

Chromophore Arylboronsäureester und ihr Komplexbildungsverhalten gegenüber LEWIS-Basen

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

vorgelegt von Dipl.-Chem. Alexander Oehlke
geboren am 11.04.1981 in Zwickau
eingereicht am 26.07.2010

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange
Prof. Dr. Heinrich Lang

Tag der Verteidigung: 28.10.2010

Bibliographische Beschreibung und Referat

Oehlke, Alexander

Chromophore Arylboronsäureester und ihr Komplexbildungsverhalten gegenüber LEWIS-Basen.

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften
Dissertation, 2010, 201 Seiten

Die vorliegende Arbeit hat die Synthese und Charakterisierung von chromophoren Arylboronsäureestern mit besonderem Augenmerk auf einer breiten strukturellen Variation zum Inhalt. An dieser Verbindungsklasse wird die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen tiefgehend untersucht. Die Koordination von LEWIS-Basen am Bor-Atom führt zu einer Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des borbasierten Substituenten, wobei der Charakter eines direkt am Bor-Atom gebundenen π -Elektronensystems von pull zu push-pull geschaltet werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie geometrische und elektronische Strukturmerkmale von boronsäureesterfunktionalisierten Chromophoren durch die LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung am Bor-Atom beeinflusst werden. Die Veränderung von molekularen Eigenschaften wird mit Hilfe der UV/vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie sowie mit röntgendiffraktometrischen Methoden untersucht. Die experimentellen Daten werden durch quantenchemische Berechnungen auf DFT-Niveau unterstützt.

Stichworte: Arylboronsäureester, Borchromophore, Dichtefunktionaltheorie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, elektrophile Substituentenkonstante, Fluoreszenzspektroskopie, LEWIS-Basen, LEWIS-Säure-Base-Komplexe, ^{11}B -NMR-Spektroskopie, physikalisch-organische Chemie, push-pull-Chromophore, Solvatochromie, Substituenteneffekte, UV/vis-Spektroskopie.

*Der Mensch hat dreierlei Wege klug zu handeln:
Erstens durch Nachdenken, das ist der edelste.
Zweitens durch Nachahmung, das ist der leichteste.
Drittens durch Erfahrung, das ist der bitterste.*

Konfuzius

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	7
1 Einleitung und Zielsetzung	10
1.1 Einleitung	10
1.2 Zielsetzung	12
2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand.....	14
2.1 Arylboronsäuren und Arylboronsäureester	14
2.1.1 Synthese von Arylboronsäuren	14
2.1.2 Boronsäureanhydride – Boroxine	17
2.1.3 Boronsäureester	17
2.1.4 Wechselwirkung mit LEWIS-Basen	19
2.1.5 Assoziationskonstanten	21
2.1.6 Elektronische Eigenschaften borbasierter Substituenten	23
2.2 Arylborverbindungen als Sensormoleküle	24
2.2.1 Arylboronsäuren als Saccharidsensoren	24
2.2.2 Arylborverbindungen als Sensoren für LEWIS-Basen	26
2.3 Substituenteneffekte	32
3 Ergebnisse und Diskussion	34
3.1 Formylarylboronsäureester	34
3.1.1 Synthese von Formylarylmonoboronsäureestern	34
3.1.2 Synthese von Formylarylbisboronsäureestern	35
3.2 Nitrobenzenboronsäureester	35
3.2.1 Synthese von Nitrobenzenboronsäureestern	35
3.2.2 Wechselwirkung mit LEWIS-Basen	36
3.2.3 UV/vis-Spektroskopie an borsubstituierten Nitrobenzenen	40
3.2.4 Quantenchemische Berechnungen	44
3.2.5 Quantifizierung der Elektronendonorstärke borbasierter Substituenten	48
3.3 Borfunktionalisierte β-Nitrostyrene	57
3.3.1 Synthese borsubstituierter β -Nitrostyrene	57
3.3.2 Wechselwirkung mit Fluoridionen	57
3.4 Borfunktionalisierte Chromophore auf Stilbenbasis	58
3.4.1 Synthese von Stilbenboronsäureestern	58
3.4.2 Synthese von Dinitrostilbenboronsäureestern	60

3.4.3	Synthese von Trinitrostilbenboronsäureestern	61
3.4.4	Einkristall-Röntgenstrukturen von Stilbenboronsäureestern	62
3.4.5	Wechselwirkung mit LEWIS-Basen	75
3.4.5.1	Einfluss der Elektronendonorstärke	77
3.4.5.2	Einfluss von Substitutionsmuster und Auxiliarelektronendonoren	82
3.4.5.3	Einfluss der Akzeptorstärke	84
3.4.5.4	Einfluss der π -Systemgröße	87
3.4.6	Wechselwirkung mit Lösungsmitteln – Solvatochromieverhalten	89
3.4.7	Berechnung des elektronischen Anregungsverhalten	97
3.4.8	Fluoreszenz borsubstituierter Nitrostilbene	99
3.4.9	IR-Spektroskopie an borsubstituierten Cyanostilbenen	102
3.5	Borfunktionalisierte Chromophore mit CPB-Akzeptor	103
3.5.1	Synthese borsubstituierter CPB-Chromophore	103
3.5.2	Wechselwirkung mit Fluoridionen	104
3.6	Borfunktionalisierte Chromophore mit DCI-Akzeptor	106
3.6.1	Synthese borsubstituierter DCI-Chromophore	106
3.6.2	Einkristall-Röntgenstrukturen von DCI-Chromophoren	107
3.6.3	Wechselwirkung mit Fluoridionen	110
3.7	Borfunktionalisierte Chromophore mit TCF-Akzeptor	113
3.7.1	Synthese borsubstituierter TCF-Chromophore	113
3.7.2	Einkristall-Röntgenstrukturen von TCF-Chromophoren	114
3.7.3	TCF-Chromophore mit einem LEWIS-aciden Bor-Zentrum	118
3.7.4	TCF-Chromophore mit zwei LEWIS-aciden Bor-Zentren	121
3.7.5	Furan- und Thiophenbasierte TCF-Chromophore	123
3.7.6	Wechselwirkung mit aliphatischen Alkoholen	127
3.7.7	Wechselwirkung mit silikatischen Oberflächen	129
3.7.8	Fluoreszenz borsubstituierter TCF-Chromophore	130
4	Zusammenfassung und Ausblick	131
5	Experimenteller Teil	136
5.1	Verwendete Geräte	136
5.2	Quantenchemische Rechnungen	137
5.3	Allgemeine Arbeitstechnik und verwendete Ausgangsverbindungen	138
5.4	Synthesevorschriften	139
5.4.1	Allgemeine Synthesevorschriften	139
5.4.2	Formylarylboronsäureester	140

5.4.3 Nitrobenzenboronsäureester	145
5.4.4 Borfunktionalisierte β -Nitrostyrene	150
5.4.5 Borfunktionalisierte Chromophore auf Stilbenbasis	151
5.4.6 Borfunktionalisierte Chromophore mit CPB- und BCPB-Akzeptor	163
5.4.7 Borfunktionalisierte Chromophore mit DCI-Akzeptor	165
5.4.8 Borfunktionalisierte Chromophore mit TCF-Akzeptor	169
6 Literaturverzeichnis	177
Anhang	191
Selbständigkeitserklärung	196
Lebenslauf	197
Liste der Publikationen, Vorträge und Poster	198
Danksagung	200

Abkürzungen und Symbole

Allgemeine Begriffe

Å	Ångström, 10^{-10} m
B3LYP	BECKE 3-Parameter Hybridfunktional mit LEE-YOUNG-PARR Korrelation
BNCT	Bor-Neutroneneinfangtherapie (<i>Boron Neutron Capture Therapy</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EPA	Elektronenpaarakzeptor
EPD	Elektronenpaardonor
EWG	elektronenziehende Gruppe (<i>Electron-Withdrawing Group</i>)
<i>F</i>	Feldeffekt (induktiver Effekt, <i>I</i> -Effekt)
HBA	Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor (<i>Hydrogen Bond Acceptor</i>)
HBD	Wasserstoffbrückenbindungsdonor (<i>Hydrogen Bond Donor</i>)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HWE	HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Olefinierung
ICT	intramolekularer Charge-Transfer
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
<i>K</i>	Assoziationskonstante, Bindungskonstante, Gleichgewichtskonstante
kat.	katalytisch
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
ρ	Reaktionskonstante nach HAMMETT
<i>R</i>	Resonanzeffekt (mesomerer Effekt, <i>M</i> -Effekt)
RI-CC2	<i>resolution-of-identity approximierter Coupled-Cluster Ansatz 2. Ordnung</i>
RT	Raumtemperatur, 20 °C
σ	Substituentenkonstante nach HAMMETT
σ^+	elektrophile Substituentenkonstante nach BROWN
σ_{NBO}^+	elektrophile Substituentenkonstante, abgeleitet von NBO Rechnungen
σ_{CH}^+ , σ_{DCM}^+	spektroskopisch abgeleitete elektrophile Substituentenkonstante
TD-DFT	time-dependent DFT
THC _{DA}	Tetraedraler Charakter nach HÖPFL
<i>q</i>	berechnete NBO-Ladung [<i>e</i>]

Verbindungen und Gruppen

BCPB	1,4-Bis(1,1-dicyanoprop-1-en-2-yl)benzen
Bpin	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl (von Pinakol)

<i>R,R</i> -Bdpg	4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> -4,5-Diphenyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl (von DPG)
Bnpg	5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl (von Neopentylglykol)
Bmida	(N→B)-6-Methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion-2-yl (von MIDA)
Bnmea	(N→B)-6-Methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl (von NMEA)
CPB	1,1-Dicyanoprop-1-en-2-yl-benzen
CH	Cyclohexan
DCI	1-(Dicyanomethylen)indan
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPG	(<i>R,R</i>)-1,2-Diphenylethylenglykol
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
KG60	Kieselgel 60
Mes	Mesityl
MIDA	<i>N</i> -Methyliminodiessigsäure
<i>p</i> -NA	<i>para</i> -Nitroanisol
<i>m</i> -NA	<i>meta</i> -Nitroanisol
NMEA	<i>N</i> -Methyldiethanolamin
NMF	<i>N</i> -Methylformamid
PE	Petrolether 30/75
TBACN	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumcyanid
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBA ⁺	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumkation
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethan
TCF	2-(Dicyanomethylen)-3-cyano-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydrofuran
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
TNT	2,4,6-Trinitrotoluen

NMR Spektroskopie

NMR	Kernmagnetische Resonanz, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
δ	chemische Verschiebung [ppm]
gs-HMBC	<i>gradient selected Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>

gs-HMQC	<i>gradient selected Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
nJ	skalare Kopplungskonstante [Hz] über n Bindungen
s	Singulett
bs	breites Singulett / breites Signal
d	Dublett
t	Triplett
pt	Pseudotriplett
q	Quartett
m	Multiplett

optische Spektroskopie

UV/vis	Ultraviolett-visible
a.u.	willkürliche Einheit, arbitrary unit
λ	Wellenlänge [nm]
λ_{\max} , λ_{ab}	Absorptionsmaximum [nm]
λ_{em}	Emissionsmaximum [nm]
λ_{exc}	Anregungswellenlänge [nm]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm^{-1}]
$\varepsilon(\lambda)$	molarer Extinktionskoeffizient bei gegebener Wellenlänge λ [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]
α	HBD-Fähigkeit nach KAMLET und TAFT
β	HBA-Fähigkeit nach KAMLET und TAFT
π^*	Dipolarität/Polarisierbarkeit nach KAMLET und TAFT
<i>SA</i>	HBD/EPA-Fähigkeit (<i>Solvent Acidity</i>) nach CATALÁN
<i>SB</i>	HBA/EPD-Fähigkeit (<i>Solvent Basicity</i>) nach CATALÁN
<i>SPP</i>	Dipolarität/Polarisierbarkeit (<i>Solvent Dipolarity/Polarizability</i>) nach CATALÁN
<i>SP</i>	Polarisierbarkeit (<i>Solvent Polarizability</i>) nach CATALÁN
<i>SdP</i>	Dipolarität (<i>Solvent Dipolarity</i>) nach CATALÁN
a, b, c, d, s	lösungsmittelunabhängige Koeffizienten
r	Regressionskoeffizient
sd	Standardabweichung
f	Signifikanz

IR Spektroskopie

IR	Infrarot
ν	Valenzschwingung

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Organische Borverbindungen haben in den letzten 20 Jahren in vielen Bereichen der Chemie sowie auch in den daran angrenzenden Naturwissenschaften zunehmend an Bedeutung gewonnen. Diese Verbindungsklasse hat vor allem in der modernen Synthesechemie eine besondere Stellung inne. Organobor-Reagenzien werden als elektrophile Komponente in einer Vielzahl von Reaktionen eingesetzt. Hierzu zählen insbesondere C–C-Knüpfungsreaktionen wie die Kreuzkupplungen nach SUZUKI^[1] oder LIEBESKIND-SROGL,^[2] aber auch andere Kupplungsreaktionen zur Knüpfung von C–N- oder C–O-Bindungen.^[3,4] Als organische Borkomponente kommen sowohl Arylboronsäuren und ihre Ester aber auch Aryltrifluoroborate zum Einsatz. Da in der SUZUKI-Reaktion eine Vielzahl an funktionellen Gruppen toleriert wird, haben Organoborreagenzien in der Natur- und Wirkstoffsynthese einen hohen Stellenwert erlangt. Als Beispiel soll an dieser Stelle die Totalsynthese des lichtsammelnden Carotinoids (–)-Peridinin über iterative SUZUKI-Kreuzkupplungsschritte genannt werden, bei der empfindliche Peroxid- oder Keten-Fragmente toleriert werden (Abb. 1).^[5]

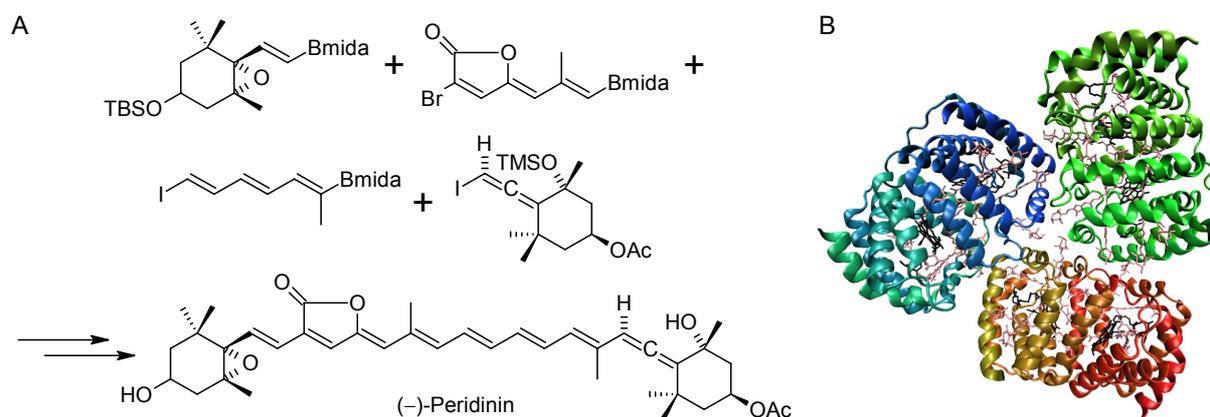


Abbildung 1. Stereoretentive Totalsynthese von (–)-Peridinin über iterative SUZUKI-Kreuzkupplung (A). Peridinin ist zusammen mit Chlorophyll als Pigment am Aufbau von Lichtsammelkomplexen in Dinoflagellaten beteiligt. Die Struktur eines aus *Amphidinium carterae* isolierten trimeren Lichtsammelkomplexes mit acht Peridinin- und zwei Chlorophyll-Molekülen pro Untereinheit ist in (B) wiedergegeben.^[5]

Organoborverbindungen finden aber auch Verwendung in der asymmetrischen Synthese, z. B. bei der stereokontrollierten Kettenverlängerung nach MATTESON^[6], in der PETASIS-Multi-komponentenreaktion (auch Borono-MANNICH-Reaktion),^[7] sowie in der enantioselektiven Synthese von Alkoholen (Hydroborierung).^[8] Weiterhin finden Borverbindungen in der stereoselektiven Katalyse als chirales Auxiliar Verwendung. So kann die asymmetrische Induktion bei der enantioselektiven Reduktion von prochiralen Ketonen durch Oxazaborolidine herbeigeführt werden.^[9]

In den eben genannten Beispielen erfüllt die Borfunktionalität ihren Zweck während der Reaktionssequenz, ist aber im gewünschten Produkt nicht oder nicht mehr vorhanden. Borbasierte Gruppen und Substituenten können aber auch als funktionsbestimmende Komponente dem Zielmolekül grundlegende Eigenschaften verleihen. Borverbindungen können z. B. in der Bor-Neutroneneinfangtherapie (engl. BNCT) nuklearmedizinische Bedeutung erlangen.^[10] Hierbei wird der hohe Wirkungsquerschnitt des Isotops ^{10}B gegenüber thermischen Neutronen für die Erzeugung energiereicher α -Strahlung genutzt, die zur Behandlung von Krebserkrankungen geeignet ist.

In weitaus größerem Umfang können die LEWIS-aciden Eigenschaften trivalenter Bor-Atome auf vielfältige Weise ausgenutzt werden. Neuere Untersuchungen führten hierbei zur Entwicklung von frustrierten LEWIS-Paaren, die zur übergangsmetallfreien Aktivierung von molekularem Wasserstoff in der Lage sind. Durch die Kombination eines sterisch gehinderten stark elektrophilen Borans mit einem sterisch gehindertem Phosphan kann molekularer Wasserstoff (H_2) heterolytisch gespalten werden, so dass ein Hydridion (H^-) zur Bildung eines Boranations führt und das Proton (H^+) ein entsprechendes Phosphoniumkation bildet.^[11] Die strukturell verwandten Amminborane besitzen hingegen ein überaus großes Potential als Wasserstoffspeicher.^[12] Tetraedrisch koordinierte Bor-Atome stellen in borbasierten Anionen den formalen Ladungsschwerpunkt dar. Das Element Bor besitzt in Form von chiralen Anionen auf diese Weise Bedeutung in der Entwicklung von maßgeschneiderten ionischen Flüssigkeiten.^[13]

Ein großes Anwendungspotential besitzen borhaltige funktionelle Farbstoffe. Hierbei ist in erster Linie die Klasse der BODIPY-Farbstoffe (engl. *borondipyrromethen*) zu nennen. BODIPY-Farbstoffe besitzen eine starke Absorption im UV/vis-Bereich und zeichnen sich durch scharfe Fluoreszenzsignale sowie eine hohe Quantenausbeute aus.^[14] Durch die Vielzahl der Variationsmöglichkeiten am BODIPY-Gerüst können chemische und physikalische Eigenschaften gezielt eingestellt werden.^[14b,c] Obwohl die gänzlich unsubstituierte Stammverbindung der BODIPY-Farbstoffe lange Zeit als nicht isolierbar galt, konnte diese kürzlich synthetisiert werden.^[14d] Neben BODIPY-Farbstoffen existiert weiterhin eine Vielzahl an organischen Bor-Komplexfarbstoffen, die zum Teil ebenfalls über intensive Fluoreszenzeigenschaften verfügen.^[15,16]

Einen besonders großen Bereich umfassen organische Borchromophore und verwandte Borverbindungen, in denen das Bor-Atom direkt oder indirekt am chromophoren System angebunden ist. Hierzu zählt eine Vielzahl an carbo- und heteroaromatischen Triarylboranen, Arylboronsäuren und Arylboronsäureestern. Triarylborane sind hierbei eine Substanzklasse, die sich vor allem in den Bereichen der *organic light emitting devices* (OLED), der Optoelektronik und NLO-Materialien etabliert hat.^[17,18] Aber auch Arylboronsäuren und ihre Ester gewinnen zunehmend an Bedeutung. Die Fähigkeit von Arylboronsäuren zur Ausbildung von

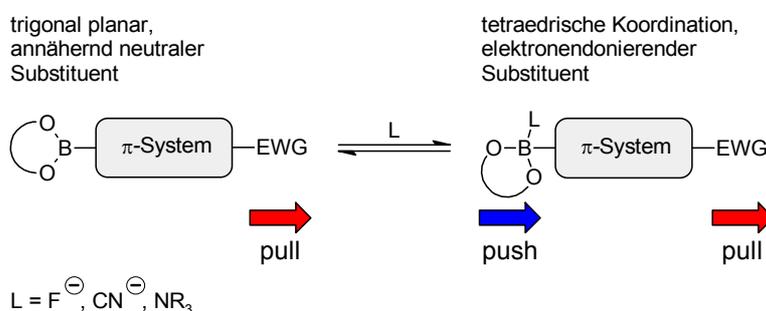
cyclischen Estern sowie auch die stark LEWIS-aciden Eigenschaften sp^2 -hybridisierter Bor-Atome ermöglichen den Aufbau von definierten supramolekularen Strukturen, wobei bisher ein beeindruckendes Repertoire an borhaltigen Netzwerken, Käfigen, Macrocyclen und Röhren bekannt ist.^[19] Arylboronsäuren können aber auch als Rezeptor in Sensoren für Mono- und Polysaccharide,^[20] LEWIS-Basen^[21] sowie Wasserstoffperoxid eingesetzt werden.^[22]

Im Arbeitskreis SPANGE zeigten Arbeiten an chiralen 1,2- und 1,3-diolfunktionalisierten Chromophoren, dass die Kombination von funktionellen Farbstoffen mit der Chemie der Arylboronsäureester interessante und zum Teil unerwartete Eigenschaften ermöglicht.^[23]

1.2 Zielsetzung

In eigenen Vorarbeiten wurde das Konzept der LEWIS-Basen-induzierten Schaltung der elektronischen Eigenschaften von borbasierten Substituenten aufgegriffen und erfolgreich auf chromophore akzeptorsubstituierte Arylboronsäureester angewendet.^[24]

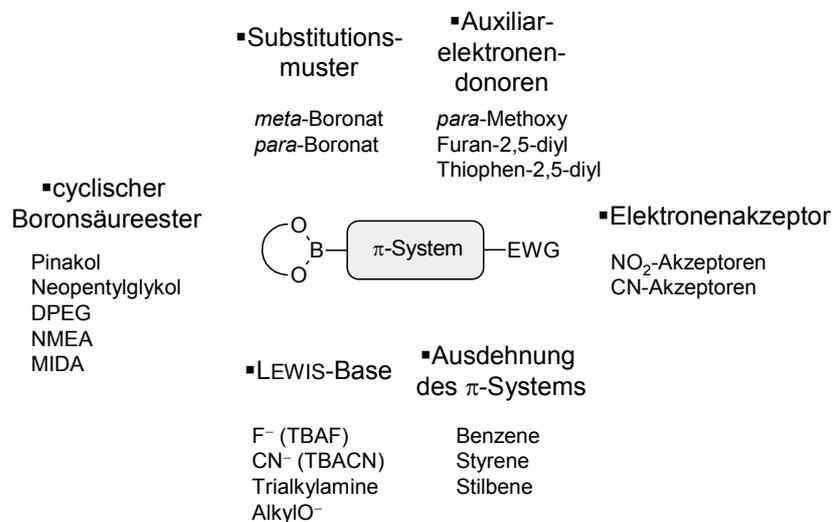
Diesem Konzept liegt zugrunde, dass die elektronischen Eigenschaften einer Boronsäureesterfunktion durch die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen von elektronisch neutral zu elektronendonierend geschaltet werden. In Kombination mit elektronenziehenden Gruppen werden pull- π -Elektronensysteme erhalten, die durch die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen push-pull- π -Elektronensysteme ausbilden (Schema 1).



Schema 1. Konzept der LEWIS-Basen-induzierten Schaltung der elektronischen Eigenschaften von Substituenten auf Borbasis. Eine Arylboronsäureesterfunktion und eine Gruppe mit starkem Elektronenzug (EWG) sind durch ein π -Elektronensystem miteinander verbunden und bilden ein pull- π -System. Die Koordination von LEWIS-Basen (L) am Bor-Atom unter Wechsel der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 führt zur Bildung eines push-pull- π -Systems, wobei eine Verstärkung von intramolekularen Charge-Transfer-Effekten beobachtet wird.

Das Konzept der Schaltung von borbasierten Substituenten soll auf eine breite stoffliche Basis gestellt werden, so dass die Synthese und Charakterisierung von neuartigen chromophoren Arylboronsäureestern in der vorliegenden Arbeit einen wichtigen Stellenwert einnimmt. Das Design der chromophoren Arylboronate soll so erfolgen, dass am Bor-Atom hohe LEWIS-Aciditäten vorherrschen, die UV/vis-Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektralbereich bei möglichst großen Wellenlängen liegen und die Zielmoleküle zudem über große Extinktionskoeffizienten verfügen. Ein Überblick über Variationen, die an chromophoren Arylboronaten

möglich sind, ist in Schema 2 gegeben. Die Vielzahl der strukturellen Variationsmöglichkeiten soll in dieser Arbeit zur Aufstellung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dienen.



Schema 2. Übersicht über die in dieser Arbeit angestrebten Variationsmöglichkeiten an chromophoren Arylboronaten und möglichen LEWIS-Säure-Base-Addukten.

Der Hauptteil befasst sich mit der Wechselwirkung der chromophoren Arylboronate mit verschiedenen LEWIS-Basen und der Untersuchung der Auswirkungen auf elektronische sowie geometrische Eigenschaften. Hierbei ist vor allem der Einsatz der LEWIS-basischen Anionen Fluorid und Cyanid vorgesehen. Die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen am Bor-Atom soll hierbei zu physiko-chemischen Eigenschaften führen, die sich von denen des unkoordinierten Ausgangszustandes deutlich unterscheiden. Im Fokus stehen sowohl eine möglichst ausgeprägte bathochrome Verschiebung der UV/vis-Absorption als auch Veränderungen im Fluoreszenzverhalten (Beeinflussung von Emissionswellenlänge und Quantenausbeute). Weitere wichtige Ziele dieser Arbeit stellen die Bestimmung der LEWIS-Acidität des Bor-Atoms in chromophoren Arylboronaten sowie die Quantifizierung der Elektronendonorfähigkeit von verschiedenen borbasierten Substituenten dar. Zudem sollen Beiträge zum mechanistischen Verständnis der elektronendonierenden Wirkung tetraedrisch koordinierter Borsubstituenten geleistet werden.

Die verstärkte Elektronendonorkwirkung des Borsubstituenten und der daraus resultierende Einfluss auf die molekularen Eigenschaften des Chromophors sollen vorrangig mit Hilfe von UV/vis-Absorptions-, Fluoreszenz- und NMR-Spektroskopie untersucht werden. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen soll der Einfluss auf geometrische Strukturmerkmale ermittelt werden. Quantenchemische Berechnungen auf DFT-Niveau sollen die experimentellen Arbeiten begleiten und die Interpretation der erhaltenen Ergebnisse unterstützen.

2 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Arylboronsäuren und Arylboronsäureester

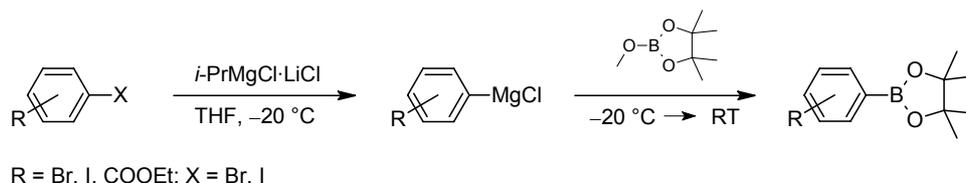
2.1.1 Synthese von Arylboronsäuren

Arylboronsäuren sowie die entsprechenden Ester sind überaus wichtige Synthesebausteine in vielen Bereichen der organischen Chemie. Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl an milden und effizienten Synthesemethoden entwickelt. Eine Auswahl an wichtigen und häufig angewandten Methoden wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

Darstellung über Lithium- und Magnesiumorganische Verbindungen:

Arylboronsäuren und Arylboronsäureester sind durch elektrophile Abfangreaktionen von Arylmetallverbindungen mit Borsäuretrialkylestern zugänglich.^[4] Insbesondere eignen sich hierfür organometallische Verbindungen wie Magnesium-^[25] oder Lithiumorganyle^[26], die durch Halogen-Metall-Austausch aus Arylhalogeniden zugänglich sind. Wird zur nucleophilen Komponente ein Trialkylborat gegeben, erfolgt am Bor-Atom eine Substitution der Alkoxygruppen gegen Arylgruppen. Die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Borsäureestern, wie Triisopropylborat, bietet gegenüber Trimethylborat den Vorteil, dass mögliche Mehrfachsubstitutionen am Bor-Atom deutlich zurückgedrängt werden.^[26] Die erhaltenen Arylboronsäuredialkylester lassen sich mit 1,2- oder 1,3-Diolen zu cyclischen Estern umsetzen oder unter sauren, wässrigen Bedingungen zu Arylboronsäuren hydrolysieren. Bei dieser Synthesemethode ist jedoch die üblicherweise geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen nachteilig. Aromatische Verbindungen mit *ortho*-chelatisierenden Gruppen, wie z. B. Ether, Amine oder Amide, können mit Butyllithium durch direkte *ortho*-Metallierung in organometallische Verbindungen überführt werden, die sich ebenfalls zur Synthese von Arylboronsäuren eignen.^[27] Bei ähnlichen Reaktionen wurde unter milden Bedingungen, z. B. Verwendung von Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, eine Toleranz gegenüber Ester-, Cyano- und Halogenosubstituenten beschrieben.^[28] Zudem sind viele Heteroarylboronsäuren, wie z. B. Furan-, Pyrrol-, Thiophen- sowie Pyridinderivate, durch direkte Metallierung der Heteroaromaten mit Alkylolithium und anschließender Umsetzung mit Trialkylboraten zugänglich.^[29]

Eine weitere milde Methode zur Borylierung von Arylhalogenverbindungen wurde im Arbeitskreis von KNOCHEL in Form von modifizierten GRIGNARD-Reagenzien entwickelt.^[30] Nach einer Halogen-Magnesium-Austauschreaktion von Arylhalogeniden mit dem System *i*-PrMgCl-LiCl findet eine Substitution mit Methoxyboronsäurepinakolester statt. Auf diesem Weg werden direkt Arylboronsäurepinakolester erhalten (Schema 3).



Schema 3. Halogen-Magnesium-Austausch und nachfolgende Borylierung nach KNOCHEL.^[30]

Nach der von KNOCHEL beschriebenen Methode ist auch ein Halogen-Magnesium-Austausch in Gegenwart von empfindlichen funktionellen Gruppen, z. B. Boronsäurepinakolestergruppierungen, möglich. Mit dieser Methode erfolgt am aromatischen Kern bereits vorhandener Arylboronsäureester eine zusätzliche Funktionalisierung.^[30] Neben den genannten Synthesemöglichkeiten von Arylborverbindungen können auch andere Transmetallierungsmethoden unter Verwendung von Quecksilber-, Zinn- oder Siliciumverbindungen angewendet werden. Aufgrund des großen Gefährdungspotentials von organischen Quecksilberverbindungen ist die Reaktion von Trialkylarylsilanen und -stannanen mit BBr_3 der Reaktion von Arylquecksilberverbindungen mit BCl_3 vorzuziehen.^[4]

Kreuzkupplungsreaktionen:

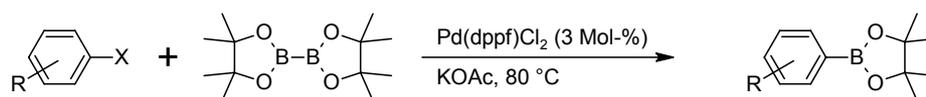
Eine überaus wichtige und sehr weit verbreitete Methode zur Synthese substituierter Alkenyl- und Arylboronsäureester ist die Übergangsmetallkatalysierte Borylierung von Alkenyl- und Arylhalogeniden oder -triflaten, wobei als Borylierungsmittel sowohl Borane als auch Diborane eingesetzt werden.^[4]

Über die Pd-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Pinakolboran und Arylhalogeniden oder -triflaten in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ($\text{dppf} = 1,1'$ -Bis(diphenylphosphino)ferrocen) und Triethylamin als Base können Arylboronate mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen erhalten werden (Schema 4).^[31]



Schema 4. Palladium-katalysierte Borylierung mit Pinakolboran nach MASUDA.^[31]

Die Borylierung nach MIYAURA ist eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Synthese von substituierten Arylboronaten. Im Gegensatz zur Methode nach MASUDA werden hier Diborane, üblicherweise Bispinakoldiboran (Bpin)₂, mit Arylhalogeniden oder -triflaten in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ und Kaliumacetat umgesetzt (Schema 5).^[32] Auch bei dieser Methode wird eine breite Toleranz gegenüber empfindlichen funktionellen Gruppen beobachtet.



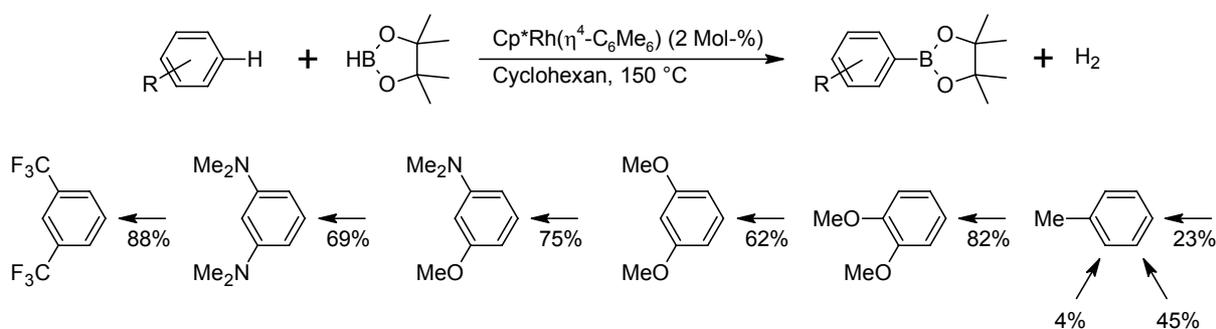
R = 4-COMe, 4-COOMe, 4-CHO, 4-CN, 4-SMe, 4-Br, 4-I, 4-NO₂, 2-NO₂, 2-OMe ; X = Br, I, OTf

Schema 5. Palladium-katalysierte Borylierung mit Bis(pinakol)diboran nach MIYAURA.^[32]

Bei Verwendung von Diboranen, z. B. Bispinakoldiboran, wird nur ein halbes Äquivalent der Borverbindung zur Borylierung genutzt. Daraus ergibt sich gegenüber der Verwendung von Dialkoxyboranen, z. B. Pinakolboran, eine entsprechend schlechtere Atomeffizienz. Demgegenüber ist die bessere Handhabbarkeit der Diborane gegenüber Boranen vorteilhaft. Weiterhin werden in der Literatur vielfältige Modifikationen der beiden genannten Kreuzkupplungsmethoden beschrieben.^[4] In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Synthese von einfachen Arylboronsäureestern, die kommerziell nicht erhältlich sind, nach der Methode von MIYAURA.

Direkte Borylierung unter C–H-Aktivierung:

Eine Alternative zu Kreuzkupplungen unter Palladiumkatalyse stellt die direkte Borylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Rhenium-,^[33] Rhodium-,^[34] oder Iridium-katalysatoren^[35] unter C–H-Aktivierung dar.^[36] Als Borylierungsmittel können hierbei sowohl Bispinakoldiboran als auch Pinakolboran eingesetzt werden. Die direkte C–H-Borylierung ist eine relativ kostengünstige Methode, da die Verwendung von Arylhalogeniden oder -triflaten nicht notwendig ist. Weiterhin ist auch hier eine breite Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen gegeben. Bei elektronenreichen wie elektronenarmen Aromaten findet die Borylierung gleichermaßen regioselektiv statt (Schema 6). Monosubstituierte Aromaten werden dabei statistisch in *meta*- und *para*-Position boryliert. Bei der Umsetzung von 1,3-disubstituierten Aromaten findet die Borylierung in 5-Position statt, woraus eine sterische Kontrolle der C–H-Aktivierung resultiert.

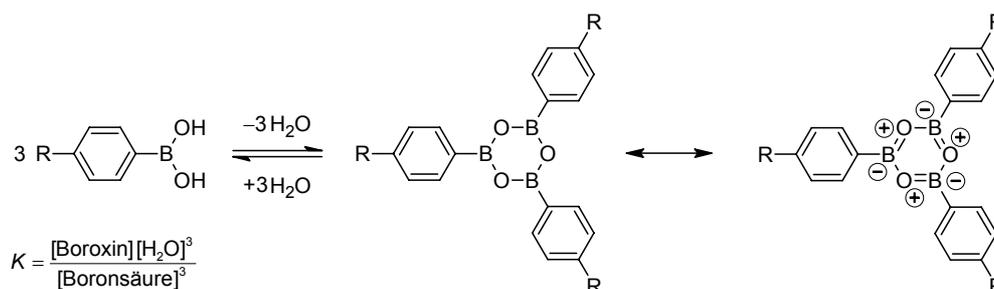


Schema 6. Direkte Borylierung von substituierten Benzenen über C–H Aktivierung mit einem Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium-Komplex.^[34]

Viele C–H-Borylierungsreaktionen laufen entweder unter Photokatalyse oder bei erhöhten Temperaturen bis zu 150 °C ab. Mit geeigneten Iridium-Katalysatorsystemen gelingt die direkte Borylierung jedoch auch bereits bei Raumtemperatur.^[35d]

2.1.2 Boronsäureanhydride - Boroxine

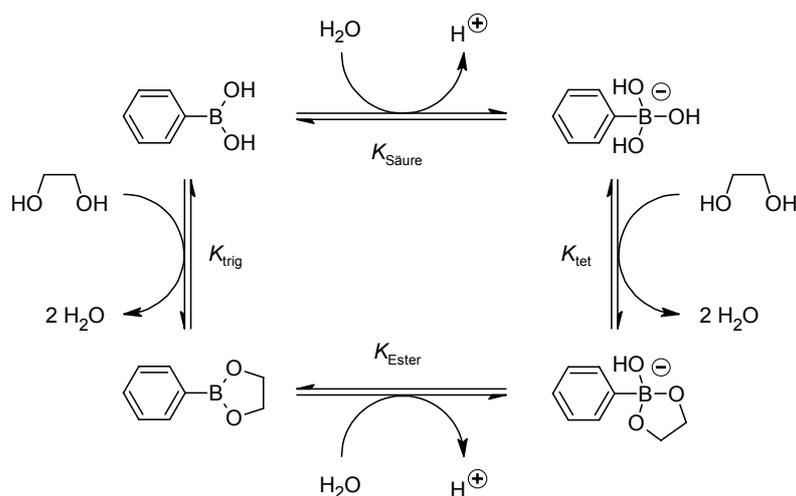
Die trimeren cyclischen Anhydride der Boronsäuren werden als Boroxine bezeichnet und bilden sich sehr leicht durch Dehydratisierung von Boronsäuren, z. B. bei erhöhten Temperaturen oder durch Entfernung des freigesetzten Wassers aus dem Reaktionsgleichgewicht. In einigen Fällen genügt bereits die entwässernde Wirkung von wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. Et₂O oder THF, zur Bildung von Boroxinen.^[4,37] Aufgrund von drei freigesetzten Äquivalenten Wasser ist die Kondensation zu Boroxinen entropisch begünstigt. Dennoch stellt die Boroxinbildung eine ausgeprägte Gleichgewichtsreaktion dar. Der Boroxinring ist isoelektronisch zum Benzen und weist partiellen aromatischen Charakter auf, verdeutlicht durch die mesomeren Grenzstrukturen in Schema 7.



Schema 7. Bildung cyclotrimerer Anhydride von Arylboronsäuren (Boroxine). Elektronenziehende Gruppen R begünstigen die Hydrolysereaktion und führen zur Verringerung der Gleichgewichtskonstante K .^[4]

2.1.3 Boronsäureester

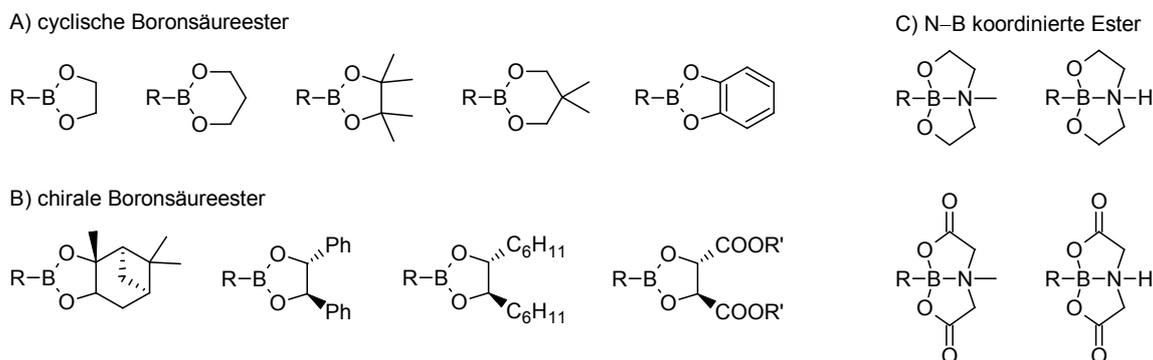
In Analogie zu Carbonsäureestern bilden sich Boronsäureester sehr leicht aus Boronsäuren und Alkoholen unter Abspaltung von Wasser.^[4,38] Die Veresterung von Boronsäuren stellt ebenfalls eine deutlich ausgeprägte Gleichgewichtsreaktion dar, wobei mehrere Teilgleichgewichte beteiligt sein können (Schema 8).^[20a,39] Arylboronate bilden sich sowohl im wässrigen basischen Medium als auch in wasserfreien organischen Lösungsmitteln, wobei in vielen Fällen quantitative Umsätze erreicht werden. Dies kann durch Verwendung einer ausreichenden Menge an wasserfreiem Lösungsmittel (z. B. Et₂O), den Einsatz von Trockenmitteln (z. B. MgSO₄, Molsieb) oder durch azeotrope Destillation (z. B. in Toluol) erreicht werden. Der Anteil an Boroxinen stört bei vielen Reaktionen, wie bei der Veresterung, nicht, da beide Spezies ähnliche Reaktivität besitzen und als Reaktionsäquivalente betrachtet werden können.



Schema 8. Gleichgewichte zwischen Benzenboronsäure und einem 1,2-Diol im wässrigen Medium. In wasserfreien organischen Lösungsmitteln wird nur das auf der linken Seite abgebildete Gleichgewicht beobachtet.

Mit der Substitution der OH-Gruppen durch Alkoxygruppen geht eine deutliche Verringerung der Polarität einher, so dass die erhaltenen Boronsäureester im Gegensatz zu freien Boronsäuren eine sehr gute Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln besitzen. Zudem werden die in Boronsäuren auftretenden H-Brücken-Aggregationseffekte vermieden. Die Bildung cyclischer Ester aus Boronsäuren und Diolen ist gegenüber offenkettigen Estern entropisch begünstigt (Chelateffekt).^[4] Mit geeigneten 1,2-Diolen bilden Boronsäuren cyclische fünfgliedrige Ester (1,3,2-Dioxaborolane). Mit 1,3-Diolen werden sechsgliedrige Ringe (1,3,2-Dioxaborinane) erhalten, die gegenüber fünfgliedrigen Estern eine größere thermodynamische Stabilität besitzen.^[39c] Arylboronate besitzen eine definierte Stöchiometrie und zeigen nicht die für Boronsäuren typische Varianz im Wasser- und Boroxingehalt. Die damit verbundenen Nachteile bei Synthese und Charakterisierung treten somit bei Arylboronsäureestern üblicherweise nicht auf. Weiterhin können sterisch anspruchsvolle Arylboronsäureester als Schutzgruppen für die Boronsäurefunktion verwendet werden. Um das vakante p-Orbital des Bor-Atoms vor nucleophilen Angriffen zu schützen, eignen sich bevorzugt solche Ester, die eine intramolekulare B–N-Koordination ausbilden können. Insbesondere sind dazu Ester von Boronsäuren mit *N*-Methyldiethanolamin (NMEA) und *N*-Methyliminodiessigsäure (MIDA) geeignet. Während Ester mit NMEA ein dynamisches Gleichgewicht zwischen intramolekularer B–N-Koordination und offenkettiger Form aufweisen, liegt bei den MIDA-Estern auch bei erhöhten Temperaturen ausschließlich die B–N-Koordination vor.^[40] Im Vergleich zu NMEA-Estern ist die LEWIS-Acidität des Bor-Atoms bei MIDA-Estern aufgrund der zusätzlichen Carbonylgruppe deutlich erhöht, so dass MIDA-Ester eine stärkere B–N-Wechselwirkung zeigen. Im Gegensatz zu NMEA-Estern sind MIDA-Ester stabil gegenüber Säulenchromatographie an Kieselgel.^[40] Mit geeigneten chiralen Diolen ist es weiterhin möglich, eine dementsprechend chirale Umgebung in der

Nähe des Bor-Atoms zu erzeugen. Einen Überblick über gebräuchliche cyclische Boronsäureester gibt Schema 9.



Schema 9. Auswahl verbreiteter cyclischer (A) und chiraler (B) Boronsäureester sowie Schutzgruppen für Boronsäuren mit intramolekularer B–N-Koordination (C). R = Alkyl, Aryl; R' = Alkyl.^[4]

Die cyclischen Ester von Boronsäuren weisen zudem eine höhere LEWIS-Acidität als freie Boronsäuren auf. Dass die Ester LEWIS-acider als die entsprechende Säure sind, erscheint zunächst widersprüchlich. Diese Beobachtung kann jedoch durch die Änderung des O–B–O-Bindungswinkels begründet werden. Dieser Winkel nimmt bei freien Boronsäuren einen für sp^2 -hybridisierte Atome typischen Wert von 120° an. Bei cyclischen Boronsäureestern ist die Öffnung dieses Winkels verringert, so dass die Anlagerung einer LEWIS-Base, die einen Wechsel der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 mit einem O–B–O-Winkel in der Nähe des Tetraederwinkels (109.5°) nach sich zieht, erheblich begünstigt wird. So wird für Arylboronsäuren im wässrigen Medium im Allgemeinen eine Verringerung des pK_S -Wertes bei Zugabe von geeigneten Diolen oder Kohlenhydraten beobachtet.^[39]

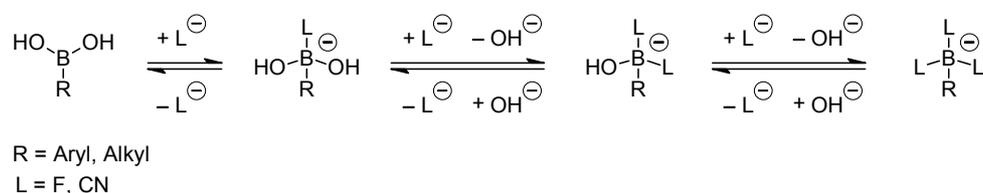
Bei der Veresterung von Boronsäuren mit cyclischen 1,2-Diolen oder allgemein cyclischen Polyolen ist die sterische Anordnung der Hydroxylgruppen von Bedeutung. 1,2-Diole in der *cis*-Orientierung nehmen leichter eine coplanare Anordnung als *trans*-1,2-Diole ein und bilden die entsprechenden Ester daher wesentlich schneller.^[39c] Diese Betrachtungen spielen bei der Veresterung von Boronsäuren mit Kohlenhydraten eine besondere Rolle. Boronsäuren können daher sowohl als Schutzgruppe in der Kohlenhydratchemie als auch als Rezeptor in Kohlenhydratsensoren eingesetzt werden, wobei für Selektivitätsunterschiede zwischen verschiedenen Kohlenhydraten die Anordnung der Hydroxylgruppen grundlegend ist. Weiterhin eignen sich boronsäurehaltige Polymere als stationäre Phase zur Chromatographie von Diolen und Kohlenhydraten.^[41]

2.1.4 Wechselwirkung mit LEWIS-Basen

Trivalente Borverbindungen (Borane, Boronsäuren und Boronsäureester) besitzen aufgrund des formalen Elektronensextetts am Bor-Atom den deutlich ausgeprägten Charakter einer

Elektronenmangelverbindung mit typischen LEWIS-aciden Eigenschaften. Die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen führt zur Bildung charakteristischer LEWIS-Säure-Base-Komplexe. Dazu eignen sich LEWIS-basische Anionen wie F^- , OH^- und CN^- , aber auch neutrale LEWIS-Basen wie Amine, Phosphane, Alkohole sowie Ether. Als Beispiele einfacher borhaltiger LEWIS-Komplexe können das komplexe Tetrafluorboratanion (BF_4^-), aber auch Verbindungen wie Bortrifluorid-Etherat ($BF_3 \cdot Et_2O$) und Amminboran (BH_3NH_3) genannt werden. Auch bei der Vorzugssolvatation von Boronsäuren in Alkoholen ist die Bildung von LEWIS-Addukten beteiligt.

Die Wechselwirkung von LEWIS-Basen mit dem Bor-Atom trivalenter Borverbindungen führt formal betrachtet zu einer negativ geladenen Borspezies mit einem deutlichen Elektronenüberschuss, der in geeigneten Molekülen an die Umgebung abgeleitet werden kann. Daraus resultiert effektiv eine elektronendonierende Wirkung von tetraedrisch koordinierten Bor-Atomen. Die Änderung von elektronischen Eigenschaften am Bor-Atom, die bei der Bildung von LEWIS-Addukten auftreten, können in den oben genannten Molekülen, wie BF_3/BF_4^- , jedoch nur schwer in ein leicht zu beobachtbares Signal überführt werden. Für sensorische Anwendungen bieten sich jedoch Arylborverbindungen an. Hierbei konnte in vielen Fällen durch die Bildung von LEWIS-Säure-Base-Addukten eine borvermittelte Änderung von Eigenschaften des direkt gebundenen aromatischen Systems beobachtet werden. In dieser Arbeit wird die Verwendung von Arylboronsäuren zur Wechselwirkung mit Fluoridionen aufgrund der in Schema 10 gezeigten mehrfachen Gleichgewichte nicht anvisiert.^[42]



Schema 10. LEWIS-Säure-Base-Gleichgewichte zwischen Arylboronsäuren und Aryltrifluoroboratsalzen.

Aus der Reaktion von einfachen Arylboronsäuren mit Kaliumhydrogendifluorid (KHF_2) können in vielen Fällen quantitativ Aryltrifluoroboratsalze erhalten werden.^[43] Diese weisen zwar ebenfalls eine definierte Stöchiometrie auf, jedoch führt die Reaktion mit KHF_2 bei ausgedehnten chromophoren Systemen zu Nebenreaktionen. In Analogie zu Aryltrifluoroboraten erfolgt die Bildung von Aryltricyanoboraten aus Arylboronsäuren und Cyanidionen (Schema 10).^[44]

Im Gegensatz zu Arylboronsäuren treten bei der Wechselwirkung der entsprechenden Arylboronsäureester, z. B. Pinkakolestern, mit LEWIS-basischen Anionen keine multiplen Gleichgewichte auf, so dass die resultierenden Addukte üblicherweise eine 1:1-Stöchiometrie aufweisen. Eine definierte Stöchiometrie der Bor-Fluorid-Addukte ist für nachfolgende Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten notwendig. Unter drastischen Bedingungen,

z. B. Reaktion mit KHF_2 , lassen sich aber auch Arylboronsäureester in die entsprechenden Organotrifluoroborate überführen.^[45]

In dieser Arbeit finden für die Bildung von LEWIS-Addukten zwischen borhaltigen Chromophoren und LEWIS-Basen ausschließlich Arylboronsäureester Verwendung, da diese bedingt durch definierte Stöchiometrien, erhöhte LEWIS-Acidität am Bor-Atom sowie gute Löslichkeitseigenschaften in wenig polaren organischen Lösungsmitteln gegenüber Arylboronsäuren deutliche Vorteile aufweisen. Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in der detaillierten Untersuchung der Wechselwirkung von chromophoren Arylboronsäureestern mit Fluoridionen als LEWIS-Base mit der Aufgabe physikochemische Eigenschaften des direkt am Bor-Atom gebundenen Chromophors gezielt zu verändern. Ergänzend dazu werden LEWIS-Addukte mit Cyanidionen sowie Aminen untersucht.

Lösliche Quellen für Fluorid- und Cyanidionen:

Anorganische Fluoridquellen (z. B. Kaliumfluorid) sind in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln ausgesprochen wenig löslich. Eine bessere Löslichkeit wird jedoch erreicht, wenn die Fluoridquelle ein geeignetes organisches Kation besitzt.^[46] Dazu zählen z. B. Komplexe von KF mit 18-Krone-6,^[47] Tetraalkylammoniumsalze wie Tetramethylammoniumfluorid (TMAF),^[48] Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF),^[49] Tetra-*n*-butylammoniumdifluortriphenylsilikat (TBAT)^[50], aber auch Salze wie Tris(dimethylamino)sulfoniumdifluortrimethylsilikat (TASF)^[51] oder Tetra[tris(dimethylamino)phosphoranylidenaamino]phosphoniumfluorid,^[52] die je nach Art des organischen Kations in organischen Lösungsmitteln relativ gut löslich sind. Die hohe Hydratationstendenz des Fluoridions bedingt jedoch außerordentlich starke hygroskopische Eigenschaften. So enthält kommerziell erhältliches „wasserfreies“ TBAF üblicherweise in variablen Anteilen bis zu fünf Gewichtsprozent Wasser. Hydrate von TBAF können allerdings ohne Zersetzung nicht quantitativ entwässert werden, da die ausgeprägte Nucleophilie des Fluoridions zu HOFMANN-Eliminierungen am Tetra-*n*-butylammoniumkation führt.^[49a,53] Tatsächlich wasserfreies TBAF kann jedoch nach einer Vorschrift nach DIMAGNO aus TBACN und Hexafluorbenzen erhalten werden.^[49a]

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Erzeugung von Arylboronat-Fluorid-Addukten kommerziell erhältliches „wasserfreies“ TBAF mit ca. fünf Gewichtsprozent Wasser eingesetzt. Als in organischen Lösungsmitteln nutzbare Cyanidquelle wurde TBACN verwendet.

2.1.5 Assoziationskonstanten zwischen LEWIS-aciden Borzentren und LEWIS-Basen

Zum Ausgleich des formalen Elektronensextetts besteht bei trivalenten Borverbindungen ein großes Bestreben zur Bildung von meist definierten LEWIS-Säure-Base-Addukten (BL), die

zwischen der Borverbindung (B) und der LEWIS-Base (L) grostenteils eine 1:1-Stöchiometrie aufweisen (Gl. A1). Das Ausmaß dieses Bestrebens erhöhet sich mit dem elektrophilen Charakter der Borverbindung. Eine Quantifizierung dieses Verhaltens kann durch die Komplexbildungskonstante K erfolgen. Unter vergleichbaren Bedingungen, d.h. Art der LEWIS-Base, Natur des Lösungsmittels, Temperatur sowie der sterischen Beanspruchung am Bor-Atom, wird mit K ein relativer Ausdruck für den elektrophilen Charakter sowie die LEWIS-aciden Eigenschaften des Bor-Atoms erhalten. In der Literatur sind bisher keine umfassenden systematischen Untersuchungen dieser Art beschrieben. Zur Aufstellung von Beziehungen zwischen der Struktur chromophorer Arylborverbindungen und dem elektrophilen Charakter des Bor-Atoms soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten. Für chromophore Arylborverbindungen kann die Ermittlung von K über Titrationsexperimente mit Hilfe der UV/vis-Absorptionsspektroskopie erfolgen. Eine notwendige Voraussetzung dafür ist, dass sich die UV/vis-Absorptionsmaxima der Borverbindung und des gebildeten LEWIS-Säure-Base-Adduktes deutlich voneinander unterscheiden.



Zur Ermittlung der Assoziationskonstante K wird, ausgehend von dem in Gl. 1 dargestellten 1:1-Gleichgewicht, das Massenwirkungsgesetz aufgestellt (Gl. 2).^[54]

$$K = \frac{[BL]}{[B] \cdot [L]} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die beim jeweiligen Titrationsgrad bestehende Konzentration an freier Borverbindung [B] ergibt sich als folgende Differenz: $[B] = [B_0] - [BL]$. Die Konzentration an freier LEWIS-Base kann analog mit dem Term $[L] = [L_0] - [BL]$ beschrieben werden. Aus diesen Zusammenhängen resultiert Gl. 3 mit der Anfangskonzentration der Borverbindung $[B_0]$ und der vom Titrationsgrad abhängigen Gesamtkonzentration der LEWIS-Base $[L_0]$.

$$K = \frac{[BL]}{[B] \cdot [L]} = \frac{[BL]}{([B_0] - [BL]) \cdot ([L_0] - [BL])} \quad (\text{Gl. 3})$$

Nach Überführung von Gleichung 3 in eine quadratische Form (Gl. 4), wird als eine der möglichen Lösungen ein analytischer Ausdruck für die Konzentration des LEWIS-Adduktes [BL] erhalten (Gl. 5).

$$[BL]^2 - ([B_0] + [L_0] + 1/K) \cdot [BL] + [B_0] \cdot [L_0] = 0 \quad (\text{Gl. 4})$$

$$[BL] = \left(\frac{[B_0] + [L_0] + 1/K}{2} \right) - \sqrt{\frac{([B_0] + [L_0] + 1/K)^2}{4} - [B_0] \cdot [L_0]} \quad (\text{Gl. 5})$$

Weiterhin kann die Absorption A der Titrationslosung bei einer bestimmten Wellenlänge λ durch das LAMBERT-BEER Gesetz in der allgemeinen Form $A = d \cdot c \cdot \varepsilon$ mit der optischen

Schichtdicke d , der Konzentration c und dem Extinktionskoeffizienten ε beschrieben werden. Unter der Annahme, dass im beobachteten Wellenlängenbereich nur B und BL eine Absorption zeigen, kann mit Gl. 6 ein analytischer Ausdruck der Titrationskurve erhalten werden.

$$A_{\text{ges}}(\lambda) = A_{\text{B}}(\lambda) + A_{\text{BL}}(\lambda) = d \cdot ([\text{B}_0] - [\text{BL}]) \cdot \varepsilon_{\text{B}}(\lambda) + [\text{BL}] \cdot \varepsilon_{\text{BL}}(\lambda) \quad (\text{Gl. 6})$$

Mit Einsetzen von Gl. A5 in Gl. A6 kann die Komplexbildungskonstante K im Zuge einer nichtlinearen Regression an die experimentellen Daten ermittelt werden. Der Extinktionskoeffizient des LEWIS-Adduktes ε_{BL} kann aus der Absorbanz bei vorliegender 1:1-Stöchiometrie zwischen B und L abgeleitet werden. Die Regression erfolgt mit geeigneten Analyseprogrammen. Zur statistischen Absicherung erfolgt die Bestimmung der Assoziationskonstante K bei verschiedenen Wellenlängen λ .

2.1.6 Elektronische Eigenschaften von borbasierten Substituenten

Die elektronischen Eigenschaften von borbasierten Substituenten werden stark von der chemischen und koordinativen Umgebung des Bor-Atoms beeinflusst. Der elektronische Charakter von neutralen, trigonal planaren, sp^2 -hybridisierten Borfunktionalitäten ist vorrangig abhängig von den direkt am Bor gebundenen Substituenten und reicht von vorwiegend elektronenziehend bis annähernd elektronisch neutral. In einigen Fällen, z. B. $-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$, werden sogar elektronendonierende Eigenschaften gefunden. Ausgehend von den ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten substituierter Fluorbenzene sind in Tabelle 1 für ausgewählte Substituenten $-\text{BR}_2$ abgeleitete σ_{m} - und σ_{p} -Werte gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass Boronsäurealkylester als funktionelle Gruppe in Näherung einen dem Wasserstoff-Atom ($\sigma_{\text{m}} = \sigma_{\text{p}} = 0$) vergleichbaren neutralen elektronischen Charakter aufweisen.^[55]

Tabelle 1. Aus ^{19}F -NMR-Messungen abgeleitete σ_{m} - und σ_{p} -Werte für sp^2 -hybridisierte Borsubstituenten.^[55]

$-\text{BR}_2$	$-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$	$-\text{B}(\text{OMe})_2$	$-\text{BF}_2$	$-\text{BCl}_2$
σ_{m}	-0.13	0.01	0.32	0.31
σ_{p}	-0.14	0.04	0.48	0.50

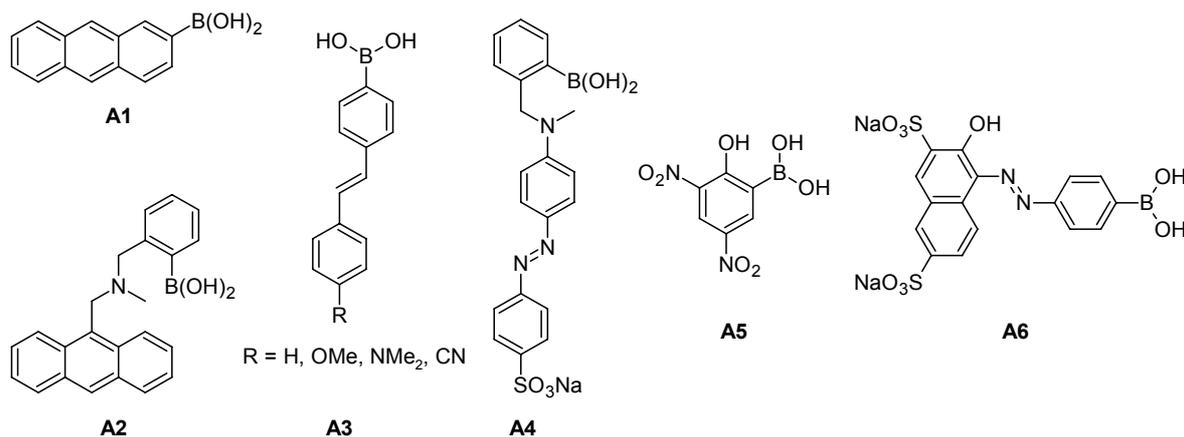
Nach Koordination von LEWIS-Basen (F^- , OH^- , CN^- , Amine, u.a.) an sp^2 -hybridisierte Bor-Atome werden tetraedrisch koordinierte, sp^3 -hybridisierte und formal einfach negativ geladene Borgruppierungen erhalten, die stark elektronendonierende Eigenschaften aufweisen. Der Vergleich der HAMMETT-Konstanten der neutralen Boronsäureform $-\text{B}(\text{OH})_2$ ($\sigma_{\text{m}} = -0.01$; $\sigma_{\text{p}} = 0.12$) und der anionischen Boronatform $-\text{B}(\text{OH})_3^-$ ($\sigma_{\text{m}} = -0.48$; $\sigma_{\text{p}} = -0.44$) zeigt deutlich die Änderung der elektronischen Eigenschaften, die beim Wechsel der Hybridisierung des Bor-Atoms von sp^2 zu sp^3 auftreten.^[55,56] Die anionische Boronatform

-B(OH)_3^- ist zudem eine Gruppe, an der einer der stärksten $+I$ -Effekte ($F = -0.42$) beobachtet wurde.^[55] Der Wechsel der elektronischen Eigenschaften kann auch auf Boronsäureestergruppen und entsprechend korrespondierende LEWIS-Säure-Base-Addukte übertragen werden. Detaillierte Untersuchungen zu HAMMETT-Charakteristiken von Arylboronaten und LEWIS-Addukten wurden bisher jedoch nicht beschrieben und sind eine wichtige Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

2.2 Arylborverbindungen als Sensormoleküle

2.2.1 Arylboronsäuren als Saccharidsensoren

Die qualitative sowie quantitative Analytik von biologisch wichtigen Sacchariden, wie z. B. Glucose, Fructose und Galactose, mit borbasierten Chemosensoren ist Gegenstand intensiver Forschungen.^[20] Bedeutung besitzen Saccharidsensoren sowohl in der Prozesskontrolle im Bereich der Nahrungsmittel- und Kosmetikindustrie aber auch in biologischen und medizinischen Anwendungen.^[57] Eine einfache Methode zur Detektion und Unterscheidung strukturell ähnlicher Saccharide nutzt kolorimetrische Sensormatrices mit immobilisierten Saccharidindikatoren.^[58] Im medizinischen Sektor wird insbesondere die nicht-invasive Überwachung des Blutzuckerspiegels bei Stoffwechselerkrankungen (z. B. *Diabetes mellitus*) angestrebt.^[59] Zur Detektion von Sacchariden wird die kovalente aber dennoch reversible Wechselwirkung von Boronsäuren mit Di- und Polyolen unter Bildung von Boronsäureestern ausgenutzt. Diese Wechselwirkung findet bevorzugt im wässrigen Medium bei pH-Werten > 7 statt. Zur Erzeugung eines leicht detektierbaren Signals wird in vielen Fällen die erhöhte LEWIS-Acidität der gebildeten Boronsäureester genutzt. Bei allen Saccharidsensoren ist es daher notwendig, den pH-Wert während der Untersuchung durch geeignete Pufferlösungen konstant zu halten. Ein Vorteil gegenüber Rezeptoren, die allein auf Wasserstoffbrückenbindungen basieren, ist dabei eine deutlich verminderte Konkurrenz mit dem Lösungsmittel Wasser.^[20a,60] Die Detektion von Kohlenhydraten mit Hilfe von boronsäurebasierten Sensoren kann über unterschiedliche Signalisierungswege erfolgen. So wurde in den letzten 20 Jahren eine Vielzahl an Sensorsystemen entwickelt, bei denen die Wechselwirkung mit Sacchariden zu einer deutlichen Veränderung von spektroskopischen Eigenschaften, wie Circular dichroismus (CD),^[61] UV/vis-Absorption^[58,62,63] oder Fluoreszenz,^[56,64,65] führt. Darüber hinaus existieren weitere Methoden und Möglichkeiten zur Detektion von Sacchariden.^[20] Ausgewählte boronsäurebasierte Saccharidsensoren sind in Schema 11 gegenübergestellt. Bei der Wechselwirkung der Boronsäurefunktion mit Sacchariden wird die LEWIS-Acidität des Bor-Atoms erhöht und als Folge der pK_S -Wert des Rezeptors deutlich verringert, so dass hiermit eine direkte Beeinflussung von pH-Gleichgewichten an der Borfunktionalität möglich ist.^[39]



Schema 11. Ausgewählte Kohlenhydratsensoren auf Boronsäurebasis. Im Gegensatz zu **A2**^[64b] und **A4**^[64b] ist die Boronsäurefunktion bei **A1**,^[64a] **A3**,^[56] **A5**^[62c] und **A6**^[62a] direkt am signalgebenden System (Chromophor oder Fluorophor) gebunden.

Zur Signalisierung dieser Wechselwirkung können nun verschiedene Ansätze verfolgt werden. Bei den Fluoreszenzsensoren **A1** und **A2** wird der photoinduzierte Elektronentransfer-Effekt (PET-Effekt) ausgenutzt. Das Vorliegen von fluoreszierenden sowie nicht-fluoreszierenden Spezies ist dabei deutlich vom pH-Wert des Mediums abhängig.^[20a,64] Die Fluoreszenz von **A1** wird durch die Bindung eines Saccharids an die Boronsäureeinheit sowie auch zunehmend bei höheren pH-Werten gelöscht. Es wird angenommen, dass die Löschung der Fluoreszenz durch einen vom Boronation verursachten PET stattfindet.^[20a,64a] In Sensor **A2** senkt die Aminogruppe den pH-Wert bei dem eine Wechselwirkung der Boronsäure mit Sacchariden stattfindet. In Gegenwart von Glucose und Fructose wird dabei über einen weiten pH-Bereich Fluoreszenz beobachtet, da der PET der Aminogruppe zum Fluorophor unter diesen Bedingungen erfolgreich durch eine intramolekulare B–N-Wechselwirkung unterdrückt wird.^[64b]

In der Gruppe der Fluoreszenzsensoren **A3** ist die Boronsäurefunktion direkt am Fluorophor gebunden, so dass Änderungen der elektronischen Eigenschaften des Borosubstituenten einen direkten Einfluss auf die elektronische Struktur und die photophysikalischen Eigenschaften des Fluorophors ausüben.^[56] Hier kann die Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften von borobasierten Substituenten durch den Wechsel der koordinativen Umgebung des Bor-Atoms beobachtet werden. Die trigonal planare Boronsäurefunktion besitzt einen elektronenziehenden Charakter. Tetraedrisch koordinierte Bor-Atome zeigen hingegen ausgeprägte elektronen-donierende Eigenschaften. Die neutrale Form von **A3-CN** kann somit als pull-pull- π -Elektronensystem betrachtet werden. Beim Wechsel zu einer anionischen Form von **A3-CN** wird ein elektronisches push-pull- π -System generiert, wobei eine bathochrome Verschiebung der Emissionswellenlänge λ_{em} beobachtet wird. Im Gegensatz zum pull-pull- π -System in **A3-CN** wird beim Wechsel von der neutralen zur anionischen Form von **A3-NMe₂** eine hypsochrome Verschiebung von λ_{em} beobachtet.^[56]

Neben Fluoreszenzsensoren wurde auch eine Vielzahl an kolorimetrischen Sensoren entwickelt. Als Beispiel seien hier Intramolekulare-Charge-Transfer (ICT) Sensoren genannt. Bei diesen Systemen ist die Boronsäurefunktion nicht direkt am chromophoren System gebunden. Die Signalisierung einer Wechselwirkung mit Sacchariden erfolgt daher auf indirektem Weg.^[63] Die Wirkungsweise solcher ICT-Sensoren (z. B. **A4**)^[63b] beruht auf der Abhängigkeit der intramolekularen B–N-Wechselwirkung vom pH-Wert sowie der Konzentration von Sacchariden. Weiterhin führt die Wechselwirkung zwischen N und B zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften der Aminogruppe (Verringerung des +M-Effektes und Vergrößerung des +I-Effektes), wodurch das UV/vis-Absorptionsverhalten des Chromophors unmittelbar beeinflusst wird. Die Wechselwirkung zwischen Boronsäure und Saccharid verändert den pK_S -Wert der Borfunktionalität derart, dass bei hohen pH-Werten (pH = 11.32) die intramolekulare B–N-Koordination gestärkt wird. Als Folge wird der ICT-Charakter des Chromophors vermindert und eine hypsochrome Verschiebung des UV/vis-Absorptionsmaximums beobachtet.^[63b] In **A5**^[62c] und **A6**^[62a] ist die Boronsäurefunktion direkt am chromophoren System gebunden, so dass eine Änderung des elektronischen Charakters der Borfunktionalität, der vorrangig durch die koordinative Umgebung des Bor-Atoms beeinflusst wird, wie bei **A1** und **A3** einen direkten Einfluss auf die chromophoren Eigenschaften ausübt.

2.2.2 Arylborverbindungen als Sensoren für LEWIS-Basen

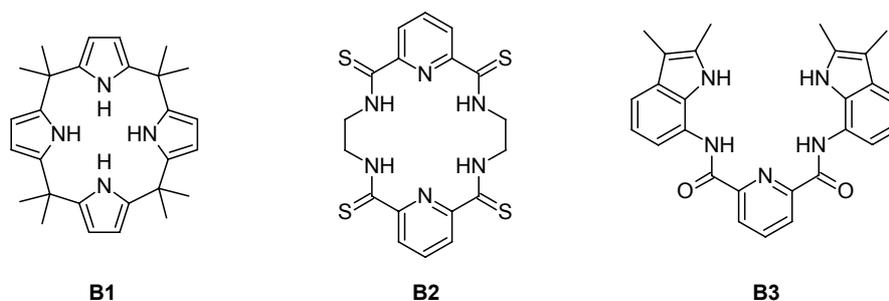
Die qualitative und quantitative Detektion von verschiedenartigen Anionen mit Hilfe selektiver Chemosensoren ist ein Gebiet, auf dem aktuell eine Vielzahl von Arbeitsgruppen intensiv Forschung betreiben.^[21] Von besonderem Interesse ist dabei der Nachweis von toxischen Anionen wie Fluorid und Cyanid. Beide Anionen fallen zum Teil in sehr großen Mengen als Abfallprodukte bei vielen industriellen Prozessen an. Als Beispiele seien hier die Isotopentrennung von Uran über flüchtiges Uranhexafluorid (UF_6) oder die Cyanidlaugerei zur Gewinnung der Edelmetalle Gold und Silber genannt.^[66]

Das Erreichen einer selektiven Detektion von Fluoridionen kann sowohl über die Bildung charakteristischer LEWIS-Addukte mit LEWIS-Säuren, z. B. Verbindungen von Bor oder Silizium, als auch durch die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen. Die Eigenschaften des Fluoridions als harte LEWIS-Base (geringe Größe im unsolvatisierten Zustand ($d = 1.33 \text{ \AA}$),^[67] hohe Elektronegativität und geringe Polarisierbarkeit) führt bei beiden Strategien zu einem Selektivitätsvorteil gegenüber anderen LEWIS-basischen Anionen, insbesondere gegenüber den anderen Halogenidionen (Cl^- , Br^- und I^-). Aufgrund der hohen Ladungsdichte am Fluoridion resultiert eine sehr hohe Hydratationsenthalpie ($\Delta H^0 = -504 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),^[68] so dass die Detektion von Fluorid im wässrigen Medium eine Herausforderung

darstellt. Einige Strategien, die zur Detektion von Fluoridionen angewendet werden, sind zum Teil auch auf Cyanidionen übertragbar.^[44,68–70]

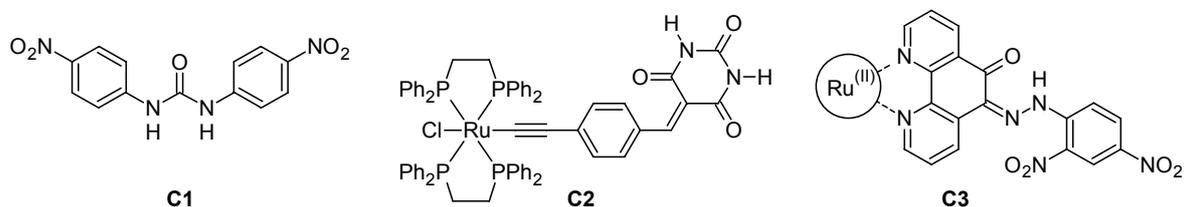
Sensoren basierend auf borfreier NH–F-Wechselwirkung:

Zur Detektion von Fluoridionen wurde eine Vielzahl an synthetischen Rezeptoren und Sensoren entwickelt, die die ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH-, OH- sowie CH-aciden Gruppierungen mit Fluoridionen ausnutzen.^[21] Aufgrund der geringen Größe des Fluoridions kann durch eine geeignete Geometrie des Rezeptors eine hohe Selektivität gegenüber anderen Anionen erreicht werden. So zeigen makrocyclische Rezeptoren wie **B1**^[71] und **B2**^[72] aber auch der V-förmige Rezeptor **B3**^[73] eine deutliche Präferenz zur Bindung von Fluoridionen gegenüber anderen Halogeniden (Schema 12). Die Beobachtung einer Wechselwirkung mit Anionen erfolgt bei diesen Systemen vorrangig über NMR-Spektroskopie.



Schema 12. Ausgewählte Rezeptoren für Fluoridionen basierend auf NH–F-Wechselwirkung.

Bei einem Großteil der synthetischen Anionensensoren, die auf H-Brückenbindungen basieren, werden NH-Funktionen als Bindungsstellen genutzt. Insbesondere werden (Thio-)Harnstoff- und Amidstrukturen, die eine genügende NH-Acidität besitzen, eingesetzt. Ausgewählte Sensoren dieses Typs sind in Schema 13 gegenübergestellt.



Schema 13. Ausgewählte kolorimetrische Fluoridsensoren, welche auf der NH–F-Wechselwirkung basieren. Änderung der UV/vis-Absorptionsmaxima bei Wechselwirkung mit Fluoridionen: **C1**, 345 nm → 475 nm; **C2**, 510 nm → 480 nm; **C3**, 475 nm → 580 nm.

Beim Chemosensor **C1** ($\lambda_{\max} = 345$ nm) wird die Harnstoffgruppierung als Rezeptor für verschiedene Anionen genutzt. Als detektierbares Signal wird eine unterschiedlich starke bathochrome Verschiebungen der UV/vis-Absorption beobachtet, die entweder durch die

Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Harnstoff-Funktion und geeigneten Anionen (CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, H_2PO_4^- , HSO_4^- , F^- , u.a.; $\lambda_{\text{max}} \approx 370 \text{ nm}$) oder durch Deprotonierung der NH-Gruppe durch stark basische Anionen (F^- , OH^- ; $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$) induziert wird.^[73] Dieser Signalisierungsweg findet auf analoge Weise auch in anderen harnstoffbasierten Chemosensoren Anwendung.^[74] Beim metallorganischen Chemosensor **C2**^[75] führt die Wechselwirkung zwischen Fluoridionen und der NH-Funktion der Barbitursäureeinheit zu einer deutlichen Veränderung der UV/vis-Absorptionseigenschaften. Bei Sensor **C3** verschiebt die Gegenwart von Fluoridionen das Tautomeriegleichgewicht von der Chinonhydrazon-Form ($\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$) auf die Seite einer Azophenol-Form, wobei eine neue UV/vis-Absorption bei größeren Wellenlängen ($\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$) beobachtet wird.^[76]

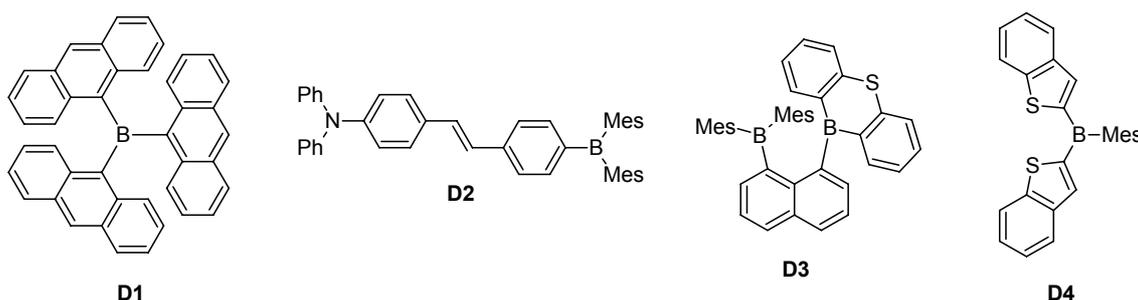
Die Fluoridbindungs-fähigkeit der meisten Sensoren, die allein auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen basieren, ist im wässrigen Medium aufgrund der hohen Hydratationsenthalpie der Fluoridionen ($\Delta H^0 = -504 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[68] als auch durch die Konkurrenz des H-brückenbindungs-donierenden Rezeptors mit dem Lösungsmittel Wasser drastisch reduziert. Als Alternative zu derartigen Sensorsystemen können elektrophile Borverbindungen, die spezifische LEWIS-Säure-Base Addukte ausbilden, genutzt werden.

Sensoren basierend auf B-F-Wechselwirkung:

Die starke spezifische Wechselwirkung zwischen LEWIS-basischen Fluoridionen und dreifach koordinierten LEWIS-aciden Borverbindungen (z. B. Gasphasen-Fluoridaffinität von BF_3 : $\Delta H^0 (\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-) = -385 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[77] stellt eine der Grundlagen für die hohe Selektivität von borbasierten Chemosensoren für Fluoridionen dar. Im Folgenden sollen Fluoridsensoren auf Basis von Arylboranen, Arylboronsäuren und Arylboronsäureestern sowie verwandten Verbindungen näher beschrieben werden.

In Triarylboranen und anderen borhaltigen π -Elektronensystemen stehen aromatische Bereiche über das vakante p-Orbital des sp^2 -hybridisierten Bor-Atoms zueinander in Konjugation (z. B. **D1** in Schema 14). Damit verbunden sind spezifische elektronische Übergänge und interessante photophysikalische Eigenschaften (z. B. charakteristische Lumineszenz).^[78] Die ausgedehnte Konjugation dieses π -Elektronensystems wird jedoch durch die Wechselwirkung von LEWIS-Basen mit dem unbesetzten p-Orbital am Bor-Atom unterbrochen, so dass in vielen Fällen die UV/vis-Absorption eine hypsochrome Verschiebung erfährt und Fluoreszenz oftmals gelöscht wird. Diese Eigenschaften finden in vielfältiger Weise Anwendung in arylboranbasierten Chemosensoren für Fluorid- und Cyanidionen.^[68,69,79–82] Eine drastische Änderung der Eigenschaften von Arylboranen kann erreicht werden, wenn elektronenreiche Arylamingruppen mit elektronenarmen Arylboraneinheiten über ein konjugiertes π -Elektronensystem in Verbindung stehen. In solchen Systemen findet üblicherweise ein starker intramolekularer Charge-Transfer (ICT) Übergang von N zu B statt.

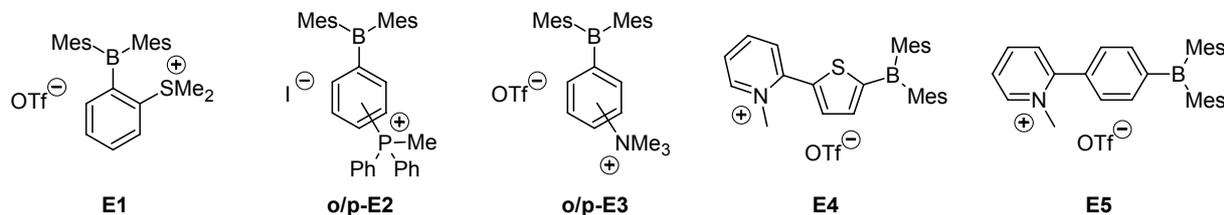
Tritt am Bor-Zentrum eine Wechselwirkung mit LEWIS-Basen ein, ist dieser ICT-Übergang nicht mehr möglich. Dabei wird im Allgemeinen eine Vergrößerung des HOMO–LUMO Abstandes beobachtet.^[83] Mit geeigneten molekularen Strukturen wurden mit dieser Strategie Fluoreszenz-, „ON“-Sensoren für Fluoridionen realisiert.^[83b,c,i] Die bestehende hohe Affinität von arylboranbasierten Sensoren für Fluoridionen und andere LEWIS-Basen (z. B. OH^- , CN^-) lässt sich durch eine Verstärkung des elektrophilen Charakters des Bor-Atoms sowie durch die Konzipierung von Sensoren mit mehr als einem LEWIS-aciden Bor-Zentrum (bidentate Sensoren) drastisch verstärken (Schema 14, **D3**).^[82]



Schema 14. Ausgewählte Fluoridsensoren auf Basis von elektrisch neutralen Boranen. Änderung der UV/vis-Absorptionsmaxima bei Wechselwirkung mit Fluoridionen: **D1**, 470 nm \rightarrow 360–410 nm; **D2**, 402 nm \rightarrow 363 nm; **D3**, 363 nm \rightarrow \approx 300 nm; **D4**, 362 nm \rightarrow 277 nm, 240 nm.

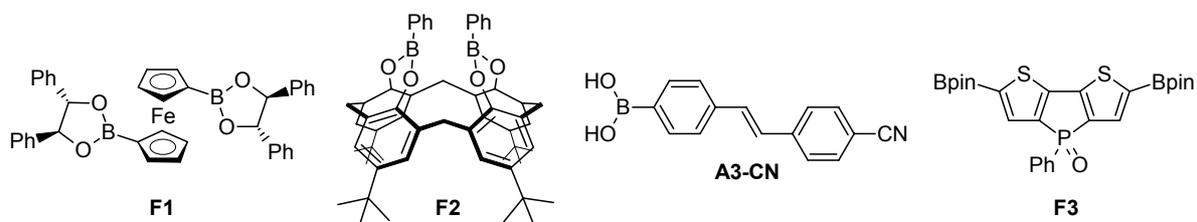
Die in Schema 14 gezeigten Sensoren **D1–D4** wechselwirken mit Fluoridionen unter Verlust ihrer charakteristischen UV/vis-Absorption im visuellen Bereich. Trianthrylboran **D1** zeigt eine charakteristische UV/vis-Absorption bei 470 nm. Nach Wechselwirkung mit Fluoridionen wird für die erhaltene Fluoroborat-Spezies hingegen nur die für Anthracen typische UV/vis-Absorption im Bereich von 360–410 nm beobachtet.^[79] Für einfache Triarylborane wie **D1** liegt die Fluoridbindungskonstante K in der Größenordnung von 10^5 – 10^6 M^{-1} (für **D1** wurde in THF für K ein Wert von $2.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ermittelt).^[79] Bei Triarylboran **D2** wurden interessante NLO-Eigenschaften (Zwei-Photonen-Absorption sowie Zwei-Photonen-angeregte-Fluoreszenz) beobachtet. Nach Wechselwirkung mit Fluoridionen wurde eine drastische Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften sowie eine hypsochrome Verschiebung des UV/vis-Absorptionsmaximum beschrieben.^[83a] Das Diboran **D3** besitzt zwei LEWIS-acide Borzentren in einem geringen Abstand, so dass **D3** auf Fluoridionen chelatisierend wirkt. An diesem System konnte daher in THF eine ausgesprochen hohe Fluoridbindungskonstante von $K > 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$ abgeschätzt werden.^[82a] In **D4** ist die LEWIS-Acidität am Bor-Atom durch zwei benachbarte Thiophenbausteine im Vergleich zu carbocyclischen Triarylboranen stark erhöht ($K = 6.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ in DCM).^[80i] Bei den kationischen Boranen, welche in der Gruppe um GABBAI synthetisiert wurden, wird die Affinität für LEWIS-Basen zusätzlich durch die elektrostatische Anziehung zwischen dem kationischen Zentrum und der anionischen LEWIS-Base enorm gesteigert, so dass eine

Detektion auch im wässrigen Medium möglich ist. Die notwendige Wasserlöslichkeit wird durch kationische Gruppen gewährleistet (Schema 15).^[68,69] Einige dieser kationischen Borane (**E2**,^[69b,e,f] **E3**^[69d]) sind zudem in der Lage in Wasser zwischen Fluorid- und Cyanidionen zu unterscheiden.



Schema 15. Kationische Borane als Sensoren für Cyanid- und Fluoridionen. Verschiebung der UV/vis-Absorptionsmaxima bei Wechselwirkung mit Fluoridionen: **E4**, 355 nm → 430 nm; **E5**, 319 nm → 368 nm.

Aufgrund einer zusätzlichen bindenden Wechselwirkung zwischen Cyanidion und dem Sulfoniumkation besitzt Sensor **E1** gegenüber Cyanid eine höhere Affinität als zu Fluorid.^[69g] Die Sensorsysteme **E4** und **E5** zeigen in Gegenwart von Fluoridionen einen deutlichen ICT-Übergang zwischen dem Bor-Zentrum und dem sehr elektronenarmen Pyridiniumkation.^[69h] Neben Arylboranen wurde eine Vielzahl von kolorimetrischen und fluorimetrischen Fluoridsensoren auf Basis von Boronsäuren und Boronsäureestern entwickelt.^[84] Zusätzlich wurden redoxaktive Fluoridsensoren auf Ferrocenbasis beschrieben.^[85] Eine Auswahl von Fluoridsensoren auf Basis von Arylboronsäuren und Arylboronsäureestern ist in Schema 16 abgebildet.



Schema 16. Fluoridsensoren auf Basis von Arylboronsäuren und Arylboronsäureestern.

Die Bildung tetraedrischer Borfluorid-Addukte führt bei **F1** zur Generierung elektronendonierender Gruppen, die eine erhöhte Elektronendichte im Cyclopentadienylring verursachen und die Oxidation des Ferrocens deutlich erleichtern.^[85c] Die Verschiebung des Fe(II)/Fe(III)-Redoxpotentials bei Wechselwirkung mit Fluoridionen bildet hierbei die Grundlage für elektrochemische Sensoren auf Basis borsubstituierter Ferrocene.^[85]

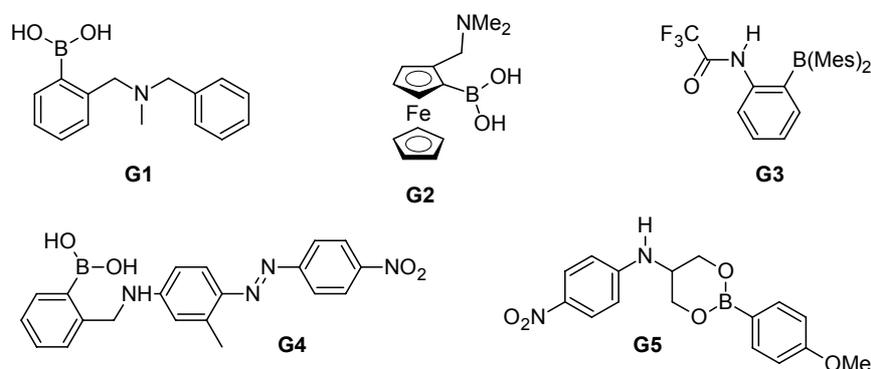
Bei vielen borfunktionalisierten Fluoreszenzsensoren führt die B-F-Wechselwirkung zu einer Löschung der Fluoreszenz. Als Beispiel für einen Fluoreszenz-„OFF“-Sensor zeigt das Bis(bora)calixaren **F2** bei Wechselwirkung mit Fluoridionen eine Abnahme der Fluoreszenzintensität.^[84h] Von besonderem Interesse sind jedoch Fluoreszenz-„ON“-Sensoren^[84k] oder

Materialien, die in Gegenwart von Fluoridionen ihr bestehendes Lumineszenzverhalten verändern. Als Beispiel sind hier Sensoren auf Basis von Stilbenen, z. B. Sensor **A3-CN**, genannt.^[84g] In Gegenwart von Fluoridionen liegt die Boronsäurefunktion in Sensor **A3-CN** mit mehreren tetraedrischen Fluoroborat-Spezies im Gleichgewicht (z. B. $-\text{BF}_3^-$) vor. Analog dem Wirkungsprinzip als Saccharidsensor findet auch hier ein intramolekularer Charge-Transfer zwischen tetraedrischen Boratgruppen ($-\text{BR}_3^-$) als Elektronendonator und der elektronenziehenden Cyanogruppe statt. Sensor **A3-CN** zeigt bei Wechselwirkung mit Fluoridionen neben der bathochromen Verschiebung von λ_{em} jedoch auch eine Verringerung der Fluoreszenzintensität.^[84g]

Im Fall von **F3** wird bei Wechselwirkung mit Fluorid eine neue Fluoreszenzemission bei größeren Wellenlängen ohne Abnahme der Fluoreszenzintensität beobachtet.^[84i] Neben Arylboranen, Arylboronsäuren und -boronaten sind weiterhin borhaltige Subphthalocyanine bekannt, welche zur Detektion von Fluorid- und Cyanidionen eingesetzt werden können.^[86]

Sensoren basierend auf der Kombination von NH-F- und B-F-Wechselwirkung:

Neben Sensoren, die ausschließlich eine der oben vorgestellten NH-F- oder B-F-Wechselwirkungen ausnutzen, sind einige Beispiele bekannt, bei denen eine Kombination der beiden Wechselwirkungsarten zur Detektion von Fluoridionen ausgenutzt wird (Schema 17).



Schema 17. Fluoridsensoren, die eine Kombination von NH-F- und B-F-Wechselwirkung ausnutzen können. Bei **G1** und **G2** liegt die Aminogruppe im schwach sauren Medium teilweise protoniert vor. Verschiebung der UV/vis-Absorptionsmaxima bei Wechselwirkung mit F^- : **G4**, 450 nm \rightarrow 563 nm; **G5**, 366 nm \rightarrow 399 nm.

In einigen Fällen werden überproportional hohe Fluoridbindungskonstanten gefunden, insbesondere dann, wenn das Sensormolekül chelatisierend auf Fluoridionen wirkt. Die Aminogruppe in Sensor **G1**^[87] liegt im schwach sauren Medium teilweise protoniert vor ($\text{p}K_{\text{S}} = 5.5$), so dass die Bildung von B-F-Addukten durch eine stabilisierende $\text{NH}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrücke begünstigt wird. Ähnliche Beobachtungen wurden für Sensor **G2**^[85d] beschrieben. Nach der Wechselwirkung von **G2** mit drei Äquivalenten HF konnte die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen der protonierten Aminogruppe und einem Fluor-Atom der gebildeten Trifluoroborateinheit durch Röntgenbeugungsexperimente

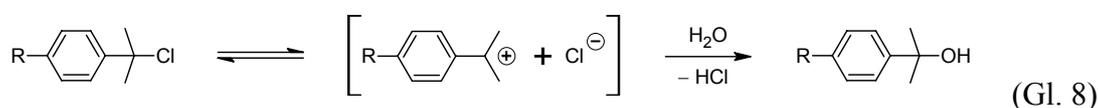
bestätigt werden.^[85d] Sensor **G3** wirkt ebenfalls chelatisierend auf Fluoridionen, entsprechend werden hier hohe Fluoridbindungskonstanten ($K \approx 10^8 \text{ M}^{-1}$ in THF) beobachtet.^[82c] Die Wirkungsweisen von Saccharidsensor **A4** und Fluoridrezeptor **G1** vereint Chemosensor **G4** in einem Molekül. Hiermit gelang die kolorimetrische Detektion von Fluoridionen aus methanolischer Lösung.^[84e] Chemosensor **G5** zeigt bei Zugabe von Fluoridionen eine bathochrome Verschiebung der UV/vis-Absorption des Nitroanilinfragmentes. Die Festkörperstruktur des Bor-Fluorid-Adduktes **G5·F⁻** zeigt zentrosymmetrische Dimere, die über je zwei NH–F–B-Einheiten verbrückt sind. Die chelatisierende Wirkung von **G5** in Lösung steht mit der ermittelten hohen Fluoridbindungskonstante ($K \approx 10^8 \text{ M}^{-1}$ in DCM) im Einklang.^[88]

2.3 Substituenteneffekte

Zur Beschreibung von quantitativen Struktur-Eigenschafts- und Struktur-Reaktivitätsbeziehungen hat sich die HAMMETT-Beziehung in vielen Bereichen der organischen und physikalischen Chemie als ein zuverlässiges Werkzeug erwiesen.^[55,89] Die ursprüngliche HAMMETT-Gleichung konnte aus dem annähernd linearen Zusammenhang zwischen den logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten ($\lg k$) der Hydrolyse verschiedener *meta*- und *para*-substituierter Benzoesäureethylester (alkalische Verseifung) mit den $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werten der entsprechenden Benzoesäuren abgeleitet werden (Gl. 7). Einerseits konnten mit dieser Beziehung substituentenabhängige Eigenschaften und Reaktivitäten organischer Verbindungen abgeschätzt werden, andererseits war es möglich, die elektronischen Eigenschaften einer Vielzahl von unterschiedlichen Substituenten zu klassifizieren.^[8]

$$\lg \left(\frac{k_{\text{R}}}{k_{\text{H}}} \right) = \rho \cdot \sigma \quad \text{bzw.} \quad \lg k_{\text{R}} - \lg k_{\text{H}} = \rho \cdot \sigma \quad (\text{Gl. 7})$$

Da es sich bei der HAMMETT-Beziehung um eine lineare freie Enthalpie-Beziehung (engl. LFER, *linear free energy relationship*) handelt, können in Gleichung 7 anstelle von $\lg k$ auch andere energieäquivalente physikalisch-chemische Größen (z. B. $\lg K$ oder $\tilde{\nu}_{\text{max}}$) eingesetzt werden. Neben den lange etablierten σ_{m} - und σ_{p} -Werten der klassischen HAMMETT Gleichung, kommen σ^+ - und σ^- -Werte zur Beschreibung von Reaktionen und Vorgängen zur Anwendung, wenn zwischen Substituent und dem kationischen oder anionischen Reaktionszentrum ein bedeutender Anteil an Konjugation besteht.^[8,55,90] Die elektrophile Substituentenkonstante σ^+ wurde in grundlegenden Arbeiten von BROWN und OKAMOTO aus den relativen Geschwindigkeitskonstanten k der $\text{S}_{\text{N}}1$ Solvolyse von 16 *meta*- und 21 *para*-substituierten Cumylchloriden in 90 % Aceton/Wasser bei 25 °C abgeleitet (Gl. 8).^[91]



Resonanzwechselwirkungen spielen in *meta*-Position nur eine untergeordnete Rolle, so dass kinetische Daten für *meta*-substituierte Verbindungen mit den σ_m -Konstanten nach Gl. 7 korreliert wurden. Ausgehend von acht Substituenten (R = OMe, Me, H, F, Cl, Br, I, NO₂), deren Daten als zuverlässig galten, wurde eine Reaktionskonstante $\rho = -4.54$ ermittelt, mit der die verbleibenden σ_m^+ - und σ_p^+ -Konstanten bestimmt wurden. Mit Kenntnis dieser Werte wurden mit Hilfe kinetischer Daten weiterer elektrophiler Substitutionsreaktionen σ_p^+ -Konstanten für Substituenten, die sich mit dem Cumylsystem nicht untersuchen ließen, wie z. B. OH, NH₂, NHMe und NMe₂, bestimmt.^[91]

Die theoretische Beschreibung von Substituenteneinflüssen (z. B. σ , σ^0 , σ^+) war lange Zeit nicht erfolgreich und stellt noch heute eine Herausforderung dar. Erst in jüngerer Zeit wurden verschiedene Ansätze zur Berechnung von Substituenteneffekten beschrieben.^[92–94] Die experimentelle und theoretische Bewertung von Substituenteneffekten geladener Gruppen ist jedoch in vielen Fällen schwierig. Hier haben die Natur des Gegenions sowie die Art des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf die tatsächlich wirkenden elektronischen Eigenschaften des Substituenten.^[95] Ebenso ist die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von neutralen Substituenten auf Borbasis sowie von anionischen Bor-LEWIS-Base-Addukten mit Schwierigkeiten verbunden.

Mit der erhöhten Verbreitung von Organoborverbindungen in vielen Bereichen der Chemie hat sich auch ein gesteigertes Interesse am Verständnis der elektronischen Eigenschaften von borbasierten funktionellen Gruppen entwickelt. Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Quantifizierung von Substituenteneffekten borbasierter Funktionalitäten geliefert werden. Hierbei erfolgt die Bestimmung der elektrophilen Substituentenkonstante σ^+ durch eine Kombination von UV/vis-spektroskopischen Untersuchungen mit quantenmechanischen Rechnungen auf DFT-Niveau.

3 Ergebnisse und Diskussion

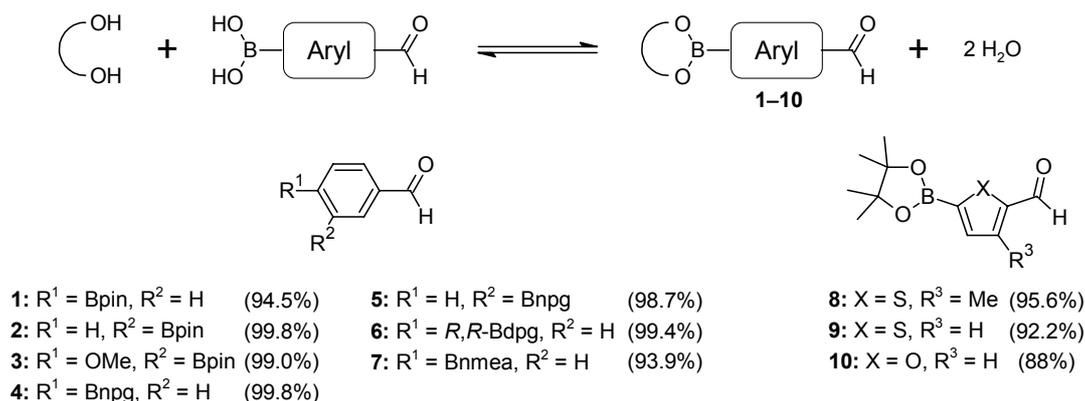
3.1 Formylarylboronsäureester

Zum Aufbau chromophorer Verbindungen, die ausgedehnte konjugierte π -Systeme aufweisen, eignen sich C–C-Knüpfungsreaktionen unter Verwendung aromatischer Aldehyde. Die Integration der Borfunktion in derartige Zielverbindungen erfolgt in dieser Arbeit ausgehend von borsubstituierten aromatischen Aldehyden über die KNOEVENAGEL-Reaktion.

3.1.1 Synthese von Formylarylmonoboronsäureestern

Die kommerzielle Verfügbarkeit von Arylboronsäuren und Heteroarylboronsäuren mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Substituenten sowie Substitutionsmustern hat in den letzten Jahren nicht zuletzt aufgrund ihrer Verwendung in den unterschiedlichsten Kupplungsreaktionen^[1–4] stetig zugenommen. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit zur Synthese von Arylboronsäureestern in vielen Fällen die Veresterung von freien Boronsäuren der mit höherem Aufwand verbundenen direkten Borylierung von Halogenaromaten vorgezogen.

Die Veresterung von Arylboronsäuren mit cyclischen Diolen erfolgte in der Mehrzahl der Fälle durch Erhitzen in wasserfreiem Toluol, wobei das bei der Veresterung freigesetzte Wasser mit geringem Aufwand azeotrop abdestilliert werden kann. In einzelnen Fällen erfolgte die Umsetzung beider Komponenten in wasserfreien organischen Lösungsmitteln (z. B. Et₂O, THF) ohne weitere Trockenmittel bei Raumtemperatur. In Schema 18 ist ein Überblick über die erhaltenen Formylarylboronsäureester gegeben.

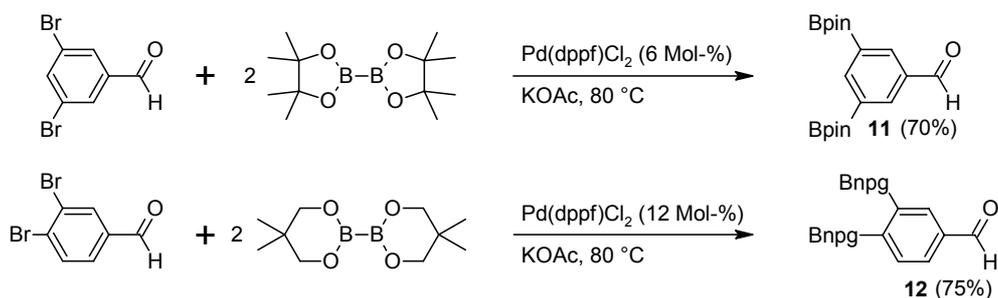


Schema 18. Veresterung von Formylarylboronsäuren mit Diolen zu den Boronsäureestern **1–10**.

Die Thiophenderivate **8** und **9** sind ausreichend luft- und feuchtigkeitsstabil. Im Gegensatz dazu neigt das Furanderivat **10** wie das unsubstituierte Furfural zur Disproportionierung und anschließend zu weiteren Nebenreaktionen und sollte daher wenn möglich nur bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden.

3.1.2 Synthese von Formylarylbisboronsäureestern

Bisborylierte Aldehyde sind durch die Pd-katalysierte Kreuzkupplung zwischen dibromierten Benzaldehyden und geeigneten Diboranen analog zu monoborylierten Aromaten zugänglich (Schema 19). Die Borylierung von 3,5-Dibrombenzaldehyd mit Bispinakoldiboran ergibt Aldehyd **11** in einer Ausbeute von 70 %. Um Borsubstituenten in den Positionen 3 und 4 einzuführen, ist sowohl der Einsatz von sterisch weniger anspruchsvollen cyclischen Boronsäureestern als auch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration vorteilhaft. So wird Aldehyd **12** unter Einsatz von 3,4-Dibrombenzaldehyd und Bisneopentylglykoldiboran sowie der doppelten Katalysatormenge in einer Ausbeute von 75 % erhalten.



Schema 19. Pd-katalysierte Borylierung von Bisbrombenzaldehyden mit Diboranen zu den neuartigen Aldehyden **11** und **12** nach MIYAURA.

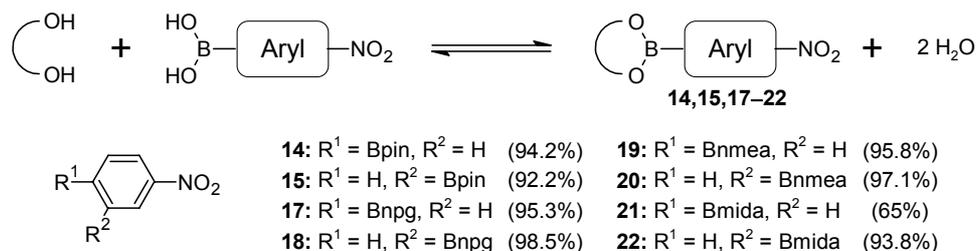
3.2 Nitrobenzenboronsäureester

Nitrobenzenboronsäureester sind einfache Beispiele für chromophore Arylboronsäureester, die bei geringer Ausdehnung des aromatischen π -Systems mit der Nitrogruppe einen starken Elektronenakzeptor tragen.^[96] Die UV/vis-Absorptionsmaxima substituierter Nitrobenzene liegen üblicherweise bei $\lambda_{\max} < 400$ nm. Für kolorimetrische Anwendungen sind diese Systeme ungeeignet, da die Absorption von Licht außerhalb des sichtbaren Wellenlängenbereichs stattfindet. Aufgrund der geringen Größe eignen sich Nitrobenzene in experimenteller und theoretischer Sichtweise jedoch sehr gut als Modellverbindungen.

3.2.1 Synthese von Nitrobenzenboronsäureestern

Veresterung von Nitrobenzenboronsäuren mit Diolen oder Dicarbonsäuren:

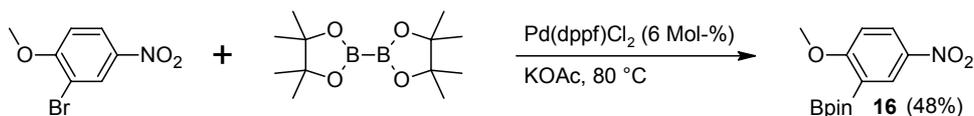
Die Nitrobenzenboronsäureester **14**, **15** sowie **17–22** wurden durch Veresterung von Nitrobenzenboronsäuren mit entsprechenden diolischen Komponenten (geeignetes Diol oder geeignete Dicarbonsäure) erhalten (Schema 20). Die Veresterung mit Pinakol, Neopentylglykol und NMEA kann auf einfache Weise in Toluol erfolgen. Die geringe Löslichkeit von MIDA in Toluol bedingt den Zusatz von polaren aprotischen Lösungsmitteln (z. B. DMSO) um die Veresterung dennoch homogen ablaufen zu lassen.^[40]



Schema 20. Veresterung von *meta*- und *para*-Nitrobenzenboronsäure mit Diolen und Dicarbonsäuren zu Arylboronsäureestern **14**, **15**, **17–22**.

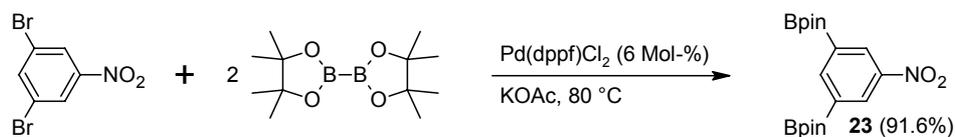
MIYAUURA-Borylierung von bromierten Nitrobenzenen:

Die Synthese des Nitrobenzens **16** durch Pd-katalysierte Kreuzkupplung wurde bereits von WANG mit einer Ausbeute von 20 % beschrieben.^[62c] Im Vergleich zu elektronenarmen Benzenen verlaufen MIYAUURA-Borylierungen von elektronenreichen Halogenaromaten mit schlechteren Ausbeuten. Die Anwesenheit von Substituenten in *ortho*-Stellung zur Borylierungsposition erschwert die Einführung einer Borfunktion zusätzlich. Beide Effekte führen dazu, dass **16** in geringer Ausbeute erhalten wird. Bei Erhöhung der Katalysatormenge auf 6 Mol-% konnte eine Steigerung der Ausbeute auf 48 % verzeichnet werden (Schema 21).



Schema 21. Borylierung von 2-Brom-4-nitroanisole zu Arylboronsäureester **16**.

In Analogie zu den bisborylierten Aldehyden (siehe Abschnitt 3.1.2) wurde Nitrobenzenbisboronsäureester **23** über Pd-katalysierte Kreuzkupplung von 3,5-Dibromnitrobenzen mit Bispinakoldiboran in 91.6 % Ausbeute erhalten (Schema 22).

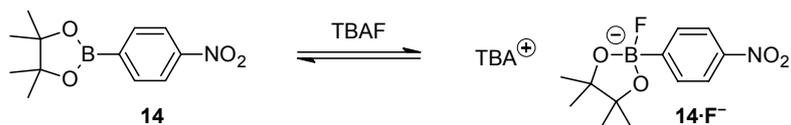


Schema 22. Borylierung von 3,5-Dibromnitrobenzen zum neuartigen Nitrobenzenbisboronsäureester **23**.

3.2.2 Wechselwirkung mit LEWIS-Basen

Wechselwirkung zwischen Bor und Fluoridionen (B–F):

Die Zugabe von TBAF zu Arylboronsäureestern bewirkt die Bildung eines Bor-Fluorid-Komplexes. Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die stark auf der Seite des LEWIS-Adduktes liegt. Das zugrunde liegende Gleichgewicht ist am Beispiel von **14** in Schema 23 wiedergegeben. In der Gegenwart von stärkeren LEWIS-Säuren erfolgt wiederum die Freisetzung des freien Arylboronsäureesters aus dem Bor-Fluorid-Addukt.



Schema 23. Gleichgewicht zwischen **14** und **14·F⁻** bei der Zugabe von TBAF. Das Gleichgewicht liegt stark auf der rechten Seite. TBA⁺ = Tetra-*n*-butylammoniumkation.

Die Bildung von Bor-Fluorid-Addukten kann hervorragend mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden verfolgt werden. Die Beobachtung der Kerne ¹H und ¹¹B ist hierbei mit kurzen Messzeiten und einem hohen Informationsgewinn verbunden. Am Beispiel von **14** wurde die Bildung des Bor-Fluorid-Adduktes **14·F⁻** bei der Zugabe von TBAF (1M in THF) ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 2).

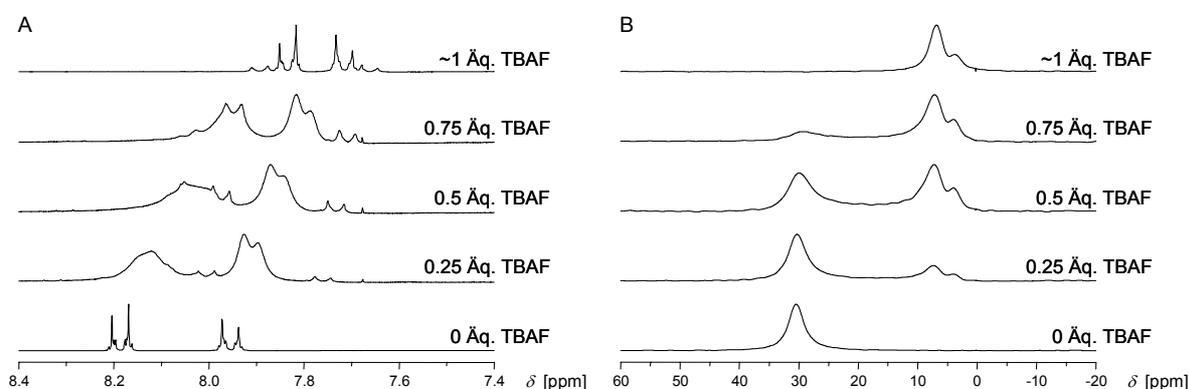


Abbildung 2. ¹H- (A, Aromatenbereich) und ¹¹B-NMR-Spektrenserien (B) von **14** in CDCl₃ bei Zugabe verschiedener Äquivalentmengen von TBAF.

Der Aromatenbereich zeigt zwei Dubletts des *para*-substituierten Nitroaromaten **14** (AA'BB'-Spinsystem, Abb. 2A). Der aliphatische Bereich wird durch das organische Kation TBA⁺ und das Lösungsmittel THF überlagert und lässt sich somit nicht auswerten. Im ¹H-NMR-Spektrum wird mit zunehmender Menge an TBAF eine ausgeprägte Signalverbreiterung beobachtet, die ein im Vergleich zur NMR-Zeitskala ähnlich schnell ablaufendes Fluorid-austauschgleichgewicht zwischen dem B-F-Addukt **14·F⁻** und dem nicht-komplexierten Arylboronat **14** anzeigt. Mit Erreichen einer 1:1-Stöchiometrie werden wiederum scharfe ¹H-NMR-Signale beobachtet. Weiterhin wird mit Zugabe von TBAF zu **14** eine deutliche Verschiebung der aromatischen Signale zu höherem Feld beobachtet. Die Ursache liegt hierbei in einer stärkeren Abschirmung der Kerne des Aromaten durch den elektronendonierenden Charakter des gebildeten Bor-Fluorid-Adduktes. Zusätzlich werden bereits bei der Zugabe von 0.25 Äquivalenten an TBAF zu **14** zwei neue Dubletts von geringer Intensität beobachtet. Diese sind auf die Bildung eines Trifluoroboratsalzes zurückzuführen. TBAF induziert in Anwesenheit von Wasserspuren (NMR-Lösungsmittel) eine Teilhydrolyse des Boronsäureesters, die gebildete Arylboronsäure kann nachfolgend mit weiteren Fluoridionen zum entsprechenden Trifluorborat reagieren.

Die koordinative Umgebung von Bor-Atomen lässt sich mit Hilfe der ^{11}B -NMR-Spektroskopie sehr gut untersuchen.^[97] Der Wechsel der Koordinationszahl am Bor-Atom von drei zu vier ist durch eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signales von 30.4 ppm zu 7.0 ppm gekennzeichnet. Auch das gebildete Aryltrifluoroborat ist im ^{11}B -NMR-Spektrum an einem Signal bei 4.0 ppm zu erkennen (Abb. 2B). Untersuchungen an borsubstituierten Nitrostyrenen und Nitrostilbenen führen zu vergleichbaren Beobachtungen. Weitere Informationen über Bor-Fluorid-Addukte können mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie erhalten werden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $14\cdot\text{F}^-$ zeigt ein Signal bei -134.0 ppm für das BpinF^- -Fragment. Diese Signallage ist hierbei mit Literaturwerten vergleichbar.^[84] Weiterhin wird ein ^{19}F -Signal bei -139.8 ppm beobachtet, welches der bereits in den ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren beobachteten Aryltrifluoroboratspezies ($-\text{BF}_3^-$) entspricht.

Zur Beobachtung der Wechselwirkung zwischen borsubstituierten Nitrobenzenen mit LEWIS-Basen wie TBAF eignet sich neben der NMR-Spektroskopie in besonderem Maße die UV/vis-Absorptionsspektroskopie, worauf im Abschnitt 3.2.3 näher eingegangen wird.

Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff (B–N):

Amine sind ebenfalls zur Koordination an LEWIS-acide Borzentren befähigt. Diese Interaktion kann sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen. Durch die Veresterung von 4-Nitrobenzenboronsäure mit NMEA oder MIDA wurden in dieser Arbeit *N*-haltige Boronsäureester erhalten, die die Möglichkeit der intramolekularen B–N-Wechselwirkung aufweisen. In der Literatur ist bereits eine Vielzahl an derartigen Verbindungen beschrieben, eine Auswahl wurde von HÖPFL zusammengestellt.^[98]

Das Vorliegen einer intramolekularen B–N-Wechselwirkung bedingt die Ausbildung einer bicyclischen Struktur (siehe Abb. 3), in der die freie Beweglichkeit des Esterfragmentes stark eingeschränkt ist, so dass die H-Atome einer oder mehrerer Methylengruppen ihre vormals im zeitlichen Mittel vorliegende chemische Äquivalenz verlieren.

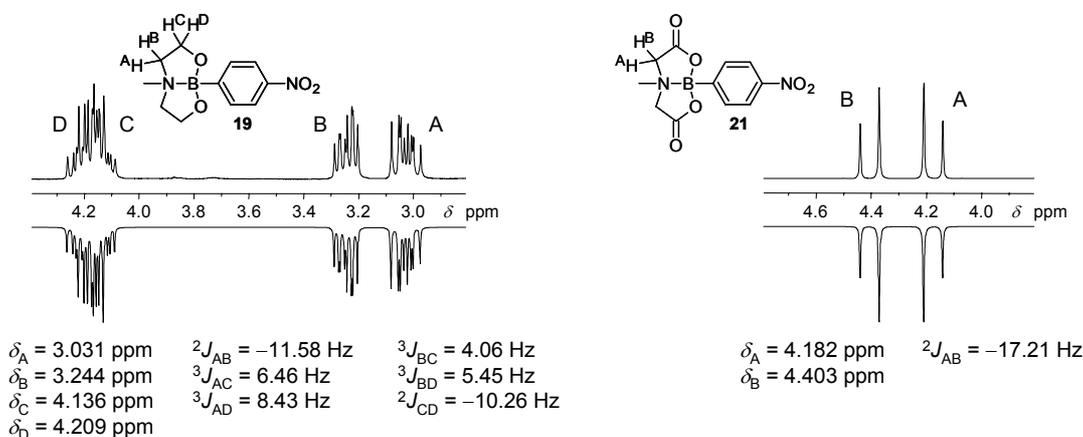
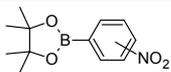
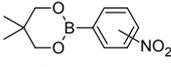
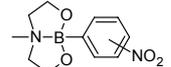
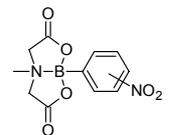
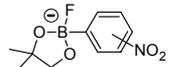
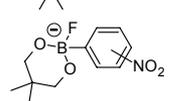


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **19** in CDCl_3 und **21** in DMSO-d_6 mit Zuordnung der Signale (oben) und Gegenüberstellung der mit MestRe-C und WIN-DAISY simulierten Spektren (unten).

In **19** sind alle H-Atome einer Ethanobrücke chemisch und magnetisch nicht äquivalent und daher Teil eines ABCD-Spinsystems. In **21** wird nur die geminale Kopplung der H-Atome der Methylengruppe beobachtet. Die Kopplungsparameter wurden in beiden Fällen mit dem Programm WIN-DAISY ermittelt. In Abbildung 3 werden Ausschnitte der gemessenen und simulierten ^1H -NMR-Spektren gegenübergestellt.

Die Lage des ^{11}B -Signals gibt Auskunft über die direkte Umgebung des Bor-Atoms und damit über die Stärke der koordinativen Wechselwirkung. Die chemischen Verschiebungen des ^{11}B -Kerns sind in Abhängigkeit von der Struktur für verschiedenartig hybridisierte Borspezies in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Signale in den Nitrobenzenboronsäureestern **14**, **15**, **17–22** und den Bor-Fluorid-Addukten **14·F⁻**, **15·F⁻**, **17·F⁻**, **18·F⁻**.

Verb.	<i>para</i> -Isomer	^{11}B : δ [ppm]	<i>meta</i> -Isomer	^{11}B : δ [ppm]
	14	30.4 (in CDCl_3)	15	30.4 (in CDCl_3)
	17	26.4 (in CDCl_3)	18	26.4 (in CDCl_3)
	19	11.8 (in CDCl_3)	20	11.8 (in CDCl_3)
	21	10.9 (in DMSO-d_6)	22	11.2 (in DMSO-d_6)
	14·F⁻	7.0 (in CDCl_3)	15·F⁻	7.0 (in CDCl_3)
	17·F⁻	4.0 (in CDCl_3)	18·F⁻	4.2 (in CDCl_3)

Für die Nitrobenzene, die eine B–N-Koordination (**19–22**) aufweisen, wird ein ^{11}B -Signal bei $\delta = 11\text{--}12$ ppm gefunden. Die Wechselwirkung zwischen einem neutralen Stickstoff-Atom und einem Bor-Atom fällt jedoch deutlich schwächer aus als die Wechselwirkung von F^- mit dem Bor-Atom in Boronsäureestern ($\delta = 4\text{--}7$ ppm). Die ^{11}B -Resonanz der NMEA-Ester **19** und **20** ($\delta = 11.8$ ppm) wird im Vergleich zu den MIDA-Estern **21** und **22** ($\delta \approx 11.0$ ppm) entsprechend der schwächeren B–N-Wechselwirkung bei tieferem Feld gefunden. Von 1,2- und 1,3-Diolen abgeleitete cyclische Boronsäureester mit trivalentem Bor-Atom zeigen ebenfalls charakteristische Unterschiede in der Lage des ^{11}B -Signals.^[97] Für die in dieser Arbeit untersuchten Pinakolester wird dieses Signal im Allgemeinen bei $\delta = 30\text{--}33$ ppm beobachtet. Vergleichbare Neopentylglykolester zeigen dieses Signal zu $\delta = 26\text{--}29$ ppm deutlich hochfeldverschoben. Bei den B–F-Addukten werden in Abhängigkeit vom gewählten Ester ebenfalls Unterschiede in der Lage der ^{11}B -Signale gefunden. Diese können jeweils auf

unterschiedliche O–B–O-Winkel (Bpin: 116° , Bnpg: 125° , BpinF⁻: 106° , BnpgF⁻: 114° ; berechnet auf B3LYP/TZVP Niveau) zurückgeführt werden. Für Neopentylglykolspezies (allgemein: sechsgliedrige Ester) ist der Bindungswinkel $\angle(\text{O–B–O})$ um ca. 10° größer als für Pinakolspezies (allgemein: fünfgliedrige Ester). Die *meta*- und *para*-Isomere in Tabelle 2 zeigen praktisch keine Unterschiede in der Lage der ¹¹B-Signale.

3.2.3 UV/vis-Spektroskopie an borsubstituierten Nitrobenzenen

Die UV/vis-Absorptionsspektroskopie ist für die Beobachtung der Wechselwirkung zwischen LEWIS-Basen mit borsubstituierten Nitrobenzenen und anderen chromophoren Arylboronsäureestern das Werkzeug der Wahl, solange zwischen dem freien Bor-Chromophor und dem gebildeten Bor-LEWIS-Base-Addukt ausreichende Unterschiede im UV/vis-Absorptionsverhalten bestehen. Als einfacher Vertreter von chromophoren Arylboronsäureestern besitzt das Nitrobenzen **14** in DCM ein UV/vis-Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$. Die Zugabe von TBAF bewirkt die Verringerung der Intensität dieser Bande sowie gleichzeitig das Anwachsen einer neuen Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}$, welche dem gebildeten Bor-Fluorid-Addukt **14**·F⁻ zugeordnet werden kann. Mit dem Erreichen der 1:1-Stöchiometrie zwischen Bor-Chromophor und TBAF ist die ursprüngliche Absorptionsbande nicht mehr zu beobachten. Die Verschiebung der UV/vis-Absorptionsbande um $\Delta\lambda_{\text{max}} = 36 \text{ nm}$ ($|\Delta\tilde{\nu}_{\text{max}}| = 4450 \text{ cm}^{-1}$) zu kleineren Absorptionsenergien ist auf den Übergang eines pull- π -Elektronensystems zu einem push-pull- π -Elektronensystem zurückzuführen. Hierbei wird deutlich, dass die BpinF⁻-Gruppe als B–F-Addukt einen bedeutenden elektronendonierenden Charakter ausübt. Den typischen Verlauf einer inkrementellen Zugabe von TBAF zu **14** in DCM zeigt Abbildung 4.

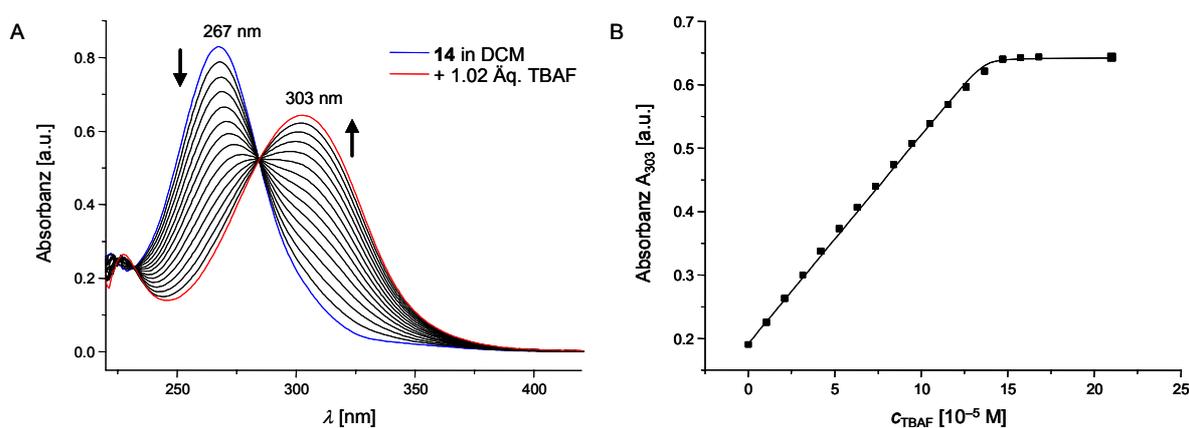


Abbildung 4. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **14** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der Absorbanz bei $\lambda = 303 \text{ nm}$ (B).

Hierbei durchlaufen alle UV/vis-Absorptionsgeraden einen isosbestischen Punkt, so dass unter den gewählten Bedingungen weitere mögliche von Schema 23 abweichende Gleich-

gewichte oder Nebenreaktionen, z. B. Teilhydrolyse des Esterfragmentes und die Bildung von Aryltrifluorboratsalzen, keine Bedeutung erlangen. Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist die Wasserfreiheit der Lösungsmittel, in denen die Bildung der Bor-Fluorid-Addukte erfolgt. Die Datenpunkte der Titrationskurve in Abb. 4B können nach Gleichung 6 zur Bestimmung der Fluoridbindungskonstante K genutzt werden. Für das Nitrobenzen **14** wurde ein für Arylboronate relativ hoher Wert von $K = 1.5(\pm 0.5) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ ermittelt.

In chromophoren Arylboronsäureestern ist die Lage des UV/vis-Absorptionsmaximums λ_{max} von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Diese Zusammenhänge sollen beispielhaft an strukturell verschiedenartigen Verbindungen auf Basis von Nitrobenzenen aufgezeigt werden. In Tabelle 3 sind die in DCM ermittelten λ_{max} -Werte für verschiedene Nitrobenzenboronsäureester und die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte gegenübergestellt.

Tabelle 3. UV/vis-Absorptionsmaxima der Nitrobenzene **14–23** und deren B–F-Komplexe in DCM.

Verb.	λ_{max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [10^3 cm^{-1}])	Verb.	λ_{max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [10^3 cm^{-1}])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\text{max}} $ [10^3 cm^{-1}]
14	267 (37.45)	14·F⁻	303 (33.00)	4.45
15	264 (37.88)	15·F⁻	283 (35.34)	2.54
16	310 (32.26)	16·F⁻	340 (29.41)	2.85
17	270 (37.04)	17·F⁻	295 (33.90)	3.14
18	265 (37.74)	18·F⁻	281 (35.59)	2.15
19	279 (35.84)	19·F⁻	292 (34.25)	1.60
20	271 (36.90)	20·F⁻	279 (35.84)	1.06
21	265 (37.74)	-	-	-
22	262 (38.17)	-	-	-
23	264 (37.88)	23·F⁻	286 (34.97)	2.91
		23·2F⁻	300 (33.33)	4.54

In Nitrobenzenen ist die Lage von λ_{max} im besonderen Ausmaß vom CT-Charakter und damit von der Fähigkeit eines Substituenten zur Abgabe von Elektronendichte in das chromophore System abhängig. In diesem Zusammenhang hat der Hybridisierungszustand des Bor-Atoms, die Stärke der LEWIS-Wechselwirkung, die Art der koordinierenden LEWIS-Base, das Substitutionsmuster und in geringem Umfang entsprechend der Ringgröße des cyclischen Esters auch der O–B–O Bindungswinkel einen Einfluss auf das UV/vis-Absorptionsverhalten von borsubstituierten Nitrobenzenen. Beim Wechsel der Hybridisierung des Bor-Atoms von sp^2 zu sp^3 wird für die Bor-Fluorid-Addukte und die NMEA-Ester eine bathochrome Verschiebung von λ_{max} gefunden. Dieses Verhalten wird an ausgewählten Verbindungen in Abb. 5 verdeutlicht. Alle Bor-Fluorid-Addukte wirken hierbei stärker elektronendonierend als die NMEA-Ester und weisen ein λ_{max} bei höheren Wellenlängen auf. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Wechselwirkung zwischen Bor und F^- stärker als die B–N-Wechselwirkung eingestuft werden kann, was durch ^{11}B -spektroskopische Daten bestätigt wird. Die NMEA-

Ester **19** und **20** bilden bei Zugabe von TBAF unter Verlust der B–N-Bindung ebenfalls die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte, wobei eine weitere bathochrome Verschiebung von λ_{\max} auftritt. An den MIDA-Estern wurden bisher keine B–F-Addukte beobachtet.

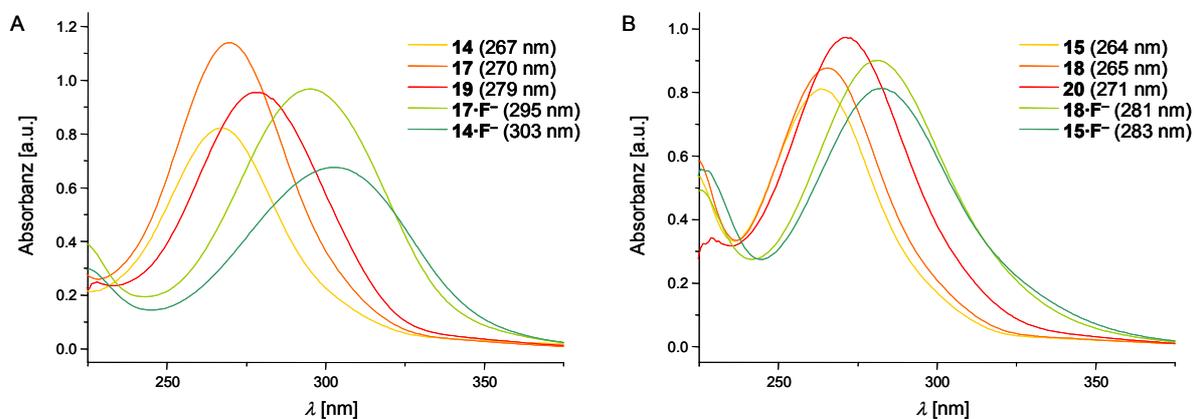


Abbildung 5. UV/vis-Absorptionsspektren von *para*- (A) und *meta*- (B) borsubstituierten Nitrobenzenen in DCM.

Obwohl die MIDA-Ester **21** und **22** eine stärkere B–N-Wechselwirkung aufweisen als die NMEA-Ester, sind die zugehörigen λ_{\max} -Werte gegenüber **14** nicht wie erwartet bathochrom sondern sogar um 2 nm hypsochrom verschoben. Die gering ausgeprägte Elektronendonorfähigkeit der Bmida-Gruppe wird im Abschnitt 3.4.5.1 näher diskutiert.

Zur Koordination an Boronsäureester sind auch Cyanidionen befähigt. Bei CN^- handelt es sich um eine weiche LEWIS-Base, so dass die Wechselwirkung mit den harten Borzentren deutlich schwächer ausfällt. Es wurde gefunden, dass die gebildeten Bor-Cyanid-Addukte weniger stark elektronendonierend wirken als Bor-Fluorid-Addukte, dementsprechend absorbieren die B–CN-Addukte bei kleineren λ_{\max} -Werten als die B–F-Addukte. (**14**: 265 nm, **14**· CN^- : 293 nm, **14**· F^- : 301 nm, jeweils in CH_3CN).

Weiterhin wurde gefunden, dass die Ringgröße des cyclischen Esters einen geringen Einfluss auf λ_{\max} ausübt. Die sechsgliedrigen Neopentylglykolester sind gegenüber den fünfgliedrigen Pinakolestern um bis zu 3 nm zu größeren Wellenlängen verschoben. Bei den entsprechenden Bor-Fluorid-Addukten ist eine umgekehrte Abfolge zu beobachten. Dementsprechend fällt das Ausmaß der Verschiebung von λ_{\max} bei der Bildung der B–F-Addukte für die Pinakolester größer aus als für die Neopentylglykolester. Dieses Verhalten ist vermutlich auf strukturelle Faktoren wie unterschiedliche O–B–O-Bindungswinkel zurückzuführen. In dieser Arbeit werden für andere chromophore Systeme vergleichbare Einflüsse der Ringgröße auf λ_{\max} beobachtet.

Das Substitutionsmuster der Nitrobenzene besitzt einen besonderen Einfluss auf das UV/vis-Absorptionsverhalten. Es wird gefunden, dass die Bildung tetravalenter Borsubstituenten nicht nur in *para*-Position, sondern auch in *meta*-Position zu einer bathochromen Verschiebung von λ_{\max} führt. In allen Fällen weisen die *para*-Isomere (Abb. 5A) ein größeres

λ_{\max} auf als die vergleichbaren *meta*-Isomere (Abb. 5B). Die *meta*-Nitrobenzene verfügen wie die *para*-Isomere über eine charakteristische UV/vis-Absorptionsbande. Diese Beobachtung ist überraschend, da das elektronische Anregungsverhalten von D- π -A-Benzenen zwischen *meta*- und *para*-Isomeren üblicherweise deutliche Unterschiede aufweist.^[99]

Gegenwart einer zusätzlichen 4-Methoxygruppe:

Substituenten, die in *para*-Position stark elektronendonierend wirken, z. B. Methoxy- oder Dimethylaminogruppen, zeigen in *meta*-Position üblicherweise elektronenziehende oder stark abgeschwächte elektronendonierende Eigenschaften (OMe: $\sigma_p = -0.27$; $\sigma_m = 0.12$; NMe₂: $\sigma_p = -0.83$; $\sigma_m = -0.16$).^[55] An den Gruppen BpinF⁻, BnpgF⁻ und Bnmea konnte gezeigt werden, dass tetraedrische Bor-LEWIS-Base-Addukte sowohl in *para*- als auch in *meta*-Position relativ zu einem Elektronenakzeptor elektronendonierende Eigenschaften aufweisen. Somit bleibt bei Chromophoren, die eine Borfunktion in *meta*-Position tragen, in *para*-Stellung Platz für einen zusätzlichen Elektronendonator. Hierfür eignet sich die OMe-Funktion ideal, da diese Gruppe eine hohe Elektronendonatorwirkung sowie in Kombination mit einer benachbarten Borfunktionalität eine vernachlässigbare sterische Beanspruchung aufweist. Die Verwendung der stärker elektronendonierenden aber auch sterisch anspruchsvolleren NMe₂-Gruppe erscheint ungünstig, da die störungsfreie Anordnung neben einer Bpin-Gruppe nicht mehr gewährleistet ist.

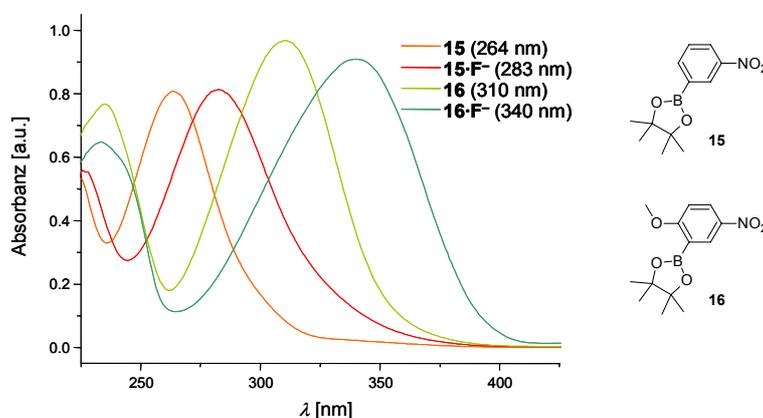
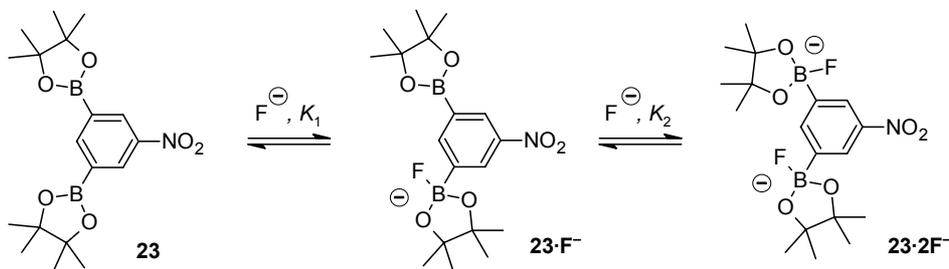


Abbildung 6. UV/vis-Absorptionsspektren von *meta*-borsubstituierten Nitrobenzenen in DCM ohne (**15**, **15·F⁻**) und mit (**16**, **16·F⁻**) zusätzlicher Methoxygruppe in *para*-Position.

Beim Vergleich der Nitrobenzene **15** und **16** wird durch die elektronendonierende Wirkung der 4-Methoxygruppe eine Verschiebung von λ_{\max} um 46 nm ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 5620 \text{ cm}^{-1}$) zu größeren Wellenlängen gefunden (Abb. 6). Weiterhin wird bei der Bildung des Bor-Fluorid-Adduktes **16·F⁻** ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 2850 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu **15·F⁻** ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 2540 \text{ cm}^{-1}$) eine ausgeprägtere Verschiebung der UV/vis-Absorption zu größeren Wellenlängen beobachtet.

Nitrobenzene mit zwei LEWIS-aciden Zentren:

Das Nitrobenzen **23** besitzt zwei LEWIS-acide Borzentren, die sich relativ zur Nitrogruppe in *meta*-Position befinden. Bei der Zugabe von TBAF zu **23** in DCM können die in Schema 24 gezeigten Gleichgewichte beobachtet werden.



Schema 24. Stufenweise Anlagerung von zwei Fluoridionen an Nitrobenzen **23** in DCM.

Die Anlagerung eines ersten Fluoridions an eine Bpin-Gruppe in **23** erfolgt bereitwillig bei Zugabe von einem Äquivalent TBAF. Hierbei zeigt **23·F⁻** ein vergleichbares λ_{max} wie **15·F⁻**. Die Anlagerung eines weiteren F^- an **23·F⁻** wird drastisch erschwert. Erst bei Zugabe von fünf Äquivalenten TBAF wird die vollständige Bildung des zweifachen B–F-Adduktes **23·2F⁻** UV/vis-spektroskopisch beobachtet. Daraus wird abgeschätzt, dass K_1 wesentlich größer ist als K_2 , wobei die Ursache hierfür in der elektrostatischen Abstoßung zwischen **23·F⁻** und Fluoridionen liegt. Die λ_{max} -Werte von **23·2F⁻** und **14·F⁻** unterscheiden sich nur wenig voneinander. Es kann daher abgeleitet werden, dass beide *meta*-BpinF⁻-Gruppen zusammen einen vergleichbaren Elektronendruck ausüben wie eine einzelne BpinF⁻-Gruppe in *para*-Position.

3.2.4 Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Berechnungen erlauben einen Einblick in die geometrischen und elektronischen Strukturen von chromophoren Arylboronsäureestern und den dazu korrespondierenden Bor-Fluorid-Addukten und können so zu einem tieferen Verständnis der Phänomene beitragen, die im Zusammenhang mit der Bildung dieser Addukte beobachtet werden können.

Veränderungen in Geometrie und Elektronendichteverteilung:

Mit der Bildung von Bor-Fluorid-Addukten aus chromophoren Arylboronsäureestern wird sowohl die Molekülgeometrie als auch die molekulare Elektronendichteverteilung verändert. Die durch Fluoridionen induzierte Elektronendichteverchiebung kann durch die Differenz der elektronischen Population zwischen Bor-Fluorid-Addukt und unkoordinierten Arylboronsäureester veranschaulicht werden. In dieser Arbeit wurden für drei- und vierfach koordinierte Borspezies natürliche Ladungen im Zuge einer NBO-Populationsanalyse auf DFT-Niveau

berechnet.^[100] Ein Überblick über die Änderungen in der molekularen Elektronendichteverteilung, die bei der Komplexbildung von ausgewählten Benzenboronsäureestern (**13**–**16**) mit Fluoridionen auftreten, ist in Abb. 7 gegeben.

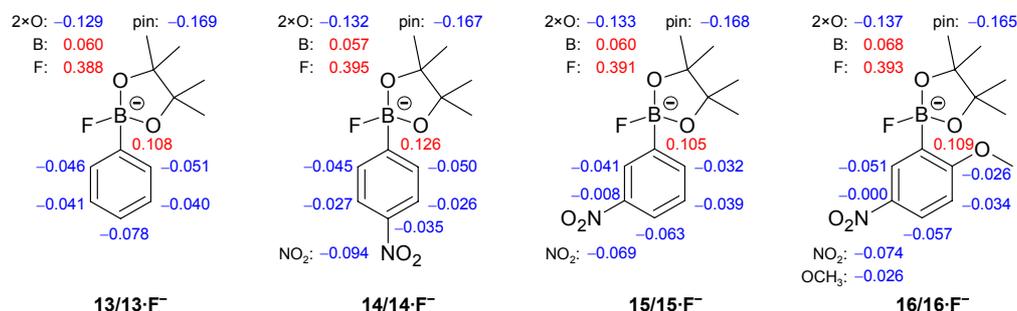


Abbildung 7. Berechnete NBO-Ladungsdifferenzen Δq [e] zwischen **13**–**16** und **13·F⁻**–**16·F⁻** ($\Delta q = q(\text{B-F-Addukt}) - q(\text{Boronsäureester})$). Die Δq -Werte der CH-Gruppen sind in einer Zahl zusammengefasst.

Die Koordination eines Fluoridions an die Arylboronsäurepinakolester **13**–**16** bewirkt im gesamten Molekül eine drastische Reorientierung der Elektronendichte. Mit der Bildung des LEWIS-Adduktes doniert das ehemalige Fluoridion in allen vier Beispielen ca. 0.4 Elementarladungen an die Borverbindung. Obwohl das tetraedrisch koordinierte Bor-Atom formal einfach negativ geladen ist, wird die durch das Fluoridion zugeführte negative Ladung in allen Beispielen nicht am Bor-Atom lokalisiert vorgefunden, sondern vielmehr über das gesamte Molekül verteilt. Das Ladungsdefizit am Bor-Atom ist im Vergleich zur unkoordinierten Spezies durch den überaus starken $-I$ -Effekt des Fluor-Atoms noch zusätzlich vergrößert. Am sp^3 -hybridisierten Bor-Atom ist der Ausgleich des Elektronenmangels durch π -Donierung der benachbarten Sauerstoff-Atome nicht mehr gewährleistet, so dass die Koordination von LEWIS-Basen allgemein eine erhöhte Elektronendichte an beiden benachbarten Sauerstoff-Atomen bewirkt. Durch den verringerten π -Anteil in der B–O-Bindung vergrößert sich damit auch der Bindungsabstand um ca. 0.1 Å. Auch im Pinakolgerüst wird ein Zuwachs an Elektronendichte beobachtet. Einerseits ist dies durch den geringeren Elektronenzug ($-I$ -Effekt) der Sauerstoff-Atome im B–F-Addukt begründet, zum anderen tragen Alkylgruppen durch ihre Polarisierbarkeit zur Stabilisierung von sowohl negativer wie auch positiver Ladung bei.^[101]

Die Ladungsreorientierungen, die für die bathochrome Verschiebung der UV/vis-Absorptionsmaxima bedeutend sind, finden jedoch am Chromophor selbst statt. Hier führt die Bildung des Bor-Fluorid-Adduktes zu einer vergrößerten Elektronendichte im Phenylring. Zum Einen wird ein Teil der negativen Ladung des Fluoridions an den Phenylring abgegeben, andererseits induziert die Bildung des tetraedrischen Borsubstituenten eine Polarisierung des Phenylringes, wobei das direkt am Bor-Atom gebundene Kohlenstoff-Atom eine deutliche Positivierung erfährt. Weiterhin vergrößert sich der B–C-Bindungsabstand um ca. 0.08 Å, da

im Bor-Fluorid-Addukt die Resonanzwechselwirkung zwischen dem Phenylring und dem vierfach koordinierten Bor-Atom unterbunden ist. Die Bildung von $\mathbf{13}\cdot\mathbf{F}^-$ aus $\mathbf{13}$ führt zwar ebenfalls zu einer erhöhten Elektronendichte im Phenylring, die Abwesenheit einer elektronenziehenden Gruppe verhindert jedoch eine weitere Ladungsdelokalisation. Es ist besonders auffallend, dass in $\mathbf{13}\cdot\mathbf{F}^-$ der größte Zuwachs an Elektronendichte in *ortho*- und *para*-Position zu verzeichnen ist. In $\mathbf{14}\cdot\mathbf{F}^-$ kann Ladung, die an den Phenylring übertragen oder im Chromophor verschoben wird, durch die Nitrogruppe in *para*-Position ($-M$ -Effekt und $-I$ -Effekt) unter Ausbildung eines push-pull- π -Elektronensystems effektiv stabilisiert werden. Bei der Bildung des *meta*-Isomers $\mathbf{15}\cdot\mathbf{F}^-$ wird ebenfalls eine Ladungsreorientierung beobachtet, die im Vergleich zu $\mathbf{14}\cdot\mathbf{F}^-$ jedoch weniger stark ausgeprägt ist. Aufgrund der 1,3-Substitution ist keine direkte Konjugation zwischen der NO_2 -Gruppe und den Zentren mit dem größten Zuwachs an Elektronendichte möglich. Die Unterschiede in der Ladungverschiebung und das verschiedenartige Ausmaß der beobachteten UV/vis-Shifts ($\Delta\tilde{\nu}(\mathbf{14}\cdot\mathbf{F}^-) > \Delta\tilde{\nu}(\mathbf{15}\cdot\mathbf{F}^-)$) bei der Bildung der isomeren Bor-Fluorid-Addukte $\mathbf{14}\cdot\mathbf{F}^-$ und $\mathbf{15}\cdot\mathbf{F}^-$ stehen miteinander im Einklang. Befindet sich die tetraedrische Borfunktionalität wie am *meta*-borsubstituierten *p*-Nitroanisol $\mathbf{16}\cdot\mathbf{F}^-$ an einem bereits bestehenden push-pull- π -Elektronensystem, so wird bei der Komplexierung mit F^- eine Ladungsverteilung beobachtet, die mit dem methoxyfreien Analogon $\mathbf{15}\cdot\mathbf{F}^-$ vergleichbar ist. Durch die zur Borfunktion direkt benachbarte Methoxygruppe werden sowohl die molekulare Ladungsverteilung als auch die elektronendonierende Wirkung des Bor-Fluorid-Adduktes nicht beeinträchtigt.

Elektronisches Anregungsverhalten:

Für alle *para*- und *meta*-substituierten Nitrobenzenboronsäureester wie auch für die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte wurde jeweils eine langwellige symmetrische UV/vis-Absorptionsbande beobachtet. Für *para*-substituierte D- π -A-Nitrobenzene ist dieses Verhalten typisch. Für *meta*-substituierte D- π -A-Nitrobenzene werden in der Literatur elektronische Anregungen mit entsprechenden UV/vis-Absorptionsspektren beschrieben, die im Vergleich zu den *para*-Isomeren deutliche Unterschiede aufweisen.^[99]

Die Berechnung des elektronischen Anregungsverhaltens mit zeitabhängigen DFT-Methoden (TD-DFT) ist heutzutage ein Standardverfahren zur Interpretation optischer Spektren. Obwohl sich diese Verfahren zur Beschreibung vieler Systeme als sehr zuverlässig erwiesen haben, scheitern TD-DFT-Methoden jedoch typischerweise an der korrekten Beschreibung von elektronischen Anregungen mit Charge-Transfer (CT) Charakter.^[102] Um in diesen Fällen dennoch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, können *ab-initio* Methoden angewendet werden, die jedoch einen deutlich höheren Rechenaufwand erfordern. Mit neueren Entwicklungen der CC2-Methode^[103] sind derartige Berechnungen auch für größere Systeme in einer vertretbaren Rechenzeit möglich. Die Berechnung von vertikalen Anregungsenergien

erfolgte beispielhaft für die *para*-substituierten Spezies **14** und **14·F⁻** sowie die *meta*-substituierten Spezies **15** und **15·F⁻** mit Hilfe der RI-CC2-Methode.^[104] Eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse erfolgt in Tabelle 4.

Tabelle 4. Berechnete RI-CC2-Übergangsenergien ΔE [eV], Elektronenanregungen und Oszillatorstärken f für die Zustände S mit der jeweils größten Beteiligung im Wellenlängenbereich > 190 nm (< 6.5 eV).

S	Anregung	Anteil [%]	ΔE [eV]	f	S	Anregung	Anteil [%]	ΔE [eV]	f
4-Bpin-C ₆ H ₄ -NO ₂ (14)					3-Bpin-C ₆ H ₄ -NO ₂ (15)				
3	HOMO→LUMO	70.6	4.903	0.0129	3	HOMO→LUMO	57.3	4.979	0.0078
	HOMO-1→LUMO+1	24.7				HOMO-1→LUMO+1	34.1		
4	HOMO-1→LUMO	92.9	5.652	0.5232	4	HOMO-1→LUMO	87.9	5.847	0.1614
5	HOMO-2→LUMO	76.0	6.350	0.0190	5	HOMO-1→LUMO+1	40.0	6.451	0.2525
	HOMO-2→LUMO+2	10.2				HOMO→LUMO	24.9		
4-BpinF ⁻ -C ₆ H ₄ -NO ₂ (14·F⁻)					3-BpinF ⁻ -C ₆ H ₄ -NO ₂ (15·F⁻)				
2	HOMO-3→LUMO	48.9	4.572	0.1838	3	HOMO→LUMO	50.4	4.699	0.0165
	HOMO→LUMO	42.4				HOMO-11→LUMO	19.5		
4	HOMO-1→LUMO	38.0	4.781	0.0471	6	HOMO-1→LUMO	68.6	5.223	0.2007
	HOMO-2→LUMO	31.6				HOMO-2→LUMO	9.2		
	HOMO→LUMO	11.6				HOMO→LUMO	8.2		
5	HOMO-1→LUMO	38.0	4.884	0.0878					
	HOMO→LUMO	17.0			HOMO-2→LUMO	14.9			
6	HOMO-2→LUMO	36.6	4.979	0.0817					
	HOMO-3→LUMO	23.9							
	HOMO→LUMO	21.5							
4-OMe-C ₆ H ₄ -NO ₂ (<i>p</i> -NA)					3-OMe-C ₆ H ₄ -NO ₂ (<i>m</i> -NA)				
3	HOMO→LUMO+1	59.9	5.022	0.0123	2	HOMO→LUMO	80.2	4.586	0.0553
	HOMO-1→LUMO	32.0							
4	HOMO→LUMO	92.3	5.104	0.3996	4	HOMO-1→LUMO	55.4	5.626	0.0778
					HOMO→LUMO+1	28.4			
					5	HOMO→LUMO+1	40.2	6.351	0.3645
					HOMO-1→LUMO	32.7			

Für die Nitrobenzene **14** und **15** werden erwartungsgemäß π - π^* Anregungen als Ursache der langwelligen UV/vis-Absorptionsbande gefunden. In **14** leistet ein HOMO-1→LUMO Übergang den größten Beitrag. Für **15** wird ebenfalls ein HOMO-1→LUMO Übergang gefunden, daneben besitzt ein komplexer Übergang bei geringfügig größeren Energien Bedeutung. Bei **14·F⁻** liegt ein komplexes Zusammenspiel aus mindestens vier Übergängen als Ursache der langwelligen Absorptionsbande zugrunde. Diese elektronischen Übergänge liegen energetisch dicht beieinander, so dass sich diese Absorptionslinien im experimentellen UV/vis-Absorptionsspektrum gemäß dem Superpositionsprinzip zu einer Bande überlagern. Für das *meta*-Isomer **15·F⁻** liefert hingegen nur der Übergang S6 den größten Beitrag. Zum Vergleich zu den Nitrobenzenen **14** und **15** sowie den B-F-Addukten **14·F⁻** und **15·F⁻** wurde das Anregungsverhalten von *para*- und *meta*-Nitroanisol (*p*-NA, *m*-NA) ebenfalls mit der RI-CC2-Methode untersucht. Dabei bestätigt sich für *p*-NA das typische HOMO-LUMO

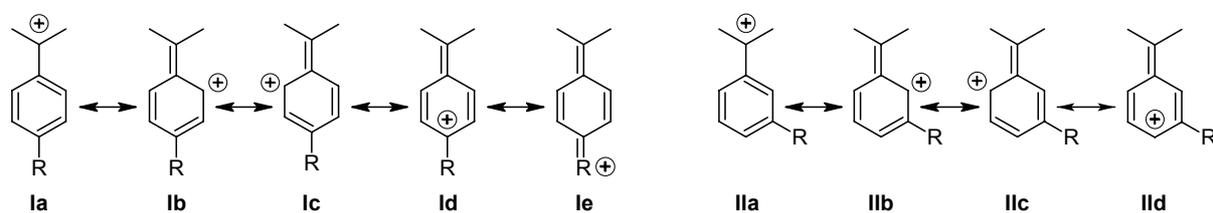
Anregungsverhalten *para*-substituierter D- π -A-Nitrobenzene. Für *m*-NA werden elektronische Übergänge gefunden, die für *meta*-substituierte Nitrobenzene typisch sind.^[99]

Für die B-F-Addukte **14**·F⁻ und **15**·F⁻ werden jeweils kleinere Anregungsenergien als für die entsprechenden freien Nitrobenzenboronate ermittelt. Die durch Fluoridionen induzierte Verschiebung der UV/vis-Absorption zu größeren Wellenlängen kann für **14** und **15** quantenchemisch bestätigt werden. Die mit der RI-CC2 Methode erhaltenen Ergebnisse machen zudem deutlich, dass die *meta*-Isomere **15** und **15**·F⁻ im Vergleich zu den jeweiligen *para*-Spezies **14** und **14**·F⁻ kleinere λ_{\max} Werte aufweisen.

3.2.5 Quantifizierung der Elektronendonorstärke borbasierter Substituenten

Eine besondere Zielstellung dieser Arbeit ist die Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von borbasierten Substituenten in Abhängigkeit von der Umgebung des Bor-Atoms. Dazu zählen in erster Linie der Hybridisierungszustand des Bor-Atoms sowie die Art der direkt am Bor gebundenen Atome.

In Analogie zur Definition der σ^+ -Skala nach BROWN^[91] wurde in dieser Arbeit die Verteilung der Elektronendichte in substituierten α -Cumylkationen untersucht, um Rückschlüsse auf das Elektronendonormögen eines beliebigen Substituenten ziehen zu können. Die Delokalisation der positiven Ladung innerhalb des Cumylsystems führt zu einer energetischen Stabilisierung des Kations, wie es auch für andere Benzylkationen typisch ist. Diese Ladungsverteilung wird insbesondere durch elektronendonierende Substituenten begünstigt, wobei die Beteiligung von induktiven +I-, mesomeren +M- sowie Hyperkonjugationseffekten eine entscheidende Bedeutung besitzt.^[93,105-107] Eine ausgeprägte Delokalisation der positiven Ladung erfolgt, wenn sich elektronendonierende Substituenten in Konjugation zum positiven Zentrum befinden (Grenzstrukturen **Ia–e** in Schema 25). Befinden sich derartige Substituenten in *meta*-Position, so erfolgt die Delokalisation deutlich weniger ausgeprägt (Grenzstrukturen **IIa–d** in Schema 25).



Schema 25. Mögliche Grenzstrukturen für *para*- (**Ia–Id**) und *meta*- (**IIa–IId**) substituierte α -Cumylkationen.

Das Vermögen, die positive Ladung eines substituierten Cumylkations durch weitere Delokalisation zu stabilisieren, kann als ein Maß der Elektronendonorstärke des jeweiligen Substituenten betrachtet werden. Die Ladungsverteilung in α -Cumylkationen, insbesondere die Ladung des Kohlenstoff-Atoms in der exocyclischen α -Position, ist experimentell nicht

direkt zugänglich. Ein Einblick in elektronische Strukturen ist jedoch durch quantenchemische Berechnungen möglich. Die gesuchten Ladungen können im Zuge einer natürlichen Populationsanalyse (NBO-Ladungsanalyse) erhalten werden.^[100] Neben der theoretischen Beschreibung der Elektronendonorstärke wurde auch nach einer Möglichkeit gesucht, die Elektronendonorfähigkeit von verschiedenartigen Substituenten experimentell zu bestimmen. Mit der UV/vis-Spektroskopie an substituierten Nitrobenzenen steht eine unabhängige Methode zur Ermittlung der Elektronendonorstärke in wenig polaren Medien zur Verfügung. Hiermit gelingt die Bewertung von borbasierten Substituenten, die mit anderen Methoden nicht oder nur schwierig zu untersuchen sind.

Nitrobenzene, die in *para*-Position einen Elektronendonor tragen, sind einfache Beispiele für push-pull- oder D- π -A-Chromophore.^[96] Die langwellige UV/vis-Absorption dieser Verbindungsklasse repräsentiert in vielen Fällen die energieärmste π - π^* -Anregung, die einem HOMO-LUMO-Übergang entspricht. Die energetische Lage des LUMO ist im Allgemeinen durch die Art des Akzeptorsubstituenten bestimmt. In der Reihe der *para*-substituierten Nitrobenzene verändert sich die energetische Lage des LUMO daher nur wenig. Weiterhin wird der Energieinhalt des HOMO durch die Natur des Donorsubstituenten beeinflusst. Je größer der elektronendonierende Charakter eines Substituenten ist, umso höher liegt die Energie des HOMO und umso geringer ist der energetische Abstand zwischen beiden Grenzorbitalen. Damit ist wiederum eine Verschiebung von λ_{\max} zu größeren Beträgen verbunden. Die Aufnahme von aussagekräftigen UV/vis-Absorptionsspektren kann dabei direkt in der Gasphase oder auf sehr einfache Weise in unpolaren Lösungsmitteln erfolgen.^[101,108-110]

Um zusätzliche, auf solvatochromen Effekten beruhende spektrale Verschiebungen von λ_{\max} zu vermeiden, ist die Messung der UV/vis-Absorptionsspektren in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan vorteilhaft. Spektroskopische Daten von Nitrobenzenderivaten mit stark polaren Substituenten, insbesondere von solchen mit geladenen Substituenten, die in Cyclohexan eine zu geringe Löslichkeit aufweisen, können z. B. auch in Dichlormethan erhalten werden. Lösungsmittel, die eine hohe HBA- und HBD-Fähigkeit aufweisen, sind jedoch weniger geeignet, da solvatochrome Effekte zunehmend an Einfluss gewinnen.^[109] Sowohl die Nitrogruppen in Nitrobenzenen als auch die kationischen Zentren in α -Cumylkationen stellen jeweils stark elektrophile Zentren dar, so dass bei diesen Systemen eine Abhängigkeit von molekularen Eigenschaften mit der elektrophilen Substituentenkonstante σ^+ besteht. In der Literatur wurde bereits mehrfach gezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen spektroskopischen Daten ($\tilde{\nu}_{\max}$) von elektronendonorsubstituierten *para*-Nitrobenzenen und der σ_p^+ -Konstante besteht.^[111,112]

Tabelle 5. UV/vis-Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}] von substituierten Nitrobenzenen R-C₆H₄-NO₂, gemessen in der Gasphase (Gas), Cyclohexan- (CH) oder Dichlormethan- (DCM) Lösung, berechnete exocyclische Ladungen q [e] und C_{phenyl}-C_α-Abstände d [Å] in substituierten Cumylkationen R-C₆H₄-CMe₂⁺ und abgeleitete σ^+ -Werte.

R	$\tilde{\nu}_{\max, \text{Gas}}^a$	$\tilde{\nu}_{\max, \text{CH}}$	$\tilde{\nu}_{\max, \text{DCM}}$	q	d	$\sigma^+{}^b$	σ_{NBO}^+	σ_{CH}^+	σ_{DCM}^+
H	41.82	39.68	38.17	0.4142	1.4122	0	0	-0.07	-0.12
4-F	40.80	38.76	37.59	0.3971	1.4075	-0.07	-0.26	-0.21	-0.20
4-Me	39.97	37.74	36.10	0.3896	1.4051	-0.31	-0.37	-0.37	-0.40
4-Et	-	37.59	35.97	0.3881	1.4046	-0.30	-0.39	-0.39	-0.42
4-OH	37.98	34.97	33.33	0.3606	1.3985	-0.92	-0.81	-0.80	-0.79
4-OMe	37.08	33.90	32.36	0.3482	1.3957	-0.78	-1.00	-0.96	-0.92
4-NHAc	-	33.33	31.85	0.3438	1.3957	-0.60	-1.06	-1.05	-0.99
4-NH ₂	34.27	31.06	28.57	0.3185	1.3897	-1.30	-1.45	-1.41	-1.44
4-NHMe	32.61	29.24	26.67	0.3057	1.3881	-1.81	-1.64	-1.69	-1.71
4-NMe ₂	31.43	28.17	25.45	0.2973	1.3865	-1.70	-1.77	-1.85	-1.87
4-NEt ₂	30.53	27.47	24.94	0.2869	1.3849	-2.07	-1.92	-1.96	-1.94
4-N(CH ₂) ₃	-	28.25	25.45	0.2879	1.3854	-	-1.91	-1.84	-1.87
4-N(CH ₂) ₄	-	27.55	24.94	0.2894	1.3856	-	-1.89	-1.95	-1.94
4-N(CH ₂) ₅	-	27.78	25.19	0.2834	1.3844	-	-1.98	-1.91	-1.91
4-Bpin	-	38.46	37.45	0.3971	1.4078	-	-0.26	-0.26	-0.22
3-Bpin	-	39.06	37.88	0.4037	1.4085	-	-0.16	-0.16	-0.16
3-Bpin-4-OMe	-	33.67	32.26	0.3402	1.3939	-	-1.12	-1.00	-0.93
4-Bnpg	-	38.17	37.04	0.3934	1.4068	-	-0.31	-0.30	-0.27
3-Bnpg	-	38.76	37.74	0.4015	1.4076	-	-0.19	-0.21	-0.18
4-Bnmea	-	^c	35.84	0.3778	1.4022	-	-0.55	-	-0.44
3-Bnmea	-	^c	36.90	0.3909	1.4048	-	-0.35	-	-0.29
4-Bmida	-	^c	37.73	0.4003	1.4080	-	-0.21	-	-0.18
3-Bmida	-	^c	38.17	0.4111	1.4103	-	-0.05	-	-0.12
4-BpinFNa	-	^c	33.00	0.3553	1.3973	-	-0.89	-	-0.83
3-BpinFNa	-	^c	35.34	0.3881	1.4032	-	-0.39	-	-0.51
3-BpinFNa-4-OMe	-	^c	29.41	0.3047	1.3880	-	-1.65	-	-1.33
4-BpinF ^{-e}	-	^c	33.00	0.2800	1.3839	-	-2.03	-	-0.83
3-BpinF ^{-e}	-	^c	35.34	0.3329	1.3919	-	-1.23	-	-0.51
3-BpinF ^{-e} -4-OMe ^e	-	^c	29.41	0.2757	1.3827	-	-2.09	-	-1.33
4-BnpgF ^{-e}	-	^c	33.90	0.2850	1.3845	-	-1.95	-	-0.71
3-BnpgF ^{-e}	-	^c	33.59	0.3347	1.3916	-	-1.20	-	-0.47
4-BpinCN ^{-e}	-	^c	-	0.2930	1.3858	-	-1.83	-	-
4-ONa	-	^c	23.15	0.2654	1.3805	-2.30	-2.25	-	-2.19
4-O ^{-e}	-	^c	23.15	0.1583	1.3682	-4.27 ^d	-3.87	-	-2.19

^a Literaturwerte^[113]. ^b Literaturwerte^[55]. ^c nicht löslich in Cyclohexan. ^d Literaturwert^[95a]. ^e Im UV/vis-Absorptionsexperiment TBA⁺ als Gegenion; die Berechnung des Cumylkations erfolgte ohne Gegenkation.

Um die elektronischen Eigenschaften von borbasierten Substituenten klassifizieren zu können, wurden theoretische und experimentelle Untersuchungen zudem für eine Reihe von Substituenten mit bekannter Elektronendonorstärke durchgeführt. Diese Auswahl beinhaltet

Substituenten, die sowohl über HBD- (OH , NH_2 , NHAc) als auch HBA-Eigenschaften (NH_2 , NHMe , NMe_2) verfügen. Die elektronischen Eigenschaften dieser Substituenten können in protischen Lösungsmitteln durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen teilweise sehr stark beeinflusst werden. Diese als störend eingestufte Wechselwirkung tritt in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln nicht auf. In Tabelle 5 sind die in Cyclohexan und DCM gemessenen langwelligen UV/vis-Absorptionsmaxima von substituierten Nitrobenzenen, Gasphasenabsorptionswerte aus der Literatur^[113] sowie ausgewählte elektronische und geometrische Parameter (berechnete NBO-Ladungen in der α -Position und $\text{C}_{\text{Phenyl}}-\text{C}_{\alpha}$ -Abstände) in analog substituierten α -Cumylkationen zusammengefasst. Die gemessenen UV/vis-Absorptionsmaxima in Cyclohexan ($\tilde{\nu}_{\text{max,CH}}$) stimmen mit Literaturwerten überein.^[114] Das 4-Nitrophenolat-Ion wurde in DCM durch Zugabe von TBAF zu 4-Nitrophenol erzeugt und es werden UV/vis-Absorptionswerte gefunden, die mit Literaturwerten vergleichbar sind.^[115] Die NBO-Populationsanalyse zeigt, dass die Ladung q am α -C-Atom des Cumylkations vorrangig von der elektronischen Population des p_z -Orbitals abhängig ist. Dieser Zusammenhang ist für ausgewählte Substituenten in Abb. 8 gezeigt. Mit der Zunahme des elektronendonierenden Charakters des Substituenten R steigt auch die elektronische Besetzung des p_z -Orbitals, welches sich in einem verringerten Betrag der positiven Ladung des α -C-Atoms widerspiegelt. Die Besetzung der kernnahen Orbitale und der am σ -Bindungsgerüst beteiligten Orbitale bleibt vom Substituenten R weitgehend unbeeinflusst.

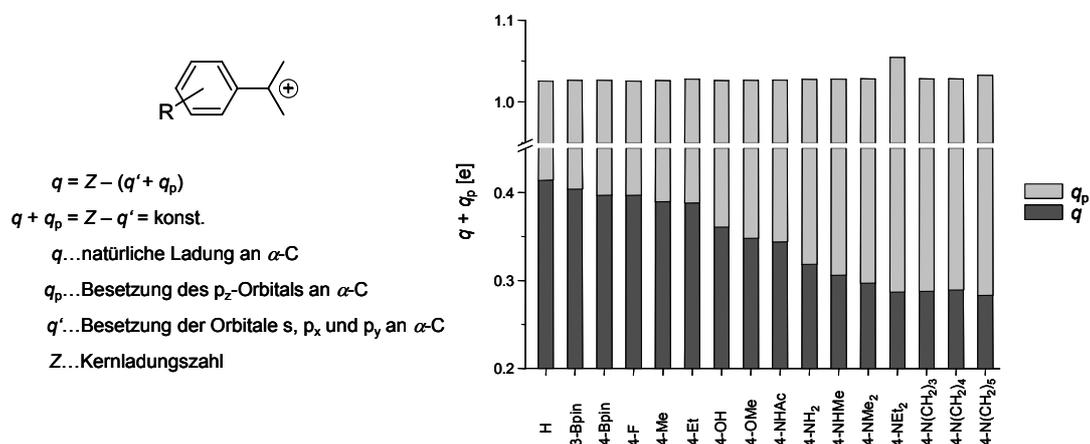


Abbildung 8. Zusammenhang zwischen der exocyclischen Ladung q und der Besetzung des p_z -Orbitals q_p in der α -Position am Cumylkation für verschiedene elektronendonierende Substituenten R. In Abhängigkeit vom Substituenten R ändert sich vorrangig die elektronische Besetzung des p_z -Orbitals, so dass $(q + q_p)$ annähernd konstant bleibt. Für R = 4- NEt_2 und 4- $\text{N}(\text{CH}_2)_5$ ist abweichend ein geringer Anteil von q' in q_p enthalten.

Zwischen den in unpolaren Medien experimentell ermittelten $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ -Werten der Nitrobenzene und den berechneten Ladungsdifferenzen $\Delta q(\text{R}) = q(\text{R}) - q(\text{H})$ in α -Cumylkationen wird ein linearer Zusammenhang erwartet, der durch eine HAMMETT-analoge Ein-Parameter-Gleichung in der Form von Gleichung 9 wiedergegeben werden kann.

$$\tilde{\nu}_{\max}(\text{R}) = \rho \Delta q(\text{R}) + \tilde{\nu}_{\max}(\text{H}) \quad (\text{Gl. 9})$$

Die generelle Eignung von $\Delta q(\text{R})$ zur aussagekräftigen Beschreibung der Elektronendonorstärke der Substituenten R wird bei der Berücksichtigung von literaturbekannten UV/vis-Absorptionswerten aus der Gasphase^[113] deutlich. Der gefundene Zusammenhang kann durch eine lineare Geradengleichung (Gl. 10) beschrieben werden.

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\max}(\text{R}, 10^3 \text{ cm}^{-1}) &= 89.640 \Delta q(\text{R}) + 42.342 \quad (\text{Gl. 10}) \\ r &= 0.9943, sd = 0.481, n = 9 \end{aligned}$$

Aufgrund des Dipolaritätsunterschiedes zur Gasphase ($\pi^* = -1.26$)^[110] werden für die Nitrobenzene in Cyclohexan ($\pi^* = 0.00$) kleinere $\tilde{\nu}_{\max}$ -Werte ermittelt. Der Einfluss von π^* auf die Position von $\tilde{\nu}_{\max}$ ist proportional der substituentenabhängigen Elektronendonorstärke, so dass für den Steigungsfaktor ρ in Cyclohexan ein größerer Betrag resultiert. In Abb. 9A wird zudem deutlich, dass die Abstufung des Elektronendonorcharakters in den Substituentenpaaren OMe/OH sowie NMe₂/NHMe durch $\tilde{\nu}_{\max}$ und Δq im Gegensatz zu den bisherigen σ^+ -Literaturwerten^[55] entsprechend der chemischen Intuition korrekt wiedergegeben wird.

Obwohl sich der Substituent R = 3-Bpin in *meta*-Position befindet, wird die lineare Beziehung in Abb. 9A erfüllt. Die Berechnung der Anregungsenergien des entsprechenden Nitrobenzens (siehe Abschnitt 3.2.4) ergibt hierbei ein Anregungsverhalten, das *para*-substituierten Nitrobenzenen ähnlich ist.

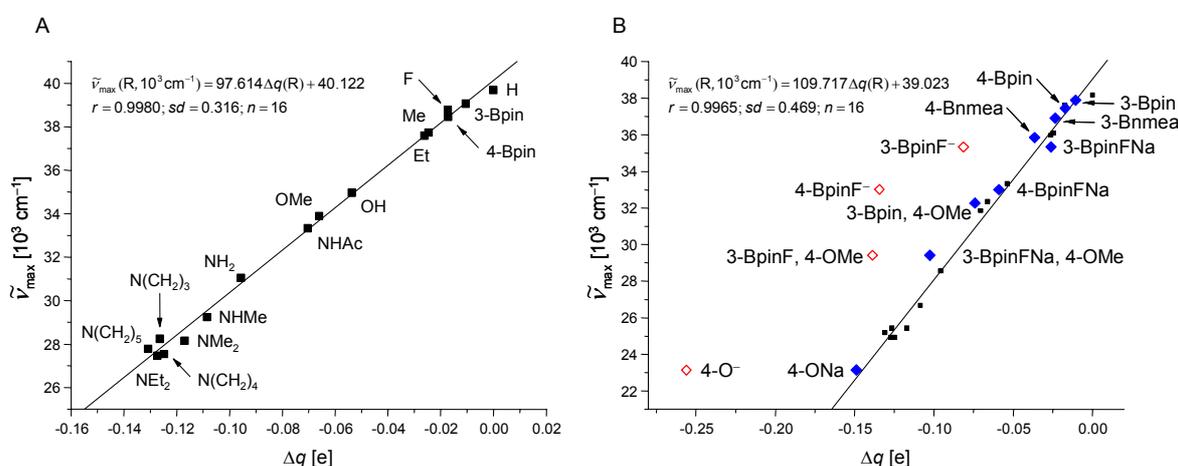


Abbildung 9. Zusammenhang zwischen der experimentellen UV/vis-Absorption $\tilde{\nu}_{\max}$ von substituierten Nitrobenzenen und der berechneten Ladungsdifferenz Δq in analog substituierten α -Cumylkationen. Für (A) wurden Nitrobenzene mit neutralen Substituenten (■) in Cyclohexan vermessen (Substituenten ohne Positionsangabe befinden sich in der 4-Position). Für (B) wurden Nitrobenzene mit neutralen (◆) und geladenen (◇) (Bor-)Substituenten in DCM vermessen. Die Ausgleichsgerade in (B) beinhaltet nur die Substituenten von (A).

Die UV/vis-Absorption $\tilde{\nu}_{\max}$ substituierter Nitrobenzene kann in unpolaren Lösungsmitteln durch die berechnete Ladung q als auch durch die Ladungsdifferenz Δq in gleichartig substituierten α -Cumylkationen besser beschrieben werden als durch die in der Literatur etablierten σ^+ -Werte.^[55] Aus der graphischen Darstellung von Δq über die σ^+ -Literaturwerte

(*para*-R = H, F, Me, Et, OH, OMe, NH₂, NHMe, NMe₂, NEt₂)^[55] resultiert Gleichung 11, wodurch beide Parameter direkt miteinander verglichen werden können. Die aus Δq abgeleiteten σ^+ -Werte werden in dieser Arbeit mit σ_{NBO}^+ bezeichnet.

$$\sigma_{\text{NBO}}^+ = 15.10\Delta q(\text{R}) \quad (\text{Gl. 11})$$

$$r = 0.9821, sd = 0.143, n = 10$$

Obwohl $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ mit Δq eine sehr gute lineare Korrelation zeigt, muss erwähnt werden, dass die exocyclische Ladung im substituierten α -Cumylkation in allen Fällen jeweils nur einem einzelnen Konformer zugeordnet ist. Das experimentelle UV/vis-Absorptionsspektrum eines substituierten Nitrobenzens umfasst jedoch die Summe der individuellen elektronischen Anregungen aller Konformere im thermodynamischen Gleichgewicht, wobei das energetisch günstigste Konformer den größten Beitrag an der Gesamtabsorption aufweist. Diese Berücksichtigung tritt für kleine Substituenten, wie z. B. R = H, F oder Me, in den Hintergrund. Mit Zunahme der Größe und Flexibilität eines Substituenten, z. B. R = Piperidin-1-yl, müssen Abweichungen zwischen berechneten Ladungen q und experimentell ermittelten Werten von $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ berücksichtigt werden, da der Substituent in Lösung mehrere verschiedene Konformationen mit entsprechend unterschiedlicher effektiver Elektronendonorstärke aufweisen kann.

Die Elektronendonorstärke eines Substituenten R kann auch direkt aus der Lage von λ_{max} des entsprechenden *para*-Nitrobenzens abgeleitet werden. Die im Lösungsmittel Cyclohexan ermittelte spektroskopische Substituentenkonstante σ_{CH}^+ wird nach Gleichung 12 erhalten.

$$\sigma_{\text{CH}}^+(\text{R}) = 0.155 (\tilde{\nu}_{\text{max,CH}}(\text{R}, 10^3 \text{ cm}^{-1}) - 40.122) \quad (\text{Gl. 12})$$

Da Nitrobenzene mit geladenen Substituenten in Cyclohexan nicht löslich sind, wurden UV/vis-Untersuchungen vorrangig in DCM durchgeführt. Aufgrund der höheren Dipolarität von DCM ($\pi^* = 0.82$) erfahren die UV/vis-Absorptionsmaxima (λ_{max}) eine bathochrome Verschiebung. Der entsprechende Zusammenhang zwischen $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ und Δq ist in Abb. 9B wiedergegeben. Mit den 16 neutralen Substituenten aus Abb. 9A wird auch für die in DCM ermittelten $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ -Werten eine lineare Abhängigkeit gefunden.

In trigonal planarer Umgebung wirken die sechsgliedrigen Bnpg-Ester stärker elektronendonierend als die fünfgliedrigen Bpin-Ester. Dieser Unterschied wird gleichfalls in den experimentellen λ_{max} -Werten der Nitrobenzene gefunden. Der elektronische Charakter der Bnmea-Gruppe kann nach dieser Methode für die *meta*- und *para*-Position ebenfalls gut beschrieben werden. Die Donorfähigkeit der Bnmea-Gruppe liegt tendenziell zwischen den sp^2 - (Bpin, Bnpg) und stärker sp^3 - (BnpgF⁻, BpinF⁻) hybridisierten Borfunktionen. Das aus dem sechsgliedrigen Bnpg-Ester abgeleitete B–F-Addukt BnpgF⁻ wirkt zudem weniger stark elektronendonierend als das fünfgliedrige Gegenstück BpinF⁻. Mit dieser Methode kann daher gezeigt werden, dass der elektronische Charakter von tri- und tetravalenten Borverbindungen

in erster Linie mit dem Hybridisierungszustand des Bor-Atoms im Zusammenhang steht. In zweiter Linie ist die Donorwirkung vom O–B–O-Winkel abhängig. Der in *meta*- und *para*-Position gering ausgeprägte Elektronendonorcharakter der Bmida-Gruppe wird ebenfalls bestätigt. Eine tiefer gehende Analyse des elektronischen Charakters der Bmida-Gruppe erfolgt am Beispiel von Nitrostilbenen (Abschnitt 3.4.5.1). Die gefundene Linearität in Abb. 9B ermöglicht es weiterhin, dass die Elektronendonorstärke eines Substituenten direkt aus der Position von λ_{\max} des entsprechenden Nitrobenzens abgeleitet werden kann. Für in DCM ermittelte UV/vis-Absorptionsdaten wird die spektroskopische Substituentenkonstante σ_{DCM}^+ nach Gleichung 13 erhalten.

$$\sigma_{\text{DCM}}^+(\text{R}) = 0.138 (\tilde{\nu}_{\max, \text{DCM}}(\text{R}, 10^3 \text{ cm}^{-1}) - 39.023) \quad (\text{Gl. 13})$$

Im Gegensatz dazu weichen negativ geladene Substituenten R (z. B. 4-O⁻, 4-BpinF⁻), die theoretisch zu zwitterionischen Cumylkationen führen würden, von diesem Zusammenhang ab. Hier wird ausgehend von den Cumylkationen in der Gasphase eine höhere Elektronendonorfähigkeit gefunden als dies von den Nitrobenzenen in DCM erwartet wird. Der Einfluss von Aggregationseffekten (z. B. Ionenpaarbildung) auf das UV/vis-Absorptionsverhalten in Lösung spielt eine untergeordnete Rolle, da sich λ_{\max} von **14**•F⁻ (mit TBA⁺ als Gegenion) in DCM ($\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$) und DMSO ($\lambda_{\max} = 307 \text{ nm}$) als stärker dissoziierendem Medium nur wenig voneinander unterscheiden. Dennoch erlauben die Ergebnisse geladener Substituenten Rückschlüsse auf das elektronendonierende Verhalten. So wird für das Cyanid-Addukt 4-BpinCN⁻ im Vergleich zum Fluorid-Addukte 4-BpinF⁻ eine geringere Elektronendonorwirkung gefunden. Dieses Ergebnis wird durch UV/vis-Absorptionsdaten der entsprechenden Nitrobenzene in Acetonitril gestützt (siehe Abschnitt 3.2.3).

Das vom linearen Verlauf abweichende Verhalten geladener Substituenten ist vielmehr auf die Differenz der Dipolarität zwischen Lösungsmittelphase (in diesem Fall DCM) und Gasphase zurückzuführen. Die Gasphase besitzt keine dipolaren Eigenschaften, so dass sowohl Ladungsseparation als auch stark dipolare Strukturen in dieser Umgebung mit einem höheren Energieinhalt verbunden sind. Für zwitterionische Cumylkationen wird daher ohne Berücksichtigung einer dipolaren Umgebung eine verringerte Ladung in der α -Position beobachtet, was einer überproportionalen Elektronendonorwirkung von geladenen Substituenten R, aber auch einer überproportionalen Akzeptorwirkung des Cumylkations entspricht. Zur quantenchemischen Beschreibung der Elektronendonorfähigkeit in zwitterionischen Cumylkationen wurden daher die beiden nachfolgend diskutierten Ansätze verfolgt.

Berücksichtigung der Gegenladung:

Eine Möglichkeit liegt in der Berücksichtigung der Gegenladung, um formal einen neutralen Substituenten zu erhalten. In dieser Arbeit wurde für derartige Berechnungen ein Natrium-

Kation (Na^+) zu anionischen Substituenten beigefügt. Die erhaltenen σ_{NBO}^+ -Werte entsprechen dem linearen Verlauf, der in Abb. 9B bereits für neutrale Substituenten aufgezeigt wurde. Die besondere Berücksichtigung der Gegenladung bei der Beschreibung der Elektronendonorfähigkeit anionischer Substituenten kann eindrucksvoll an den jeweils stark donierenden Gruppen wie 4-O^- und 4-ONa gezeigt werden. Die Quantifizierung des elektronendonierenden Charakters kann folglich auch auf anionische Borsubstituenten angewendet werden. Die Elektronendonorfähigkeit der 4-BpinF^- -Gruppe ist in DCM mit der 4-OMe -Gruppe vergleichbar. Die 3-BpinF^- -Gruppe übt in DCM einen zur 4-Me -Gruppe vergleichbaren Elektronendruck aus. Im Gegensatz zu $+M$ -Substituenten wie z. B. der Methoxygruppe sind tetravalente Borspezies jedoch nicht in der Lage selbst mesomere Effekte zu zeigen, so dass die direkte Donorfähigkeit über induktive Effekte erklärt werden muss. Dennoch unterscheiden sich die Donorfähigkeiten für die BpinF^- -Gruppe in *para*- und *meta*-Position, was nahe legt, dass zur Erklärung des elektronendonierenden Charakters tetravalenter Borspezies mesomere Effekte trotzdem eine Rolle spielen. In diesem Fall sind Resonanzeffekte an der Polarisierung des aromatischen Systems, welche durch die Koordination von LEWIS-Basen am Bor-Atom induziert wird, beteiligt. So ist bei Nitrobenzenen in der *para*-Anordnung ein effektiver Charge-Transfer (CT) zum Elektronenakzeptor möglich. In *meta*-orientierten Nitrobenzenen wurde hingegen ein schwächerer CT-Charakter gefunden. Dieses Szenario entspricht der in Abschnitt 3.2.4 (Abb. 7) beschriebenen Elektronendichteverchiebung. Die Ergebnisse, die durch die quantenchemische Berechnung der σ_{NBO}^+ -Werte zugänglich sind, werden durch die spektroskopischen Daten der entsprechenden Nitrobenzene untermauert.

Berücksichtigung der dipolaren Lösungsumgebung:

Die zweite Möglichkeit zur Beschreibung der Elektronendonorkwirkung von negativ geladenen Substituenten beinhaltet die quantenchemische Beschreibung zwitterionischer Cumylkationen unter Berücksichtigung einer dipolaren Umgebung, wofür in dieser Arbeit die COSMO- (*conductor-like screening model*) Methode^[116] angewendet wurde. Die Beschreibung des Lösungsmittels erfolgt nach dem „*continuum solvent model*“ mit der Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{\text{DCM}} = 8.9$ ^[67]). Die NBO-Populationsanalyse war auf dem gewählten theoretischen Niveau unter COSMO-Bedingungen jedoch nicht möglich, so dass an dieser Stelle die Elektronendonorfähigkeit aus strukturellen Daten abgeleitet werden muss. Für diesen Zweck eignet sich der $\text{C}_{\text{Phenyl}}\text{-C}_\alpha$ -Abstand d . Bereits TSUNO und Mitarbeiter beschreiben, dass in Benzyl- und Cumylkationen die verstärkte Delokalisation der positiven Ladung durch elektronendonierende Substituenten zu einer Verkürzung von d führt.^[94,117] In dieser Arbeit wurde für ausgewählte Substituenten der in Abbildung 10 dargestellte Zusammenhang gefunden.

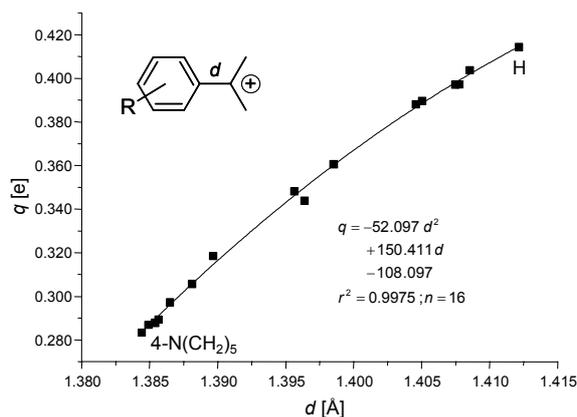


Abbildung 10. Zusammenhang zwischen der natürlichen Ladung q in der α -Position substituierter Cumylkationen und dem $C_{\text{Phenyl}}-C_{\alpha}$ -Abstand d für 16 Substituenten ($R = \text{H}, 3\text{-Bpin}, 4\text{-Bpin}, 4\text{-F}, 4\text{-Me}, 4\text{-Et}, 4\text{-OH}, 4\text{-OMe}, 4\text{-NHAc}, 4\text{-NH}_2, 4\text{-NHMe}, 4\text{-NMe}_2, 4\text{-NEt}_2, 4\text{-N}(\text{CH}_2)_3, 4\text{-N}(\text{CH}_2)_4, 4\text{-N}(\text{CH}_2)_5$) sowie Annäherung durch ein Polynom zweiter Ordnung.

Aus dem $C_{\text{Phenyl}}-C_{\alpha}$ -Abstand d kann somit q abgeleitet werden, wodurch mit Hilfe von Gl. 11 σ^+ auch aus d ermittelt werden kann. Ein Vergleich der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen $C_{\text{Phenyl}}-C_{\alpha}$ -Abstände d erfolgt in Tabelle 6. Die für borbasierte Gruppen aus Strukturdaten abgeleiteten σ^+ -Werte zeigen, dass auch nach der COSMO-Methode Ergebnisse erhalten werden, die mit spektroskopisch ermittelten σ_{DCM}^+ -Werten gut übereinstimmen.

Tabelle 6. $C_{\text{Phenyl}}-C_{\alpha}$ -Abstände d in zwitterionischen α -Cumylkationen bei unterschiedlichem Einfluss der negativen Ladung des Substituenten R sowie daraus abgeleitete σ^+ -Werte. Die Evaluierung der σ^+ -Werte aus den Strukturdaten unter COSMO-Bedingungen gelingt mit Hilfe geeigneter Referenzcumylkationen ($R = \text{H}$ und $R = \text{NMe}_2$).

Substituent R	Zwitterion		Zwitterion mit Gegenladung (Na^+)		Zwitterion (COSMO)		exp. σ_{DCM}^+
	d	σ^+	d	σ^+	d	σ^+	
3-BpinF ⁻	1.3919	-1.32	1.4032	-0.51	1.4039	-0.46	-0.51
4-BpinF ⁻	1.3839	-2.03	1.3973	-0.91	1.3971	-0.84	-0.83
3-BpinF ⁻ , 4-OMe	1.3827	-2.13	1.3880	-1.65	1.3892	-1.36	-1.33
3-BnpgF ⁻	1.3916	-1.35	-	-	1.4038	-0.46	-0.47
4-BnpgF ⁻	1.3845	-1.96	-	-	1.3980	-0.79	-0.71

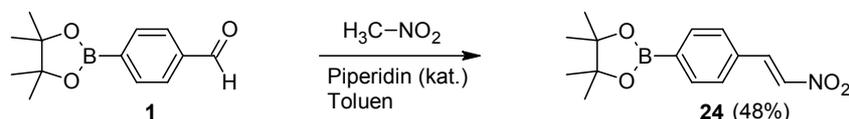
Die UV/vis-Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ von substituierten Nitrobenzenen wurden als experimentell leicht zugängliche makroskopische Größe zusammen mit quantenchemisch zugänglichen mikroskopischen Parametern ($C-C$ -Bindungsabstände d und exocyclische Ladung q in substituierten Cumylkationen) erfolgreich zur Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von neutralen und geladenen Borsubstituenten genutzt. Die genannten Größen sind hierbei jedoch nicht auf direktem Weg voneinander abhängig. Eine Änderung der Größen q , d sowie $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ wird vielmehr durch die substituentenspezifische Elektronendonorfähigkeit in einem vergleichbaren Ausmaß beeinflusst. Zusätzlich konnten die Elektronendonorfähig-

keiten in Form der elektrophilen Substituentenkonstante σ^+ für eine Reihe bekannter Substituenten bestätigt sowie in einigen Fällen auch korrigiert werden.

3.3 Borfunktionalisierte β -Nitrostyrene

3.3.1 Synthese borsubstituierter β -Nitrostyrene

Das konjugierte π -Elektronensystem der β -Nitrostyrene ist gegenüber Nitrobenzenen um eine *trans*-ständige C=C-Doppelbindung erweitert, so dass die elektronische Anregung bei größeren Wellenlängen erwartet wird. Synthetisch sind β -Nitrostyrene durch die KNOEVENAGEL-artige Reaktion von Benzaldehyden mit Nitromethan (HENRY-Reaktion) zugänglich.^[90] Das borsubstituierte β -Nitrostyren **24** konnte über einen modifizierten Syntheseweg ausgehend von Aldehyd **1** und Nitromethan unter Zugabe katalytischer Mengen an Piperidin erhalten werden (Schema 26).



Schema 26. Reaktion von Aldehyd **1** mit Nitromethan zu β -Nitrostyren **24**.

Das entsprechende *meta*-Isomer **25** war auf diesem Reaktionsweg nicht zugänglich. Verbindung **25** konnte jedoch durch Veresterung von (*E*)-3-(2-Nitrovinyl)benzenboronsäure mit Pinakol analog Schema 20 erhalten werden (78% Ausbeute).

3.3.2 Wechselwirkung mit Fluoridionen

Die Wechselwirkung mit Fluoridionen führt wie erwartet zu einer Rotverschiebung der UV/vis-Absorptionsmaxima. In Abb. 11 ist der Verlauf der inkrementellen Zugabe von TBAF zu **24** in einer Spektrenserie zusammengefasst.

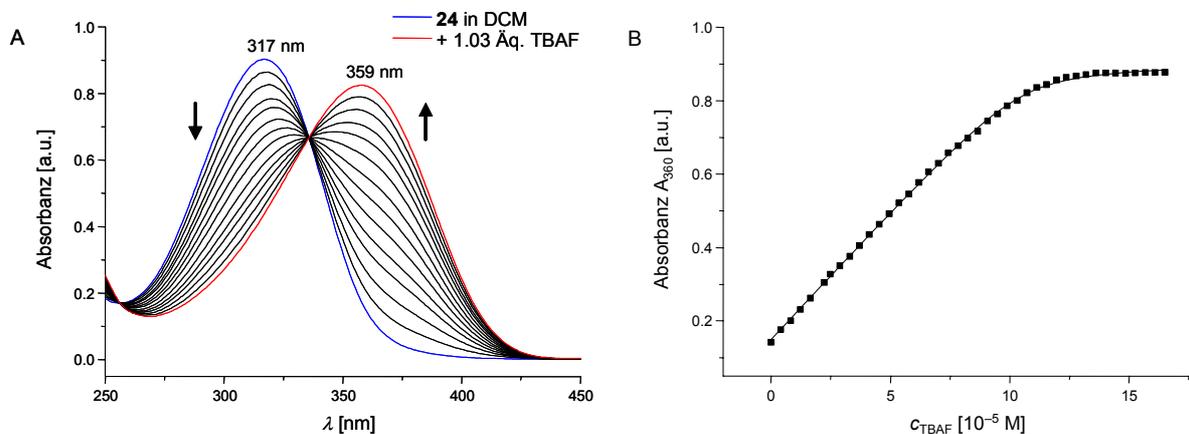


Abbildung 11. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **24** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der Absorbanz bei $\lambda = 360$ nm (B).

Verbindung **24** zeigt mit $K = 2.3(\pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ eine geringere Affinität für Fluoridionen als Nitrobenzen **14**. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der *meta*- und *para*-Isomeren β -Nitrostyrene erfolgt in Tabelle 7.

Tabelle 7. UV/vis-Absorptionsmaxima der β -Nitrostyrene **24** und **25** sowie der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

Verb.	λ_{max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [10^3 cm^{-1}])	Verb.	λ_{max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [10^3 cm^{-1}])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\text{max}} $ [10^3 cm^{-1}]
24	317 (31.55)	24·F⁻	359 (27.86)	3.69
25	316 (31.64)	25·F⁻	343 (29.15)	2.49

Die UV/vis-Absorptionsmaxima der Nitrostyrene **24** und **25** sind gegenüber den entsprechenden Nitrobenzenen **14** und **15** um jeweils $\Delta\lambda_{\text{max}} \approx 50 \text{ nm}$ ($|\Delta\tilde{\nu}_{\text{max}}| \approx 5900 \text{ cm}^{-1}$) deutlich zu größeren Wellenlängen verschoben. Die energetische Differenz der UV/vis-Absorptionsmaxima zwischen der freien Form (**24**, **25**) und dem jeweiligen Bor-Fluorid-Addukt (**24·F⁻**, **25·F⁻**) fällt im Vergleich zu den analogen Nitrobenzenderivaten geringer aus. Eine tiefergehende Diskussion über die Änderung der UV/vis-Absorptionseigenschaften der β -Nitrostyrene **24** und **25** bei Wechselwirkung mit Fluoridionen erfolgt in Abschnitt 3.4.5.4.

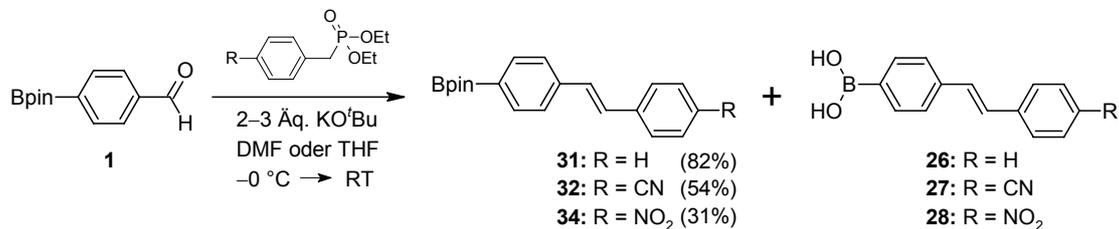
3.4 Borfunktionalisierte Chromophore auf Stilbenbasis

Das chromophore System der Stilbene ist gegenüber β -Styrenen um einen zusätzlichen Phenylring erweitert. Das Stilbengerüst bietet zudem den Vorteil, dass bei geringem Synthesaufwand eine breite Anzahl an Substituenten eingeführt werden können. So besteht die Möglichkeit, durch Wahl von Art und Anzahl der elektronenziehenden Gruppen die Akzeptorstärke gezielt zu variieren.

3.4.1 Synthese von Stilbenboronsäureestern

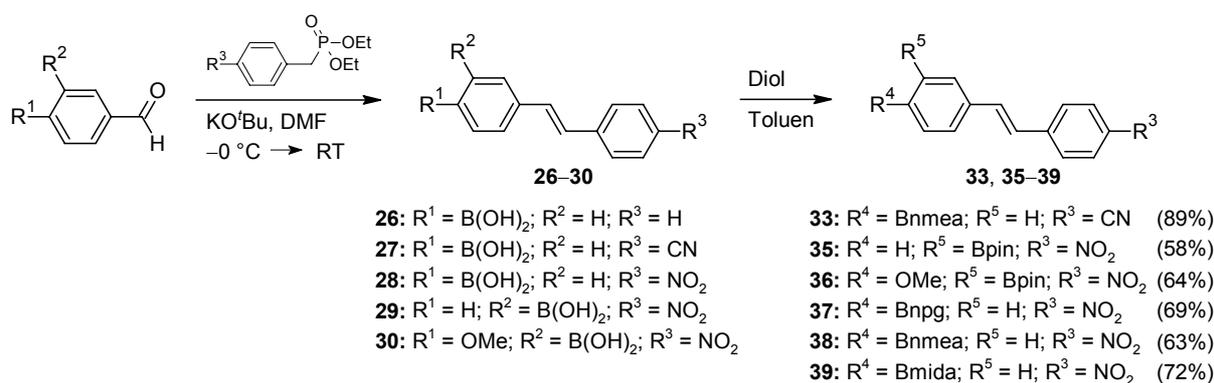
Die WITTIG-Reaktion sowie die HORNER-WADSWORTH-EMMONS-(HWE)-Reaktion (auch HORNER-WITTIG-Reaktion) stellen sehr effektive Olefinierungsmethoden dar und eignen sich hervorragend zur Synthese von stilbenoiden Verbindungen.^[118] Beide Varianten wurden bereits erfolgreich mit sowohl borsubstituierten Aldehyden^[40b,119] als auch borsubstituierten Phosphorylid-Precursoren^[56,65a,120] durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden Stilbene, welche B(OH)₂- oder B(OR)₂-Funktionen tragen, über die HWE-Reaktion ausgehend von Benzylphosphonaten und borsubstituierten Benzaldehyden synthetisiert. Die borsubstituierten Benzaldehyde wurden in Form der freien Boronsäure sowie als geschützte Arylboronsäureester eingesetzt. Bei der Verwendung von Arylboronsäureestern wurden die gewünschten Stilbenboronsäureester in mäßigen Ausbeuten erhalten. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung (Neutralisation mit verd. Salzsäure) findet eine Teilhydrolyse der

Boronsäureester statt, so dass Anteile an freier Stilbenboronsäure isoliert werden konnten (Schema 27). Durch Umkristallisation können die gewünschten Stilbenboronsäureester **31**, **32** und **34** in reiner Form erhalten werden, wobei NMR-spektroskopische Untersuchungen auf das Vorliegen der *trans*-Konfiguration schließen lassen.



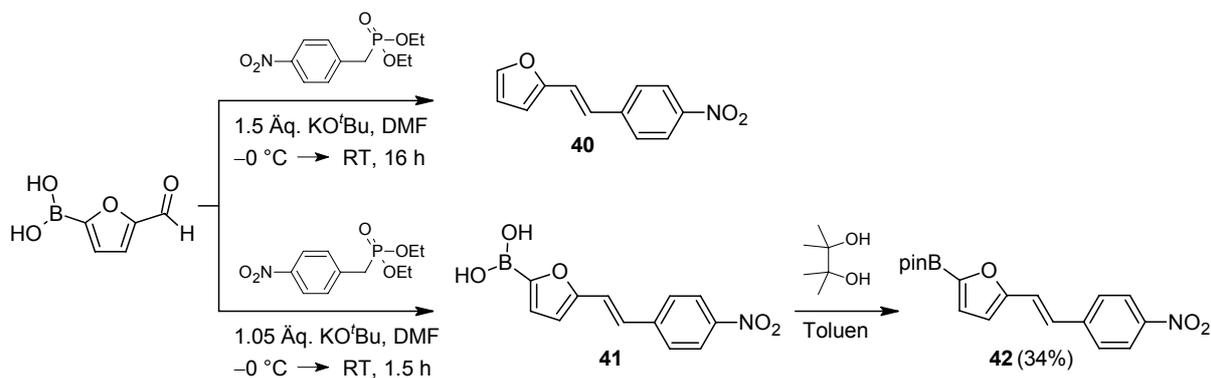
Schema 27. HWE-Olefinierung von Formylbenzenboronsäurepinakolester **1** zu den Stilbenen **31**, **32** und **34**.

HWE-Reaktionen sind in der Literatur bisher nicht mit ungeschützten Arylboronsäuren beschrieben.^[40b,65a,119a,b] Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die HWE-Reaktion auch mit den freien Formylarylboronsäuren in guten Ausbeuten zu Stilbenboronsäuren führt. In einem nachfolgenden Schritt können diese mit der gewünschten Diolkomponente umgesetzt werden. Für die Veresterung mit Diolen (Pinakol, Neopentylglykol, NMEA) bietet sich Toluol als Lösungsmittel an. Bei der Veresterung mit MIDA wird zur besseren Löslichkeit Toluol unter Zusatz von DMSO verwendet.^[40] Die Stilbenboronsäureester **35–37** und **39** können durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit DCM als Eluent gereinigt werden. Die Bnmea-substituierten Stilbene **33** und **38** sind aufgrund der leichten Öffnung der transannularen B–N-Bindung zur Chromatographie an Kieselgel nicht geeignet. Nach Umkristallisation werden die Stilbenboronsäureester **33**, **35–39** in der *trans*-Konfiguration (¹H-NMR) erhalten (Schema 28).



Schema 28. HWE-Olefinierung von Formylarylboronsäuren zu den Stilbenboronsäuren **26–30**. Nach Veresterung der Boronsäurefunktion mit diolischen Komponenten werden die Stilbene **33**, **35–39** erhalten.

Die HWE-Reaktion sollte auch auf Heteroarylboronsäurederivate wie 5-Formylfuran-2-boronsäure^[121] übertragen werden. Jedoch zeigte sich, dass im Reaktionsverhalten deutliche Unterschiede zu den borylierten Derivaten des Benzaldehyds vorliegen (Schema 29).



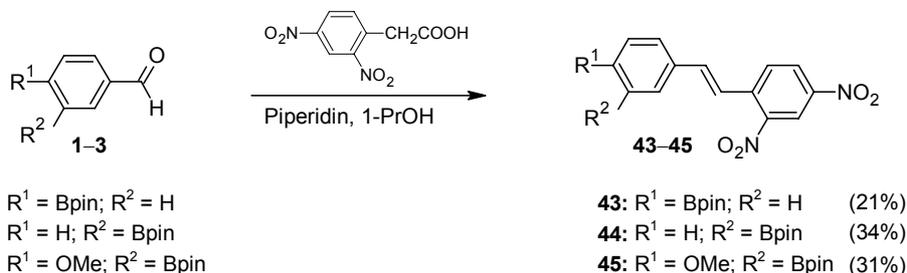
Schema 29. HWE-Olefinierung von 5-Formylfuran-2-boronsäure unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Die HWE-Reaktion mit 5-Formylfuran-2-boronsäure führt bei einer Reaktionszeit von 16 Stunden mit einem Überschuss an KO^tBu zum Protodeboronierungsprodukt **40**. Viele Heteroarylboronsäuren unterliegen insbesondere in polaren Lösungsmitteln der Protodeboronierung als häufig auftretende Nebenreaktion.^[121,122] Kurze Reaktionszeiten und ein geringer Überschuss an KO^tBu führten zur Heteroarylboronsäure **41**. Nach Veresterung mit Pinakol, Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation konnte Verbindung **42** in der *trans*-Konfiguration ($^1\text{H-NMR}$) erhalten werden.

Die HWE-Olefinierung hat sich als zuverlässiges Werkzeug zur Synthese von borsubstituierten Stilbenen erwiesen, wobei als Formylkomponente freie Arylboronsäuren jedoch wesentlich besser geeignet sind als geschützte Arylboronate. Als störende Nebenreaktion wird die Protodeboronierung in dieser Arbeit nur an der 5-Formylfuran-2-boronsäure beobachtet.

3.4.2 Synthese von Dinitrostilbenboronsäureestern

Als CH-acide Verbindung ist 2,4-Dinitrophenyllessigsäure zur KNOEVENAGEL-Kondensation mit aromatischen Aldehyden befähigt.^[8]



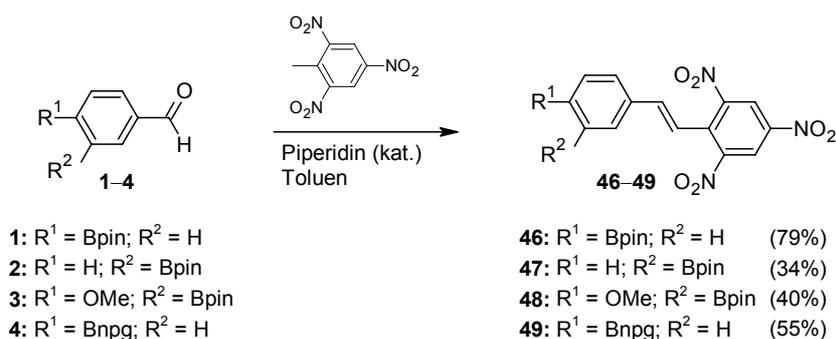
Schema 30. KNOEVENAGEL-Kondensation von 2,4-Dinitrophenyllessigsäure mit Formylarylborationen **1–3** zu den 2,4-Dinitrostilbenen **43–45**.

Für die Reaktion mit Formylarylborationen hat sich in dieser Arbeit 1-Propanol als ein geeignetes Lösungsmittel erwiesen. In der Reaktionssequenz der KNOEVENAGEL-

Kondensation schließt sich nach der C–C-Bindungsknüpfung ein Decarboxylierungsschritt an, so dass substituierte 2,4-Dinitrostilbene zugänglich sind (Schema 30). In dieser Arbeit wurden auf diesem Weg Gemische aus *cis*- und *trans*-Isomeren erhalten. Die *trans*-konfigurierten Stilbene **43–45** werden durch Umkristallisieren aus EtOAc isoliert. Die Ausbeuten sind jedoch gering bis moderat.

3.4.3 Synthese von Trinitrostilbenboronsäureestern

In 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) bewirken die drei Nitrogruppen eine ausgesprochen hohe CH-Acidität der Methylgruppe und erlauben KNOEVENAGEL-Reaktionen mit aromatischen Aldehyden. Aufgrund dieser Eigenschaft wurde TNT bereits mehrfach zur Synthese von Trinitrostilbenen und anderer Polynitroaromaten genutzt.^[123] In der vorliegenden Arbeit wurden äquimolare Mengen an TNT und den Formylarylboronaten **1**, **3** und **4** in Gegenwart katalytischer Mengen von Piperidin in Toluol unter Rückfluss zur Reaktion gebracht (Schema 31).



Schema 31. KNOEVENAGEL-Kondensation von TNT mit Formylarylboronaten **1–4** zu den Trinitrostilbenen **46–49** (für **47** äquimolare Mengen an Piperidin).

Bei Zugabe von Piperidin zur Reaktionslösung war eine sofortige Farbänderung von blass gelb nach intensiv orange-rot zu beobachten. Im Gegensatz zu **1**, **3** und **4** konnte unter den genannten Bedingungen mit dem *meta*-substituierten Aldehyd **2** keine Reaktion zum gewünschten Trinitrostilben **47** beobachtet werden. Eine Reaktion wurde erst beim Einsatz äquimolarer Mengen an Piperidin beobachtet. Die Ausbeuten sinken jedoch mit steigender Menge an Piperidin deutlich, da LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkungen (zwischen dem Aminostickstoff der Hilfsbase und dem Bor-Atom) sowie die Bildung von MEISENHEIMER-artigen Komplexen (zwischen Aminostickstoff und Kohlenstoffgerüst des Chromophors)^[124] als Konkurrenzprozesse an Bedeutung gewinnen. Nach säulenchromatographischer Reinigung werden die Trinitrostilbene **46–49** als gut kristallisierende Feststoffe erhalten. NMR-spektroskopische Untersuchungen lassen auch hier darauf schließen, dass die zentrale C=C-Doppelbindung in der *trans*-Konfiguration vorliegt.

3.4.4 Einkristall-Röntgenstrukturen von Stilbenboronsäureestern

Die Festkörperstrukturen von ausgewählten Stilbenboronaten konnten mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt werden. Hierbei konnte am Beispiel des LEWIS-Addukts $34 \cdot F^-$ eindeutig eine B–F-Koordination nachgewiesen werden.

3.4.4.1 (*E*)-4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (**31**)

Das Stilben **31** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei chemisch identische jedoch kristallographisch unabhängige Moleküle von **31** (**31a** mit B1, **31b** mit B2). Die Molekülstruktur von **31a** ist in Abb. 12 wiedergegeben.

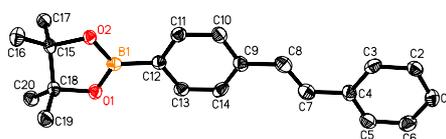


Abbildung 12. ORTEP von **31a** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Die Atome der zentralen Doppelbindung (C33 und C34) von **31b** sind mit einem Besetzungsverhältnis von 0.535/0.475 fehlgeordnet. Die Lage dieser Atome entspricht einer Orientierungsfehlordnung, die bei Stilbenen sowie auch Azobenzenen häufig vorkommt.^[125] Das Bor-Atom ist in beiden Molekülen von **31** mit einer Winkelsumme von jeweils annähernd 360° (**31a**: $359.91(31)^\circ$, **31b**: $359.95(31)^\circ$) trigonal planar umgeben. Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von Verbindung **31** in der *trans*-Konfiguration vor. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **31**.

31a		31b	
Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]	
O1-B1	1.365(3)	C9-C8	1.480(3)
O2-B1	1.370(2)	C8-C7	1.313(3)
B1-C12	1.548(3)	C7-C4	1.470(3)
Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
O1-B1-O2	113.55(17)	C12-B1-O1	124.08(17)
O2-B1-C12	122.28(19)	O3-B2-O4	113.65(17)
		O4-B2-C27	123.50(17)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C11-C12-B1-O1	-173.00(17)	C28-C27-B2-O3	173.51(18)
C10-C9-C8-C7	167.9(2)	C31-C30-C33-C34	179.9(2)
C4-C7-C8-C9	-178.03(19)	C30-C33-C34-C35	177.9(3)
C5-C4-C7-C8	-171.4(2)	C33-C34-C35-C36	-177.3(3)

Analoge Bindungslängen von **30a** und **30b** weichen mit Ausnahme der fehlgeordneten Bereiche um weniger als 1% von einander ab, indessen zeigen analoge Bindungswinkel Abweichungen von bis zu 3%. Im festen Zustand wird die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von **31** nicht gefunden.

3.4.4.2 (*E*)-4-Nitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (**34**)

Das Nitrostilben **34** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in Abb. 13 gezeigt.

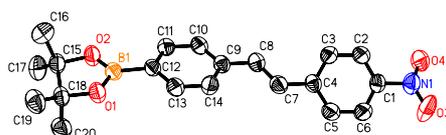


Abbildung 13. ORTEP von **34** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Die Nitrogruppe ist mit einem Besetzungsverhältnis von 0.452/0.548 fehlgeordnet und um 18.2° aus der Ebene des Phenylrings herausgedreht. Mit einer Winkelsumme von annähernd 360° ($359.94(27)^\circ$) ist das Bor-Atom trigonal planar umgeben. Die zentrale Doppelbindung von **34** liegt im Festkörper in der *trans*-Konfiguration vor. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Im Kristallgitter wird die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen von **34** nicht beobachtet.

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **34**.

Bindungslänge [Å]					
O1-B1	1.369(2)	B1-C12	1.564(2)	C8-C7	1.316(2)
O2-B1	1.363(2)	C9-C8	1.481(2)	C7-C4	1.473(2)
				C1-N1	1.474(2)
				N1-O3	1.234(11)
Bindungswinkel [°]					
O1-B1-O2	113.74(15)	O2-B1-C12	122.77(16)	C12-B1-O1	123.43(16)
Torsionswinkel [°]					
C11-C12-B1-O1	-179.90(16)	C4-C7-C8-C9	-177.51(16)	O3-N1-C1-C2	166.3(16)
C7-C8-C9-C10	-158.97(18)	C5-C4-C7-C8	-165.01(19)		

3.4.4.3 (*E*)-(N \rightarrow B)-4'-Nitro-4-(6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl)-stilben (**38**)

Das Nitrostilben **38** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei chemisch identische jedoch kristallographisch unabhängige Moleküle von **38**, deren relative Lage zueinander in Abb. 14 gezeigt ist. In der folgenden Diskussion wird das Molekül mit dem Atom B1 als **38a** und das Molekül mit B2 als **38b** bezeichnet. Die Methylengruppen an C4 (0.518/0.482) und C22 (0.748/0.252) lassen eine Fehlordnung beobachten. Auch im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von Verbindung **38** in der

trans-Konfiguration vor. Zusätzlich wird in **38** eine intramolekulare B–N-Wechselwirkung beobachtet. Die gefundenen B–N-Abstände betragen 1.741(3) Å (**38a**) und 1.721(2) Å (**38b**). Diese Abstände sind für derartige NMEA-Ester typisch.^[98]

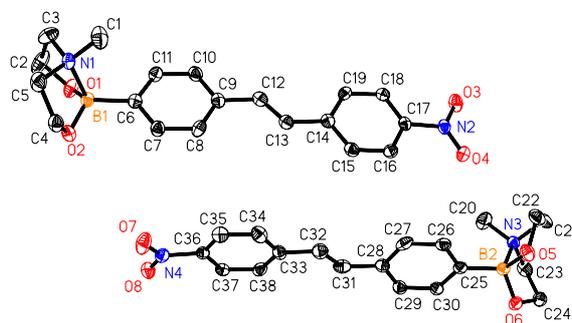


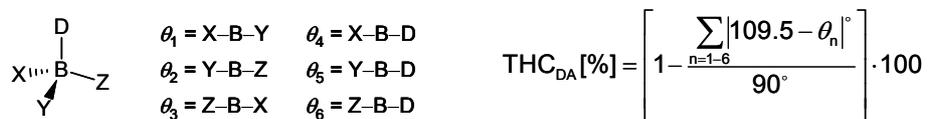
Abbildung 14. ORTEP von **38** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Es sind beide Moleküle der asymmetrischen Einheit mit der kristallographisch bestimmten Orientierung zueinander abgebildet. H-Atome wurden nicht abgebildet.

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Analoge Bindungslängen von **38a** und **38b** weichen mit Ausnahme der fehlgeordneten Bereiche um weniger als 1% von einander ab. Analoge Bindungswinkel in **38a** und **38b** zeigen Abweichungen von bis zu 3%.

Tabelle 10. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **38**.

38a		38b	
Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]	
O1-B1	1.448(3)	C12-C13	1.330(3)
O2-B1	1.447(3)	C13-C14	1.464(3)
B1-N1	1.741(3)	C17-N2	1.463(2)
B1-C6	1.600(3)	N2-O3	1.231(2)
C9-C12	1.470(3)	N2-O4	1.223(2)
O5-B2	1.450(3)	C31-C32	1.320(3)
O6-B2	1.443(2)	C32-C33	1.466(3)
B2-N3	1.721(2)	C36-N4	1.460(2)
B2-C25	1.598(3)	N4-O7	1.225(2)
C28-C31	1.480(3)	N4-O8	1.228(2)
Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
O1-B1-O2	115.52(17)	O5-B2-O6	114.17(16)
O1-B1-C6	113.22(16)	O5-B2-C25	115.07(16)
O2-B1-C6	114.62(16)	O6-B2-C25	112.94(16)
O2-B1-N1	99.90(14)	O6-B2-N3	100.91(14)
O1-B1-N1	99.84(14)	O5-B2-N3	100.24(14)
C6-B1-N1	111.78(15)	C25-B2-N3	111.78(14)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C7-C6-B1-O1	-145.52(18)	C30-C25-B2-O5	-165.49(16)
C10-C9-C12-C13	178.01(19)	C29-C28-C31-C32	169.2(2)
C9-C12-C13-C14	178.98(17)	C28-C31-C32-C33	-179.82(18)
C12-C13-C14-C15	-175.91(18)	C31-C32-C33-C34	179.2(2)
C16-C17-N2-O3	-179.21(16)	C37-C36-N4-O7	172.78(17)

Zur Beschreibung der Geometrie von tetravalenten Borverbindungen, die eine B–N-Wechselwirkung aufweisen, wurde von HÖPFL eine modifizierte Form des tetrahedralen Charakters (THC_{DA}) unter Berücksichtigung von sechs Bindungswinkeln eingeführt (Schema 32).^[98]



Schema 32. Tetrahedraler Charakter (THC_{DA}) des Bor-Atoms in einem Donor-Akzeptor-Komplex in Abhängigkeit der Bindungswinkel θ_n . Für ideale Tetraeder (z. B. BF_4^-) ist $\text{THC}_{\text{DA}} = 100\%$, für Borgruppen mit trigonal planarer Umgebung ist $\text{THC}_{\text{DA}} = 0\%$.

In beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit (**38a** und **38b**) ist das Bor-Atom mit THC_{DA} -Werten von ca. 60 % verzerrt tetraedrisch umgeben (**38a**: $\text{THC}_{\text{DA}} = 59.6\%$; **38b**: $\text{THC}_{\text{DA}} = 62.4\%$). Diese Werte stehen mit den gefundenen B–N-Bindungsabständen im Einklang.^[98] Durch die bestehende B–N-Wechselwirkung besitzt das Bor-Atom in **38** im Gegensatz zum Pinakolester **34** mit einem trigonal planar koordiniertem Bor-Atom einen deutlich vorhandenen tetraedrischen Charakter. Es wird gefunden, dass durch die intramolekulare B–N-Wechselwirkung in **38** der Abstand der B–C- und beider B–O-Bindungen im Vergleich zu **34** deutlich vergrößert ist (siehe auch Abschnitt 3.2.4). Weiterhin ist die zentrale C=C-Doppelbindung des Stilbengerüsts signifikant verlängert, was auf die stärkere Beteiligung von chinoiden Grenzstrukturen schließen lässt. Diese Beobachtung wird durch die quantenchemische Strukturoptimierung von **38** bestätigt (siehe Abschnitt 3.4.5.1). In der Festkörperstruktur von **38** ist eine 2D-Schichtanordnung zu beobachten, die durch das Zusammenwirken von mehreren unterschiedlichen π - π -Wechselwirkungen entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse ausgebildet wird. In Abb. 15 ist ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **38** wiedergegeben. Eine detaillierte Übersicht über ausgebildete π - π -Wechselwirkungen ist in Abb. 16 gezeigt.

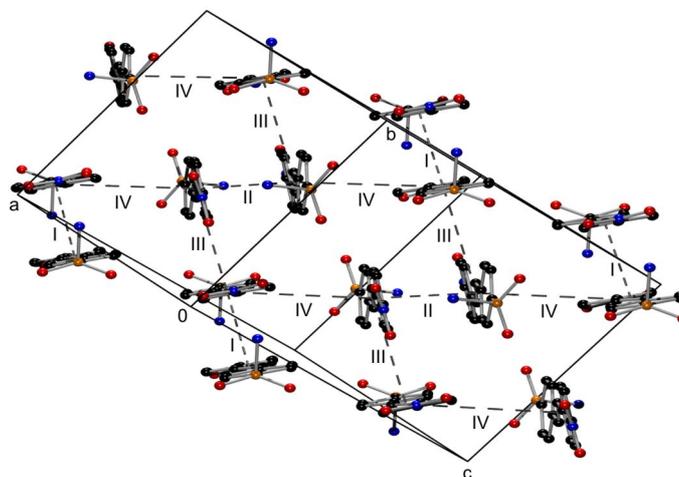


Abbildung 15. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **38** mit Kennzeichnung der unterschiedlichen π - π -Wechselwirkungen (I–IV). Das Kohlenstoffgerüst der Bnmea-Einheiten ist nicht abgebildet.

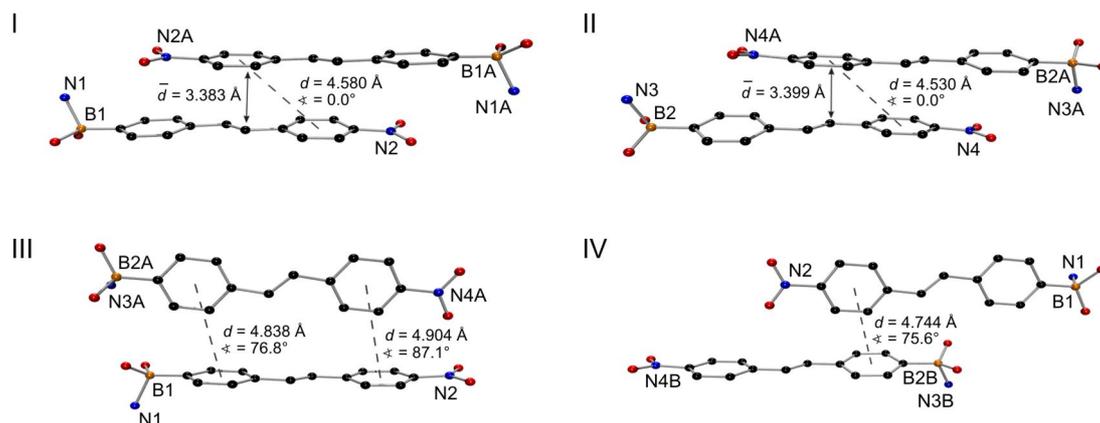


Abbildung 16. Repräsentation der unterschiedlichen π - π -Wechselwirkungen (I–IV), die in der Festkörperstruktur von **38** ausgebildet werden (d = Zentroid-Abstand, \bar{d} = gemittelter Ebenenabstand, ϕ = Neigungswinkel der Ebenen). Das Kohlenstoffgerüst der Bnmea-Einheiten ist nicht dargestellt.

Im Ausschnitt der Festkörperstruktur von **38** ist die Ausbildung von zwei Arten von parallelverschobenen Dimeren (I und II) deutlich erkennbar. Die Stilbeneinheiten von zwei Molekülen **38a** (I) sowie von zwei Molekülen **38b** (II) dimerisieren in einer parallelverschobenen (*parallel-displaced*) Anordnung. In beiden Fällen liegen ein Phenylring und die zentrale Doppelbindung übereinander. Die Phenylringe, die an den Wechselwirkungen I und II beteiligt sind, liegen zueinander coplanar angeordnet vor. Der kürzeste Abstand zwischen den Ebenen in I (3.383 Å) und II (3.399 Å) weist jeweils auf eine relativ starke π - π -Wechselwirkung hin.^[126] Mit III werden zwei T-förmige (*T-shaped*) π - π -Wechselwirkungen gefunden, bei der beide Phenylringe eines Stilbengerüsts von **38b** mit je einem Phenylring eines Nachbarmoleküls **38a** in Wechselwirkung treten. Die Abstände der Zentren der Phenylringe betragen 4.838 Å und 4.904 Å. Diese Werte sind vergleichbar mit dem experimentell bestimmten Abstand eines T-förmigen Benzen-Dimers in der Gasphase ($d = 4.96$ Å).^[127] Die Atome des Stilbengerüsts von **38a** zeigen kaum Abweichungen von der Coplanarität (maximale Abweichung = 0.030 Å). Die Phenylringe des T-förmig darauf stehenden **38b** sind mit einem Interplanarwinkel von 12.3° zueinander nicht coplanar angeordnet. In der T-förmigen Wechselwirkung bedingt der Versatz der Phenylringe in **38a** eine leichte Verdrillung des Stilbengerüsts in **38b**. In IV wird eine zweite T-förmige π - π -Wechselwirkung gefunden, welche zwischen zwei Nachbarmolekülen (**38a** und **38b**) nur über einen Phenylring erfolgt.

3.4.4.4 (*E*)-(N→B)-4'-Nitro-4-(6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion-2-yl)-stilben (39)

Das Nitrostilben **39** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei chemisch identische jedoch kristallographisch unabhängige Moleküle von **39**. In der folgenden Diskussion wird das Molekül mit dem Bor-Atom B1 als **39a** und das

Molekül mit B2 als **39b** bezeichnet. Die Molekülstruktur von **39a** ist in Abb. 17 wiedergegeben.

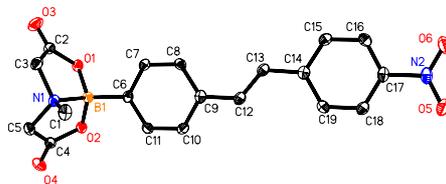


Abbildung 17. ORTEP von **39a** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von Stilben **39** in der *trans*-Konfiguration vor. Wie bereits beim zuvor beschriebenen NMEA-Ester **38** wird auch beim MIDA-Ester **39** eine intramolekulare B–N-Wechselwirkung beobachtet. Die gefundenen B–N-Abstände betragen 1.6606(19) Å (**39a**) und 1.6533(18) Å (**39b**). Vergleichbare Abstände werden auch in anderen MIDA-Estern beobachtet.^[40,98] Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Analoge Bindungslängen von **39a** und **39b** weichen um weniger als 1% von einander ab, analoge Bindungswinkel zeigen Abweichungen in einem Bereich von bis zu 3%.

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **39**.

39a		39b	
Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]	
O1-B1	1.4747(19)	C12-C13	1.341(2)
O2-B1	1.4703(19)	C13-C14	1.4656(19)
B1-N1	1.6606(19)	C17-N2	1.4711(17)
B1-C6	1.5960(18)	N2-O5	1.2309(17)
C9-C12	1.4667(19)	N2-O6	1.2232(17)
Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
O1-B1-O2	109.79(11)	O2-B1-N1	102.54(10)
O1-B1-C6	114.53(11)	O1-B1-N1	101.44(10)
O2-B1-C6	112.96(12)	C6-B1-N1	114.39(11)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C7-C6-B1-O2	158.11(12)	C30-C25-B2-O8	159.07(12)
C10-C9-C12-C13	173.42(14)	C27-C28-C31-C32	174.84(14)
C9-C12-C13-C14	-179.12(13)	C28-C31-C32-C33	179.32(13)
C12-C13-C14-C15	178.97(14)	C31-C32-C33-C38	-178.16(13)
C16-C17-N2-O5	176.54(12)	C37-C36-N4-O12	179.09(12)

Der tetrahedrale Charakter THC_{DA} zeigt für beide in der asymmetrischen Einheit vorkommenden Moleküle von MIDA-Ester **39** größere Werte an (**39a**: $\text{THC}_{\text{DA}} = 68.1\%$; **39b**: $\text{THC}_{\text{DA}} = 63.0\%$) als für den analogen NMEA-Ester **38** ($\text{THC}_{\text{DA}} \approx 60\%$). Die Ursache dafür

liegt in der stärkeren LEWIS-Acidität des Bor-Atoms im MIDA-Ester. Für MIDA-Ester **39** wird auch eine kürzere B–N-Bindung gefunden (**39a**: $d_{\text{B-N}} = 1.6606(19) \text{ \AA}$; **39b**: $d_{\text{B-N}} = 1.6533(18) \text{ \AA}$; **38a**: $d_{\text{B-N}} = 1.741(3) \text{ \AA}$; **38b**: $d_{\text{B-N}} = 1.721(2) \text{ \AA}$). Die kürzere B–N-Distanz korrespondiert mit einem erhöhten THC_{DA} .^[98]

In der Festkörperstruktur von MIDA-Ester **39** werden ähnliche Wechselwirkungen wie beim NMEA-Ester **38** gefunden. So wird bei **39** in Richtung der kristallographischen *b*- und *c*-Achsen die Ausbildung von 2D-Schichten beobachtet, in welchen die Moleküle von **39** untereinander durch π - π -Wechselwirkungen verbunden sind. Weiterhin werden zwei verschiedene Arten von Dimeren in einer parallel-verschobenen Anordnung beobachtet. Die Atome des konjugierten Kohlenstoffgerüsts liegen mit einer maximalen Abweichung von 0.060 \AA (**39a**) und 0.035 \AA (**39b**) annähernd in einer Ebene. Die Ebenenabstände zwischen den Stilbengerüsten weisen mit 3.287 \AA (**39a–39a**) und 3.275 \AA (**39b–39b**) auf das Vorliegen von starken π - π -Wechselwirkungen hin.^[126] Die Ausbildung von zwei verzerrten T-förmigen (*T-shaped*) π - π -Wechselwirkungen (ähnlich zu **III** in Abb. 16 für **38**) wird ebenfalls gefunden. Die Abstände zwischen den Zentren der Phenylringe liegen zwischen 4.709 – 4.831 \AA und sind mit dem Literaturwert eines T-förmigen Benzen-Dimers vergleichbar.^[127]

3.4.4.5 Einkristall-Röntgenstruktur von Bor-Fluorid-Addukt $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{34}\cdot\text{F}^-]\cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$

Der experimentelle Strukturbeweis der Bildung eines Bor-Fluorid-Adduktes konnte am Beispiel von $\text{34}\cdot\text{F}^-$ erfolgen. Das B–F-Addukt $\text{34}\cdot\text{F}^-$ wurde durch Zugabe von TBAF zu **34** in Acetonitril erzeugt. Geeignete Einkristalle wurden daraufhin im Diffusionsverfahren mit Et_2O erhalten. Der B–F-Komplex $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{34}\cdot\text{F}^-]\cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Im Folgenden soll nur die Struktur des anionischen B–F-Adduktes $\text{34}\cdot\text{F}^-$ diskutiert werden. Die asymmetrische Einheit enthält zwei chemisch identische jedoch kristallographisch unabhängige Moleküle von $\text{34}\cdot\text{F}^-$ ($\text{34}\cdot\text{F}^- \text{ a}$ mit B1; $\text{34}\cdot\text{F}^- \text{ b}$ mit B2). Die Molekülstruktur von $\text{34}\cdot\text{F}^- \text{ a}$ ist in Abb. 18 gezeigt.

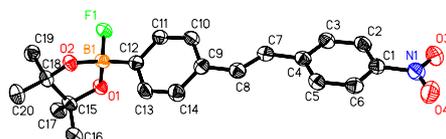


Abbildung 18. ORTEP von $\text{34}\cdot\text{F}^- \text{ a}$ (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Kationen $\text{N}(n\text{-Bu})_4^+$, co-kristallisiertes Et_2O sowie alle H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von $\text{34}\cdot\text{F}^-$ in der *trans*-Konfiguration vor, was auch in Lösung durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen bestätigt wird. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Analoge Bindungslängen und -winkel von $\text{34}\cdot\text{F}^- \text{ a}$ und $\text{34}\cdot\text{F}^- \text{ b}$ weichen maximal um 1% von einander ab.

Tabelle 12. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **34·F⁻**.

34·F⁻ a				34·F⁻ b			
Bindungslänge [Å]				Bindungslänge [Å]			
O1-B1	1.471(3)	C8-C7	1.341(3)	O5-B2	1.471(3)	C28-C27	1.336(3)
O2-B1	1.464(3)	C7-C4	1.453(3)	O6-B2	1.463(3)	C27-C24	1.452(3)
B1-F1	1.459(3)	C1-N1	1.453(3)	B2-F2	1.456(3)	C21-N2	1.453(3)
B1-C12	1.623(3)	N1-O3	1.232(3)	B2-C32	1.616(4)	N2-O7	1.234(3)
C9-C8	1.457(3)	N1-O4	1.231(3)	C29-C28	1.456(3)	N2-O8	1.223(3)
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
O1-B1-O2	104.86(18)	O2-B1-F1	109.67(18)	O5-B2-O6	105.16(18)	O6-B2-F2	110.11(18)
O1-B1-C12	114.24(18)	O1-B1-F1	108.01(17)	O5-B2-C32	114.70(18)	O5-B2-F2	107.74(17)
O2-B1-C12	113.76(17)	C12-B1-F1	106.18(18)	O6-B2-C32	112.87(18)	C32-B2-F2	106.16(18)
Torsionswinkel [°]				Torsionswinkel [°]			
C11-C12-B1-O1	118.5(2)			C31-C32-B2-O5	108.9(2)		
C7-C8-C9-C14	156.7(2)			C27-C28-C29-C34	161.7(2)		
C4-C7-C8-C9	-173.6(2)			C24-C27-C28-C29	-173.0(2)		
C3-C4-C7-C8	173.7(2)			C23-C24-C27-C28	168.1(2)		
C6-C1-N1-O3	176.6(2)			C26-C21-N2-O7	179.0(2)		

Bei trigonal planarer Umgebung des Bor-Atoms, z. B. bei **34**, tragen sowohl der Arylrest als auch die Sauerstoff-Atome des Esterbausteins durch Resonanzeffekte dazu bei, den Elektronenmangel am Bor-Atom auszugleichen. Daher sind die B–C- und B–O-Bindungen bei trigonal planarer Umgebung des Bor-Atoms aufgrund vorhandener Doppelbindungsanteile deutlich kürzer als vergleichbare Einfachbindungen bei tetraedrischer Umgebung.^[66] Als direkte Folge der B–F-Koordination werden zwischen den Festkörperstrukturen von Stilben **34** und dem Addukt **34·F⁻** deutliche Unterschiede gefunden. Bei **34·F⁻** wird, wie bereits auch bei **38** und **39**, die Verlängerung der B–C-Bindung sowie beider B–O-Bindungen beobachtet. Die beobachteten B–F-Abstände in **34·F⁻** sind mit denjenigen im Trianthryl-Fluoro-Borat **D1·F⁻** ($d_{\text{B-F}} = 1.466(5)\text{Å}$) vergleichbar (für **D1** siehe Schema 14).^[79] Das Bor-Atom ist in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit verzerrt tetraedrisch umgeben, der tetraedrale Charakter THC_{DA} wird jeweils zu 79.3 % ermittelt. Im Vergleich zu **34** wird bei **34·F⁻** die zentrale C=C-Doppelbindung des Stilbengerüsts deutlich verlängert und die dazu benachbarten C–C-Einfachbindungen verkürzt beobachtet. Mit der Bildung des Bor-Fluorid-Adduktes **34·F⁻** aus **34** wird somit im elektronischen Grundzustand ein höherer Anteil an chinoiden Grenzstrukturen vorgefunden. Weiterhin wird in **34·F⁻** gegenüber **34** eine Verkürzung des C–N-Abstandes zwischen Stilbengerüst und Nitrogruppe gefunden. Diese strukturellen Änderungen werden durch quantenchemische Berechnungen bestätigt (siehe Abschnitte 3.4.5.1 und 3.4.5.3). Im Kristallgitter von $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{34·F}^-] \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ wird eine Schichtanordnung zwischen Kationen ($\text{N}(n\text{-Bu})_4^+$) und Anionen (**34·F⁻**) beobachtet. Die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen wird nicht vorgefunden.

Beim Vergleich der Molekülstrukturen von **34**, **38** und **34·F⁻** wird deutlich, dass das Ausmaß der Bindungslängenänderung im 4-Nitrostilbenchromophor mit der Zunahme des THC_{DA} -Charakters am Bor-Atom ebenfalls ansteigt. Aus diesem Trend wird deutlich, dass die Elektronendonorfähigkeit des Borsubstituenten vom Hybridisierungszustand am Bor-Atom und der Stärke der Bor-LEWIS-Base-Wechselwirkung abhängig ist ($\text{Bpin} < \text{Bnmea} < \text{BpinF}^-$).

3.4.4.6 (*E*)-2,4-Dinitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (**43**)

Das Dinitrostilben **43** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. Hierbei handelt es sich um eine nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe. Obwohl **43** in Lösung im zeitlichen Mittel über keine Chiralität verfügt, enthält die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unabhängige chirale Konformere, die sich zueinander jedoch nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die Molekülstruktur von **43a** ist in Abb. 19 gezeigt.

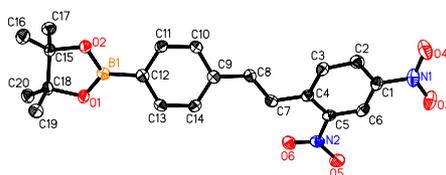


Abbildung 19. ORTEP von **43a** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Tabelle 13. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **43**.

43a		43b	
Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]	
O1-B1	1.362(3)	O8-B2	1.371(3)
O2-B1	1.360(3)	O7-B2	1.366(2)
B1-C12	1.565(3)	B2-C32	1.553(3)
C9-C8	1.463(3)	C29-C28	1.465(3)
C8-C7	1.331(3)	C28-C27	1.331(3)
C7-C4	1.470(3)	C27-C24	1.473(3)
Bindungswinkel [°]		Bindungswinkel [°]	
O1-B1-O2	114.2(2)	O8-B2-O7	113.6(2)
C12-B1-O1	124.8(2)	C32-B2-O8	121.8(2)
O2-B1-C12	121.1(2)	O7-B2-C32	124.5(2)
Torsionswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
O1-B1-C12-C11	-179.5(2)	O8-B2-C32-C31	-21.2(3)
C7-C8-C9-C10	178.4(2)	C27-C28-C29-C30	169.5(2)
C4-C7-C8-C9	176.9(2)	C24-C27-C28-C29	-175.3(2)
C5-C4-C7-C8	154.2(2)	C25-C24-C27-C28	-146.7(2)
C2-C1-N1-O3	172.1(2)	C22-C21-N3-O9	-16.1(3)
C4-C5-N2-O5	150.2(2)	C24-C25-N4-O12	-164.9(2)

Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von **43** in der *trans*-Konfiguration vor. Das Bor-Atom ist in beiden Molekülen **43** trigonal planar umgeben, die Winkelsumme beträgt jeweils annähernd 360° (**43a**: $360.1(4)^\circ$, **43b**: $359.9(4)^\circ$). Die *para*-ständige Nitrogruppe

(**43a**: $\varphi = 16.0^\circ$, **43b**: $\varphi = 8.0^\circ$) und die *ortho*-ständige Nitrogruppe (**43a**: $\varphi = 17.0^\circ$, **43b**: $\varphi = 32.2^\circ$) sind aus der Ebene des Phenylringes herausgedreht. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Analoge Bindungslängen von **43a** und **43b** weichen um weniger als 1% von einander ab, analoge Bindungswinkel zeigen Abweichungen von bis zu 2%. Im Kristallgitter wird die Ausbildung von 1D-Ketten gefunden, in denen die Moleküle von **43** durch π - π -Wechselwirkungen in einer parallel-verschobenen Anordnung verbunden sind. Die Stapelabstände zwischen den Ebenen der beteiligten Phenylringe liegen zwischen 3.32–3.60 Å und somit in einem typischen Bereich für π - π -Wechselwirkungen in aromatischen Verbindungen.^[126]

3.4.4.7 (*E*)-2,4,6-Trinitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (**46**)

Das Trinitrostilben **46** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Pinakoleinheit ist mit einem Besetzungsverhältnis von 0.688/0.312 fehlgeordnet. Die Molekülstruktur ist in Abb. 20 wiedergegeben.

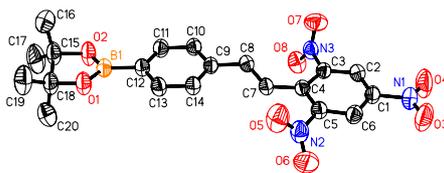


Abbildung 20. ORTEP von **46** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Tabelle 14. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **46**.

Bindungslänge [Å]					
O1-B1	1.356(3)	B1-C12	1.559(3)	C8-C7	1.325(3)
O2-B1	1.355(3)	C9-C8	1.475(3)	C7-C4	1.468(3)
		C1-N1	1.475(3)		
		N1-O3	1.214(3)		
Bindungswinkel [°]					
O1-B1-O2	113.6(2)	O2-B1-C12	123.6(2)	C12-B1-O1	122.8(2)
Torsionswinkel [°]					
C11-C12-B1-O1	-169.3(2)	C5-C4-C7-C8	159.7(2)	C2-C3-N3-O7	-67.6(3)
C7-C8-C9-C10	-160.8(2)	C2-C1-N1-O3	174.9(2)		
C4-C7-C8-C9	-177.4(2)	C6-C5-N2-O5	129.5(3)		

Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von **46** in der *trans*-Konfiguration vor. Das Bor-Atom besitzt eine trigonal planare Umgebung, die Winkelsumme beträgt $360.0(4)^\circ$. Die Nitrogruppe an C1 ist um 5.1° aus der Ebene des angrenzenden Phenylringes herausgedreht. Aus sterischen Gründen sind die Nitrogruppen an C3 ($\varphi = 50.5^\circ$) und C5 ($\varphi = 68.0^\circ$) deutlich aus der Ebene des Phenylrings herausgedreht. Der elektronenziehende Einfluss dieser beiden Nitrogruppen auf das Stilbengerüst erfolgt daher vorrangig über induktive Effekte und

vermindert über Resonanzwechselwirkungen. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 14 zusammengefasst.

In der Festkörperstruktur bilden die Moleküle von **46** entlang der kristallographischen *a*-Achse über π - π -Stapelwechselwirkungen verbundene 1D-Ketten aus, wobei die Ebenenabstände zwischen den beteiligten Phenylringen zwischen 3.49 Å und 3.54 Å liegen. Diese Werte liegen in einem Bereich der für π - π -Wechselwirkungen in aromatischen Verbindungen typisch ist.^[126] In Abb. 21 ist ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **46** gezeigt.

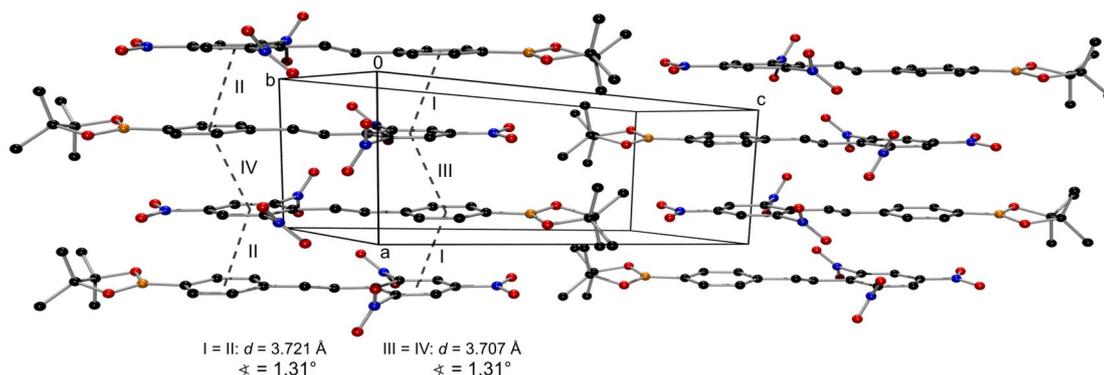


Abbildung 21. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **46** mit der Ausbildung von π - π -Stapelungen entlang der kristallographischen *a*-Achse (d = Zentroid-Abstand, α = Neigungswinkel der Ebenen). Die Anordnung der Moleküle erfolgt so, dass sich die borsubstituierten Phenylringe und die elektronenarmen 2,4,6-Trinitrophenylringe in Stapelrichtung abwechseln.

3.4.4.8 (*E*)-2,4,6-Trinitro-4'-methoxy-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-stilben (**48**)

Das Trinitrostilben **48** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abb. 22 wiedergegeben.

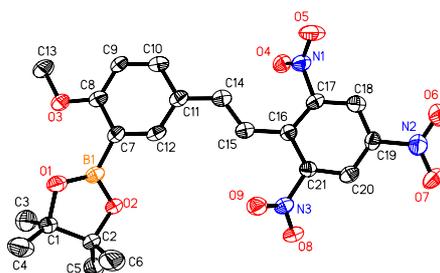


Abbildung 22. ORTEP von **48** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Das Bor-Atom befindet sich mit einer Winkelsumme von $359.9(6)^\circ$ in trigonal planarer Umgebung. Der Ebene des Borolanringes ist um 42.5° aus der Ebene des Phenylringes herausgedreht. Die Ursache dafür liegt vermutlich in Packungseffekten und nicht an der benachbarten Methoxygruppe, da im vergleichbaren Strukturelement in Verbindung **56** (siehe Abschnitt 3.6.2.2) mit 10.6° geringere Interplanarwinkel zwischen Borolan- und Phenylring

gefunden werden. Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von **48** in der *trans*-Konfiguration vor. Erwartungsgemäß sind beide zur Vinyleinheit *ortho*-ständigen Nitrogruppen aus der Ebene des Phenylrings herausgedreht (NO₂ an C17: $\varphi = 56.6^\circ$, NO₂ an C21: $\varphi = 51.6^\circ$). Die *para*-ständige Nitrogruppe liegt annähernd coplanar zum Phenylring (NO₂ an C19: $\varphi = 4.4^\circ$). Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 15 zusammengefasst.

Tabelle 15. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **48**.

Bindungslänge [Å]								
O1-B1	1.356(4)	B1-C7	1.550(5)	C14-C15	1.340(4)	C19-N2	1.480(4)	
O2-B1	1.362(4)	C11-C14	1.453(4)	C15-C16	1.471(4)	N2-O6	1.224(4)	
Bindungswinkel [°]								
O1-B1-O2	112.7(3)	O2-B1-C7	119.7(3)	C7-B1-O1	127.5(3)			
Torsionswinkel [°]								
O2-B1-C7-C8	138.8(3)	C11-C14-C15-C16	-179.4(3)	C18-C17-N1-O4	121.9(3)			
C7-C8-O3-C13	-174.8(3)	C14-C15-C16-C21	157.6(3)	C16-C21-N3-O8	133.8(3)			
C10-C11-C14-C15	-159.7(3)	C20-C19-N2-O6	174.7(3)					

Im Kristallgitter von **48** wird die Ausbildung von π - π -Stapelungen in Form von 1D-Ketten entlang der kristallographischen *a*-Achse beobachtet (Abb. 23).

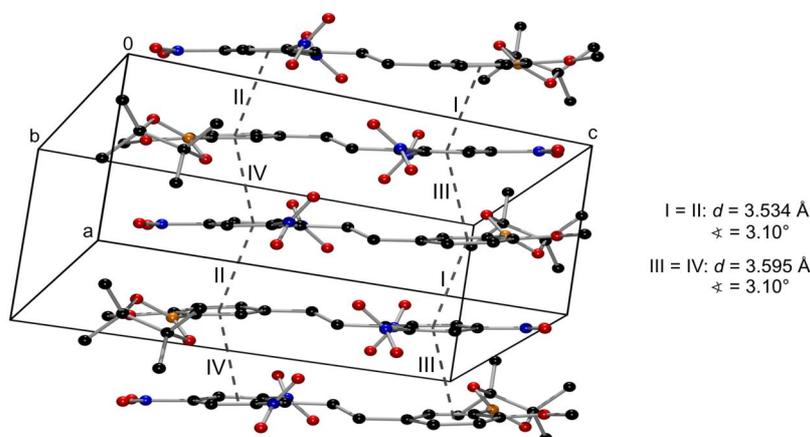


Abbildung 23. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **48** mit der Ausbildung von π - π -Stapelungen entlang der kristallographischen *a*-Achse (d = Zentroid-Abstand, φ = Neigungswinkel der Ebenen). Die Anordnung der Moleküle erfolgt so, dass sich die elektronenreichen 3-Bpin-4-OMe-Phenylringe und die elektronenarmen 2,4,6-Trinitrophenylringe in Stapelrichtung abwechseln.

In einer parallel-verschobenen (*parallel-displaced*) Anordnung wechseln sich elektronenreiche Phenylringe (3-Bpin-4-OMe-Phenyl) mit den stark elektronenarmen Trinitrophenylringen ab. Die Ebenenabstände zwischen den beteiligten Phenylringen liegen zwischen 3.33 Å und 3.40 Å und sprechen für das Vorliegen starker π - π -Wechselwirkungen.^[126] Im Vergleich zu Stilben **46**, welches keine Methoxygruppe trägt, werden in **48** deutlich kürzere Ebenenabstände gefunden. Im Zusammenhang mit dieser starken π - π -Wechselwirkung liegt der

intermolekulare Abstand zwischen den Kohlenstoff-Atomen (C15–C15A) zweier benachbarter Moleküle **48** mit 3.07 Å deutlich unter dem doppelten VAN-DER-WAALS-Radius eines Kohlenstoff-Atoms ($r_{\text{VAN-DER-WAALS}} = 1.70 \text{ \AA}$).^[128]

3.4.4.9 (E)-2,4,6-Trinitro-4'-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)-stilben (**49**)

Das Trinitrostilben **49** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Molekülstruktur ist in Abb. 24 gezeigt.

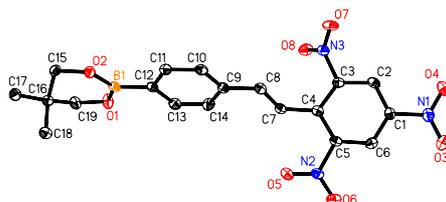


Abbildung 24. ORTEP von **49** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von **49** in der *trans*-Konfiguration vor. Das Bor-Atom befindet sich mit einer Winkelsumme von $360.00(22)^\circ$ in einer trigonal planaren Umgebung. Die Nitrogruppe an C1 ist um 4.4° geringfügig aus der Ebene des benachbarten Phenylringes herausgedreht. Aus sterischen Gründen sind die Nitrogruppen an C3 ($\varphi = 56.7^\circ$) und C5 ($\varphi = 19.6^\circ$) zum Teil deutlich aus der Ebene des Phenylrings herausgedreht. Für den Neopentylglykolester **49** wird mit $123.83(13)^\circ$ ein deutlich größerer O–B–O-Winkel als beim analogen Pinakolester **46** ($113.6(2)^\circ$) gefunden. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **49**.

Bindungslänge [Å]							
O1-B1	1.3580(18)	B1-C12	1.571(2)	C8-C7	1.3302(19)	C1-N1	1.4734(17)
O2-B1	1.3617(18)	C9-C8	1.4709(18)	C7-C4	1.4702(18)	N1-O3	1.2170(16)
Bindungswinkel [°]							
O1-B1-O2	123.83(13)	O2-B1-C12	119.74(12)	C12-B1-O1	116.43(12)		
Torsionswinkel [°]							
C11-C12-B1-O1	174.10(12)	C5-C4-C7-C8	127.25(15)	O7-N3-C3-C4	126.81(13)		
C7-C8-C9-C10	168.72(13)	O3-N1-C1-C2	176.27(12)				
C4-C7-C8-C9	-179.12(12)	C6-C5-N2-O5	160.91(12)				

Im Gegensatz zum pinakolveresterten Trinitrostilben **46** werden in der Festkörperstruktur von **49** keine π - π -Wechselwirkungen gefunden. Die Variation des Esterbausteins hat daher einen entscheidenden Einfluss auf die Festkörperstruktur von chromophoren Arylboronsäureestern.

3.4.5 Wechselwirkung mit LEWIS-Basen

Die Wechselwirkung mit Fluoridionen führt für die Stilbene **32–38** und **42–49** wie erwartet zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung von λ_{\max} . In Tabelle 17 sind die in DCM ermittelten Werte von λ_{\max} für verschiedene Nitrostilbenboronate und die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte gegenübergestellt. Alle in Tab. 17 enthaltenen Spezies weisen in DCM eine annähernd symmetrische UV/vis-Absorptionsbande auf.

Tabelle 17. UV/vis-Absorptionsmaxima der Stilbene **31–38**, **42–49** sowie der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

Verb.	λ_{\max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}])	Verb.	λ_{\max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\max} $ [10^3 cm^{-1}]
31	318 (31.45)	31·F⁻	318 (31.45)	-
32	329 (30.40)	32·F⁻	344 (29.07)	1.33
33	331 (31.21)	33·F⁻	337 (29.67)	0.54
34	355 (28.17)	34·F⁻	388 (25.77)	2.40
35	355 (28.17)	35·F⁻	381 (26.25)	1.92
36	380 (26.32)	36·F⁻	415 (24.10)	2.22
37	358 (27.93)	37·F⁻	384 (26.04)	1.89
38	367 (27.25)	38·F⁻	379 (26.39)	0.86
42	380 (26.32)	42·F⁻	441 (22.68)	3.64
43	366 (27.32)	43·F⁻	413 (24.21)	3.11
44	366 (27.32)	44·F⁻	400 (25.00)	2.32
45	405 (24.69)	45·F⁻	450 (22.22)	2.47
46	366 (27.32)	46·F⁻	432 (23.15)	4.17
47	368 (27.17)	47·F⁻	414 (24.15)	3.02
48	418 (23.92)	48·F⁻	486 (20.58)	3.34
49	372 (26.88)	49·F⁻	422 (23.70)	3.19

Am Beispiel von Verbindung **34** werden die spektroskopischen Eigenschaften und die direkte Beeinflussung durch die Gegenwart von Fluoridionen näher erläutert. Das UV/vis-Absorptionsmaximum von Nitrostilben **34** ist gegenüber dem entsprechenden Nitrostyren **24** in DCM um $\Delta\lambda_{\max} \approx 38 \text{ nm}$ ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) zu größeren Wellenlängen verschoben. In Gegenwart von F^- wird die Bildung des B–F-Adduktes **34·F⁻** beobachtet. Der Verlauf der inkrementellen Zugabe von TBAF zu Nitrostilben **34** in DCM zeigt Abb. 25. Die für **34** resultierende Fluoridbindungskonstante wird mit $K = 6.6(\pm 0.5) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert ist mit donorsubstituierten Triarylboranen vergleichbar.^[21m] Die Affinität von **34** für F^- ist jedoch erheblich größer als bei literaturbekannten Arylpinakolboronaten.^[21m]

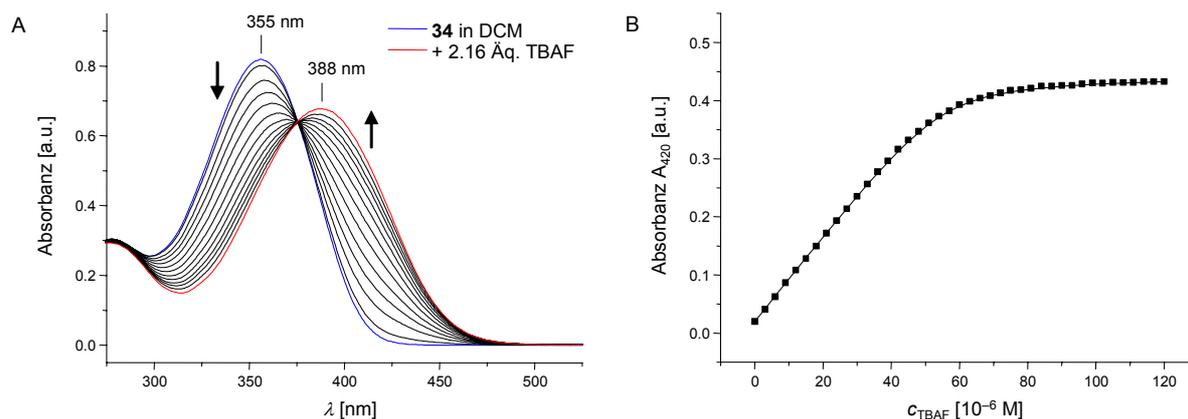


Abbildung 25. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **34** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der Absorbanz bei $\lambda = 420$ nm (B).

Bei der Bildung des B–F-Adduktes $\mathbf{34}\cdot\text{F}^-$ tritt eine ausgeprägte Verschiebung von Elektronendichte ein, wobei die Abfolge von Zentren mit vermehrter und verringerter Ladungsdichte (Abb. 26A) in $\mathbf{34}\cdot\text{F}^-$ auf einen elektronischen Grundzustand mit ausgeprägtem chinoiden Charakter hindeutet. Neben den abstrakten Ladungsdifferenzen ist eine bessere Visualisierung dieses Effektes durch die Überlagerung der Elektronendichte-Isoflächen von **34** und $\mathbf{34}\cdot\text{F}^-$ in Abb. 26B möglich.

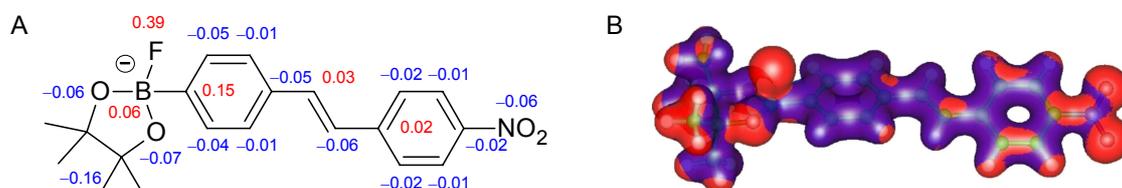


Abbildung 26. A) Detaillierte Änderung der NBO-Ladungen Δq [e] von **34** bei Wechselwirkung mit F^- . Positive Werte entsprechen einer verringerten Elektronendichte und negative Werte einer erhöhten Elektronendichte nach erfolgter Komplexbildung mit F^- . Die Δq -Werte einzelner Gruppen sind in einer Zahl zusammengefasst. B) Superposition der Elektronendichte-Isoflächen von **34** und $\mathbf{34}\cdot\text{F}^-$. Rote Flächen zeigen Bereiche erhöhter und blaue Flächen Bereiche mit verringerter Elektronendichte an, wobei F ausgenommen ist. Die Berechnung der Elektronendichte erfolgte auf B3LYP/TZVP-Niveau.

Die UV/vis-spektroskopischen Eigenschaften der untersuchten D- π -A-Verbindungen werden in erster Linie durch die Charakteristika der Elektronendonorseite sowie der Elektronenakzeptorseite bestimmt. In diesem Zusammenhang werden die Einflüsse, die von der Stärke der LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung am Bor-Atom, vom Substitutionsmuster und von zusätzlichen Auxiliärelektronendonorguppen auf der Donorseite sowie von der Stärke des Elektronenakzeptors ausgehen, näher beschrieben. Weiterhin wird der Einfluss der π -Systemgröße auf das UV/vis-Absorptionsverhalten der Chromophore sowie die elektronischen Eigenschaften der Borsubstituenten Bpin und BpinF^- näher diskutiert.

3.4.5.1 Einfluss der Elektronendonorstärke

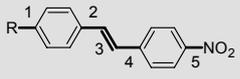
In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen der Elektronendonorfähigkeit eines Borsubstituenten und der Stärke der LEWIS-Wechselwirkung, die mit dem tetrahedralen Charakter am Bor-Atom in Verbindung steht, näher erläutert werden. Es konnte bereits an borsubstituierten Nitrobenzenen in Abschnitt 3.2.3 gezeigt werden, dass die Ringgröße des cyclischen Esters einen geringen Einfluss auf die Lage von λ_{\max} ausübt. Diese Abhängigkeit wird auch an den Bpin- (**34**, **46**) und Bnpg- (**37**, **49**) substituierten (Tri-)Nitrostilbenen und den entsprechenden B-F-Addukten gefunden. Die beobachteten Unterschiede in λ_{\max} lassen sich hierbei auf verschiedenartig ausgeprägte elektronendonierende Eigenschaften in Abhängigkeit vom O-B-O-Winkel zurückführen. Darüberhinaus können die Art des Bor-LEWIS-Base-Adduktes und die damit verbundene Stärke der LEWIS-Wechselwirkung einen weitaus größeren Einfluss auf die elektronische und die geometrische Struktur von chromophoren Arylboronaten ausüben.

Während in der Reihe der Nitrobenzene (Abschnitt 3.2.4) derartige Wechselwirkungen vorrangig zur Beeinflussung von geometrischen Parametern in der Umgebung des Bor-Atoms führen, wird in der Reihe der 4-Nitrostilbene zusätzlich eine systematische Beeinflussung der Bindungslängen im chromophoren Kohlenstoffgerüst beobachtet. Diese Veränderungen lassen sich sowohl experimentell als auch mit quantenchemischen Methoden untersuchen. Die molekularen Festkörperstrukturen des Nitrostilbens **34** sowie der LEWIS-Addukte **38**, **39** und **34·F⁻** konnten röntgendiffraktometrisch bestimmt werden. Durch DFT-Berechnungen auf B3LYP/TZVP-Niveau werden diese Strukturen bestätigt. Beim Vergleich von Theorie und Experiment liegen die mittleren quadratischen Abweichungen der Bindungslängen zwischen Nicht-H-Atomen in einem Bereich (**34**: 0.012 Å, **38**: 0.046 Å, **39**: 0.014 Å, **34·F⁻**: 0.014 Å) der bei Berechnungen mit der B3LYP-Methode und einem Basissatz mit triple- ζ -Qualität erwartet werden kann.^[129] Bei den untersuchten Spezies werden im 4-Nitrostilbengerüst besonders in der Umgebung der zentralen C=C-Doppelbindung systematische Variationen der C-C-Bindungsabstände gefunden. Eine Gegenüberstellung relevanter Bindungslängen erfolgt in Tabelle 18.

In der Reihe **34**, **38** und **34·F⁻** wird eine zunehmende Verlängerung der zentralen C=C-Bindung und eine Verkürzung der benachbarten C-C-Bindungen sowie der C_{Phenyl}-NO₂-Bindung beobachtet (siehe Abschnitt 3.4.4), was einen zunehmend chinoiden Charakter des Nitrostilbengerüsts anzeigt. Obwohl in der Einkristallstruktur von Bmida-Stilben **39** eine relativ lange zentrale C=C-Bindung gefunden wird, kann nicht davon ausgegangen werden, dass der chinoiden Charakter in **39** ähnlich ausgeprägt ist wie in **38** oder **34·F⁻**. DFT-Berechnungen zeigen, dass sowohl die elektronische als auch die geometrische Struktur von **39** vielmehr mit dem Nitrostilben **34** vergleichbar ist. In den Spezies **34**, **38** und **34·F⁻** wird der Abstand der zentralen C=C-Doppelbindung in der Einkristallstruktur länger als bei der

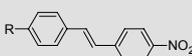
DFT-Struktur vorgefunden. Für **39** werden nach beiden Methoden annähernd identische C=C-Bindungsabstände ermittelt. Da sich innerhalb der vier DFT-Strukturen ein konsistentes Bild ergibt, kann die Abweichung der Einkristallstruktur von Bmida-Ester **39** vermutlich auf Packungseffekte zurückgeführt werden.

Tabelle 18. Gegenüberstellung von berechneten (DFT: B3LYP/TZVP) und röntgendiffraktometrisch ermittelten (kursiv) Bindungsabständen im Gerüst der Nitrostilbene **34**, **38**, **39** und **34·F⁻**.

R		Bindung in 				
		1 (B-C)	2 (C-C)	3 (C=C)	4 (C-C)	5 (C-N)
Bmida	DFT	1.588	1.461	1.344	1.460	1.474
	39a	<i>1.5960(18)</i>	<i>1.4667(19)</i>	<i>1.341(2)</i>	<i>1.4656(19)</i>	<i>1.4711(17)</i>
	39b	<i>1.5955(18)</i>	<i>1.4656(19)</i>	<i>1.341(2)</i>	<i>1.4719(18)</i>	<i>1.4717(17)</i>
Bpin	DFT	1.555	1.462	1.344	1.460	1.474
	34	<i>1.564(2)</i>	<i>1.481(2)</i>	<i>1.316(2)</i>	<i>1.473(2)</i>	<i>1.474(2)</i>
Bnmea	DFT	1.592	1.460	1.345	1.459	1.471
	38a	<i>1.600(3)</i>	<i>1.470(3)</i>	<i>1.330(3)</i>	<i>1.464(3)</i>	<i>1.463(2)</i>
	38b	<i>1.598(3)</i>	<i>1.480(3)</i>	<i>1.320(2)</i>	<i>1.466(3)</i>	<i>1.460(2)</i>
BpinF ⁻	DFT	1.636	1.445	1.355	1.447	1.455
	34·F⁻ a	<i>1.623(3)</i>	<i>1.457(3)</i>	<i>1.341(3)</i>	<i>1.453(3)</i>	<i>1.453(3)</i>
	34·F⁻ b	<i>1.616(4)</i>	<i>1.456(3)</i>	<i>1.336(3)</i>	<i>1.452(3)</i>	<i>1.453(3)</i>

Weiterhin wird am Bor-Atom ein tetrahedraler Charakter (THC_{DA}) vorgefunden, der von der Wechselwirkungsstärke der LEWIS-Base mit dem Bor-Atom abhängig ist. Der tetrahedrale Charakter der Bnmea- (**38**) und der Bmida-Gruppe (**39**) wird in den berechneten Minimumsgeometrien erheblich niedriger vorgefunden (THC_{DA}: 40.8 % (**38**), 56.0 % (**39**)) als in den Einkristall-Röntgenstrukturen (THC_{DA}: 59.6 % (**38a**), 62.4 % (**38b**), 68.1 % (**39a**), 63.0 % (**39b**)). Diese Unterschiede können auf im Festkörper vorhandene Packungseffekte zurückgeführt werden. Für das B-F-Addukt **34·F⁻** werden nach beiden Methoden ähnlich große große THC_{DA}-Werte (DFT: 82.4 %, Einkristall-Röntgenstruktur: 79.3 % (**34·F⁻ a,b**)) erhalten. In **34** ist mit der trigonal planaren Bpin-Gruppe (THC_{DA} = 0 %) kein tetrahedraler Charakter vorhanden.

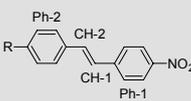
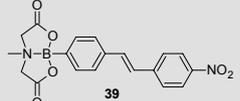
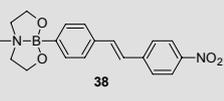
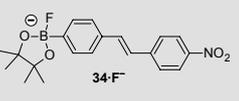
Tabelle 19. UV/vis-Absorptionsmaxima λ_{\max} ausgewählter Nitrostilbene in Acetonitril und ¹¹B-Resonanzen ausgewählter Nitrostilbene.

Verb.	R in 	¹¹ B: δ [ppm]	λ_{\max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}])
34	Bpin	30.5 (in CDCl ₃)	352 (28.41)
39	Bmida	12.5 (in DMSO-d ₆)	354 (28.25)
38	Bnmea	12.7 (in CDCl ₃)	364 (27.47)
34·F⁻	Bpin·F ⁻	7.0 (in CDCl ₃)	382 (26.18)

Sowohl in den berechneten als auch den experimentell ermittelten Strukturen nimmt der tetrahedrale Charakter und damit die Stärke einer bestehenden LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung in der Reihe **34** (Bpin) < **38** (Bnmea) < **39** (Bmida) < **34·F⁻** (BpinF⁻) zu. Diese Reihenfolge wird durch die zunehmende Hochfeldverschiebung der ¹¹B-Resonanzen bestätigt (Tab. 19). Mit der Zunahme von THC_{DA} ist erwartungsgemäß auch eine Verlängerung der B–C-Bindung zu beobachten.

Der Einfluss der Elektronendonorfähigkeit des Borsubstituenten findet sich nicht nur in der molekularen Geometrie sondern auch in der elektronischen Struktur wieder. In den LEWIS-Addukten **38**, **39** und **34·F⁻** wird im 4-Nitrostilbengerüst eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verschiebung von Elektronendichte beobachtet. Eine Gegenüberstellung der berechneten und auf **34** bezogenen NBO-Ladungsdifferenzen erfolgt in Tab. 20.

Tabelle 20. Änderung der berechneten NBO-Ladungen Δq [e] ($\Delta q = q(\text{LEWIS-Addukt}) - q(\mathbf{34})$) in den tetraedrischen LEWIS-Addukten **34·F⁻**, **38** und **39** im Vergleich zum Nitrostilben **34** (R = Bpin).

			
NO ₂	+0.002	-0.008	-0.068
Ph-1	+0.002	-0.011	-0.065
CH-1	+0.002	-0.013	-0.058
CH-2	-0.003	+0.006	+0.031
Ph-2 ohne (B)–C	-0.041	-0.065	-0.160
(B)–C	-0.015	+0.008	+0.149
B	+0.053	+0.070	+0.060
2×O	+0.076	-0.060	-0.125

In den untersuchten 4-Nitrostilbenspezies wird in der Reihenfolge **39** \approx **34** < **38** < **34·F⁻** eine verstärkte Verschiebung von Elektronendichte von der Elektronendonor- auf die Elektronenakzeptorseite beobachtet. Als Folge wird auch das UV/vis-Absorptionsverhalten dieser Spezies maßgeblich beeinflusst. Aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit des MIDA-Esters **39** in DCM muss ein Vergleich der UV/vis-Absorptionswerte im stärker polaren Lösungsmittel Acetonitril erfolgen (Tab. 19). Mit Ausnahme der Bmida-Gruppe in **39** tritt mit zunehmender Stärke der LEWIS-Wechselwirkung am Borsubstituenten in den entsprechenden Nitrostilbenen eine bathochrome Verschiebung von λ_{max} ein. Diese Beobachtung wurde auch in der Reihe der Nitrobenzene gefunden (Abschnitt 3.2.3). Für die Substituenten Bpin, Bnmea und BpinF⁻ ist daher eine Zunahme der Elektronendonorfähigkeit mit steigendem tetrahedralem Charakter am Bor-Atom zu verzeichnen. Obwohl in **39** eine stärkere B–N-Wechselwirkung vorliegt als in **38**, wird in **39** ein dem trivalenten Pinakolester **34** vergleichbares λ_{max} gemessen. Die Abfolge der λ_{max} -Werte (Tab. 19) stimmt mit der Verschiebung von Elektronendichte (Tab. 20) und dem Ausmaß der Bindungslängen-

änderungen im 4-Nitrostilbengerüst (Tab. 18) weitgehend überein. In der Reihe der 4-Cyano-stilbene wird mit den Substituenten Bpin (**32**), Bnmea (**33**) und BpinF⁻ (**32**·F⁻) ebenfalls eine Zunahme der λ_{\max} -Werte mit ansteigenden THC_{DA} gefunden. In der Zusammenfassung dieser Ergebnisse wird ein Bild erhalten, in dem die Elektronendonorfähigkeit des borbasierten Substituenten in der Reihe Bmida \approx Bpin < Bnmea < BpinF⁻ vorrangig mit der Stärke der Bor-LEWIS-Base-Wechselwirkung zunimmt.

Die Ursache für die geringe Elektronendonorkraft der Bmida-Gruppe liegt offenbar an den zum O–B–O-Fragment benachbarten Carbonylfunktionen. Der Vergleich der NBO-Ladungsverteilung in einer offenen Form von **39** (Bmida ohne B–N-Wechselwirkung) mit der geschlossenen Form von **39** (Bmida mit B–N-Wechselwirkung) zeigt, dass durch die Ausbildung der B–N-Bindung eine Verschiebung von Elektronendichte vorrangig in beide zum O–B–O-Fragment benachbarten Carboxylgruppen erfolgt. In das Nitrostilbengerüst wird hingegen nur ein vernachlässigbarer Anteil an Ladung übertragen. Dabei fällt besonders auf, dass das direkt am Bor-Atom gebundene Kohlenstoff-Atom eine sehr schwache Positivierung erfährt. Im Vergleich zum Stilben **34** wird für das (B)–C-Atom in der geschlossenen Form von **39** sogar ein Gewinn an Ladungsdichte beobachtet (siehe Tab. 20). Diese Beobachtung steht jedoch im Gegensatz zu der ausgeprägten Verschiebung von Elektronendichte und dem deutlich chinoiden Charakter in den B–F-Addukten wie z. B. **34**·F⁻. Die Ausbildung der Bor-Stickstoff-Koordination in der Bmida-Gruppe von **39** bewirkt folglich nur eine geringe Polarisierung des Nitrostilbengerüsts. Dieses Szenario sollte sich in einer Variation der Carbonylschwingung widerspiegeln. Die geöffnete Form der Bmida-Gruppe ist jedoch experimentell nicht zugänglich, so dass zum Vergleich strukturanaloge Verbindungen ohne B–N-Wechselwirkung in Betracht gezogen werden müssen. Als ein möglicher Kandidat kommt Benzenboronsäuremandelat in Frage (Abb. 27).^[130a]

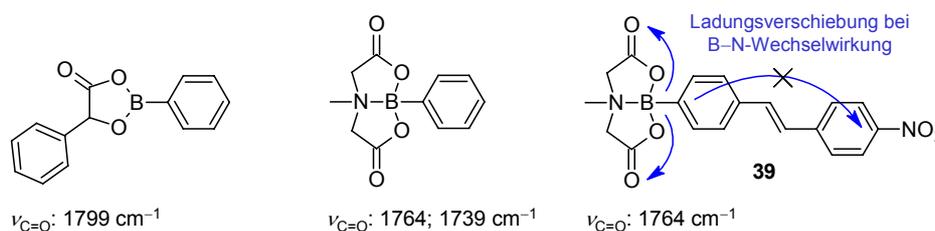


Abbildung 27. Abhängigkeit der Carbonylschwingung von der Koordinationszahl am Bor-Atom.^[130]

In der Bmida-Gruppe befindet sich das Bor-Atom in einer tetraedrischen Umgebung und trägt ein formales Elektronenoktett, so dass beide am Bor-Atom gebundenen Sauerstoff-Atome verstärkt Elektronendichte an die benachbarten Carbonylgruppen abgeben können. Als Folge verschiebt sich die C=O-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen. So wird für den Bmida-Ester der Benzenboronsäure $\nu_{\text{C=O}}$ bei 1764 und 1739 cm^{-1} beobachtet (Abb. 27).^[130b] Verbindung **39** besitzt eine für MIDA-Ester typische C=O-Schwingung bei 1764 cm^{-1} . Die

Bmida-substituierten Nitrobenzene **21** und **22** zeigen $\nu_{C=O}$ zwischen $1753\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$. In der Serie der Nitrobenzenboronsäureester ist die Elektronendonorfähigkeit der Bmida-Gruppe derart schwach vorhanden, dass für die Bmida-Nitrobenzene (**21**, **22**) im Vergleich zu den Bpin-Analoga (**14**, **15**) sogar ein geringfügig hypsochrom verschobenes λ_{\max} ermittelt wird. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass die gering ausgeprägte Elektronendonorfähigkeit des Bmida-Substituenten im starken Elektronenzug der beiden Carbonylgruppen begründet liegt.

Einfluss auf die $^1\text{H-NMR}$ -Signalposition:

Die Signallage der aromatischen H-Atome von substituierten 4-Nitrostilbenen zeigt eine deutliche Substituentenabhängigkeit. Mit steigender Donorfähigkeit des Substituenten in 4'-Position erfahren alle ^1H -Signale entsprechend der wirkenden Abschirmung in unterschiedlicher Ausprägung eine deutliche Hochfeldverschiebung. In Abb. 28 sind Ausschnitte der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von verschiedenen 4-Nitrostilbenen, die borfreie und borhaltige Substituenten mit unterschiedlicher Elektronendonorstärke tragen, gegenübergestellt.

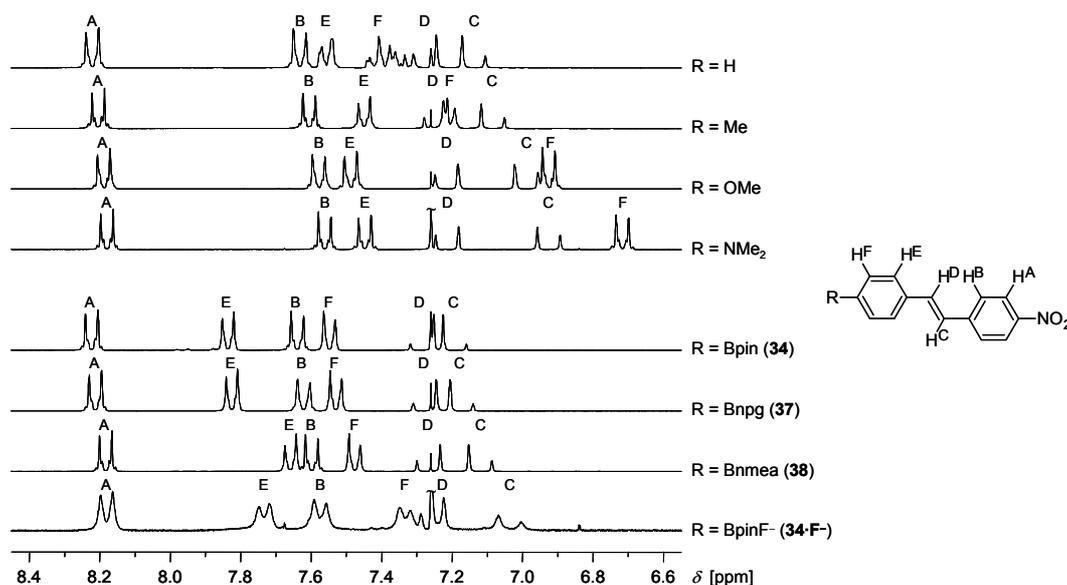


Abbildung 28. Ausschnitte aus dem Aromatenbereich von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren 4'-substituierter 4-Nitrostilbene, die borfreie (R = H, Me, OMe, NMe₂) und borbasierte (Bpin (**34**), Bnpg (**37**), Bnmea (**38**), BpinF⁻ (**34-F⁻**)) Substituenten mit unterschiedlicher Elektronendonorstärke tragen. Als Lösungsmittel wurde jeweils CDCl₃ ($\delta = 7.26\text{ ppm}$) verwendet. Das Nitrostilben mit R = Bmida (**39**) weist in CDCl₃ eine zu geringe Löslichkeit auf und bleibt hier unberücksichtigt.

Beim Übergang von R = H zu stärker elektronendonierenden Substituenten wird die Elektronendichte im Stilbengerüst insbesondere in den Positionen F und C erhöht. Als direkte Folge sind die Signale H^F und H^C am stärksten zu höherem Feld verschoben. Beim Vergleich der borbasierten Nitrostilbene (R = Bpin, Bnpg) mit dem unsubstituierten 4-Nitrostilben fällt

zuerst die deutliche Tieffeldverschiebung der ^1H -Signale besonders in den Positionen E und F auf, die auf die π -Akzeptoreigenschaft von trigonalen Arylborverbindungen zurückzuführen ist. Beim Übergang von trigonaler ($R = \text{Bpin}$, Bnpg) zu zunehmend tetraedrischer Umgebung am Bor-Atom ($R = \text{Bnmea}$, BpinF^-) werden die Signale der H-Atome in den Positionen F und C deutlich hochfeldverschoben. Die Lage der ^1H -Signale steht mit der Verschiebung von Ladungsdichte bei der Ausbildung der LEWIS-Addukte im Einklang (siehe Abb. 26). Die Auftragung der chemischen Verschiebung von H^{F} und H^{C} gegen berechnete σ_{NBO}^+ -Werte in Abb. 29A ergab für die borfreien Substituenten ($R = \text{H}$, Me , OMe , NMe_2) erwartungsgemäß lineare Abhängigkeiten. Vergleichbare Auftragungen mit literaturbekannten Werten von $\sigma_{\text{p}}^{[55]}$ und $\sigma_{\text{p}}^+[55]$ ergeben Regressionen von deutlich geringerer Güte. Für die borhaltigen Substituenten (Bpin , Bnpg , Bnmea , BpinF^-) werden ebenfalls lineare Abhängigkeiten gefunden (Abb. 29B). Zwischen dem Ausmaß der Signalverschiebung und der Stärke der Elektronendonorkwirkung besteht somit ein eindeutiger Zusammenhang. Hiermit wird bestätigt, dass die Elektronendonorfähigkeit eines borbasierten Substituenten vorrangig durch die Stärke der LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung (charakterisiert durch THC_{DA} , $\text{Bpin} \approx \text{Bnpg} < \text{Bnmea} < \text{BpinF}^-$) beeinflusst wird.

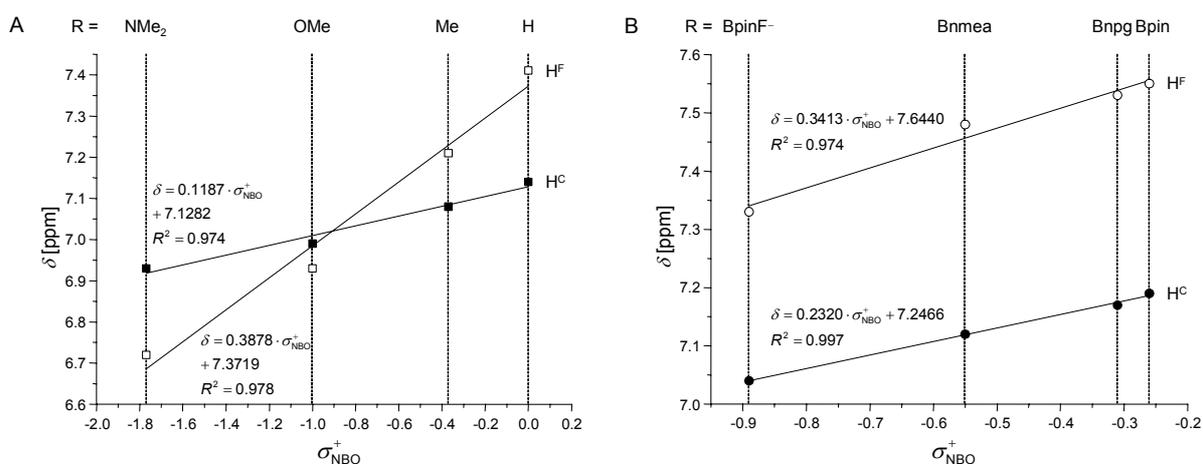


Abbildung 29. Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung der H-Atome H^{F} und H^{C} 4²-substituierter 4-Nitrostilbene (siehe Abb. 28) und berechneten σ_{NBO}^+ -Werten (siehe Tab. 5). Für $R = \text{BpinF}^-$ wurde σ_{NBO}^+ (BpinFNa) verwendet.

3.4.5.2 Einfluss von Substitutionsmuster und Auxiliärelektronendonoren

Durch die Position der Boronfunktion (*para*- vs. *meta*-Bpin) und die Gegenwart einer *para*-ständigen Methoxygruppe werden in den Reihen der Stilbene sowie der entsprechenden B–F-Addukte vergleichbare Veränderungen auf die Position von λ_{max} verursacht, die in analoger Weise auch an Nitrobenzenen gefunden werden (siehe Abschnitt 3.2.3). Das UV/vis-Absorptionsverhalten ist exemplarisch für ausgewählte borsubstituierte 4-Nitrostilbene in Abb. 30 wiedergegeben.

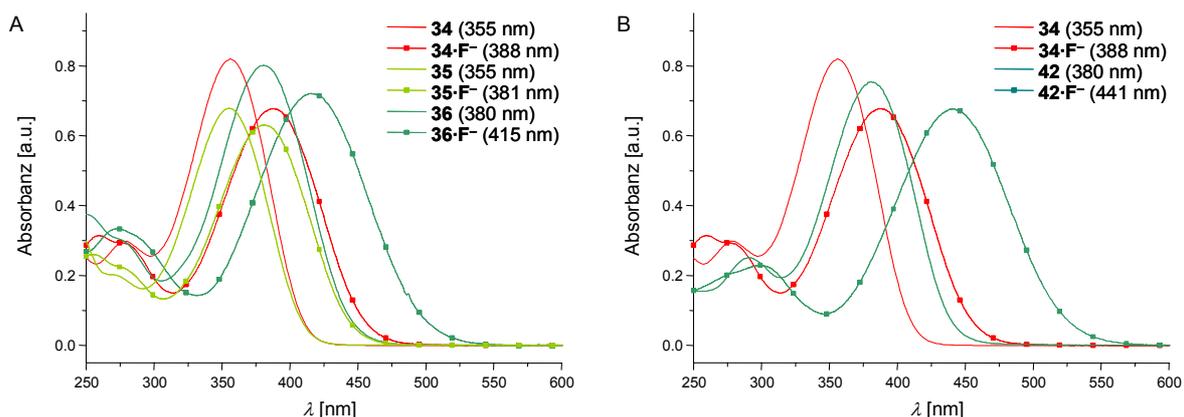


Abbildung 30. UV/vis-Absorptionsspektren von borsubstituierten stilbenoiden Chromophoren und B-F-Addukten in DCM.

Das UV/vis-Absorptionsverhalten lässt sich weiterhin durch den Einsatz eines heterocyclischen Auxiliärelektronendonors im π -Elektronensystem beeinflussen. Der Einfluss derartiger Modifikationen auf die elektronische Struktur von D- π -A-Chromophoren wurde in der Literatur bereits mit semiempirischen Methoden untersucht.^[131] In dieser Arbeit führte die Substitution des (B)-Phenylringes in **34** gegen einen (B)-Furanring in **42** zu einem λ_{\max} , welches mit dem des OMe-substituierten Nitrostilbens **36** vergleichbar ist (Abb. 30B). Allerdings wird bei der Bildung des B-F-Addukts **42·F⁻** ein wesentlich größerer UV/vis-Shift beobachtet, als es bei der Bildung von **36·F⁻** der Fall ist. Dieses Verhalten wird durch den π -Elektronenüberschuss des Furanringes verursacht. Die durch die B-F-Adduktbildung induzierte Verschiebung von Elektronendichte kann die Interpretation der beobachteten UV/vis-Shifts unterstützen (Tab. 21).

Tabelle 21. Berechnete NBO-Ladungsdifferenzen Δq [e] in den Arylboronaten **34–36** und **42** bei Komplexierung mit Fluorid.

NO ₂	-0.068	-0.060	-0.068	-0.089
Ph-1	-0.065	-0.049	-0.055	-0.088
CH-1	-0.058	-0.034	-0.030	-0.072
CH-2	+0.031	+0.026	+0.019	+0.028
Ph-2 ohne (B)-C	-0.160	-0.150	-0.138	-0.144
(B)-C	+0.149	+0.108	+0.113	+0.174
B	+0.060	+0.059	+0.066	+0.078
F	+0.394	+0.393	+0.394	+0.405
2×O	-0.125	-0.131	-0.135	-0.136
CMe ₂ -CMe ₂	-0.158	-0.161	-0.157	-0.155

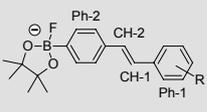
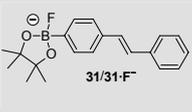
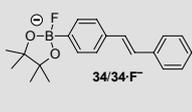
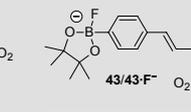
Bei der Bildung des B–F-Adduktes steht die Ladungsdifferenz des direkt am Bor-Atom gebundenen C-Atom, (B)–C, in engem Zusammenhang mit der Polarisierung des chromophoren Systems. Je größer die Positivierung von (B)–C ausfällt umso stärker wird auch das Chromophor bei der B–F-Adduktbildung polarisiert. In der Reihe der Verbindungen **34–36** und **42** kann das Ausmaß dieser Polarisierung mit einer zunehmenden bathochromen UV/vis-Verschiebung ($\Delta\tilde{\nu}_{\max}$) in Zusammenhang gebracht werden. In den *meta*-substituierten Nitrostilbenen (**35**, **36**) wird eine wesentlich weniger starke Polarisierung des Stilbengerüsts gefunden, als es beim *para*-Isomer **34** der Fall ist. Durch Substitution eines Phenylrings gegen das heterocyclische Furanfragment in **42** kann das Polarisationsvermögen drastisch gesteigert werden, was bei der Bildung von **42**·F[−] aus **42** zu der ausgeprägten bathochromen Verschiebung der UV/vis-Absorptionsbande um $\Delta\lambda_{\max} = 61$ nm ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 3640$ cm^{−1}) führt. Die oben genannten Variationen beeinflussen die LEWIS-Acidität am Bor-Atom in unterschiedlicher Ausprägung. So hat die Ringgröße des cyclischen Esters in Nitrostilbenboronaten keine Auswirkung auf die Affinität für Fluoridionen. (**34**: $K = 6.6(\pm 0.5) \times 10^5$ M^{−1}; **37**: $K = 5.4(\pm 0.6) \times 10^5$ M^{−1} jeweils in DCM). Die Anordnung der Bpin-Gruppe zeigt zwischen *para*- (**34**) und *meta*-Position (**35**) ebenfalls keinen Einfluss auf die Fluoridbindungskonstante (**35**: $K = 5.3(\pm 0.3) \times 10^5$ M^{−1} in DCM). Jedoch führt die Anwesenheit einer Methoxygruppe als Auxiliärelektronendonator neben einer Bpin-Funktion in **36** zu einer deutlichen Absenkung der Fluoridbindungsfähigkeit (**36**: $K = 2.4(\pm 0.2) \times 10^5$ M^{−1} in DCM). Vermutlich trägt der starke Elektronendruck der direkt benachbarten OMe-Gruppe zu einem Ausgleich des Elektronenmangels am Bor-Atom und somit zu einer verringerten Elektrophilie bei. Ein anderes Bild ergibt sich beim Furanderivat **42**, wobei im Vergleich zum carbocyclischen Analogon **34** eine enorm gesteigerte Affinität für Fluoridionen ermittelt wird (**42**: $K = 2.0(\pm 0.3) \times 10^7$ M^{−1} in DCM). Die Ursache für dieses Verhalten ist im *−I*-Effekt des Sauerstoff-Atoms des Furanrings zu suchen, der zu einer deutlichen Positivierung des (B)–C-Atoms führt. Als direkte Folge wird der LEWIS-acide Charakter am Bor-Atom in **42** drastisch gesteigert. Im Zusammenhang mit anderen Chromophoren erfolgt in Abschnitt 3.7.5 ein Vergleich der Elektronendichteverteilung in phenyl- und furanbasierten chromophoren Arylboronaten.

3.4.5.3 Einfluss der Akzeptorstärke

Die Stärke des vom Akzeptorfragment ausgeübten Elektronenzuges hat einen deutlich Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften der Arylboronate und der resultierenden Bor-Fluorid-Addukte. Die Akzeptorstärke kann einerseits durch die Wahl des EWG-Substituenten sowie andererseits durch deren Anzahl beeinflusst werden. So können in der Reihe der *para*-substituierten Stilbenpinakolboronate beim Übergang von **31** (R = H, $\sigma_p = 0$)^[55] über **32** (R = CN, $\sigma_p = 0.66$)^[55] zu **34** (R = NO₂, $\sigma_p = 0.78$)^[55] steigende Beträge

von λ_{\max} beobachtet werden. Durch die Einführung weiterer Nitrogruppen in **43** und **46** verschiebt sich das beobachtete λ_{\max} ebenfalls zu größeren Werten. Die spektroskopische Verschiebung von λ_{\max} , die bei der Bildung der B–F-Addukte eintritt, steigt mit zunehmender Akzeptorstärke (**32** < **34** < **43** < **46**) klar erkennbar an. Das Fehlen eines geeigneten elektronenziehenden Substituenten auf der Akzeptorseite in **31** führt dazu, dass zwischen **31** und **31**·F[−] kein Unterschied in λ_{\max} gefunden wird. In der Reihe der genannten Stilbene verursacht der Elektronenzug der drei NO₂-Gruppen beim Übergang von **46** zu **46**·F[−] mit $\Delta\lambda_{\max} = 66$ nm den größten spektroskopischen Shift. Die Akzeptorabhängigkeit von $\Delta\lambda_{\max}$ steht infolge der B–F-Koordination direkt mit der Verschiebung von Ladung im Chromophor im Einklang. In Tab. 22 erfolgt ein Vergleich der Elektronendichteverchiebung in Abhängigkeit von der Anzahl der NO₂-Gruppen auf der Akzeptorseite.

Tabelle 22. Akzeptorabhängige NBO Ladungsdifferenzen Δq [e] in den Stilbenen **31**, **34**, **43** und **46** bei Komplexierung mit Fluorid.

				
NO ₂ -1	-	-0.068	-0.065	-0.074
NO ₂ -2	-	-	-0.048	-0.035
NO ₂ -3	-	-	-	-0.027
Ph-1	-0.085	-0.065	-0.071	-0.077
CH-1	-0.065	-0.058	-0.047	-0.044
CH-2	+0.028	+0.031	+0.033	+0.034
Ph-2 ohne (B)–C	-0.180	-0.160	-0.136	-0.123
(B)–C	+0.139	+0.149	+0.162	+0.168
B	+0.060	+0.060	+0.056	+0.055
F	+0.390	+0.394	+0.396	+0.399
2×O	-0.127	-0.125	-0.127	-0.127
CMe ₂ –CMe ₂	-0.160	-0.158	-0.153	-0.151

Je größer die Anzahl der Nitrogruppen auf der Akzeptorseite, umso höher ist auch der ausgeübte Elektronenzug. Bei der Ausbildung der B–F-Koordination bewirkt eine stärkere Akzeptorwirkung eine ausgeprägtere Polarisierung des konjugierten C-Gerüsts. Dieses Verhalten spiegelt sich sowohl in der zunehmenden Positivierung des (B)–C-Atoms als auch in der stärkeren Lokalisation von Elektronendichte in den Nitrogruppen und dem gesamten Akzeptorfragment wider. Am BpinF[−]-Fragment ist der Einfluss der Akzeptorstärke in einem geringen Umfang spürbar. Die dabei auftretenden Trends der Elektronendichteverchiebung unterstreichen die verstärkte Polarisierung mit steigender Akzeptorstärke.

Die Stärke des Elektronenzuges sollte auch den elektrophilen Charakter des B-Atoms und damit dessen Affinität gegenüber Fluordionen beeinflussen. Wie Titrationsexperimente mit TBAF zeigen, ist mit steigender Akzeptorstärke ein signifikanter Anstieg der ermittelten

Fluoridbindungskonstante K zu beobachten (**32**: $K = 3.8(\pm 0.7) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$; **34**: $K = 6.6(\pm 0.5) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$; **43**: $K = 1.3(\pm 0.2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$; **46**: $K = 1.9(\pm 0.3) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$). Für Stilben **31** ist K UV/vis-spektroskopisch nicht bestimmbar, da bei der Koordination von F^- an **31** keine Verschiebung von λ_{max} eintritt. Die Akzeptorabhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften tritt nicht nur bei *para*-substituierten (Poly-)Nitrostilbenboronaten auf, sondern auch an den entsprechenden 3-Bpin- sowie 3-Bpin-4-OMe-substituierten Analoga. Eine Gegenüberstellung der in DCM gemessenen UV/vis-Absorptionswerte der Arylboronate sowie der resultierenden B–F-Addukte ist in Abb. 31A gegeben. Ein Vergleich der spektroskopischen Verschiebungen, die bei der Bildung der jeweiligen B–F-Addukte eintritt, erfolgt in Abb. 31B.

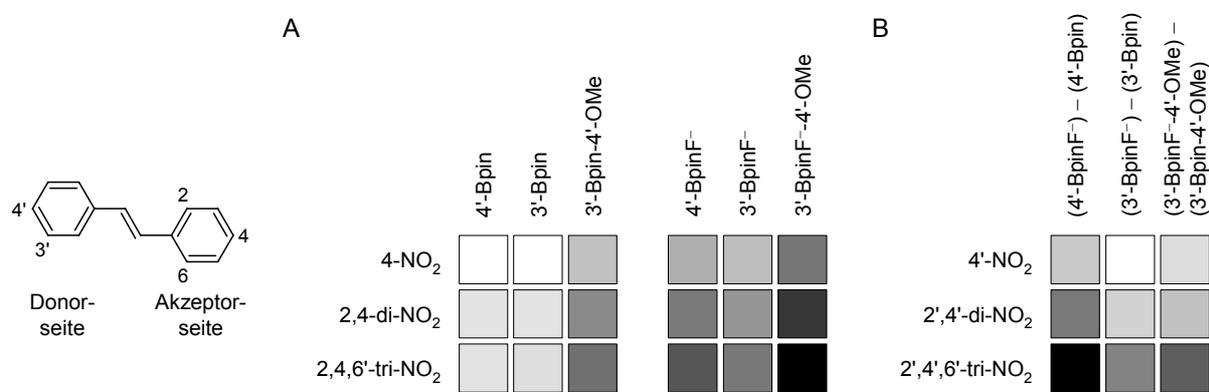


Abbildung 31. Vergleichende Zusammenfassung der $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ -Werte ausgewählter Stilbene (**34–36**, **43–48**) und der korrespondierenden Bor-Fluorid-Komplexe (A) sowie $\Delta\tilde{\nu}_{\text{max}}$ -Werte (B) in Abhängigkeit von der Anzahl der Nitrogruppen auf der Elektronenakzeptorseite sowie vom Substitutionsmuster der Elektronendonoreinheit. Die Werte von $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{\text{max}}$ sind Tabelle 17 entnommen und jeweils als Grautöne codiert.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass für eine ausgeprägte Verschiebung der UV/vis-Absorption bei der B–F-Koordination ein starker Elektronenzug der Akzeptoreinheit und eine Boronatfunktion (Bpin-Gruppe) in 4-Position notwendig sind (**46/46·F⁻**; Abb. 31B).

Veränderungen in Geometrie und Elektronendichteverteilung:

Während die röntgendiffraktometrische Strukturaufklärung der unkomplexierten Stilbene in mehreren Fällen möglich war, konnte die Struktur eines B–F-Adduktes nur am Beispiel von **34·F⁻** experimentell bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.4.4). Die strukturelle Charakterisierung von ausgewählten Stilbenboronaten und B–F-Addukten erfolgte daher mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen auf DFT-Niveau. In diesem Abschnitt soll insbesondere der Einfluss des Elektronenzuges auf die molekulare und elektronische Struktur in den Stilbenen **31**, **34**, **43** und **46** sowie den entsprechenden B–F-Addukten beleuchtet werden.

Beim Vergleich der berechneten und röntgendiffraktometrisch bestimmten Strukturen liegen die mittleren quadratischen Abweichungen der Bindungslängen zwischen Nicht-H-Atomen in einem Bereich (**31**: 0.013 Å, **34**: 0.012 Å, **34·F⁻**: 0.014 Å, **43**: 0.010 Å, **46**: 0.016 Å), der bei

Berechnungen mit der B3LYP-Methode und einem triple- ζ -Basissatz (TZVP) erwartet werden kann.^[129] In chromophoren Stilbenboronsäureestern führt die Koordination von F^- am trivalenten Bor-Atom zu umfangreichen Veränderungen in der Molekülstruktur. An den untersuchten Spezies werden am Boronatfragment vergleichbare strukturelle Veränderungen beobachtet, wie sie bereits am Beispiel der borsubstituierten Nitrobenzene vorgefunden wurden (zur Diskussion siehe Abschnitt 3.2.4). Weiterhin treten am Kohlenstoffgerüst strukturelle Änderungen ein, die an vergleichbaren Nitrobenzenen nicht beobachtet wurden. Die Variation der Donorstärke (Bpin, Bnmea, Bpin F^-) bei konstanter Akzeptorstärke führte in Abschnitt 3.4.5.1 zu einem erhöhten chinoiden Charakter im konjugierten π -Elektronensystem. Dieser Zustand zeigt sich in einer alternierenden Abfolge von verkürzten und verlängerten Bindungsabständen im konjugierten Kohlenstoffgerüst. Mit wachsendem Elektronenzug der Akzeptorseite steigt das Ausmaß dieser Änderung stark an. Die deutlichsten Änderungen treten wiederum in der unmittelbaren Umgebung der zentralen Doppelbindung ein. Hierbei werden eine Verlängerung des C=C-Abstandes sowie eine Verkürzung der benachbarten C–C-Abstände vorgefunden. Diese Abhängigkeit wird in Abb. 32 graphisch verdeutlicht. Die Änderungen der Bindungslängen im Kohlenstoffgerüst sowie im Boronatfragment konnten am Beispiel von **34** und **34**· F^- durch Einkristallstrukturdaten experimentell bestätigt werden.

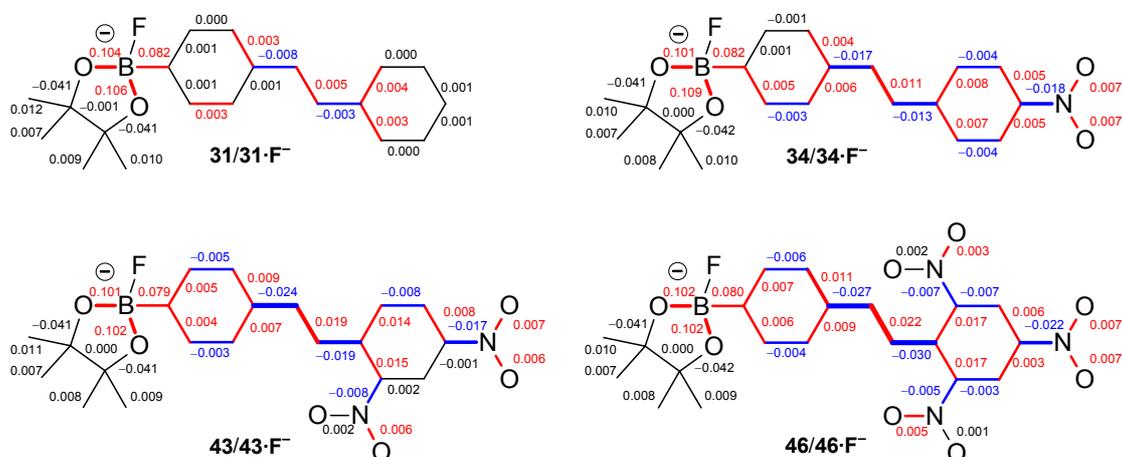


Abbildung 32. Änderungen der Bindungslängen von **31**, **34**, **43** und **46** bei der Koordination von einem Fluoridion am Bor-Atom, berechnet auf B3LYP/TZVP-Niveau. Positive Werte entsprechen längeren Bindungsabständen nach Komplexbildung (rot); negative Werte entsprechen kürzeren Bindungsabständen (blau).

3.4.5.4 Einfluss der π -Systemgröße

Mit steigender Ausdehnung des π -Systems nimmt in D- π -A-Verbindungen sowohl der energetische HOMO–LUMO-Abstand ab als auch die Polarisationsfähigkeit des Systems zu. Unabhängig davon wird die Elektronendonorfähigkeit des Borsubstituenten in B–F-Addukten zu einem großen Anteil durch die Polarisation des Chromophors hervorgerufen. Ausgehend

von diesen Beobachtungen wird erwartet, dass für Borsubstituenten mit steigender Größe des π -Systems eine verstärkte Elektronendonorkwirkung eintreten sollte.

Diese Vermutung kann auf ihre Gültigkeit hin untersucht werden, indem die UV/vis-Absorptionsdaten von Arylboronsäureestern mit vergleichbaren Verbindungen, die Substituenten mit konstanter Elektronendonorfähigkeit tragen, verglichen werden. In Abb. 33 sind die $\tilde{\nu}_{\max}$ -Werte analog substituierter 4-Nitrobenzene, β -Nitrostyrene und 4-Nitrostilbene in Abhängigkeit von der für Nitrobenzene in DCM abgeleiteten spektroskopischen Substituentenkonstante σ_{DCM}^+ (siehe Abschnitt 3.2.5) aufgetragen.

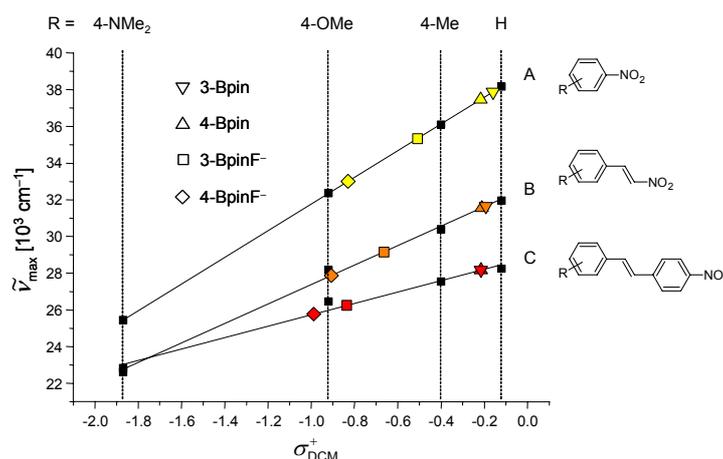


Abbildung 33. Abhängigkeit der UV/vis-Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ substituierter 4-Nitrobenzene (A) β -Nitrostyrene (B) und 4-Nitrostilbene (C) von der Elektronendonorstärke des Substituenten R, des Substitutionsmusters und der Größe des π -Elektronensystems. Die Vergleichsgeraden wurden jeweils von Verbindungen mit vier borfreien Elektronendonorsubstituenten (R = H, 4-Me, 4-OMe, 4-NMe₂) aufgestellt. Zur Charakterisierung der Elektronendonorstärke dienten die für Nitrobenzene abgeleiteten Werte von σ_{DCM}^+ (Tab. 5).

Innerhalb der Verbindungsklassen A–C werden für die *para*-ständigen Substituenten H, Me, OMe und NMe₂ erwartungsgemäß lineare Abhängigkeiten zwischen den UV/vis-Absorptionsmaxima und der Elektronendonorfähigkeit gefunden. Die genannten Substituenten weisen daher eine von der Systemgröße annähernd unabhängige Elektronendonorfähigkeit auf. Wie von den UV/vis-Daten vergleichbarer Arylboronate abgeleitet werden kann, wird für die borbasierten Substituenten Bpin und BpinF⁻ in Abhängigkeit von der Systemgröße und der Position (*meta* vs. *para*) ein variables Elektronendonorvermögen vorgefunden. Die nicht-komplexierten Nitrobenzenboronate zeigen zwischen dem *meta*- und *para*-Isomer geringe aber dennoch deutliche Unterschiede in λ_{\max} . Diese Differenzen nehmen bei Verlängerung der konjugierten Brücke zwischen Bor- und Akzeptorfunktion (Nitrobenzene < β -Nitrostyrene < Nitrostilbene) allmählich ab, so dass die isomeren Nitrostilbene **34** und **35** untereinander bereits ein identisches λ_{\max} zeigen. In den resultierenden B–F-Addukten ist die Lage von λ_{\max} wesentlich deutlicher vom Substitutionsmuster abhängig, wobei $\Delta\lambda_{\max}$ zwischen *para*- und *meta*-Isomer auch hier mit der Systemgröße deutlich abnimmt. Die größten Unterschiede werden mit $\Delta\lambda_{\max} = 20 \text{ nm}$ ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 2330 \text{ cm}^{-1}$) für die Nitrobenzenderivate **14**•F⁻ sowie

$15 \cdot F^-$, gefolgt von $\Delta\lambda_{\max} = 16 \text{ nm}$ ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 1300 \text{ cm}^{-1}$) für die β -Nitrostyrene $24 \cdot F^-$ und $25 \cdot F^-$ vorgefunden. Die Nitrostilbene $34 \cdot F^-$ und $35 \cdot F^-$ unterscheiden sich in λ_{\max} nur noch um 7 nm ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 470 \text{ cm}^{-1}$). Hierbei nimmt der elektronendonierende Charakter der Bpin F^- -Gruppe effektiv nicht nur in *meta*-Stellung sondern auch in *para*-Position geringfügig zu. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Polarisierung des π -Systems mit wachsender Systemgröße erleichtert wird. Ein Einblick kann auch hier durch die NBO-Populationsanalyse geliefert werden. Eine Gegenüberstellung der Elektronendichteverteilung bei Komplexbildung mit F^- erfolgt für *para*-substituierte ausgewählte Verbindungen in Tab. 23. Das Ausmaß der Polarisierung des π -Systems bei der B–F-Adduktbildung steht hier ebenfalls mit der Positivierung des (B)–C-Atoms im Zusammenhang. Mit wachsender Größe des π -Systems nimmt die Positivierung des (B)–C-Atoms zu, so dass in dieser Reihe die geringste Polarisierung für $14/14 \cdot F^-$ und die größte Polarisierung erwartungsgemäß für $34/34 \cdot F^-$ gefunden wird.

Tabelle 23. Von der Konjugationslänge abhängige NBO-Ladungsdifferenzen Δq [e] in den Arylboronaten **14**, **24** und **34** bei Komplexbildung mit F^- .

NO ₂	-0.094	-0.096	-0.068
Ph-1	-	-	-0.065
CH-1	-	-0.048	-0.058
CH-2	-	+0.012	+0.031
Ph-2 ohne (B)–C	-0.184	-0.171	-0.160
(B)–C	+0.126	+0.140	+0.149
B	+0.057	+0.059	+0.060
F	+0.395	+0.395	+0.394
2×O	-0.132	-0.128	-0.125
CMe ₂ –CMe ₂	-0.167	-0.162	-0.158

Weiterhin zeigen Titrationsexperimente mit TBAF in DCM, dass die Affinität für Fluoridionen stark von der räumlichen Entfernung zwischen Elektronenakzeptor (in diesem Fall eine Nitrogruppe) und der Boronatfunktionalität abhängig ist. Je näher sich die NO₂-Gruppe an der Bpin-Gruppe befindet (d.h. je weniger Bindungen sich zwischen der NO₂-Gruppe und dem B-Atom befinden) umso größer ist die ermittelte Fluoridbindungskonstante K (**14**: $K = 1.5(\pm 0.5) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$; **24**: $K = 2.3(\pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$; **34**: $K = 6.6(\pm 0.5) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$).

3.4.6 Wechselwirkung mit Lösungsmitteln – Solvatochromieverhalten

Die Wechselwirkung von anionischen LEWIS-Basen mit chromophoren Arylboronsäureestern führt zu einer ausgeprägten bathochromen Verschiebung der UV/vis-Absorptions-

bande. Es stellt sich daher die Frage, ob Lösungsmittel mit LEWIS-basischen Eigenschaften ebenfalls zu dieser Wechselwirkung und der damit verbundenen Verschiebung von λ_{\max} befähigt sind. In diesem Zusammenhang wird das solvatochrome Verhalten der Nitrostilbene **34**, **43** und **46** sowie der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte untersucht.

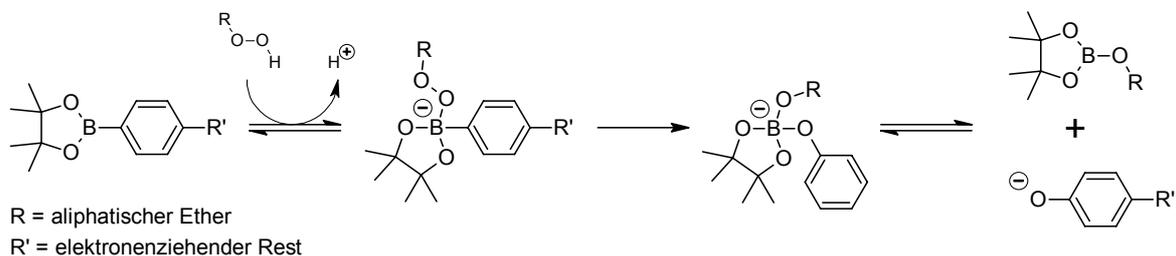
Tabelle 24. UV/vis-Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ für die Stilbene **34**, **43** und **46** sowie für die entsprechenden B-F-Addukte. Zur Veranschaulichung der solvatochromen Umfänge wird der jeweils größte hypsochrome Shift **blau** und der größte bathochrome Shift **rot** unterlegt.

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}]					
	34	43	46	34·F⁻	43·F⁻	46·F⁻
<i>n</i> -Hexan	29.07	27.78	27.10	-	-	-
Cyclohexan	28.82	27.55	26.95	-	-	-
Triethylamin	28.65	27.78	27.70	-	-	-
Diethylether	28.74	27.86	28.09	-	-	-
Tetrachlormethan	28.33	27.25	26.74	-	-	-
<i>p</i> -Xylen	28.17	27.03 ^a	27.25	-	-	-
1,2-Dimethoxyethan	28.41	27.70 ^a	28.37 ^a	25.81	24.39	23.50
Toluen	28.17	27.17	27.03	-	-	-
1,4-Dioxan	28.41	27.55	27.78	25.97	24.45	23.47
Ethylacetat	28.49	27.86 ^a	28.41 ^a	-	-	-
Tetrahydrofuran	28.25	27.55	28.25	25.58	24.10	23.47
Benzen	28.17	27.17	27.03	-	-	-
Anisol	27.93	27.10	27.93	-	-	-
1,2-Dichlorethan	28.05	27.25	27.32	-	-	-
Tetramethylharnstoff	27.78	27.32	28.65	25.41	24.15	24.15
γ -Butyrolacton	27.97	27.40	28.41 ^a	26.11	24.94	24.21
Pyridin	27.78	27.03	27.70	-	-	-
HMPA	27.40 ^{a,b}	27.32	28.99	25.06	23.70 ^{a,b}	23.92
DMF	27.86	27.40	28.49	25.51	24.24	24.10
TCE	27.70	26.88	26.81	26.25	24.88	24.04
DMSO	27.62	27.17	28.41	25.41	24.30	24.45
Aceton	28.33	27.86 ^a	28.65 ^a	-	-	-
Dichlormethan	28.17	27.17	27.32	25.77	24.27	23.15 ^{a,b}
Acetonitril	28.41 ^a	27.93 ^a	28.65 ^a	26.18	24.88	24.15
Chloroform	28.17	27.17	26.95	-	-	-
<i>tert</i> -Butanol	28.49	27.62	28.09 ^a	26.46	24.88	24.04
NMF	27.86 ^b	27.32 ^b	28.21 ^b	26.67 ^b	25.64 ^b	25.64 ^b
2-Propanol	28.49	27.78	28.33	26.77	25.19	24.63
1-Butanol	28.41	27.55	28.09 ^a	26.88	25.41	25.13
1-Propanol	28.41	27.62	28.33	26.95	25.71	25.58
Ethanol	28.49	27.78	28.49	26.95	25.71	25.64
Methanol	28.57	27.93	28.74	27.21	26.32	26.04
TFE	28.41	28.09 ^a	28.65 ^a	27.78	26.95	26.88
HFIP	27.86 ^{a,b}	27.62 ^b	28.17 ^b	-	-	-
$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	1440	1210	2250	2710	2860	3410

^a nicht in LSER nach KAMLET-TAFT eingeflossen. ^b nicht in LSER nach CATALÁN eingeflossen.

Zu diesem Zweck wurden die UV/vis-Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\max}$ dieser Verbindungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Dipolarität, Polarisierbarkeit und HBA/HBD-Fähigkeit ermittelt (Tab. 24). Aus der Lage der UV/vis-Absorptionsmaxima können durch die Vielzahl und Varianz der verwendeten Lösungsmittel Aussagen über spezifische und nicht-spezifische Solvens-Solut-Wechselwirkungen getroffen werden. Die einzelnen Wechselwirkungsanteile werden mit Hilfe multipler linearer Regressionsanalysen gemäß der LSER (*linear solvation energy relationship*) nach den Ansätzen von KAMLET-TAFT und CATALÁN quantifiziert und vergleichend interpretiert.

Die Generierung der Bor-Fluorid-Addukte erfolgt durch Zugabe von TBAF zu den frisch hergestellten Lösungen der entsprechenden Nitrostilbenboronate bis keine weitere Änderung im UV/vis-Absorptionsverhalten beobachtet wurde. Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Lösungsmittel ist jedoch durch die geringe Löslichkeit von TBAF in unpolaren Lösungsmitteln stark eingeschränkt. In etherischen Lösungsmitteln führt die Zugabe von TBAF in Gegenwart bereits geringer Konzentrationen an Hydroperoxiden zur Oxidation der B–C-Bindung. Hierbei werden in Kombination mit starken elektronenziehenden Gruppen (Nitrogruppen in **34**, **43** und **46**) intensiv farbige Folgeprodukte (Nitrophenolat-Analoga) beobachtet, die eine UV/vis-Absorption bei $\lambda_{\max} > 500$ nm aufweisen (Schema 33).



Schema 33. Möglicher mechanistischer Verlauf der Oxidation der B–C-Bindung in Arylboronaten durch Hydroperoxide in Analogie zur Oxidation von Arylboronsäuren mit H_2O_2 .^[4]

Bei der Zugabe von TBAF zu **46** findet in vielen Lösungsmitteln bei Annäherung an die 1:1-Stöchiometrie zunehmend eine Wechselwirkung von Fluoridionen mit dem Kohlenstoffgerüst des elektronenarmen Trinitrostilbens statt. Die gebildeten MEISENHEIMER-analogen Addukte besitzen eine intensive Rotfärbung. Bei der Zugabe von TBAF zum borfreien (*E*)-4'-Methoxy-2,4,6-trinitrostilben kann die beginnende Bildung vergleichbarer Addukte bereits vor dem Erreichen der 1:1-Stöchiometrie beobachtet werden.

Die solvatochromen Umfänge der Arylboronate bewegen sich beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln in einem Bereich von 1200 bis 2200 cm^{-1} . Die gebildeten B–F-Addukte zeigen in der Reihe $\mathbf{34}\cdot\text{F}^- < \mathbf{43}\cdot\text{F}^- < \mathbf{46}\cdot\text{F}^-$ deutlich größere solvatochrome Umfänge als die unkoordinierten Arylboronate. Dieses Verhalten wird in Abb. 34 an ausgewählten Beispielen verdeutlicht.

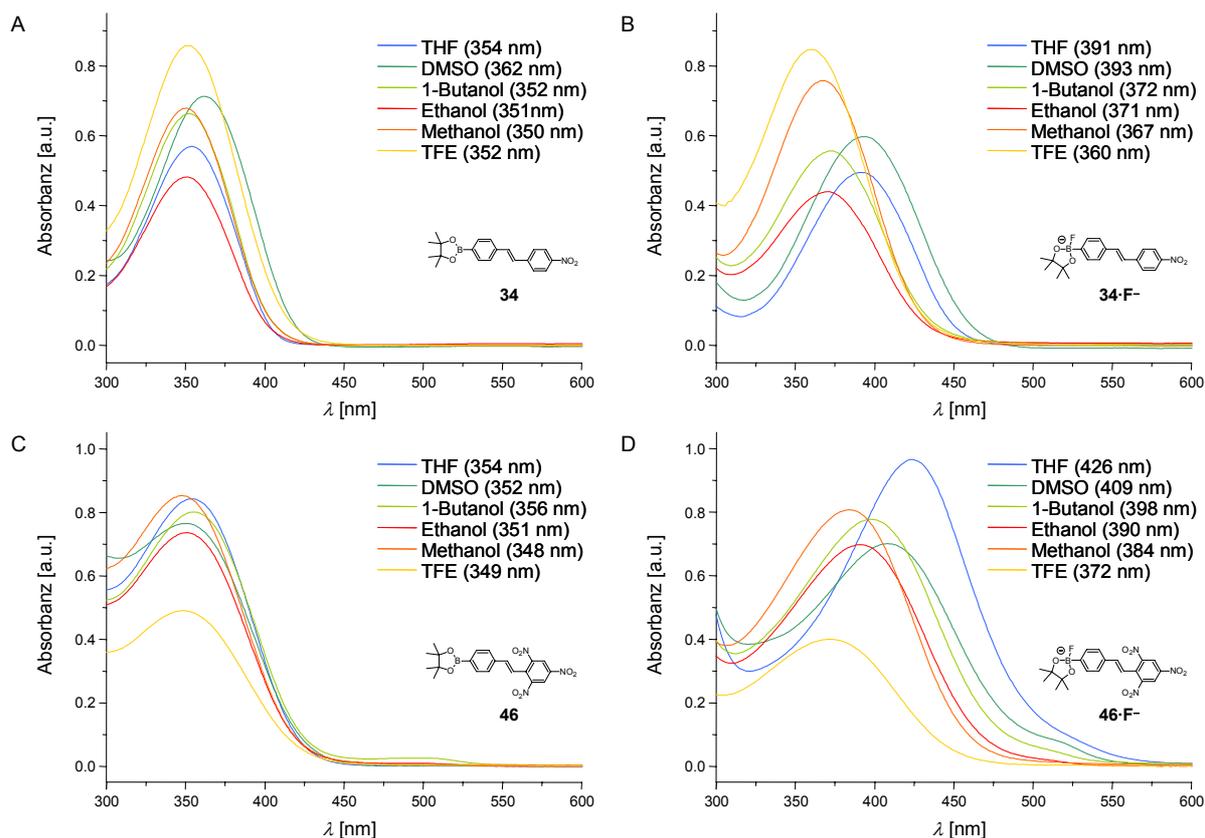


Abbildung 34. Ausgewählte UV/vis-Absorptionsspektren von **34** (A), **34·F⁻** (B), **46** (C) und **46·F⁻** (D) in sechs Lösungsmitteln unterschiedlicher HBD-Fähigkeit.

Mehrparameteransatz nach KAMLET und TAFT:

Zur Quantifizierung individueller Lösungsmiteleinflüsse auf verschiedene physiko-chemische Eigenschaften ist eine Vielzahl an unterschiedlichen Ansätzen und Verfahren bekannt.^[101,132] Der Ansatz nach KAMLET und TAFT ist in der Literatur vielfach verifiziert und ist einer der anspruchsvollsten und erfolgreichsten quantitativen Verfahren, um Lösungsmiteffekte mit Hilfe einer Mehrparametergleichung zu beschreiben. Die nach ihnen benannte, auf der Grundlage der LSER entwickelte Gleichung kann in der folgenden vereinfachten Form wiedergegeben werden (Gl. 14).

$$(XYZ) = (XYZ)_0 + a \cdot \alpha + b \cdot \beta + s \cdot \pi^* \quad (\text{Gl. 14})$$

Mit Gl. 14 ist es möglich, die Einflüsse der HBA-Fähigkeit α , der HBD-Fähigkeit β und der Dipolarität/Polarisierbarkeit π^* eines Lösungsmittels auf eine physiko-chemische Größe (XYZ) in Relation zum Referenzprozess in Cyclohexan $(XYZ)_0$ zu formulieren. Die Faktoren a , b und s sind vom Lösungsmittel unabhängige Koeffizienten, die den Einfluss des jeweiligen Parameters auf die Größe (XYZ) ausdrücken. Eine Übersicht über die Polaritätsparameter α , β , und π^* wurde von MARCUS veröffentlicht.^[109] Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse nach KAMLET und TAFT sind in Tab. 25 zusammengefasst. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten r sind hierbei für alle LSE-Beziehungen, abgesehen von

der linearen Regression für **43**, größer als 0.9. Diese Ergebnisse sprechen für eine hohe Güte der erhaltenen Mehrparametergleichungen und lassen somit signifikante Aussagen über das Solvatochromieverhalten zu.

Tabelle 25. Ermittelte KAMLET-TAFT-Parameter nach Gleichung 14 für die Nitrostilbene **34**, **43** und **46** sowie die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte **34·F⁻**, **43·F⁻** und **46·F⁻**.

Verb.	$\tilde{\nu}_{\max,0}$	a	b	s	r	SD	n	f
34	28.894	0.251	0	-1.188	0.919	0.144	31	<0.0001
43	27.631	0.219	0.332	-0.696	0.855	0.153	28	<0.0001
46	27.020	0.399	1.602	0	0.900	0.309	26	<0.0001
34·F⁻ ^a	25.896	1.241	0	0	0.976	0.128	11	<0.0001
34·F⁻ ^b	26.285	0	-1.139	0	0.988	0.062	8	<0.0001
43·F⁻	23.820	1.724	0	0.751	0.949	0.270	18	<0.0001
46·F⁻	22.425	2.215	0	1.915	0.980	0.210	18	<0.0001

^a Beinhaltet Lösungsmittel mit $\alpha > 0$. ^b Beinhaltet Lösungsmittel mit $\alpha = 0$.

Es wird gefunden, dass LEWIS-basische Lösungsmittel (HBA- und EPD-Lösungsmittel) mit Nitrostilbenboronsäureestern in Wechselwirkung treten können. Obwohl definitionsgemäß mit dem Parameter β explizit nur die HBD-Fähigkeit eines Lösungsmittels beschrieben ist, sind dennoch auch nucleophile Wechselwirkungen, die über freie Elektronenpaare vermittelt werden, möglich. Diese EPD-Wechselwirkung findet jedoch nicht wie erwartet am Bor-Atom ($b < 0$) sondern vielmehr am Kohlenstoffgerüst der Stilbeneinheit ($b > 0$) statt. Zudem wird diese Wechselwirkung durch stark elektronenziehende Gruppen am Stilbengerüst begünstigt. So wurde für **34** kein Einfluss, für **46** ein großer Einfluss des Parameters b auf die Lage von λ_{\max} ermittelt. Die daraus resultierende Störung des konjugierten Systems führt zu einer hypsochromen Verschiebung von λ_{\max} ($b < 0$). Am Beispiel der Nitrostilbene reicht die LEWIS-Acidität am Bor-Atom bei gegebener sterischer Abschirmung für eine Wechselwirkung mit EPD-Lösungsmitteln nicht aus. Die HBD-Fähigkeit des Lösungsmittels übt einen geringen Einfluss auf λ_{\max} aus ($0.2 < a < 0.4$), welcher über die O-Atome des Esterfragmentes vermittelt werden könnte. Bei dem geringen Einfluss von α kann es sich jedoch auch um statistische Korrelationsartefakte handeln. Der Einfluss des Parameters π^* nimmt mit steigender Anzahl der NO₂-Gruppen ab, bis für **46** kein Einfluss von π^* gefunden wird. Eine plausible Interpretation der Abhängigkeit des Parameters s (Einfluss von π^*), mit einem festen Verhältnis von Polarisierbarkeit zu Dipolarität,^[133,134] scheint ohne die Differenzierung dieser Teileinflüsse nicht möglich zu sein.

Mit der Bildung der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte ändern sich Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen Solvens und Solut zum Teil dramatisch. In den Bor-Fluorid-Addukten wird, anders als im unkoordinierten Zustand, ein großer Einfluss der HBD-Fähigkeit α gefunden, welcher mit zunehmender Anzahl an NO₂-Gruppen (wachsende

Akzeptorstärke) deutlich ansteigt. Die starke Solvatisierung von Fluoridionen in protischen Lösungsmitteln über Wasserstoffbrücken ist hinreichend bekannt.^[135] Da an der neu gebildeten BpinF^- -Gruppe am Fluor-Zentrum ein negativer Ladungsschwerpunkt vorliegt, kann eine derartige Wechselwirkung mit protischen Lösungsmitteln in ähnlicher Form auch an den B–F-Addukten stattfinden.^[135] In aprotischen Lösungsmitteln reichen dementsprechend äquimolare Mengen an TBAF zur Erzeugung der Bor-Fluorid-Addukte aus, während in Lösungsmitteln mit zunehmend protischen Eigenschaften ein drastischer Überschuss an TBAF benötigt wird. Das Vorliegen einer negativen Solvatochromie ($a > 0$) lässt ebenfalls auf eine Wechselwirkung von HBD-Lösungsmitteln mit dem BpinF^- -Fragment schließen. Die Ausbildung einer $\text{H}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrücke führt zu einer Verringerung der Elektronendichte im gesamten Boronatfragment und damit zu einem weniger stark ausgeprägten push-pull-Charakter im chromophoren Nitrostilbensystem. In einem alternativen Szenario kann angenommen werden, dass HBD-Lösungsmittel die Stärke der B–F-Wechselwirkung abschwächen und den tetraedrischen Charakter am Bor-Atom verringern, wodurch die Elektronendonorstärke ebenfalls geringer ausfällt (siehe auch Bnmea vs. BpinF^- in Abschnitt 3.4.5.1). In beiden Szenarien führt die Wechselwirkung mit HBD-Lösungsmitteln zu einer weniger stark ausgeprägten bathochromen Verschiebung von λ_{max} , die auf eine geringere Elektronendonorkraft des Bor-Fluorid-Adduktes zurückgeführt werden kann.

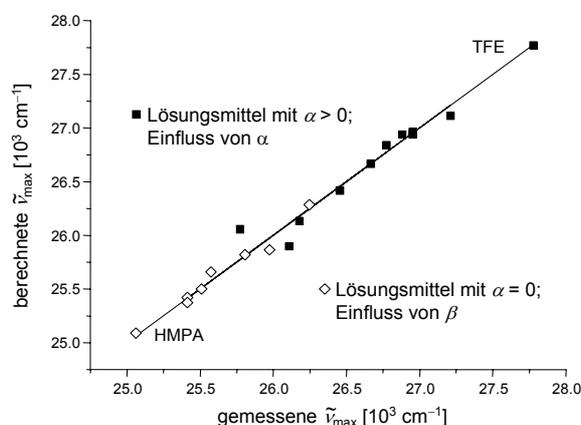


Abbildung 35. Beziehung zwischen gemessenen und berechneten $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ Werten von $\mathbf{34}\cdot\mathbf{F}^-$ in Lösungsmitteln mit HBD-Fähigkeit (Einfluss von α) sowie Lösungsmitteln ohne HBD-Fähigkeit (Einfluss von β).

Am B–F-Addukt $\mathbf{34}\cdot\mathbf{F}^-$ wurde ein duales Solvatochromieverhalten beobachtet. Für HBD-Lösungsmittel ($\alpha > 0$) wird unabhängig von ihrem HBA-Charakter eine alleinige Abhängigkeit vom Parameter α gefunden ($a > 0$). Lösungsmittel, die über keine HBD-Fähigkeit verfügen ($\alpha = 0$), zeigen ausschließlich eine positive Solvatochromie bezüglich der HBA-Fähigkeit ($b < 0$). Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht vollständig geklärt. Es kann aber angenommen werden, dass synergistische LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Fluoridionen und EPD-Lösungsmitteln mit dem LEWIS-aciden Nitrostilben $\mathbf{34}$ eine

Rolle spielen. Unterstützt wird diese Vermutung dadurch, dass das UV/vis-Absorptionsverhalten von **34** in der Abwesenheit von F^- keinen Einfluss der HBA-Fähigkeit zeigt. Für **34**· F^- soll das differenzierte Verhalten zwischen Lösungsmitteln mit HBD- und HBA-Eigenschaften in Abb. 35 verdeutlicht werden. Auch am Bor-Fluorid-Addukt **43**· F^- konnte dieses duale Verhalten in stark abgeschwächter Form beobachtet werden. Dieser Effekt ist jedoch nicht stark genug ausgeprägt, um signifikante Aussagen im Rahmen der LSER treffen zu können. Abgesehen von diesen Beobachtungen wird für die anderen Bor-Fluorid-Addukte kein Einfluss des Parameters β gefunden.

Der Einfluss des Parameters π^* wächst mit steigender Anzahl der Nitrogruppen von $s = 0$ für **34**· F^- zu $s = 1.915$ für **46**· F^- an. Dieser Trend steht im Gegensatz zum Verhalten der nicht-komplexierten Spezies. Für die Erklärung dieser Abhängigkeiten ist eine Trennung der Einflüsse von Dipolarität und Polarisierbarkeit des Lösungsmittels notwendig.

Mehrparameteransatz nach CATALÁN:

Ein zur Methode von KAMLET und TAFT vergleichbarer Mehrparameteransatz wurde von CATALÁN entwickelt. Den Parameterskalen (SA , SB , SPP , SdP und SP), die bei diesem Ansatz verwendet werden, liegen definierte Referenzsysteme zugrunde. In jüngster Zeit konnte der bisher von CATALÁN genutzte Parameter SPP (Dipolarität/Polarisierbarkeit; vergleichbar mit π^*) in die voneinander unabhängigen Terme SP (Polarisierbarkeit)^[133] und SdP (Dipolarität)^[134] separiert werden. Zusammen mit den Termen SA (HBD-/EPA-Fähigkeit)^[136] und SB (HBA-/EPD-Fähigkeit)^[137] kann folgende Mehrparametergleichung (Gl. 15) formuliert werden. Der Referenzprozess $(XYZ)_0$ ist hierbei für die Gasphase definiert.

$$(XYZ) = (XYZ)_0 + a \cdot SA + b \cdot SB + c \cdot SP + d \cdot SdP \quad (\text{Gl. 15})$$

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse nach CATALÁN sind in Tab. 26 zusammengefasst. Die Korrelationskoeffizienten r sind hierbei für alle LSE-Beziehungen größer als 0.9, wodurch signifikante Aussagen über das Solvatochromieverhalten möglich sind.

Tabelle 26. Ermittelte CATALÁN-Parameter nach Gleichung 15 für die Nitrostilbene **34**, **43** und **46** sowie die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte **34**· F^- , **43**· F^- und **46**· F^- .

Verb.	$\tilde{\nu}_{\max,0}$	a	b	c	d	r	SD	n	f
34	30.734	0	0	-3.150	-0.378	0.945	0.100	31	<0.0001
43	30.222	0	0	-3.826	0	0.951	0.101	32	<0.0001
46	28.738	0	0.852	-2.717	1.214	0.902	0.306	32	<0.0001
34 · F^- ^a	26.677	1.783	0	0	-0.660	0.995	0.059	10	<0.0001
34 · F^- ^b	26.730	0	-1.168	0	-0.588	0.967	0.111	8	0.0011
43 · F^-	24.403	3.024	0	0	0	0.952	0.255	17	<0.0001
46 · F^-	23.222	3.551	0	0	0.807	0.972	0.244	17	<0.0001

^a Beinhaltet Lösungsmittel mit $\alpha > 0$. ^b Beinhaltet Lösungsmittel mit $\alpha = 0$ (siehe Tab. 25).

Zwischen den Ansätzen nach KAMLET-TAFT und CATALÁN werden sowohl für die Nitrostilbenboronate als auch für die Bor-Fluorid-Addukte keine elementaren Unterschiede in Stärke und Richtung der Einflüsse von HBD/EPA- (α , SA) und HBA/EPD-Fähigkeit (β , SB) auf die Lage von λ_{\max} gefunden. Durch die getrennte Beschreibung der Dipolarität (SdP) und Polarisierbarkeit (SP) eines Lösungsmittels kann ein detaillierteres Bild der nicht-spezifischen Wechselwirkungen von solvatochromen Lösungsmittelleffekten erhalten werden.

Die Arylboronate **34**, **43** und **46** besitzen ein polarisierbares π -Elektronensystem, so dass hier ein negativer Einfluss von SP ($c < 0$) gefunden wird. Die durch das Lösungsmittel induzierte Polarisation des π -Systems führt erwartungsgemäß zu einer bathochromen Verschiebung von λ_{\max} . Die Unterschiede in c können auf die unterschiedliche geometrische Anordnung der Nitrogruppen zurückgeführt werden. An allen entsprechenden B–F-Addukten wird kein Einfluss von SP beobachtet ($c = 0$). Die bisher plausibelste Erläuterung für diese Beobachtung kann darin gesehen werden, dass die Bildung des B–F-Komplexes im direkt benachbarten π -System bereits zu einer sehr intensiven Polarisierung führt. Dieses Verhalten steht eindrucksvoll mit der Verschiebung von Elektronendichte (berechnete NBO-Ladungsdifferenzen, Abb. 26, Tab. 22) bei der B–F-Adduktbildung im Einklang. Eine weitere Polarisierung durch das umgebende Lösungsmittel scheint derart zurückgedrängt zu sein, so dass kein Einfluss von SP detektiert werden kann. Mit diesem Ergebnis kann somit auch experimentell bestätigt werden, dass die Bildung von B–F-Addukten eine Polarisation des elektronischen π -Systems induziert, was zu einer bathochromen Verschiebung von λ_{\max} führt. An den Arylboronaten und den B–F-Addukten übt die Dipolarität SdP einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Lage von λ_{\max} aus. Mit der Koordination von F^- am Bor-Atom wird eine geringe Verschiebung des Parameters d in Richtung negativer Werte beobachtet. Viel deutlicher wird gefunden, dass der Einfluss von SdP von der Anzahl der Nitrogruppen, ihrer Anordnung im Akzeptorfragment und der damit verbundenen Wirkung auf das Gesamtdipolmoment abhängig ist. Von CATALÁN wird beschrieben, dass sich der Parameter π^* neben geringen Anteilen von SA und SB hauptsächlich aus SP und SdP im Verhältnis von annähernd 2:1 zusammensetzt (Gl. 16).^[134]

$$\pi^* = (1.48 \pm 0.09)SP + (0.74 \pm 0.03)SdP - (0.11 \pm 0.03)SB + (0.08 \pm 0.04)SA - (0.89 \pm 0.06) \quad (\text{Gl. 16})$$

Die Ansätze nach KAMLET-TAFT mit π^* (Dipolarität/Polarisierbarkeit) und CATALÁN mit SdP und SP liefern nur dann vergleichbare Ergebnisse, wenn die Einflüsse von Dipolarität und Polarisierbarkeit auf die Eigenschaften des untersuchten Prozesses dem oben genannten Verhältnis entsprechen. Hiermit kann erklärt werden, warum die LSER der Arylboronate nach KAMLET-TAFT schlechtere Regressionskoeffizienten ergibt als mit dem CATALÁN-Ansatz. Das Trinitrostilben **46** stellt ein Beispiel dar, in dem die Einflüsse von Polarisierbarkeit und

Dipolarität nicht in die gleiche Richtung zeigen, wodurch nach KAMLET-TAFT auch der geringe Einfluss des Parameters π^* auf λ_{\max} erklärbar ist.

Wechselwirkung mit Cyanidionen:

Anschließend an die Interaktion von LEWIS-basischen Lösungsmitteln mit dem Kohlenstoffgerüst der (Poly-)Nitrostilbene werden in diesem Abschnitt vergleichbare Wechselwirkungen mit Fluorid- und Cyanidionen diskutiert. Fluoridionen treten als harte LEWIS-Basen bevorzugt mit harten LEWIS-aciden Zentren in Wechselwirkung. In Arylboronaten entsprechen derartige Stellen dem Bor-Atom. Cyanidionen haben den Charakter einer weichen LEWIS-Base und interagieren gemäß dem HSAB-Prinzip^[138] bevorzugt mit weichen LEWIS-aciden Zentren, die in EWG-substituierten Arylboronaten vermehrt auch am Kohlenstoffgerüst vorgefunden werden. An diesen Stellen kann demnach auch eine Wechselwirkung mit Cyanidionen erfolgen. Die unterschiedlichen Verhaltensweisen der Ionen F^- und CN^- sind in der Literatur auch an anderen Beispielen beschrieben.^[139] Die in dieser Arbeit untersuchten Nitrobenzene, Cyanostilbene und Mono-Nitrostilbene weisen am Kohlenstoffgerüst keine ausreichend LEWIS-aciden Stellen auf, an denen nucleophile Angriffe von CN^- stattfinden können. Die Wechselwirkung mit F^- und CN^- findet ausschließlich am Bor-Atom statt. Der Elektronenzug der NO_2 -Gruppen im Dinitrostilben **43** bewirkt, dass mit zunehmender Äquivalenzmenge von TBACN neben einer B–CN-Wechselwirkung auch am C-Gerüst nucleophile Angriffe beobachtet werden. Am Trinitrostilben **46** treten bereits mit TBAF vor Erreichen der 1:1-Stöchiometrie nucleophile Angriffe am C-Gerüst auf. Mit TBACN bildet **46** kein B–CN-Addukt, es wird nur der Angriff am C-Gerüst gefunden. Dieser Trend spiegelt sich in der LSER nach KAMLET-TAFT in einem steigenden Einfluss der EPD-Fähigkeit des Lösungsmittels (Parameter $b > 0$) wider (siehe Tab.25). Bei der Zugabe von Cl^- , Br^- oder I^- in Form der TBA^+ -Salze zu **34**, **43** und **46** in DCM wurde keine Adduktbildung beobachtet.

3.4.7 Berechnung des elektronischen Anregungsverhaltens

Ein tieferes Verständnis der elektronischen Effekte, die bei der Bildung von B–F-Addukten zur Veränderung der optischen Spektren führen, kann durch die Berechnung des elektronischen Anregungsverhaltens vermittelt werden. Die Weiterentwicklung der CC2-Methode^[103,104] ermöglicht die Berechnung von vertikalen Anregungsenergien auch für solche Systeme, deren Größe im Bereich von Nitrostilbenboronaten und entsprechenden B–F-Addukten liegt. Zur Fehlerabschätzung wurden am Beispiel des B–F-Adduktes **34**• F^- vertikale Anregungsenergien sowohl mit der TD-DFT als auch mit der RI-CC2-Methode berechnet. Die auf RI-CC2/TZVP-Niveau berechnete vertikale Anregungsenergie entspricht $\lambda_{\max} = 411$ nm. Unter Verwendung des kleineren und kostengünstigeren SVP-Basissatzes verschiebt sich dieser Wert nur unwesentlich zu $\lambda_{\max} = 398$ nm. Die Berechnungen mit der

RI-CC2 Methode lassen zu den experimentellen Werten Unterschiede im Bereich von bis zu $\Delta\lambda = 50$ nm erwarten. Das entsprechende auf B3LYP/TZVP-Niveau berechnete TD-DFT-Ergebnis liegt für **34**•F⁻ mit $\lambda_{\max} = 488$ nm deutlich zu hoch. Für alle weiteren RI-CC2-Berechnungen wurde ausschließlich der SVP-Basissatz gewählt. Die auf diesem Weg berechneten intensivsten Linien im langwelligen Bereich sind in Abhängigkeit von der Akzeptorstärke für die Stilbene **31**, **34**, **43** und **46** sowie die entsprechenden B–F-Addukte in Tab. 27 gegenübergestellt.

Tabelle 27. Experimentelle und berechnete UV/vis-Absorptionsmaxima der Stilbene **31**, **34**, **43** und **46** sowie der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte. Die experimentellen Gasphasenwerte wurden aus den solvatochromen Untersuchungen abgeleitet. Die Polarität der Gasphase wurde hierbei durch folgende Parameter charakterisiert: $\alpha, \beta = 0$; $^{\pi*} = -1.26$; $SA, SB, SP, SdP = 0$.^[134]

Verb.	$\lambda_{\max,CH}$	$\lambda_{\max,DCM}$	$\lambda_{\max,Gas}$ (KAMLET-TAFT)	$\lambda_{\max,Gas}$ (CATALÁN)	$\lambda_{\max,Gas}$ (RI-CC2)
31	317	318	-	-	275
31 •F ⁻	-	318	-	-	311
34	352	355	329	325	296
34 •F ^{-a}	-	388	384	375	398
34 •F ^{-b}	-	388	380	374	398
43	363	366	351	331	313
43 •F ⁻	-	413	437	410	449
46	371	366	370	348	333
46 •F ⁻	-	432	500	431	501

^{a/b} siehe Tabelle 25.

Hierbei ist die Übereinstimmung der berechneten Ergebnisse mit den experimentellen UV/vis-Werten ($\lambda_{\max,DCM}$) zufriedenstellend. Systematische Fehler treten bei den RI-CC2-Werten vor allem durch die fehlende Beschreibung von Lösungsmiteleinflüssen auf. Mit Hilfe der experimentellen LSER-Daten (siehe Abschnitt 3.4.6) kann eine Extrapolation von λ_{\max} auf die Gasphase erfolgen, wobei sich die Ergebnisse nach KAMLET-TAFT und CATALÁN zum Teil sehr ähnlich sind, im Fall von **46**•F⁻ aber auch erheblich voneinander abweichen. Die extrapolierten Gasphasenwerte zeigen daher tendenziell bessere Übereinstimmungen mit den RI-CC2-Ergebnissen. So kann die bathochrome Verschiebung von λ_{\max} bei der Bildung der B–F-Addukte auch mit *ab-initio*-Methoden bestätigt werden. Die mit steigender Akzeptorstärke zunehmende Verschiebung der intensivsten Absorptionslinie zu kleineren Energien (größeres λ_{\max}) wird mit den RI-CC2 Ergebnissen in der Reihe **31/31**•F⁻ < **34/34**•F⁻ < **43/43**•F⁻ < **46/46**•F⁻ korrekt wiedergegeben. Für alle in Tab. 27 enthaltenen Stilbene und B–F-Addukte wird gefunden, dass die intensivsten Absorptionslinien durch HOMO–LUMO-Übergänge dominiert werden. Eine Übersicht über die beteiligten Grenzorbitale ist in Abb. 36 gegeben.

Hierbei wird ersichtlich, dass die HOMOs mit steigender Anzahl der NO₂-Gruppen sowohl in den Boronsäureestern (**31–46**) als auch in den Bor-Fluorid-Addukten (**31·F⁻–46·F⁻**) zunehmend stärker auf der Seite des Boronatfragmentes lokalisiert vorliegen. Die Lage der LUMOs befindet sich erwartungsgemäß zunehmend auf der Akzeptorseite. Mit steigender Anzahl der NO₂-Gruppen ist auch eine deutliche Abnahme des energetischen HOMO–LUMO-Abstandes zu beobachten. Sowohl bei der elektronischen Anregung als auch bei der Komplexierung der Bpin-Gruppe mit F⁻ erfolgt eine Verschiebung von Elektronendichte in Richtung der Elektronenakzeptorseite. Sowohl in den Arylboronaten als auch in den B–F-Addukten entspricht die elektronische Anregung einem intramolekularen CT-Übergang.

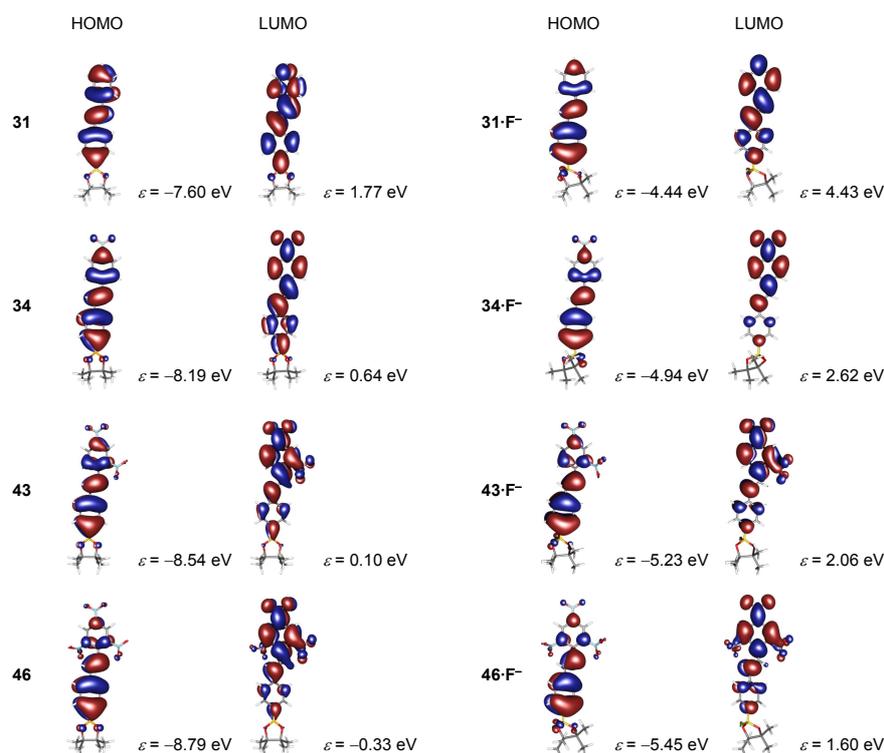


Abbildung 36. Topologie der Grenzorbitale der Stilbenboronsäureester **31**, **34**, **43** und **46** und der B–F-Addukte **31·F⁻**, **34·F⁻**, **43·F⁻** und **46·F⁻**. Die kanonischen Orbitale wurden auf HF–SCF/SVP-Niveau berechnet.

3.4.8 Fluoreszenz borsubstituierter Nitrostilbene

Aromatische Nitroverbindungen verfügen in vielen Fällen über keine oder nur sehr geringe Fluoreszenzaktivität. Dieses Verhalten liegt in sehr schnell ablaufenden strahlungslosen Relaxationsprozessen begründet. Für Nitroverbindungen sind hierbei sowohl schnelles Intersystemcrossing (ISC) in reaktive Triplettzustände als auch die ausgeprägte Schwingungsrelaxation durch die Nitrogruppe (internal conversion, IC) verantwortlich.^[140] Daneben existieren jedoch auch Nitroverbindungen, die eine sehr hohe Fluoreszenzaktivität aufweisen. Hier sind vor allem elektronendonorsubstituierte Nitrostilbene zu nennen (z. B. 4'-Dimethylamino-4-nitrostilben).^[141a] In D- π -A-Systemen (mit A = NO₂) wirkt der Elektronendruck der Donorgruppe D zunehmend einer Drehbewegung der NO₂-Gruppe entgegen. Auf diese Weise

werden strahlungslose Relaxationsprozesse derart zurückgedrängt, dass Emission von Strahlung erfolgen kann. Mit der Abnahme der Elektronendonorstärke ist bei *para*-substituierten 4-Nitrostilbenen im Allgemeinen wiederum eine verringerte Fluoreszenzquantenausbeute zu verzeichnen. Es stellte sich daher die Frage, ob das Fluoreszenzverhalten von borsubstituierten Nitrostilbenen durch die Modifikation der koordinativen Umgebung um das Bor-Atom beeinflusst werden kann. Zu diesem Zweck wurden ausgewählte Stilbene und entsprechende Bor-Fluorid-Addukte mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die erhaltenen spektroskopischen Daten sind in Tab. 28 zusammengestellt.

Tabelle 28. Absorptions- ($\lambda_{\max,Ab}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{\max,Em}$) ausgewählter Stilbene und Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

Verb.	λ_{exc} [nm]	$\lambda_{\max,Ab}$ [nm]	$\lambda_{\max,Em}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Verb.	λ_{exc} [nm]	$\lambda_{\max,Ab}$ [nm]	$\lambda_{\max,Em}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
31	300	318	364	3970	31·F⁻	300	318	364	3970
32	300	329	380	4080	32·F⁻	300	344	382	2890
33	300	331	391	4630	-	-	-	-	-
34	350	355	488	7680	34·F⁻	350	388	580	8530
35	350	355	490	7760	35·F⁻	350	381	551	8100
36	350	380	569	8740	36·F⁻	350	415	565	6400
37	350	358	485	7310	37·F⁻	350	384	569	8470
38	350	367	517	7900	-	-	-	-	-
42	380	380	543	7900	42·F⁻	380	441	542	4220

Der verstärkte elektronendonierende Charakter eines tetraedrischen Borsubstituenten führt in entsprechenden 4-Nitrostilbenen dazu, dass unter bestimmten Bedingungen sowohl in Lösung als auch im Feststoff eine Aktivierung der Fluoreszenzemission zu beobachten ist. An den Verbindungen in Tab. 28 wurden keine Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt, so dass die Beurteilung der Fluoreszenzaktivität im Folgenden einen qualitativen Charakter trägt.

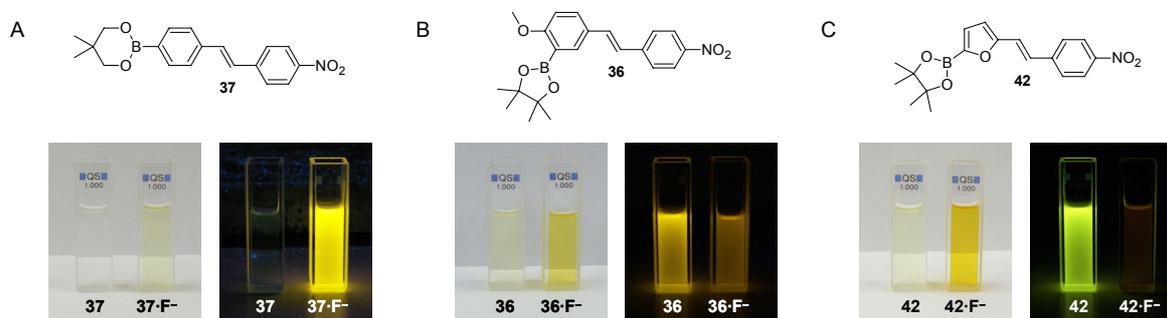


Abbildung 37. Erscheinungsbild der Lösung und Fluoreszenz (Bestrahlung bei 366 nm) ausgewählter Stilbene und B-F-Addukte in DCM.

Die Fluoreszenzaktivität von Nitrostilbenboronsäureestern, die keine weiteren Elektronendonoren tragen (**34**, **35** und **37**), ist in Lösung nur sehr gering ausgeprägt. An den

resultierenden B–F-Addukten wird jedoch ein differenziertes Fluoreszenzverhalten vorgefunden. Die pinakolbasierten Addukte **34·F⁻** und **35·F⁻** sind in Lösung nur in einem geringen Ausmaß zur Fluoreszenz befähigt. In direktem Gegensatz dazu, zeigt das neopentylglykolbasierte B–F-Addukt **37·F⁻** eine intensive Fluoreszenzemission (Abb. 37A). Die Aktivierung der Fluoreszenz beim Übergang von **37** zu **37·F⁻** ist auf die elektronendonierende Wirkung der BnpgF⁻-Gruppe zurückzuführen. Da das Nitrostilben **37** selbst eine geringe Emission aufweist, fungiert Stilben **37** in DCM als „Fluoreszenz-ON“-Sensor für Fluoridionen. Hierbei ist es vorteilhaft, dass das Emissionsmaximum bei der B–F-Wechselwirkung zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Es kann vermutet werden, dass die B–F-Addukte der Nitrostilbenboronate unabhängig von der Ringgröße des Esterbausteins in der Lage sind, die strahlungslose Relaxation unter Beteiligung der Nitrogruppe zurückzudrängen. Als direkte Folge wird die Beobachtung von Fluoreszenz ermöglicht. Das BpinF⁻-Fragment ist in Lösung zusätzlich an einem Mechanismus beteiligt, der die Löschung von Fluoreszenz verursacht. Unabhängig von diesem Quenchmechanismus ist das BpinF⁻-Fragment durch die elektronendonierende Wirkung in der Lage, in Nitrostilbenen Fluoreszenz zu aktivieren, da für das B–F-Addukt **34·F⁻** im Festkörper eine signifikante Fluoreszenzemission gefunden wird. Das BnpgF⁻-Fragment ist wiederum an einem derartigen Mechanismus nicht beteiligt. Obwohl das gegensätzliche Verhalten von **34·F⁻** und **37·F⁻** scheinbar auf unterschiedliche Geometrien im Boronatfragment (z. B. O–B–O-Bindungswinkel) reduziert werden kann, ist der Mechanismus der Fluoreszenzlöschung durch das BpinF⁻-Fragment auf molekularer Ebene noch nicht verstanden. Als mögliche Ursache kann ein PET-Effekt, der von den freien Elektronenpaaren am Fluorid-Liganden des B–F-Adduktes ausgeht, in Betracht gezogen werden. Ähnliche Effekte wurden in der Literatur für die Löschung der Fluoreszenz in Anthracen-2-boronsäure bei hohen pH-Werten diskutiert.^[64a] Unabhängig davon sind aber auch Beispiele bekannt, in denen boronsäureestersubstituierte Chromophore auch nach Ausbildung einer B–F-Wechselwirkung zur Fluoreszenz fähig sind.^[84g,l,m]

Am NMEA-Ester **38** wird sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine intensive Fluoreszenzemission beobachtet. Die Aktivierung der Fluoreszenz erfolgt hier ebenfalls durch die Wirkung der Bnmea-Gruppe als Elektronendonator. Aufgrund der intramolekularen B–N-Koordination ist in **38** kein freies Elektronenpaar am Stickstoff-Atom vorhanden, so dass ein möglicher PET-Effekt die Fluoreszenz nicht beeinträchtigt. Die deutliche Fluoreszenzaktivität von Stilben **36** wird durch die zusätzliche Methoxyfunktion auf der Elektronendororseite verursacht. Nach der Bildung des B–F-Adduktes **36·F⁻** ist Fluoreszenz in abgeschwächter Form zu beobachten, da die BpinF⁻-Gruppe auch hier zu einem bestimmten Anteil zur Fluoreszenzlöschung beiträgt (Abb. 37B). Die hierzu vergleichbaren Spezies **35** und **35·F⁻** tragen keine elektronendonierende OMe-Gruppe und zeigen daher beide in Lösung nur eine sehr schwache Fluoreszenzemission. Eine sehr intensive Fluoreszenz kann am Stilbenoid **42**

beobachtet werden. Hier wirkt der Elektronenüberschuss des Furanringes einer Fluoreszenzlöschung durch die Nitrogruppe entgegen. In $42 \cdot F^-$ wird die Fluoreszenz wiederum durch die BpinF⁻-Gruppe fast vollständig gelöscht (Abb. 37C). Verbindung **42** wirkt daher in DCM als „Fluoreszenz-OFF“-Sensor für Fluoridionen.

Durch die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen kann nicht nur eine Änderung in der Intensität der Fluoreszenz, sondern auch eine Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtet werden. Bei borsubstituierten 4,4'-Nitrostilbenen kann in dieser Arbeit eine klare Abhängigkeit der STOKESSchen Verschiebung von der Elektronendonorstärke nachgewiesen werden. Die elektronendonierende Wirkung wurde hierbei durch den Parameter σ_{DCM}^+ charakterisiert (Abb. 38). Ähnliche Abhängigkeiten wurden neben Substituenten auf Borbasis auch für die Substituenten R = H, Me, OMe und NMe₂ gefunden. Die STOKESSchen Verschiebungen, die in dieser Arbeit für borfunktionalisierte Nitrostilbene ermittelt wurden, entsprechen typischen Werten von 4,4'-Nitrostilbenen.^[141b] Es kann daher angenommen werden, dass auch die borsubstituierten Nitrostilbene im S₁-Zustand ähnlich hohe Dipolmomente aufweisen wie die borfreien Gegenstücke.

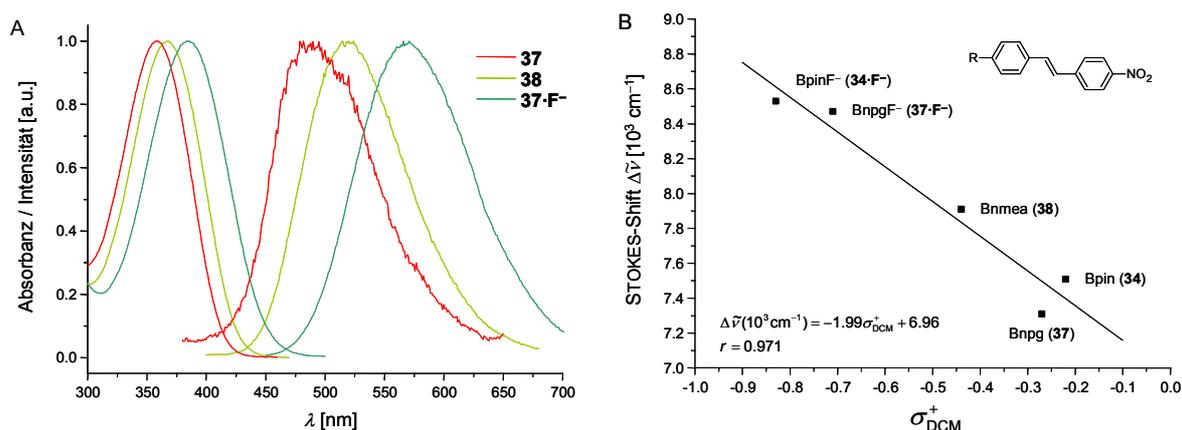


Abbildung 38. A) Normierte Absorptions- und Emissionsspektren ausgewählter borsubstituierter 4-Nitrostilbene und B-F-Addukte in DCM. B) Abhängigkeit der STOKES-Verschiebung von der Elektronendonorstärke (σ_{DCM}^+).

Weiterhin zeigen auch die Cyanostilbene **32** (R = 4-Bpin) und **33** (R = 4-Bnmea) sowie das B-F-Addukt $32 \cdot F^-$ eine intensive Fluoreszenzemission, die jedoch nur in geringem Ausmaß von der koordinativen Umgebung des Bor-Atoms abhängig ist. Das Stilben **31** ist ebenfalls stark fluoreszenzaktiv. Eine Beeinflussung der Fluoreszenzeigenschaften durch Fluoridionen wurde nicht beobachtet.

3.4.9 IR-Spektroskopie an borsubstituierten Cyanostilbenen

Die Cyanogruppe stellt aufgrund der isolierten Lage der C≡N-Valenzschwingung in einem Bereich von 2200–2260 cm⁻¹ eine ausgezeichnete IR-Sonde dar.^[142] In Kombination mit

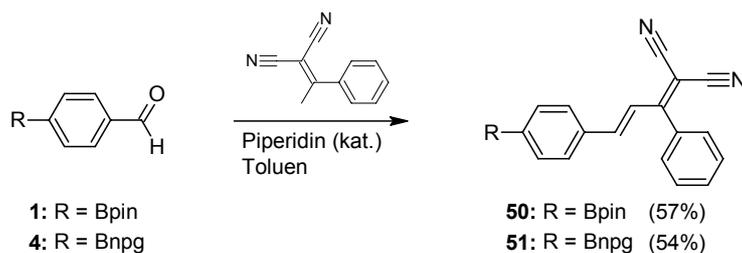
elektronendonierenden Gruppen wird eine Verschiebung von $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ hin zu kleineren Wellenzahlen erwartet. Die unterschiedliche Elektronendonorfähigkeit des Borsubstituenten in den Cyanostilbenen **33** (Bnmea, $\sigma_{\text{DCM}}^+ = -0.44$) und **32** (Bpin, $\sigma_{\text{DCM}}^+ = -0.22$) führt dazu, dass die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung von **33** ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2219 \text{ cm}^{-1}$) gegenüber **32** ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2222 \text{ cm}^{-1}$) geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die Ursachen für diese geringe Verschiebung liegen einerseits in der vergleichsweise schwachen Elektronendonorfähigkeit der Bnmea-Gruppe sowie in der mittelstarken Elektronenakzeptorfähigkeit einer einzelnen Cyanogruppe. Andererseits führt die räumliche Entfernung zwischen Elektronendonor und -akzeptor in 4,4'-substituierten Stilbenen dazu, dass die Veränderung der Elektronendonorfähigkeit einen geringen effektiven Einfluss auf die Cyanogruppe ausübt. Im Vergleich hierzu werden für borsubstituierte Benzonitrile größere Verschiebungen von $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ erwartet.

3.5 Borfunktionalisierte Chromophore mit CPB-Akzeptor

Im folgenden Kapitel werden chromophore Arylboronate, die einen 1,1-Dicyanoprop-1-en-2-yl-benzen-(CPB)-Akzeptor tragen, vorgestellt. Eine einzelne Cyanogruppe stellt im Vergleich zur Nitrogruppe einen schwächeren Elektronenakzeptor dar. Durch die Kombination mehrerer Cyanogruppen kann der Elektronenzug wesentlich erhöht werden ($-\text{CN}$: $\sigma_{\text{p}} = 0.66$; $-\text{NO}_2$: $\sigma_{\text{p}} = 0.78$; $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$: $\sigma_{\text{p}} = 0.84$; $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$: $\sigma_{\text{p}} = 0.98$).^[55] Auf diese Weise kann auch die CH-Acidität geeigneter Methyl- oder Methylengruppierungen enorm gesteigert werden. So erreicht das Pentacyanocyclopentadien^[8] mit einem $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von -11 die Acidität von Mineralsäuren (z. B. $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von $\text{HCl} = -8$).^[143] Als starker Elektronenakzeptor findet daher vielfach die Dicyanomethylengruppe in verschiedenartigen D- π -A-Systemen Verwendung.^[144]

3.5.1 Synthese borsubstituierter CPB-Chromophore

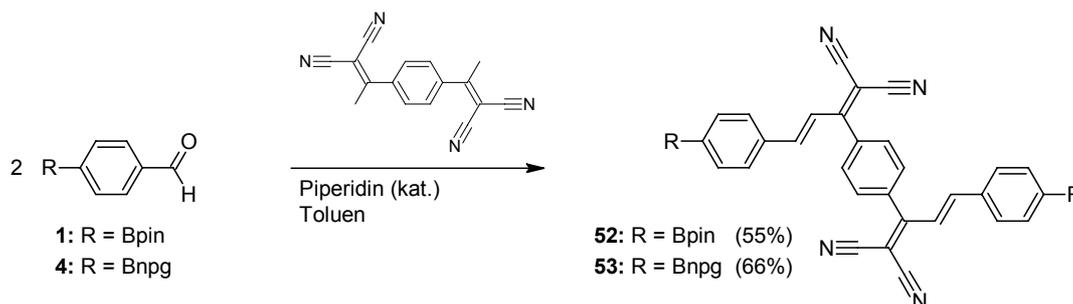
In der vorliegenden Arbeit wurden äquimolare Mengen des Formylarylboronsäureesters (**1**, **4**) und der CH-aciden Komponente 1,1-Dicyanoprop-1-en-2-yl-benzen (CPB) in Gegenwart katalytischer Mengen Piperidin in Toluol unter Rückfluss in einer KNOEVENAGEL-Kondensation^[8] zur Reaktion gebracht (Schema 34).



Schema 34. Synthese der Dicyanomethylen-abgeleiteten CPB-Chromophore **50** und **51**.

Die Reinigung der erhaltenen Chalcon-Derivate **50** und **51** erfolgte durch Kristallisation aus EtOAc. Die *trans*-Konfiguration der in **50** und **51** neu aufgebauten C=C-Doppelbindung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt.

In Analogie zur Synthese von **50** und **51** sollte es möglich sein, mit der zweifach CH-aciden Komponente 1,4-Bis(1,1-dicyanoprop-1-en-2-yl)benzen (BCPB) ausgedehnte π -konjugierte Verbindungen zu erhalten. Durch Reaktion von BCPB mit zwei Äquivalenten eines borsubstituierten Aldehydes (Schema 35) ist somit der Zugang zu chromophoren Verbindungen mit zwei räumlich voneinander getrennten LEWIS-aciden Borzentren möglich.



Schema 35. Synthese der chromophoren Systeme **52** und **53**, die je zwei räumlich voneinander getrennte Arylboronsäureesterfunktionen tragen.

3.5.2 Wechselwirkung mit Fluoridionen

Während die CPB-Chromophore **50** und **51** ein Äquivalent F^- anlagern können, sind die BCPB-Chromophore **52** und **53** mit je zwei Borzentren in der Lage zwei Äquivalente F^- zu binden. Die Anlagerung von F^- kann für **52** und **53** jedoch nicht auf der Stufe der Mono-Addukte gestoppt werden. Erwartungsgemäß wird mit der Bildung der Mono- (**50**· F^- , **51**· F^-) und Bis-Fluorid-Addukte (**52**· 2F^- , **53**· 2F^-) eine Verschiebung von λ_{max} zu größeren Wellenlängen beobachtet (Tabelle 29).

Tabelle 29. UV/vis-Absorptionsmaxima der Chromophore **50–53** sowie der korrespondierenden Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

Verb.	λ_{max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [10^3 cm^{-1}])	Verb.	λ_{max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [10^3 cm^{-1}])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\text{max}} $ [10^3 cm^{-1}]
50	364 (27.47)	50 · F^-	406 (24.63)	2.84
51	367 (27.25)	51 · F^-	399 (25.06)	2.19
52	365 (27.40)	52 · 2F^-	407 (24.57)	2.83
53	368 (27.17)	53 · 2F^-	400 (25.00)	2.17

Sowohl in den freien Estern als auch in den Bor-Fluorid-Addukten wird ein geringer Einfluss der Ringgröße des Boronsäureesters auf die Lage von λ_{max} gefunden (siehe Abschnitt 3.2.3). Der Verlauf einer inkrementellen Zugabe von TBAF zu **50** ist in Abb. 39 wiedergegeben. Der Elektronenzug der Cyanogruppen bewirkt, dass im CPB-Chromophor **50** mit

$K = 2.6(\pm 0.3) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ eine zum Trinitrostilben **46** vergleichbare Affinität für Fluoridionen vorgefunden wird.

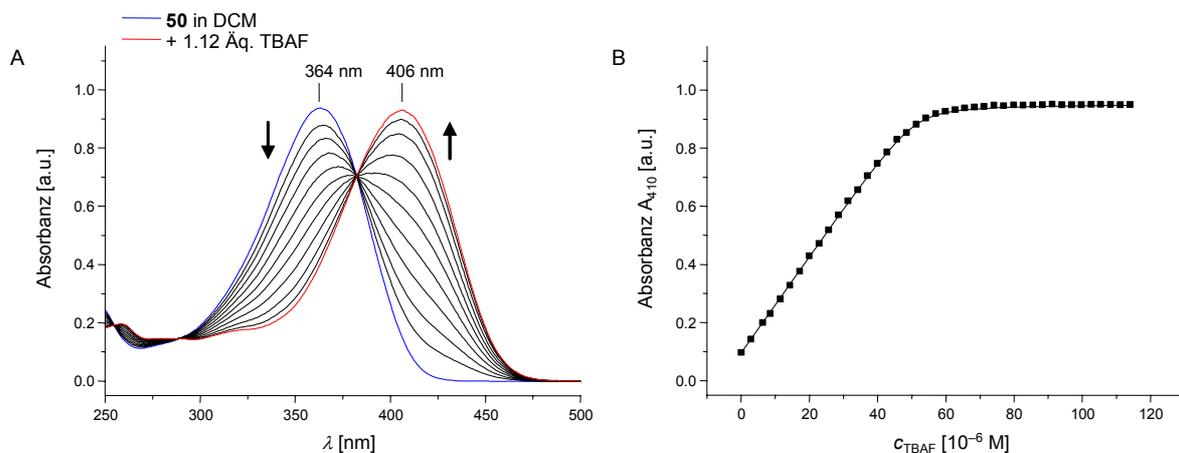


Abbildung 39. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **50** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der Absorbanz bei $\lambda = 410 \text{ nm}$ (B).

Es ist weiterhin auffällig, dass zwischen den CPB- (z. B. **50**) und den BCPB-Chromophoren (z. B. **52**) nur geringe Unterschiede in den UV/vis-spektroskopischen Eigenschaften (λ_{max}) vorliegen, obwohl die Größe des π -Elektronensystems deutlich variiert. Die entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte zeigen untereinander ebenfalls kaum Unterschiede in den λ_{max} -Werten auf. Die Ähnlichkeit geht soweit, dass zwischen **50** und **52** sowie zwischen **50**·F⁻ und **52**·2F⁻ annähernd identische UV/vis-Absorptionsprofile vorgefunden werden (Abb. 40).

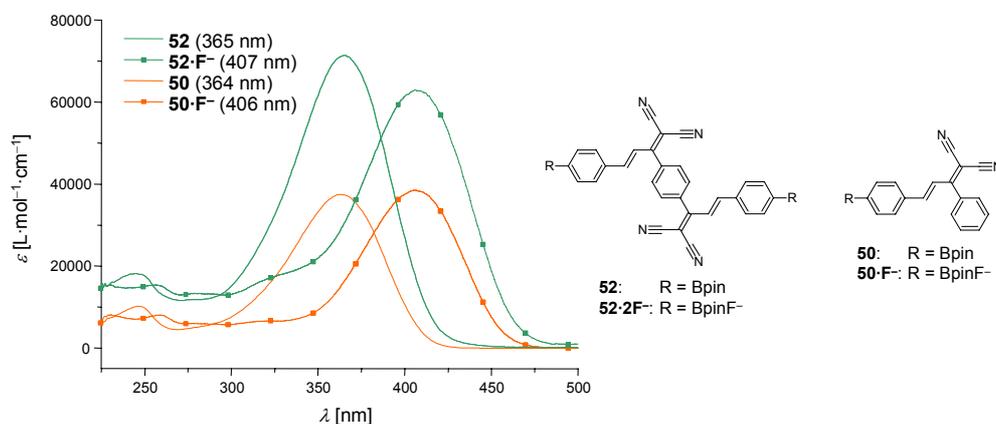


Abbildung 40. UV/vis-Absorptionsspektren von **50** und **52** sowie den korrespondierenden B-F-Addukten in DCM. Es ist zu beachten, dass auf der Ordinate der molare Extinktionskoeffizient ε aufgetragen ist.

Es kann angenommen werden, dass in den BCPB-Chromophoren **52** und **53** zwei CPB-Teilchromophore vorliegen, die durch die 1,4-Phenylen-Einheit voneinander getrennt werden. Damit keine Resonanzwechselwirkung zwischen den Teilchromophoren stattfinden kann, müssen die Teilchromophore im zeitlichen Mittel aus der Ebene der 1,4-Phenylen-Einheit herausgedreht sein. Dieses Verhalten wird dadurch bestätigt, dass das BCPB-basierte Chromophor **52** mit $\varepsilon(52)/\varepsilon(50) = 1.90$ einen beinahe doppelt so großen Extinktions-

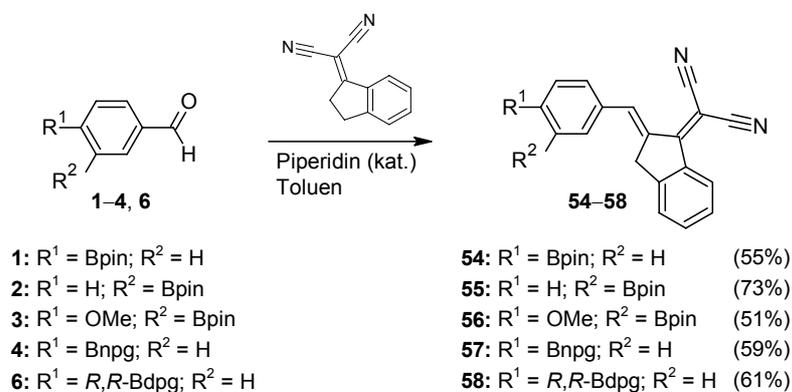
koeffizienten wie das CPB-Chromophor **50** besitzt. Auf eine direkte elektronische Beeinflussung der beiden räumlich weit voneinander getrennten Borzentren in **52** und **53** kann nach den bisherigen Untersuchungen nicht geschlossen werden.

3.6 Borfunktionalisierte Chromophore mit DCI-Akzeptor

In dieser Arbeit wird die 1-Dicyanomethylenindan-(DCI)-Einheit aufgrund der stark elektronenziehenden Eigenschaften als Akzeptorfunktion in borsubstituierten Chromophoren eingesetzt. Über diese Gruppe an Verbindungen sind in der Literatur bisher nur wenige Publikationen zu finden,^[145] wobei das Hauptaugenmerk bisheriger Untersuchungen vorrangig im Bereich der Textilfarbstoffe^[145b] und elektro-optischen Materialien^[145c] lag. Im Indangerüst ist die Rotation des Phenylringes relativ zur Ebene der Dicyanomethylengruppe unterbunden, so dass im Vergleich zum CPB-Akzeptor (siehe Abschnitt 3.5) eine erhebliche Rigidität vorhanden ist.

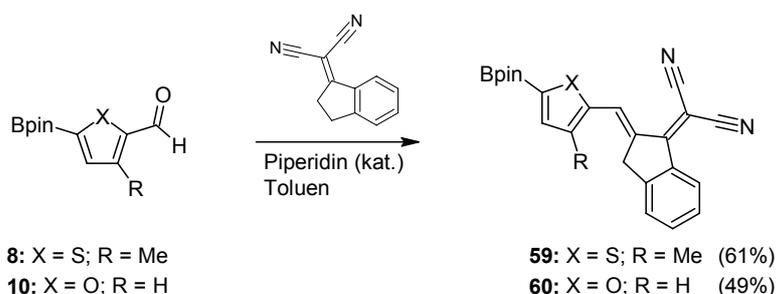
3.6.1 Synthese borsubstituierter DCI-Chromophore

Als stark CH-acide Verbindung ist 1-Dicyanomethylenindan (DCI) in der Lage mit aromatischen Aldehyden eine KNOEVENAGEL-Kondensation einzugehen. In der vorliegenden Arbeit wurden äquimolare Mengen an Formylarylboronsäureestern und der CH-aciden Komponente DCI in Gegenwart katalytischer Mengen an Piperidin in Toluol unter Rückfluss zur Reaktion gebracht (Schema 36). Nach flashchromatographischer Reinigung wurden die DCI-Chromophore **54–58** als gut kristallisierende Feststoffe erhalten. Diese Verbindungen besitzen formal eine *trans*-konfigurierte Doppelbindung. Die entsprechende *cis*-Anordnung ist aus sterischen Gründen energetisch äußerst ungünstig und würde mit einem Verlust der Überlappung der p-Orbitale des konjugierten Systems einhergehen. Produkte, die eine *cis*-Anordnung aufweisen, wurden dementsprechend nicht beobachtet.



Schema 36. Synthese der DCI-Chromophore **54–58**.

Neben substituierten Benzaldehyden sind auch heteroaromatische Aldehyde zum Aufbau von Chromophoren mit DCI-Akzeptor befähigt. In dieser Arbeit erfolgte der Einsatz von borsubstituierten Furan- und Thiophenderivaten (Schema 37). Synthese und Reinigung erfolgen analog zu den carboaromatischen Analoga. Die Verbindungen **59** und **60** zeigen ein hohes Adsorptionsvermögen an silikatische Oberflächen, so dass zur Säulenchromatographie nur geringe Mengen an Kieselgel verwendet wurden.



Schema 37. Synthese der heteroaromatischen DCI-Chromophore **59–60**.

3.6.2 Einkristall-Röntgenstrukturen von DCI-Chromophoren

3.6.2.1 (*E*)-1-(Dicyanomethylen)-2-([4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl]phenyl)methylen)indan (**54**)

Verbindung **54** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei chemisch identische jedoch kristallographisch unabhängige Moleküle von **54** (**54a** mit B1 und **54b** mit B2) sowie 0.5 Äquivalente Benzen. Analoge Bindungslängen und Bindungswinkel von **54a** und **54b** weichen mit Ausnahme der fehlgeordneten Bereiche um weniger als 1% von einander ab. Die Molekülstruktur von **54a** ist in Abb. 41 gezeigt.

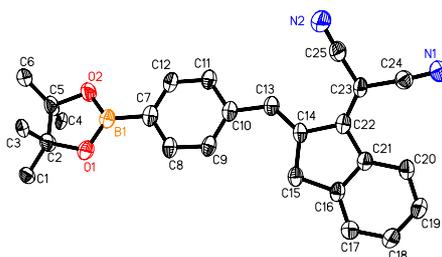


Abbildung 41. ORTEP von **54a** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Co-kristallisiertes Benzen sowie alle H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Bor-Atom von **54** ist in beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit mit einer Winkelsumme von jeweils 360° (**54a**: $360.0(9)^\circ$, **54b**: $360.0(9)^\circ$) trigonal planar umgeben. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 30 zusammengefasst. Entlang der kristallographischen *b*-Achse werden zwei Arten von individuellen 1D-Ketten ausgebildet. Die Moleküle innerhalb einer Kette sind jeweils durch π - π -Wechselwirkungen verbunden,

wobei die Ebenenabstände zwischen den beteiligten Phenylringen in einem Bereich von 3.26–3.59 Å liegen und typischen Werten für π - π -Stapelwechselwirkungen in aromatischen Verbindungen entsprechen.^[126] Die Hohlräume zwischen diesen Ketten werden durch die co-kristallisierten Benzenmoleküle besetzt, die in $54 \cdot 0.5$ C₆H₆ keine π - π -Wechselwirkungen eingehen.

Tabelle 30. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **54**.

54a				54b			
Bindungslänge [Å]				Bindungslänge [Å]			
O1-B1	1.357(7)	C14-C22	1.479(7)	O3-B2	1.355(7)	C39-C47	1.474(7)
O2-B1	1.341(7)	C22-C23	1.362(7)	O4-B2	1.348(7)	C47-C48	1.376(7)
B1-C7	1.558(8)	C23-C24	1.439(7)	B2-C32	1.549(8)	C48-C50	1.434(7)
C13-C14	1.352(7)	C24-N1	1.147(7)	C38-C39	1.354(7)	C50-N4	1.146(7)
Bindungswinkel [°]				Bindungswinkel [°]			
O1-B1-O2	113.0(5)	C7-B1-O1	122.3(5)	O3-B2-O4	112.5(5)	C32-B2-O3	122.7(5)
O2-B1-C7	124.7(5)			O4-B2-C32	124.8(5)		
Torsionswinkel [°]				Torsionswinkel [°]			
O1-B1-C7-C12		-172.0(5)		O3-B2-C32-C33		169.4(5)	
C11-C10-C13-C14		-169.9(5)		C34-C35-C38-C39		168.4(6)	
C10-C13-C14-C22		179.3(5)		C35-C38-C39-C47		-178.5(5)	
C13-C14-C22-C23		14.9(8)		C38-C39-C47-C48		-16.7(9)	
C14-C22-C23-C24		-176.2(5)		C39-C47-C48-C50		176.5(5)	

3.6.2.2 (*E*)-1-(Dicyanomethylen)-2-([3-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}-4-methoxyphenyl]methylene)indan (**56**)

Verbindung **56** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe I2/a. Die Molekülstruktur ist in Abb. 42 wiedergegeben.

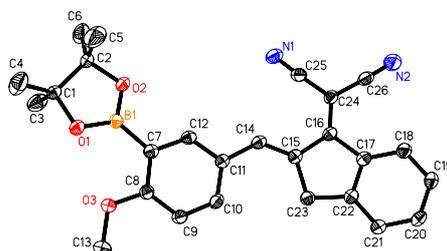


Abbildung 42. ORTEP von **56** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Das Bor-Atom in **56** befindet sich mit einer Winkelsumme von 359.98(25)° in einer trigonal planaren Umgebung. Der Borolanring ist mit 10.7° geringfügig aus der Ebene des Phenylringes herausgedreht. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 31 zusammengefasst.

Tabelle 31. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **56**.

Bindungslänge [Å]							
O1-B1	1.360(2)	B1-C7	1.559(2)	C15-C16	1.469(2)	C24-C26	1.433(2)
O2-B1	1.366(2)	C14-C15	1.355(2)	C16-C24	1.379(2)	C26-N2	1.150(2)
Bindungswinkel [°]							
O1-B1-O2	113.04(14)	O2-B1-C7	120.43(14)	C7-B1-O1	126.51(14)		
Torsionswinkel [°]							
O1-B1-C7-C12	-167.97(15)	C12-C11-C14-C15	175.59(15)	C14-C15-C16-C24	-13.8(2)		
C7-C8-O3-C13	-179.35(13)	C11-C14-C15-C16	-174.72(14)	C15-C16-C24-C26	-179.39(14)		

Das Vorhandensein von elektronenreichen und elektronenarmen Bereichen lässt in **56** ein ausgeprägtes π - π -Stacking erwarten. Die Gegenwart der raumfüllenden Bpin-Gruppe in *meta*-Position zum Elektronenakzeptor verhindert jedoch die Ausbildung von planaren π - π -Stapeln. Im Kristallgitter orientieren sich die Moleküle von **56** entlang der kristallographischen *a*-Achse, wobei die kürzesten Abstände zwischen den Molekülen bei 3.306 Å (C9A–C25B, C25A–C9E) und 3.382 Å (C12B–C21C, C21B–C21C) liegen (Abb. 43).

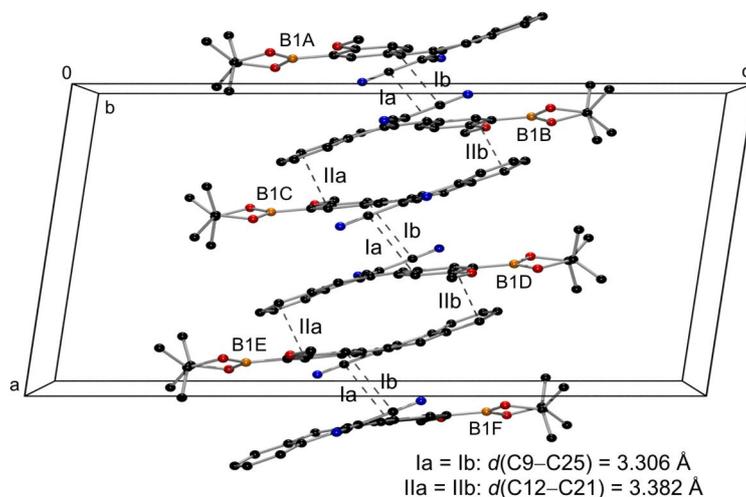


Abbildung 43. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **56** mit Angabe der kürzesten Abstände d zwischen den Molekülen entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Zusätze A–F beziehen sich auf symmetrieerzeugte Moleküle.

3.6.2.3 (*E*)-1-(Dicyanomethylen)-2-([5-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}-3-methylthiophen-2-yl]methyl)indan (**59**)

Verbindung **59** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist in Abb. 44 gezeigt. Das Bor-Atom weist mit einer Winkelsumme von $359.99(25)^\circ$ eine trigonal planare Umgebung auf. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 32 zusammengefasst.

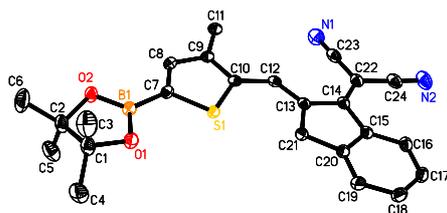


Abbildung 44. ORTEP von **59** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Tabelle 32. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **59**.

Bindungslänge [Å]					
O1-B1	1.356(2)	C7-S1	1.7126(15)	C12-C13	1.358(2)
O2-B1	1.367(2)	S1-C10	1.7345(16)	C13-C14	1.470(2)
B1-C7	1.551(2)	C10-C12	1.435(2)	C14-C22	1.378(2)
				C22-C24	1.438(2)
				C24-N2	1.148(2)
				C23-N1	1.150(2)
Bindungswinkel [°]					
O1-B1-O2	114.79(14)		C7-B1-O1	122.01(14)	
O2-B1-C7	123.19(14)		C7-S1-C10	92.85(7)	
Torsionswinkel [°]					
C8-C7-B1-O1	178.81(15)	C10-C12-C13-C14	179.86(14)	C13-C14-C22-C24	177.14(14)
C9-C10-C12-C13	178.91(15)	C12-C13-C14-C22	-0.1(3)	C7-C8-C9-C10	0.65(19)

In der Festkörperstruktur von **59** ordnen sich die Moleküle entlang der kristallographischen *a*-Achse zu 1D-Ketten an. Die Atome des konjugierten Kohlenstoffgerüsts von **59** liegen mit einer maximalen Abweichung von 0.024 Å annähernd in einer Ebene. Die Abstände zwischen den Ebenen betragen im Wechsel 3.45 Å und 3.47 Å. Diese Werte liegen in einem Bereich der für π - π -Wechselwirkungen in aromatischen Verbindungen typisch ist.^[126]

3.6.3 Wechselwirkung mit Fluoridionen

Die Wechselwirkung mit Fluoridionen führt auch an den DCI-Chromophoren in allen Fällen zu einer Verschiebung der UV/vis-Absorption zu größeren λ_{\max} . Eine Übersicht über die in DCM ermittelten UV/vis-Absorptionsmaxima ist in Tab. 33 gegeben.

Tabelle 33. UV/vis-Absorptionsmaxima der DCI-Chromophore **54–60** und der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

Verb.	λ_{\max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}])	Verb.	λ_{\max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\max} $ [10^3 cm^{-1}]
54	392 (25.51)	54·F⁻	440 (22.72)	2.78
55	392 (25.51)	55·F⁻	426 (23.47)	2.04
56	432 (23.15)	56·F⁻	485 (20.62)	2.53
57	396 (25.25)	57·F⁻	433 (23.09)	2.16
58	388 (25.77)	58·F⁻	432 (23.15)	2.63
59	450 (22.22)	59·F⁻	526 (19.01)	3.21
60	438 (22.83)	60·F⁻	521 (19.19)	3.64

Die Spektren der DCI-Chromophore wie auch die der entsprechenden B–F-Addukte zeigen eine der langwelligen UV/vis-Absorptionsbande vorgelagerte charakteristische Doppelbande, welche bei vergleichbaren CPB-Chromophoren nicht auftritt und vermutlich durch zusätzliche elektronische Übergänge im planaren Indangerüst verursacht wird. In den UV/vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **54**, **55**, **57** und **58** findet eine Überlagerung dieser Doppelbande mit dem relevanten langwelligen UV/vis-Absorptionsmaximum statt, so dass das ermittelte λ_{\max} durch Superposition geringfügig in Richtung kleinerer Werte hin verschoben wird. Im Vergleich zum CPB-Chromophor **50** ist das λ_{\max} beim DCI-Analogen **54** dennoch um $\Delta\lambda = 28 \text{ nm}$ ($|\Delta\tilde{\nu}_{\max}| = 1960 \text{ cm}^{-1}$) bathochrom verschoben. Den Verlauf der inkrementellen Zugabe von TBAF zu **54** zeigt Abb. 45, wobei mit dem Übergang von **54** zu **54**·F[−] eine Verschiebung um $\Delta\lambda_{\max} = 48 \text{ nm}$ beobachtet werden kann. Die Position der Doppelbande, die der langwelligen UV/vis-Bande vorgelagert ist, wird durch die B–F-Wechselwirkung nur in geringem Umfang beeinflusst.

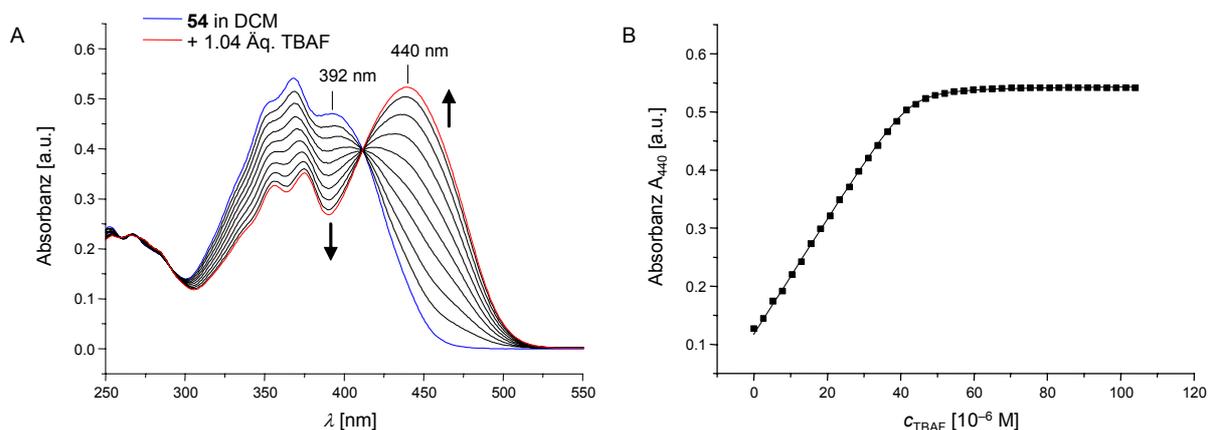


Abbildung 45. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **54** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der Absorbanz bei $\lambda = 440 \text{ nm}$ (B).

Für **54** wird eine Fluoridbindungskonstante von $K = 3.0(\pm 0.5) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ermittelt. Verbindung **54** und das CPB-Analogen **50** besitzen demnach eine ähnliche Elektrophilie am Bor-Atom und weisen eine vergleichbare Affinität für Fluoridionen auf. Die Absorptionsbande von **54**·F[−] verliert auch bei einem Überschuss an TBAF nicht an Intensität. Es kann daher angenommen werden, dass die in dieser Arbeit untersuchten DCI-Chromophore eine geringe Anfälligkeit gegenüber nucleophilen Angriffen am Kohlenstoffgerüst aufweisen.

An den unkoordinierten DCI-Chromophoren sowie den entsprechenden B–F-Addukten werden die spektroskopischen Eigenschaften durch die Variation des cyclischen Esters (Bpin vs. Bnpg), die Variation des Substitutionsmusters (*para*- vs. *meta*-Bpin) und die Gegenwart einer *para*-ständigen Methoxygruppe in ähnlicher Weise beeinflusst, wie dies bereits in Abschnitt 3.2.3 beschrieben worden ist (Abb. 46A).

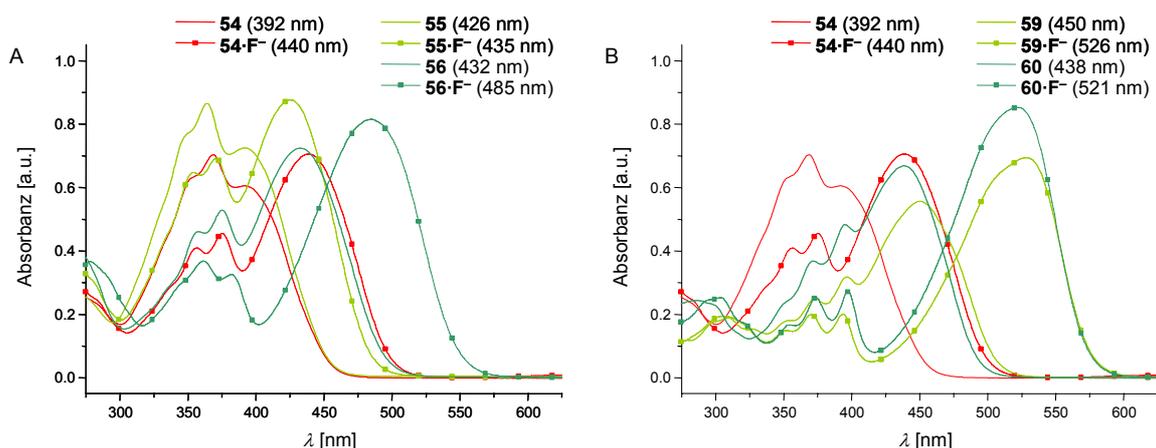


Abbildung 46. UV/vis-Absorptionsspektren ausgewählter DCI-Chromophore und B-F-Addukte in DCM.

Die Substitution des Pinakolesters (Bpin, **54**) gegen einen Diphenylethylenglykolester (*R,R*-Bdpg, **58**) führt im freien Ester sowie im B-F-Addukt jeweils zu einer hypsochromen Verschiebung von λ_{\max} um 4–8 nm. An beiden fünfgliedrigen Systemen werden bei der Wechselwirkung mit TBAF vergleichbare spektrale Verschiebungen beobachtet. Die effektive Elektronendonorfähigkeit der Bdpg-Gruppe ist im Vergleich zur Bpin-Gruppe weniger stark ausgeprägt. Ebenso wirkt die BdpgF⁻-Gruppe weniger stark elektronendonierend als die BpinF⁻-Gruppe.

Der Einsatz von heterocyclischen Auxiliärelektronendonoren im π -Elektronensystem (**59** und **60**) führt sowohl im unkoordinierten Arylboronat als auch im B-F-Addukt gegenüber **54** und **54·F⁻** zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung von λ_{\max} (Abb. 46B). Der ausgeprägte LEWIS-acide Charakter des Bor-Atoms im DCI-Chromophor **54** lässt sich durch das zum Bor-Atom direkt benachbarte heterocyclische Ringsystem zusätzlich steigern. So besitzt das Bor-Zentrum im Thiophenderivat **59** wie auch im Furanderivat **60** in DCM einen ausgesprochen hohen elektrophilen Charakter (**59**: $K = 1.4(\pm 0.4) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$; **60**: $K = 6.0(\pm 0.2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$). Entgegen der Erwartung wird die höhere Affinität für F⁻ nicht beim furanhaltigen **60** sondern am thiophenhaltigen **59** vorgefunden.

Die B-F-Adduktbildung induziert auch in den DCI-Chromophoren eine deutliche Verschiebung von Elektronendichte, was am Beispiel von **54** in Abb. 47 gezeigt ist.

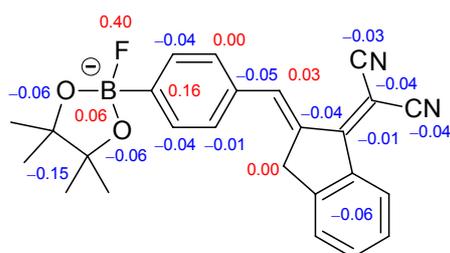


Abbildung 47. Berechnete NBO-Ladungsdifferenzen Δq ($\Delta q = q(\text{B-F-Addukt}) - q(\text{Boronsäureester})$) zwischen **54** und **54·F⁻**. Die Δq -Werte einzelner Gruppen sind jeweils in einer Zahl zusammengefasst.

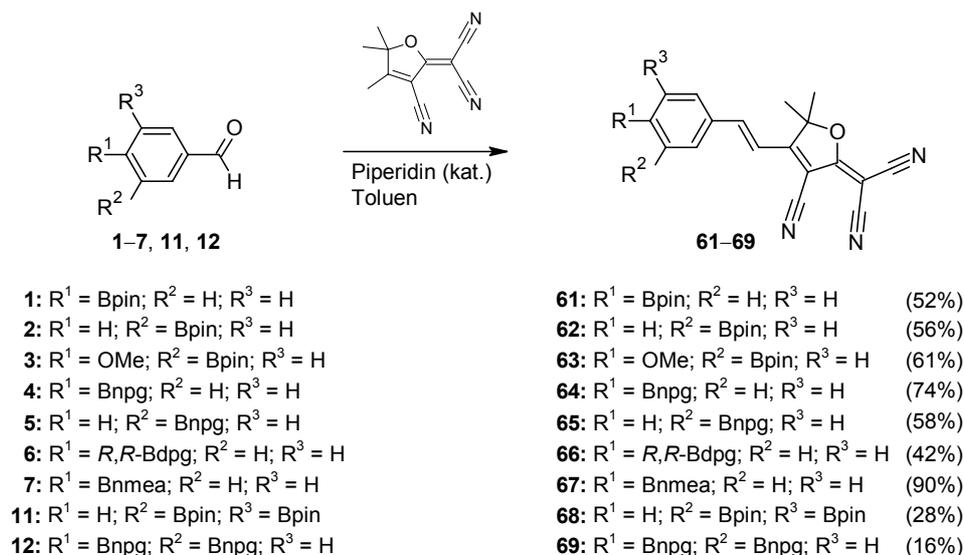
Mit der Bildung von $54 \cdot F^-$ treten im Pinakolesterfragment ähnliche Ladungsverschiebungen und Bindungslängenänderungen ein, die bereits an anderen Verbindungen in dieser Arbeit beschrieben wurden. Im konjugierten π -Elektronensystem wird sowohl ein erheblicher Gewinn an Elektronendichte ($-0.17 e$) als auch eine deutliche Polarisierung vorgefunden. Ein Großteil der Ladung wird dabei erwartungsgemäß von den Cyanogruppen aufgenommen. Ein nicht unerheblicher Anteil an Elektronendichte wird aber auch an den anellierten Benzenring übertragen. Die Polarisierung des π -Elektronensystems zeigt sich darin, dass Zonen mit Ladungsverlust und Ladungsgewinn abwechselnd angeordnet sind. Der im Vergleich zu **54** verstärkte chinoide Charakter von $54 \cdot F^-$ spiegelt sich auch in einer deutlichen Bindungslängenänderung wider. Die ausgeprägtesten Änderungen werden an der zentralen C=C-Doppelbindung (verlängerter Bindungsabstand) sowie an den dazu benachbarten C-C-Einfachbindungen (verkürzter Bindungsabstand) beobachtet.

3.7 Borsubstituierte Chromophore mit TCF-Akzeptor

Als eine Gruppe mit sehr starken elektronenziehenden Eigenschaften hat in den letzten 10 Jahren vermehrt der cyanobasierte TCF-Akzeptor (abgeleitet von „Tricyanofuran“) Verwendung gefunden. In Kombination mit starken Elektronendonorguppierungen werden Verbindungen und Materialien erhalten, die geringe HOMO–LUMO-Abstände, ausgeprägte NLO- sowie interessante elektro-optische Eigenschaften aufweisen.^[146] In jüngster Zeit wurde auch über TCF-basierte Cyanine berichtet, die ebenfalls über außerordentlich stark ausgeprägte NLO-Eigenschaften verfügen.^[147]

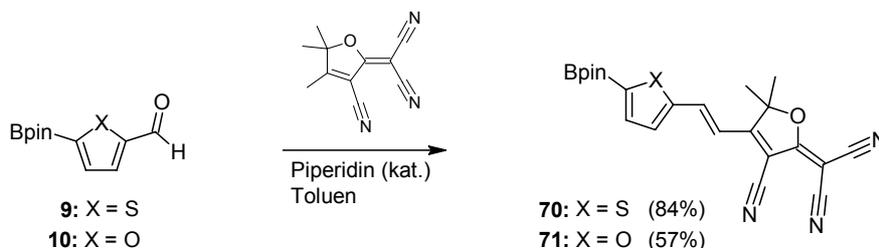
3.7.1 Synthese borsubstituierter TCF-Chromophore

Die Integration des TCF-Akzeptors in chromophore Verbindungen erfolgte in der Literatur fast ausschließlich über die KNOEVENAGEL-Kondensationsreaktion^[8] unter Ausnutzung der ausgeprägten CH-Acidität der vinylogenen Methylgruppe in TCF.^[146] In dieser Arbeit wurden äquimolare Mengen an borsubstituierten Benzaldehyden und TCF in Gegenwart katalytischer Mengen an Piperidin in einem Toluol/THF-Lösungsmittelgemisch zur Reaktion gebracht (Schema 38). Nach Chromatographie an Kieselgel erfolgt die weitere Reinigung durch Umkristallisation aus EtOAc oder durch Ausfällen mit Petrolether. Verbindung **67** besitzt eine sehr geringe Löslichkeit und fällt bereits aus der Reaktionsmischung mit ausreichender Reinheit aus.



Schema 38. Synthese der TCF-Chromophore **61–69**.

Die Synthese von TCF-Chromophoren mit heteroaromatischen Auxiliärelektronendonoren^[148] erfolgt analog zu **61–69** durch Reaktion der formylierten Thiophen- oder Furanboronsäureester (Schema 39). Da für **70** und **71** eine hohe Affinität für silikatische Oberflächen beobachtet wurde, erfolgt die Reinigung durch Chromatographie an geringen Mengen von Kieselgel. Während das eingesetzte Formylfuran **10** eine geringe Lagerstabilität besitzt, zeigt das entsprechende TCF-Chromophor **71**, wie auch das Thioanalogon **70**, keine Empfindlichkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen.



Schema 39. Synthese der heteroaromatischen TCF-Chromophore **70** und **71**.

3.7.2 Einkristall-Röntgenstrukturen von TCF-Chromophoren

3.7.2.1 (*E*)-4-(2-[4-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (**61**)

Verbindung **61** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **61** ist in Abb. 48 gezeigt.

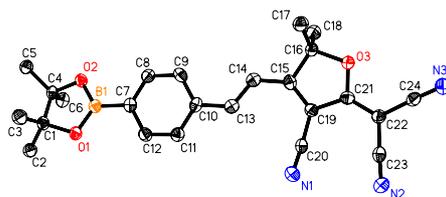


Abbildung 48. ORTEP von **61** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Das Bor-Atom besitzt eine trigonal planare Umgebung (Winkelsumme: $359.99(33)^\circ$). Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von **61** in der *trans*-Konfiguration vor. Die Atome des konjugierten Kohlenstoffgerüsts von **61** liegen mit einer maximalen Abweichung von 0.057 \AA annähernd in einer Ebene. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 34 zusammengefasst.

Tabelle 34. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **61**.

Bindungslänge [Å]							
O1-B1	1.366(3)	C10-C13	1.463(3)	C19-C21	1.445(3)	C21-C22	1.368(3)
O2-B1	1.367(3)	C13-C14	1.336(3)	C21-O3	1.338(2)	C22-C23	1.426(3)
B1-C7	1.553(3)	C14-C15	1.445(3)	C16-O3	1.483(2)	C23-N2	1.152(3)
Bindungswinkel [°]							
O1-B1-O2	113.68(18)	O2-B1-C7	123.82(19)	C7-B1-O1	122.49(19)		
Torsionswinkel [°]							
C8-C7-B1-O1	-170.99(19)	C10-C13-C14-C15	-179.23(18)	C14-C15-C19-C20	0.3(4)		
C11-C10-C13-C14	-178.7(2)	C13-C14-C15-C16	-176.86(19)	C19-C21-C22-C24	178.19(19)		

Im Kristallgitter von **61** sind die Moleküle entlang der kristallographischen *a*-Achse in 1D-Ketten angeordnet, wobei die kürzesten Abstände zwischen den Molekülen in Stapelrichtung bei 3.470 \AA (C8A–C23B, C23A–C8B) und 3.480 \AA (C11B–C21C, C21B–C11C) liegen (Abb. 49). Direkte π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Phenylringen benachbarter Moleküle von **61** werden jedoch nicht gefunden.

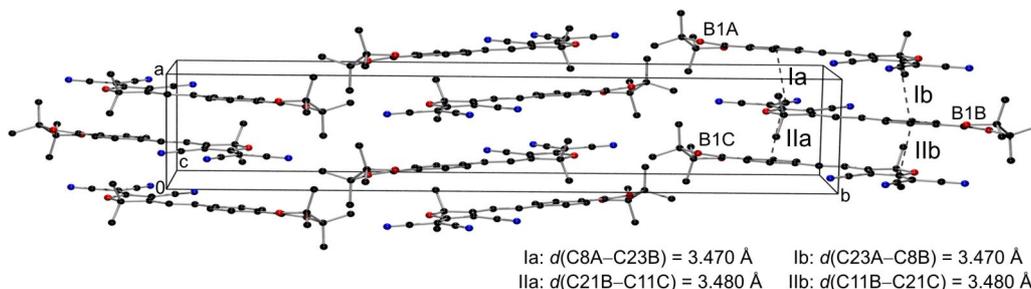


Abbildung 49. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **61** mit Angabe der kürzesten Abstände d zwischen den Molekülen entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Zusätze A–C beziehen sich auf symmetrieerzeugte Moleküle.

3.7.2.2 (E)-4-(2-[3,5-Bis{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(di-cyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (68)

Das doppelt borsubstituierte TCF-Chromophor **68** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur ist nachfolgend gezeigt (Abb. 50).

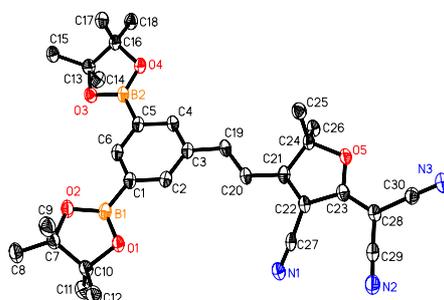


Abbildung 50. ORTEP von **68** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Tabelle 35. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **68**.

Bindungslänge [Å]							
O1-B1	1.360(3)	O4-B2	1.357(3)	C20-C21	1.437(3)	C23-C28	1.358(3)
O2-B1	1.369(3)	B2-C5	1.562(3)	C22-C23	1.450(3)	C28-C29	1.428(3)
B1-C1	1.552(3)	C3-C19	1.461(3)	C23-O5	1.333(3)	C29-N2	1.151(3)
O3-B2	1.368(3)	C19-C20	1.349(3)	C24-O5	1.479(3)	C27-N1	1.142(3)
Bindungswinkel [°]							
O1-B1-O2	113.9(2)	O2-B1-C1	123.3(2)	C1-B1-O1	122.6(2)		
O3-B2-O4	114.3(2)	O4-B2-C5	123.91(19)	C5-B2-O3	121.7(2)		
Torsionswinkel [°]							
C6-C1-B1-O1	167.0(2)	C4-C3-C19-C20	-166.2(2)	C20-C21-C22-C23	-178.62(18)		
C4-C5-B2-O3	179.08(19)	C3-C19-C20-C21	-178.22(19)	C22-C23-C28-C30	175.2(2)		

Die Bor-Atome B1 (Winkelsumme: $359.8(4)^\circ$) und B2 (Winkelsumme: $359.9(4)^\circ$) sind trigonal planar umgeben. Beide Boronatgruppen sind gegen die Ebene des Phenylringes verdreht (Boronat mit B1: $\varphi = 22.4^\circ$, Boronat mit B2: $\varphi = 7.8^\circ$). Die zentrale Doppelbindung von **68** liegt in der *trans*-Konfiguration vor. Der Phenylring ist um 16.4° aus der Ebene des restlichen konjugierten Systems herausgedreht. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

In der Festkörperstruktur von **68** wird die Ausbildung von π - π -verbrückten zentrosymmetrischen Dimeren beobachtet (Abb. 51), in der die beteiligten Phenylringe coplanar zueinander angeordnet sind und eine parallel-verschobene Anordnung einnehmen. Beide Phenylringe sind um 0.720 \AA gegeneinander verschoben. Der Ebenenabstand der Phenylringe ist mit 3.477 \AA typisch für π - π -Wechselwirkungen in aromatischen Verbindungen.^[126]

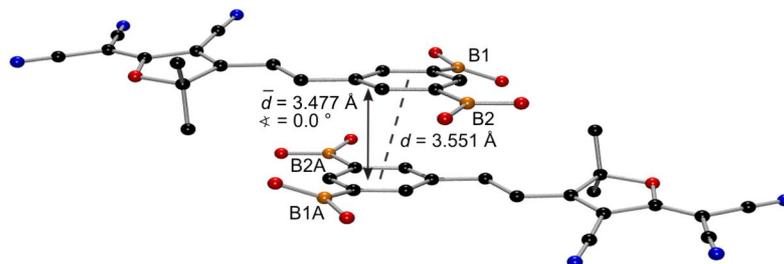


Abbildung 51. Über eine π - π -Wechselwirkung gebildetes zentrosymmetrisches Dimer in der Festkörperstruktur von **68** (d = Zentroid-Abstand, \bar{d} = gemittelter Ebenenabstand, \sphericalangle = Neigungswinkel der Ebenen). Das Kohlenstoffgerüst der Pinakolester wurde zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

3.7.2.3 (*E*)-4-(2-[3,4-Bis{5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (**69**)

Das doppelt borsubstituierte TCF-Chromophor **69** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in Abb. 52 wiedergegeben.

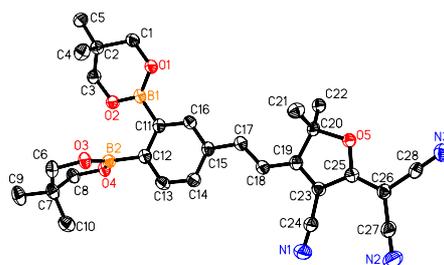


Abbildung 52. ORTEP von **69** (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). H-Atome wurden nicht abgebildet.

Beide Bor-Atome befinden sich in einer trigonal planaren Umgebung (Winkelsumme um B1: $359.98(26)^\circ$, um B2: $359.46(27)^\circ$). Im Festkörper liegt die zentrale Doppelbindung von **69** in der *trans*-Konfiguration vor. In **69** befindet sich in *meta*- und *para*-Position relativ zur zentralen Doppelbindung je eine Boronsäureesterfunktion. Die Größe des Bnpg-Sechsrings erlaubt es nicht, dass sich zwei an einem Phenylring benachbarte Bnpg-Gruppen gleichzeitig coplanar zum Phenylring befinden können. Als Konsequenz weicht der B1-enthaltende Boronatring um 8.7° von der Coplanarität zum Phenylring ab, wohingegen der B2-enthaltende Boronatring um 91° aus der Ebene des Phenylrings herausgedreht ist. Daraus folgend ist die Konjugation zwischen dem unbesetzten p-Orbital an B2 und dem Phenylring unterbrochen. Die Konjugation zwischen B1 und dem Phenylring bleibt währenddessen erhalten, so dass sich dieser Zustand in unterschiedlichen B–C-Bindungsabständen widerspiegelt. Der Abstand zwischen B2–C12 mit $1.585(2) \text{ \AA}$ wird daher im Vergleich zu B1–C11 mit $1.569(3) \text{ \AA}$ als signifikant länger beobachtet. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tab. 36 zusammengefasst. In der Festkörperstruktur werden zwischen den Molekülen von **69** keine π - π -Wechselwirkungen gefunden.

Tabelle 36. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel von **69**.

Bindungslänge [Å]							
O1-B1	1.353(2)	O4-B2	1.364(2)	C18-C19	1.428(2)	C25-C26	1.368(2)
O2-B1	1.357(2)	B2-C12	1.585(2)	C23-C25	1.441(2)	C26-C27	1.428(2)
B1-C11	1.569(3)	C15-C17	1.454(2)	C25-O5	1.3309(19)	C27-N2	1.139(2)
O3-B2	1.351(2)	C17-C18	1.345(2)	C20-O5	1.4829(18)	C24-N1	1.144(2)
Bindungswinkel [°]							
O1-B1-O2	124.02(15)	O2-B1-C11	117.12(14)	C11-B1-O1	118.84(15)		
O3-B2-O4	123.88(15)	O4-B2-C12	119.38(15)	C12-B2-O3	116.20(16)		
Torsionswinkel [°]							
C12-C11-B1-O1	168.82(16)	C16-C15-C17-C18	-176.29(17)	C17-C18-C19-C23	-178.25(18)		
C11-C12-B2-O3	-89.0(2)	C15-C17-C18-C19	-177.65(17)	C23-C25-C26-C28	174.25(17)		

3.7.3 TCF-Chromophore mit einem LEWIS-aciden Bor-Zentrum

Die UV/vis-Absorptionsbanden der TCF-Chromophore **61–71** wie auch der entsprechenden B–F-Addukte weisen neben einer unsymmetrischen Form zwei benachbarte Maxima von variabler Intensität auf. Um die ermittelten UV/vis-Absorptionswerte sowohl untereinander als auch mit anderen Arylboronaten in dieser Arbeit vergleichen zu können, wurde in diesem Kapitel die mittlere Halbwertsabsorption (gemittelte Wellenlänge bei halber Absorbanz) als Maß für λ_{\max} gewählt. In einigen Fällen entsprechen diese Werte dem experimentellen UV/vis-Absorptionsmaximum. In vielen Fällen ist an den UV/vis-Absorptionsbanden der TCF-Chromophore eine Substruktur zu beobachten, die möglicherweise durch energetisch dicht beieinander liegende optische Übergänge verursacht wird. Eine Zusammenstellung der in DCM ermittelten UV/vis-Absorptionswerte ist in Tabelle 37 gegeben.

Tabelle 37. UV/vis-Absorptionsmaxima der TCF-Chromophore **61–71** und der entsprechenden Bor-Fluorid-Addukte in DCM.

Verb.	λ_{\max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}])	Verb.	λ_{\max} [nm] ($\tilde{\nu}_{\max}$ [10^3 cm^{-1}])	$ \Delta\tilde{\nu}_{\max} $ [10^3 cm^{-1}]
61	403 (24.81)	61·F⁻	452 (22.12)	2.69
62	401 (24.94)	62·F⁻	435 (22.99)	1.95
63	448 (22.32)	63·F⁻	502 (19.92)	2.40
64	407 (24.57)	64·F⁻	446 (22.42)	2.15
65	404 (24.75)	65·F⁻	435 (22.99)	1.76
66	401 (24.94)	66·F⁻	447 (22.37)	2.57
67	419 (23.87)	67·F⁻	- ^a	- ^a
68	403 (24.81)	68·F⁻	440 (22.73)	2.08
69	411 (24.33)	69·F⁻	441 (22.68)	1.66
70	441 (22.68)	70·F⁻	516 (19.38)	3.30
71	442 (22.62)	71·F⁻	526 (19.01)	3.61

^a nucleophile Angriffe am Kohlenstoffgerüst.

Das UV/vis-Absorptionsmaximum des Bpin-substituierten TCF-Stammchromophors **61** liegt mit $\lambda_{\max} = 403$ nm bereits im sichtbaren Bereich. Mit der Bildung des B–F-Adduktes wird eine Verschiebung zu $\lambda_{\max} = 452$ nm beobachtet. Den Verlauf der inkrementellen Zugabe von TBAF zu **61** zeigt Abb. 53. Die Fluoridbindungskonstante von **61** ist mit $K = 4.0(\pm 0.7) \times 10^6$ M⁻¹ geringfügig höher als beim DCI-Chromophor **54**. Die hohe Elektrophilie des Bor-Atoms wird hierbei durch den außerordentlich starken Elektronenzug des TCF-Akzeptors verursacht.

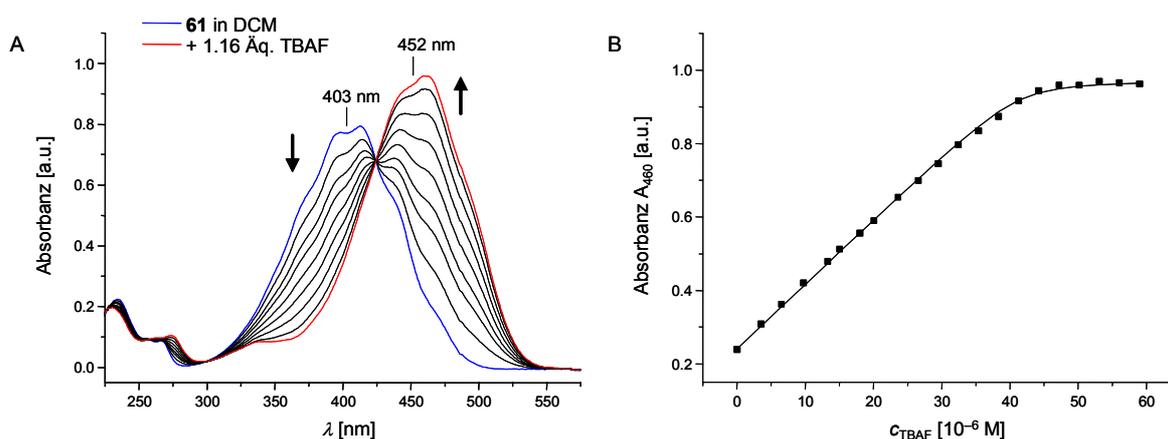


Abbildung 53. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **61** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der Absorbanz bei $\lambda = 460$ nm (B).

Bei der Zugabe von TBAF zu **61** wird nach Erreichen der 1:1-Stöchiometrie eine rasche Abnahme der Intensität der langwelligen UV/vis-Bande beobachtet. Die Ursache liegt vermutlich in nucleophilen Angriffen von F⁻ am konjugierten Kohlenstoffgerüst, wobei eine Unterbrechung des konjugierten Systems eintritt. An den carbocyclischen TCF-Chromophoren **62–69** wird dieses Verhalten in unterschiedlicher Ausprägung ebenfalls beobachtet. Die TCF-Chromophore **70** und **71** zeigen eine wesentlich niedrigere Anfälligkeit für diese Nebenreaktion. Insbesondere am Furanderivat **71** werden bis zu einem zehnfachen Überschuss an TBAF praktisch keine nucleophilen Angriffe beobachtet.

In der Reihe der TCF-Chromophore können ebenfalls die Einflüsse der Ringgröße des Esters (**61/61·F⁻** vs. **64/64·F⁻**) und des Substitutionsmusters auf die spektroskopischen Eigenschaften beobachtet werden. Hierbei wird zwischen den *meta*- und *para*-Isomeren **61** und **62** mit $\Delta\lambda_{\max} = 3$ nm nur ein geringer Unterschied gefunden. Die Differenz in den B–F-Addukten **61·F⁻** und **62·F⁻** fällt mit $\Delta\lambda_{\max} = 17$ nm jedoch deutlich größer aus. Die zu **61** und **62** analogen Bnpg-Isomere **64** und **65** lassen vergleichbare Beobachtungen zu ($\Delta\lambda_{\max} = 3$ nm). Die resultierenden B–F-Addukte **64·F⁻** und **65·F⁻** unterscheiden sich in λ_{\max} nur um 11 nm. Die Gegenwart einer *para*-Methoxygruppe in **63** verschiebt λ_{\max} ebenfalls zu größeren Werten (Abb. 54). Hierbei wird deutlich, dass die 4-BpinF⁻-Gruppe und die 4-OMe-Gruppe in DCM in ihrer Stärke vergleichbare elektronendonierende Wirkungen aufweisen.

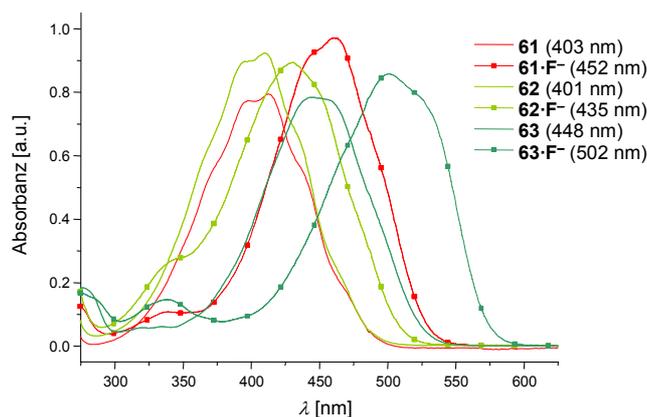


Abbildung 54. UV/vis-Absorptionsspektren von ausgewählten borsubstituierten TCF-Chromophoren und Bor-Fluorid-Addukten in DCM.

Weiterhin kann auch an den TCF-Chromophoren gezeigt werden, dass die Lage von λ_{\max} (λ_{\max} : $\mathbf{61} < \mathbf{64} < \mathbf{67} < \mathbf{64}\cdot\mathbf{F}^- < \mathbf{61}\cdot\mathbf{F}^-$) stark von der koordinativen Umgebung und der daraus resultierenden Elektronendonorstärke des Borsubstituenten ($B_{\text{pin}} < B_{\text{np}} < B_{\text{mea}} < B_{\text{np}}\mathbf{F}^- < B_{\text{pin}}\mathbf{F}^-$) abhängt. Diese Reihenfolge wurde auch in der Reihe der Nitrobenzene (Abschnitt 3.2.3) und Nitrostilbene (Abschnitt 3.4.5) beobachtet. Die Substitution der *para*-ständigen B_{pin} -Gruppe in **61** gegen eine *R,R*-Bdpg-Gruppe in **66** führt zu einer geringen hypsochromen Verschiebung von λ_{\max} . Diese Verschiebung findet sich auch in B–F-Addukten wieder. Diese Unterschiede werden auch zwischen den DCI-Chromophoren **54** und **58** und ihren B–F-Addukten vorgefunden.

Die Verschiebung von Elektronendichte, die bei der Koordination von Fluoridionen am Bor-Atom induziert wird, ist für TCF-Chromophore am Beispiel von **61** in Abb. 55 gezeigt.

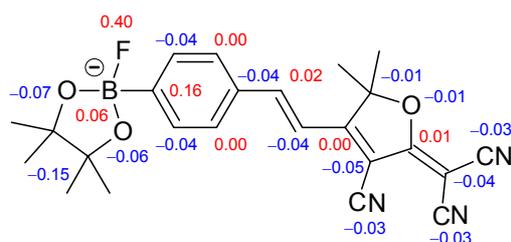


Abbildung 55. Berechnete NBO-Ladungsdifferenzen Δq ($\Delta q = q(\text{B–F-Addukt}) - q(\text{Boronsäureester})$) zwischen **61** und **61·F⁻**. Die Δq -Werte einzelner Gruppen sind jeweils in einer Zahl zusammengefasst.

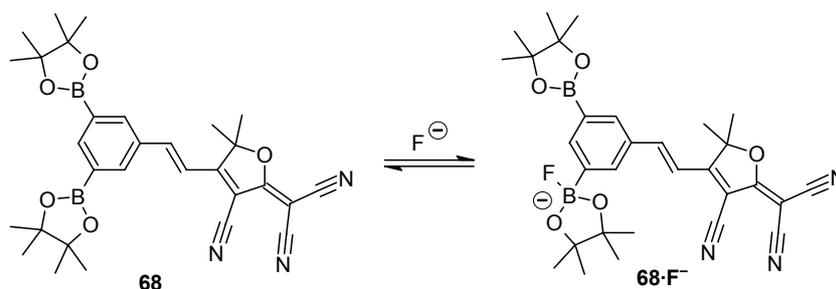
Mit der Bildung von **61·F⁻** werden am $B_{\text{pin}}\mathbf{F}^-$ -Fragment Veränderungen in der Ladungsverteilung und den Bindungslängen beobachtet, die den Beobachtungen an borsubstituierten Nitrobenzenen in Abschnitt 3.2.4 entsprechen. Im π -System des TCF-Chromophors wird ein Ladungsgewinn ($-0.18 e$) sowie eine deutliche Polarisierung vorgefunden. Die mit der Polarisierung assoziierte Positivierung des (B)–C-Atoms steht mit dem starken Elektronenzug des TCF-Akzeptors im Einklang. In **61·F⁻** wird im Vergleich zu **61** ein zunehmender chinoider Charakter vorgefunden, welcher im gesamten konjugierten Kohlenstoffgerüst zu

alternierenden Bindungslängenänderungen führt. Die ausgeprägtesten Änderungen werden an der zentralen C=C-Doppelbindung (verlängerter Bindungsabstand) sowie an den dazu benachbarten C–C-Einfachbindungen (verkürzter Bindungsabstand) beobachtet. Das Bild der Ladungsverschiebung (Abb. 55) steht mit dem verstärkten chinoiden Charakter im Bor-Fluorid-Addukt im Einklang.

3.7.4 TCF-Chromophore mit zwei LEWIS-aciden Bor-Zentren

Anordnung in den Positionen 3 und 5:

Das Chromophor **68** trägt zwei Bpin-Gruppen, die sich jeweils in *meta*-Position zum TCF-Akzeptor befinden. Bei der Zugabe von TBAF wird in Analogie zum Nitrobenzen **23** zuerst nur ein Äquivalent F[−] an einer Bpin-Gruppe angelagert (Schema 40).



Schema 40. Wechselwirkung eines Fluoridions mit **68** unter Bildung von **68·F[−]**. Die Anlagerung eines weiteren Fluoridions an **68·F[−]** wird nicht beobachtet, da hierfür die Überwindung des elektrostatischen Potentials notwendig ist.

Der Verlauf der inkrementellen Zugabe von TBAF zu **68** in DCM ist in Abb. 56 gezeigt.

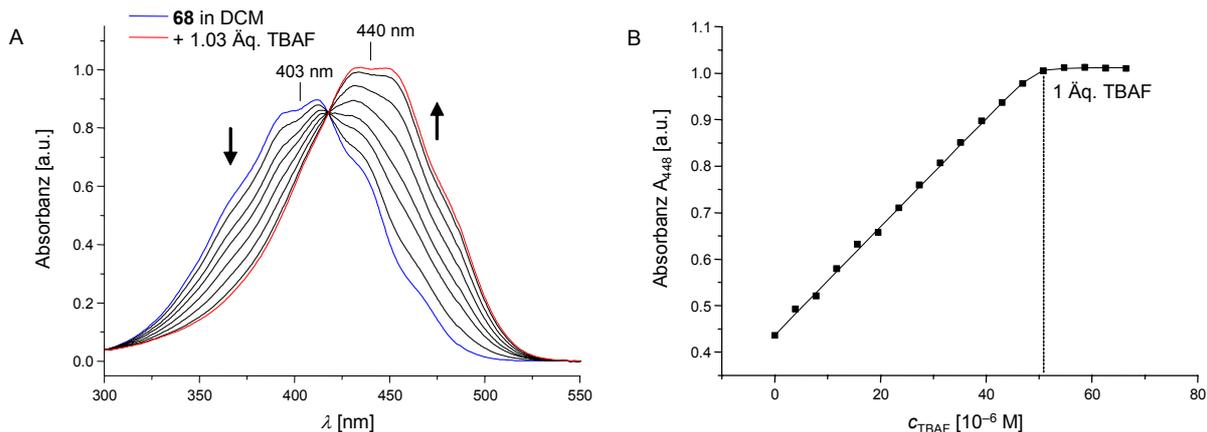


Abbildung 56. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **68** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der der Absorbanz bei $\lambda = 448$ nm (B).

Mit dem Erreichen der 1:1-Stöchiometrie wird keine weitere Änderung der Bandenform von **68·F[−]** beobachtet. Die Anlagerung eines weiteren Äquivalents TBAF an der freien Bpin-Gruppe wird durch die elektrostatische Abstoßung zwischen Fluoridionen und der

vorhandenen BpinF⁻-Gruppe unterdrückt. Die Bildung des Bis-Fluorid-Adduktes **68**·2F⁻ gelingt auch bei weiterer Zugabe von TBAF nicht, da nucleophile Angriffe von Fluoridionen an **68**·F⁻ nun bevorzugt am Kohlenstoffgerüst stattfinden.

Die Fluoridbindungskonstante von **68** fällt mit $K = 4.5(\pm 2.2) \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ im Vergleich zu **61** um eine Zehnerpotenz größer aus. Es kann angenommen werden, dass zwei Boronatgruppen, die an ein und demselben Phenylring gebunden sind, sich gegenseitig in ihren LEWIS-aciden Eigenschaften verstärken. Infolge des σ -Akzeptor-Charakters übt eine Boronatfunktion einen beträchtlichen Elektronenzug auf die jeweils andere Funktion aus. Dieses Verhalten wird dadurch bestätigt, dass die ¹H-Signale des substituierten Phenylrings in **68** im Vergleich zu **61** oder **62** eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren.

Anordnung in den Positionen 3 und 4:

Im TCF-Chromophor **69** befinden sich zwei direkt benachbarte Boronatgruppierungen. Bei der Zugabe von TBAF zu **69** erfolgt die Anlagerung von einem Äquivalent F⁻ unter Bildung von **69**·F⁻. Abb. 57 zeigt die relative Intensität der UV/vis-Absorptionsbande von **69** im Vergleich zu den einfach Bnpg-substituierten TCF-Chromophoren **64** und **65** sowie die Verschiebung von λ_{max} nach Zugabe von einem Äquivalent TBAF.

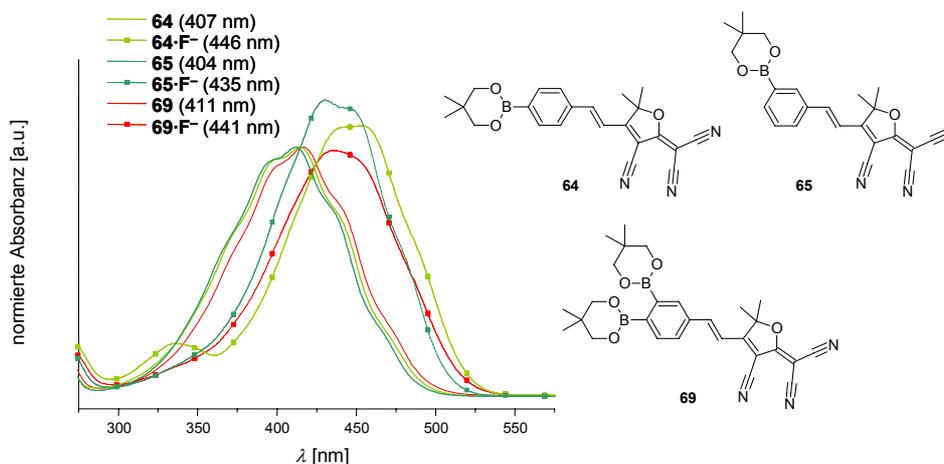
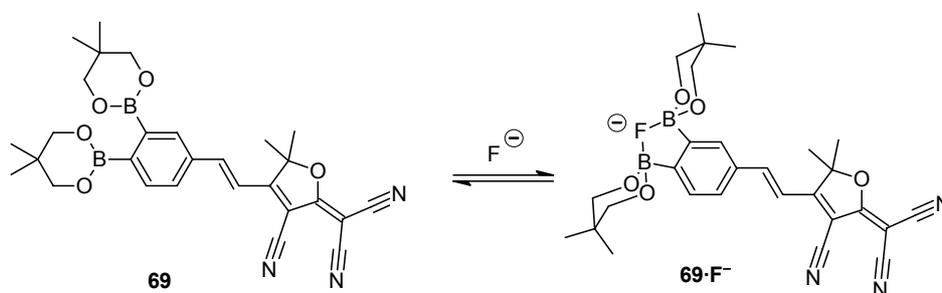


Abbildung 57. Normierte UV/vis-Absorptionsspektren der Bnpg-substituierten TCF-Chromophore **64**, **65** und **69** in DCM. Die Banden der entsprechenden B–F-Addukte wurden im Verhältnis zu den unkoordinierten TCF-Chromophoren normiert.

Bei Zugabe weiterer Mengen an TBAF wird ein zweifaches B–F-Addukt **69**·2F⁻ nicht beobachtet. Die UV/vis-Absorptionsbanden von **64**, **65** und **69** weisen untereinander eine große Ähnlichkeit auf und zeigen nur geringfügige Unterschiede von λ_{max} . Die UV/vis-Absorptionsbanden der gebildeten B–F-Addukte sind erwartungsgemäß zu größeren λ_{max} verschoben und lassen untereinander deutliche Unterschiede im UV/vis-Absorptionsprofil erkennen. Für **64**·F⁻ und **65**·F⁻ besteht jeweils nur eine Möglichkeit zur B–F-Wechselwirkung (entweder *para* oder *meta*), wobei die Anlagerung von F⁻ an der Boronatgruppe in *para*-Position bevorzugt sein sollte. Für **69**·F⁻ ist neben beiden diskreten Positionen zusätzlich eine

verbrückte Anordnung denkbar. Die mittlere Halbwertsabsorption von $69\cdot\text{F}^-$ liegt mit $\lambda_{\text{max}} = 441$ nm jedoch für eine alleinige B–F–Wechselwirkung in *para*-Position zu niedrig ($64\cdot\text{F}^-$: $\lambda_{\text{max}} = 446$ nm) und in *meta*-Position zu hoch ($65\cdot\text{F}^-$: $\lambda_{\text{max}} = 435$ nm). Es kann geschlussfolgert werden, dass die in $69\cdot\text{F}^-$ vorliegende B–F–Wechselwirkung nicht ausschließlich an einer einzelnen Bnpg-Gruppe stattfinden kann. Das Vorliegen eines einzigen ^{11}B -Signales bei $\delta = 7.5$ ppm beweist, dass an der Bildung von $69\cdot\text{F}^-$ beide Bnpg-Gruppen beteiligt sind. Zudem wird dieses Signal gegenüber den Addukten $64\cdot\text{F}^-$ oder $65\cdot\text{F}^-$ ($\delta \approx 4$ ppm) bei tieferem Feld gefunden, so dass in $69\cdot\text{F}^-$ aus der Ringspannung resultierend ein geringerer tetrahedraler Charakter als in den einfach substituierten B–F-Addukten vorliegt. Es kann daher angenommen werden, dass in $69\cdot\text{F}^-$ eine verbrückte Anordnung vorliegt und Verbindung **69** demnach als bidentate LEWIS-Säure auf Fluoridionen chelatisierend wirkt.



Schema 41. Mögliche Wirkung von **69** als Chelat-LEWIS-Base für Fluoridionen.

Eine mögliche Anordnung von $69\cdot\text{F}^-$ in einer verbrückten Form ist in Schema 41 gezeigt. In der Literatur sind 1,2-bisborylierte Arene beschrieben, die ebenfalls in der Lage sind, gegenüber F^- als chelatisierende LEWIS-Säure aufzutreten. Derartige Chelat-Strukturen konnten in der Literatur anhand ihrer Einkristallstrukturen eindeutig identifiziert werden.^[149] Mit dem bisherigen Datenmaterial kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die B–F–Wechselwirkung in $69\cdot\text{F}^-$ an einer der beiden Bnpg-Gruppen bevorzugt stattfindet. Obwohl für die *para*-ständige Bnpg-Funktion eine höhere Elektrophilie erwartet wird, können keine Unterschiede im LEWIS-aciden Charakter beider Bnpg-Gruppen ausgemacht werden. Neben einer verbrückten Anordnung in $69\cdot\text{F}^-$ (Schema 41) kann alternativ auch ein im Rahmen der NMR-Zeitskala sehr schnell ablaufendes Fluorid-Austauschgleichgewicht zwischen zwei unverbrückten B–F-Spezies in Betracht gezogen werden.

3.7.5 Furan- und Thiophenbasierte TCF-Chromophore

Durch den Austausch des Phenylringes in **61** gegen einen Thiophen- (**70**) oder Furanbaustein (**71**) als Auxiliärelektronendonator wird die Energie des HOMO angehoben, so dass im Vergleich zu **61** eine bathochrome Verschiebung von λ_{max} um bis zu 39 nm ($|\Delta\tilde{\nu}_{\text{max}}| =$

2190 cm^{-1}) erreicht wird (Abb. 58). Zudem findet bei der Bildung der heterocyclischen B–F-Addukte eine stärkere spektroskopische Verschiebung der UV/vis-Absorption statt.

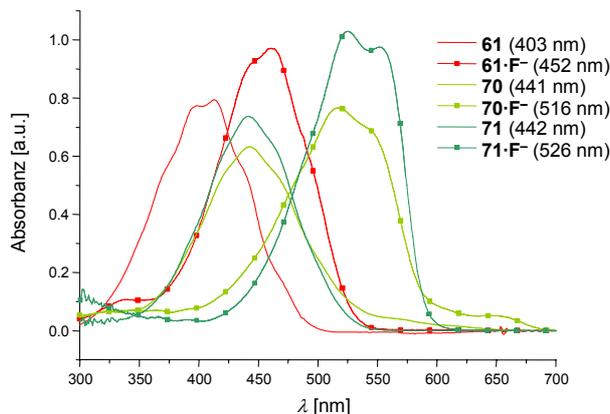


Abbildung 58. UV/vis-Absorptionsspektren carbo- (**61**) und heterocyclischer TCF-Chromophore (**70**, **71**) sowie der entsprechenden B–F-Addukte in DCM.

Den Verlauf der inkrementellen Zugabe von TBAF zu **71** in DCM ist in Abb. 59A gezeigt. Mit Erreichen der 1:1-Stöchiometrie wird keine weitere Veränderung der UV/vis-Absorption beobachtet. Der Titrationsverlauf in Abb. 59B zeigt eine kaum vorhandene Krümmung, was bereits auf eine ausgesprochen hohe Fluoridbindungskonstante hinweist. Als Folge kann die Bindungskonstante für **71** mit $K \approx 1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$ nur noch abgeschätzt werden.

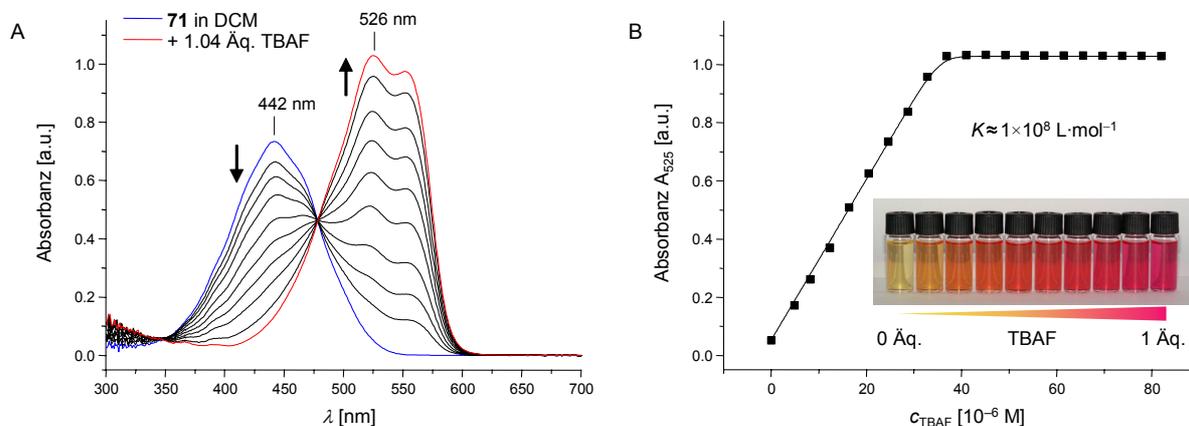
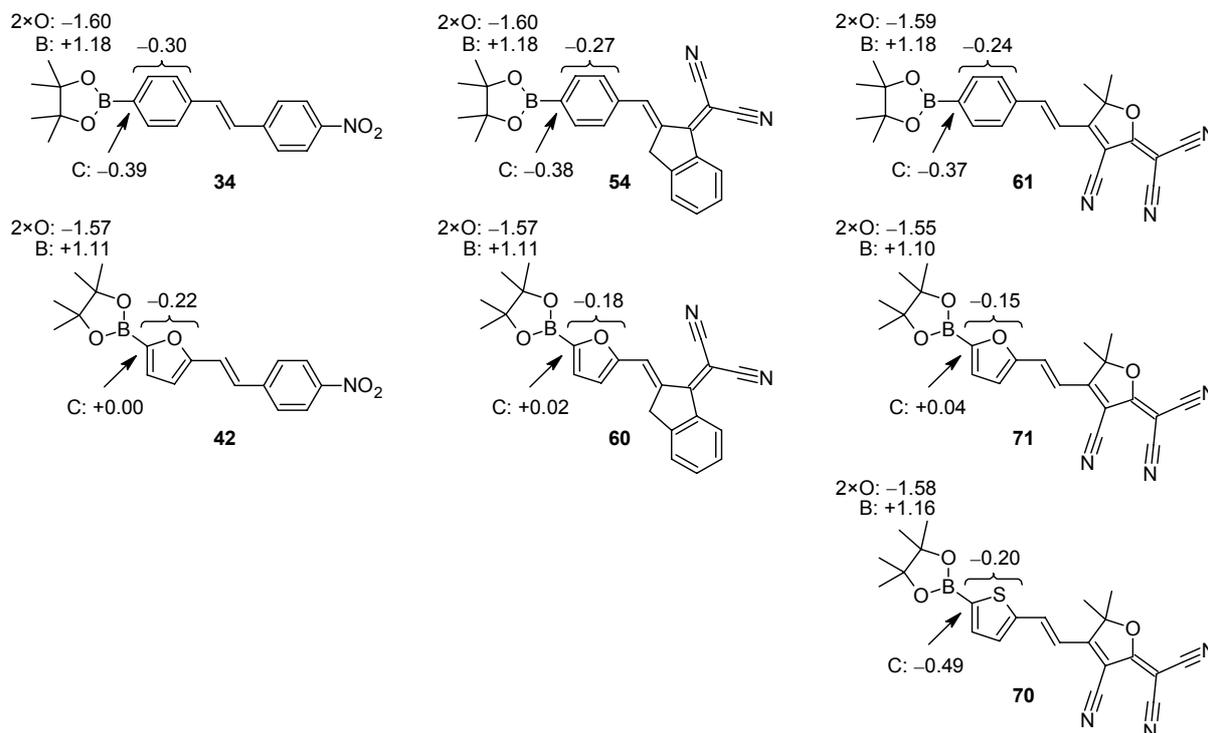


Abbildung 59. UV/vis-Absorptionsspektrenserie von **71** in DCM unter inkrementeller Zugabe von TBAF (A) und Verlauf der Absorbanz bei $\lambda = 525 \text{ nm}$ (B). Hier wird auch der ausgeprägte Farbwechsel von gelb (**71**) nach intensiv pinkfarben (**71·F**) deutlich.

Vergleichbar hohe Fluoridbindungskonstanten werden üblicherweise mit chelatisierenden Rezeptoren, wie **D3** (Schema 14) oder **G5** (Schema 17) erreicht. Die Ursache für die außerordentlich hohe Affinität von **71** für Fluoridionen liegt wiederum im starken Elektronen-zug des TCF-Akzeptors der zusätzlich durch den $-I$ -Effekt des Furan-Sauerstoff-Atoms unterstützt wird, begründet. Am Thioanalogon **70** wird aufgrund der geringeren Elektro-negativität des Schwefel-Atoms mit $K = 4.2(\pm 1.2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ eine wesentlich geringere

Affinität für Fluoridionen vorgefunden. Verbindung **70** und das carbocyclische TCF-Stammchromophor **61** besitzen daher vergleichbare Bindungskonstanten für Fluoridionen.



Schema 42. Berechnete NBO-Ladungen in der Umgebung des Bor-Atoms in phenylbasierten Chromophoren **34**, **54** und **61** im Vergleich zu analogen Furanderivaten (**42**, **60** und **71**) sowie dem Thiophenderivat **70**. In den Furanderivaten ist die Elektronendichte im (B)–C-Atom deutlich verringert.

Eine mögliche Erklärung für den ausgesprochen hohen elektrophilen Charakter des Bor-Atoms in furansubstituierten Arylboronaten kann die Analyse der Elektronendichteverteilung im unkoordinierten Zustand liefern, wobei die Ladungsverteilung in der Umgebung des B-Atoms eine besondere Bedeutung besitzt. In Schema 42 sind die berechneten NBO-Ladungen in ausgewählten carbo- und heterocyclischen Chromophoren gegenübergestellt.

Es wird deutlich, dass die Substitution des (B)-Phenylringes gegen einen (B)-Furanring in der Reihe der Stilbene, DCI- und TCF-Chromophore zu einem Verlust von Elektronendichte am (B)–C-Atom führt. Als Ursache kann der Elektronenzug des Furansauerstoff-Atoms (Elektronen negativität $EN: 3.5$)^[66] angesehen werden. Als Folge resultiert eine stark erhöhte LEWIS-Acidität am Bor-Atom. Dieses Bild steht mit der erhöhten Fluoridbindungs-fähigkeit der Furan-derivate **42**, **60** und **71** im Vergleich zu den entsprechenden carbocyclischen Verbindungen **34**, **54** und **61** im Einklang. Mit dieser Betrachtung kann jedoch die hohe Elektrophilie von (B)-Thiophen-Systemen (z. B. **59** und **70**) nicht zufriedenstellend erklärt werden, da in der Reihe der TCF-Chromophore in Schema 42 für Verbindung **70** am (B)–C-Atom die höchste Elektronendichte gefunden wird.

An Verbindung **71** wurde die höchste LEWIS-Acidität aller in dieser Arbeit untersuchten Arylboronate gefunden. Zudem wurde für **71**·F[−] der größte λ_{\max} -Wert aller B–F-Addukte

beobachtet. Im folgenden Abschnitt soll daher auf einige besondere Eigenschaften von **71** näher eingegangen werden. Durch Rotation um die zur zentralen C=C-Doppelbindung benachbarten C–C-Bindungen kann das TCF-Chromophor **71** in Lösung in vier Konformeren auftreten. Die energetische Differenz zwischen diesen Formen beträgt maximal $11.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (B3LYP/TZVP). Die berechnete Gleichgewichtsstruktur des energieärmsten Rotationsisomers von **71** ist in Abb. 60 gezeigt.

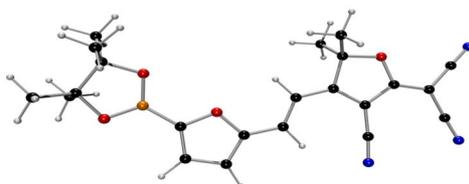


Abbildung 60. Auf B3LYP/TZVP-Niveau berechnete Gleichgewichtsstruktur von **71**.

Wie bereits für andere Verbindungen in dieser Arbeit beschrieben wurde, wird auch bei der Bildung des B–F-Adduktes $\mathbf{71}\cdot\mathbf{F}^-$ ein Ladungstransfer vom Borsubstituenten an das Chromophor sowie eine Polarisation des Chromophors beobachtet. DFT-Berechnungen zeigen, dass hierbei sowohl in der Umgebung des Bor-Atoms (siehe Abschnitt 3.2.4) als auch direkt im konjugierten π -Gerüst deutliche Änderungen der Bindungslängen auftreten. Darüberhinaus werden für **71** spezifische Besonderheiten beobachtet. So zeigt Verbindung **71** eine deutlich ausgeprägte Bindungslängenalternanz. Im Bor-Fluorid-Addukt $\mathbf{71}\cdot\mathbf{F}^-$ alternieren die Bindungslängen hingegen kaum (Bindungen 1–7). Dieses Verhalten ist in einem Bindungslängendiagramm in Abb. 61A verdeutlicht.

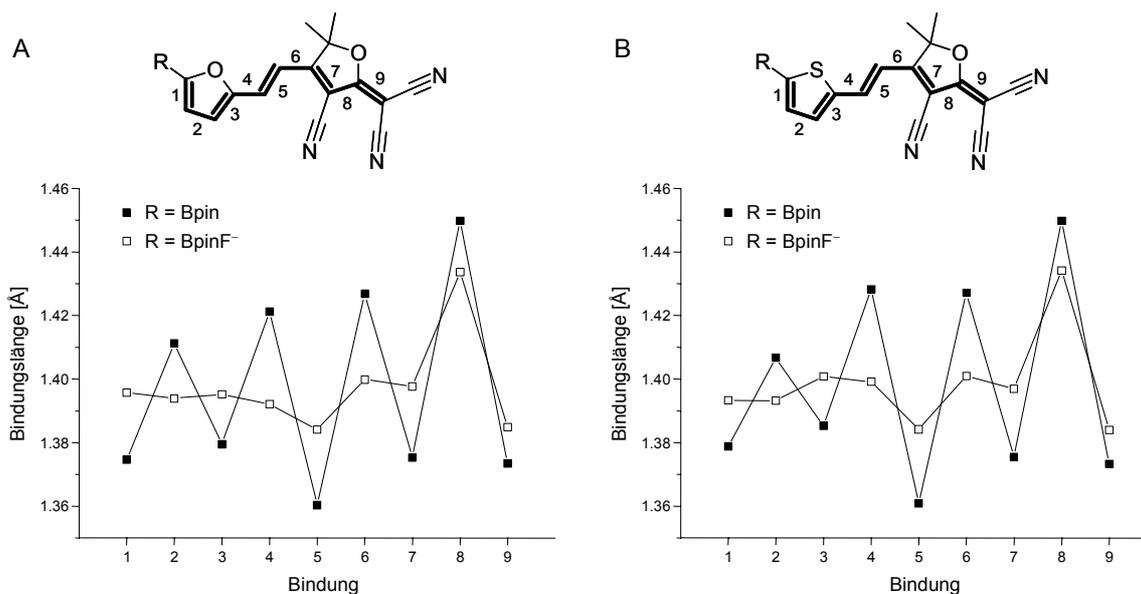


Abbildung 61. Bindungslängendiagramm für die konjugierte Kette in **71/71·F⁻** (A) und **70/70·F⁻** (B).

Ähnliche Ergebnisse werden auch an den Thio-Analoga **70** und **70·F⁻** beobachtet (Abb. 61B). An allen anderen Strukturen der B–F-Addukte, die in dieser Arbeit beschrieben sind, wurde eine wesentlich größere Bindungslängenalternanz gefunden. Weiterhin ist die Polarisation des π -Systems bei der Bildung von **71·F⁻** stärker ausgeprägt als es beim carbocyclischen Analogon **61·F⁻** der Fall ist. Die Verschiebung von Elektronendichte beim Übergang von **71** zu **71·F⁻** ist in Abb. 62 gezeigt. Dieses Bild stützt die Beobachtung, dass bei **71/71·F⁻** ($\Delta\lambda = 84$ nm; $\Delta\tilde{\nu} = 3600$ cm⁻¹) eine wesentlich größere UV/vis-Verschiebung auftritt als bei **61/61·F⁻** ($\Delta\lambda = 49$ nm; $\Delta\tilde{\nu} = 2700$ cm⁻¹, siehe auch Abb. 55).

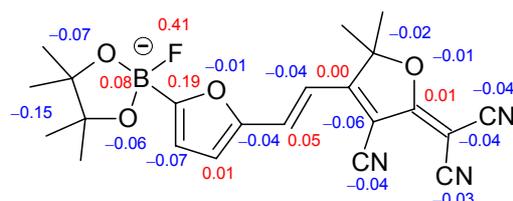


Abbildung 62. Berechnete NBO-Ladungsdifferenzen Δq ($\Delta q = q(\text{B-F-Addukt}) - q(\text{Boronsäureester})$) zwischen **71** und **71·F⁻**. Die Δq -Werte einzelner Gruppen sind jeweils in einer Zahl zusammengefasst.

3.7.6 Wechselwirkung mit aliphatischen Alkoholen

Verbindung **71** weist ein gering ausgeprägtes solvatochromes Verhalten auf. Jedoch wurde insbesondere in aliphatischen Alkoholen eine bathochrome Verschiebung der UV/vis-Absorptionsbande beobachtet (Abb. 63A). Dieses Verhalten wurde im Zuge der solvatochromen Charakterisierung der Nitrostilbene **34**, **43** und **46** (siehe Abschnitt 3.4.6) nicht beobachtet. Es kann daher angenommen werden, dass der äußerst starke elektrophile Charakter des Bor-Atoms in **71** für diese Art der Wechselwirkung notwendig ist. Hierbei ist insbesondere die Gegenwart des (B)-Furanringes ausschlaggebend, da eine vergleichbare Wechselwirkung mit aliphatischen Alkoholen am carbocyclischen Analogon **61** nicht beobachtet werden kann.

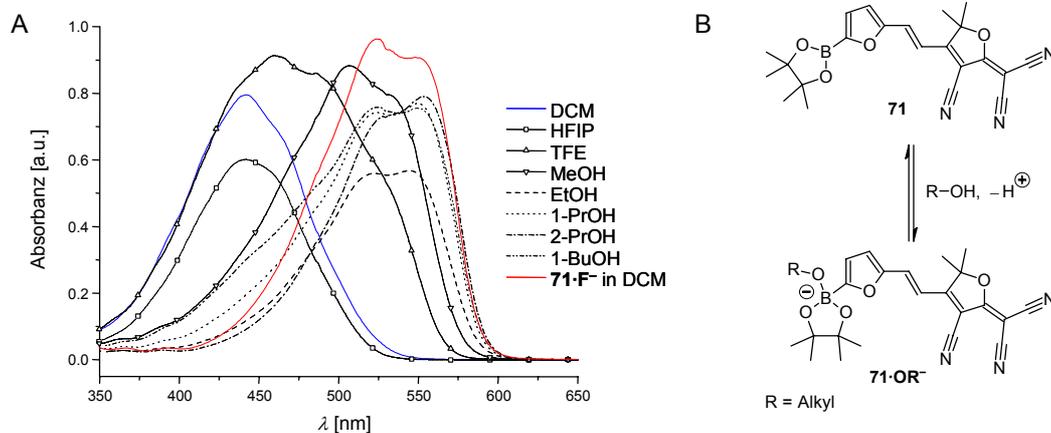


Abbildung 63. A) UV/vis-Absorptionsspektren von **71** in verschiedenen Alkoholen. Zum Vergleich sind die UV/vis-Absorptionsspektren von **71** und **71·F⁻** in DCM abgebildet. B) Mögliches Gleichgewicht zwischen **71** und aliphatischen Alkoholen unter Bildung von **71·OR⁻**.

In Abb. 63A ist ersichtlich, dass die Position des UV/vis-Absorptionsmaximums von der Natur des aliphatischen Alkohols abhängig ist. In den fluorierten Alkoholen treten keine (HFIP) bis geringe Verschiebungen (TFE) auf. Mit zunehmender Kettenlänge des aliphatischen Alkohols wird eine stärkere Verschiebung zu größeren λ_{\max} beobachtet, wobei die erhaltenen UV/vis-Absorptionsprofile ab Ethanol dem B-F-Addukt **71**•F⁻ ähnlich sind. Diese starke Verschiebung von λ_{\max} , die sonst nur bei der Koordination von F⁻ am Bor-Atom beobachtet wird, deutet darauf hin, dass in aliphatischen Alkoholen ein Alkoholat an **71** koordiniert (Abb. 63B). Weiterhin kann abgeleitet werden, dass die Lage der resultierenden UV/vis-Bande von der Elektronenpaardonorfähigkeit des Alkohols abhängig ist. Die fluorierten Alkohole HFIP ($\beta = 0$)^[109] und TFE ($\beta = 0$)^[109] besitzen im Vergleich zu aliphatischen Alkoholen erwartungsgemäß eine geringe EPD-Fähigkeit und verursachen hier die geringsten UV/vis-Verschiebungen.

Für das Di(benzo[*b*]-thiophen-2-yl)mesitylboran **D4** (siehe Schema 14) wurde in Methanol ebenfalls die Bildung eines MeOH-Adduktes beschrieben. Dessen UV/vis-Absorptionsverhalten ist ebenso mit dem des B-F-Komplexes **D4**•F⁻ vergleichbar.^[80i] Als Ursache für die Bildung dieses Adduktes wurde aufgeführt, dass die LEWIS-Acidität am Bor-Atom in **D4** durch die zwei direkt benachbarten Thiophenringe im Vergleich zu carbocyclischen Triarylboranen drastisch erhöht ist.^[80i] Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass sowohl **71** als auch **D4** in Alkoholen analoge Wechselwirkungen eingehen.

Die Koordination von Alkoholaten an das Bor-Atom ist prinzipiell über die Position des ¹¹B-Signales nachweisbar. Die geringe Löslichkeit von **71** in aliphatischen Alkoholen verhindert jedoch die Aufnahme entsprechender ¹¹B-NMR-Spektren. Das ¹¹B-Signal für **71** wird im Vergleich zu reinem CDCl₃ ($\delta = 27.6$ ppm) in CDCl₃/EtOH (50:50) jedoch deutlich zu höherem Feld ($\delta = 23.1$ ppm) verschoben. Das entsprechende B-F-Addukt **71**•F⁻ zeigt ein ¹¹B-Signal bei 4.9 ppm. Nach den bisherigen Untersuchungen liegt der Adduktbildung von **71** in neutralen Alkoholen eine direkte Komplexierung des trigonal planaren Bor-Atoms durch ein Alkoholat-Ion zugrunde. Der Ursprung des Alkoholat-Ions liegt in der Autoprotolyse des Alkohols, wobei das Gleichgewicht mit geeigneten schwach koordinierenden Basen, z. B. 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (DTBP, $pK_B = 9.05$)^[143] insbesondere in sauren Alkoholen wie TFE ($pK_S = 12.5$)^[143] in Richtung des Alkoholats verschoben werden kann. Bisher konnte nicht geklärt werden, ob das Alkoholat-Ion unmittelbar an das Bor-Atom koordiniert oder erst nach der Koordination des neutralen Alkohols am Bor-Atom eine Deprotonierung stattfindet. Obwohl diese Art der Wechselwirkung stark von der Natur des Alkohols abhängig ist, entspricht dieses Verhalten nicht dem Konzept der Solvatochromie, da eine chemische Veränderung am betrachteten Molekül stattfindet.^[101]

Neben **71** treten auch **70** sowie die DCI-Chromophore **59** und **60** in abgeschwächter Form mit aliphatischen Alkoholen unter Verschiebung von λ_{\max} in Wechselwirkung. Bei Verbindung **42**

wir keine Adduktbildung mit Alkoholen beobachtet. Diese Strukturabhängigkeit unterstreicht, dass in Arylboronaten für eine derartige LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung in Alkoholen die Anwesenheit eines starken Elektronenakzeptors notwendig ist.

3.7.7 Wechselwirkung mit silikatischen Oberflächen

Bei den präparativen Arbeiten wurde beobachtet, dass **71** mit intensiver Farbe an silikatische Oberflächen adsorbiert. Dieses Adsorptionsverhalten wurde auch an rauen Glasflächen, wie z. B. Glasschliffen, beobachtet. Vergleichbare Chromophore, die keine Bpin-Funktionalität tragen, zeigen dieses Verhalten nicht. Für weitere Untersuchungen wurde **71** aus DCM an trockenem Kieselgel 60 adsorbiert, wobei die Partikel bereits bei geringen Beladungen eine intensive Orange-Rot-Färbung annehmen. Zum Vergleich wurde eine Probe von **71** mit KBr verdünnt. Das UV/vis-Absorptionsverhalten dieser Feststoffe ist in Abb. 64 wiedergegeben.

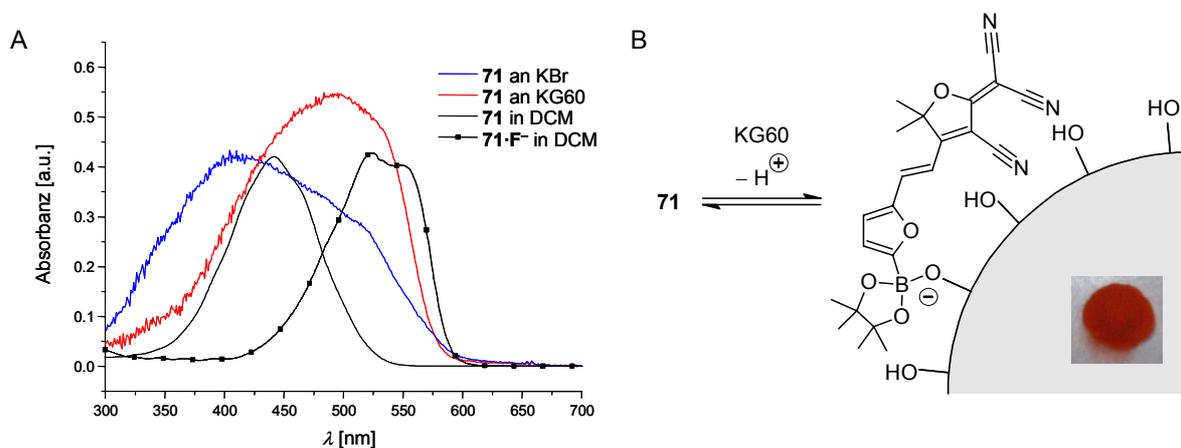


Abbildung 64. A) UV/vis-Absorptionsspektren von **71** nach Adsorption an KG60 und im Gemisch mit KBr. Zum Vergleich sind die UV/vis-Absorptionsspektren von **71** und **71·F⁻** in DCM abgebildet. B) Postulierte Wechselwirkung des TCF-Chromophors **71** mit silikatischen Oberflächen am Beispiel von KG60. Für **71** wird sowohl in reiner Form im Feststoff als auch nach der Adsorption an der Kieselgeloberfläche Fluoreszenz beobachtet. Die Beladung von **71** auf KG60 beträgt ca. $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Hierbei fällt auf, dass die UV/vis-Bande von **71** an KG60 im Vergleich zu **71** an KBr zu größeren Wellenlängen verschoben ist. Es wird daher vermutet, dass LEWIS-basische Gruppen, die sich auf der Oberfläche silikatischer Materialien befinden, z. B. freie Silanol- oder Silanolat-Gruppen, in der Lage sind, an eine sp^2 -hybridisierte Borfunktion zu koordinieren. Bei dieser Wechselwirkung handelt es sich nicht um Physisorption sondern um einen spezifischen Chemisorptionsprozess. Als direkte Folge wird, ähnlich wie bei der Bildung von B-F-Addukten, eine Verschiebung von λ_{max} zu größeren Werten erwartet. Da eine Interaktion von LEWIS-basischen Oberflächenzentren mit dem Bor-Atom eine beträchtliche sterische Anforderung darstellt, ist am Bor-Atom ein ausgeprägter elektrophiler Charakter (hohe LEWIS-Acidität) erforderlich. Dieser Charakter wird durch starke elektronenziehende Gruppen, wie TCF- oder DCI-Akzeptoren, zusammen mit direkt am Bor-Atom

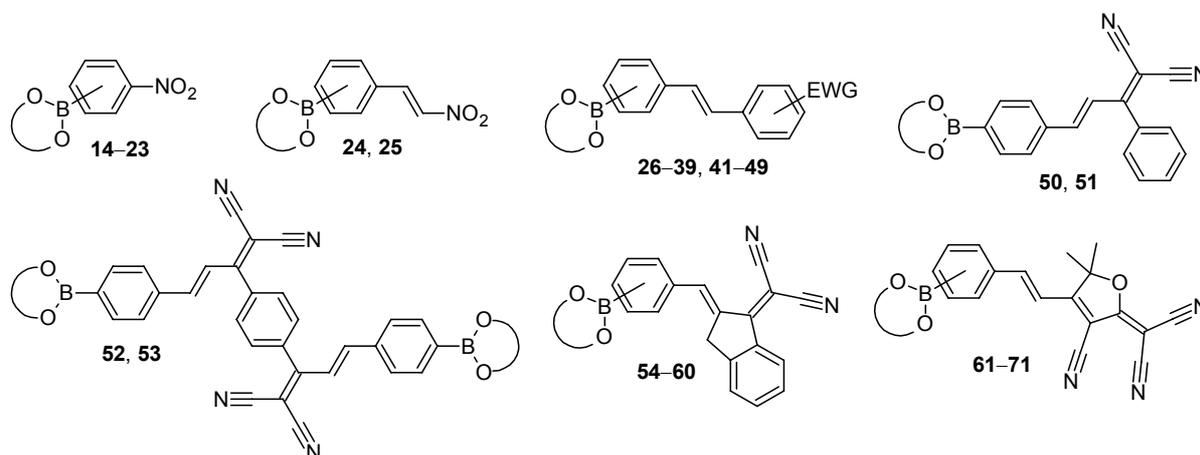
gebundenen Furan und Thiophengruppen gewährleistet. So sind neben **71** auch **70** und die heterocyclischen DCI-Chromophore **59** und **60** in der Lage an Kieselgel und andere silikatische Oberflächen zu adsorbieren, wobei eine intensive Rosa- bis Violettfärbung auftritt. Am Nitrostilbenanalogon **42** wurde diese Adsorptionstendenz nicht beobachtet.

3.7.8 Fluoreszenz borsubstituierter TCF-Chromophore

In der Literatur wird beschrieben, dass TCF-Chromophore, die über starke Elektronendonoren (z. B. Dialkylaminogruppen) verfügen, zur Fluoreszenzemission fähig sind.^[150] Werden die TCF-Chromophore **61–69** und **71** in Form der Feststoffe mit UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm und 366 nm) angeregt, so kann Fluoreszenz beobachtet werden. Verbindung **70** zeigt im Feststoff keine Fluoreszenz. In protischen sowie aprotischen Lösungsmitteln konnte hingegen an allen TCF-Chromophoren keine Fluoreszenz detektiert werden. An den korrespondierenden B-F-Addukten wurde in Lösung ebenfalls keine Fluoreszenzemission beobachtet.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit wurden neuartige chromophore Arylboronsäureester synthetisiert und charakterisiert. Einen Überblick über erhaltene Chromophor-Grundgerüste liefert Schema 43.



Schema 43. Übersicht über die Chromophor-Grundgerüste, auf denen die Arylboronate in dieser Arbeit basieren. Von diesen Strukturtypen können heterocyclische Teilstrukturen (Furan- und Thiophenboronate) abgeleitet werden.

Die Synthese der Nitrobenzenboronate erfolgte entweder durch Veresterung von Nitrobenzenboronsäuren mit geeigneten diolischen Komponenten oder durch MIYAJIMA-Borylierung von Bromaromaten. Alle weiteren chromophoren Arylboronate waren durch KNOEVENAGEL-Kondensation von Formylarylboronaten mit verschiedenen CH-aciden Komponenten oder über HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Olefinierung von Formylarylboronsäuren und anschließende Veresterung mit diolischen Komponenten zugänglich. In dieser Arbeit wurde großer Wert auf die strukturelle Vielfalt der Arylboronate gelegt, mit dem Ziel Struktur-Reaktivitäts- und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Unter anderem wurde die Art des cyclischen Boronsäureesters, das Substitutionsmuster der Boronateinheit, die Gegenwart von Auxiliärelektronendonoren, die Ausdehnung des π -Systems sowie Art und Stärke des Elektronenakzeptors variiert. Von verschiedenen Arylboronaten und LEWIS-Addukten konnten die Festkörperstrukturen über Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden. In vielen Fällen werden die molekularen Strukturen durch DFT-Berechnungen bestätigt.

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit hat die Bildung von LEWIS-Säure-Base-Addukten an chromophoren Arylboronaten und die damit verbundene Beeinflussung der molekularen Eigenschaften des Chromophors zum Inhalt. Die Bildung der LEWIS-Addukte erfolgte vorrangig mit Fluoridionen als Referenzbase. An ausgewählten Beispielen wurden zu Vergleichszwecken auch Bor-Cyanid-Addukte untersucht. Weiterhin wurden auch intramolekulare Addukte mit Aminen in Form der Bnmea- und Bmida-Ester studiert. An stark

elektrophilen Arylboronaten kann die Bildung von LEWIS-Addukten auch mit schwächeren LEWIS-Partnern wie Alkoholen und Oberflächengruppierungen von silikatischen Materialien beobachtet werden. Hierbei zeigte sich, dass die Veränderung der molekularen Eigenschaften von der Art der koordinierenden LEWIS-Base abhängig ist.

Das Konzept der LEWIS-Basen-induzierten Schaltung der elektronischen Eigenschaften von Arylboronaten wurde in dieser Arbeit auf 51 strukturell verschiedene Arylboronate angewendet. Die Koordination von LEWIS-Basen an Borgruppierungen mit trigonal planarer Umgebung führt zu Addukten mit einer tetraedrischen Umgebung des Bor-Zentrums, welche über eine ausgeprägte Elektronendonorfähigkeit verfügen. In dieser Arbeit wurde gefunden, dass die elektronendonierende Wirkung über zwei verschiedene Mechanismen vermittelt wird. Aufgrund des negativen Ladungsschwerpunktes wirken tetraedrisch koordinierte Borsubstituenten (sp^3 -Hybrid) einerseits über induktive Effekte elektronendonierend. Andererseits wird durch die Koordination am Bor-Atom eine Polarisierung des angrenzenden π -Systems verursacht, so dass der elektronische Charakter auch mesomere Einflüsse beinhaltet. Folglich ist das effektiv wirkende Elektronendonormögen nicht nur von den Eigenschaften der Borfunktionalität sondern auch stark von der Polarisationsfähigkeit des direkt am Bor gebundenen Chromophors abhängig. Dadurch unterscheiden sich neutrale aber auch negativ geladene Borsubstituenten von klassischen Substituenten wie Methyl- oder Methoxygruppen. In Kombination mit pull- π -Systemen erfolgt durch die LEWIS-Wechselwirkung am Bor-Atom die Generierung von push-pull- π -Elektronensystemen. Als direkte Folge wird eine Verringerung des energetischen HOMO–LUMO-Abstandes und daraus resultierend eine bathochrome Verschiebung der UV/vis-Absorption beobachtet. Die Veränderung der koordinativen Umgebung am Bor-Atom hat auch Auswirkungen auf das Fluoreszenzverhalten, was am Beispiel von ausgewählten Cyano- und Nitrostilbenboronaten gezeigt wurde.

Die Veränderungen in der elektronischen sowie geometrischen Struktur sind mit Hilfe von DFT-Berechnungen erschlossen werden. Mit Hilfe von Röntgen-Einkristallstrukturanalysen wurden geometrische Veränderungen in Einzelfällen auch experimentell bestätigt. Veränderungen in der elektronischen Struktur können indirekt über NMR-spektroskopische Methoden nachgewiesen werden. Die Polarisierung des chromophoren π -Systems wurde am Beispiel der Bor-Fluorid-Addukte **34**·F⁻, **43**·F⁻ und **46**·F⁻ bei der Analyse des solvatochromen Verhaltens bestätigt. Die Quantifizierung der elektronischen Eigenschaften von borbasierten Substituenten erfolgte in Form der elektrophilen Substituentenkonstante σ^+ anhand substituierter Nitrobenzene mit Hilfe von UV/vis-spektroskopischen Methoden sowie am Beispiel von substituierten α -Cumylkationen mit quantenchemischen Berechnungen auf DFT-Niveau. In unpolarer Umgebung ist hierbei die Stärke der Elektronendonorfähigkeit einer *para*-ständigen BpinF⁻-Gruppe mit der einer 4-OMe-Gruppe vergleichbar. In *meta*-Position

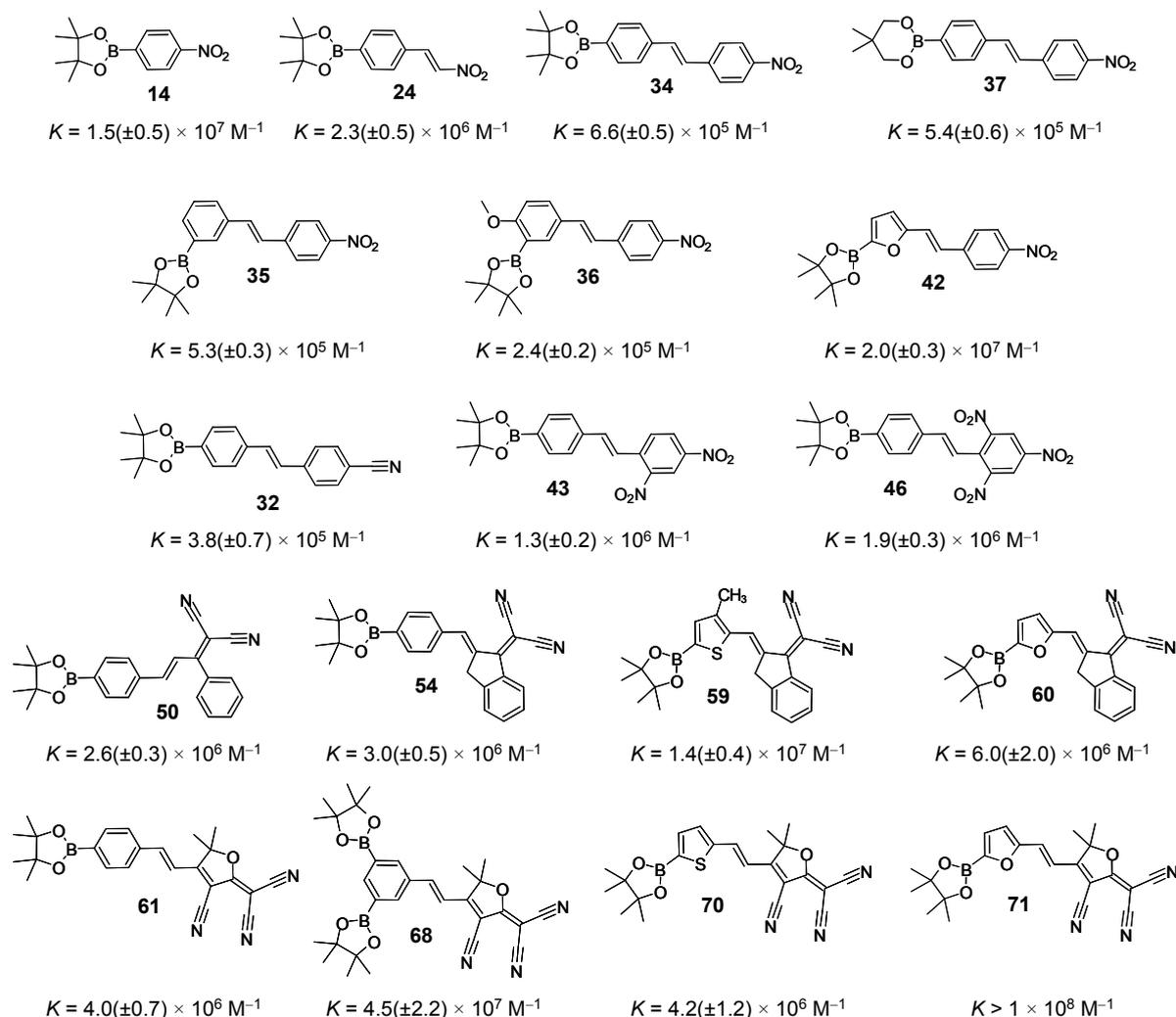
verhält sich die BpinF^- -Gruppe ähnlich stark elektronendonierend wie eine 4-Me-Gruppe. Die Donorfähigkeit ist jedoch auch stark von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Die wichtigsten Beziehungen zwischen der molekularen Struktur und den daraus resultierenden Eigenschaften können folgendermaßen zusammengefasst werden:

Der elektronendonierende Charakter eines Borsubstituenten ist von der koordinativen Umgebung am Bor-Atom abhängig. Die Elektronendonorfähigkeit steigt in erster Linie beim Übergang von trigonal planarer zu tetraedrischer Umgebung des Bor-Atoms deutlich an, wobei hierfür im Allgemeinen die Stärke der LEWIS-Säure-Base-Wechselwirkung maßgeblich ist. In zweiter Linie ist der Elektronendonorcharakter von weiteren geometrischen Parametern wie dem O–B–O-Winkel abhängig. Die LEWIS-Acidität am Bor-Atom steigt mit zunehmendem Elektronenzug des Akzeptorfragments sowie durch die Gegenwart von Auxiliärelektronendonoren in direkter Umgebung des Bor-Atoms (B-Furan, B-Thiophen) stark an. Eine Verringerung der LEWIS-Acidität wird hingegen bei der Ausdehnung des π -Systems und der damit verbundenen Vergrößerung des Abstandes zwischen Akzeptoreinheit und dem Bor-Zentrum beobachtet. Die Gegenwart einer OMe-Funktion in *ortho*-Position verringert ebenfalls den elektrophilen Charakter. Damit eine deutliche Änderung der elektronischen sowie photophysikalischen Eigenschaften des D- π -A-Chromophors eintritt, muss ein starker Elektronenakzeptor über eine geeignete π -Brücke mit der Boronatfunktion verbunden sein. Als besonders effektiv haben sich TCF-Akzeptoren und π -Brücken mit Furan-2,5-diyl- (**71**) und Thiophen-2,5-diyl-Fragmenten (**70**) erwiesen. Aufgrund der ausgeprägten Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften, die bei der Bildung der LEWIS-Addukte induziert werden, wirken insbesondere die Verbindungen **59**, **60**, **70** und **71** als kolorimetrische Sensoren für Fluoridionen.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden auf chromophore Systeme mit zwei LEWIS-aciden Borzentren übertragen. Befinden sich zwei Boronatfunktionen zueinander in räumlicher Nähe (**23**, **68**), so wird die zweifache Anlagerung von anionischen LEWIS-Basen (F^-) durch die elektrostatische Abstoßung zwischen Zentren gleicher Ladung erheblich erschwert. Verbindung **69** kann aufgrund der zueinander *ortho*-ständigen Borzentren auf ein Fluoridion chelatisierend wirken. In den BCPB-Chromophoren (**52**, **53**) liegen die Borzentren räumlich voneinander getrennt vor, wobei die Kommunikation zwischen den Bor-Zentren durch einen ungeeigneten 1,4-Phenylen-Spacer verhindert wird. Das Verhalten der BCPB-Chromophore ist daher mit dem der Mono-Bor-Chromophore auf CPB-Basis (**50**, **51**) vergleichbar.

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit bestand in der Bestimmung des LEWIS-aciden Charakters des Bor-Atoms, was in Form der Fluoridbindungskonstante K erfolgte. Als Fluoridquelle wird hierfür auch in der Literatur häufig eine Lösung von TBAF in THF verwendet. Von großem Nachteil ist hierbei der variable Wassergehalt von kommerziell erhältlichem „wasserfreien“ TBAF. In dieser Arbeit wurde ebenfalls festgestellt, dass der Wassergehalt einen deutlichen

Einfluss auf den Betrag von K ausübt. Mit steigendem Wassergehalt sinkt die LEWIS-Basizität von F^- , so dass kleinere Werte von K ermittelt werden. Es kann daher angenommen werden, dass die in der Literatur publizierten Werte für K daher untereinander nur schwer vergleichbar sind. Bei der Bestimmung von K wurde in dieser Arbeit darauf geachtet, dass der Wassergehalt der Fluoridquelle möglichst wenig variiert, so dass die angegebenen Werte von K untereinander vergleichbar und als Relativwerte zu verstehen sind. Eine Zusammenstellung, der ermittelten Fluoridbindungskonstanten K erfolgt in Schema 44.



Schema 44. Übersicht über die in dieser Arbeit ermittelten Fluoridbindungskonstanten K (DCM, 20 °C).

Die vorliegende Arbeit bietet für weiterführende Untersuchungen mehrere Anknüpfungspunkte. Die gefundenen Erkenntnisse können im Prinzip auf alle Systeme übertragen werden, in denen die physiko-chemischen Eigenschaften eine ausgeprägte Substituentenabhängigkeit aufweisen. Anstelle der in dieser Arbeit verwendeten chromophoren Grundkörper können daher auch andere Systeme, wie Triphenylmethan- oder Azofarbstoffe, mit Boronatfunktionen versehen werden. Weiterhin sind auch borfunktionalisierte Fluorophore auf Basis von

BODIPY-Farbstoffen, Perylenamiden und verwandten Verbindungen, Cumarinen und Rhodaminen denkbar.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Arylboronate weisen eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf, so dass die Wechselwirkung mit LEWIS-Basen in organischen Lösungsmitteln erfolgte. Durch die Kombination von stark LEWIS-aciden Borchromophoren mit ionischen Gruppen könnte die Detektion von Fluoridionen direkt aus der wässrigen Phase ermöglicht werden.

Die molekularen Eigenschaften von Bor-Addukten mit anionischen LEWIS-Basen (vorrangig Bor-Fluorid-Addukte) sind stark von spezifischen Wechselwirkungen mit dem umgebenden Lösungsmittel abhängig. Diese Wechselwirkungen wurden bisher in den quantenchemischen Berechnungen nicht oder nur unzureichend berücksichtigt. In nachfolgenden Arbeiten kann eine bessere Beschreibung von Lösungsmiteleinflüssen durch polarisierbare Kontinuumsmodelle (PCM) unter Berücksichtigung der ersten Solvathülle erfolgen.^[151]

Durch die Integration von chiraler Information in der Umgebung des Bor-Atoms könnte eine Möglichkeit der Unterscheidung von chiralen LEWIS-Basen, wie Aminen oder Aminosäuren, eröffnet werden. Die asymmetrische Induktion kann hierbei über die Veresterung der Boronsäure mit chiralen Diolen, wie 1,1'-Bi-2-naphthol (BINOL), Pinandiol oder Weinsäure realisiert werden. Der Einsatz von Weinsäure-Arylboronaten erscheint in diesem Zusammenhang vielversprechend, da diese Auxiliare für die enantioselektive Reduktion von prochiralen Ketonen geeignet sind.^[152]

Ein großes Potential wird in der Adsorption von stark elektrophilen chromophoren Arylboronaten an Materialien mit schwach LEWIS-basischen Oberflächencentren gesehen. Die dabei beobachtete Farbänderung kann am Beispiel von silikatischen Materialien zur Bestimmung der Konzentration sowie zur Quantifizierung der LEWIS-Basizität von schwach basischen Oberflächengruppierungen wie Silanol- oder Silanolat-Funktionen genutzt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Geräte

Die Bestimmung der **Schmelzpunkte** erfolgte an einem Boetius Heiztischmikroskop sowie an einem Heiztischmikroskop der Firma Wagner&Munz. Die ermittelten Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Messung der **Elementaranalysen** erfolgte als Servicemessungen am Lehrstuhl für Organische Chemie, Prof. Dr. K. Banert, TU Chemnitz, an den Geräten Vario MICRO tube und Vario EL der Firma elementar Analysensysteme GmbH (Hanau).

IR Spektren wurden an einem FT-IR Spektrometer des Typs FTS-165 der Firma BioRad aufgenommen. Feststoffe wurden mit wasserfreiem KBr innig vermengt und in einem Aufsatz der Firma Harrick in diffuser Reflexion vermessen. Öle wurden als Lösung in DCM zwischen NaCl Platten vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm WIN-IR der Firma BioRad.

Die Aufnahme der **NMR Spektren** erfolgte bei 25 °C an einem Gerät der Firma Bruker vom Typ Avance 250 mit einer ^1H -Messfrequenz von 250.1 MHz, einer ^{13}C -Messfrequenz von 62.9 MHz und einer ^{11}B -Messfrequenz von 80.2 MHz. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Die Referenzierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte intern auf das jeweilige Lösungsmittelrestsignal (^1H -NMR: CDCl_3 $\delta = 7.26$; DMSO-d_6 $\delta = 2.50$ ppm; ^{13}C -NMR: CDCl_3 $\delta = 77.0$; DMSO-d_6 $\delta = 39.43$), relativ zu SiMe_4 ($\delta = 0.0$).^[153] Die ^{11}B -NMR-Spektren wurden extern auf Bortrifluoridetherat (15 Vol-% $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CDCl_3 , $\delta = 0.0$) referenziert. Die Messung der ^{19}F -NMR-Spektren erfolgte an einem UNITY INOVA 400 Spektrometer der Firma Varian bei einer Messfrequenz von 376.3 MHz. Die Referenzierung erfolgte extern auf Trichlorfluormethan. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit den Programmen MestRe-C 2.3 (Simulation) und Win-DAISY 4.0 (Simulation und Iteration). Die getroffenen Zuordnungen wurden durch ^{13}C -dept-, gs-HMBC-, gs-HMQC- oder HH-cosy-Experimente abgesichert. Die ^{13}C -Signale von direkt an Bor-Atomen gebundenen Kohlenstoff-Atomen sind aufgrund des Quadrupolmomentes der Isotope ^{10}B und ^{11}B derart verbreitert, dass eine Beobachtung unter den gewählten Messbedingungen nicht möglich ist.

Für die **UV/vis-Messungen** kam ein Einstrahl-Simultanspektrometer des Typs MCS 400 der Firma Carl Zeiss Jena GmbH zum Einsatz. Zur Erzeugung geeigneter Strahlung wurde eine Deuteriumlampe CLD 300 (Arbeitsbereich 210–600 nm) und eine Xenonleuchte CLX 11 (Arbeitsbereich 300–1010 nm) der Firma Carl Zeiss Jena GmbH verwendet. Die Steuerung des Spektrometers und die Auswertung der Spektren wurden mit dem Programm Win-Aspect (Version 1.3.1) durchgeführt.

Fluoreszenzmessungen wurden an einem FluoroMax[®]-4 Spektrofluorometer der Firma HORIBA Jobin Yvon durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einer 150 W Xenonlampe. Die Spaltbreite am Ein- und Ausgangsspalt betrug bei allen Messungen 3 nm.

Die **Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** wurden am Institut für Anorganische Chemie, Prof. Dr. H. Lang, TU Chemnitz durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte an den Diffraktometern Oxford Gemini S und BRUKER SMART CCD unter Verwendung von durch Graphit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1.554184 \text{ \AA}$). Die Präparation der Einkristalle erfolgte zum Schutz vor Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einem Perfluorpolyalkylether. Alle Strukturen wurden mittels direkter Methoden mit SHELXS-97^[154a] gelöst. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F₂ mit SHELXL-97.^[154b] Alle Nicht-H-Atome wurden auf ihren gefundenen Positionen anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Position und thermischen Parametern als „riding model“ verfeinert. Die angegebenen R-Werte sind wie folgt definiert:

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}; \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P}; \quad P = \frac{(\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)}{3}$$

Weitere messtechnische Details und Parameter sind dem Anhang (Tab. A1–A5) zu entnehmen. Die Berechnung von intermolekularen Abständen erfolgte mit PLATON.^[155]

5.2 Quantenchemische Berechnungen

Alle Gleichgewichtsgeometrien wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[156] im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit dem B3LYP^[157] Funktional in Kombination mit dem TZVP-Basissatz^[158] berechnet. Zur numerischen Integration wurde ein Nichtstandard-Gitter (*gridsize* 5) verwendet. Wenn möglich wurden Einkristallstrukturdaten als Startgeometrie genutzt. In anderen Fällen wurden geeignete Startgeometrien mit dem Programm MOPAC auf AM1-Niveau^[159] erzeugt. Zur Beschreibung der Lösungsumgebung wurde bei Geometrieoptimierungen die in TURBOMOLE implementierte COSMO-Näherung^[116] (für DCM $\epsilon = 8.9$)^[67] angewendet. Zur Interpretation der Elektronendichteverteilung wurde eine natürliche Populationsanalyse (NBO-Ladungsanalyse)^[100] der KOHN-SHAM Orbitale^[160] mit dem im NWChem^[161] implementierten NBO-Programm^[162] durchgeführt. Die NBO-Analyse erfolgte für alle Cumylkationen auf B3LYP/TZVP-Niveau,^[157,158] für alle anderen Strukturen auf B3LYP/DZP-Niveau.^[157,163] Die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien wurde mit der RI-CC2-Methode^[103,104] unter Verwendung des SVP-Basissatz^[164] mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[156] durchgeführt.

5.3 Allgemeine Arbeitstechnik und verwendete Ausgangsverbindungen

Die für Synthese und Reinigung verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und gereinigt. DMSO wurde wasserfrei im Handel erworben. Für die Flashchromatographie wurde, soweit nicht anders angegeben, als stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Firma Merck verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Fertigfolien POLYGRAM[®] SIL G/UV₂₅₄ mit einer 0.2 mm Kieselgelschicht mit Fluoreszenzindikator der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet. In speziellen Fällen wurde silanisiertes Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm) der Firma Merck als stationäre Phase eingesetzt. Dabei wurden für die Dünnschichtchromatographie DC-Glasplatten mit aufgebrachtem silanisiertem Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck verwendet. Die für UV/vis-spektroskopische Untersuchungen verwendeten Lösungsmittel wurden entweder nach Standardverfahren getrocknet und unter Argon-Schutzgasatmosphäre destilliert und aufbewahrt oder in spektroskopischer Reinheit im Handel erworben. Die für die Synthesen notwendigen Edukte und Verbindungen wurden entweder im Handel erworben (Tab. 38) oder nach den folgenden Literaturzitate synthetisiert:

TNT^[165], Diethyl-(4-cyanobenzyl)phosphonat^[166], CPB^[167], DCI^[168], TCF^[146b].

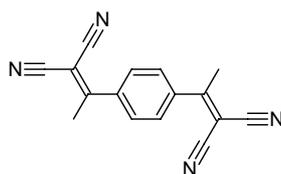
Tabelle 38. Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie (Reinheit)	Herkunft
Pinakol, wasserfrei (>98%)	Fluka
2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol) (>98%); Perfluormethylcyclohexan (≥97%)	Merck
<i>N</i> -Methyldiethanolamin (99+%); <i>N</i> -Methyliminodiessigsäure (99%); (<i>R,R</i>)-1,2-Diphenylethylenglykol (99%); Pd(dppf)Cl ₂ ·CH ₂ Cl ₂ ; 1,4-Diacetylbenzen (99%); Tetra- <i>n</i> -butylammoniumcyanid (95%)	Aldrich
4-Formylbenzenboronsäure (97%); (<i>E</i>)-3-(2-Nitrovinyl)benzenboronsäure (96%); 5-Formylthiophen-2-boronsäure (97%); 3,5-Dibrombenzaldehyd (98%); 3,4-Dibrombenzaldehyd (99%); 2-Brom-4-nitroanisol (98%); 3,5-Dibromnitrobenzen (97%); Kalium- <i>tert</i> -butanolat (98%); Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid, 1M in THF	ABCR
3-Formylbenzenboronsäure; 4-Nitrobenzenboronsäure	Chempur
5-Formyl-2-methoxybenzenboronsäure (98%); 5-Formylfuran-2-boronsäure (97%); 5-Formyl- 4-methylthiophen-2-boronsäure (97%); Bis(pinakol)diboran (99%); Piperidin (99%)	Alfa Aesar
3-Nitrobenzenboronsäure (98%)	Avocado
Bis(neopentylglykol)diboran	Fluorochem
Malodinitril (99%); Kaliumacetat (99+%); Diethylbenzylphosphonat (99%); Diethyl-(4-nitrobenzyl)phosphonat (98%);	Acros
2,4-Dinitrophenylessigsäure (99%)	Lancaster

5.4 Synthesevorschriften

Synthese und Charakterisierung von 1,4-Bis(1,1-dicyanoprop-1-ene-2-yl)benzen (BCPB)

Diese Verbindung ist in der Literatur ohne Synthese und Charakterisierung beschrieben.^[169] Es werden 1,4-Diacetylbenzen (2.721 g, 14 mmol), Malodinitril (2.114 g, 32 mmol), wasserfreies Ammoniumacetat (0.500 g) und Eisessig (2 mL) in 20 mL wasserfreies Toluol gegeben. Es wird unter Rückfluss gerührt bis sich kein weiteres Wasser abscheidet. Es wird von öligen Bestandteilen abdekantiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 0.527 g (2.04 mmol, 15 %) an BCPB erhalten.



Gelber kristalliner Feststoff. **Smp.** (EtOH): 194 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.66 (s, 6H, CH₃), 7.67 (s, 4H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.2 (CH₃), 86.5 (C), 112.0 (CN), 112.2 (CN), 128.1 (CH), 129.0 (C), 173.4 (C). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3097, 2996, 2922, 2228, 1951, 1575, 1435, 1313, 1016, 853, 813. **EA** C₁₆H₁₀N₄ (258.27): ber. C, 74.40; H, 3.90; N, 21.69; gef. C, 74.44; H, 4.07; N 21.35.

5.4.1 Allgemeine Synthesevorschriften

Allgemeine Synthesevorschrift zur Veresterung von Arylboronsäuren mit Diolen in Toluol, Variante A:

Äquimolare Mengen an Arylbenzenboronsäure und Diol (\approx 10 mmol) werden in 15–20 mL wasserfreiem Toluol suspendiert und bei 100°C gerührt bis eine klare Lösung entstanden ist. Bei Bedarf ist die Menge an Toluol zu erhöhen. Das freigesetzt Wasser wird mit Toluol azeotrop über eine Mikrodestillationsapparatur abdestilliert. Lösungsmittelreste werden im Vakuum entfernt.

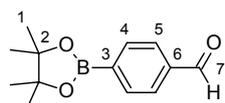
Allgemeine Synthesevorschrift zur Veresterung von Arylboronsäuren mit Diolen in Toluol, Variante B:

Die Reaktionsführung erfolgt analog zu Variante A, jedoch mit einem Überschuss an der Diolkomponente (bis zu 1.2 Äquivalent). Nach der azeotropen Entfernung des Reaktionswassers wird das Rohprodukt in Et₂O oder DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

5.4.2 Formylarylboronsäureester

4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**1**)^[7a,170]

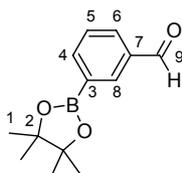
Es werden 4-Formylbenzenboronsäure (5.00 g, 33.35 mmol) und Pinakol (4.00 g, 33.85 g) in 200 mL wasserfreiem Et₂O zusammen gegeben. Die Suspension wird solange gerührt bis eine klare Lösung entstanden ist (9–12h). Nach Waschen der organischen Phase mit H₂O (3 × 30 mL) und Trocknen über MgSO₄ werden 7.31 g (31.50 mmol, 94.5%) an **1** erhalten.



Gelblicher Feststoff. **Smp.** (Et₂O): 51 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 7.86 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH), 7.96 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH), 10.04 (s, 1H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (C-1), 84.3 (C-2), 128.7 (CH), 135.2 (CH), 138.0 (C-6), 192.7 (C-7). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 30.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053, 2981, 2933, 1704, 1606, 1362. **EA** C₁₃H₁₇BO₃ (232.07): ber. C, 67.28; H, 7.38; gef. C, 66.15; H, 7.05.

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**2**)^[170]

Es werden 3-Formylbenzenboronsäure (2.50 g, 16.67 mmol) und Pinakol (2.36 g, 20.01 g) in 100 mL wasserfreiem Et₂O zusammen gegeben. Die Suspension wird solange gerührt bis eine klare Lösung entstanden ist (9–12h). Nach Waschen der organischen Phase mit H₂O (3 × 20 mL) und Trocknen über MgSO₄ werden 3.86 g (16.63 mmol, 99.8%) an **2** erhalten.

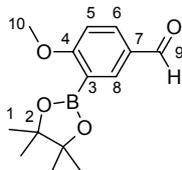


Farbloser Feststoff. **Smp.** (Et₂O): 38 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 7.53 (dd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1H, H-5), 7.98 (dpt, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H), 8.06 (dpt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H), 8.30 (m, 1H, H-8), 10.05 (s, 1H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (C-1), 84.3 (C-2), 128.4 (CH), 131.3 (CH), 135.8 (C-7), 137.2 (CH), 140.7 (CH), 192.5 (C-9). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 30.7 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048, 2977, 2742, 1701, 1604, 1491, 1364, 1195, 1144, 967, 851. **EA** C₁₃H₁₇BO₃ (232.07): ber. C, 67.28; H, 7.38; gef. C, 67.05; H, 7.35.

4-Methoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**3**)

Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 5-Formyl-2-methoxybenzenboronsäure (2.500 g, 13.89 mmol) und Pinakol (1.970 g, 16.67 mmol). Nach

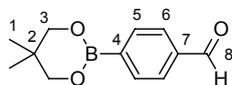
Aufnahme in 50 mL Et₂O wird mit 3 × 20 mL H₂O gewaschen. Es werden 3.65 g (13.93 mmol, 99.0%) an **3** erhalten.



Leicht gelblicher Feststoff. **Smp.** (Et₂O): 102 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 3.91 (s, 3H, H-10), 6.96 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H, H-5), 7.95 (dd, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, H-6), 8.19 (d, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, H-8), 9.89 (s, 1H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (C-1), 56.0 (C-10), 83.9 (C-2), 110.5 (CH), 129.3 (C-7), 134.1 (CH), 139.9 (CH), 168.8 (C-4), 190.9 (C-9). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 30.6 (br). **IR** (KBr): 2979, 2722, 1691, 1603, 1492, 1425, 1352, 1271, 1145. **EA** C₁₄H₁₉BO₄ (262.10): ber. C, 64.15; H, 7.31; gef. C, 64.07; H, 7.24.

4-(5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)benzaldehyd (**4**)^[119a]

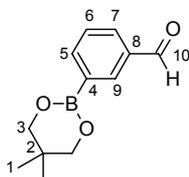
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante A. Eingesetzt werden 4-Formylbenzenboronsäure (2.500 g, 16.67 mmol) und Neopentylglykol (1.737 g, 16.67 mmol). Es werden 3.63 g (16.65 mmol, 99.8 %) an **4** erhalten.



Farbloser Feststoff. **Smp.** (Toluol): 67–68 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (s, 6H, H-1), 3.79 (s, 4H, H-3), 7.84 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH), 7.95 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, CH), 10.04 (s, 1H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.8 (H-1), 31.9 (C-2), 72.4 (C-3), 128.6 (CH), 134.3 (CH), 137.8 (C-7), 192.8 (C-8). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 26.9 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2735, 1702, 1480, 1431, 1378, 1314, 1258, 1204, 1129, 1018, 828. **EA** C₁₂H₁₅BO₃ (218.05): ber. C, 66.10; H, 6.93; gef. C, 65.86; H, 6.74.

3-(5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)benzaldehyd (**5**)

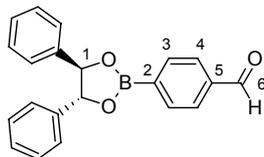
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 3-Formylbenzenboronsäure (1.000 g, 6.67 mmol) und Neopentylglykol (0.764 g, 7.34 mmol). Nach Aufnahme in 30 mL DCM wird mit H₂O (2 × 10 mL) gewaschen. Es werden 1.435 g (6.58 mmol, 98.7 %) an **5** erhalten.



Farbloser Feststoff. **Smp.** (Toluen): 38–39 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (s, 6H, H-1), 3.79 (s, 4H, H-3), 7.50 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.4 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 1H, H-6), 7.94 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, CH), 8.05 (dpt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, CH), 8.30 (m, 1H, H-9), 10.04 (s, 1H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.8 (C-1), 31.9 (C-2), 72.3 (C-3), 128.2 (CH), 130.8 (CH), 135.7 (C-8), 136.4 (CH), 139.8 (CH), 192.8 (C-10). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 26.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963, 2937, 2765, 2718, 1710, 1692, 1482, 1324, 1253, 1195, 1133, 851, 806, 698. **EA** C₁₂H₁₅BO₃ (218.05): ber. C, 66.10; H, 6.93; gef. C, 65.90; H, 6.91.

4-(4*R*,5*R*-4,5-Diphenyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**6**)

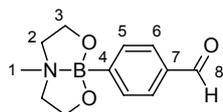
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante A. Eingesetzt werden 4-Formylbenzenboronsäure (1.050 g, 7.00 mmol) und (*R,R*)-1,2-Diphenylethylenglykol (1.500 g, 7.00 mmol). Es werden 2.285 g (6.96 mmol, 99.4 %) an **6** erhalten.



Gelbliches Öl. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 5.40 (s, 2H, H-1), 7.35–7.50 (m, 10H, H-Ph), 7.95 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH), 8.17 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H, CH), 10.10 (s, 1H, H-6). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 87.1 (C-1), 125.8 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 135.7 (CH), 138.5 (C), 139.8 (C), 192.5 (C-6). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.8 (br). **IR** (NaCl, CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 3053, 2986, 2834, 1705, 1351, 1266, 739.

(*N*→*B*)-4-(6-Methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl)benzaldehyd (**7**)^[171]

Es werden äquimolare Mengen an 4-Formylbenzenboronsäure (1.000 g, 6.67 mmol) und *N*-Methyldiethanolamin (0.795 g, 6.67 mmol) in 5 mL wasserfreien THF gelöst und für 1h gerührt. Nach Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 1.46 g (6.26 mmol, 93.9%) an **7** erhalten.

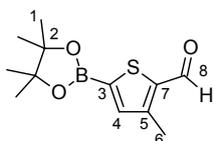


Farbloser Feststoff. **Smp.** (Et₂O): 100 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.29 (s, 3H, H-1), 3.00 (ddd, ²J = 11.5 Hz, ³J = 8.3, ³J = 6.5 Hz, 2H, H-2a), 3.20 (ddd, ²J = 11.5 Hz, ³J = 5.4 Hz, ³J = 4.3 Hz, 2H, H-2b), 4.02–4.21 (m, 4H, H-3), 7.77 (s, 4H, H-5, H-6), 9.97 (s, 1H, H-8). **¹³C{¹H} NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 47.6 (C-1), 60.7 (CH₂), 62.4 (CH₂), 128.6 (CH), 133.7 (CH), 135.8 (C-7), 193.1 (C-8). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 12.0 (br). **IR**

(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3041, 2947, 2861, 1702. **EA** C₁₂H₁₆BNO₃ (233.06): ber. C, 61.84; H, 6.92; N, 6.01; gef. C, 80.91; H, 7.48; N 5.95.

2-Formyl-3-methyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen (**8**)

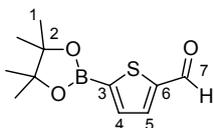
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 5-Formyl-4-methylthiophen-2-boronsäure (1.000 g, 5.88 mmol) und Pinakol (0.765 g, 6.47 mmol). Nach Aufnahme in 50 mL Et₂O wird mit H₂O (3 × 20 mL) gewaschen. Es werden 1.418 g (5.62 mmol, 95.6%) an **8** erhalten.



Beigefarbener Feststoff. **Smp.** (Et₂O): 60 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 12H, H-1), 2.56 (s, 3H, H-6), 7.42 (s, 1H, H-4), 10.05 (s, 1H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (C-6), 24.7 (C-1), 84.7 (C-2), 140.8 (C-4), 142.4 (C), 147.0 (C), 182.7 (C-8). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 28.9 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3295, 2979, 1667, 1340, 1141. **EA** C₁₂H₁₇BO₃S (252.12): ber. C, 57.16; H, 6.80; S, 12.72; gef. C, 57.06; H, 6.85; S, 12.51.

2-Formyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen (**9**)

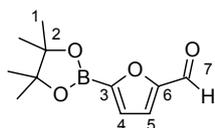
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 5-Formylthiophen-2-boronsäure (1.000 g, 6.41 mmol) und Pinakol (0.796 g, 6.73 mmol). Nach Aufnahme in 50 mL DCM wird mit H₂O (3 × 20 mL) gewaschen. Es werden 1.407 g (5.91 mmol, 92.2) an **9** erhalten.



Beigefarbener Feststoff. **Smp.** (DCM): 66 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (s, 12H, H-1), 7.65 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, CH), 7.79 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, CH), 9.97 (s, 1H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.7 (C-1), 84.8 (C-2), 136.0 (CH), 137.2 (CH), 148.9 (C-6), 182.9 (C-7). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 29.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3317, 3091, 2982, 2831, 1664, 1524, 1348, 1144, 1020, 853. **EA** C₁₁H₁₅BO₃S (208.10): ber. C, 55.49; H, 6.35; S, 13.47; gef. C, 55.44; H, 6.11; S, 13.43.

2-Formyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)furan (10)

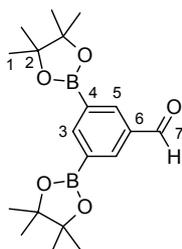
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 5-Formylfuran-2-boronsäure (1.000 g, 7.15 mmol) und Pinakol (0.887 g, 7.51 mmol). Nach Aufnahme in 50 mL DCM wird H₂O (3 × 20 mL) gewaschen. Es werden 1.464 g (6.59 mmol, 88%) an **10** erhalten. Das Produkt ist wenig stabil gegenüber Luft/Feuchtigkeit und sollte im Tiefkühler aufbewahrt werden.



Beigefarbenes Öl. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.34 (s, 12H, H-1), 7.12 (dd, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, H-5), 7.22 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, H-4), 9.79 (d, ⁴J = 0.5 Hz, 1H, H-7). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.7 (C-1), 85.0 (C-2), 118.4 (CH), 124.3 (CH), 156.2 (C-6), 179.2 (C-7). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 26.7 (br).

3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (11)

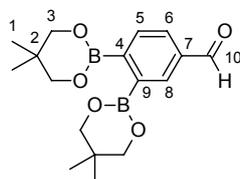
In einem Schlenkgefäß werden unter Argon-Atmosphäre Pd(dppf)Cl₂ (26.8 mg, 0.03 mmol), Bis(pinakol)diboran (0.279 g, 1.10 mmol) und KOAc (0.302 g, 3.00 mmol) in DMSO (3 mL) gelöst. Dazu werden 1,3-Dibrombenzaldehyd (0.132 g, 0.50 mmol) in 3 mL DMSO gegeben. Nachdem für 2h bei 80 °C gerührt wurde, wird bei RT Wasser (10 mL) zugegeben. Im Anschluss wird mit Toluol (3 × 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter wässriger NaCl Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM). Es werden 0.125 g (0.35 mmol, 70 %) an **11** erhalten.



Farbloser Feststoff. **Smp.** (DCM): 133–135 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.35 (s, 24H, H-1), 8.39 (d, ³J = 1.3 Hz, 2H, H-5), 8.49 (t, ³J = 1.3 Hz, 1H, H-3), 10.06 (s, 1H, H-7). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.9 (C-1), 84.2 (C-2), 135.1 (C-6), 138.8 (CH), 146.8 (CH), 192.6 (C-7). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 30.4 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2974, 2931, 2724, 1698, 1589, 1378, 1319, 1194, 1143, 967. **EA** C₁₉H₂₈B₂O₅ (358.03): ber. C, 63.74; H, 7.88; gef. C, 63.56; H, 7.87.

3,4-Bis(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)benzaldehyd (**12**)

In einem Schlenkgefäß werden unter Argon-Atmosphäre Pd(dppf)Cl₂ (100.0 mg 0.12 mmol), Bisneopentylglykoldiboran (0.474 g, 2.10 mmol) und KOAc (0.588 g, 6.00 mmol) in 6 mL DMSO gelöst. 3,4-Dibrombenzaldehyd (0.264 g, 1.00 mmol) wird, gelöst in 6 mL DMSO, dazu gegeben. Nachdem für 36h bei 80 °C gerührt wurde, wird Wasser (15 mL) bei RT zugegeben. Im Anschluss wird mit Toluol (3 × 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit 10 mL gesättigter wässriger NaCl Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an silanisiertem Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM/PE, 5:1). Es werden 0.249 g (0.75 mmol, 75 %) an **12** erhalten.

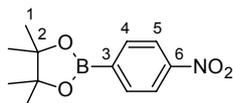


Gelbbraunfarbenes Öl. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (s, 6H, CH₃), 1.08 (s, 6H, CH₃), 3.77 (s, 4H, CH₂), 3.78 (s, 4H, CH₂), 7.73 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, C-5), 7.85 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, C-6), 8.12 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, C-8), 10.02 (s, 1H, H-10). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.93 (CH₃), 21.94 (CH₃), 31.87 (C), 31.89 (C), 72.59 (CH₂), 72.61 (CH₂), 129.1 (CH), 132.6 (CH), 134.4 (CH), 135.9 (C-7), 193.1 (C-10). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 27.5 (br). IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2937, 2892, 1694, 1476, 1323, 1301, 1257, 1188, 1142, 1094.

5.4.3 Nitrobenzenboronsäureester

4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)nitrobenzen (**14**)

Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 4-Nitrobenzenboronsäure (0.600 g, 3.59 mmol) und Pinakol (0.510 g, 4.31 mmol). Nach Aufnahme in 40 mL Et₂O wird mit H₂O (3 × 20 mL) gewaschen. Es werden 0.842 g (3.38 mmol, 94.2%) an **14** erhalten.

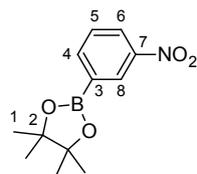


Farbloser Feststoff. Smp. (Et₂O): 108 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 7.95 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, CH), 8.19 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, CH). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.9 (H-1), 84.6 (C-2), 122.4 (CH), 135.6 (CH), 149.8 (C-6). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 30.4 (br). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3102, 2975, 2934, 2851, 1946, 1596, 1517, 1364,

1149, 1088, 851, 697. **EA** C₁₂H₁₆BNO₄ (249.06): ber. C, 57.87; H, 6.48; N, 5.62; gef. C, 57.95; H, 6.41; N, 5.70. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (267 nm) = 11700 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)nitrobenzen (15)

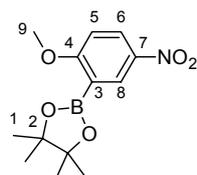
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 3-Nitrobenzenboronsäure (0.600 g, 3.59 mmol) und Pinakol (0.510 g, 4.31 mmol). Nach Aufnahme in 40 mL Et₂O wird mit H₂O (3 × 20 mL) gewaschen. Es werden 0.825 g (3.31 mmol, 92.2%) an **15** erhalten.



Farbloser Feststoff. **Smp.** (Et₂O): 73–74 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 7.53 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.3 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, 1H, H-5), 8.09 (dpt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH), 8.29 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, CH), 8.64 (m, 1H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (C-1), 84.6 (C-2), 125.8 (CH), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 140.6 (CH), 147.8 (C-7). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 30.4 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3001, 2977, 2932, 1614, 1529, 1484, 1360, 1147, 966, 852, 695. **EA** C₁₂H₁₆BNO₄ (249.06): ber. C, 57.87; H, 6.48; N, 5.62; gef. C, 57.85; H, 6.38; N, 5.62. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (264 nm) = 7700 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-4-methoxy-nitrobenzen (16)

Die Synthese von **16** erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.^[62c] In einem Schlenkgefäß werden unter Argon-Atmosphäre Pd(dppf)Cl₂ (50.0 mg 0.06 mmol), Bispinakoldiboran (0.254 g, 1.00 mmol) und KOAc (0.294 g, 3.00 mmol) in 3 mL DMSO gelöst. 2-Brom-4-nitroanisol (0.232 g, 1.00 mmol) wird, gelöst in 3 mL DMSO, dazu gegeben. Nachdem für 5h bei 80 °C gerührt wurde, wird Wasser (20 mL) bei RT zugegeben. Im Anschluss wird mit EtOAc (3 × 10 mL) extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit 10 mL gesättigter wässriger NaCl Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) werden 0.134 g (0.48 mmol, 48 %) an **12** erhalten.

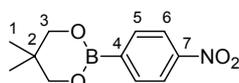


Gelblicher Feststoff. **Smp.** (DCM): 139 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 3.93 (s, 3H, H-9), 6.90 (d, ³J = 9.2 Hz, 1H, H-5), 8.28 (dd, ³J = 9.2 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, 1H,

H-6), 8.55 (d, $^4J = 2.9$ Hz, 1H, H-8). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.8$ (C-1), 56.4 (C-9), 84.2 (C-2), 110.1 (CH), 128.5 (CH), 132.6 (CH), 141.1 (C-7), 168.7 (C-4). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.5$ (br). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2999, 2980, 2839, 1611, 1579, 1334, 1268, 1118, 829$. EA $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BNO}_5$ (279.09): ber. C, 55.94; H, 6.50; N, 5.02; gef. C, 56.07; H, 6.44; N 5.31. UV/vis: ϵ_{DCM} (310 nm) = 11100 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

4-(5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)nitrobenzen (17)

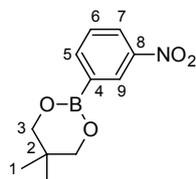
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt werden 4-Nitrobenzenboronsäure (0.200 g, 1.20 mmol) und Neopentylglykol (0.137 g, 1.32 mmol). Nach Aufnahme des Rohproduktes in 20 mL Et_2O und Waschen mit 3×10 mL H_2O wird über MgSO_4 getrocknet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) werden 0.268 g (1.14 mmol, 95.3%) an **17** erhalten.



Hellbeigefarbener Feststoff. Smp. (DCM): 106–107 °C. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03$ (s, 6H, H-1), 3.79 (s, 4H, H-3), 7.94 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, CH), 8.16 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.8$ (C-1), 31.9 (C-3), 72.4 (C-2), 122.2 (CH), 134.7 (CH), 149.6 (C-7). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.5$ (br). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3064, 2963, 2904, 1598, 1515, 1348, 1311, 1126, 852, 700, 632$. EA $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BNO}_4$ (235.04): ber. C, 56.21; H, 6.00; N, 5.96; gef. C, 56.57; H, 5.91; N, 5.85. UV/vis: ϵ_{DCM} (270 nm) = 12400 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3-(5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)nitrobenzen (18)

Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. Eingesetzt wurden 3-Nitrobenzenboronsäure (0.200 g, 1.20 mmol) und Neopentylglykol (0.137 g, 1.32 mmol). Nach Aufnahme in 20 mL DCM wird mit 3×10 mL H_2O gewaschen. Es werden 0.278 g (1.18 mmol, 98.5%) an **18** erhalten.

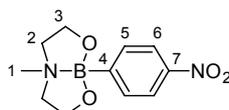


Farbloser Feststoff. Smp. (DCM): 74 °C. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.03$ (s, 6H, H-1), 3.80 (s, 4H, H-3), 7.50 (ddd, $^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^5J = 0.5$ Hz, 1H, H-6), 8.08 (dpt, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH), 8.25 (ddd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH), 8.62 (m, 1H, H-9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.8$ (C-1), 31.9 (C-3), 72.4 (C-2), 125.3 (CH), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 139.8 (CH), 147.9 (C-8). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz,

CDCl_3): $\delta = 26.1$ (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3088, 2961, 2876, 1616, 1526, 1344, 1310, 1142, 693$.
EA $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BNO}_4$ (235.04): ber. C, 56.21; H, 6.00; N, 5.96; gef. C, 56.31; H, 5.97; N, 6.16.
UV/vis: ϵ_{DCM} (265 nm) = $7900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(N→B)-4-(6-Methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl)nitrobenzen (19)^[172]

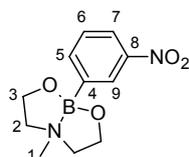
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante A. Eingesetzt werden 4-Nitrobenzenboronsäure (0.200 g, 1.20 mmol) und NMEA (0.143 g, 1.20 mmol). Es werden 0.287 g (1.15 mmol, 95.8 %) an **19** erhalten.



Farbloser Feststoff. **Smp.** (Toluol): 103–104 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.32$ (s, 3H, H-1), 3.03 (ddd, $^2J = 11.5$ Hz, $^3J = 8.4$, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, H-2a), 3.25 (ddd, $^2J = 11.5$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, $^2J = 4.3$ Hz, 2H, H-2b), 4.08–4.27 (m, 4H, H-3), 7.78 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, CH), 8.10 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2H, CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 47.7$ (C-1), 60.8 (CH_2), 62.5 (CH_2), 122.1 (CH), 134.0 (CH), 147.9 (C-7). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.8$ (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3110, 3006, 2861, 1940, 1594, 1513, 1358, 1192, 1077, 994, 830, 741$.
EA $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BN}_2\text{O}_4$ (250.05): ber. C, 52.83; H, 6.05; N, 11.20; gef. C, 52.80; H, 6.15; N 11.19.
UV/vis: ϵ_{DCM} (279 nm) = $9800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

(N→B)-3-(6-Methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl)nitrobenzen (20)^[172]

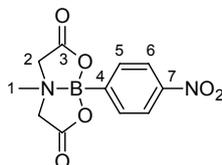
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante A. Eingesetzt werden 3-Nitrobenzenboronsäure (0.200 g, 1.20 mmol) und NMEA (0.143 g, 1.20 mmol). Es werden 0.291 g (1.16 mmol, 97.1 %) an **20** erhalten.



Beigefarbener Feststoff. **Smp.** (Toluol): 124 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, 3H, H-1), 3.04 (ddd, $^2J = 11.5$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, $^2J = 6.6$ Hz, 2H, H-2a), 3.25 (ddd, $^2J = 11.5$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, $^3J = 4.3$ Hz, 2H, H-2b), 4.09–4.27 (m, 4H, H-3), 7.43 (pt, $^3J = 7.7$ Hz, 1H, H-6), 7.95 (dpt, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, CH), 8.09 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, CH), 8.44 (m, 1H, H-9). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 47.8$ (C-1), 60.8 (CH_2), 62.5 (CH_2), 122.7 (CH), 127.7 (CH), 128.2 (CH), 139.5 (CH), 147.9 (C-8). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.8$ (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu} = 3067, 2962, 2924, 2865, 1607, 1518, 1462, 1351, 1198, 1098, 808, 729, 709$. **EA** $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BN}_2\text{O}_4$ (250.05): ber. C, 52.83; H, 6.05; N, 11.20; gef. C, 53.01; H, 6.15; N 11.19. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (271 nm) = $7800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(N→B)-4-(6-Methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion-2-yl)nitrobenzen (21)

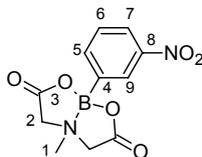
Die Veresterung erfolgt analog allgemeiner Variante A mit 20 mL Toluol und 2 mL DMSO. Eingesetzt werden 4-Nitrobenzenboronsäure (0.200 g, 1.20 mmol) und MIDA (0.176 g, 1.20 mmol). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus CH₃CN umkristallisiert. Es werden 0.216 g (0.78 mmol, 65 %) an **21** erhalten.



Beigefarbener Feststoff. **Smp.** (MeCN): 299 °C. ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.55 (s, 3H, H-1), 4.17 (d, ²J = 17.2 Hz, 2H, H-2a), 4.41 (d, ²J = 17.2 Hz, 2H, H-2b), 7.74 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, CH), 8.20 (d, ³J = 8.7 Hz, 2H, CH). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 47.6 (C-1), 62.0 (C-2), 122.1 (CH), 133.8 (CH), 148.1 (C-7), 169.1 (C-3). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.9 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3015, 2971, 2848, 1790, 1755, 1598, 1517, 1355, 1305, 1038, 842, 750, 704. **EA** C₁₁H₁₁BN₂O₆ (278.02): ber. C, 47.52; H, 3.99; N, 10.08; gef. C, 47.80; H, 4.13; N 10.28.

(N→B)-3-(6-Methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion-2-yl)nitrobenzen (22)

Die Veresterung erfolgt analog allgemeiner Variante A mit 20 mL Toluol und 2 mL DMSO. Eingesetzt werden 3-Nitrobenzenboronsäure (0.200 g, 1.20 mmol) und MIDA (0.176 g, 1.20 mmol). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus CH₃CN umkristallisiert. Erneutes Umkristallisieren aus CH₃CN ergibt eine zweite Fraktion. Es werden insgesamt 0.328 g von **22**· $\frac{1}{3}$ CH₃CN (entspricht 0.309 g, 1.12 mmol, 93.8% an **22**) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

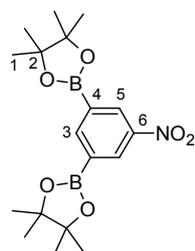


Farblose Kristalle. **Smp.** (MeCN): 214–235 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.63 (s, 3H, H-1), 3.84 (d, ²J = 16.4 Hz, 2H, H-2a), 3.96 (d, ²J = 16.4 Hz, 2H, H-2b), 7.61 (dd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.7 Hz, 1H, H-6), 7.87 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH), 8.29 (ddd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 8.39 (m, 1H, H-9). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.57 (s, 3H, H-1), 4.19 (d, ²J = 17.1 Hz, 2H, H-2a), 4.39 (d, ²J = 17.1 Hz, 2H, H-2b), 7.67 (dd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1H, H-6), 7.90 (dt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 8.23 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, CH), 8.28 (m, 1H, H-9). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 47.7 (C-1), 62.1 (C-2), 123.7 (CH), 126.8 (CH), 129.1 (CH), 139.2 (CH), 147.4 (C-8),

169.2 (C-3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 11.2$ (br). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079, 3022, 1770, 1753, 1523, 1344, 1303, 1042, 873, 737, 692$.

3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)nitrobenzen (23)

In einem Schlenkgefäß werden unter Argon-Atmosphäre Pd(dppf)Cl₂ (24.5 mg 0.03 mmol), Bispinakoldiboran (0.254 g, 1.00 mmol) und KOAc (0.294 g, 3.00 mmol) in DMSO (3 mL) gelöst. Dazu werden 1,3-Dibromnitrobenzen (0.140 g, 0.50 mmol), gelöst in 3 mL DMSO, gegeben. Nachdem für 4h bei 80 °C gerührt wurde, wird Wasser (10 mL) bei RT zugegeben. Im Anschluss wird mit Toluol (3 × 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter wässriger NaCl Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM/EtOAc, 1:1). Es wurden 0.172 g (0.46 mmol, 91.6%) an **23** erhalten.

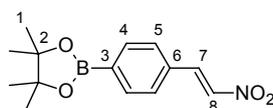


Hellbeigefarbener Feststoff. **Smp.** (DCM): 159–160 °C. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.36$ (s, 24H, H-1), 8.51 (t, $^4J = 1.1$ Hz, 1H, H-3), 8.69 (d, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, H-5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.9$ (C-1), 84.5 (C-2), 131.8 (CH), 146.7 (CH), 147.5 (C-6). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 30.3$ (br). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3083, 2981, 2936, 1618, 1537, 1344, 1142, 969, 848, 700$. EA C₁₈H₂₇B₂NO₆ (375.02): ber. C, 57.65; H, 7.26; N, 3.74; gef. C, 56.97; H, 7.14; N, 3.84. UV/vis: ϵ_{DCM} (264 nm) = 8000 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

5.4.4 Borfunktionalisierte β -Nitrostyrene

4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(2-nitrovinyl)benzen (24)

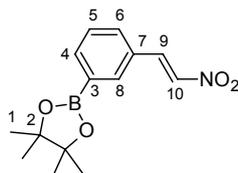
Es werden Aldehyd **1** (0.400 g, 1.72 mmol) und Nitromethan (0.420 g, 6.88 mmol) in 3 mL wasserfreiem Toluol auf 120 °C erhitzt. Nach Zugabe von 68 μL Piperidin wird für 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile im Vakuum, Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM), Umkristallisieren aus PE und Trocknen im Vakuum werden 0.174 g (0.63 mmol, 37%) an **24** erhalten.



Hellgelber Feststoff. **Smp.** (PE): 114–115 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 7.53 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH), 7.61 (d, 3J = 13.7 Hz, 1H, CH), 7.87 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH), 8.00 (d, 3J = 13.7 Hz, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (C-1), 84.2 (C-2), 128.2 (CH), 132.4 (C-6), 135.5 (CH), 137.7 (CH), 138.9 (CH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 30.6 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3112, 3043, 2983, 2938, 1946, 1635, 1523, 1398, 1361, 1340, 1145, 1090, 966, 855, 823, 646. **EA** $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BNO}_4$ (275.10): ber. C, 61.12; H, 6.60; N, 5.09; gef. C, 61.41; H, 6.72; N 5.39. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (317 nm) = 17000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-(2-nitrovinyl)benzen (25)

Es werden 3-(2-Nitrovinyl)benzenboronsäure (0.250 g, 1.29 mmol) mit Pinakol (0.229 g, 1.55 mmol) nach allgemeiner Variante B verestert. Nach Aufnahme in 20 mL DCM wird mit H_2O (3×10 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) werden 0.278 g (1.01 mmol, 78%) an **25** erhalten.



Hellgelber Feststoff. **Smp.** (DCM): 70 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 7.45 (pt, 3J = 7.6 Hz, 1H, H-5), 7.62 (dpt, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, CH), 7.64 (d, 3J = 13.7 Hz, 1H, CH), 7.92 (dpt, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H, CH), 8.00 (m, 1H, H-8), 8.02 (d, 3J = 13.7 Hz, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.9 (C-1), 84.3 (C-2), 128.7 (CH), 129.5 (C-7), 131.8 (CH), 135.3 (CH), 137.2 (CH), 138.3 (CH), 139.0 (CH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 30.9 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3102, 2982, 2934, 1636, 1599, 1520, 1363, 1338, 1262, 1198, 1142, 1082, 968, 852, 806, 701. **EA** $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BNO}_4$ (275.10): ber. C, 61.12; H, 6.60; N, 5.09; gef. C, 61.18; H, 6.32; N 5.20. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (316 nm) = 15600 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.4.5 Borfunktionalisierte Chromophore auf Stilbenbasis

Allgemeine Vorschrift zur HWE-Reaktion

In einem ausgeheizten Schlenkgefäß werden unter Argonatmosphäre 1.72 mmol des entsprechenden Benzyl-diethylphosphonats in 5–10 mL wasserfreiem DMF gelöst. Bei 0 °C wird der angegebene Menge an KO^tBu im Überschuss zugegeben und für 10 min gerührt. Danach wird eine Lösung aus 1.72 mmol Formylarylboronsäure in 5 mL wasserfreiem DMF zugegeben. Unter Ausschluss von Licht wird für 16h gerührt, wobei der Reaktionsmischung erlaubt wird, langsam auf RT zu erwärmen. Die Reaktionsmischung wird in 25–50 mL

Wasser eingetroppt und mit 1M HCl neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Charakterisierung der Stilbenboronsäuren erfolgt in Form ihrer Ester.

Stilben-4-boronsäure (26)

Die HWE-Reaktion erfolgt nach allgemeiner Vorschrift unter Einsatz von 0.258 g (1.72 mmol) 4-Formylbenzenboronsäure, 0.393 g (1.72 mmol) Benzyldiethylphosphonat, 0.580 g (5.17 mmol, 3 Äq.) KO^tBu in 10 mL wasserfreien DMF. Erhalten werden 0.298 g (1.33 mmol, 77 %) eines farblosen Feststoffes.

4-Cyanostilben-4'-boronsäure (27)

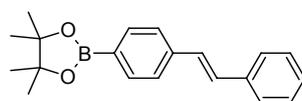
Die HWE-Reaktion erfolgt nach allgemeiner Vorschrift unter Einsatz von 0.600 g (4.00 mmol) 4-Formylbenzenboronsäure, 1.013 g (4.00 mmol) 4-Cyanobenzyl-diethylphosphonat, 1.130 g (10.0 mmol, 2.5 Äq.) KO^tBu in 20 mL wasserfreien DMF. Erhalten werden 0.910 g (3.65 mmol, 91 %) eines farblosen Feststoffes.

4-Nitrostilben-4'-boronsäure (28)

Die HWE-Reaktion erfolgt nach allgemeiner Vorschrift unter Einsatz von 0.258 g (1.72 mmol) 4-Formylbenzenboronsäure, 0.470 g (1.72 mmol) 4-Nitrobenzyl-diethylphosphonat, 0.386 g (3.44 mmol, 2 Äq.) KO^tBu in 15 mL wasserfreien DMF. Erhalten werden 0.426 g (1.58 mmol, 92 %) eines gelben Feststoffes.

(E)-4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (31)

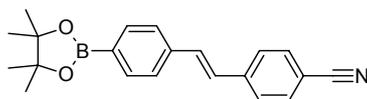
Unter Argonatmosphäre werden 0.400 g (1.72 mmol) **1** und 0.393 g (1.72 mmol) Diethylbenzylphosphonat in 5 mL wasserfreiem DMF gelöst. Zu der klaren Lösung werden bei 0 °C 0.580 g (5.17 mmol, 3 Äq.) KO^tBu zugegeben. Es wird für 24h gerührt und man lässt in dieser Zeit auf RT erwärmen. Die Reaktionsmischung wird in 20 mL Wasser gegeben und mit verdünnter HCl neutralisiert. Der gebildete farblose Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Umkristallisieren aus PE und Trocknen im Vakuum werden 0.431 g (1.41 mmol, 82 %) **31** erhalten. Durch Diffusion von Perfluormethylcyclohexan in eine Lösung von **31** in PE wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Farblose Nadeln. **Smp.** (PE): 123–125 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.37 (s, 12H, CH_3), 7.12 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.21 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.25–7.32 (m, 1H), 7.33–7.42 (m, 2H), 7.50–7.63 (m, 4H), 7.83 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.9 (CH_3), 83.7 (C), 125.8 (CH), 126.6 (CH), 127.8 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.6 (CH), 135.1 (CH), 137.2 (C), 140.0 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3025, 2981, 2932, 1604, 1398, 1359, 1327, 1147, 973. **EA** $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BO}_2$ (306.19): ber. C, 78.45; H, 7.57; gef. C, 78.13; H, 7.69. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (318 nm) = 34100 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-4-Cyano-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (32)

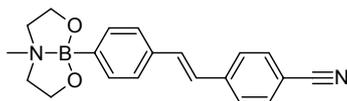
Unter Argonatmosphäre werden 0.400 g (1.72 mmol) **1** und 0.436 g (1.72 mmol) Diethyl-(4-cyanobenzyl)-phosphonat in wasserfreiem THF (50 mL) gelöst. Zu der klaren Lösung werden bei 0 °C 0.194 g (1.72 mmol) KO^tBu zugegeben. Es wird für 5h gerührt und man lässt in dieser Zeit auf RT erwärmen. Im Anschluss wird mit verdünnter HCl neutralisiert. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisieren aus EtOAc und Trocknen im Vakuum werden 0.307 g (0.93 mmol, 54 %) von **32** erhalten.



Farbloser Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 198 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (s, 12H, CH_3), 7.13 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.23 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.53 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H), 7.58 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.64 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H), 7.83 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 83.9 (C), 110.7 (CN), 119.0 (C), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 127.6 (CH), 132.3 (CH), 132.5 (CH), 135.2 (CH), 138.8 (C), 141.6 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3032, 2995, 2978, 2934, 2222, 1941, 1920, 1606, 1396, 1356, 1328, 1145, 1090, 961, 835, 653, 554. **EA** $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BNO}_2$ (331.20): ber. C, 76,15; H, 6,70; N, 4,23; gef. C, 76.06; H, 6.78; N, 4.32. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (329 nm) = 43600 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-(N→B)-4'-Cyano-4-(6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl)stilben (33)

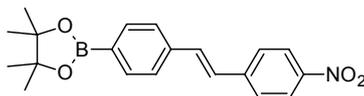
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante A. In 40 mL wasserfreiem Toluol werden 0.250 g (1.00 mmol) **27** und 0.120 g (1.00 mmol) NMEA suspendiert und 1h bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus EtOAc umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.294 g (0.89 mmol, 89%) **33** erhalten.



Farbloser Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 229–230 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.93–3.05 (m, 2H, CH_2), 3.13–3.24 (m, 2H, CH_2), 4.07–4.26 (m, 4H), 7.07 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.21 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.46 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.55 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.60 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 7.65 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 47.7 (CH_3), 60.6 (CH_2), 62.4 (CH_2), 110.1 (CN), 119.1 (C), 125.6 (CH), 126.0 (CH), 126.7 (CH), 132.4 (CH), 133.2 (CH), 133.7 (CH), 135.3 (C), 142.2 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 12.7 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2990, 2879, 2689, 2219, 1940, 1602, 1454, 1215, 1090, 983, 946, 835, 727. **EA** $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_2$ (332.19): ber. C, 72.31; H, 6.37; N, 8.43; gef. C, 72.43; H, 6.30; N 8.45. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (331 nm) = 35500 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-4-Nitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (34)

Unter Argonatmosphäre werden 0.400 g (1.72 mmol) **1** und 0.471 g (1.72 mmol) Diethyl-(4-nitrobenzyl)phosphonat in wasserfreiem THF (15 mL) gelöst. Zu der klaren Lösung wird bei RT 0.194 g (1.72 mmol) KO^tBu zugegeben. Es wird für 3h bei RT gerührt und danach mit verdünnter HCl neutralisiert. Nach Trocknen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisieren aus EtOAc und Trocknen im Vakuum werden 0.186 g (0.53 mmol, 31 %) von **34** erhalten. Durch langsames Verdampfen einer Lösung von **34** in *n*-Hexan/Ethylacetat wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.

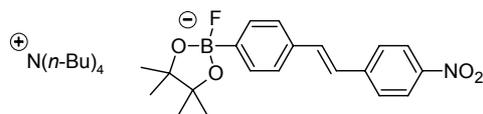


Hellgelbe Kristalle. **Smp.** (EtOAc): 216 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (s, 12H, CH_3), 7.19 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H), 7.28 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H), 7.55 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.64 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H), 7.84 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 8.22 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 83.9 (C), 124.1 (CH), 126.2 (CH), 126.9 (CH), 127.1 (CH), 133.2 (CH), 135.3 (CH), 138.7 (C), 143.7 (C), 146.8 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 30.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100, 3070, 2979, 2872, 1632, 1595, 1515, 1358, 1340, 976. **EA** $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BNO}_4$ (351.19): ber. C, 68.40; H, 6.31; N, 3.99; gef. C, 68.45; H, 6.39; N, 4.03. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (355 nm) = 29500 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Isolierung und Charakterisierung von $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\mathbf{34}\cdot\text{F}^-]\cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$

Die Generierung des Bor-Fluorid-Komplex $\mathbf{34}\cdot\text{F}^-$ in Lösung erfolgt durch Zugabe von 145 μL TBAF (0.1M in THF) zu 0.005 g Nitrostilben **34** in MeCN. Durch nachfolgendes

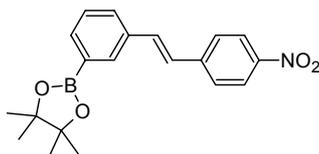
Eindiffundieren von Et₂O unter Wasserausschluss wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 12H, Bu-CH₃), 1.09–1.55 (m, 28H, Bu-CH₂, pin-CH₃), 3.08 (m, 8H, NCH₂), 7.04 (d, ³J = 16.2 Hz, 1H), 7.25 (d, ³J = 16.2 Hz, 1H), 7.33 (d, ³J = 7.4 Hz, 2H), 7.57 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H), 7.73 (d, ³J = 7.4 Hz, 2H), 8.18 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.0 (br).

(E)-4-Nitro-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (35)

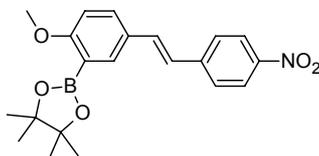
Die HWE-Reaktion erfolgt nach allgemeiner Vorschrift unter Einsatz von 0.470 g (1.72 mmol) Diethyl-(4-nitrobenzyl)phosphonat, 0.258 g (1.72 mmol) 3-Formylbenzenboronsäure, 0.386 g (3.44 mmol, 2 Äq.) KO^tBu und 15 mL wasserfreiem DMF. Der ausgefallene Feststoff an Arylboronsäure **29** wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff (**29**) wird zusammen mit 0.407 g (3.44 mmol) Pinakol in 25 mL Toluol suspendiert und für 1h bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 40 mL DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen (3 × 20 mL). Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus EtOAc/PE umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.349 g (0.99 mmol, 58%) **35** erhalten.



Gelbe Plättchen. **Smp.** (EtOAc): 142 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 12H, CH₃), 7.18 (d, ³J = 16.3 Hz, 1H), 7.29 (d, ³J = 16.3 Hz, 1H), 7.41 (dd, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.6 Hz, 1H), 7.58–7.60 (m mit Aufspaltung, ³J = 8.8 Hz, 3H, CH, CH), 7.78 (dpt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H), 8.01 (bs, 1H), 8.21 (d, ³J = 8.8 Hz, 2H). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.9 (CH₃), 84.0 (C), 124.1 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 128.3 (CH), 129.9 (CH), 133.2 (CH), 133.3 (CH), 135.1 (CH), 135.5 (C), 143.9 (C), 146.7 (C). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.4 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100, 3075, 2982, 2928, 1590, 1515, 1358, 1337, 1139, 968, 852, 702. **EA** C₂₀H₂₂BNO₄ (351.19): ber. C, 68.40; H, 6.31; N, 3.99; gef. C, 68.54; H, 6.29; N, 4.16. **UV/vis**: ε_{DCM} (355 nm) = 26700 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-4-Nitro-4'-methoxy-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (36)

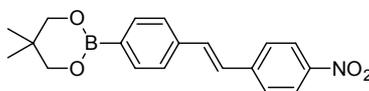
Die HWE-Reaktion erfolgt nach allgemeiner Vorschrift unter Einsatz von 0.470 g (1.72 mmol) Diethyl-(4-nitrobenzyl)phosphonat, 0.310 g (1.72 mmol) 5-Formyl-2-methoxybenzenboronsäure, 0.386 g (3.44 mmol, 2 Äq.) KO^tBu und 15 mL wasserfreiem DMF. Der ausgefallene Feststoff an Arylboronsäure **30** wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff (**30**) wird zusammen mit 0.407 g (3.44 mmol) Pinakol in 25 mL Toluol suspendiert und für 1h bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 40 mL DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen (3 × 20 mL). Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus EtOAc umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.421 g (1.10 mmol, 64%) **36** erhalten.



Gelbe Kristalle. **Smp.** (EtOAc): 134–135 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 12H, CH₃), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 6.88 (d, ³J = 8.7 Hz, 1H), 7.03 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.23 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H), 7.55–7.61 (m, 3H), 7.88 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 1H), 8.19 (d, ³J = 8.19 Hz, 2H). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (CH₃), 55.9 (CH₃), 83.7 (C), 110.7 (CH), 124.0 (CH), 124.1 (CH), 126.4 (CH), 128.3 (C), 131.3 (CH), 132.9 (CH), 135.7 (CH), 144.4 (C), 146.3 (C), 164.8 (C). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3168, 3023, 2986, 2929, 2839, 1632, 1584, 1514, 1337, 1256, 1142, 951, 832, 744, 559. **EA** C₂₁H₂₄BNO₅ (381.21): ber. C, 66.16; H, 6.35; N, 3.67; gef. C, 66.47; H, 6.35; N 3.79. **UV/vis**: ε_{DCM} (380 nm) = 27200 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-4-Nitro-4'-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)stilben (37)

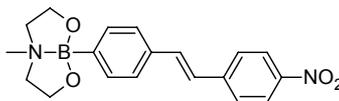
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante B. In 20 mL wasserfreiem Toluol werden 0.135 g (0.50 mmol) **28** und 0.057 g (0.55 mmol) Neopentylglykol suspendiert und für 1h bei 100 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen (2 × 10 mL). Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus EtOAc/PE umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.116 g (0.34 mmol, 69%) **37** erhalten.



Hellgelbe Plättchen. **Smp.** (EtOAc/PE): 234 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (s, 6H, CH_3), 3.79 (s, 4H, CH_2), 7.17 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.28 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.53 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.62 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H), 7.83 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 8.21 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.9 (CH_3), 31.9 (C), 72.3 (CH_2), 124.1 (CH), 126.2 (CH), 126.7 (CH), 126.9 (CH), 133.4 (CH), 134.4 (CH), 138.1 (C), 143.8 (C), 146.8 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 27.6 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3098, 3075, 2962, 2875, 1634, 1599, 1517, 1347, 1133, 962. **EA** $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BNO}_4$ (337.16): ber. C, 67.68; H, 5.98; N, 4.15; gef. C, 67.79; H, 5.99; N, 4.37. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (358 nm) = 30500 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-(N→B)-4'-Nitro-4-(6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl)-stilben (38)

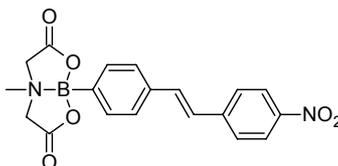
Die Veresterung erfolgt nach allgemeiner Variante A. In 20 mL wasserfreiem Toluol werden 0.414 g (1.54 mmol) **28** und 0.275 g (2.31 mmol) NMEA suspendiert und 2h bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Toluol, später aus EtOAc umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.343 g (0.97 mmol, 63%) **38** erhalten. Durch Diffusion von PE in eine Lösung von **38** in Ethylacetat wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Gelbe Kristalle. **Smp.** (EtOAc): 200–201 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.33 (s, 3H, CH_3), 2.92–3.07 (m, 2H), 3.14–3.25 (m, 2H), 4.06–4.27 (m, 4H), 7.12 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.27 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H), 7.48 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.60 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 7.66 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 8.18 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 47.7 (CH_3), 60.6 (CH_2), 62.4 (CH_2), 124.0 (CH), 125.2 (CH), 126.1 (CH), 126.6 (CH), 133.8 (CH), 134.1 (CH), 135.2 (C), 144.3 (C), 146.4 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 12.7 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3099, 2936, 2848, 2688, 1930, 1631, 1588, 1508, 1459, 1339, 1216, 1100, 1086, 950, 834, 806, 717. **EA** $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_4$ (352.18): ber. C, 64.79; H, 6.01; N, 7.95; gef. C, 65.04; H, 6.13; N 8.10. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (367 nm) = 23500 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-(N→B)-4'-Nitro-4-(6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-4,8-dion-2-yl)-stilben (39)

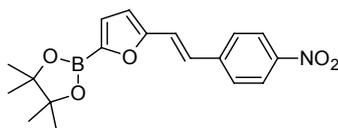
In einer Mischung aus 20 mL wasserfreiem Toluol und 2 mL DMSO werden 0.300 g (1.12 mmol) **28** und 0.164 g (1.12 mmol) MIDA suspendiert und 2h bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel abdestilliert. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.306 g (0.81 mmol, 72%) **39** erhalten. Durch Umkristallisieren von **39** aus MeCN wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Hellgelbe Kristalle. **Smp.** (MeCN): 307–309 °C Zers. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): δ = 2.53 (s, 3H, CH₃), 4.13 (d, 2J = 17.2 Hz, 2H), 4.36 (d, 2J = 17.2 Hz, 2H), 7.45 (d, 3J = 16.5 Hz, 1H), 7.49 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.55 (d, 3J = 16.5 Hz, 1H), 7.66 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.87 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H), 8.23 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6): δ = 47.5 (CH₃), 61.7 (CH₂), 123.9 (CH), 126.3 (CH), 126.4 (CH), 127.2 (CH), 132.8 (CH), 133.2 (CH), 136.6 (C), 143.9 (C), 146.1 (C), 169.3 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, DMSO- d_6): δ = 12.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3101, 3078, 3013, 2958, 1764, 1591, 1524, 1344, 1300, 1225, 1040, 1003, 811, 684, 530. **EA** C₁₉H₁₇BN₂O₆ (380.14): ber. C, 60.03; H, 4.51; N, 7.37; gef. C, 60.12; H, 4.54; N 7.41.

(E)-4-(2-[5-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}furan-2-yl]vinyl)-nitrobenzen
(42)

Unter Argonatmosphäre werden 0.488 g (1.79 mmol) Diethyl-(4-nitrobenzyl)phosphonat in 8 mL wasserfreiem DMF gelöst. Bei 0 °C werden 0.210 g (1.87 mmol) KO^tBu zugegeben und für 15 min gerührt. Danach werden 0.250 g (1.79 mmol) 5-Formyl-furan-2-boronsäure, gelöst in 4 mL wasserfreiem DMF, zugegeben. Es wird für 1.5h gerührt und lässt in dieser Zeit auf RT erwärmen. Die Reaktionsmischung wird in 120 mL Wasser eingetropft und mit 1M HCl neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff an Arylboronsäure **41** wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der erhaltene Feststoff (0.193 g, 0.75 mmol) wird zusammen mit 0.176 g (1.49 mmol) Pinakol in 10 mL Toluol suspendiert und für 1h bei 120 °C gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 mL DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen (2 × 10 mL). Nach Trocknen über MgSO₄ wird des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) wird der Rückstand in PE/EtOAc in der Siedehitze gelöst. Nach Abkühlen auf RT und Aufbewahren im Kühlschrank über Nacht wird ein Feststoff gebildet. Nach Isolierung und Trocknen im Vakuum werden 0.209 g (0.61 mmol, 34%) von **42** erhalten.

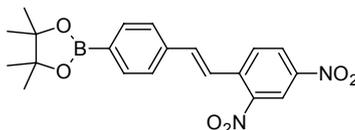


Gelborangefarbener Feststoff. **Smp.** (PE/EtOAc): 141 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 12H, CH₃), 6.53 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.07 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H), 7.11 (d, 3J = 3.5 Hz, 1H), 7.25 (d, 3J = 16.3 Hz, 1H), 7.57 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H), 8.19 (d, 3J = 8.8 Hz, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.7 (CH₃), 84.4 (C), 111.5 (CH), 120.2 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (CH), 126.5 (CH), 126.7 (CH), 143.3 (C), 146.8 (C), 156.6 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 27.2 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2979, 2928, 1741, 1591, 1518, 1372, 1338, 1112, 965. **EA** C₁₈H₂₀BNO₅ (341.15): ber. C, 63.37; H, 5.91; N, 4.11; gef. C, 63.30; H, 6.24; N 4.05. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (380 nm) = 27500 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-2,4-Dinitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (43)

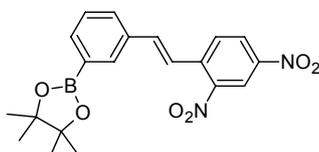
In 5 mL wasserfreiem 1-Propanol werden 0.400 g (1.72 mmol) **1** und 0.390 g (1.72 mmol) 2,4-Dinitrophenyllessigsäure auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 17 μ L Piperidin wird die Lösung für 48h unter Rückfluss gerührt. Der beim Abkühlen gebildete Feststoff wird aus *n*-Hexan/EtOAc (1:1) umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.142 g (0.36 mmol, 21%) von **43** erhalten. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **43** in Ethylacetat wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Gelbe Nadeln. **Smp.** (*n*-Hexan/EtOAc): 176 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, CH₃), 7.28 (d, ³*J* = 16.1 Hz, 1H), 7.56 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H), 7.68 (d, ³*J* = 16.1 Hz, 1H), 7.85 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H), 7.98 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 1H), 8.43 (dd, ³*J* = 8.8 Hz, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2H), 8.82 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1H). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.9 (CH₃), 84.0 (C), 120.7 (CH), 122.1 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 129.0 (CH), 135.3 (CH), 137.9 (CH), 138.0 (C), 138.7 (C), 146.3 (C), 147.4 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3115, 3065, 2983, 2871, 1609, 1531, 1362, 1345, 966. **EA** C₂₀H₂₁BN₂O₆ (396.19): ber. C, 60.63; H, 5.34; N, 7.07; gef. C, 60.62; H, 5.45; N, 7.26. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (366 nm) = 22700 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-2,4-Dinitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (44)

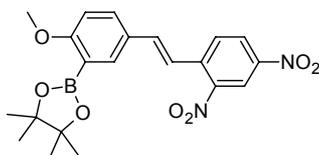
In 5 mL wasserfreiem 1-Propanol werden 0.400 g (1.72 mmol) **2** und 0.390 g (1.72 mmol) 2,4-Dinitrophenyllessigsäure auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 170 μ L Piperidin wird für 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird an Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM). Im Anschluss wird aus EtOAc/PE umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.232 g (0.59 mmol, 34%) von **44** erhalten.



Gelbe Kristalle. **Smp.** (EtOAc/PE): 139 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 12H, CH_3), 7.30 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 7.43 (pt, 3J = 7.6 Hz, 1H), 7.64 (d, 3J = 16.0 Hz, 1H), 7.68 (m mit Feinstruktur, 1H), 7.82 (dpt, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H), 7.95 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H), 7.98 (bs, 1H), 8.42 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.3 Hz, 1H), 8.81 (d, 4J = 2.3 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.9 (CH_3), 84.1 (C), 120.7 (CH), 121.2 (CH), 127.1 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 130.0 (CH), 134.2 (CH), 134.8 (C), 136.1 (CH), 138.1 (CH), 138.9 (C), 146.2 (C), 147.4 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3112, 3057, 2978, 1603, 1524, 1358, 1321, 1144, 966, 853, 700. **EA** $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_6$ (396.19): ber. C, 60.63; H, 5.34; N, 7.07; gef. C, 60.64; H, 5.48; N, 7.04. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (366 nm) = 19000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-2,4-Dinitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (45)

In 5 mL wasserfreiem 1-Propanol werden 0.452 g (1.72 mmol) **3** und 0.390 g (1.72 mmol) 2,4-Dinitrophenylessigsäure auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 170 μL Piperidin wird für 5h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird an Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM). Im Anschluss wird aus EtOAc/PE umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.225 g (0.53 mmol, 31%) von **45** erhalten.

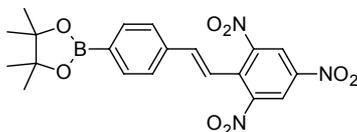


Orangefarbene Kristalle. **Smp.** (EtOAc/PE): 185 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 12H, CH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 6.90 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H), 7.27 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 7.49 (d, 3J = 16.1 Hz, 1H), 7.65 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H), 7.84 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H), 7.93 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H), 8.37 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H), 8.77 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 56.0 (CH_3), 83.8 (C), 110.9 (CH), 118.5 (CH), 120.8 (CH), 126.9 (CH), 127.7 (C), 128.4 (CH), 131.6 (CH), 136.9 (CH), 138.0 (CH), 139.2 (C), 145.7 (C), 147.1 (C), 165.5 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3091, 2978, 2932, 1591, 1535, 1341, 1268, 1143, 1070, 824, 738. **EA** $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{B}_1\text{N}_2\text{O}_7$ (426.21): ber. C, 59.17; H, 5.44; N, 6.57; gef. C, 59.38; H, 5.51; N, 6.56. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (405 nm) = 22300 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-2,4,6-Trinitro-4'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)stilben (46)

In 2 mL wasserfreiem Toluol werden 0.400 g (1.72 mmol) **1** und 0.388 g (1.71 mmol) TNT auf 80 °C erhitzt. Nach Zugabe von 10 μL Piperidin wird die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss gehalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt. Der gebildete gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach

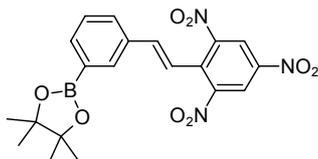
Umkristallisieren (*n*-Hexan/EtOAc, 8:5) und Trocknen im Vakuum werden 0.596 g (1.35 mmol, 79%) von **46** erhalten. Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Ethylacetat wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **46** erhalten



Gelbe Nadeln. **Smp.** (*n*-Hexan/EtOAc): 181 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, CH₃), 6.76 (d, ³J = 16.5 Hz, 1H), 7.39 (d, ³J = 16.5 Hz, 1H), 7.47 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 2H), 8.87 (s, 2H). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (CH₃), 84.0 (C), 117.2 (CH), 122.2 (CH), 126.6 (CH), 133.7 (C), 135.3 (CH), 137.2 (C), 138.8 (CH), 145.9 (C), 150.2 (C). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 29.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3105, 3078, 2983, 2938, 1605, 1543, 1358, 976. **EA** C₂₀H₂₀BN₃O₈ (441.18): ber. C, 54.45; H, 4.57; N, 9.52; gef. C, 54.45; H, 4.52; N, 9.58. **UV/vis**: ε_{DCM} (366 nm) = 11200 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(*E*)-2,4,6-Trinitro-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-stilben (**47**)

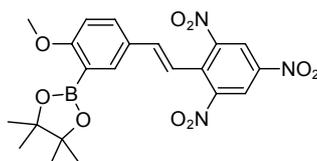
In 5 mL wasserfreiem Toluol werden 0.400 g (1.72 mmol) **2** und 0.391 g (1.72 mmol) TNT auf 120 °C erhitzt. Nach Zugabe von 170 μL Piperidin wird die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss gehalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der gebildete Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand wird aus EtOAc umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.261 g (0.59 mmol, 34%) von **47** erhalten.



Gelbe Kristalle. **Smp.** (EtOAc): 179 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, CH₃), 6.78 (d, ³J = 16.6 Hz, 1H), 7.36 (d, ³J = 16.6 Hz, 1H), 7.41 (dd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.4 Hz, 1H), 7.59 (d, ³J = 7.6 Hz, 1H), 7.82 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H), 7.88 (m, 1H), 8.85 (s, 2H). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (CH₃), 84.1 (C), 116.2 (CH), 122.1 (CH), 128.4 (CH), 129.9 (CH), 133.8 (C), 134.0 (CH), 134.1 (C), 136.5 (CH), 139.1 (CH), 145.8 (C), 150.2 (C). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.3 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3088, 2985, 2937, 1594, 1537, 1360, 1341, 1146, 854, 702. **EA** C₂₀H₂₀BN₃O₈ (441.18): ber. C, 54.44; H, 4.57; N, 9.52; gef. C, 54.69; H, 4.61; N, 9.58. **UV/vis**: ε_{DCM} (368 nm) = 10100 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-2,4,6-Trinitro-4'-methoxy-3'-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-stilben (48)

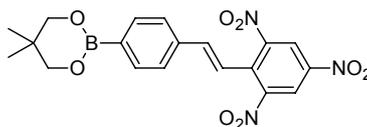
In 2 mL wasserfreiem Toluol werden 0.225 g (0.86 mmol) **3** und 0.195 g (0.86 mmol) TNT auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 85 µL Piperidin wird die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird an Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, das gebildete Rohprodukt wird aus EtOAc umkristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.162 g (0.34 mmol, 40%) von **48** erhalten. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **48** in Benzen wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Orangerote Kristalle. **Smp.** (EtOAc): 234–235 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.37 (s, 12H, CH_3), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 6.76 (d, 3J = 16.6 Hz, 1H), 6.88 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H), 7.19 (d, 3J = 16.6 Hz, 1H), 7.55 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H), 7.75 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H), 8.80 (s, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 56.0 (CH_3), 83.8 (C), 110.8 (CH), 113.3 (CH), 122.1 (CH), 127.0 (C), 131.8 (CH), 133.9 (C), 136.7 (CH), 139.6 (CH), 145.3 (C), 150.0 (C), 165.8 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 30.7 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3096, 2979, 2946, 1591, 1538, 1352, 1254, 1144, 1072, 1028, 967, 855, 818. **EA** $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{BN}_3\text{O}_9$ (471.21): ber. C, 53.52; H, 4.71; N, 8.92; gef. C, 53.91; H, 4.68; N, 8.82. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (419 nm) = 11750 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-2,4,6-Trinitro-4'-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)-stilben (49)

In 3 mL wasserfreiem Toluol werden 0.376 g (1.72 mmol) **5** und 0.388 g (1.71 mmol) TNT auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe von 10 µL Piperidin wird die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gebildete Feststoff mit kaltem Toluol gewaschen. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan/EtOAc (1:1) und Trocknen im Vakuum werden 0.398 g (0.93 mmol, 55%) von **49** erhalten. Durch langsames Verdampfen einer Lösung von **49** in CDCl_3 wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



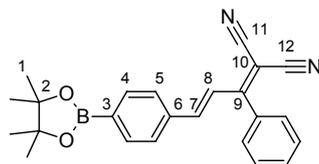
Gelbe Kristalle. **Smp.** (*n*-Hexan/EtOAc): 200–201 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.03 (s, 6H, CH_3), 3.78 (s, 4H, CH_2), 6.77 (d, 3J = 16.7 Hz, 1H), 7.37 (d, 3J = 16.7 Hz, 1H), 7.45 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 7.81 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H), 8.84 (s, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz,

CDCl₃): δ = 21.9 (CH₃), 31.9 (C), 72.3 (CH₂), 116.7 (CH), 122.2 (CH), 126.6 (CH), 133.8 (C), 134.4 (CH), 136.6 (C), 139.2 (CH), 145.8 (C), 150.2(C). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 28.5 (br). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3106, 3094, 2972, 2906, 1601, 1540, 1341, 1315, 1132, 956, 816, 728, 639. EA C₁₉H₁₈BN₃O₈ (427.16): ber. C, 53.42; H, 4.25; N, 9.84; gef. C, 53.39; H, 4.42; N 9.92. UV/vis: ϵ_{DCM} (371 nm) = 11100 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

5.4.6 Borfunktionalisierte Chromophore mit CPB- und BCPB-Akzeptor

(E)-1,1-dicyano-2-phenyl-4-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl)-butadien (50)

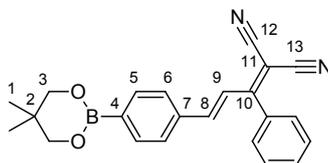
Es werden 0.417 g (1.72 mmol) **1** und 0.289 g (1.72 mmol) CPB in 5 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 10 μ L Piperidin wird für 6h auf 120 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus EtOAc umkristallisiert. Es werden 0.373 g (0.96 mmol, 57%) von **50** erhalten.



Gelber Feststoff. Smp. (EtOAc): 193 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, H-1), 6.89 (d, ³J = 15.6 Hz, 1H, H-7 o. H-8), 7.35–7.42 (m, 2H, o-Ph), 7.51 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, H-4 o. H-5), 7.52–7.61 (m, 3H, m,p-Ph), 7.65 (d, ³J = 15.6 Hz, 1H, H-8 o. H-7), 7.83 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, H-5 o. H-4). ¹³C{¹H}-NMR (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (C-1), 82.8 (C-10), 84.1 (C-2), 112.7 (CN), 113.2 (CN), 125.2 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH-Ph), 129.0 (CH-Ph), 131.1 (CH-Ph), 132.9 (C), 135.4 (CH), 136.5 (C), 149.1 (CH), 171.1 (C-9). ¹¹B{¹H}-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (br). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065, 2975, 2219, 1609, 1397, 1358, 1142, 1088, 961. EA C₂₄H₂₃BN₂O₂ (382.25): ber. C, 75.41; H, 6.07; N, 7.33; gef. C, 75.20; H, 6.23; N 7.20. UV/vis: ϵ_{DCM} (364 nm) = 37500 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-1,1-dicyano-2-phenyl-4-(4-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)phenyl)butadien (51)

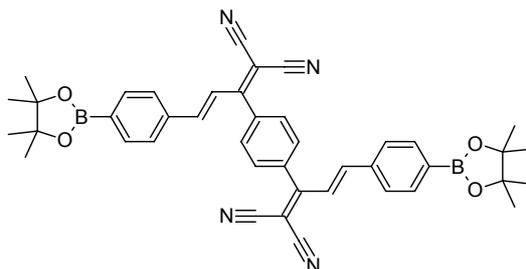
Es werden 0.375 g (1.72 mmol) **4** und 0.289 g (1.72 mmol) CPB in 5 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 10 μ L Piperidin wird für 5h auf 120 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird aus EtOAc umkristallisiert. Es werden 0.344 g (0.93 mmol, 54%) von **51** erhalten.



Gelber Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 142 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.03 (s, 6H, H-1), 3.78 (s, 4H, H-3), 6.89 (d, 3J = 15.6 Hz, 1H, H-8 o. H-9), 7.35–7.42 (m, 2H, *o*-Ph), 7.49 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H-5 o. H-6), 7.52–7.61 (m, 3H, *m,p*-Ph), 7.64 (d, 3J = 15.6 Hz, 1H, H-9 o. H-8), 7.82 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H-6 o. H-5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.9 (C-1), 31.9 (C-2), 72.4 (C-3), 82.5 (C-11), 112.8 (CN), 113.3 (CN), 124.8 (CH), 127.8 (CH), 128.8 (CH-Ph), 129.0 (CH-Ph), 131.1 (CH-Ph), 133.0 (C), 134.5 (CH), 136.0 (C), 149.4 (CH), 171.2 (C-10). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 27.8 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2225, 1609, 1340, 1311, 1131, 959. **EA** $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_2$ (368.22): ber. C, 75.02; H, 5.75; N, 7.61; gef. C, 75.30; H, 5.86; N 7.74. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (367 nm) = 34600 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(*E,E*)-1,4-Bis(1,1-dicyano-4-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)butadien-2-yl)benzen (52)

Es werden 0.600 g (2.58 mmol) **1** und 0.223 g (0.86 mmol) BCPB in 5 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 10 μL Piperidin wird 2h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Feststoff abgesaugt und mit 5 mL Toluol gewaschen. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) werden 0.328 g (0.48 mmol, 55%) von **52** erhalten.

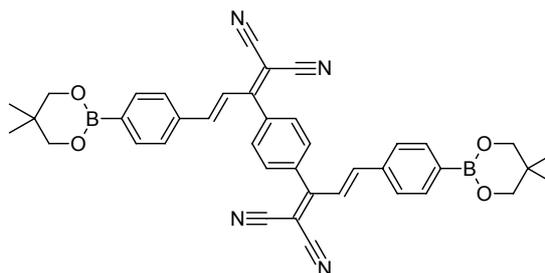


Gelber Feststoff. **Smp.** (DCM): 350 °C, Zers. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.36 (s, 24H, CH_3), 6.90 (d, 3J = 15.6 Hz, 2H), 7.54 (d, 3J = 8.1 Hz, 4H), 7.59 (s, 4H), 7.68 (d, 3J = 15.6 Hz, 2H), 7.84 (d, 3J = 8.1 Hz, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 83.4 (C), 84.2 (C), 112.2 (CN), 113.0 (CN), 124.5 (CH), 128.1 (CH), 129.6 (CH), 135.5 (CH), 135.7 (C), 136.1 (C), 149.7 (CH), 169.6 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 33.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = , 2977, 2931, 2225, 1609, 1544, 1497, 1362, 1142, 1090, 958. **EA** $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (686.38): ber. C, 73.49; H, 5.87; N, 8.16; gef. C, 73.59; H, 5.88; N 8.33. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (365 nm) = 71300 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(*E,E*)-1,4-Bis(1,1-dicyano-4-(4-(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)phenyl)butadien-2-yl)benzen (53)

Es werden 0.564 g (2.58 mmol) **4** und 0.223 g (0.86 mmol) BCPB in 5 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 10 μL Piperidin wird 2h bei 120 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Feststoff abgesaugt und mit 5 mL Toluol gewaschen. Nach Säulenchromatographie

an Kieselgel (Eluent: DCM) werden 0.398 g von **53**·0.5 DCM (entspricht 0.373 g, 0.57 mmol, 66% an **53**) erhalten.



Hellgelber Feststoff. **Smp.** (DCM): 324–325 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (s, 12H, CH₃), 3.78 (s, 8H, CH₂), 6.90 (d, ³J = 15.6 Hz, 2H), 7.53 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H), 7.58 (s, 4H), 7.67 (d, ³J = 15.6 Hz, 2H), 7.84 (d, ³J = 8.2 Hz, 4H). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.9 (CH₃), 31.9 (C), 72.4 (CH₂), 83.1 (C), 112.3 (CN), 113.1 (CN), 124.2 (CH), 128.1 (CH), 129.6 (CH), 134.6 (CH), 135.6 (C), 135.7 (C), 150.1 (CH), 169.7 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 27.8 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2897, 2225, 1545, 1422, 1378, 1340, 1307, 1216, 1131, 1017, 959. **EA** **53**·0.5 DCM, C_{40.5}H₃₇B₂N₄O₄Cl (700.79): ber. C, 69.41; H, 5.32; N, 7.99; gef. C, 68.89; H, 5.35; N 8.19.

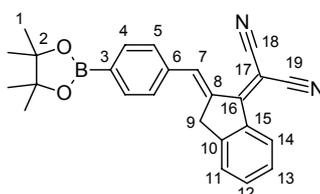
5.4.7 Borfunktionalisierte Chromophore mit DCI-Akzeptor

Allgemeine Synthesevorschrift:

Es werden äquimolare Mengen des entsprechend substituierten aromatischen Aldehydes und der C–H-aciden Komponente DCI in wasserfreiem Toluol bei 120 °C gelöst. Nach Zugabe katalytischer Mengen an Piperidin wird für 5 h unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt, wenn nicht anders angegeben, durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) und nachfolgender Umkristallisation aus EtOAc.

(*E*)-1-(Dicyanomethylen)-2-([4-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]-methyl)indan (**54**)

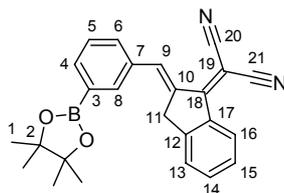
Es werden 0.400 g (1.72 mmol) **1** und 0.311 g (1.72 mmol) DCI, 5 mL Toluol sowie 10 µL Piperidin eingesetzt. Es werden 0.372 g (0.94 mmol, 55%) von **54** erhalten. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **54** in Benzen wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Gelber Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 190–191 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 12H, H-1), 4.03 (bs, 2H, H-9), 7.45 (m, 1H, H-13), 7.50 (m, 1H, C-11), 7.57 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, H-4 o. H-5), 7.59 (m, 1H, H-12), 7.90 (d, ³J = 8.2 Hz, 2H, H-5 o. H-4), 8.31 (m, 1H, H-7), 8.58 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, H-14). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.9 (H-1), 37.2 (C-9), 69.8 (C-17), 84.1 (C-2), 114.8 (CN), 115.1 (CN), 125.3 (C-11), 126.0 (C-14), 128.2 (C-13), 129.7 (CH), 134.5 (C-12), 135.2 (CH), 136.4 (C), 137.0 (C-7), 137.4 (C), 137.5 (C), 147.3 (C), 166.9 (C-16). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.7 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2999, 2982, 2931, 2214, 2204, 1614, 1601, 1512, 1360, 1274, 1148, 1093, 1015, 859, 774, 650. **EA** C₂₅H₂₃BN₂O₂ (394.26): ber. C, 75.96; H, 6.12; N, 7.09; gef. C, 75.68; H, 5.94; N 7.01. **UV/vis**: ε_{DCM} (391 nm) = 22100 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-1-(Dicyanomethylen)-2-([3-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]-methylene)indan (55)

Es werden 0.400 g **2** und 0.311 g (1.72 mmol) DCI, 5 mL Toluol sowie 10 µL Piperidin eingesetzt. Es werden 0.497 g (1.26 mmol, 73%) von **55** erhalten.

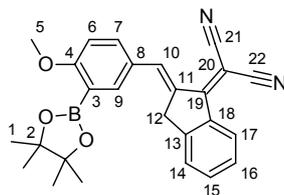


Gelber Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 180 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 12H, H-1), 4.04 (bs, 2H, H-11), 7.41–7.54 (m, 3H, H-13, H-15, H-5), 7.59 (m, 1H, H-14), 7.69 (dpt, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, H-4 o. H-6), 7.86 (dpt, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, 1H, H-6 o. H-4), 8.00 (bs, 1H, H-8), 8.32 (bs, 1H, H-9), 8.58 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, H-16). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.9 (C-1), 37.1 Hz (C-11), 69.4 (C-19), 84.2 (C-2), 114.9 (CN), 115.1 (CN), 125.3 (C-13), 126.0 (C-16), 128.1 (CH), 128.3 (CH), 132.7 (CH), 134.3 (C-14), 134.5 (C), 136.4 (C), 136.5 (CH), 136.6 (C), 137.3 (CH), 137.4 (CH), 147.4 (C), 167.1 (C-18). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 31.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2995, 2976, 2940, 2217, 2209, 1735, 1618, 1600, 1529, 1419, 1357, 1213, 1145, 965, 850, 778, 734, 702. **EA** C₂₅H₂₃BN₂O₂ (394.26): ber. C, 76.16; H, 5.88; N, 7.11; gef. C, 76.15; H, 5.95; N, 7.16. **UV/vis**: ε_{DCM} (392 nm) = 19800 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-1-(Dicyanomethylen)-2-([3-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}-4-methoxyphenyl]methylene)indan (56)

Es werden 0.451 g (1.72 mmol) **3** und 0.311 g (1.72 mmol) DCI, 5 mL Toluol sowie 20 µL Piperidin eingesetzt. Es werden 0.375 g (0.88 mmol, 51%) von **56** erhalten. Durch

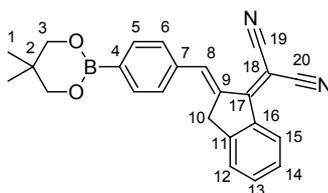
Umkristallisieren von **56** aus EtOAc wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Rote Kristalle. **Smp.** (EtOAc): 212–214 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 12H, H-1), 3.91 (s, 3H, H-5), 4.01 (bs, 2H, H-12), 6.96 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H-6), 7.44 (m, 1H, H-16), 7.51 (m, 1H, H-14), 7.58 (m, 1H, H-15), 7.70 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H, H-7), 7.92 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H, H-9), 8.30 (m, 1H, H-10), 8.59 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H-17). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (C-1), 37.2 (C-12), 56.0 (C-5), 67.8 (C-20), 83.9 (C-2), 110.8 (C-6), 115.3 (CN), 115.6 (CN), 125.3 (C-14), 125.9 (C-17), 127.3 (C-8), 128.0 (C-16), 134.0 (C-15), 134.1 (C), 135.0 (C-7), 136.7 (C), 137.4 (C-10), 140.4 (C-9), 147.3 (C), 165.8 (C-4), 167.2 (C-19). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.1 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3081, 2977, 2935, 2844, 2213, 2203, 1592, 1518, 1412, 1352, 1146, 1070, 1025, 969, 856, 723. **EA** $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BN}_2\text{O}_3$ (424.28): ber. C, 73.60; H, 5.94; N, 6.60; gef. C, 73.57; H, 5.93; N, 6.68. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (433 nm) = 23400 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-1-(Dicyanomethylen)-2-([4-{5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl}phenyl]-methylene)indan (57)

Es werden 0.376 g (1.72 mmol) **4** und 0.311 g (1.72 mmol) DCI, 5 mL Toluol sowie 10 μL Piperidin eingesetzt. Es werden 0.386 g (1.02 mmol, 59%) von **57** erhalten.

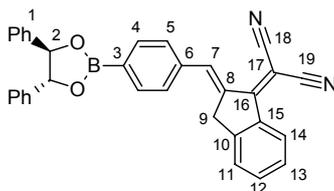


Gelber fasriger Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 198 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (s, 6H, H-1), 3.79 (s, 4H, H-3), 4.02 (bs, 2H, H-10), 7.44 (m, 1H, H-14), 7.49 (m, 1H, H-12), 7.55 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H-5 o. H-6), 7.59 (m, 1H, H-13), 7.89 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, H-6 o. H-5), 8.31 (m, 1H, H-8), 8.58 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H-15). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.9 (C-1), 31.9 (C-2), 37.2 (C-10), 69.5 (C-18), 72.4 (C-3), 114.9 (CN), 115.1 (CN), 125.3 (C-12), 126.0 (C-15), 128.2 (C-14), 129.7 (CH), 134.3 (CH), 134.4 (CH), 136.4 (C), 136.9 (C), 137.0 (C), 137.3 (C-8), 147.3 (C), 167.0 (C-17). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (80 MHz, CDCl_3): δ = 27.8 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2929, 2218, 2207, 1619, 1604, 1526, 1475, 1337, 1306, 1251,

1129, 1016, 901, 778, 708. **EA** C₂₄H₂₁BN₂O₂ (380.23): ber. C, 75.81; H, 6.07; N, 7.33; gef. C, 75.75; H, 5.90; N, 7.30. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (395 nm) = 22800 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

1-(Dicyanomethylen)-2-([4-{4*R*,5*R*-4,5-diphenyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]methylene)indan (58)

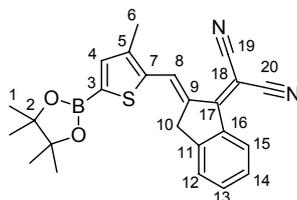
Es werden 0.280 g (0.85 mmol) **6** und 0.154 g (0.85 mmol) DCI, 8 mL Toluol sowie 20 μ L Piperidin eingesetzt. Es werden 0.274 g (0.56 mmol, 61%) von **58** erhalten.



Gelber Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 206–207 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.07 (bs, 2H, H-9), 5.38 (s, 2H, H-2), 7.34–7.48 (m, 10H, H-1), 7.47 (m, 1H, H-13), 7.52 (m, 1H, H-11), 7.60 (m, 1H, H-12), 7.66 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, H-4 o. H-5), 8.09 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 2H, H-5 o. H-4), 8.36 (m, 1H, H-7), 8.61 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H, H-14). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 37.2 (C-9), 70.0 (C-17), 87.1 (C-2), 114.7 (CN), 115.1 (CN), 125.4 (CH), 125.9 (CH), 126.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 134.5 (CH), 135.7 (CH), 136.4 (C), 136.8 (CH), 137.8 (C), 138.1 (C), 140.0 (C), 147.2 (C), 166.9 (C-16). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 32.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3034, 2904, 2213, 2202, 1617, 1520, 1354, 1217, 1094, 1015, 975. **EA** C₃₃H₂₃BN₂O₂ (490.34): ber. C, 80.83; H, 4.73; N, 5.71; gef. C, 80.07; H, 4.70; N, 5.73. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (388 nm) = 21600 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(*E*)-1-(Dicyanomethylen)-2-([5-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}-3-methylthiophen-2-yl]methylene)indan (59)

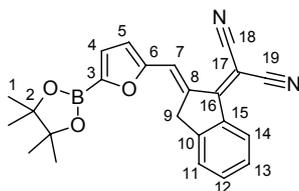
Es werden 0.400 g (1.59 mmol) **8** und 0.286 g (1.59 mmol) DCI, 5 mL Toluol sowie 20 μ L Piperidin eingesetzt. Zur Chromatographie wird möglichst wenig Kieselgel eingesetzt. Es werden 0.400 g (0.97 mmol, 61%) von **59** erhalten. Durch Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **59** in DCM/EtOAc wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Rote Nadeln. **Smp.** (EtOAc): 258–261 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 12H, H-1), 2.46 (s, 3H, H-6), 4.02 (bs, 2H, H-10), 7.44 (m, 1H, CH, H-14), 7.49–7.53 (m, 2H, H-12, H-4), 7.59 (m, 1H, H-13), 8.59 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H, H-15), 8.83 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.6 (C-6), 24.8 (C-1), 37.6 (C-10), 67.4 (C-18), 84.7 (C-2), 115.2 (CN), 116.1 (CN), 125.3 (C-12), 125.9 (C-15), 128.1 (CH), 128.2 (CH), 133.7 (C), 134.2 (C-13), 137.3 (C), 139.9 (C), 140.4 (C-8), 145.7 (C), 146.5 (C), 165.6 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 29.7 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3076, 2977, 2931, 2212, 2199, 1741, 1595, 1513, 1388, 1337, 1141, 1105, 962, 852, 776, 725, 662. **EA** C₂₄H₂₃BN₂O₂S (414.31): ber. C, 69.57; H, 5.60; N, 6.76; S, 7.74; gef. C, 69.43; H, 5.53; N, 6.84; S, 7.83. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (450 nm) = 29900 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(*E*)-1-(Dicyanomethylen)-2-([5-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}-furan-2-yl]-methylene)indan (**60**)

Es werden 0.382 g (1.72 mmol) **10** und 0.310 g (1.72 mmol) DCI, 5 mL Toluol sowie 20 μ L Piperidin eingesetzt. Zur Chromatographie wird möglichst wenig Kieselgel eingesetzt. Es werden 0.270 g (0.70 mmol, 49%) von **60** erhalten.



Gelber Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 225–227 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (s, 12H, H-1), 4.14 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, H-9), 6.87 (d, ³*J* = 3.5 Hz, 1H, H-4 o. H-5), 7.19 (d, ³*J* = 3.5 Hz, 1H, H-5 o. H-4), 7.43 (m, 1H, H-13), 7.53–7.64 (m, 2H, H-11, H-12), 8.27 (t, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, H-7), 8.59 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 1H, H-14). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.8 (C-1), 37.5 (C-9), 68.5 (C-17), 84.7 (C-2), 115.1 (CN), 115.3 (CN), 118.4 (CH), 123.0 (CH), 125.4 (C-11), 125.7 (CH), 125.9 (CH), 128.0 (C-13), 134.3 (C-12), 135.2 (C), 137.0 (C), 147.1 (C), 155.5 (C), 165.4 (C-16). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 27.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3132, 3077, 2995, 2980, 2932, 2214, 2203, 1616, 1525, 1348, 1326, 1139, 1016, 850, 725. **EA** C₂₃H₂₁BN₂O₃ (384.22): ber. C, 71.89; H, 5.51; N, 7.29; gef. C, 72.03; H, 5.65; N, 7.39. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (439 nm) = 28300 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

5.4.8 Borfunktionalisierte Chromophore mit TCF-Akzeptor

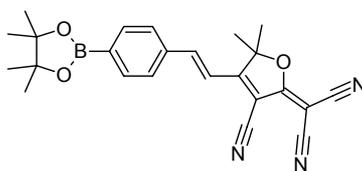
Allgemeine Synthesevorschrift:

Es werden äquimolare Mengen des entsprechend substituierten aromatischen Aldehydes und der C–H-aciden Komponente TCF in einer wasserfreien Mischung aus Toluol und THF bei 100 °C gelöst. Nach Zugabe katalytischer Mengen an Piperidin wird für 3–5 h unter

Rückfluss gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt, wenn nicht anders angegeben, durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) und nachfolgender Umkristallisation aus EtOAc.

(E)-4-(2-[4-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (61)

Es werden 0.400 g (1.72 mmol) **1** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 10 mL Toluol und 3 mL THF, sowie 20 μ L Piperidin bei 3 h Reaktionsdauer eingesetzt. Es werden 0.369 g (0.89 mmol, 52%) von **61** erhalten. Durch Diffusion von PE in eine Lösung von **61** in Benzen wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



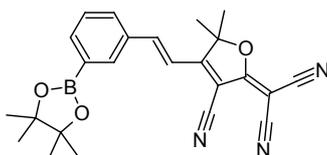
Gelboranger Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 279–280 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.37 (s, 12H, CH_3), 1.81 (s, 6H, CH_3), 7.10 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H, CH), 7.62 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, CH), 7.65 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H, CH), 7.90 (d, 3J = 8.2 Hz, 2H, CH). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 26.4 (CH_3), 58.1 (C), 84.3 (C), 97.8 (C), 100.5 (C), 110.0 (C), 110.7 (C), 111.5 (C), 115.6 (CH), 128.0 (CH), 135.6 (CH), 135.9 (C), 147.2 (CH), 173.7 (C), 175.1 (C). **$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2989, 2939, 2224, 2215, 1574, 1547, 1358, 1333, 1143, 1091, 973, 857, 821, 660. **EA** $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{O}_3$ (413.26): ber. C, 69.75; H, 5.85; N, 10.17; gef. C, 69.47; H, 6.01; N 10.20. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (413 nm) = 38600 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Spektroskopische Daten für cis-Isomer cis-61

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.35 (s, 12H, CH_3), 1.75 (s, 6H, CH_3), 6.08 (d, 3J = 12.3 Hz, 1H, CH), 7.23 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH), 7.33 (d, 3J = 12.3 Hz, 1H, CH), 7.84 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH).

(E)-4-(2-[3-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (62)

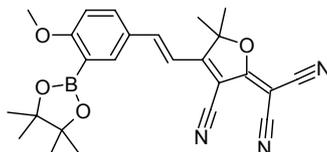
Es werden 0.400 g (1.72 mmol) **2** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 5 mL Toluol und 3 mL THF, sowie 20 μ L Piperidin bei 5 h Reaktionsdauer eingesetzt. Es werden 0.398 g (0.96 mmol, 56%) von **62** erhalten.



Orangefarbener Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 258–259 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.37 (s, 12H, CH_3), 1.80 (s, 6H, CH_3), 7.07 (d, 3J = 16.6 Hz, 1H, CH), 7.49 (dd, 3J = 7.9 Hz, 3J = 7.3 Hz, 1H, CH), 7.68 (d, 3J = 16.6 Hz, 1H, CH), 7.76 (dpt, 3J = 7.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1H, CH), 7.94 (dpt, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, CH), 8.01 (bs, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 26.4 (CH_3), 57.9 (C), 84.4 (C), 97.8 (C), 100.1 (C), 110.1 (C), 110.8 (C), 111.5 (C), 114.8 (CH), 128.9 (CH), 131.0 (CH), 133.1 (C), 135.9 (CH), 139.0 (CH), 147.6 (CH), 173.9 (C), 175.2 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.4 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2988, 2939, 2232, 1582, 1538, 1361, 1143, 1110, 967, 849, 697. **EA** $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{O}_3$ (413.26): ber. C, 69.75; H, 5.85; N, 10.17; gef. C, 69.78; H, 5.74; N, 10.14. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (411 nm) = 35400 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-4-(2-[4-Methoxy-3-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (63)

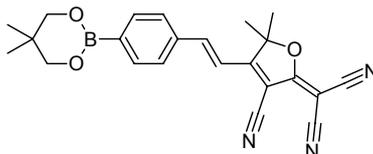
Es werden 0.452 g (1.72 mmol) **3** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 5 mL Toluol und 3 mL THF, sowie 20 μL Piperidin bei 3 h Reaktionsdauer eingesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) wird **63** durch Übersichten einer konzentrierten DCM-Lösung mit PE ausgefällt. Es werden 0.465 g (1.05 mmol, 61%) von **63** erhalten.



Orangeroter Feststoff. **Smp.** (DCM/PE): 294 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 12H, CH_3), 1.79 (s, 6H, CH_3), 3.93 (s, 3H, CH_3), 6.92 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H, CH), 6.96 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, CH), 7.62 (d, 3J = 16.4 Hz, 1H, CH), 7.77 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 2.4 Hz, 1H, CH), 7.89 (d, 4J = 2.4 Hz, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 24.8 (CH_3), 26.6 (CH_3), 56.2 (CH_3), 56.8 (C), 84.1 (C), 97.5 (C), 98.1 (C), 110.5 (C), 111.1 (C), 111.3 (CH), 111.9 (C), 112.3 (CH), 126.0 (C), 133.5 (CH), 139.2 (CH), 147.5 (CH), 168.1 (C), 174.4 (C), 175.6 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 31.5 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2988, 2938, 2836, 2232, 2219, 1576, 1533, 1355, 1274, 1216, 1147, 1070, 859, 830. **EA** $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BN}_3\text{O}_4$ (443.29): ber. C, 67.73; H, 5.91; N, 9.48; gef. C, 67.61; H, 5.98; N 9.56. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (445 nm) = 44000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-4-(2-[4-{5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylene)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (64)

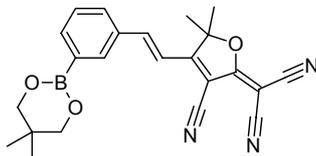
Es werden 0.376 g (1.72 mmol) **4** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 5 mL Toluol und 3 mL THF, sowie 20 μ L Piperidin bei 4 h Reaktionsdauer eingesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) wird die Lösung im Vakuum eingeeengt, der gebildete Feststoff wird mit EtOAc und THF gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 0.508 g (1.27 mmol, 74%) von **64** erhalten.



Orangefarbener Feststoff. **Smp.** (DCM): 325 °C Zers. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (s, 6H, CH_3), 1.81 (s, 6H, CH_3), 3.80 (s, 4H, CH_2), 7.09 (d, 3J = 16.5 Hz, 1H), 7.61 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH), 7.65 (d, 3J = 16.5 Hz, 1H, CH), 7.89 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.9 (CH_3), 26.5 (CH_3), 31.9 (C), 58.2 (C), 72.4 (CH_2), 97.7 (C), 100.4 (C), 110.1 (CN), 110.7 (CN), 111.5 (CN), 115.2 (CH), 128.0 (CH), 134.8 (CH), 135.3 (C), 147.5 (CH), 173.7 (C), 175.1 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (80 MHz, CDCl_3): δ = 27.1 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2886, 2232, 2215, 1582, 1379, 1307, 1130, 823, 655. **EA** $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{BN}_3\text{O}_3$ (399.23): ber. C, 69.19; H, 5.55; N, 10.53; gef. C, 69.17; H, 5.65; N, 10.50. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (415 nm) = 38500 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-3-(2-[4-{5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylene)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (65)

Es werden 0.376 g (1.72 mmol) **5** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 5 mL Toluol und 3 mL THF, sowie 20 μ L Piperidin bei 3 h Reaktionsdauer eingesetzt. Nach Umkristallisation aus Toluol werden 0.400 g (1.00 mmol, 58%) von **65** erhalten.

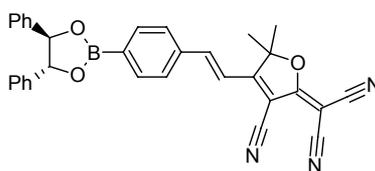


Orangefarbener Feststoff. **Smp.** (Toluol): 244–245 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.04 (s, 6H, CH_3), 1.80 (s, 6H, CH_3), 3.80 (s, 4H, CH_2), 7.08 (d, 3J = 16.6 Hz, 1H), 7.47 (pt, 3J = 7.6 Hz, 1H, CH), 7.67 (d, 3J = 16.6 Hz, 1H, CH), 7.71 (dpt, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, CH), 7.94 (dpt, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, CH), 8.04 (bs, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (62.5 MHz, CDCl_3): δ = 21.8 (CH_3), 26.5 (CH_3), 31.9 (C), 57.8 (C), 72.4 (CH_2), 97.7 (C), 99.9 (C), 110.1 (CN), 110.8 (CN), 111.6 (CN), 114.6 (CH), 128.8 (CH), 130.9 (CH), 132.9 (C), 134.9 (CH), 138.4 (CH), 148.0 (CH), 174.0 (C), 175.3 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -**NMR** (80 MHz, CDCl_3): δ =

26.7 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2969, 2940, 2894, 2876, 2232, 1578, 1317, 1122, 972, 698. **EA** C₂₃H₂₂BN₃O₃ (399.23): ber. C, 69.19; H, 5.55; N, 10.53; gef. C, 69.20; H, 5.51; N, 10.57. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (412 nm) = 36000 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-4-(2-[4-{4*R*,5*R*-4,5-diphenyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (66)

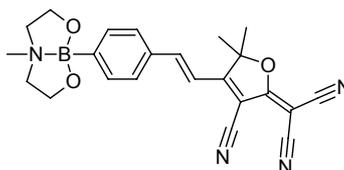
Es werden 0.259 g (0.79 mmol) **6** und 0.157 g (0.79 mmol) TCF, gelöst in 4 mL Toluol und 2 mL THF, sowie 20 μ L Piperidin bei 3 h Reaktionsdauer eingesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (Eluent: DCM) wird in DCM aufgenommen und durch Übersichten mit PE gefällt. Es werden 0.171 g (0.33 mmol, 42%) von **66** erhalten.



Gelborangefarbener Feststoff. **Smp.** (DCM, PE): 286–287 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.83 (s, 6H, CH₃), 5.39 (s, 2H, CH), 7.14 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H, CH), 7.32–7.50 (m, 10H, Ph), 7.70 (d, ³J = 16.4 Hz, 1H, CH), 7.71 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH), 8.08 (d, ³J = 7.9 Hz, 2H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 26.4 (CH₃), 58.3 (C), 87.2 (CH), 97.9 (C), 100.8 (C), 110.0 (C), 110.7 (C), 111.5 (C), 116.0 (CH), 125.9 (CH), 128.3 (CH), 128.6 (CH), 128.9 (CH), 136.1 (CH), 136.5 (C), 139.8 (C), 146.9 (CH), 173.5 (C), 175.1 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 32.0 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3032, 2938, 2228, 2218, 1579, 1545, 1355, 1217, 1091, 1017, 978. **EA** C₃₂H₂₄BN₃O₃ (509.34): ber. C, 75.45; H, 4.75; N, 8.25; gef. C, 74.67; H, 4.75; N, 8.28. **UV/vis**: ϵ_{DCM} (412 nm) = 37100 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

(E)-4-(2-[4-{6-methyl-1,3,6,2-dioxazaborocan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylene)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (67)

Es werden 0.400 g (1.72 mmol) **7** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 5 mL Toluol und 3 mL THF, sowie 20 μ L Piperidin bei 4 h Reaktionsdauer eingesetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der gebildete Feststoff abgesaugt und mit EtOAc gewaschen. Es werden 0.639 g (1.54 mmol, 90%) von **67** erhalten.

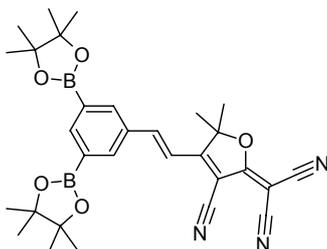


Orangefarbener Feststoff. **Smp.** (Toluol/THF): 286 °C Zers. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.80 (s, 6H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.04 (ddd, ²J = 11.4 Hz, ³J = 8.1 Hz, ³J = 6.5 Hz, 2H), 3.25 (ddd, ²J = 11.4 Hz, ³J = 5.2 Hz, ³J = 4.4 Hz, 2H), 4.10–4.30 (m, 4H), 7.07 (d, ³J = 16.4

Hz, 1H), 7.57 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H), 7.65 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1H), 7.77 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.80$ (s, 6H, CH₃), 2.21 (s, 3H, CH₃), 2.99 (m, 2H), 3.28 (m, 2H), 3.85–4.02 (m, 4H, CH₂), 7.19 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1H), 7.63 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, CH), 7.75 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, CH), 7.95 (d, $^3J = 16.4$ Hz, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 25.0$ (CH₃), 46.9 (CH₃), 54.0 (C), 59.9 (CH₂), 61.8 (CH₂), 98.4 (C), 99.3 (C), 110.9 (CN), 111.8 (CN), 112.6 (CN), 114.0 (CH), 127.9 (CH), 132.9 (C), 133.9 (CH), 148.4 (CH), 175.5 (C), 177.1 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 11.0$ (br). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2986, 2934, 2888, 2226, 2215, 1578, 1553, 1214, 1100, 948, 809$. EA C₂₃H₂₃BN₄O₃ (414.25): ber. C, 66.68; H, 5.60; N, 13.53; gef. C, 66.81; H, 5.57; N, 13.37. UV/vis: $\epsilon_{\text{DCM}}(421 \text{ nm}) = 39600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-4-(2-[3,5-Bis{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}phenyl]-vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (68)

Es werden 0.125 g (0.35 mmol) **11** und 0.070 g (0.35 mmol) TCF, gelöst in 1.0 mL Toluol und 0.6 mL THF, sowie 4 μL Piperidin bei 5 h Reaktionsdauer eingesetzt. Es werden 0.052 g (0.10 mmol, 28%) von **68** erhalten. Durch Diffusion von PE in eine Lösung von **68** in Benzen wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.

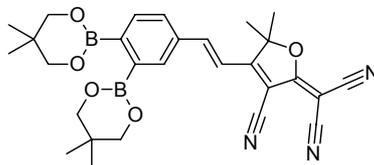


Orangebrauner Feststoff. Smp. (EtOAc): 323 °C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.37$ (s, 24H, CH₃), 1.80 (s, 6H, CH₃), 7.11 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1H, CH), 7.68 (d, $^3J = 16.5$ Hz, 1H, CH), 8.11 (d, $^4J = 0.8$ Hz, 2H, CH), 8.38 (d, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.8$ (CH₃), 26.5 (CH₃), 58.0 (C), 84.4 (C), 97.7 (C), 100.0 (C), 110.0 (C), 110.8 (C), 111.6 (C), 114.8 (CH), 132.4 (C), 137.9 (CH), 145.4 (CH), 147.8 (CH), 174.0 (C), 175.2 (C). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 31.6$ (br). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2976, 2937, 2233, 2218, 1581, 1544, 1340, 1323, 1143, 970, 847, 700$. EA C₃₀H₃₅B₂N₃O₅ (539.22): ber. C, 66.82; H, 6.54; N, 7.79; gef. C, 66.90; H, 6.38; N, 7.76. UV/vis: $\epsilon_{\text{DCM}}(411 \text{ nm}) = 36300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. UV/vis: $\epsilon_{\text{DCM}}(411 \text{ nm}) = 36300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(E)-4-(2-[3,4-Bis{5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl}phenyl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (69)

Es werden 0.249 g (0.75 mmol) **12** und 0.150 g (0.75 mmol) TCF, gelöst in 2.2 mL Toluol und 0.9 mL THF, sowie 9 μL Piperidin bei 3 h Reaktionsdauer eingesetzt. Das Rohprodukt

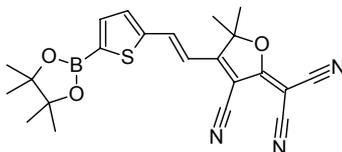
wird an silanisierendem Kieselgel chromatographiert (Eluent: DCM/EtOAc, 5:1). Nach Umkristallisieren aus EtOAc werden 0.065 g an **69**·0.5 EtOAc (entspricht 0.060 g, 0.12 mmol, 16% an **69**) erhalten. Durch Diffusion von PE in eine Lösung von **69** in Benzen wurden für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle erhalten.



Gelbbraunfarbener Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 228 °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (s, 6H, CH₃), 1.09 (s, 6H, CH₃), 1.79 (s, 6H, CH₃), 3.77 (s, 4H, CH₂), 3.79 (s, 4H, CH₂), 7.07 (d, ³J = 16.5 Hz, 1H), 7.61 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH), 7.63 (d, ³J = 16.5 Hz, 1H, CH), 7.69 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH), 7.83 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.90 (CH₃), 21.92 (CH₃), 26.5 (CH₃), 31.84 (C), 31.86 (C), 57.6 (C), 72.58 (CH₃), 72.59 (CH₃), 97.7 (C), 99.8 (C), 110.1 (CN), 110.9 (CN), 111.6 (CN), 114.7 (CH), 128.7 (CH), 133.2 (CH), 133.3 (CH), 133.4 (C), 148.2 (CH), 174.0 (C), 175.3 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 27.9 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2937, 2880, 2228, 2213, 1581, 1327, 1304, 1140, 710, 668. **EA** **69**·0.5 EtOAc, C₃₀H₃₅B₂N₃O₆ (555.21): ber. C, 64.89; H, 6.35; N, 7.57; gef. C, 64.00; H, 6.09; N, 7.81.

(E)-4-(2-[5-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}thien-2-yl]vinyl)-2-(dicyanomethylen)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (70)

Es werden 0.410 g (1.72 mmol) **9** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 5 mL Toluol und 2 mL THF, sowie 20 µL Piperidin bei 4 h Reaktionsdauer eingesetzt. Zur Chromatographie wird möglichst wenig Kieselgel eingesetzt. Es werden 0.605 g (1.44 mmol, 84%) von **68** erhalten. Eine analytisch saubere Probe wurde durch Umkristallisation aus EtOAc erhalten.

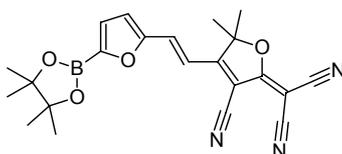


Rotbrauner Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 281, Zers. °C. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 12H, CH₃), 1.76 (s, 6H, CH₃), 6.80 (d, ³J = 16.1 Hz, 1H, CH), 7.51 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, CH), 7.62 (dd, ³J = 3.6 Hz, 1H, CH), 7.85 (d, ³J = 16.1 Hz, 1H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.7 (CH₃), 26.3 (CH₃), 57.7 (C), 84.9 (C), 97.5 (C), 99.1 (C), 110.2 (C), 110.8 (C), 111.6 (C), 114.6 (CH), 134.9 (CH), 138.3 (CH), 139.1 (CH), 145.4 (C), 173.0 (C), 175.3 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 28.4 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2981, 2934, 2229, 1577, 1507, 1362, 1339, 1140, 956, 851. **EA** C₂₂H₂₂BN₃O₃S (419.28): ber. C, 63.02; H, 5.29; N,

10.02; S, 7.65; gef. C, 63.26; H, 5.25; N 10.36; S 7.61. **UV/vis:** ϵ_{DCM} (442 nm) = 38900 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

***E*-4-(2-[5-{4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl}furan-2-yl]vinyl)-2-(dicyanomethyl)-3-cyano-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran (71)**

Es werden 0.382 g (1.72 mmol) **10** und 0.343 g (1.72 mmol) TCF, gelöst in 5 mL Toluol und 3 mL THF, sowie 20 μ L Piperidin bei 2 h Reaktionsdauer eingesetzt. Zur Chromatographie wird möglichst wenig Kieselgel eingesetzt. Es werden 0.397 g (0.98 mmol, 57%) von **71** erhalten.



Orangefarbener Feststoff. **Smp.** (EtOAc): 279 °C Zers. **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 12H, CH₃), 1.74 (s, 6H, CH₃), 6.92 (d, ³J = 16.3 Hz, 1H, CH), 6.98 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, CH), 7.18 (d, ³J = 3.6 Hz, 1H, CH), 7.59 (d, ³J = 16.3 Hz, 1H, CH). **¹³C{¹H}-NMR** (62.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.7 (CH₃), 26.2 (CH₃), 57.7 (C), 85.0 (C), 97.6 (C), 98.6 (C), 110.5 (C), 110.9 (C), 111.7 (C), 113.6 (CH), 119.8 (CH), 126.1 (CH), 132.1 (CH), 154.5 (C), 173.2 (C), 175.4 (C). **¹¹B{¹H}-NMR** (80 MHz, CDCl₃): δ = 27.6 (br). **IR** (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3121, 3055, 2983, 2941, 2232, 1585, 1346, 1317, 1142, 1024, 965, 854, 697. **EA** C₂₂H₂₂BN₃O₄ (403.22): ber. C, 65.53; H, 5.50; N, 10.42; gef. C, 65.67; H, 5.49; N, 10.46. **UV/vis:** ϵ_{DCM} (442 nm) = 42400 L·mol⁻¹·cm⁻¹.

6 Literaturverzeichnis

- [1] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483. b) F.-X. Felpin, T. Ayad, S. Mitra, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2679–2690. c) M. Tobisu, N. Chatani, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3617–3620.
- [2] H. Procopková, C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2312–2322.
- [3] S. Ley, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607.
- [4] *Boronic Acids*, D. G. Hall (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [5] a) E. M. Woerly, A. H. Cherney, E. K. Davis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6941–6943. b) E. Hofmann, P. M. Wrench, F. P. Sharples, R. G. Hiller, W. Welte, K. Diederichs, *Science*, **1996**, *272*, 1788–1791.
c) <http://en.wikipedia.org/wiki/Peridinin> (Stand: 22.06.2010).
- [6] a) D. S. Matteson, K. M. Sadhu, M. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 810–819. b) D. S. Matteson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1535–1551.
- [7] a) N. A. Petasis, I. A. Zavialov, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 445–446. b) T. Koolmeister, M. Södergren, M. Scobie, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5965–5968. c) A. S. Voisin, A. Bouillon, J.-C. Lancelot, A. Lesnard, H. Oulyadi, S. Rault, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2165–2169. d) D. Naskar, S. Neogi, A. Roy, A. B. Mandal, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6762–6764.
- [8] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, Band 1 und 2, Salle: Aarau, Frankfurt am Main; Sauerländer: Salzburg, 1988.
- [9] E. R. Burkhardt, K. Matos, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2617–2650.
- [10] a) A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F. Rong, R. F. Barth, I. M. Sodogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1515–1562. b) W. Yang, X. Gao, B. Wang, in *Boronic Acids*, D. G. Hall (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 481–512.
- [11] a) A. L. Kenward, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 38–42. b) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542. c) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547. d) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539.
- [12] C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.
- [13] S. Yu, S. Lindeman, C. D. Tran, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2576–2591.
- [14] a) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932. b) C. Goze, G. Ullrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 313–322. c) K. Umezawa, A. Matsui, Y. Nakamura, D. Citterio, K. Suzuki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1096–1106. d) I. J. Arroyo, R. Hu, G. Merino, B. Z. Tang, E. Pena-Cabrera, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5719–5722.

- [15] a) H. Reyes, B. M. Muñoz, N. Farfán, R. Santillan, S. Rojas-Lima, P. G. Lacroix, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2898–2903. b) B. J. Liddle, R. M. Silva, T. J. Morin, F. P. Macedo, R. Shukla, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5637–5646. c) Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6–8. d) A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, M. Arita, Y. Chujo, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8605–8607. e) C. Ikeda, T. Marujuma, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3349–3351. f) C. Baik, Z. M. Hudson, H. Amarne, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14549–14559. g) C. Ran, X. Xu, S. B. Raymond, B. J. Ferrara, K. Neal, B. J. Bacskai, Z. Medarova, A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15257–15261.
- [16] a) B. Domercq, C. Grasso, J.-L. Maldonado, M. Halik, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8647–8651. b) Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5227–5230. c) Y. Zhou, Y. Xiao, D. Li, M. Fu, X. Qian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1571–1574. d) H. Li, F. Jäkle, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3448–3453.
- [17] a) M. Lequan, R. Lequan, K. Chane-Ching, A. Callier, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1992**, *1*, 243–247. b) S. Yamaguch, T. Shirasaka, K. Tamao, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4129–4132. c) W. Jia, D. Song, S. Wang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 701–705. d) W. Jia, D. Bai, T. McCormick, Q. Liu, M. Motala, R. Wang, C. Seward, Y. Tao, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 994–1006. e) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75–93. f) W. Jia, M. J. Moran, Y. Yuan, Z. H. Lu, S. Wang, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3326–3333. g) M. Mazzeo, V. Vitale, F. Della Sala, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, R. Cingolani, G. Gigli, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 34–39. h) W. Jia, X. Feng, D. Bai, Z. Lu, S. Wang, G. Vamvounis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 164–170. i) R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2358–2370. j) A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4351–4354. k) L. Zou, A. Ren, J. Feng, Y. Liu, X. Ran, C. Sun, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12172–12178.
- [18] a) M. Lequan, R. M. Lequan, K. C. Ching, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 997–999. b) Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, L. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27–37. c) Z. Liu, Q. Fang, D. Wang, D. Cao, G. Xue, W. Yu, H. Lei, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5074–5084. d) Z. Liu, Q. Fang, D. Cao, D. Wang, G. Xu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2933–2936. e) D. Cao, Z. Liu, Q. Fang, G. Xu, G. Xue, G. Liu, W. Yu, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2201–2206. f) M. Charlot, L. Porrès, C. D. Entwistle, A. Beeby, T. B. Marder, M. Blanchard-Desce, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 600–606. g) Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jové, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. J. Taylor, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S. Poon, W. Wong, C. Jardin, S. Fathallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.*

- 2006, 12, 2758–2771. h) J. C. Collings, S. Poon, C. Le Droumaguet, M. Charlot, C. Katan, L.-O. Pålsson, A. Beeby, J. A. Mosely, H. M. Kaiser, D. Kaufmann, W. Wong, M. Blanchard-Desce, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 198–208.
- [19] a) C. J. Davis, P. T. Lewis, D. R. Billodeaux, F. R. Fronczek, J. O. Escobedo, R. M. Strongin, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2443–2445. b) M. Sánchez, H. Höpfl, M. Ochoa, N. Farfán, R. Santillan, S. Rojas-Lima, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 612–621. c) J. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1002–1006. d) N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Commun.* **2004**, 1156–1159. e) V. R. Pedireddi, N. S. Lekshmi, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1903–1906. f) B. F. Abrahams, D. J. Price, R. Robson, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 820–824. g) R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5296–5301. h) N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2192–2200. i) N. Iwasawa, H. Takahagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7754–7755. j) J. D. Kay, C. Bresner, I. A. Fallis, L.-L. Ooi, D. J. Watkin, S. J. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2007**, 3486–3488. k) N. Fujita, S. Shinkai, T. D. James, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1076–1091. l) N. Christinat, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1874–1878. m) N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gimes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6678–6679. n) M. Hutin, G. Bernardinelli, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4585–4593.
- [20] a) T. D. James, K. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2038–2050. b) T. D. James, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 218, 161–200. c) W. Wang, X. Gao, B. Wang, *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 1285–1317. d) S. Striegler, *Curr. Org. Chem.* **2003**, 7, 81–102. e) L. I. Bosch, T. M. Fyles, T. D. James, *Tetrahedron* **2004**, 60, 11175–11190. f) T. D. James, in *Boronic Acids*, D. G. Hall (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 441–480. g) T. D. James, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 277, 107–152.
- [21] a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515–1566. b) P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 79–128. c) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 502–532. d) P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 191–221. e) R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4419–4476. f) P. A. Gale, R. Quesada, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 3219–3244. g) J. Yoon, S. K. Kim, N. J. Singh, K. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 355–360. h) P. A. Gale, S. E. Garcia-Garrido, J. Garric, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 151–190. i) L. Shujuan, Z. Qiang, X. Wenjuan, H. Wei, *Prog. Chem.* **2008**, 20, 1708–1715. j) C. Caltagirone, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 520–563. k) M. Cametti, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **2009**, 2809–2829. l) Z. M. Hudson, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1584–1596.

- m) C. R. Wade, A. E. J. Broomsgrove, S. Aldridge, F. P. Gabbaï, *Chem. Rev.* **2010**. DOI: 10.1021/cr900401a.
- [22] a) L. Lo, C. Chu, *Chem. Commun.* **2003**, 2728–2729. b) M. C. Y. Chang, A. Pralle, E. Y. Isacoff, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15392–15393. c) E. W. Miller, A. E. Elbers, A. Pralle, E. Y. Isacoff, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16652–16659. d) B. C. Dickinson, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9638–9639. e) W. Zhao, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3066–3068.
- [23] K. Hofmann, *Dissertation*, TU Chemnitz, **2008**.
<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2008/0183>.
- [24] A. Oehlke, *Diplomarbeit*, TU Chemnitz, **2004**.
- [25] W. Seaman, J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 711–723.
- [26] H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316–1319.
- [27] a) M. Lauer, G. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 1–9. b) M. J. Sharp, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *49*, 5997–6000.
- [28] J. Kristensen, M. Lysén, P. Vedsø, M. Begtrup, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1435–1437.
- [29] E. Tyrell, P. Brookes, *Synthesis* **2004**, 469–483.
- [30] a) O. Baron, *Dissertation*, LMU München, **2006**. b) O. Baron, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3193–3195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3133–3135.
- [31] a) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458–6459. b) M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164–168.
- [32] a) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510. b) T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3447–3450.
- [33] H. Y. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3391–3393.
- [34] a) H. Y. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, F. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997. b) J.-Y. Cho, C. N. Iverson, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12868–12869. c) M. K. Tse, J.-Y. Cho, M. R. Smith III, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2831–2833.
- [35] a) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka Jr., M. R. Smith III, *Science* **2002**, *295*, 305–308. b) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishidi, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390–391. c) T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2003**, 2924–2925. d) T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3056–3058. e) J. M. Murphy, C. C. Tzschucke, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 757–760.
- [36] T. Ishiyama, N. Miyaura, in *Boronic Acids*, D. G. Hall (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 101–121.
- [37] J. Kua, P. M. Iovine, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8938–8934.
- [38] H. G. Kuivila, A. H. Keough, E. J. Soboczenski, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 780–783.

- [39] a) G. Springsteen, B. Wang, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5291–5300. b) J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter, B. Wang, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11205–11209. c) C. D. Roy, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 784–790.
- [40] a) E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6716–6717. b) E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14084–14085. c) D. M. Knapp, E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961–6963.
- [41] a) G. Wulff, W. Vesper, *J. Chromatogr.* **1978**, *167*, 171–186. b) G. Wulff, H. Poll, M. Minarik, *J. Liq. Chromatogr.* **1986**, *9*, 385–405. c) X. C. Liu, J. L. Hubbard, W. H. Scouten, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 91–94.
- [42] R. Ting, C. W. Harwig, J. Lo, Y. Li, M. J. Adam, T. J. Ruth, D. M. Perrin, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4662–4670.
- [43] E. Vedejs, R. W. Chapman, S. C. Fields, S. Lin, M. R. Schrimpf, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3020–3027.
- [44] a) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Anal. Biochem.* **2004**, *327*, 82–90. b) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3635–3641. c) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Dyes Pigm.* **2005**, *64*, 49–55.
- [45] D. S. Matteson, G. Y. Kim, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2153–2155.
- [46] J. H. Clark, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 429–452.
- [47] C. L. Liotta, H. P. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2250–2252.
- [48] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [49] a) H. Sun, S. G. DiMagno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2050–2051. b) H. Sun, S. G. DiMagno, *Chem. Commun.* **2007**, 528–529.
- [50] A. S. Pilcher, H. L. Ammon, P. DeShong, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5166–5167.
- [51] W. J. Middleton, *Org. Synth.* **1985**, *64*, 221–223.
- [52] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376–1378.
- [53] R. K. Sharma, J. L. Fry, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2112–2114.
- [54] K. A. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1987.
- [55] C. Hansch, A. Taft, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [56] N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6834–6840.
- [57] a) S. L. Wiskur, J. L. Lavigne, A. Metzger, S. L. Tobey, V. Lynch, E. V. Anslyn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3792–3804. b) T. Hoeg-Jensen, *QSAR Comb. Sci.* **2004**, *23*, 344–351. c) K. Aslan, J. Zhang, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 391–440. d) A. P. Davis, T. D. James, in *Functional Synthetic Receptors*; T. Schrader, A. D. Hamilton (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2005, S. 45–109. e) N. Y. Edwards,

- T. W. Sager, J. T. McDevitt, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13575–13583.
- [58] S. H. Lim, C. J. Musto, E. Park, W. Zhong, K. S. Suslick, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4405–4408.
- [59] a) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 610–618. b) V. L. Alexeev, S. Das, D. N. Finegold, S. A. Asher, *Clin. Chem.* **2004**, *50*, 2353–2360. c) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 113–119.
- [60] a) M. Mazik, H. Cavga, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2957–2963. b) M. Dowlut, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4226–4227.
- [61] a) K. Tsukagoshi, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4089–4091. b) Y. Shiomi, M. Saisho, K. Tsukagoshi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2111–2117. c) K. R. A. S. Sandanayake, T. D. James, S. Shinkai, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1207–1212.
- [62] a) N. Dicesare, J. R. Lakowicz, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3891–3893. b) K. Sato, A. Sone, S. Arai, T. Yamagishi, *Heterocycles* **2003**, *61*, 31–38. c) W. Ni, H. Fang, G. Springsteen, B. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1999–2007.
- [63] a) K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1083–1084. b) C. Ward, P. Patel, T. D. James, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 462–470. c) C. J. Ward, P. Patel, T. D. James, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 477–479.
- [64] a) J. Yoon, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5874–5875. b) T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 477–478.
- [65] a) H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1893–1902. b) N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *143*, 39–47. c) N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *Chem. Commun.* **2001**, 2022–2023. d) S. Arimori, M. L. Bell, C. S. Oh, T. D. James, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4249–4251. e) H. Cao, D. I. Diaz, N. DiCesare, J. R. Lakowicz, M. D. Heagy, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1503–1505. f) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 610–618. g) L. I. Bosch, M. F. Mahon, T. D. James, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2859–2862. h) Z. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5729–5732. i) Y. Zhang, X. Gao, K. Hardcastle, B. Wang, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1377–1384. j) G. Heinrichs, M. Schellenträger, S. Kubik, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4177–4186. k) S. Jiang, J. O. Escobedo, K. Kim, O. Alptürk, G. K. Samoei, S. O. Fakayode, I. M. Warner, O. Rusin, R. M. Strongin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12221–12228. l) S. Gamsey, A. Miller, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, L. C. Hirayama, S. Pradhan, R. A. Wessling, B. Singaram, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1278–1286. m) A. Schiller, R. A. Wessling, B. Singaram, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6577–6579. n) W. Tan, D. Zhang, Z. Wang, C. Liu, D. Zhu,

- J. Mater. Chem.* **2007**, *17* 1964–1968. o) D. K. Sraffton, J. E. Taylor, M. F. Mahon, J. S. Fossey, T. D. James, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2871–2874.
- [66] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [67] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74. Ed.; D. R. Lide (Hrsg.); CRC Press: Boca Raton, FL, 1993.
- [68] T. W. Hudnall, C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 388–397.
- [69] a) C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14248–14249. b) M. H. Lee, T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2007**, 1133–1135. c) M. H. Lee, F. P. Gabbai, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8132–8138. d) T. W. Hudnall, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11978–11986. e) T. W. Hudnall, Y. Kim, M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10890–10891. f) Y. Kim, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 3363–3369. g) Y. Kim, H. Zhao, F. P. Gabbai, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5057–5060. h) C. R. Wade, F. P. Gabbai, *Dalton Trans.* **2009**, 9169–9175.
- [70] a) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Curr. Anal. Chem.* **2005**, *1*, 157–170. b) J. Huh, Y. Do, M. Lee, *Organometallics* **2008**, *27*, 1022–1025. c) M. Jamkratoke, V. Ruangpornvisuti, G. Tumcharern, T. Tuntulani, B. Tomapatanaget, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3919–3922.
- [71] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140–5141.
- [72] Y. Inoue, T. Kanbara, T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5167–5169.
- [73] G. W. Bates, P. A. Gale, M. E. Light, *Chem. Commun.* **2007**, 2171–2173.
- [73] M. Boiocchi, L. Del Boca, D. Esteban-Gomez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16507–16514.
- [74] a) J. Y. Kwon, Y. J. Jang, S. K. Kim, K.-H. Lee, J. S. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5155–5157. b) D. Esteban-Gomez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5717–5720. c) E. Cho, B. Ryu, Y. Lee, K. Nam, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2607–2609. d) T. D. Thangadurai, N. J. Singh, I. Hwang, J. W. Lee, R. P. Chandran, K. S. Kim, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5461–5464.
- [75] a) J.-L. Fillaut, M. Price, A. L. Johnson, J. Perruchon, *Chem. Commun.* **2001**, 739–740. b) J.-L. Fillaut, J. Andriès, L. Toupet, J.-P. Desvergne, *Chem. Commun.* **2005**, 1924–1926. c) J.-L. Fillaut, J. Andriès, J. Perruchon, J.-P. Desvergne, L. Toupet, L. Fadel, B. Zouchoune, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5922–5932.
- [76] Z. Lin, S. Ou, C. Duan, B. Zhang, Z. Bai, *Chem. Commun.* **2006**, 624–626.
- [77] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167–3173.

- [78] a) J. J. Eisch, B. Shafii, J. D. Odom, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *112*, 1847–1853. b) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112–5113.
- [79] a) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6335–6336. b) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375. c) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 3–9.
- [80] a) S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816–8817. b) Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2082–2086. c) Z. Zhou, S. Xiao, J. Xu, Z. Liu, M. Shi, F. Li, T. Yi, C. Huang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3911–3914. d) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9137–9144. e) K. Parab, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12879–12885. f) R. Boshra, K. Venkatasubbaiah, A. Doshi, R. A. Lalancette, L. Kakalis, F. Jäkle, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10174–10186. g) Y. Sun, N. Ross, S. Zhao, K. Huszarik, W. Jia, R. Wang, D. Macartney, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7510–7511. h) V. D. B. Bonifacio, J. Morgado, U. Scherf, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2878–2883. i) S. Miyasaka, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3467–3469.
- [81] a) Y. You, S. Y. Park, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3820–3826. b) Q. Zhao, F. Li, S. Liu, M. Yu, Z. Liu, T. Yi, C. Huang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9256–9264.
- [82] a) S. Sole, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2004**, 1284–1285. b) M. Melaïmi, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9680–9681. c) T. W. Hudnall, M. Melaïmi, F. P. Gabbai, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2747–2749. d) C. L. Dorsey, P. Jewula, T. W. Hudnall, J. D. Hoefelmeyer, T. J. Taylor, N. R. Honesty, C.-W. Chiu, M. Schulte, F. P. Gabbai, *Dalton Trans.* **2008**, 4442–4450.
- [83] a) Z. Liu, M. Shi, F. Li, Z. Chen, T. Yi, C. Huang, *Org. Lett.* **2005**, 5481–5484. b) X. Liu, D. Bai, S. Wang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5601–5604. c) D. Bai, X. Liu, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5713–5723. d) Z. Zhou, F. Li, T. Yi, C. Huang, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6633–6636. e) M. Yuan, Z. Liu, Q. Fang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7915–7922. f) D. Cao, Z. Liu, G. Li, *Sens. Actuators, B* **2008**, *133*, 489–492. g) G. Zhou, M. Baumgarten, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12477–12484. h) A. Pron, G. Zhou, H. Norouzi-Arasi, M. Baumgarten, K. Müllen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3550–3553. i) Y. Sun, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3755–3767.
- [84] a) M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515–1517. b) C. R. Cooper, N. Spencer, T. D. James, *Chem. Commun.* **1998**, 1365–1366. c) M. Nicolas, B. Fabre, J. Simonet, *Chem. Commun.* **1999**, 1881–1882. d) M. Nicolas, B. Fabre, G. Marchand, J. Simonet, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1703–1710. e) C. J. Ward,

- P. Patel, T. D. James, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 406–407. f) A. Juchi, A. Tatebe, S. Kani, T. D. James, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 509–510. g) N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* **2002**, *301*, 111–116. h) S. Arimori, M. G. Davidson, T. M. Fyles, T. G. Hibbert, T. D. James, G. I. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **2004**, 1640–1641. i) R. Badugu, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Sens. Actuators B* **2005**, *104*, 103–110. j) S. J. M. Koskela, T. M. Fyles, T. D. James, *Chem. Commun.* **2005**, 945–947. k) K. M. K. Swamy, Y. Lee, H. Lee, J. Chun, Y. Kim, S. Kim, J. Yoon, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8626–8628. l) T. Neumann, Y. Dienes, T. Baumgartner, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 495–497. m) W. Tan, D. Zhang, Z. Wang, C. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1964–1968. n) Z. Xu, S. Kim, S. Han, C. Lee, G. Kociok-Kohn, T. D. James, J. Yoon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3058–3065. o) X. Zhang, L. Chi, S. Ji, Y. Wu, P. Song, K. Han, H. Guo, T. D. James, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17452–17463.
- [85] a) C. Dusemund, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 333–334. b) H. Yamamoto, A. Ori, K. Ueda, C. Dusemund, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1996**, 407–408. c) S. Aldridge, C. Bresner, I. A. Fallis, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2002**, 740–741. d) C. Bresner, S. Aldridge, I. A. Fallis, C. Jones, L.-L. Ooi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3672–3675. e) C. Bresner, J. D. Kay, N. D. Coombs, I. A. Fallis, S. Aldridge, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2006**, 3660–3667. f) J. D. Kay, C. Bresner, N. D. Coombs, I. A. Fallis, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 793–804. g) A. E. J. Broomsgrove, D. A. Addy, C. Bresner, I. A. Fallis, A. L. Thompson, S. Aldridge, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7525–7529.
- [86] a) J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, J. Soto, *Chem. Commun.* **2005**, 5260–5262. b) S. Xu, K. Chen, H. Tian, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2676–2680. c) E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, E. Coronado, *Adv. Func. Mat.* **2006**, *16*, 1166–1170.
- [87] C. R. Cooper, N. Spencer, T. D. James, *Chem. Commun.* **1998**, 1365–1366.
- [88] a) S. Spange, K. Hofmann, B. Walfort, T. Ruffer, H. Lang, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8564–8567. b) K. Hofmann, S. Spange, unpublizierte Ergebnisse.
- [89] a) L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103. b) C. Hansch, D. Hoekman, H. Gao, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1045–1075. c) T. Krygowski, B. Stepień, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3482–3512. d) C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*; Wiley-Interscience: New York, 1979. e) C. Hansch, A. Leo, *Exploring QSAR: Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology*; American Chemical Society: Washington, DC, 1995. f) O. Exner, S. Böhm, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 763–778.
- [90] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie: ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1995.

- [91] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4979–4987.
- [92] a) C. Hollingsworth, P. Seybold, C. Hadad, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *90*, 1396–1403. b) L. Domingo, P. Pérez, R. Contreras, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6060–6062. c) K. Wiberg, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1613–1617. d) K. Wiberg, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 875–882. e) K. Wiberg, *J. Org. Chem.* **2003**, *67*, 4787–4794. f) J. Barbour, J. Karty, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 210–216. g) B. Galabov, S. Ilieva, H. F. Schaefer, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6382–6387.
- [93] I. Morao, I. Hillier, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4429–4431.
- [94] K. Nakata, M. Fujio, K. Nishimoto, Y. Tsuno, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 323–335.
- [95] a) I. Binev, R. Kuzmanova, J. Kaneti, I. Juchnowski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 1533–1536. b) A. J. Hoefnagel, M. A. Hoefnagel, B. M. Wepster, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4720–4745.
- [96] a) O. Exner, T. Krygowski, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 71–75. b) S. Böhm, O. Exner, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2007**, *803*, 9–16.
- [97] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- [98] H. Höpfl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *581*, 129–149.
- [99] F. Zuccarello, S. Millefiori, G. Buemi, *Spectrochim Acta A* **1979**, *35*, 223–227.
- [100] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [101] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [102] a) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4009–4037. b) A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007–4016.
- [103] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgenson, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409–418.
- [104] a) A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5021–5036. b) C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7751–7761. c) C. Hättig, F. Weigand, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154–5161.
- [105] a) B. Reindl, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8953–8963. b) K. van Alem, G. Lodder, H. Zuilhof, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10681–10690.
- [106] a) R. Herrero, E. Quintanilla, P. Müller, J. Abboud, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 493–496. b) A. Robbins, P. Jin, T. Brinck, J. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2904–2909. c) J. Richard, V. Jagannadham, T. Amyes, M. Mishima, Y. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6706–6712.
- [107] Y. Tsuno, M. Fujio, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 129–139.
- [108] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [109] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 409–416.

- [110] J. Catalán, V. López, P. Pérez, R. Martín-Villamil, J. Rodríguez, *Liebigs Ann.* **1995**, 241–252.
- [111] a) H. H. Jaffé, M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley; New York, 1962. b) A. R. Katritzky, R. D. Topsom, in *Advances in Linear Free Energy Relationships*; N. B. Chapman, J. Shorter, Ed.; Plenum Press, London, 1972. c) C. N. R. Rao, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, 3rd ed.; Butterworths: London, 1975.
- [112] a) R. T. Brownlee, R. D. Topsom, *Spectrochim. Acta* **1973**, 29A, 385–393. b) M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6027–6038. c) T. Yokoyama, R. W. Taft, M. J. Kamlet, *Spectrochim. Acta* **1984**, 40A, 669–673.
- [113] a) W. M. Schubert, H. Steadly, J. M. Craven, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1353–1356. b) W. M. Schubert, R. B. Murphy, J. Robins, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 951–956. c) P. Nicolet, C. Laurence, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1071–1079.
- [114] R. R. Minesinger, M. J. Kamlet, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 494–497.
- [115] G. Kortüm, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, 74, 409–416.
- [116] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 5, 799–805.
- [117] K. Nakata, M. Fujio, Y. Saeki, M. Mishima, Y. Tsuno, K. Nishimoto, *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, 9, 561–572.
- [118] a) J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 87–99. b) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863–927.
- [119] a) K. Park, K. Yoshino, H. Tomiyasu, *Synthesis* **1999**, 2041–2044. b) G. A. Molander, R. Figueroa, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 6135–6140. c) G. A. Molander, J. Ham, B. Canturk, *Org. Lett.* **2007**, 9, 821–824.
- [120] B. C. Das, S. M. Mahalingam, T. Evans, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3031–3034.
- [121] P. R. Parry, M. R. Bryce, B. Tarbit, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1447–1449.
- [122] a) A. A. Fuller, H. R. Hester, E. V. Salo, E. P. Stevens, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2935–2938. b) K. Billingsley, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3358–3366. c) L. M. Klingensmith, M. M. Bio, G. A. Moniz, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8242–8245. d) G. A. Molander, B. Canturk, L. E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 973–980.
- [123] a) K. G. Shipp, *J. Org. Chem.* **1964**, 26, 2620–2623. b) V. Rozhkov, A. Kuvshinov, V. Gulevskaya, I. Chervin, S. Shevelev, *Synthesis* **1999**, 12, 2065–2070.
- [124] a) F. Fant, A. De Sloovere, K. Matthijsen, C. Marlé, S. El Fantroussi, W. Verstraete, *Environ. Pollut.* **2001**, 111, 503–507. b) B. H. M. Ashgar, M. R. Crampton, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 3971–3978. c) M. R. Crampton, T. A. Emokpae, C. Isanbor, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, 19, 75–80.
- [125] J. Harada, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10884–10888.

- [126] T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 95–106.
- [127] E. Arunan, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4294–4296.
- [128] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [129] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [130] a) M. A. Bello-Ramírez, M. E. Rodríguez Martínez, A. Flores-Parra, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 613–620. b) T. Mancilla, L. Carrillo, M. de la Paz Reducindo, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3777–3785.
- [131] I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Reuter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6575–6582.
- [132] A. R. Katritzky, D. C. Fara, H. Yang, K. Tämm, T. Tamm, M. Karelson, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 175–198.
- [133] J. Catalán, H. Hopf, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4694–4702.
- [134] J. Catalán, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5951–5960.
- [135] J. Miller, A. J. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 117–123.
- [136] a) J. Catalán, C. Díaz, *Liebigs Ann.* **1997**, 1941–1949. b) J. Catalán, C. Díaz, *Liebigs Ann.* **1999**, 885–891.
- [137] J. Catalán, C. Díaz, V. López, P. Pérez, *Liebigs Ann.* **1996**, 1785–1794.
- [138] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827–1836.
- [139] a) M. Bauer, S. Spange, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 259–264. b) F. Seeliger, S. T. A. Berger, G. Y. Remennikov, K. Polborn, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9170–9180.
- [140] a) M. Takezaki, N. Hirota, M. Terazima, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3443–3448. b) H. Fidder, M. Rini, E. T. J. Nibbering, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3789–3794. c) G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, *25*, 273–328.
- [141] a) H. Görner, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1998**, *102*, 726–737. b) H. Gruen, H. Görner, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7144–7152.
- [142] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Aufl., Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2001.
- [143] http://evans.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf (Stand: 15.09.2009).
- [144] a) K. A. Bello, L. Cheng, J. Griffiths, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1987**, 815–818. b) S. Sun, C. Zhang, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, W. H. Steier, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2539–2541. c) L. Sanguinet, J. C. Williams, Z. Yang, R. J. Twieg, G. Mao, K. D. Singer, G. Wiggers, R. G. Petschek, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4259–4269.
- [145] a) A. M. Asiri, *Dyes and Pigments* **1999**, *42*, 209–213. b) N. Almonasy, M. Nepraš, L. Burgert, A. Lyčka, *Dyes and Pigments* **2002**, *53*, 21–30. c) X. Li, S. Kim, Y. Son, *Dyes and Pigments* **2009**, *82*, 293–298.
- [146] a) G. Melikian, F. P. Rouessac, C. Alexandre, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3045–3051. b) M. He, T. M. Leslie, J. A. Sinicropi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2393–2400. c) S. Liu,

- M. A. Haller, H. Ma, L. R. Dalton, S. Jang, A. K. Jen, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 603–607. d) P. Gopalan, H. E. Katz, D. J. McGee, C. Erben, T. Zielinski, D. Bousquet, D. Muller, J. Grazul, Y. Olsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1741–1747. e) W. Gong, Q. Li, Z. Li, C. Lu, J. Zhu, S. Li, J. Yang, Y. Cui, J. Qin, *J. Phys. Chem B* **2006**, *110*, 10241–10247. f) K. Schmidt, S. Barlow, A. Leclercq, E. Zojer, S. Jang, S. R. Marder, A. K. Jen, J. Brédas, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2944–2949. g) Y. Liao, B. E. Eichinger, K. A. Firestone, M. Haller, J. Luo, W. Kaminsky, J. B. Benedict, P. J. Reid, A. K. Jen, L. R. Dalton, B. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2758–2766. h) S. Li, M. Li, J. Qin, M. Tong, X. Chen, T. Liu, Y. Fu, S. Wu, Z. Su, *CrysEngComm.* **2009**, *11*, 589–596.
- [147] a) P. Bouit, E. Di Piazza, S. Rigaut, B. Le Guennic, C. Aronica, L. Toupet, C. Andraud, O. Maury, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4159–4162. b) R. Andreu, M. A. Cerdán, S. Franco, J. Garín, A. B. Marco, J. Orduna, D. Palomas, B. Villacampa, R. Alicante, M. Allain, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4963–4966. c) R. Andreu, L. Carrasquer, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, N. Martínez de Baroja, R. Alicante, B. Villacampa, M. Allain, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6647–6657.
- [148] a) G. Melikian, F. P. Rouessac, C. Alexandre, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3045–3051. b) L. Beverina, J. Fu, A. Leclercq, E. Zojer, P. Pacher, S. Barlow, E. W. Van Stryland, D. J. Hagan, J. Brédas, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7282–7283. c) A. Leclercq, E. Zojer, S. Jang, S. Barlow, V. Geskin, A. K. Jen, S. R. Marder, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 1–7. d) S. Jang, J. Luo, N. M. Tucker, A. Leclercq, E. Zojer, M. A. Haller, T. Kim, J. Kang, K. Firestone, D. Bale, D. Lao, J. B. Benedict, D. Cohen, W. Kaminsky, B. Kahr, J. Brédas, P. Reid, L. R. Dalton, A. Jen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2982–2988. e) X. Ma, R. Liang, F. Yang, Z. Zhao, A. Zhang, N. Song, Q. Zhou, J. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1756–1764.
- [149] a) V C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244–3245. b) P. A. Chase, L. D. Henderson, W. E. Piers, M. Parvez, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Organometallics* **2006**, *25*, 349–357.
- [150] a) K. A. Willets, O. Ostroverkhova, M. He, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1174–1175. b) H. Wang, Z. Lu, S. J. Lord, K. A. Willets, J. A. Bertke, S. D. Bunge, W. E. Moerner, R. J. Twieg, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 103–114. c) S. J. Lord, N. R. Conley, H. D. Lee, R. Samuel, N. Liu, R. J. Twieg, W. E. Moerner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *130*, 9204–9205.
- [151] D. Jacquemin, E. A. Perpete, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 326–334.
- [152] J. T. Suri, T. Vu, A. Hernandez, J. Congdon, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3649–3652.

- [153] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [154] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473. b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [155] A. L. Spek, *Platon for Windows Taskbar v1.02.3*; *Acta Cryst A* **46**, c34, Niederlande, University of Utrecht, **1990**.
- [156] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [157] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [158] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [159] <http://openmopac.net>
- [160] a) D. P. Chong, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1760–1772. b) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, In *Reviews in Computational Chemistry*, ed. by K. B. Lipkowitz, D. R. Boyd; Wiley-VCH: New York, 2000, Vol. 15, 1–86.
- [161] E. Aprà et al., *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, 4.7; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, 2005.
- [162] *NBO 5.0 version*, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.
- [163] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823–2833.
- [164] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [165] M. Crampton, E. Cropper, L. Gibbons, R. Millar, *Green Chem.* **2002**, *4*, 275–278.
- [166] J. F. Hulvat, M. Sofos, K. Tajima, S. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 366–372.
- [167] D. Xue, Y. Chen, X. Cui, Q. Wang, J. Zhu, J. Deng, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3584–3591.
- [168] A. M. Asiri, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 907–915.
- [169] R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, B. S. Ong, B. Keoshkerian, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 1877–1885.
- [170] C. Vogels, L. Nikolcheva, D. Norman, H. Spinney, A. Decken, M. Baerlocher, F. Baerlocher, S. Westcott, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1115–1123.
- [171] a) Y. Yamamoto, T. Seko, F. Rong, H. Nemoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7191–7194. b) G. Laus, A. G. Müller, H. Schottenberger, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, K.-H. Ongania, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 69–75.
- [172] J. M. Clough, L. J. Diorazio, D. A. Widdowson, *Synlett* **1990**, 761–762.

Anhang

Tabelle A1. Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **31**, **34** und $[N(n\text{-Bu})_4][34\cdot\text{F}]\cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$.

Verbindung	31	34	$[N(n\text{-Bu})_4][34\cdot\text{F}]\cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$
Empirische Formel	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BO}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BNO}_4$	$\text{C}_{38}\text{H}_{63}\text{BFN}_2\text{O}_{4.5}$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	306.19	351.20	649.71
Kristallfarbe	farblos	gelb	gelb
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P4_2/n$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [\AA]	33.335(5)	13.162(7)	9.8772(9)
b [\AA]	33.343(4)	8.015(4)	17.7820(16)
c [\AA]	6.1898(8)	18.976(7)	22.5861(15)
α [$^\circ$]	90	90	105.201(7)
β [$^\circ$]	90	108.408(11)	94.105(7)
γ [$^\circ$]	90	90	94.538(7)
Zellvolumen V [\AA^3]	6879.9(16)	1899.3(15)	3798.5(5)
Formeleinheiten Z	16	4	4
Kristallabmessungen [mm^3]	$0.8 \times 0.05 \times 0.05$	$0.4 \times 0.3 \times 0.3$	$0.25 \times 0.25 \times 0.20$
Dichte (berechnet) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.182	1.228	1.136
$F(000)$	2624	744	1420
Strahlung (λ [\AA])	Cu K_α (1.54184)	Mo K_α (0.71073)	Cu K_α (1.54184)
Messtemperatur [K]	100(2)	298(2)	100(2)
Diffraktometer	Oxford Gemini S	Bruker Smart CCD	Oxford Gemini S
Lin. Absorpt.-koeff. [mm^{-1}]	0.573	0.084	0.601
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine
Scan Modus, Scanbereich θ [$^\circ$]	ω -scan, 3.75–60.56	ω -scan, 1.63–26.64	ω -scan, 3.70–62.00
Index Bereich	$-37 < h < 37$ $-37 < k < 37$ $-6 < l < 5$	$-16 < h < 15$ $0 < k < 10$ $0 < l < 23$	$-11 < h < 10$ $-17 < k < 20$ $-25 < l < 25$
Gemessene Reflexe	31981	21636	21015
Unabhängige Reflexe	4928	4222	11418
Daten	4928	3924	11418
Restraints	0	14	0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate (F^2)	kleinste Fehlerquadrate (F^2)	kleinste Fehlerquadrate (F^2)
Verfeinerte Parameter	434	258	828
$R(\text{int})$, Goodness-of-fit on F^2	0.0296, 1.051	0.0371, 1.034	0.0314, 0.834
$R1$, $wR2$ [$\geq 2\sigma(I)$]	0.0410, 0.0990	0.0423, 0.1048	0.0455, 0.1089
$R1$, $wR2$ (alle Daten)	0.0596, 0.1133	0.0710, 0.1267	0.0754, 0.1165
max., min. Restelektronendichte [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0.451, -0.257	0.200, -0.157	0.210, -0.220

Tabelle A2. Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **38**, **39** und **43**.

Verbindung	38	39	43
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₁ BN ₂ O ₄	C ₁₉ H ₁₇ BN ₂ O ₆	C ₂₀ H ₂₁ BN ₂ O ₆
Molmasse [g·mol ⁻¹]	352.19	380.16	396.20
Kristallfarbe	gelb	hellgelb	gelb
Kristallsystem	triklin	monoklin	orthorombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	Pna2 ₁
<i>a</i> [Å]	10.1504(4)	43.7886(14)	13.7068(18)
<i>b</i> [Å]	11.5675(4)	10.6153(3)	7.4595(8)
<i>c</i> [Å]	16.2123(7)	7.3895(3)	38.371(5)
α [°]	102.577(3)	90	90
β [°]	100.778(3)	92.353(3)	90
γ [°]	105.556(3)	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1727.79(12)	3432.0(2)	3923.3(8)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	8	8
Kristallabmessungen [mm ³]	0.6 × 0.4 × 0.05	0.30 × 0.12 × 0.10	0.4 × 0.1 × 0.02
Dichte (berechnet) [g·cm ⁻³]	1.354	1.471	1.342
<i>F</i> (000)	744	1584	1664
Strahlung λ [Å]	Cu K α (1.54184)	Cu K α (1.54184)	Cu K α (1.54184)
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Diffraktometer	Oxford Gemini S	Oxford Gemini S	Oxford Gemini S
Lin. Absorpt.-koeff. [mm ⁻¹]	0.770	0.916	0.821
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch	keine
Scan Modus, Scanbereich θ [°]	ω -scan, 4.14–65.49	ω -scan, 4.04–64.99	ω -scan, 4.61–60.54
Index Bereich	-11 < <i>h</i> < 11 -13 < <i>k</i> < 13 -19 < <i>l</i> < 18	-51 < <i>h</i> < 50 -12 < <i>k</i> < 12 -7 < <i>l</i> < 8	-15 < <i>h</i> < 15 -8 < <i>k</i> < 8 -42 < <i>l</i> < 42
Gemessene Reflexe	14953	18200	28967
Unabhängige Reflexe	5781	5815	5882
Daten	5781	5815	5882
Restraints	0	0	1
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)
Verfeinerte Parameter	489	505	518
<i>R</i> (int), Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.0179, 1.087	0.0266, 0.970	0.0267, 1.064
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [$\geq 2\sigma(I)$]	0.0493, 0.1399	0.0353, 0.0912	0.0318, 0.0775
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0565, 0.1451	0.0444, 0.0939	0.0371, 0.0829
max., min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.989, -0.357	0.292, -0.286	0.369, -0.331

Tabelle A3. Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **46**, **48** und **49**.

Verbindung	46	48	49
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₀ BN ₃ O ₈	C ₂₁ H ₂₂ BN ₃ O ₉	C ₁₉ H ₁₈ BN ₃ O ₈
Molmasse [g·mol ⁻¹]	441.20	471.23	427.16
Kristallfarbe	gelb	rot	gelb
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C2/c
<i>a</i> [Å]	7.0791(15)	6.8869(15)	23.3481(8)
<i>b</i> [Å]	8.5022(19)	9.9476(18)	6.0290(4)
<i>c</i> [Å]	18.497(4)	17.657(5)	27.982(3)
α [°]	79.652(4)	73.71(2)	90
β [°]	79.306(4)	88.61(2)	91.202(8)
γ [°]	79.706(4)	73.404(17)	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1064.0(4)	1110.7(4)	3938.0(5)
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	2	8
Kristallabmessungen [mm ³]	0.3 × 0.2 × 0.2	0.1 × 0.2 × 0.4	0.6 × 0.6 × 0.1
Dichte (berechnet) [g·cm ⁻³]	1.377	1.409	1.441
<i>F</i> (000)	460	492	1776
Strahlung λ [Å]	Mo K α (0.71073)	Cu K α (1.54184)	Mo K α (0.71073)
Messtemperatur [K]	298(2)	100(2)	293(2)
Diffraktometer	Bruker Smart CCD	Oxford Gemini S	Oxford Gemini S
Lin. Absorpt.-koeff. [mm ⁻¹]	0.107	0.936	0.113
Absorptionskorrektur	keine	semiempirisch	keine
Scan Modus, Scanbereich θ [°]	ω -scan, 2.27–26.43	ω -scan, 4.80–60.53	ω -scan, 3.36–26.07
Index Bereich	-8 < <i>h</i> < 8 -10 < <i>k</i> < 10 0 < <i>l</i> < 23	-7 < <i>h</i> < 7 -11 < <i>k</i> < 11 -19 < <i>l</i> < 19	-28 < <i>h</i> < 28 -7 < <i>k</i> < 7 -34 < <i>l</i> < 34
Gemessene Reflexe	9009	7584	18298
Unabhängige Reflexe	4336	3160	3891
Daten	4331	3160	3891
Restraints	177	0	0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)
Verfeinerte Parameter	346	307	280
<i>R</i> (int), Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.0354, 1.067	0.0404, 0.902	0.0147, 1.073
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [$\geq 2\sigma(I)$]	0.0597, 0.1612	0.0442, 0.0946	0.0334, 0.0789
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1059, 0.1959	0.0949, 0.1124	0.0420, 0.0857
max., min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.302, -0.218	0.204, -0.194	0.269, -0.270

Tabelle A4. Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **54·0.5 C₆H₆**, **56** und **59**.

Verbindung	54·0.5 C ₆ H ₆	56	59
Empirische Formel	C ₂₈ H ₂₆ BN ₂ O ₂	C ₂₆ H ₂₅ BN ₂ O ₃	C ₂₄ H ₂₃ BN ₂ O ₂ S
Molmasse [g·mol ⁻¹]	433.32	424.29	414.31
Kristallfarbe	gelb	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /a	I2/a	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	24.0992(4)	14.4215(13)	7.2709(15)
<i>b</i> [Å]	7.0381(1)	12.4599(12)	12.1881(12)
<i>c</i> [Å]	30.4619(5)	24.836(2)	14.072(4)
α [°]	90	90	115.292(14)
β [°]	113.028(2)	96.958(8)	96.02(3)
γ [°]	90	90	100.707(12)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	4755.00(13)	4430.0(7)	1083.8(4)
Formeleinheiten <i>Z</i>	8	8	2
Kristallabmessungen [mm ³]	0.3 × 0.3 × 0.2	0.2 × 0.1 × 0.03	0.3 × 0.2 × 0.2
Dichte (berechnet) [g·cm ⁻³]	1.211	1.272	1.270
<i>F</i> (000)	1832	1792	436
Strahlung λ [Å]	Cu K α (1.54184)	Mo K α (0.71073)	Mo K α (0.71073)
Messtemperatur [K]	293(2)	130(2)	100(2)
Diffraktometer	Oxford Gemini S	Oxford Gemini S	Oxford Gemini S
Lin. Absorpt.-koeff. [mm ⁻¹]	0.594	0.083	0.172
Absorptionskorrektur	keine	semiempirisch	semiempirisch
Scan Modus, Scanbereich θ [°]	ω -scan, 3.15–60.00	ω -scan, 2.97–26.00	ω -scan, 2.94–26.00
Index Bereich	-26 < <i>h</i> < 26 -7 < <i>k</i> < 7 -34 < <i>l</i> < 34	-13 < <i>h</i> < 17 -15 < <i>k</i> < 12 -30 < <i>l</i> < 26	-8 < <i>h</i> < 8 -15 < <i>k</i> < 15 -17 < <i>l</i> < 17
Gemessene Reflexe	35609	10777	12034
Unabhängige Reflexe	7026	4341	4230
Daten	7026	4341	4230
Restraints	17	0	0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)
Verfeinerte Parameter	669	289	271
<i>R</i> (int), Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.0296, 1.098	0.0283, 1.008	0.0181, 1.104
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0996, 0.2507	0.0397, 0.0948	0.0369, 0.1025
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1162, 0.2575	0.0687, 0.1060	0.0468, 0.1088
max., min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.779, -0.521	0.214, -0.212	0.510, -0.517

Tabelle A5. Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **61**, **68** und **69**.

Verbindung	61	68	69
Empirische Formel	C ₂₄ H ₂₄ BN ₃ O ₃	C ₃₀ H ₃₅ B ₂ N ₃ O ₅	C ₂₈ H ₃₁ B ₂ N ₃ O ₅
Molmasse [g·mol ⁻¹]	413.27	529.23	511.18
Kristallfarbe	orange	gelb	orange
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	7.1787(3)	10.5134(12)	11.1611(5)
<i>b</i> [Å]	33.0200(14)	12.5859(12)	9.0301(5)
<i>c</i> [Å]	9.4062(4)	12.7190(11)	27.5362(12)
α [°]	90	69.396(8)	90
β [°]	93.647(4)	73.842(9)	95.573(4)
γ [°]	90	74.303(9)	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	2225.14(16)	1485.0(3)	2762.1
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2	4
Kristallabmessungen [mm ³]	0.14 × 0.14 × 0.04	0.3 × 0.2 × 0.1	0.4 × 0.1 × 0.1
Dichte (berechnet) [g·cm ⁻³]	1.234	1.206	1.229
<i>F</i> (000)	872	572	1080
Strahlung λ [Å]	Cu K α (1.54184)	Cu K α (1.54184)	Cu K α (1.54184)
Messtemperatur [K]	105(2)	100(2)	150(2)
Diffraktometer	Oxford Gemini S	Oxford Gemini S	Oxford Gemini S
Lin. Absorpt.-koeff. [mm ⁻¹]	0.655	0.652	0.675
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch	semiempirisch
Scan Modus, Scanbereich θ [°]	ω -scan, 4.90–62.00	ω -scan, 3.79–61.98	ω -scan, 4.88–61.99
Index Bereich	-8 < <i>h</i> < 8 -37 < <i>k</i> < 32 -10 < <i>l</i> < 10	-11 < <i>h</i> < 12 -14 < <i>k</i> < 14 -14 < <i>l</i> < 14	-12 < <i>h</i> < 12 -10 < <i>k</i> < 9 -31 < <i>l</i> < 31
Gemessene Reflexe	7982	10183	20564
Unabhängige Reflexe	3396	4586	4322
Daten	3396	4586	4322
Restraints	0	0	0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)	kleinste Fehlerquadrate (<i>F</i> ²)
Verfeinerte Parameter	280	361	343
<i>R</i> (int), Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.0352, 0.905	0.0404, 0.989	0.0271, 1.096
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [$\geq 2\sigma(I)$]	0.0376, 0.0851	0.0494, 0.1333	0.0364, 0.0989
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0633, 0.0950	0.0628, 0.1397	0.0495, 0.1086
max., min. Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.245, -0.191	0.264, -0.241	0.268, -0.180

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt zu haben.

Chemnitz, den 20.07.2010

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Alexander Oehlke
Geburtsdatum	11.04.1981
Geburtsort	Zwickau
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Ausbildung

09/1987 – 06/1989	Besuch der Grundschule Mylau
09/1989 – 06/1993	Besuch der Weinholdschule Reichenbach /i.V.
09/1993 – 09/1999	Besuch des Goethe Gymnasium Reichenbach /i.V. mit den Leistungskursen Mathematik und Physik Abschluss: Abitur
10/1999 – 09/2004	Diplom-Studium im Fach Chemie an der Technischen Universität Chemnitz
10/2003 – 09/2004	Abschluss des Studiums mit der Diplomarbeit zum Thema: „Synthese boronsäurehaltiger Chromophore mit halochromen und solvatochromen Eigenschaften“ an der Technischen Universität Chemnitz (Prof. Dr. S. Spange)
04/2005 – 03/2007	Chemiefonds Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie
seit 04/2007	wissenschaftlicher Mitarbeiter
10/2004 – 06/2010	Promotion zum Thema „Chromophore Arylboronsäureester und ihr Komplexbildungsverhalten gegenüber LEWIS-Basen“ an der Technischen Universität Chemnitz (Prof. Dr. S. Spange)

Liste der Publikationen, Vorträge und Poster

Publikationen:

Direkt diese Arbeit betreffende Publikationen

A. Oehlke, A. A. Auer, I. Jahre, B. Walfort, T. Ruffer, P. Zoufalá, H. Lang, S. Spange, **Nitro-Substituted Stilbeneboronate Pinacol Esters and Their Fluoro-Adducts. Fluoride Ion Induced Polarity Enhancement of Arylboronate Esters.** *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4328–4339.

A. Oehlke, A. A. Auer, K. Schreiter, K. Hofmann, F. Riedel, S. Spange, **Electrophilic Substituent Constant σ^+ of Electron Donor Substituents in Nonpolar Media.** *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3316–3322.

Nicht direkt diese Arbeit betreffende Publikationen

A. Oehlke, K. Hofmann, S. Spange, **New aspects on polarity of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as measured by solvatochromic probes.** *New. J. Chem.* **2006**, *30*, 533–536.

F. Riedel, A. Oehlke, S. Spange, **Fluorescence Properties of Penta- and Hexacoordinate Coumarin Silicates – Unusual Behavior of Sodium Tris(4-methylcoumarin-6,7-diolato)silicate in Solvent Mixtures,** *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1335–1340.

K. Schreiter, K. Hofmann, A. Seifert, A. Oehlke, K. Ladewig, T. Ruffer, H. Lang, S. Spange, **Novel Periphery-Functionalized Solvatochromic Nitrostilbenes as Precursors for Class II Hybrid Materials,** *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2720–2729.

Vorträge:

Stipendiatentreffen des Fonds der chemischen Industrie, 03.03.2006, Berlin, Deutschland, **„Chemische Schaltung von chromophoren pull-substituierten Arylboronsäurederivaten“.**

15th European Symposium on Organic Chemistry, 08.–13.07.2007, Dublin, Irland, **„Polarity Enhancement of Chromophoric Arylboronate Esters Containing Strong Electron Acceptors“.**

Poster:

Winterschule des Graduiertenkollegs GRK 829/1 „Accumulation of Single Molecules to Nanostructures“, 07.–09.02.2005, Sayda, **“Chromophoric Molecules with suitable functional groups to bind reversible to each other – LEGO[®] Principle”**

15th European Symposium on Organic Chemistry, 08.–13.07.2007, Dublin, Irland, **“Polarity Enhancement of Chromophoric Arylboronate Esters Containing Strong Electron Acceptors”**

XIII IMEBORON International Conference on Boron Chemistry, 21.–25.09.2008, Platja d’Aro, Spanien, **“Determination of the electronic effects of boron-based substituents. sp^3 hybridized boron substituents as electron donor groups in para and meta position”**

Danksagung

Das Zustandekommen dieser Arbeit ist erst mit der Unterstützung und Hilfe von vielen Personen möglich geworden.

Mein großer Dank gilt Prof. Dr. Stefan Spange für die Möglichkeit dieses Thema selbständig zu bearbeiten, die stete Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit zur Teilnahme an wissenschaftlichen Tagungen.

Prof. Dr. Heinrich Lang danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dem Fonds der chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung in Form eines Chemie-Fonds-Stipendiums und die Möglichkeit zum wissenschaftlichen Austausch.

Dr. Alexander A. Auer, Juniorprofessor für Theoretische Chemie, möchte ich für die Einweisung in das Feld der DFT-Rechnungen, die unermüdliche Diskussionsbereitschaft und die großzügig zur Verfügung gestellte Rechnerkapazität und Rechenzeit danken. Ohne diese Unterstützung wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Ina Jahre möchte ich für erste Rechnungen an den Nitrostilbenboronaten danken.

Dr. Tobias Rüffer, Dr. Petra Ecorchard, Dr. Bernhard Walfort und Dieter Schaarschmidt, Arbeitskreis Anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. H. Lang, danke ich für die Anfertigung der zahlreichen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Insbesondere möchte ich auch Dr. Tobias Rüffer für die stete Diskussionsbereitschaft danken. Herrn Prof. Dr. H. Lang danke ich für die Möglichkeit selbständig NMR-spektroskopische Untersuchungen im Arbeitskreis Anorganische Chemie durchzuführen. Dr. Harald Hahn möchte ich für die Einweisung in die NMR-Spektroskopie und insbesondere für die Einstellungen zur Messung des ^{11}B -Kernes danken.

Für die Messung der Elementaranalysen im Arbeitskreis Organische Chemie, Prof. Dr. K. Banert, danke ich Jana Buschmann, Yvonne Schlesinger, Renate Franzky, Robby Berthel und Brigitte Kempe.

Weiterhin möchte ich Katharina Fink und Kevin Nagel für die praktische und Unterstützung im Labor und Messraum in der Zeit als Schwerpunktpraktikant und studentische Hilfskraft danken.

Dr. Andreas Seifert danke ich für aktuelle ^{11}B -Messroutinen. Simone Kehr danke ich für den ständigen Nachschub an apparativer „Hardware“ und Chemikalien. Dem gesamten Arbeitskreis Polymerchemie möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die erfolgreiche Zusammenarbeit und die schönen Kaffeerunden danken.

Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Katja Hofmann, Katja Schreiter, Franziska Riedel, Dr. Andreas Seifert und Dr. Susann Anders für umfangreiche wissenschaftliche Diskussionen, kritische Anmerkungen und nützliche Hinweise bedanken. Ich möchte mich natürlich auch bei den vielen fleißigen Korrekturlesern und Fehlerfindern bedanken.

Meinen Kollegen und Labornachbarn Katja, Katja, Franzi, Ingolf, Susann und Romy danke ich für die schöne Zeit im Labor.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie und meiner Freundin sowie meinen Freunden für die Unterstützung, die Geduld und das Verständnis in den letzten Jahren danken. Ganz besonders möchte ich hier Katja, Patrick, Katja, Franzi, Danny, Harald, Martin, Sindy, Anja und Thomas erwähnen. Für den laufenden Ausgleich danke ich der gesamten LG Steinwiese.