

**2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine als Bausteine zur
Darstellung von langwellig absorbierenden Methinfarbstoffen**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplom-Chemiker Marcus Halik

geb. am: 13. 01. 1971 in Heiligenstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Hartmann
2. Prof. Dr. E. Fanghänel
3. Prof. Dr. W. Grahn

Halle (Saale), 23. Oktober 1998

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung.....	3
2.	Darstellung und Charakterisierung von 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen	7
2.1.	Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten von Dioxaborinen.....	7
2.1.1.	Reaktionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Borsäurederivaten.....	7
2.1.2.	Bortrifluorid-vermittelte Acylierung von Ketonen und Enolen.....	8
2.2.	Darstellung von 6-Methyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen und 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen.....	8
2.2.1.	Darstellung der 6-Methyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine 14 durch MEERWEIN-Acylierung.....	8
2.2.2.	Darstellung von 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen	9
2.2.3.	Darstellung von 6-Methyl-(4-aryl-5-methylen-)-2,2-difluor-1,3,2-(2H)- dioxaborinen.....	11
2.3.	Charakterisierung der dargestellten 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine.....	12
2.3.1.	Kristallstrukturen und optimierte Geometrien der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)- dioxaborine.....	12
2.3.1.1.	Kristallstrukturen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine 14b , 18b und 18f	13
2.3.1.2.	Geometrie-optimierte-Strukturen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine.....	17
2.3.2.	¹³ C-NMR-Spektroskopie	19
2.3.3.	Hydrolysegeschwindigkeit der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine 14a , 18a , 18e und 26a-b	22
2.3.4.	Absorption und Fluoreszenz der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine.....	23
3.	Farbstoffbildungsreaktionen.....	26
3.1.	Allgemeine Betrachtungen zu Polymethinfarbstoffen.....	26
3.2.	Merocyaninfarbstoffe von 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen.....	33
3.2.1.	Kondensationen mit einfachen Elektrophilen; unsymmetrische Trimethinfarbstoffe.....	34
3.2.2.	Styryl- und Homostyrylfarbstoffe.....	38
3.2.2.1.	Darstellung und Strukturbetrachtungen von Styryl- und Homostyrylfarbstoffen..	38
3.2.2.2.	Fluoreszenz der Styryl- und Homostyrylfarbstoffe.....	44
3.2.3.	Weitere Merocyaninfarbstoffe.....	45
3.2.3.1.	Umsetzung mit Homologen des Zimtaldehyds.....	45
3.2.3.2.	Reaktionen mit Chloriminium-Salzen 46	47
3.2.3.3.	Halbkondensate.....	49
3.3.	Darstellung und Reaktionen von Oxonolfarbstoffen der 2,2-Difluor- 1,3,2-(2H)-dioxaborine.....	51
3.3.1.	Darstellung und Reaktionen anionischer Dioxaborin-Methinfarbstoffe.....	52
3.3.1.1.	Trimethin- und Pentamethinoxonole.....	52
3.3.1.2.	Heptamethinoxonole.....	53
3.3.2.	Darstellung betainischer Dioxaborin-Methinfarbstoffe.....	57
3.3.2.1.	Betainische Pentamethinoxonole.....	57
3.3.2.2.	Betainische Heptamethinoxonole.....	59
3.3.3.	Kationische Heptamethinfarbstoffe.....	61
4.	Eigenschaften der Oxonolfarbstoffe.....	61
4.1.	Absorption.....	61
4.2.	Fluoreszenz.....	67
4.3.	Hydrolysestabilität der Oxonolfarbstoffe 66 und 69	70

5.	Experimenteller Teil.....	74
5.1.	Darstellung und Charakterisierung der verbrückten 2,2-Difluor- 1,3,2-(2H)-dioxaborine 18	75
5.2.	Synthese und Charakterisierung der Merocyaninfarbstoffe.....	77
5.2.1.	Darstellung und ¹ H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Merocyanine 35	77
5.2.2.	Darstellung von 36 durch Vilsmeier-Formylierung.....	78
5.2.3.	Darstellung und ¹ H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Merocyanine 38	79
5.2.4.	Darstellung und Charakterisierung der Styrylfarbstoffe 40	79
5.2.5.	Darstellung und Charakterisierung der Homostyrylfarbstoffe 42	81
5.2.6.	Synthese und Charakterisierung von Verbindung 45	82
5.2.7.	Darstellung von Verbindung 49	82
5.2.8.	Darstellung und Charakterisierung der Merocyanine 51	82
5.3.	Synthese, Charakterisierung und Reaktionen der Oxonolfarbstoffe.....	83
5.3.1.	Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 52	83
5.3.2.	Synthese und Charakterisierung der Heptamethinoxonole 53	84
5.3.3.	Synthese und Charakterisierung der Heptamethinoxonole 54	86
5.3.4.	Modifizierungen am Kation von 54b zu den Verbindungen 56 und 59	86
5.4.	Synthese und Charakterisierung betainischer Oxonolfarbstoffe.....	87
5.4.1.	Darstellung und Charakterisierung der Pentamethinoxonole 66	87
5.4.2.	Darstellung und Charakterisierung der Pentamethinoxonole 67	88
5.4.3.	Synthese und Charakterisierung der Heptamethinoxonole 69	89
5.5.	Darstellung und Charakterisierung des kationischen Heptamethinfarbstoffes 70 ..	91
5.6.	Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Farbstoffe 66 und 69	92
5.7.	Kristallstrukturdaten.....	93
6.	Zusammenfassung.....	99
7.	Literaturverzeichnis.....	102

1. Einleitung und Problemstellung

Als Leittechnologien für das nächste Jahrtausend werden heute die Energie- und Materialtechnik, die Daten- und Kommunikationstechnik und die Gentechnik angesehen. Solche Technologien erfordern von den Chemikern die Bereitstellung neuer Materialien, deren Eigenschaften bis ins Detail auf die Anwendung abgestimmt sein müssen [1]. Zum Beispiel wird versucht, biologische Vorgänge zu steuern oder physikalische Effekte nutzbar zu machen. Organische Farbstoffe erlangen im Zuge dieser Entwicklung immer größere Bedeutung. Exemplarisch hierfür sind die intensiven Forschungen auf den Gebieten der Nichtlinearen Optik [2] (NLO), der organischen Metalle [3,4] oder der organischen leuchtendenden Dioden (OLED's) [5] zu nennen.

Mit der kommerziellen Verfügbarkeit von Halbleiterlasern mit Emissionswellenlängen im nahen Infrarotbereich (near infrared - NIR) ist ein sprunghafter Anstieg der Nachfrage an NIR-Farbstoffen zu verzeichnen. Die Anwendungsmöglichkeiten der Laser hängen im wesentlichen davon ab, daß entsprechende Farbstoffe zur Verfügung stehen, die in der Lage sind, die emittierte Strahlung (GaAs 780 nm, GaAlAs 850 nm, Nd:YAG 1064 nm) zu absorbieren [6]. Die Anwendungen finden sich in vielen Gebieten der Forschung wieder. So werden NIR-Farbstoffe bei der Signalaufzeichnung in Form der optischen Diskette [7], der Elektrophotographie, der photodynamischen Krebstherapie [8] oder zur DNA-Sequenzanalyse verwendet. Bei letzterer Anwendung müssen die Farbstoffe über eine langwellige Fluoreszenz > 700 nm verfügen, da die DNA-Sequenzen über angebundene NIR-Farbstoffe fluoreszenzspektroskopisch detektiert werden [9].

Chromophore der NIR-Farbstoffe sind im wesentlichen die klassischen Polymethine **3**, kondensiert aus elektrophilen Methinbildnern **2** mit CH-aciden N-, O- oder S-haltigen Heterocyclen **1** [6-9]. Die Kondensation erfolgt meist unter Basenkatalyse, wobei der Heterocyclen **1** zur reaktiven Methylenbase **1a** deprotoniert wird (Abb. 1) [10].

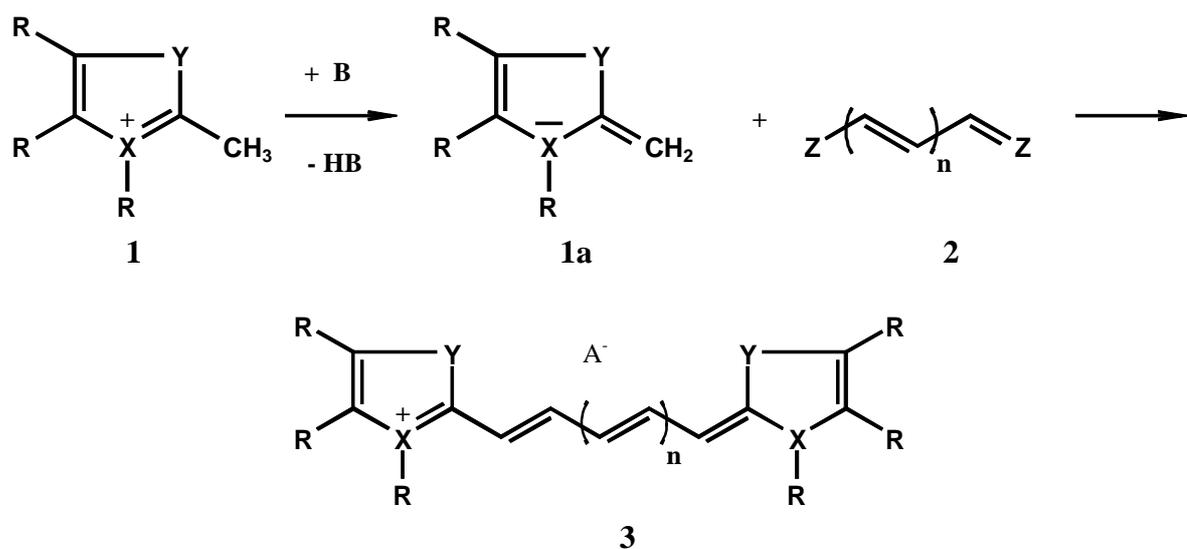


Abb. 1

Einige Heterocyclus fanden jedoch bisher in der Polymethinchemie kaum Beachtung, obwohl sie aufgrund ihrer elektronischen Struktur interessante Eigenschaften erwarten lassen. Das sind z.B. die 1,3,2-(2*H*)-Oxaoxoniaboratine **4**, die im weiteren als 1,3,2-(2*H*)-Dioxaborine **4** bezeichnet werden sollen.

In diesem Heterocyclus **4** fixiert das Boratom eine negative Ladung, während der 1,3-Dicarbonylligand formal positiv geladen ist. Demzufolge ist das π -System elektronenarm, und die Dioxaboringruppierung fungiert als π -Elektronenakzeptor (Abb. 2) [11].

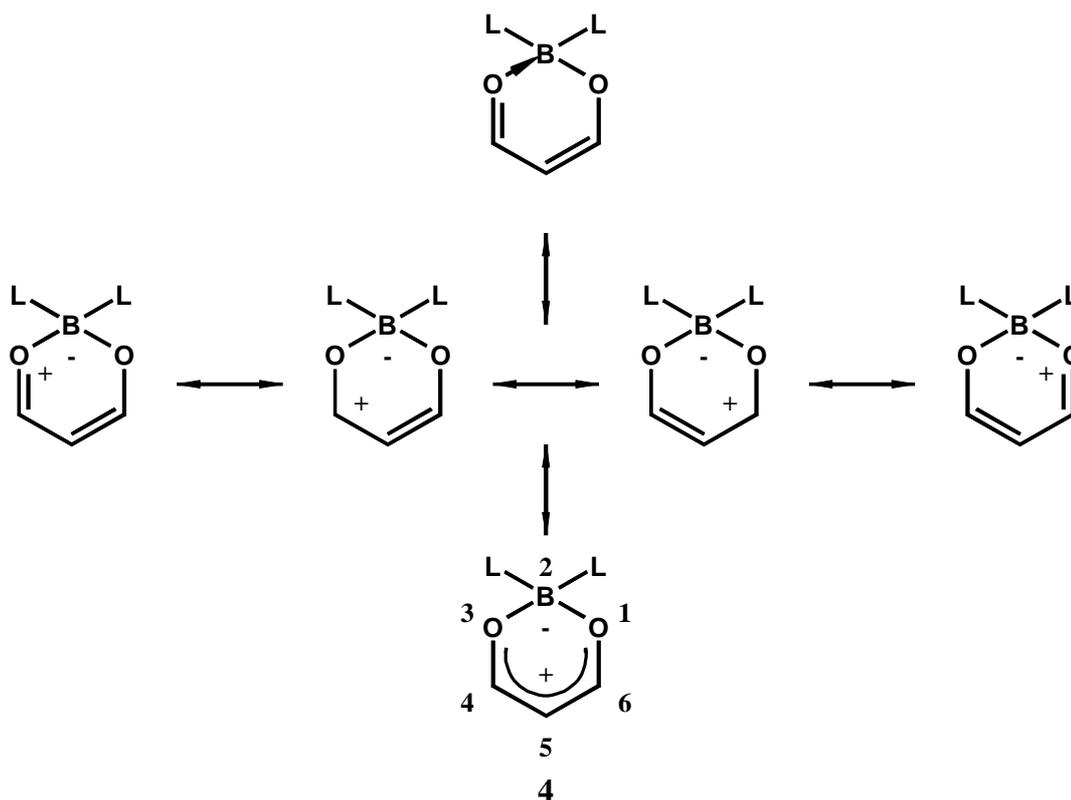


Abb. 2

Befindet sich in 4- bzw. 6-Position des Dioxaborinsystems **4** eine Methyl- oder Methylengruppe, ist diese CH-acid [11]. Die 6-Methyl-2,2-difluor-1,3,2-(2*H*)-dioxaborine **5** können daher mit elektrophilen Reagenzien, wie aromatischen Aldehyden, zu tieffarbigem Verbindungen reagieren. Diese Tieffarbigkeit ist auf die Bildung eines ausgedehnten π -Systems zurückzuführen [12, 13]. Demnach sollten 6-Methyl-2,2-difluor-1,3,2-(2*H*)-dioxaborine **5** auch mit bifunktionellen Elektrophilen, wie Methinbildnern, zu Methinfarbstoffen reagieren.

Die einzige Arbeit, die über Methinfarbstoffe **6** aus 6-Methyl-2,2-difluor-1,3,2-(2*H*)-dioxaborinen **5** berichtet, wurde von MARKIN et al. 1984 veröffentlicht [14]. Den Autoren gelang es, einige durch die Struktur der Dioxaborineinheiten vorgegebene anionische Methinfarbstoffe **6** zu isolieren (Abb. 3). Bei diesen Farbstoffen **6** handelt es sich um Methinfarbstoffe vom Oxonoltyp (Klassifizierung der Methinfarbstoffe, vgl. Kap. 3.1.). Die negative Ladung des Chromophoranions wird durch die protonierte Form der eingesetzten Hilfsbase als Kation ausgeglichen. Nähere Untersuchungen bezüglich der spektroskopischen Eigenschaften dieser Farbstoffe **6** liegen allerdings nicht vor.

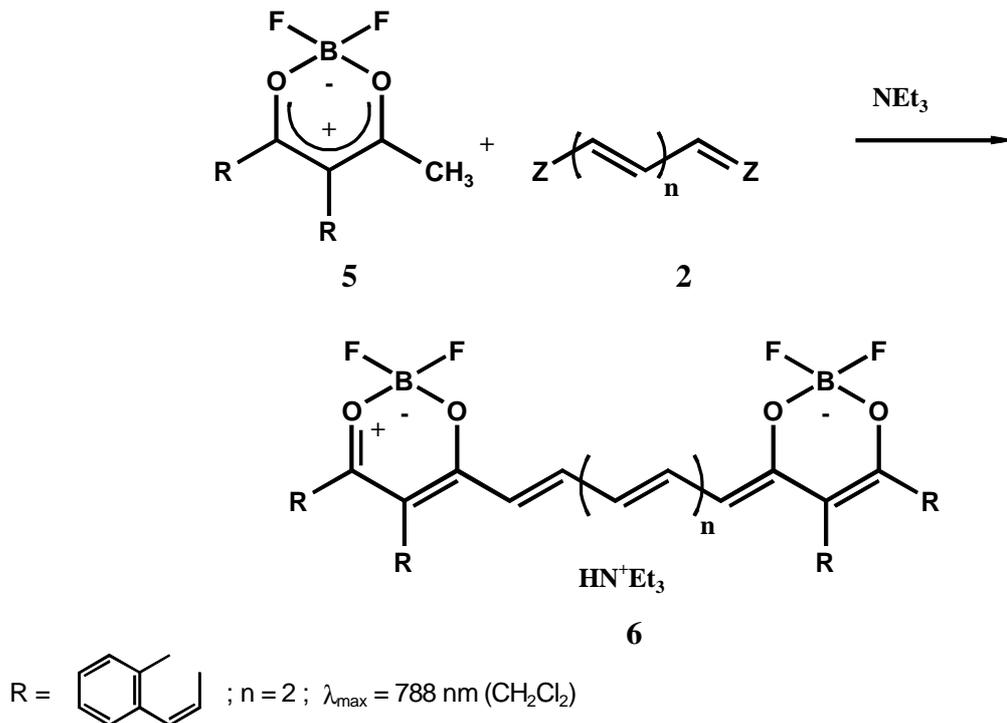


Abb. 3

Um mit dem Farbstofftyp **6** Absorptionswellenlängen im Nahen Infrarot zu erreichen, sind Methinkettenlängen von mindestens 7 Methinkohlenstoffatomen ($n = 2$) nötig [14]. Dabei zeigt sich, daß mit zunehmender Methinkettenlänge die Ausbeuten an Farbstoff abnehmen. Dies ist im wesentlichen auf die wachsende Instabilität längerer Methinketten sowie eine schlechte Kristallisationstendenz der anionischen Farbstoffe zurückzuführen [15]. Somit ergeben sich zwei generelle Probleme bei der Darstellung langwellig absorbierender Methinfarbstoffe mit dioxaborinhaltigen Endgruppen.

1. Erhöhung der Stabilität von Methinfarbstoffen des Strukturtyps **6**
2. Verbesserung des Kristallisationsvermögens anionischer Farbstoffe vom Oxonoltyp

Die Literatur bietet zu diesen generellen Problemen einige Lösungsansätze. So untersuchten REYNOLDS und DREXHAGE in anderem Zusammenhang den Einfluß von Substituenten an der Methinkette auf die Stabilität von Heptamethin-Pyryliumfarbstoffen **7** (Abb. 4) [16]. Die Autoren zeigten, daß alicyclische Fünf- bzw. Sechsringverbrückungen der Methinkette die Photostabilität der Farbstoffe **7** deutlich erhöhen. Dies beruht auf einer Versteifung des Molekülgerüsts der Farbstoffe. Zusätzlich wurde eine bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorption der verbrückten Farbstoffe beobachtet (Tab. 1).

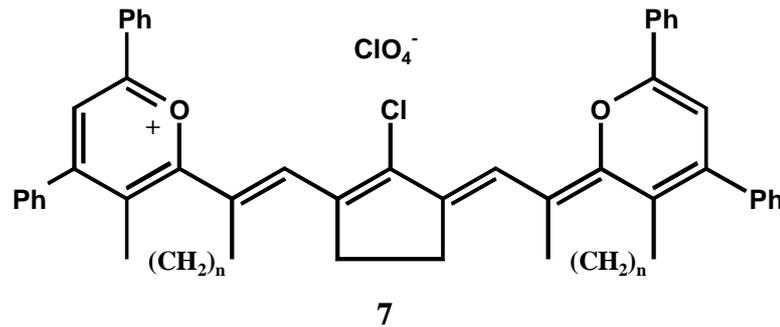


Abb. 4

Tabelle 1: Bathochromie und Erhöhung der Photostabilität durch Cycloalkylverbrückung der Pyryliumheptamethinfarbstoffe **7** [16]

Nr.	n	λ_{\max} [nm] / lg ϵ	rel. Photostabilität
7a	-	1095 / (5.22)	35
7b	2	1180 / (4.98)	49
7c	3	1145 / (5.16)	178

Zur Problematik der schlechten Kristallisationstendenz von Oxonolfarbstoffen berichtet HARFMANN, daß sich diese durch Einführen einer positiven Ladung in das Farbstoffmolekül in Form betainischer Neutralverbindungen sehr leicht isolieren lassen [17].

Ausgehend von diesem Erkenntnisstand bestand das Hauptziel dieser Arbeit im Ausloten von Möglichkeiten zur Synthese von NIR-Farbstoffen mit Dioxaborinheterocyclen **4** als Endgruppen der Methinkette. Um die genannten Probleme der Instabilität und schlechten Kristallisation zu lösen, sollten verschiedene Variationen am MARKIN'schen Chromophor **6** vorgenommen werden.

Zum einen sollten alicyclisch verbrückte Dioxaborinstrukturen zugänglich gemacht und als Synthone zur Methinsynthese eingesetzt werden. Zum anderen sollte die negative Ladung des Farbstoffmoleküls kompensiert werden, um so zu Neutral- bzw. kationischen Farbstoffen zu gelangen. Speziell Neutralfarbstoffe scheinen im Hinblick auf anwendungstechnische Eigenschaften besonders interessant zu sein, da sich diese im Hochvakuum verdampfen lassen sollten. Man könnte so zu dünnen Schichten gelangen, die empfindlich für NIR-Strahlung sind. Dies ist mit den klassischen Methinfarbstoffen der Struktur **3** aufgrund ihres Salzcharakters nicht möglich.

Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit sollten Betrachtungen zum Einfluß der Verbrückungen auf die Eigenschaften der Farbstoffe hinsichtlich der Stabilität, Absorption und Fluoreszenz bilden.

2.1.2. Bortrifluorid-vermittelte Acylierung von Ketonen und Enolen

Die MEERWEIN-Acylierung ist eine bekannte Methode zur Darstellung von 1,3-Dicarbonylverbindungen **8** [23]. Dabei wird ein Keton des Typs **9** mit einem Alkansäureanhydrid **10** in Anwesenheit von Bortrifluorid umgesetzt und der Reaktionsansatz anschließend hydrolytisch aufgearbeitet. Als Zwischenprodukte entstehen dabei 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **4**, die von MEERWEIN und VOSSEN seinerzeit jedoch nicht isoliert wurden [24].

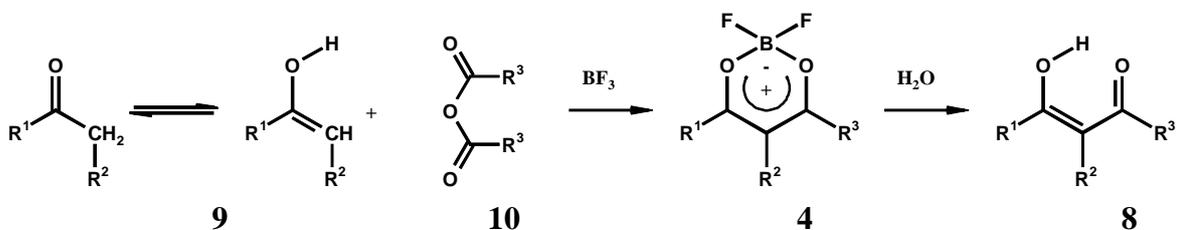


Abb. 6

Das Grundprinzip dieser Reaktion (Abb. 6) wurde auf eine Vielzahl von Ketonen und Enolen übertragen. Durch Vermeidung der hydrolytischen Aufarbeitung war es möglich, auf diesem Wege ein breites Spektrum verschieden substituierter 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **11** - **14** herzustellen. So wurden z.B. aliphatische und alicyclische Ketone [25, 26], Phenole und Naphthole [14, 27 -29], heterocyclische Ketone [30] und Acetophenone [31, 32] zu 2,2-Difluor-1,3,2-dioxaborinen mit den in Abbildung 7 dargestellten Strukturmustern **11-14** umgesetzt.

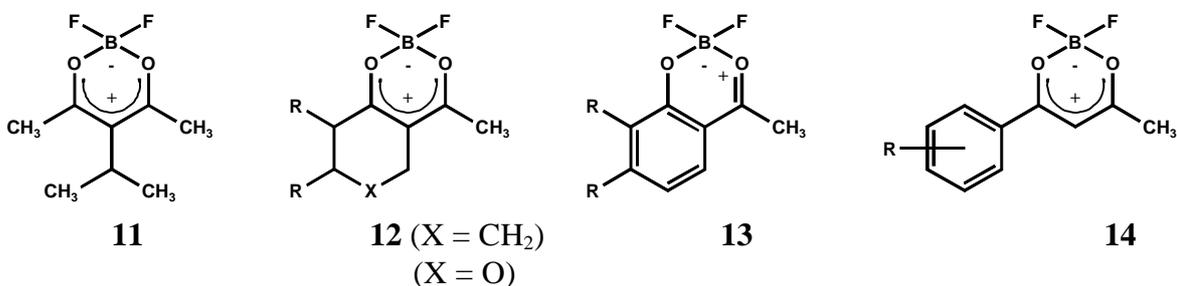


Abb. 7

2.2. Darstellung von 6-Methyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen und 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen

2.2.1. Darstellung der 6-Methyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14** durch MEERWEIN-Acylierung

Als Ausgangsverbindungen für die weiteren Untersuchungen wurden die auf MEERWEIN zurückgehenden und von GÖRLITZ detailliert untersuchten 6-Methyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14** gewählt [32]. Die Synthese erfolgt durch Bortrifluorid vermittelte Acylierung von 4-substituierten Acetophenonen **15** (Abb. 8). Der 4-Arylsubstituent des eingesetzten Acetophenons **15** ist variabel und erlaubt somit die Herstellung von Verbindungen mit interessantem Substitutionsmuster. Die Synthese stellt ein optimiertes Verfahren dar, bei der die Bildung von Nebenprodukten (Pyriliumsalze) minimiert ist [31]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

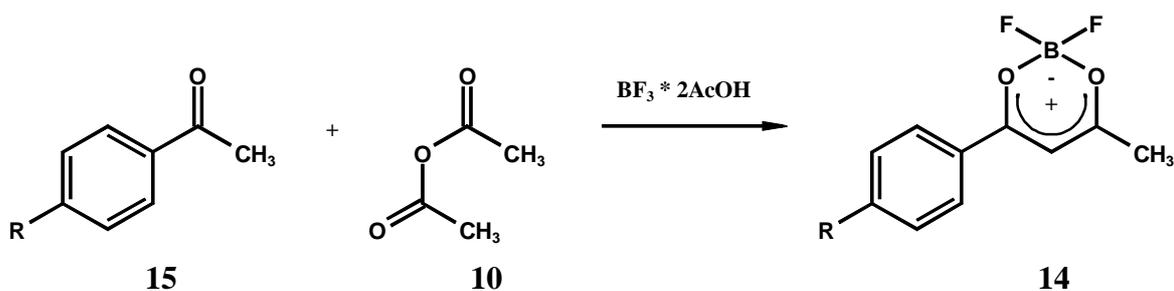


Abb. 8

Tabelle 2: Ergebnisse der Acylierung substituierter Acetophenone nach GÖRLITZ [32]

Nr.	14a	14b	14c	14d	14e
R	H	OCH ₃	Cl	NO ₂	N ⁺ (CH ₃) ₃
Ausbeute %	70	75	71	65	82
Fp [°C] / ([32])	160-2 / (160-1)	170 / (170)	228 / (227-8)	218 _{zers.} / (219 _{zers.})	232 _{zers.} / (230-2 _{zers.})

2.2.2. Darstellung von 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen

Um Abhängigkeiten der Eigenschaften der Dioxaborine von Cycloalkylverbrückungen untersuchen zu können, war es notwendig, verbrückte 1,3,2-(2H)-Dioxaborine zu synthetisieren, die ein vergleichbares Substitutionsmuster wie die Verbindungen des Typs **14** besitzen. Es lag daher nahe, die MEERWEIN-Acylierung auf cyclische Ketone **16** mit 4-substituierten Benzoesäureanhydriden **17** zu übertragen.

Es zeigte sich jedoch, daß eine direkte Bortrifluorid-vermittelte Acylierung von cyclischen Ketonen **16** zwar mit niederen aliphatischen Carbonsäureanhydriden **10** gelingt, nicht jedoch mit Benzoesäureanhydriden **17** (Abb. 9), so daß auf diesem Weg die 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18** nicht zugänglich sind [26].

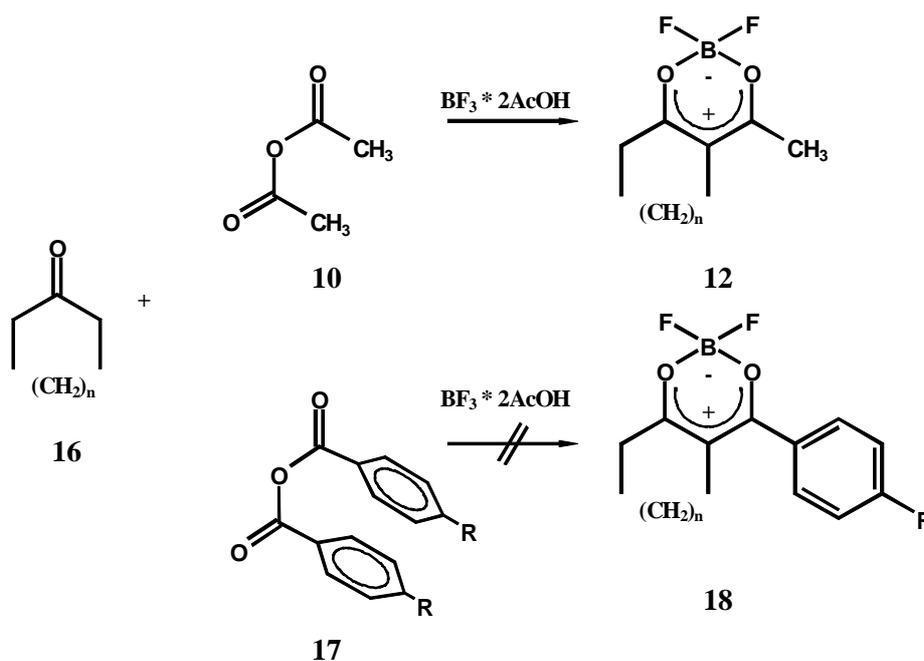


Abb. 9

Es mußte daher zur Darstellung von 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen **18** ein Umweg über die Darstellung der verbrückten 1,3-Dicarbonylverbindung **22** und anschließende Komplexbildungsreaktion (analog Kap. 2.1.1.) beschriftet werden. Als geeignete Methode zur Darstellung cycloalkylverbrückter 1,3-Dicarbonylverbindungen hat sich die Acylierung der Enamine **19** cyclischer Ketone **16** mit substituierten Benzoylchloriden **20** in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase erwiesen [33, 34].

Bei dieser Reaktion (Abb. 10) entsteht als Primärprodukt das Acylenamin **21**, das nach Abtrennen des Triethylammonium-hydrochlorids in Substanz isoliert werden kann. Bei der routinemäßigen Darstellung wurde jedoch auf dessen Isolierung verzichtet und der Ansatz direkt mit wäßriger Salzsäure zur 1,3-Dicarbonylverbindung **22** hydrolysiert. Die so erhaltenen Verbindungen **22** werden, wie in Abschnitt 2.1.1. beschrieben, mittels BF_3 -Essigsäure-Komplex in die 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18** überführt.

Diese Methode bietet die Möglichkeit, über das Keton **16** die Ringgröße der Verbrückung zu variieren und durch die Wahl verschiedener Säurechloride **20** das gewünschte Substitutionsmuster am Phenylring, analog den Verbindungen **14a-d**, zu erhalten.

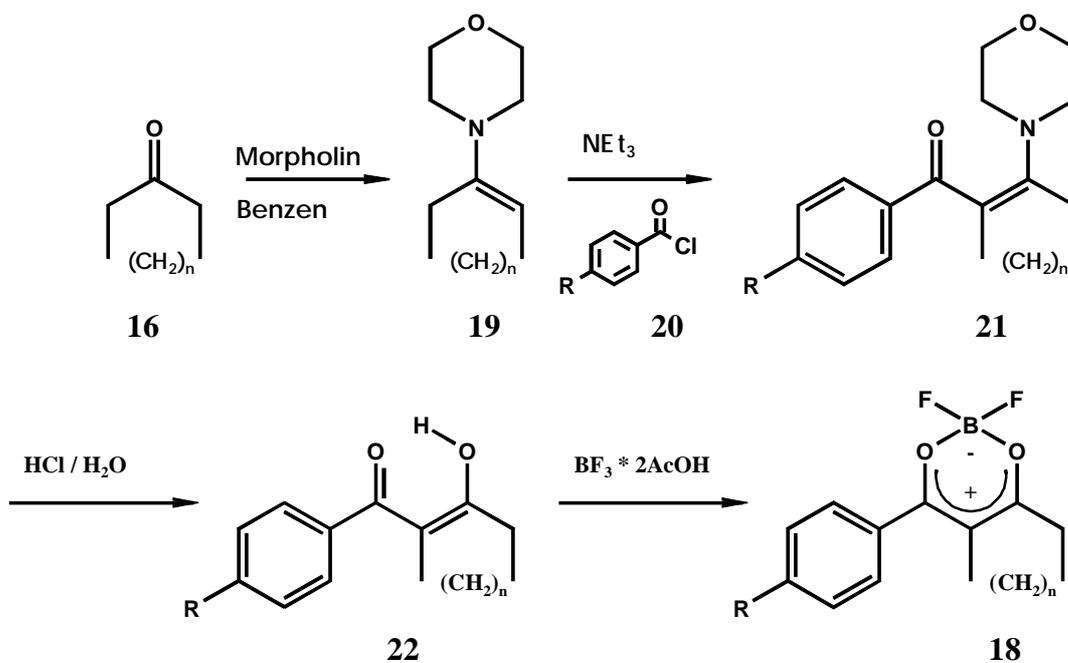


Abb. 10

Die von STORK beschriebene Variante zur Darstellung cyclisch verbrückter 1,3-Dicarbonylverbindungen **22**, bei der anstelle von Triethylamin ein zweites Mol Enamin **19** als Base eingesetzt wird, führte bei $\text{R} = \text{NO}_2$ und Cl zu einer zweiten Acylierung des Acylenamins **21** am Carbonylsauerstoff, wobei Verbindungen des Typs **23** entstehen [35]. Diese hydrolysieren zu Enolestern **24** (Abb. 11) und sind daher für die Darstellung von Dioxaborinkomplexen **18** ungeeignet [36].

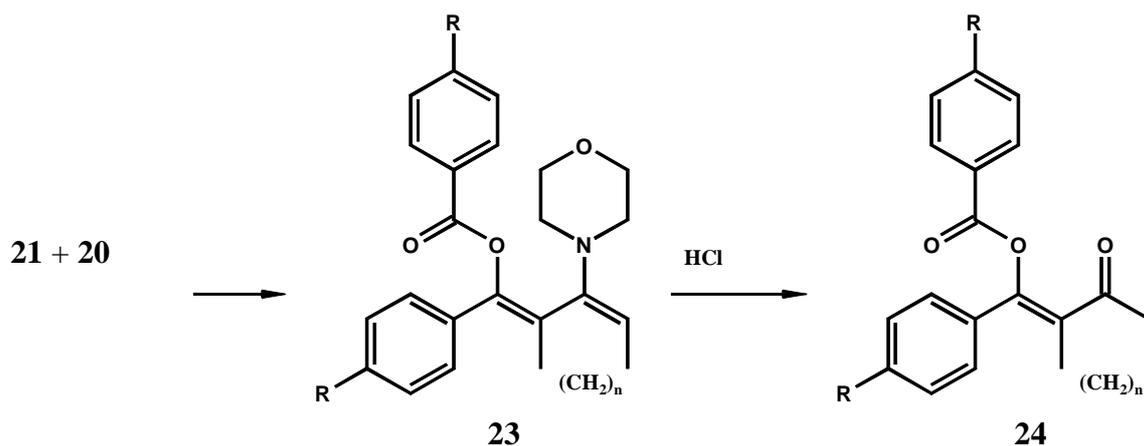


Abb. 11

Die Komplexbildung der 1,3-Dicarbonylverbindungen **22** mit dem Bortrifluorid-Essigsäure-Komplex zu den verbrückten Dioxaborinen **18** verläuft nahezu quantitativ, ebenso wie die Hydrolyse des Acylenamins **21** zur 1,3-Dicarbonylverbindung **22**, so daß der ausbeutebestimmende Schritt die Bildung des Acylenamins **21** ist. Die Ausbeuten an verbrückten Dioxaborinen **18** hängen somit bei Einsatz gleicher Säurechloride **20** wesentlich von der Reaktivität der eingesetzten Enamine **19** ab. Tabelle 3 zeigt, daß die Ausbeuten an **18** mit wachsender Ringgröße n abnehmen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Arbeiten anderer Autoren, die eine Reaktivitätsabstufung Fünfring- > Sechsring- > Siebenring-Enamin beobachteten [33, 34]. Die in Tabelle 3 angegebenen Ausbeuten an **18** sind auf das eingesetzte Enamin **19** berechnet.

Tabelle 3: Dargestellte 5,6-Cycloalkyl-4-aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18** und Ausbeuten

Nr.	R	n	Ausb. [%]	Fp. [°C]
18a	H	2	60	165-8
18b	OCH ₃	2	78	212-4
18c	Cl	2	63	195-7
18d	NO ₂	2	83	157-8
18e	H	3	45	113-5
18f	OCH ₃	3	74	190-3
18g	Cl	3	43	165-9
18h	NO ₂	3	44	136-8
18i	OCH ₃	4	53	146

2.2.3. Darstellung von 6-Methyl-(4-aryl-5-methylen-)-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen

2,3-Benzokondensierte Derivate cyclischer Ketone **25**, wie α -Tetralon oder α -Indanon reagieren in Anwesenheit von Bortrifluorid mit Alkansäureanhydriden **10** analog den Acetophenonen **15** (Abb. 12) zu 6-Methyl-(4-aryl-5-methylen-)-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen **26** [26]. Die Verbindungen **26** stellen eine weitere Klasse cycloalkylverbrückter 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine dar. Hierbei schließen Alkylgruppen die Brücke zwischen der 5-Position des Heterocyclus und der 2-Position des 4-Arylrestes unter Ausbildung eines Fünf- bzw. Sechsrings. Die präparativen Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

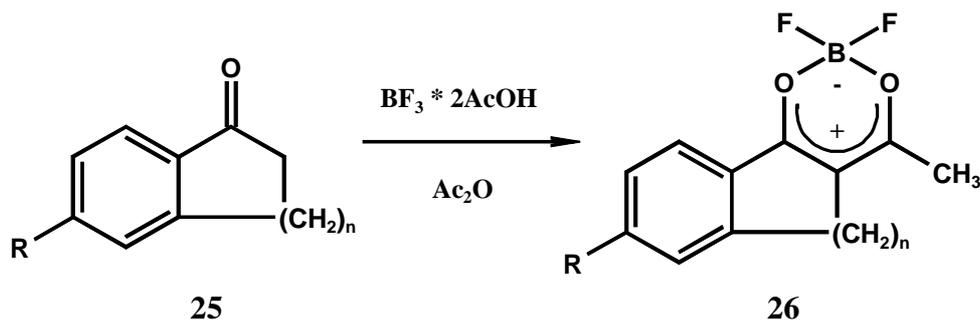


Abb. 12

Tabelle 4: Dargestellte Dioxaborine **26** und Ausbeuten und Schmelzpunkte

Nr.	R	n	Ausb. %	Fp [°C] / ([26])
26a	H	1	96	238-9 / (233-5)
26b	H	2	94	161-2 / (159-60)
26c	OCH ₃	2	89	175-7 / (175-6)

2.3. Charakterisierung der dargestellten 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine

Um im weiteren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Dioxaborinfarbstoffen zu diskutieren, scheint es sinnvoll, den Einfluß der verschiedenen Verbrückungen auf die elektronischen und sterischen Verhältnisse der Dioxaborine zu untersuchen. Dabei sollen die ebenfalls wichtigen, aber schon gut untersuchten Substituenteneffekte des 4-Phenylrestes nur am Rande diskutiert werden [32, 37]. Als Bezugsstrukturen dienen die unverbrückten Verbindungen **14**.

2.3.1. Kristallstrukturen und optimierte Geometrien der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine

Um konstitutionelle Unterschiede zwischen unverbrückten und verbrückten Dioxaborinen deutlich zu machen, wurden Kristallstrukturen gemessen und optimierte Strukturen berechnet.

Röntgenkristallstrukturanalysen geben die Konstitution eines Moleküls im Molekülverband wieder. Das heißt, Rotationsfreiheitsgrade des Einzelmoleküls sind eingefroren und die Moleküle stehen in Wechselwirkung mit ihren Nachbarn.

Quantenchemische Geometrieoptimierungen gehen von einer Startstruktur aus und variieren alle möglichen Freiheitsgrade, bis für das Molekül ein energetisches Minimum gefunden wird. Dies kann man mit verschiedenen Startstrukturen wiederholen, bis sich die energetisch günstigste Konstitution nicht mehr ändert. Solche optimierten Strukturen beschreiben ein Einzelmolekül im Vakuum oder in erster Näherung ein Molekül in Lösung ohne jegliche Solvatationen.

2.3.1.1. Kristallstrukturen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14b**, **18b** und **18f**

In den Abbildungen 14-16 sind die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen der methoxysubstituierten Dioxaborine **14b** [38], **18b** und **18f** dargestellt. Es gelang leider nicht, geeignete Kristalle von Verbindungen des Typs **26** zu züchten.

Die Kristallstrukturanalysen zeigen einige Gemeinsamkeiten der Anordnung der Moleküle im Verbund. Die Moleküle ordnen sich stets paarweise so zueinander, daß deren π -Systeme eine Schichtstruktur ergeben. Der Dioxaborinheterocyclus als Akzeptor orientiert sich über den 4-Methoxy-Aromaten als Donator des benachbarten Moleküls. Die kleinsten Abstände zwischen den Molekülen betragen 3.325 Å (**14b**), 3.763 Å (**18b**) und 3.56 Å (**18f**). Das entspricht etwa der Summe der Van der Waals-Radien der betreffenden F-C-Abstände zwischen den Schichten.

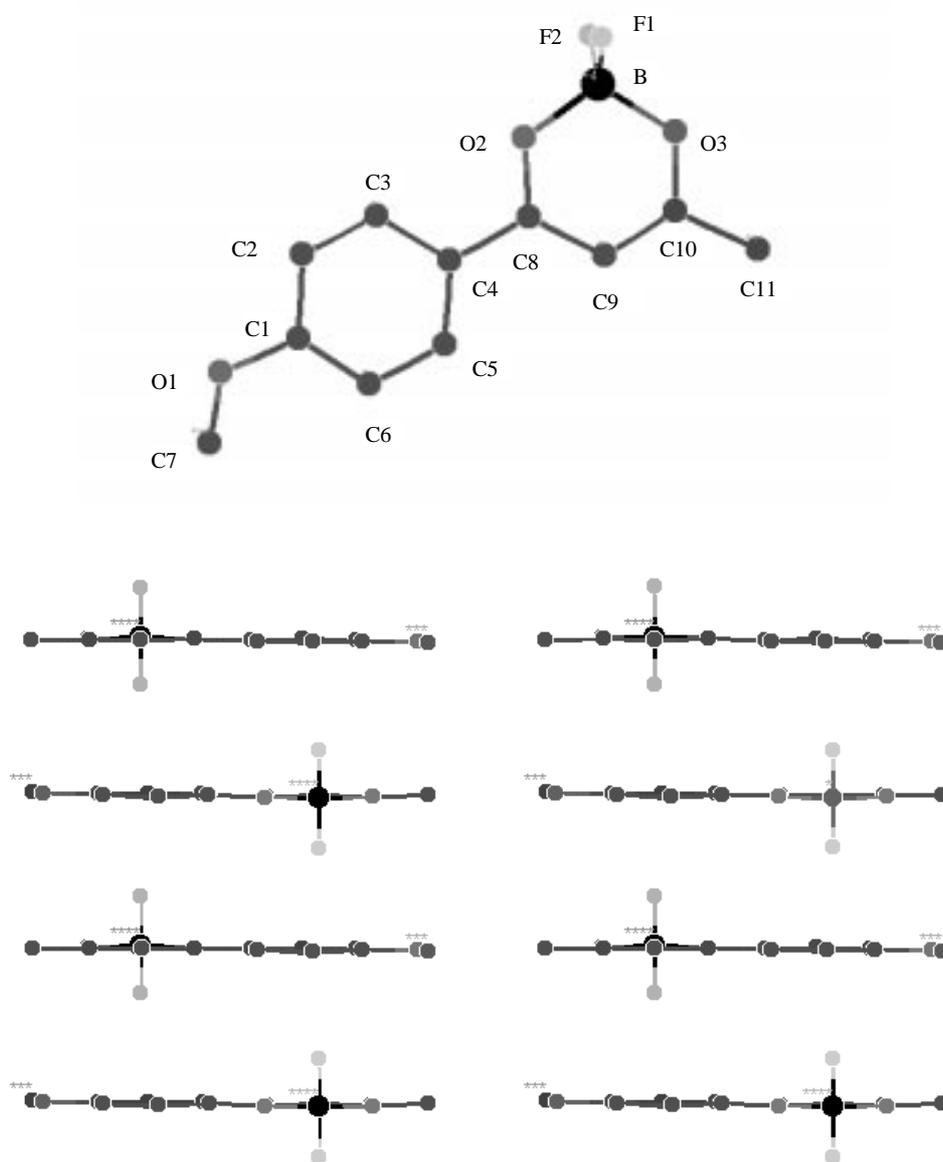
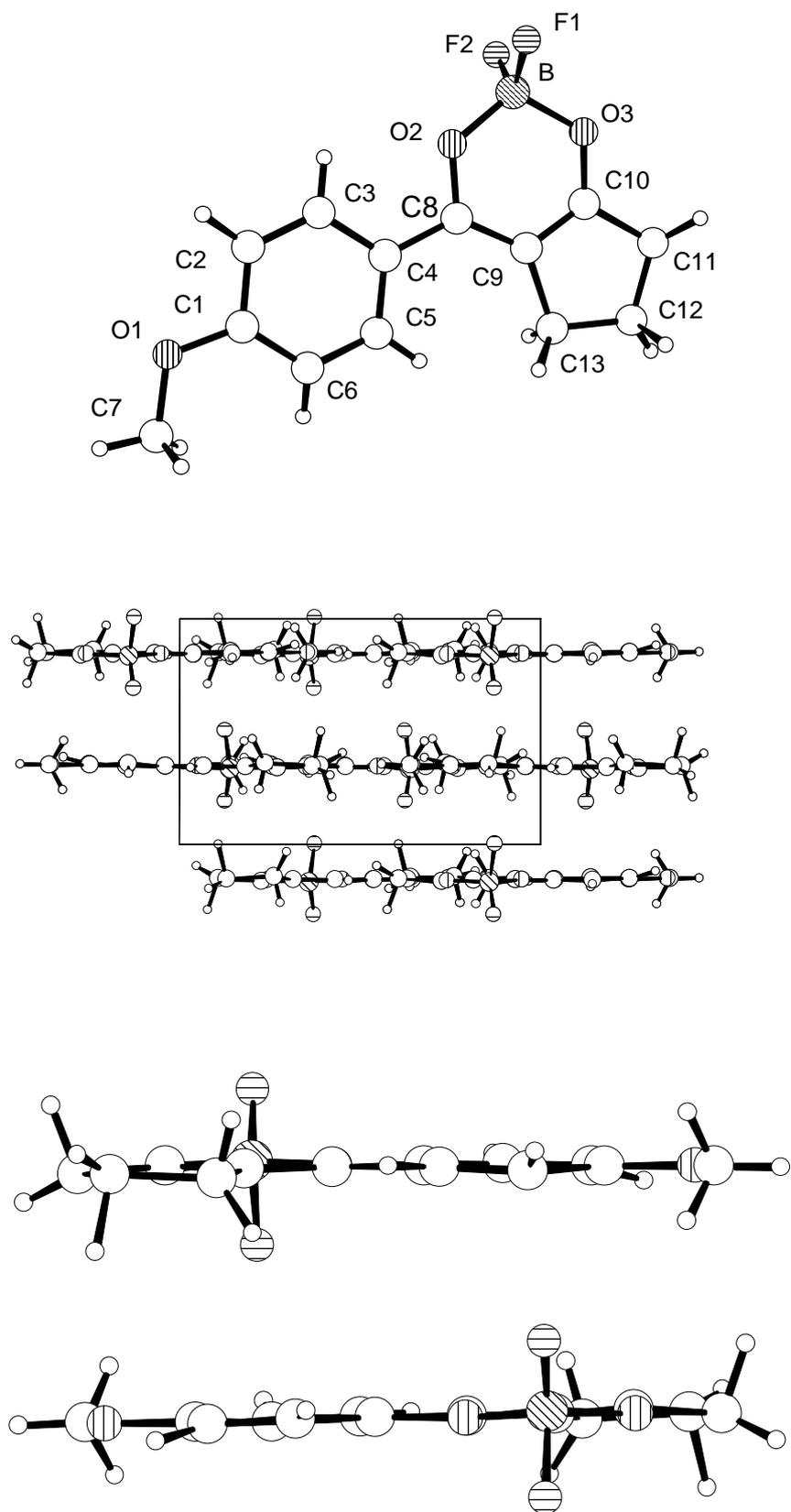


Abb. 13: Molekül und Kristallstruktur von **14b** [38]

Abb. 14: Molekül- und Kristallstruktur von **18b**

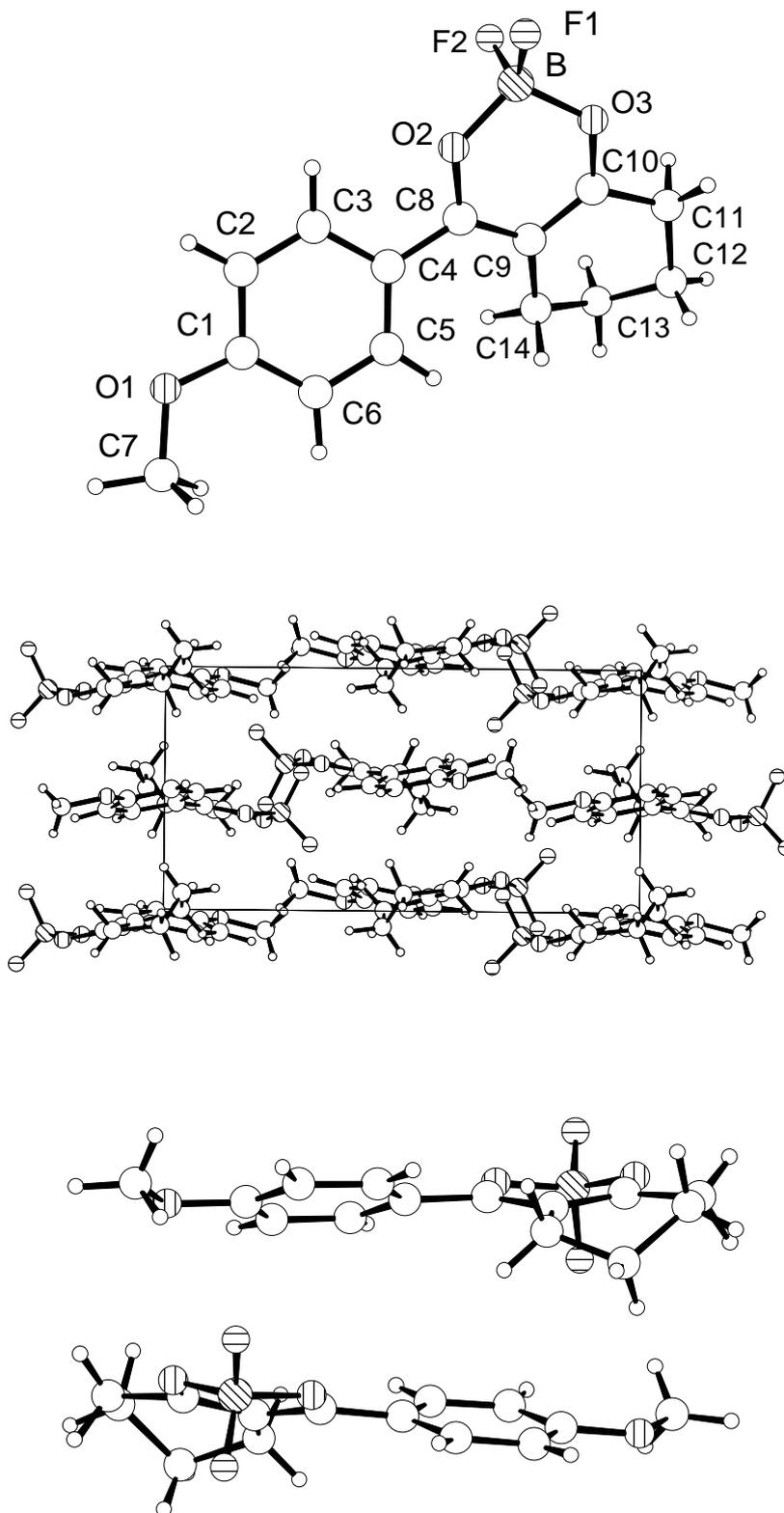


Abb. 15: Molekül- und Kristallstruktur von **18f**

Ein deutlicher Effekt der Verbrückung ist, daß die Planarität der Moleküle durch die Cycloalkylbrücke verloren geht. Dieser Effekt ist abhängig von der Ringgröße. Während sich bei der unverbrückten Verbindung **14b** die Moleküle in völlig planarer Anordnung paarweise übereinander stapeln, kommt es bei der fünfringverbrückten Verbindung **18b** schon zu meßbaren Abweichungen von der planaren Struktur der Moleküle. Die 4-Methoxy-Gruppe dreht sich um 2.1° aus der Phenylebene Θ_1 (C7, O1, C1, C6) = 2.1° heraus. Der Phenylring bleibt zwar nahezu planar zum Heterocyclus Θ_2 (C9, C8, C4, C5) = 0.6° , jedoch kippt das Boratom des Heterocyclus um 5.9° aus der Ebene des 1,3-Dicarbonylliganden Θ_3 (C8, O2, O3, B) = 5.9° .

Ausgeprägter werden die Effekte bei der sechsringverbrückten Verbindung **18f**. Zwar dreht sich die 4-Methoxy-Gruppe ebenfalls nur um 2.1° aus der Phenylebene ($\Theta_1 = 2.1^\circ$) heraus, jedoch verdrillt der Phenylring um 26.1° zum Heterocyclus ($\Theta_2 = 26.1^\circ$). Auch der Heterocyclus verliert durch Herausklappen des Boratoms ($\Theta_3 = 20.2^\circ$) weiter an Planarität. Das Abknicken des Bors in **18f** aus der 1,3-Dicarbonylebene um 20° ist in Abbildung 16 dargestellt.

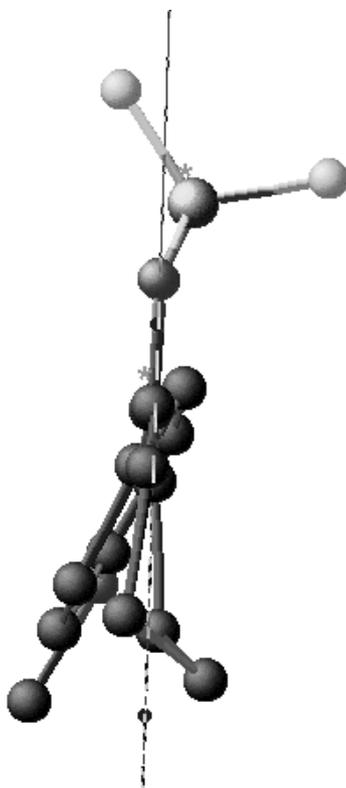
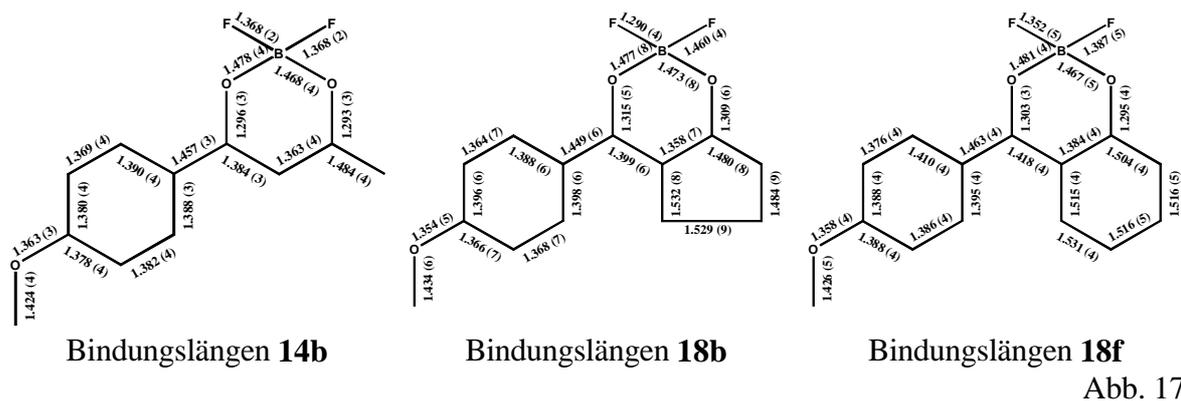


Abb. 16: Blick auf ein Molekül **18f** entlang der Ebene des 1,3-Dicarbonylliganden O2,C8,C9,C10,O3

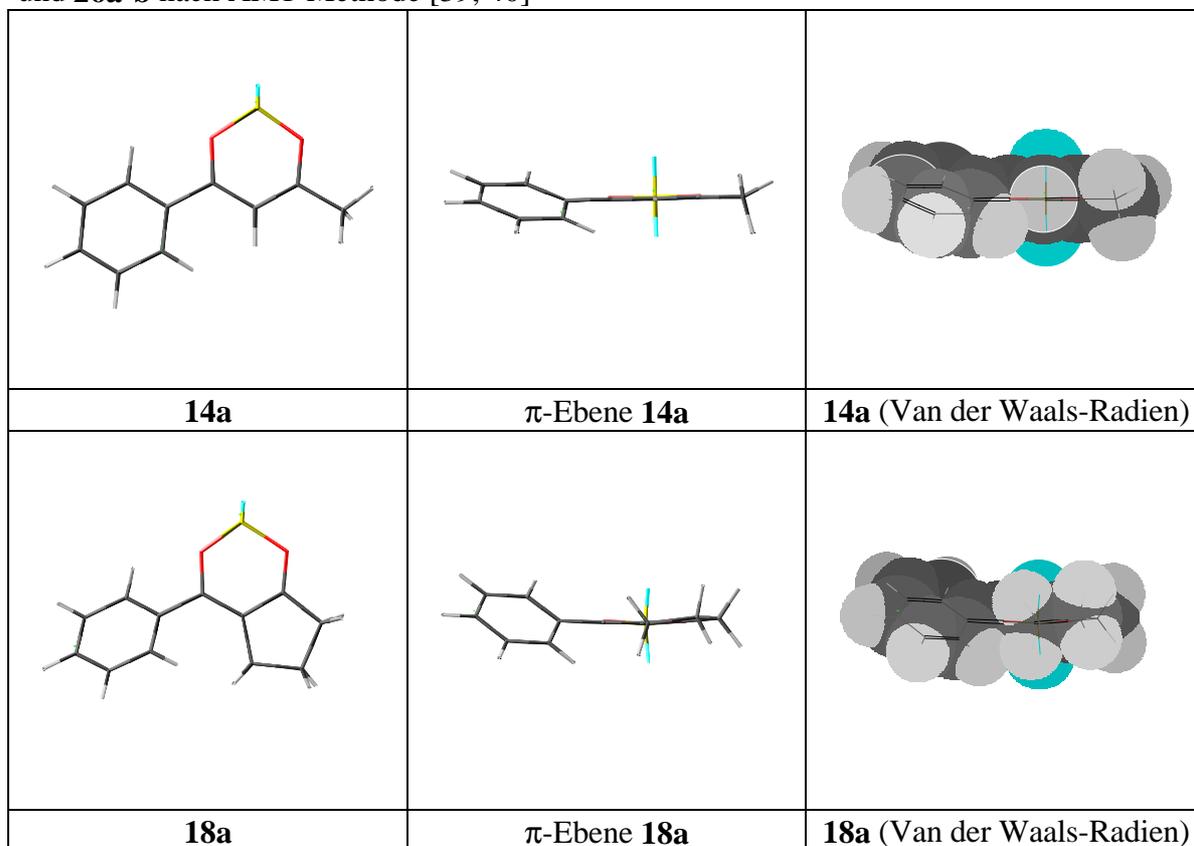


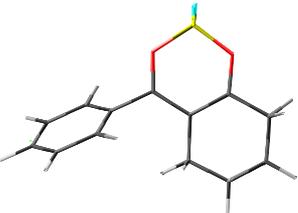
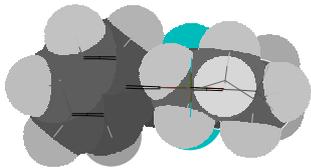
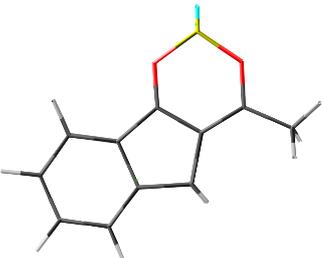
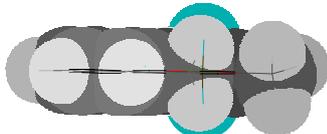
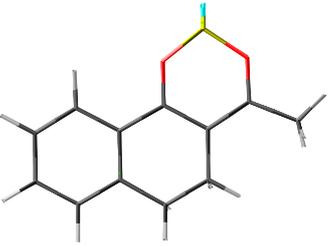
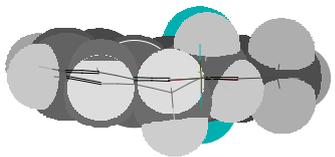
Neben der Verdrillung der Moleküle ändern sich auch die gemessenen Bindungslängen im Heterocyclus beim Übergang zu verbrückten Strukturen (Abb. 17).

Die stärkere Verdrillung des Phenylringes in **18f** ist eine Konsequenz des größeren Platzbedarf des Cyclohexylringes im Vergleich zum Fünfring. Dieser Effekt sollte in verdünnten Lösung noch deutlicher werden, da dort eine Fixierung des Phenylrings (Donator) über dem Heterocyclus (Akzeptor) und damit eine Planarisierung des Moleküls durch $\pi\pi$ -Wechselwirkungen mit einem Nachbarmolekül unwahrscheinlich ist.

2.3.1.2. Geometrie-optimierte-Strukturen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine

Abbildung 18: Berechnete Strukturen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14a**, **18a**, **18e** und **26a-b** nach AM1-Methode [39, 40]



		
18e	π -Ebene 18e	18e (Van der Waals-Radien)
		
26a	π -Ebene 26a	26a (Van der Waals-Radien)
		
26b	π -Ebene 26b	26b (Van der Waals-Radien)

Wie die Ergebnisse von AM1-Rechnungen zeigen (Abb. 18), scheint ein Einzelmolekül einer auftretenden sterischen Behinderung zwischen Verbrückung und Phenylsubstituent beim Strukturtyp **18** durch einfaches Herausdrehen des Phenylsubstituenten aus der π -Ebene des Heterocyclus zu entgehen. Der Dioxaborinheterocyclus bleibt hierbei planar ($\Theta_3 < 0.5^\circ$). Die Größe des Verdrillungswinkels Θ_2 hängt vom Raumspruch der Cycloalkylverbrückung ab.

Dabei ist erstaunlich, daß es bei der unverbrückten Verbindung **14a** zu einer Verdrillung kommt. Scheinbar genügt die Wechselwirkung des vergleichsweise kleinen Protons in 5-Position des Heterocyclus mit dem Proton des Phenylsubstituenten, um den Phenylsubstituenten aus der π -Ebene zu drehen. Diese Verdrillung des Phenylsubstituenten wurde jedoch nur bei der Verbindung mit unsubstituiertem Phenylrest ($R = H$) **14a** als Resultat der Geometrieoptimierung erhalten. In den 4-substituierten Verbindungen **14b-d** ist der Phenylring planar zum Heterocyclus angeordnet. Dies ist auf eine zunehmende mesomere Wechselwirkung dieser Substituenten im Vergleich zum unsubstituierten Vertreter zurückzuführen.

Bei den verbrückten Dioxaborinen **26** fixiert die Brücke den Phenylring in der π -Ebene. Dies wird in **26b** durch die Ausbildung des Sechsrings leicht gestört, da die sp^3 -C-Atome des Ringes nach idealen Bindungswinkeln streben und somit den geringen Energiegewinn einer optimalen $\pi\pi$ -Überlappung zwischen Phenylrest und Heterocyclus überkompensieren. Die in Abbildung 18 dargestellten Van der Waals-Radien zeigen deutlich den Raumsanspruch der Cycloalkylverbrückungen und die resultierenden Verdrillungen des 4-Phenylrestes.

Die $\pi\pi$ -Wechselwirkung zwischen 4-Phenylsubstituent und Dioxaborinheterocyclus sinkt mit der Größe der Verbrückung. Dies äußert sich in größeren Verdrillungswinkeln und wachsenden Bindungslängen (**18e** > **18a** > **14a**). Die Verbindungen **26** sind, bedingt durch die Fixierung des Phenylrestes, planarer. Bei **26a** kommt es zu einer Verlängerung der C4-C8-Bindung, bedingt durch die kleineren Bindungswinkel des Fünfringes.

Die Verdrillungswinkel Θ_2 (C9, C8, C4, C5) und Bindungslängen l (C4-C8) der berechneten Strukturen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Berechnete Verdrillungswinkel und Bindungslängen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14a**, **18a**, **18e** und **26a-b**

Nr.	14a	18a	18e	26a	26b
Θ_2 (C9, C8, C4, C5) [°]	23	35.9	68	0	13
l C4-C8 [Å]	1.468	1.470	1.478	1.476	1.469

2.3.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Struktursicherung der bisher nicht beschriebenen Verbindungen **18** erfolgte neben der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und der Messung von Röntgenkristallstrukturen im wesentlichen durch Kernresonanzmessungen (siehe Kap.5.1.). Um den Einfluß der Cycloalkylverbrückung auf die elektronischen Verhältnisse in den Verbindungen **14**, **18** und **26** zu untersuchen, sollen im folgenden die ^{13}C -chemischen Verschiebungen ausgewählter Kohlenstoffatome (Abb. 19) betrachtet werden (Tab. 6). Die Numerierung der C-Atome folgt den Röntgenkristallstrukturen (Abb. 13 -15).

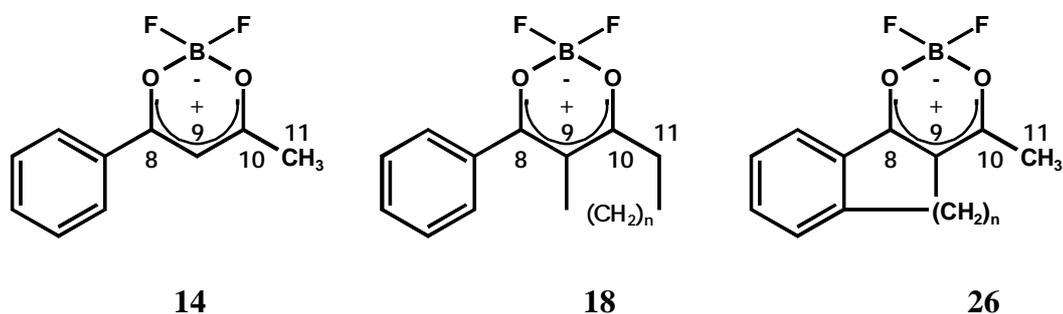


Abb. 19

Tabelle 6: ^{13}C -spektroskopische Daten der Kohlenstoffatome 8, 9, 10 und 11 einiger 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine nach Abb. 19

Nr.	n	C8	C9	C10	C11
14a		183.9	99.2	195.8	25.0
18a	2	177.8	110.8	201.6	34.6
18e	3	184.7	108.9	193.5	30.7
26a	1	184.0	112.9	186.3	21.9
26b	2	177.8	106.9	198.4	21.4

vollständige Daten: Kap 5.1.

Die Positionen C9 und C11 sind in **18** alkylsubstituiert. Alkylsubstituenten sind σ -Donatoren und bewirken im Gegensatz zu π -Donatoren eine Verschiebung des ^{13}C -Signals nach tiefem Feld [41]. Dementsprechend zeigen C9 und C11 in Verbindungen **18** im Vergleich zu **14** eine Tieffeldverschiebung. Die Tendenz ist bei Fünfringverbrückung ($n = 2$) deutlicher als bei Sechsringverbrückung ($n = 3$). Bei den Verbindungen **26** ist lediglich C9 alkylsubstituiert. Auch hier beobachtet man eine Tieffeldverschiebung von C9 gegenüber C9 in **14**, während C11 nahezu unverändert bleibt. Die chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome C8 und C10 zeigen keine offensichtliche Abhängigkeit von der Verbrückung.

^{13}C -spektroskopische Daten bieten die Möglichkeit, neben strukturanalytischen Erkenntnissen auch Informationen über elektronische Wechselwirkungen zwischen Molekülfragmenten abzuleiten. Es existiert ein Zusammenhang zwischen Elektronendichteverteilung und chemischer Verschiebung [42, 43]. Diese Zusammenhänge zwischen quantenchemisch berechneten π -Elektronendichten, experimentell bestimmten HAMMETT-Substituentenkonstanten und chemischer Verschiebung sind bei substituierten Benzenderivaten gut untersucht. So zeigen sich gute Übereinstimmungen zwischen berechneten und gemessenen ^{13}C -Verschiebungen der Aromatenkohlenstoffatome bei Variation der 4-Aryl-Substituenten bei den 4-Aryl-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen **14** [37].

Es sollte daher untersucht werden, ob sich auch die Veränderungen der chemischen Verschiebungen durch die Cycloalkylverbrückungen (Tab. 6) mit Hilfe berechneter Elektronendichten beschreiben lassen. Dazu wurden die ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit den Nettoladungen am jeweiligen Kohlenstoffatom verglichen. Es handelt sich hierbei nicht um π -Nettoladungen, da C11 nicht zum π -System gehört, sondern um Ladungen, in die sowohl s- und p-Orbitale eingehen. Die Nettoladungen wurden nach der AM1-Methode nach Geometrieoptimierung der Moleküle berechnet (Tabelle 7).

Tabelle 7: AM1-Nettoladungen der Kohlenstoffatome nach Abb. 19

Nr.	n	C8	C9	C10	C11
14a		0.3497	-0.4607	0.2978	-0.2273
18a	2	0.3390	-0.3968	0.3008	-0.1742
18e	3	0.3444	-0.3836	0.3052	-0.1647
26a	1	0.4081	-0.4380	0.3506	-0.0349
26b	2	0.4266	-0.4160	0.3447	-0.0315

Die berechneten Nettoladungen in Tabelle 7 zeigen deutlich den σ -Donatorcharakter der Alkylsubstituenten. So steigt die Elektronendichte am Kohlenstoffatom 9 in **18** und **26** im Vergleich zur unverbrückten Verbindung **14**. C11 zeigt in **18** ebenfalls einen Anstieg der

Ladung. Die vergleichsweise hohe Elektronendichte von C11 in **26** ist dagegen überraschend, da es sich wie in **14** um eine Methylgruppe handelt. Ebenso wird deutlich, daß die Alkylsubstituenten neben dem typischen induktiven Effekt auch einen mesomeren Effekt zeigen, der sich auf die Ladung der Carbonylkohlenstoffatome 8 und 10 auswirkt [44]. Ein einfacher mathematischer Zusammenhang zwischen ^{13}C -chemischer Verschiebung und berechneten Ladungen konnte jedoch nicht gefunden werden.

Dies liegt daran, daß sich durch die verschiedenen Ringverbrückungen in **18** und **26** die Bindungsverhältnisse im Dioxaborinheterocyclus im Vergleich zu **14** und damit der Hybridisierungsgrad des jeweiligen Kohlenstoffatoms ändert. Hat eine Substitution an einem Kohlenstoffatom Auswirkungen auf dessen Geometrie (Hybridisierungsgrad), so können Änderungen der ^{13}C -Verschiebungen des entsprechenden C-Atoms nicht mehr allein durch die elektronischen Wechselwirkungen mit dem Substituenten beschreiben werden [45]. Wie sich die Bindungswinkel von C9 und C11 durch die Verbrückung ändern, ist am Beispiel der Verbindungen **14b** und **18f** in Tabelle 8 dargestellt. Die Winkel wurden aus den entsprechenden Röntgenkristallstrukturen entnommen. Tendenziell gleiche Ergebnisse werden aber auch bei den berechneten Strukturen erhalten.

Die Cycloalkylverbrückung in **18f** stellt formal einen Austausch von je einem Proton an C9 und C11 gegen eine CH_2 -Gruppe im Vergleich zu **14b** dar. Diese CH_2 -Einheit hat einen größeren Platzbedarf als ein Proton. Daraus resultieren veränderte Bindungswinkel an C9 und C11, die eine deutliche Änderung vom typischen sp^2 -Winkel 109.5° (C9) bzw. sp^3 -Winkel 120° (C11) im Vergleich zu **14b** zeigen. Der Hybridisierungsgrad der Atome C9 und C11 weicht daher in **18f** stärker vom Idealzustand sp^2 bzw. sp^3 ab.

Tabelle 8: Bindungswinkel der Kohlenstoffatome 9 und 11 der Verbindungen **14b** und **18f**

	<p style="text-align: center;">14b $\angle [^\circ]$ $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{H}$</p>	<p style="text-align: center;">18f $\angle [^\circ]$ $\text{R}^1\text{-R}^2 = \text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$</p>
$\angle \text{C8,C9,C10}$ $\angle \text{C8,C9,R}^1$ $\angle \text{C10,C9,R}^1$	<p style="text-align: center;">121.4 119.3 119.3</p>	<p style="text-align: center;">116.7 123.4 119.9</p>
$\angle \text{C10,C11,H}^1$ $\angle \text{C10,C11,H}^2$ $\angle \text{H}^1,\text{C11,H}^2$ $\angle \text{C10,C11,R}^2$	<p style="text-align: center;">109.4 109.6 109.6 109.4</p>	<p style="text-align: center;">101.9 103.8 97.3 114.2</p>

Diese Betrachtungen zeigen, daß ^{13}C -chemische Verschiebungen zwar qualitative Aussagen über elektronische Änderungen im Dioxaborinsystem durch die Verbrückung ermöglichen, jedoch quantitative Aussagen über den Einfluß verschiedener Verbrückungen nicht ohne weiteres möglich sind.

2.3.3. Hydrolysegeschwindigkeit der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14a**, **18a**, **18e** und **26a-b**

Um Aussagen treffen zu können, ob die beobachteten und berechneten strukturellen Veränderungen der Dioxaborinheterocyclen einen Einfluß auf deren Stabilität haben, wurden die Verbindungen **14a**, **18a**, **18e** und **26a-b** einer Hydrolyse unterworfen. Dabei entstehen die entsprechenden 1,3-Dicarbonylverbindungen (vgl. Abb. 6). Die Hydrolyse wurde basenkatalysiert durchgeführt und UV-VIS-spektroskopisch verfolgt. Die gemessene Hydrolyse folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung. [Zur Auswertung vgl. Kap. 4.3.] Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

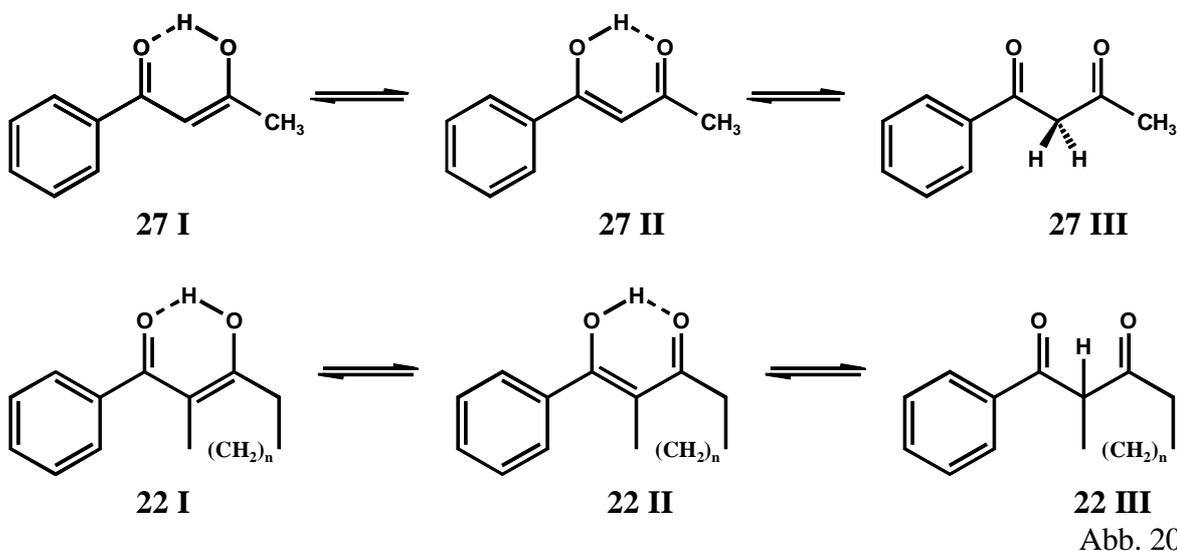
Tabelle 9: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14a**, **18a**, **18e** und **26a-b**

Nr.	14a	18a	18e	26a	26b
$k \cdot 10^{-5} [s^{-1}]$	3.2	56	120	79	1.6
$\Delta k \cdot 10^{-5} [s^{-1}]$	0.05	1.8	14	3.1	0.06
r	0.997	0.993	0.987	0.995	0.999

Δk = Standardabweichung ; r = Korrelationskoeffizient

Die durch Verdrillung oder Ringspannung sterisch beanspruchten Verbindungen **18a,e** und **26a** sind wesentlich instabiler als **14a** und **26b**. Dies kann als Indiz für die Lockerung der B-O-Bindungen als Folge der Veränderungen des 1,3-Dicarbonylliganden durch die diskutierten sterische Effekte angesehen werden.

Vergleicht man die aus den 1,3,2-Dioxaborinen **14a**, **18a** und **18e** durch Hydrolyse dargestellten 1,3-Dicarbonylverbindungen **27** und **22** hinsichtlich ihrer Keto-Enol-Gleichgewichte, zeigt sich, daß das Gleichgewicht der unverbrückten Verbindung **27** nahezu vollständig auf der Seite der Enolform **27 I** bzw. **27 II** liegt (2% Keto) [13], während sich das Gleichgewicht der verbrückten Verbindungen **22** auf die Seite der Ketoform **22 III** verschiebt. Dabei wurde eine Abhängigkeit von der Ringgröße festgestellt. Das aus **18a** resultierende fünfringverbrückte Diketon **22a** liegt zu 61% und das sechsringverbrückte Diketon **22b** zu 97% in der Ketoform **22 III** vor [34].



Die Autoren begründen diese Verschiebung des Gleichgewichts mit größer werdenden Cycloalkylbrücken in **22** ebenfalls mit einer räumlichen Abstoßung zwischen

Phenylsubstituent und Cycloalkylbrücke, wobei jedoch eine Verdrillung der Benzoylgruppe diskutiert wird. Der Energiegewinn durch eine Wasserstoffbrückenbindung in **22** wird also durch die sterische Abstoßung zwischen Phenylrest und Cycloalkylbrücke überkompensiert. Somit scheint generell die Stabilisierung der verbrückten 1,3-Dicarbonylliganden **22** durch Komplexbildung geringer zu sein, als die der unverbrückten Spezies **27**. Dafür sprechen die geringe Tendenz der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung und die Instabilität der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin-Komplexverbindungen **18a** und **18e**.

2.3.4. Absorption und Fluoreszenz der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine

Einige organische Moleküle können Energie, die sie bei der Absorption eines Lichtquanten aufgenommen haben, als Fluoreszenzstrahlung abgeben. Dies erfordert einige strukturelle und elektronische Voraussetzungen, da neben der Fluoreszenz auch andere Mechanismen der Desaktivierung möglich sind. Zur quantitativen Beschreibung der Emissionseffizienz dient die Fluoreszenzquantenausbeute φ_{fl} .

Sie ist das Verhältnis der Fluoreszenz- zur Absorptionsintensität und wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz (k_{fl}) zur Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller Desaktivierungsvorgänge (k_{ic} = internal conversion; k_{isc} = intersystem crossing; k_q = quenching) ausgedrückt (Gl.1) [46].

$$\varphi_{fl} = \frac{I_{em}}{I_{abs}} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{ic} + k_{isc} + k_q [Q]} \quad \text{Gl. 1}$$

Gleichung 1 macht deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstanten der anderen Desaktivierungsprozesse möglichst klein sein müssen, um gute Fluoreszenzquantenausbeuten zu erzielen.

Die thermische Desaktivierung und somit k_{ic} läßt sich durch eine starre Struktur des Molekülgerüsts vermindern. Diese Starrheit des Molekülgerüsts kann durch den Einbau von Verbrückungen erreicht werden. Um k_{isc} klein zu halten, sollte der Abstand $S_1 \rightarrow T_1$ möglichst groß sein, bzw. sollten keine wirksamen Spin-Bahn-Kopplungen möglich sein, so daß sich Schweratome (Brom, Iod) nachteilig auf die Fluoreszenzintensität auswirken. Desweiteren können Wechselwirkungen des Fluorophors mit einem anderen Molekül Q zur Löschung der Fluoreszenz führen [47, 48]. Dabei ist besonders Sauerstoff als Löschermolekül Q zu erwähnen. Es ist aber auch möglich, daß ein angeregtes Molekül M^* mit einem anderen Molekül Q (z.B. Lösungsmittelmolekül) oder einem gleichen Molekül M im Grundzustand einen Komplex bildet, der selbst fluoresziert und nach der Desaktivierung in seine Bestandteile zerfällt. Solche Komplexe nennt man Exciplexe (MQ^*) (**excited complex**) oder Excimere (MM^*) (**excited dimer**). Excimere treten vor allem dann auf, wenn die Konzentration des Chromophors M sehr hoch ist. Höchste Konzentrationen erreichen Moleküle im Kristall. So entspricht die Festkörperfluoreszenz von Verbindungen oft der Fluoreszenz der Excimere [48, 49].

Die dargestellten 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine zeigen, mit Ausnahme der nitrosubstituierten Verbindungen **14d** und **14h**, in Lösung und als Festkörper das Phänomen der Fluoreszenz. Besonders die Festkörperfluoreszenz ist eine seltene und

anwendungstechnisch interessante Eigenschaft, da sich solche Verbindungen prinzipiell zur Herstellung von organischen lichtemittierenden Dioden (OLED's) eignen sollten [5].

Die Ergebnisse der Absorptions- und Fluoreszenzmessungen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14**, **18** und **26** sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Festkörper- und Lösungsfluoreszenzen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine

Nr.	R	n	Lösung (Toluen)				Festkörper		
			λ_{abs} [nm]	λ_{fl} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl/abs}}$ [nm]	$\phi_{\text{fl}}^{\text{a)}}$	λ_{abs} [nm]	λ_{fl} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl/abs}}$ [nm]
14a	H		332	427	95	0.16	380	424	44
18a		2	348	434	86	0.08	441	465	24
18e		3	337	377	40	$< 10^{-4}$	382	408	26
26a		1	348	407	59	0.89	384	455	71
26b		2	356	424	68	0.79	421	476	55
14b	OCH ₃		359	393	34	0.49	418	509	91
18b		2	369	414	45	0.16	424	544	120
18f		3	358	403	45	10^{-3}	415	453	38
18i		4	354	396	42	$< 10^{-4}$	398	456	58
26c		2	372	414	42	0.89	431	487	56
14c	Cl		337	433	96		430	448	18
18c		2	352	437	85		444	527	83
18g		3	341	407	66		430	488	58

a) ϕ_{fl} Fluoreszenzquantenausbeute gegen Chininsulfat als Standard [46]

Die Daten der Fluoreszenzmessungen in Lösung zeigen, daß die Verbindungen des Typs **26** die besten Fluorophore darstellen. Dies liegt hauptsächlich an der starren Fixierung des Phenylrestes durch die Cycloalkylverbrückung (vgl. Abb. 18). Damit ist eine thermische Desaktivierung durch Torsion des Substituenten, die ein wesentlicher Desaktivierungskanal zu sein scheint, merklich erschwert. Die unverbrückten Dioxaborine **14** zeigen mittlere Quantenausbeuten, die sich durch Donatorsubstitution erhöhen lassen (R = Julolid; $\phi_{\text{fl}} = 0.99$ [38]). Diese Erhöhung der Quantenausbeute durch Donatorsubstitution (R = OCH₃) ist generell zu beobachten und unabhängig von der Verbrückung und als Resultat des erhöhten charge-transfer-Charakters der Moleküle zu interpretieren [46]. Bei den cycloalkylverbrückten Dioxaborinen **18** fällt auf, daß die Fünfringderivate langwelligere Absorptionen und Emissionen zeigen als die unverbrückten Verbindungen **14**, jedoch die Quantenausbeuten drastisch abnehmen. Die Sechs- bzw. Siebenringverbrückten Verbindungen fluoreszieren nur noch schwach. Das ist Folge der großen thermischen Desaktivierungstendenz, die durch die zunehmende Verdrillung des Phenylrestes in 4-Position des Heterocyclus mit größerer Cycloalkylbrücke zunimmt.

2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine zeigen im Vergleich zu ihrem Absorptions- und Fluoreszenzverhalten in Lösung im Festkörper eine bathochrome Verschiebung der Absorption und der Fluoreszenz. Wie die Kristallstrukturen zeigen, ordnen sich die Moleküle schichtweise übereinander, wobei die Abstände zwischen den Schichten gleich sind. Es gibt daher kein Indiz dafür, daß sich bereits im Grundzustand Molekülpaare bilden, die nach der optischen Anregung als Excimer fluoreszieren könnten. Die Bildung von Excimeren ist aufgrund der geringen Abstände zwischen den π -Ebenen jedoch nicht auszuschließen. Beachtlich sind die zum Teil großen Schwankungen der STOKES'schen Verschiebungen im Festkörper. Hierfür gibt es derzeit keine Erklärungen. Deutlich wahrnehmbar, jedoch qualitativ nicht beschreibbar sind auch im Festkörper die

unterschiedlichen Intensitäten der Fluoreszenz. So nehmen bei den Verbindungen **18**, wie in Lösung, die Intensitäten mit wachsender Größe der Verbrückung deutlich ab.

Nach der Auswertung der gemessenen und berechneten Daten läßt sich schlußfolgern, daß, ausgehend von den Vergleichsstrukturen **14**, der Einbau von Verbrückungen an unterschiedlichen Positionen und von unterschiedlicher Größe deutliche Auswirkungen auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Moleküle hat. Es kommt in Abhängigkeit von der Ringgröße zu Ringspannungen (**18a-d** und **26a**) oder Torsionen des Phenylsubstituenten in 4-Stellung des Dioxaborinheterocyclus (**18a-i** und **26b,c**). Die Cycloalkylverbrückungen fungieren als Donatorsubstituenten an den entsprechenden Positionen. Diese strukturellen und elektronischen Veränderungen haben Einfluß auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen **18** und **26**, die in Tabelle 11 noch einmal mit der Grundstruktur **14** vergleichend zusammengefaßt werden.

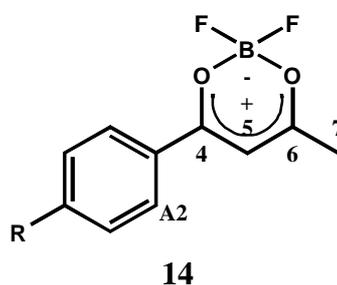


Abb. 21

Tabelle 11: Einfluß der strukturellen Änderungen durch Cycloalkylverbrückungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18** und **26** im Vergleich zur Grundstruktur **14** (Abb. 21).

Struktur					
Verbrückung/ Ringgröße	5,7 Fünfring	5,7 Sechsring	5,7 Siebenring	5,A2 Fünfring	5,A2 Sechsring
strukturelle Effekte	Verdrillung Ring- spannung	Verdrillung	Verdrillung Ring- spannung	Ring- spannung	Verdrillung
physikalische Eigenschaften					
λ_{abs} Lsg.	bathochrom	ähnlich	hypsochrom	bathochrom	bathochrom
λ_{abs} Festk.	bathochrom	ähnlich	hypsochrom	bathochrom	bathochrom
λ_{fl} Lsg.	bathochrom	hypsochrom	ähnlich	hypsochrom	bathochrom
φ_{fl} Lsg.	kleiner	kleiner	kleiner	größer	größer
λ_{fl} Festk.	bathochrom	hypsochrom	hypsochrom	bathochrom	bathochrom
I_{fl} Festk. ^{a)}	kleiner	kleiner	kleiner	größer	größer
chemische Eigenschaften					
Hydrolyse- stabilität	kleiner	kleiner	kleiner	kleiner	ähnlich

^{a)} visueller Eindruck

Die Einflüsse durch die Cycloalkylverbrückungen stellen somit komplexe Größen dar, da die einzelnen Effekte, wie Verdrillung und Ringspannung, zum Teil in unterschiedliche Richtungen wirken. Es lassen sich gewünschte Eigenschaften, wie langwellige Absorption und Fluoreszenz, zwar durch eine Cycloalkylverbrückung erreichen, jedoch wirken sich diese Veränderungen am Molekülgerüst oft nachteilig auf andere Eigenschaften, wie die Stabilität oder die Fluoreszenzquantenausbeute aus.

Im folgenden soll untersucht werden, ob diese strukturellen Veränderungen am Dioxaborinheterocyclus auch Einfluß auf die Eigenschaften von Farbstoffen haben, die entsprechende 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinstrukturen enthalten.

3. Farbstoffbildungsreaktionen

3.1. Allgemeine Betrachtungen zu Polymethinfarbstoffen

„Unter Polymethinen versteht man lichtabsorbierende, chemische Substanzen, die dadurch charakterisiert sind, daß zwischen (mindestens) zwei Heteroatomen eine ungeradzahlige Kette von Methingruppen steht. Im erweiterten Sinn können auch solche Farbstoffe dazu gerechnet werden, in denen eine oder mehrere diese Methingruppen durch ein Heteroatom (Aza, Phospha, ...) ersetzt sind unter der Voraussetzung, daß die Konjugation erhalten bleibt.“[50]

Die Darstellung von Polymethinen erfolgt, wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, aus elektronenreichen Olefinen **A** und bifunktionellen Elektrophilen **B**. Die elektronische Natur der Olefine **A** kann unterschiedlich sein, so daß sich für die entstehenden Polymethinfarbstoffe **D** drei verschiedene Klassen, die Cyanine **D1**, die Merocyanine **D2** und die Oxonole **D3** ableiten (Abb. 22)[51].

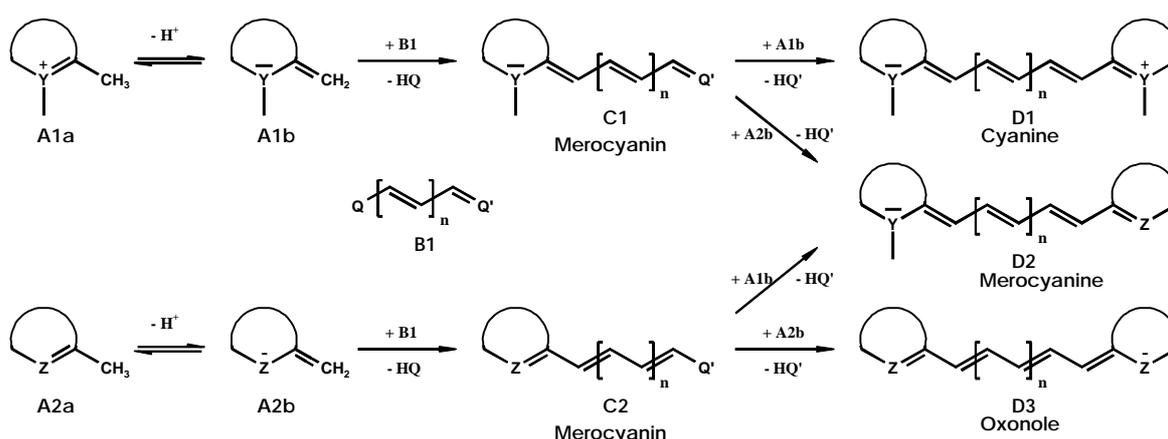


Abb. 22

Entscheidend für die Klassifizierung der Polymethinfarbstoffe ist dabei die elektronische Struktur des reaktiven Olefins **A1b** oder **A2b** und die daraus resultierende Ladung des entstehenden Chromophors [51]. Man unterscheidet zwischen neutralen reaktiven Spezies **A1b** (z.B. Metylenbasen) und anionischen reaktiven Spezies **A2b** (z.B. 1,1,3,3-Propantetracarbonitril-Anion; deprotonierte Form der 1,3,2-Dioxaborine **14**, **18** und **26**). Die reaktiven Olefine **A1b** oder **A2b** werden dabei in der Regel erst in der Reaktionslösung aus ihren stabilen „Lagerformen“ **A1a** bzw. **A2a** durch Deprotonierung generiert. Die

Kondensation der reaktiven Olefine **A1b** oder **A2b** mit den bifunktionellen Elektrophilen **B** zu Polymethinfarbstoffen der Struktur **D** verlaufen über eine Zwischenstufe **C**, die als Halbkondensat betrachtet werden kann und die in vielen Fällen isolierbar ist. Diese Halbkondensate **C** sind Neutralverbindungen, deren Methinkette von zwei Heteroatomen begrenzt ist (Y,Q bzw. Z,Q). Sie werden als Neutro- oder Merocyanine bezeichnet. Durch Umsetzen von **C** mit einem weiteren Äquivalent eines reaktiven Olefins **A**, wobei **A** variabel ist, gelangt man entweder zu kationischen Methinfarbstoffen (**A1** / **A1**; *Cyanine*), neutralen Methinfarbstoffen (**A1** / **A2**; *Merocyanine*) oder anionischen Methinfarbstoffen (**A2** / **A2**; *Oxonole*). Demnach sind symmetrische Methinfarbstoffe der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine Oxonolfarbstoffe (vgl. Abb. 3).

In Abbildung 23 ist je ein einfacher Vertreter der drei Klassen der Methine dargestellt.

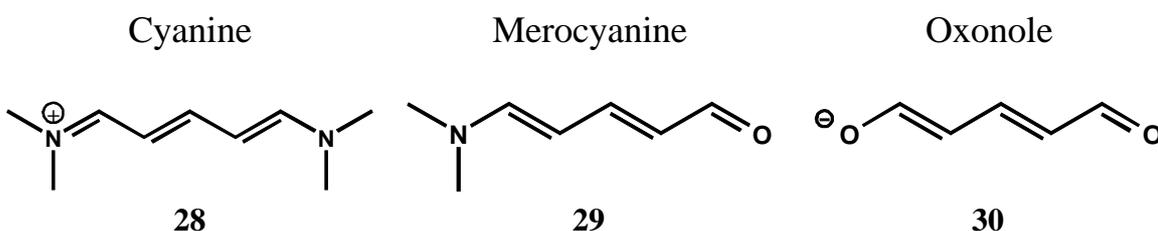


Abb. 23

Die Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in Polymethinfarbstoffen geht auf DÄHNE zurück [52]. Demnach sind Polymethine Verbindungen, die aus N-Atomen ($N = 2n+1$; $n = 1,2,3,\dots$) und N-2 Methingruppen bestehen, und deren N Molekülorbitale paarweise mit $(N+1)$ π -Elektronen besetzt sind. Diese π -Elektronen sind vollständig delokalisiert, was im Falle gleicher Heteroatome ($Y = Z$) im Idealfall zu einer Bindungslängenkonstanz und Ladungsalternanz führt. Die Änderung der Absorptionsmaxima der symmetrischen Polymethine bei Verlängerung der Methinkette um zwei Methinkohlenstoffatome beträgt ca. 100 nm (vinylene shift).

Für das Pentamethincyanin **28** sollen die elektronischen Verhältnisse näher erläutert werden. Dieses Cyanin besteht aus 7 Atomen ($N = 7$), die einen Beitrag zum π -System leisten. Demzufolge wird sein π -System durch 7 Molekülorbitale (MO) beschrieben. Diese 7 MO's sind mit 8 π -Elektronen paarweise besetzt. Die Energie der langwelligsten Absorption $\Delta E_{S_0,S_1}$ entspricht dem Energieunterschied zwischen dem Grundzustand S_0 und dem angeregtem Zustand S_1 . Dieser Energieunterschied berechnet sich aus der Differenz der Energie der Grenzorbitale sowie dem molekularen Coulomb-Integral J_{jk} und dem Austauschintegral K_{jk} (Gl.2) [51].

$$\Delta E_{S_0,S_1} = E_j - E_k - J_{jk} + 2K_{jk} \quad \text{Gl. 2}$$

wobei: (j = HOMO; k = LUMO)

Als erfolgreiches Modell zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften von π -Systemen hat sich das PPP-Verfahren (PARISER, PARR and POPLE) durchgesetzt [51]. Mit Hilfe dieses semiempirischen Verfahrens ist es z.B. möglich, π -Energien, Orbitalenergien, Ladungsdichten und Absorptionsspektren in guter Näherung mit experimentellen Daten, zu berechnen (Abb. 24) [53].

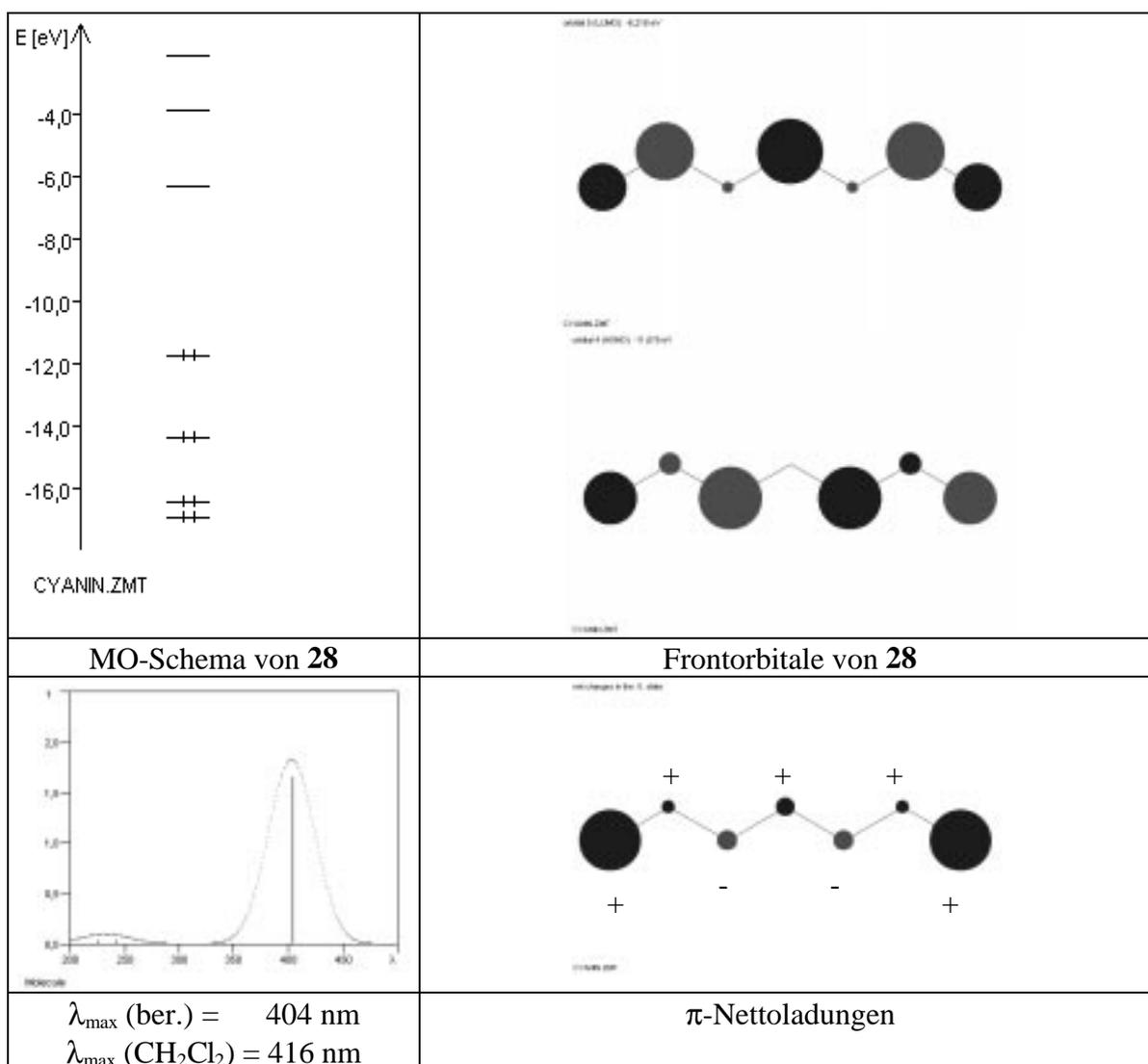


Abb. 24

Abbildung 24 zeigt die nach dem PPP-Verfahren berechneten Orbitalenergien, die Wellenfunktionen des HOMO's und des LUMO's (Frontorbitale) mit den entsprechenden Orbitalkoeffizienten c_i der Atome, sowie das berechnete Absorptionsspektrum der Verbindung **28**.

Wichtig für die weiteren Betrachtungen ist die Ladungsalternanz und deren quantitative Beschreibung durch die π -Nettoladung am jeweiligen Kohlenstoffatom sowie die Größe der Orbitalkoeffizienten. Diese Größen geben Aufschluß, an welchem Kohlenstoffatom der Methinkette eine Donator- bzw. Akzeptorsubstitution eine bathochrome oder hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorption zur Folge hat und wie groß der Substituenteneffekt ist [54].

Der Einfluß von Donator- und Akzeptorsubstituenten auf die Orbitalenergien und die Absorptionswellenlängen von Verbindung **28** ist in Tabelle 12 gezeigt.

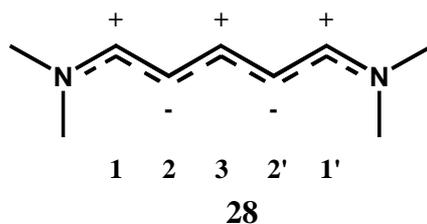


Abb. 25

Tabelle 12: Berechnete Änderung der Orbitalenergien und Absorptionswellenlängen durch Donator- oder Akzeptorsubstitution in **28** (PPP)

	28	Donator auf Position			Akzeptor auf Position		
		1 / 1'	2 / 2'	3	1 / 1'	2 / 2'	3
E_{LUMO} [eV]	-6.37	-6.28	-6.38	-6.26	-6.50	-6.37	-6.51
E_{HOMO} [eV]	-11.74	-11.72	-11.64	-11.75	-11.77	-11.88	-11.73
λ_{max} [nm]	404 ^{a)}	401	410	398	407	397	411

^{a)} gemessen 416 nm [55]; Donator D = -CH₃; Akzeptor A = -SO₃

Es zeigt sich, daß Substitutionen in 2- und 2'-Position des Cyaninchromophors (Abb. 25) vorzugsweise die HOMO-Energie beeinflussen, während Substitutionen in 1 / 1'- und 3-Position vorzugsweise die Energie des LUMO beeinflussen. Dieses Ergebnis wird beim Vergleich der Frontorbitale von **28** deutlich (Abb. 24). Das HOMO hat in 1 / 1' und 3 Knotenflächen bzw. sehr kleine Orbitalkoeffizienten c_i . Demzufolge hat auch eine Substitution an diesen Positionen keinen großen Einfluß auf die Orbitalenergie [56]. Analog verhält es sich bei Position 2 / 2' für das LUMO. Substituenten haben immer dann einen Einfluß auf ein Orbital, wenn der Orbitalkoeffizient an dieser Stelle groß ist.

Werden partiell negativierte Positionen (2 / 2') donatorsubstituiert, kommt es zu einer effektiven Wechselwirkung des Donators mit dem HOMO, da an diesen Positionen die Orbitalkoeffizienten groß sind. Das HOMO wird energetisch angehoben und der Abstand ΔE zwischen HOMO und LUMO wird um einen Betrag ΔE_1 kleiner. Die Absorptionswellenlänge verschiebt sich demzufolge bathochrom. Werden negativierte Positionen akzeptorsubstituiert, wechselwirkt das HOMO mit dem Akzeptororbital. Das HOMO wird energetisch abgesenkt und ΔE wird um einen Betrag ΔE_2 größer. Die Absorption wird demzufolge hypsochrom verschoben (Abb. 26a).

Bei Substitutionen positiverter Positionen (1 / 1', 3), wechselwirken die Substituenten vorzugsweise mit dem LUMO, da die Orbitalkoeffizienten dort groß sind. Donatoren stabilisieren das LUMO um einen Betrag ΔE_3 und Akzeptoren destabilisieren das LUMO um einen Betrag ΔE_4 (Abb. 26b), so daß Donatorsubstitutionen eine hypsochrome und Akzeptorsubstitutionen eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorption bewirken [54].

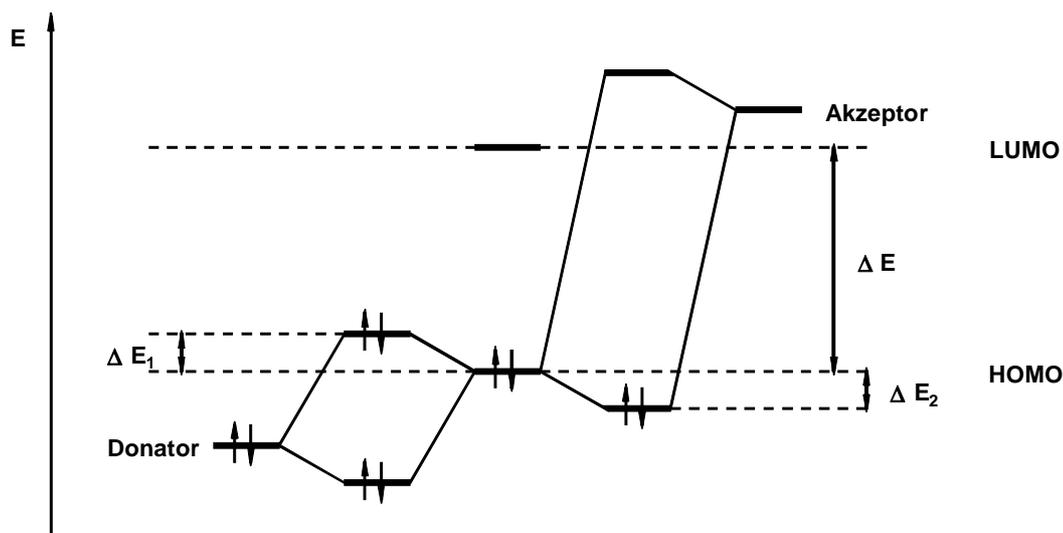


Abb. 26a: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen von Substituenten an Positionen, die große HOMO-Koeffizienten besitzen (Position 2 / 2')

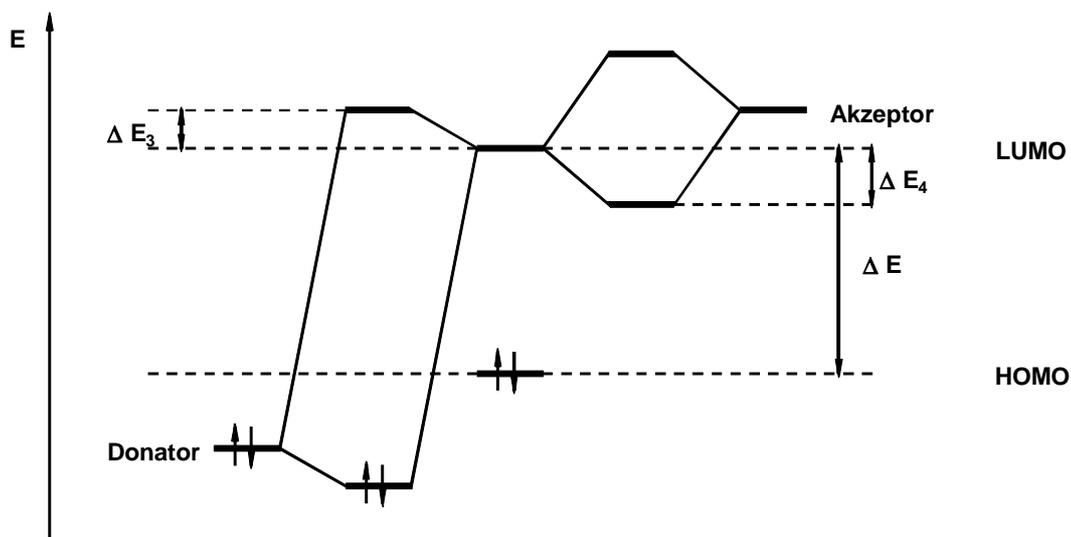


Abb. 26b: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen von Substituenten an Positionen, die große LUMO-Koeffizienten besitzen (Position 1 / 1' und 3)

Im Unterschied zu den Cyaninen und Oxonolen sind die Merocyanine ungeladene, jedoch stark polare Verbindungen. Durch unterschiedliche Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten von Y und Z findet ein Ladungsausgleich vom Donor (niedriges Ionisierungspotential) auf den Akzeptor (hohe Elektronenaffinität) statt. Damit ändern sich die Bindungs- und Ladungsverhältnisse im Vergleich zu den symmetrischen Cyaninen und Oxonolen. Die Ergebnisse von PPP-Rechnungen des Merocyanins **29** sind in Abbildung 27 dargestellt. Trotz der komplizierteren elektronischen Verhältnisse in Merocyaninfarbstoffen lassen sich durch das PPP-Verfahren anhand der berechneten π -Nettoladungen Voraussagen treffen, welche Position von welchem Substituenten beeinflusst wird und wie sich qualitativ die Lage der langwelligen Absorption mit der Substitution ändert. Dies geschieht zweckmäßig am konkreten Strukturtyp, da geringe Strukturvariationen eine große Auswirkung auf die elektronischen Verhältnisse des Moleküls haben können.

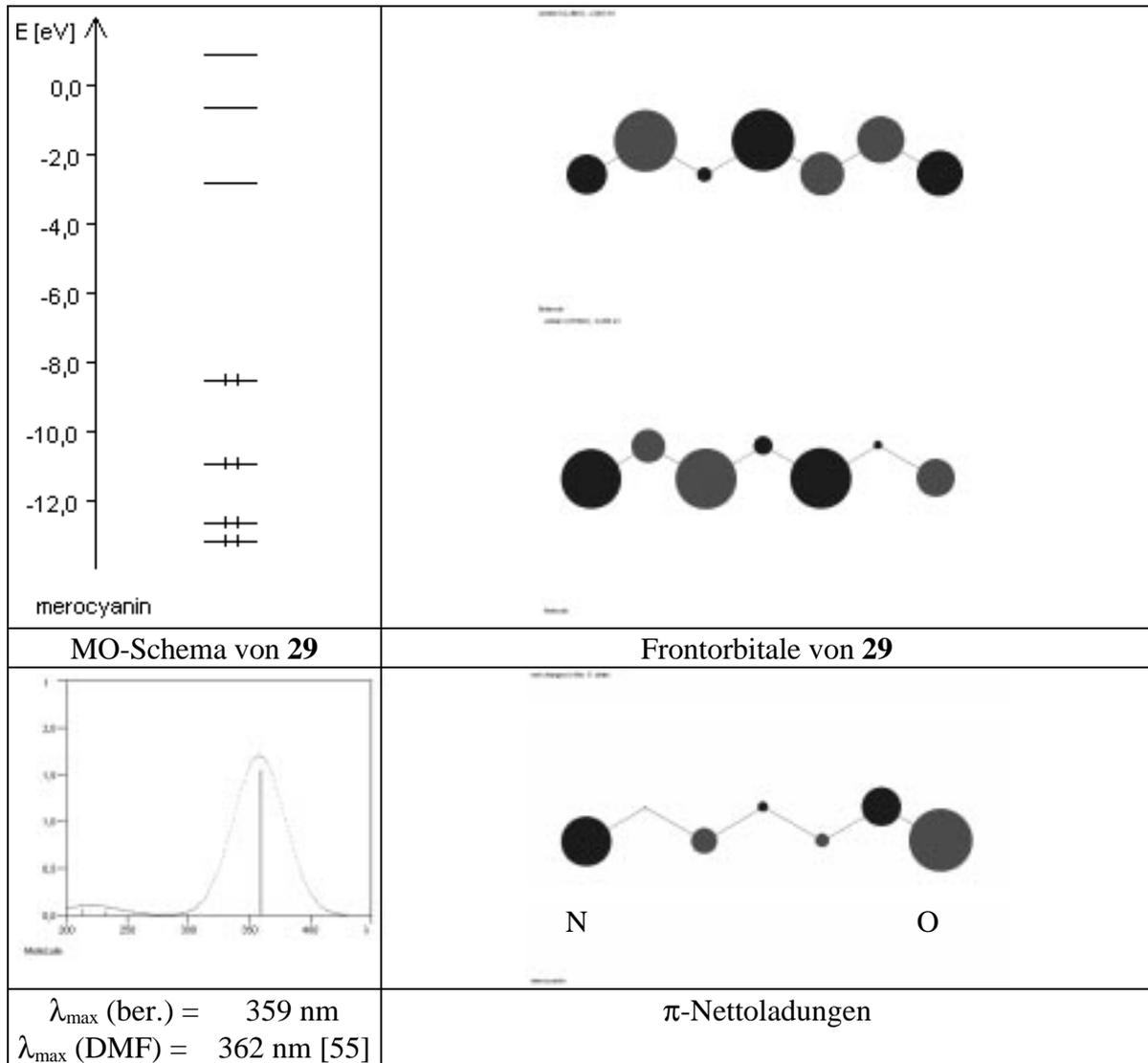


Abb. 27

Die elektronischen Eigenschaften des Chromophors hängen jedoch nicht nur von der Molekülstruktur, sondern auch von seiner Umgebung ab. So wird bei vielen Farbstoffen eine Veränderung der Lage, Intensität und Gestalt der Absorptionsbande in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet. Diese Abhängigkeit der Absorptionseigenschaften vom Lösungsmittel wird Solvatochromie genannt [57, 58]. Sie beruht im wesentlichen auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des Farbstoffmoleküls mit den Lösungsmittelmolekülen. Durch diese Wechselwirkungen kommt es zu einer Absenkung der Energie des Grund- und Anregungszustandes des Farbstoffmoleküls. Je nach dem, welcher Zustand mit wachsender Lösungsmittelpolarität stärker energetisch abgesenkt wird, unterscheidet man zwischen positiver (**A**) und negativer (**B**) Solvatochromie (Abb. 28). Die Wechselwirkungen sind um so größer, je polarer das Lösungsmittel und das Farbstoffmolekül sind. Deshalb zeigen die polareren Merocyanine häufig stärkere Solvatochromieeffekte als die unpolaren symmetrischen Cyanine und Oxonole [59].

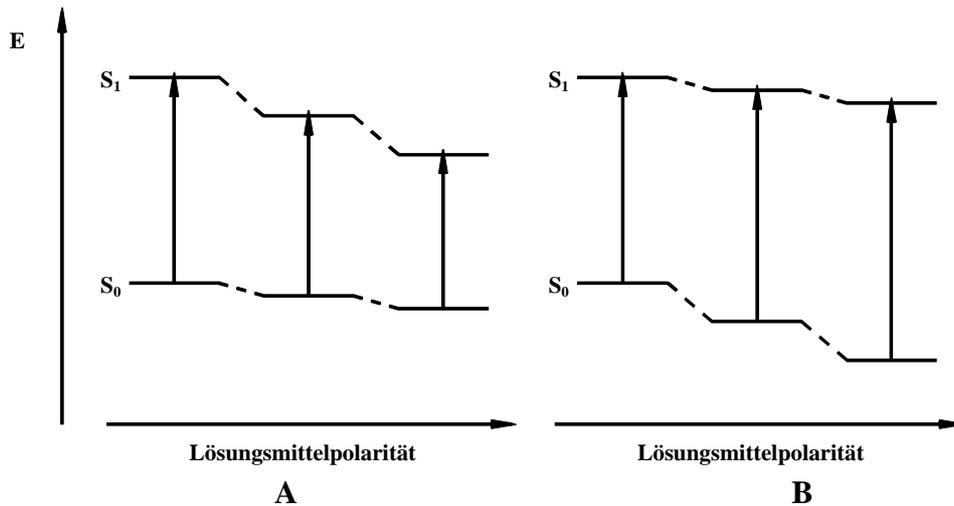


Abb. 28

Betrachtet man die elektronische Anregung eines Farbstoffmoleküls in seiner Solvathülle genauer (Abb. 29), so zeigt sich, daß die Anregung eines Elektrons aufgrund der Franck-Condon-Beziehung in einen angeregten höheren Schwingungszustand (Franck-Condon-Zustand S_1^{FC}) erfolgt. Dadurch haben sich zwar die elektronischen Verhältnisse verändert, nicht jedoch die Kernkoordinaten der Atome, so daß das Molekül zunächst die Geometrie des Grundzustandes beibehält. Zeitlich verzögert zur Schwingungsrelaxation des Chromophors $S_1^{\text{FC}} \rightarrow S_1$ erfolgt auch eine Umlagerung der Lösungsmitteldipole, die zu einer weiteren energetischen Absenkung des S_1 -Zustandes führt.

Desaktiviert ein angeregtes Molekül durch Fluoreszenz $S_1 \rightarrow S_0^{\text{FC}}$, so entspricht die Orientierung der Solvathülle des S_0^{FC} -Zustandes der des S_1 -Zustandes. Dies hat eine höhere Energie des S_0^{FC} -Zustandes als des S_0 -Zustandes zur Folge. Durch Umlagerung der Lösungsmittelmoleküle wird der ursprüngliche S_0 -Zustand wieder erreicht.

Somit zeigen die fluoreszenzfähigen Farbstoffe neben der Solvatochromie der Absorption auch eine Solvatochromie der Fluoreszenz. Da mit wachsender Lösungsmittelpolarität die Solvatationseffekte größer werden, wächst auch die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsenergie, d.h. die STOKES-Verschiebung ist bei Farbstoffen mit positiver Solvatochromie in polaren Lösungsmitteln größer [58].

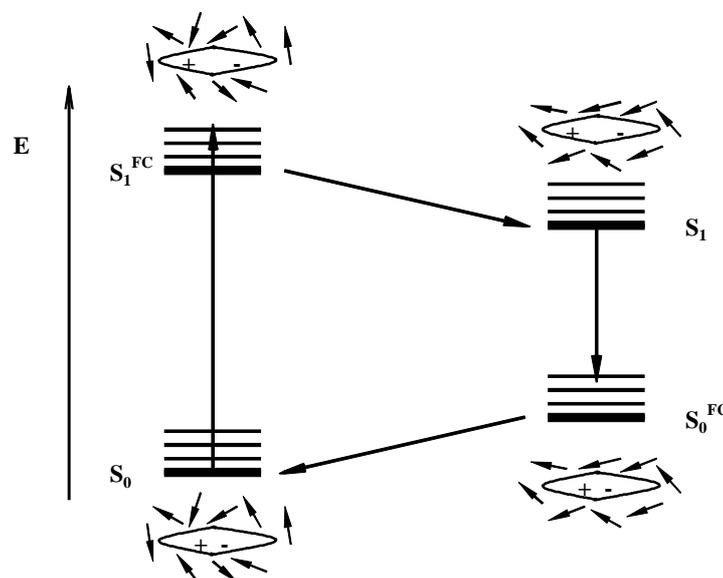


Abb. 29

3.2. Merocyaninfarbstoffe von 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen

Überträgt man das allgemeine Bild der Merocyanine **29** auf die Dioxaborinheterocyklen, so ergibt sich formal die Struktur **31** als Chromophor (Abb. 30).

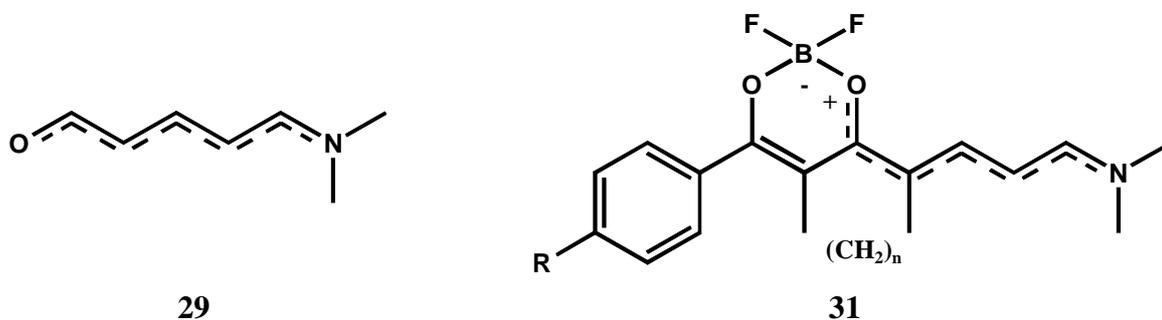
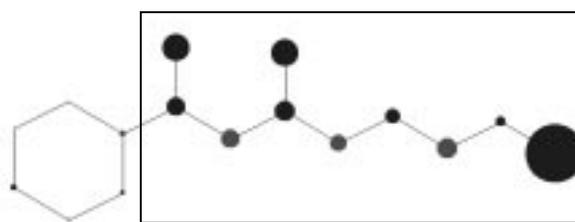
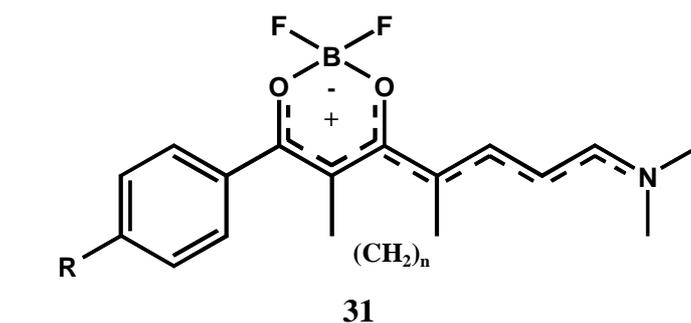


Abb. 30

Diese Übertragung ist sehr formal, denn die Praxis zeigt, daß wie in anderen Heterocyclen mit mehreren Heteroatomen, das gesamte π -System des Dioxaborinheterocyclus zum Chromophor zu zählen ist [51]. Somit ergibt sich für den farbgebenden Teil des π -Systems von Dioxaborinfarbstoffen folgendes Bild (Abb. 31).



Chromophor

 π -Nettoladungen von **31**

Abb. 31

3.2.1. Kondensationen mit einfachen Elektrophilen; unsymmetrische Trimethinfarbstoffe

6-Methyl-(bzw. 6-Methylen-)-2,2-difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14** und **18** können mit elektrophilen Reagenzien, wie z.B. aromatischen Aldehyden, zu konjugierten π -Systemen der allgemeinen Struktur **32** reagieren (Abb. 32) [12, 13].

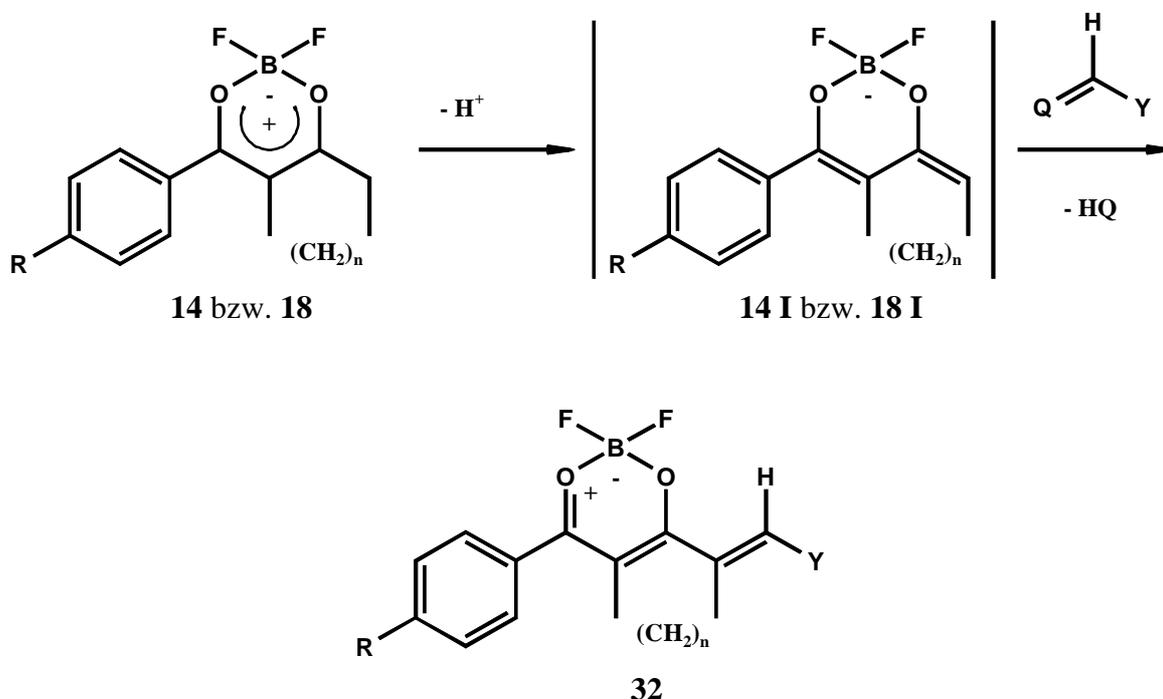


Abb.32

Die Kondensationen verlaufen in Abhängigkeit der Reaktivität des Elektrophils und des Substituenten R mit oder ohne Hilfsbase. In vielen Fällen genügt bereits Acetanhydrid, um die Kondensation zu erreichen. Als reaktive Zwischenstufe tritt dabei vermutlich eine deprotonierte Spezies auf (**14 I** bzw. **18 I**), die als Analogon zu **A2b** (Abb. 22) betrachtet werden kann.

Ein strukturell recht einfaches Elektrophil ist das Dimethylformamid **33** bzw. dessen aktivierte Form, der Vilsmeier-Komplex **34**. REYNOLDS und VAN ALLAN beschrieben, daß bei der Reaktion des 6-Methyl-2,2-difluor-naphtho[1,2-e]-2-dioxaborins **5** mit **33** in Acetanhydrid und der Reaktion mit **34** verschiedene Produkte erhalten wurden [60]. Während mit **33** eine einfache Kondensation erfolgte, reagierte der reaktivere Vilsmeier-Komplex **34** zweimal an der 6-Methyl-Gruppe.

Analoge Ergebnisse wurden auch bei den Dioxaborinedukten **14** beobachtet. So führt die Umsetzung von **14** mit **33** zum Produkt **35**, während die Reaktion von **14** mit dem reaktiveren Vilsmeier-Komplex **34** zu Verbindung **36** führt. Da bei den Verbindungen des Typs **18** ein zweiter Angriff eines Elektrophils durch die Methylenverbrückung nicht möglich ist, gelangt man auf beiden Wegen zum gleichen Produkt **35**. Dabei stellt die Kondensation mit DMF den einfacheren Weg zur Darstellung von Verbindungen des Typs **35** dar (Abb. 33).

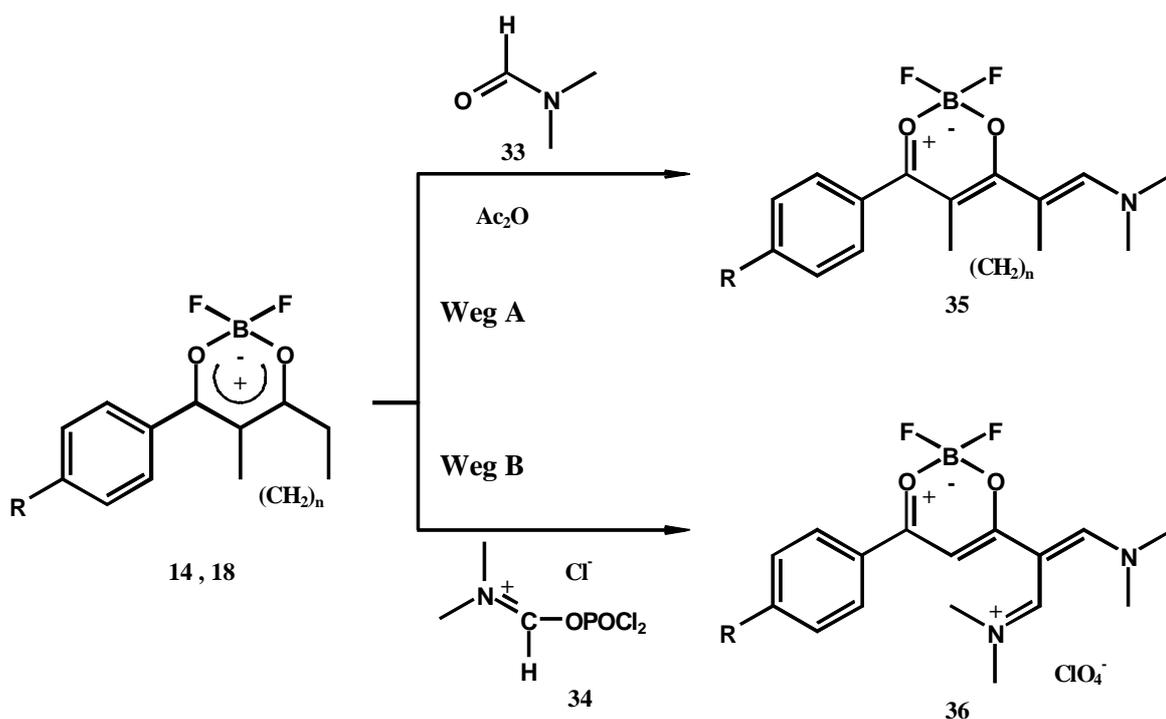


Abb. 33

Die Ergebnisse der Reaktionen von **14** und **18** mit **33** und **34** sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13: Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen **35** und **36**

Nr	R	n	Weg	Ausb. [%]	Fp. [°C]
35a	H		A	78	187
35b	Cl		A	56	211-3
35c	NO ₂		A	73	245-7
35d	H	2	A	58	288
35e	OCH ₃	2	A	70	274-6
35f	Cl	2	A	60	310
35g	NO ₂	2	A	46	324 _{zers.}
35h	H	3	A	63	266-7
35i	OCH ₃	3	A	69	199
35j	Cl	3	A	75	304-6
35k	NO ₂	3	A	51	291-3
36	NO ₂		B	54	238-9

Als Farbstoffe sind die Verbindungen **35** und **36** nicht von Bedeutung, da sie relativ kurzweilig absorbieren (λ_{max} ca. 450 nm). Die Verbindungen **35** stellen jedoch interessante Ausgangsstoffe zur Darstellung unsymmetrischer Trimethinfarbstoffe dar, während sich Verbindungen des Strukturtyps **36** prinzipiell als Methinbildner zur Synthese dreikerniger Methinfarbstoffe (vgl. Kap. 3.3.2.1.) eignen.

1,3,2-(2H)-Dioxaborine reagieren auch mit heteroaromatischen Aldehyden **37** zu Merocyaninfarbstoffen **38** (Weg A; Abb. 34) [37]. Es wurde untersucht, inwieweit die Verbindungen **35** selbst als heteroaromatische Aldehydanaloga zu betrachten sind, und mit entsprechenden Quartärsalzen **1** zu Merocyaninfarbstoffen **38** reagieren können (Weg B).

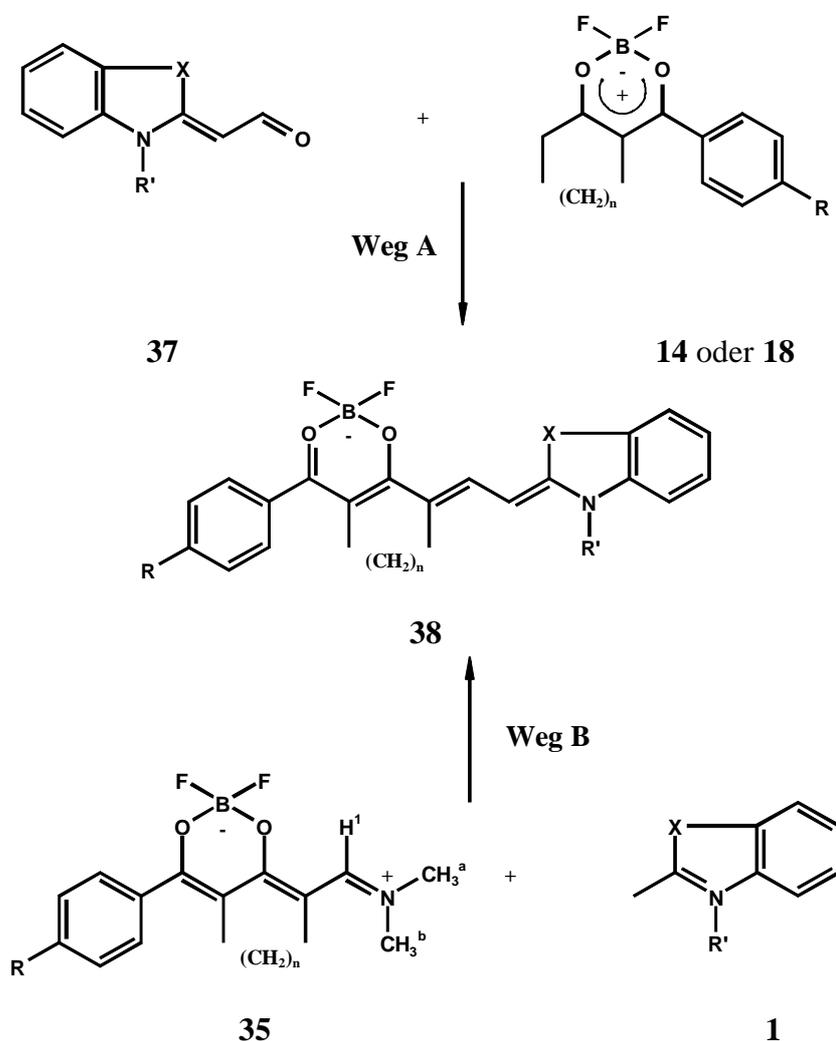


Abb. 34

Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Durch die Variationsmöglichkeiten von R, R', X und n in den Edukten **37** und **1** ist theoretisch ein breites Spektrum an Verbindungen **38** zugänglich. Es wurde jedoch darauf verzichtet, alle Verbindungen **35** als Edukte einzusetzen, da lediglich das Prinzip deutlich gemacht werden sollte.

Tabelle 14: Verbindungen **38**

Nr.	X	R	R'	n	Weg	Ausb. [%]	Fp. [°C]	λ_{\max}^a [nm]	λ_{fl}^a [nm]
38a	C(CH ₃) ₃	NO ₂	CH ₃		A	73	250-2	584	-
					B	54			
38b	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	2	A	65	275-7	594	625
					B	60			
38c	S	NO ₂	C ₂ H ₅	3	B	45	325 _{zers.}	589	-

^{a)} gemessen in DMF

Die entstandenen Merocyanine **38** sind unabhängig von ihrem Herstellungsweg identisch. Der Reaktionsweg B stellt eine interessante Variante dar, Merocyanine **38** aus Quartärsalzen **1** zu synthetisieren. Die Grenzen dieser Methode sind durch die geringe Reaktivität der Iminiumgruppierung in **35** im Vergleich zum freien Aldehyd gegeben. Deshalb wird die Reaktion unter Zugabe einer Hilfsbase durchgeführt. Das hat zur Folge, daß basenempfindliche Heterocyklen **1**, wie z.B. Pyryliumsalze, nicht zum gewünschten Methinfarbstoff **38** reagieren, da diese durch die Hilfsbase zersetzt werden.

Die Kernresonanzdaten der Verbindungen **35** zeigen deutliche Unterschiede der reaktiven Iminiumgruppierung in Abhängigkeit von der Cycloalkylverbrückung (Tab. 15).

Tabelle 15: Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen **35** (vollständige Daten: Kap. 5.2.1.).

Nr.	n	H ¹	CH ₃ ^a	CH ₃ ^b	C ¹	C ^a	C ^b
35a		8.16	3.38	3.14	158.6	47.1	38.5
35d	2	7.79		3.39	153.4	~ 41 br.	
35h	3	8.25		3.43	158.4	~ 42 br.	
35b		8.17	3.39	3.15	160.3	47.9	39.4
35f	2	7.81		3.40	153.8	~ 41 br.	
35j	3	8.12		3.48	159.4	~ 43 br.	

Alle Verbindungen wurden in CD₃NO₂ vermessen.

Danach können Verbindungen **35** durch zwei mesomere Formen beschrieben werden, von denen die Struktur I eine Enaminstruktur und die Struktur II eine Iminiumsalz-Struktur darstellt (Abb. 35).

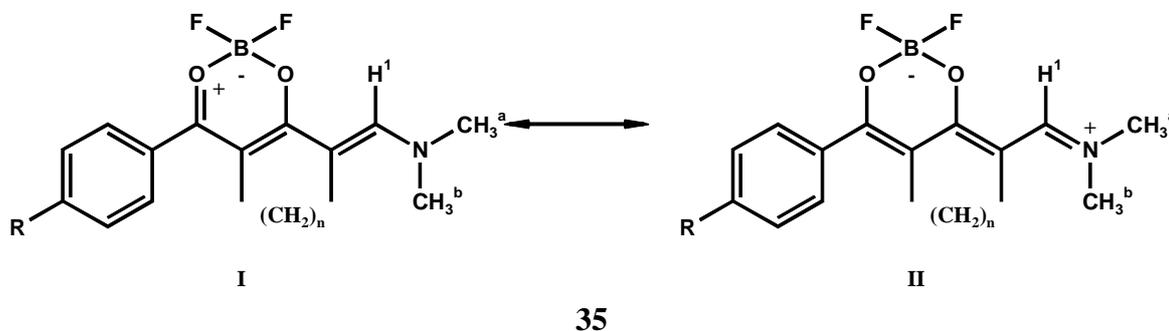


Abb. 35

Das Proton H¹ in einer Enaminstruktur (analog Struktur I) zeigt in der Regel chemische Verschiebungen von ca. 6 -7.5 ppm [41]. Das Proton H¹ einer Iminiumgruppierung (analog Struktur II), die als Aldehydanaloges betrachtet werden kann, zeigt Verschiebungen von ca. 9 -11 ppm [44].

Die Verschiebung von H¹ in den Verbindungen **35** liegt zwischen beiden Extrema (δ ca. 8 ppm; Tab.15), wobei H¹ der unverbrückten Spezies mehr in Richtung der Iminiumgruppierung II tendiert. Die Methylgruppen CH₃^a und CH₃^b der unverbrückten Verbindungen **35a-c** erscheinen sowohl im ¹H-Spektrum als auch im ¹³C-Spektrum als separate Signale. Das deutet auf eine Rotationshinderung hin, die entweder sterische Ursachen haben kann, was im Fall von **35a-c** unwahrscheinlich ist, oder auf einen hohen Doppelbindungsgrad der N-CH¹-Bindung. Dies deutet darauf hin, daß der mesomeren Form II ein hohes Gewicht zugeordnet werden muß.

Bei den verbrückten Verbindungen **35d-k**, bei denen man eine sterische Rotationshinderung erwarten könnte, erscheinen CH₃^a und CH₃^b als ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum und

als breites Signal im ^{13}C -Spektrum, so daß bei diesen Verbindungen **35d-k** unter den Meßbedingungen der mesomeren Grenzform I mehr Gewicht beizumessen ist.

Auch die Ergebnisse von AM1-Rechnungen ergeben, daß die errechneten π -Bindungsordnungen mit den experimentell beobachteten Befunden der beiden mesomeren Strukturen im Einklang stehen. Der Doppelbindungsgrad der C-N-Bindung der Verbindungen **35a-c** ist danach größer als der der entsprechenden verbrückten Verbindungen **35d-k**.

Diese Stabilisierungsmöglichkeit der positiven Teilladung in den Verbindungen **35** scheint ein entscheidender Punkt für deren geringe Reaktivität zu sein. Eine Hydrolyse der Iminiumgruppierung von **35** zur reaktiveren Aldehydgruppe gelingt nicht, da statt dessen das Dioxaborinsystem zerstört wird [60].

3.2.2. Styryl- und Homostyrylfarbstoffe

3.2.2.1. Darstellung und Strukturbetrachtungen von Styryl- und Homostyrylfarbstoffen

Erweitert man den Chromophor von **35** um eine Phenylgruppe, indem man die Dioxaborine **14** oder **18** mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd **39** in Acetanhydrid umsetzt, gelangt man zu den Styrylfarbstoffen **40** (Abb. 36). Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

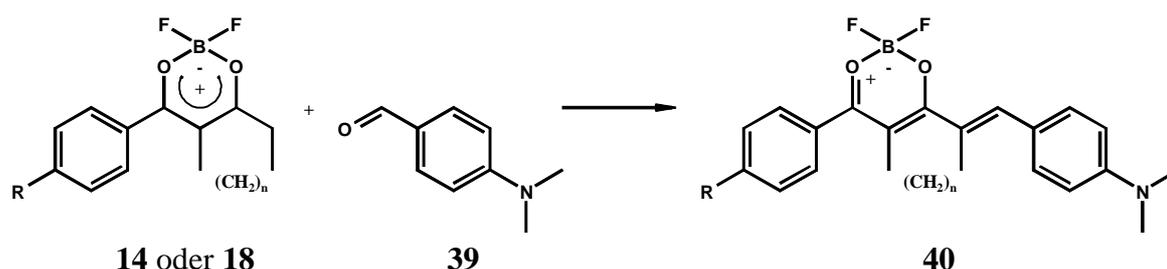


Abb. 36

Tabelle 16: Styrylfarbstoffe **40**

Nr.	R	n	Ausb. [%]	Fp. [°C]	λ_{max} [nm] / lgε
40a ^{a)}	H			245-6	545 ^{b)} / 4.83 ^{c)}
40b ^{a)}	OCH ₃			265 _{zers.}	543 ^{b)} / 4.86 ^{c)}
40c ^{a)}	Cl			272-4	556 ^{b)} / 4.88 ^{c)}
40d ^{a)}	NO ₂			> 360	578 ^{b)} / 4.82 ^{c)}
40e	H	2	86	267	558 / 4.82 ^{b)}
40f	OCH ₃	2	86	267	554 / 4.83 ^{b)}
40g	Cl	2	85	302-4	566 / 4.80 ^{b)}
40h	NO ₂	2	73	306-8	594 / 4.82 ^{b)}
40i	H	3	45	230 _{zers.}	542 / 4.78 ^{b)}
40j	OCH ₃	3	76	238	536 / 4.73 ^{b)}
40k	Cl	3	76	256-8	548 / 4.74 ^{b)}
40l	NO ₂	3	75	296 _{zers.}	561 / 4.67 ^{b)}

^{a)} Daten aus [37] ; ^{b)} gemessen in DMF ; ^{c)} bestimmt in CHCl₃

Verlängert man das Chromophor der Styrylfarbstoffe **40** um zwei weitere Methineinheiten, indem man die Dioxaborine **14** bzw. **18** mit Dimethylaminozimtaldehyd **41** umsetzt, so erhält man die Homostyrylfarbstoffe **42** (Abb. 37). Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

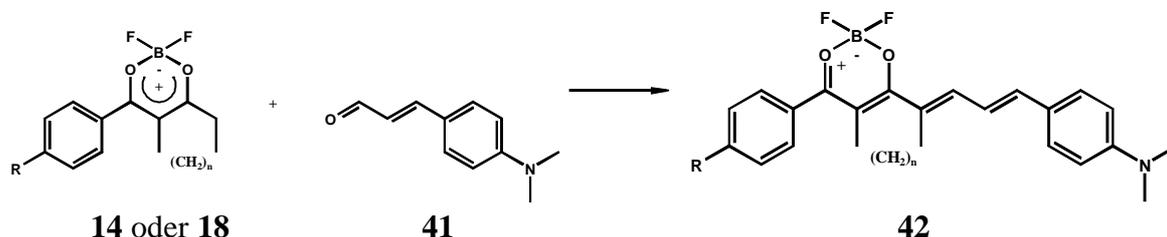


Abb. 37

Tabelle 17: Homostyrylfarbstoffe **42**

Nr.	R	n	Ausb. [%]	Fp. [°C]	λ_{\max}^a [nm] / lg ϵ	$\Delta\lambda$ 40/42 [nm]
42a	Cl		35	321-3	595 / 4.91	39
42b	NO ₂		45	256-8	628 / 4.86	50
42c	H	2	54	300 _{zers.}	604 / 4.82	46
42d	OCH ₃	2	45	208	584 / 4.83	30
42e	Cl	2	63	310 _{zers.}	618 / 4.81	52
42f	NO ₂	2	76	280-1	655 / 4.74	61
42g	H	3	17	239-41	542 / 4.78	47
42h	OCH ₃	3	21	250-2	536 / 4.67	42
42i	Cl	3	56	270-2	548 / 4.70	51
42j	NO ₂	3	80	280 _{zers.}	561 / 4.71	62

a) gemessen in DMF

Der siebenringverbrückte Borkomplex **18i** bildet mit den Edukten **33**, **39** und **41** keine Farbstoffe. Dies beruht auf geringen Reaktivität von **18i**, die sich aus der Donatorsubstitution und dem schwächer CH-aciden Siebenring ergibt [33]. Eine Reaktion unter Basenkatalyse führt dann lediglich zur Zersetzung des Dioxaborinsystems.

Beim Vergleich der Absorptionsdaten der Farbstoffe **40** und **42**, bewirken die zusätzlichen Methineinheiten eine Verschiebung der langwelligen Absorption um 30 bis 60 nm. Dies ist weniger als der klassische Methinshift von ca. 100 nm symmetrischer Methinfarbstoffe, aber für Merocyaninfarbstoffe ein normaler Wert [51].

Im weiteren soll diskutiert werden, welchen Einfluß die Cycloalkylverbrückung der Dioxaborine **18** auf die Absorptionseigenschaften der Styryl- und Homostyrylfarbstoffe **40** und **42** haben.

Vergleicht man die Absorptionswellenlängen der fünfringverbrückten Styrylfarbstoffe **40e-h**, mit den Absorptionswellenlängen der unverbrückten Farbstoffe **40a-d**, so zeigt sich ein bathochromer Shift von ca. 12 nm (Tab. 16). Diese Bathochromie verwandelt sich in eine Hypsochromie von ca. 8 nm beim Übergang zu den sechsringverbrückten Styrylfarbstoffen **40i-l**. Ähnliche Effekte der Verschiebung der Absorptionswellenlängen beobachtet man auch bei den Homostyrylfarbstoffen **42** (Tab. 17). Diese Hypsochromie der sechsringverbrückten Farbstoffe **40i-l** und **42i-j** gegenüber den unverbrückten Farbstoffen **40a-d** und **42a-b** ist ein unerwartetes Ergebnis, denn nach den berechneten π -Nettoladungen der betreffenden C-Atome am Beispiel von Verbindung **40a** (Abb. 39), sollte eine Donatorsubstitution, die eine

Alkylsubstitution darstellt, eine Stabilisierung des HOMO's und damit eine bathochrome Verschiebung der Absorption zur Folge haben.

Die Verbindungen **40** und **42** sind Neutralfarbstoffe mit einem ausgeprägten Donator-Akzeptor-Charakter. Die Dimethylaminogruppe fungiert als Donator und das π -System des Dioxaborinoheterocyclus als Akzeptor. Der Chromophor beschränkt sich zwischen Donator und Akzeptor. Demnach hat der 4-ständige Phenylrest am Dioxaborinoheterocyclus einen vergleichsweise geringen Einfluß auf das π -System und kann somit als Substituent am Chromophor betrachtet werden [37]. Der farbgebende Teil des π -Systems im Farbstoff **40a** ist in Abbildung 38 durch eine fette Linie gekennzeichnet. Da die Phenylgruppe des Dimethylaminobenzaldehyd-Fragments die Konjugation nicht unterbricht, sondern die Methinkette formal 1,4-verbrückt, lassen sich die Verbindungen **40** ebenfalls als Merocyanine klassifizieren [51].

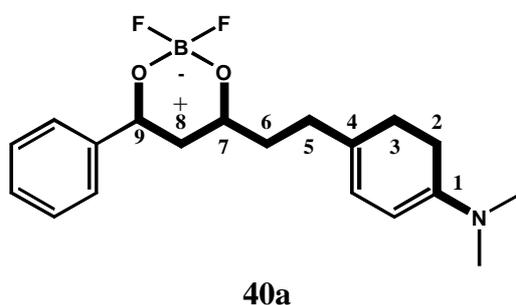
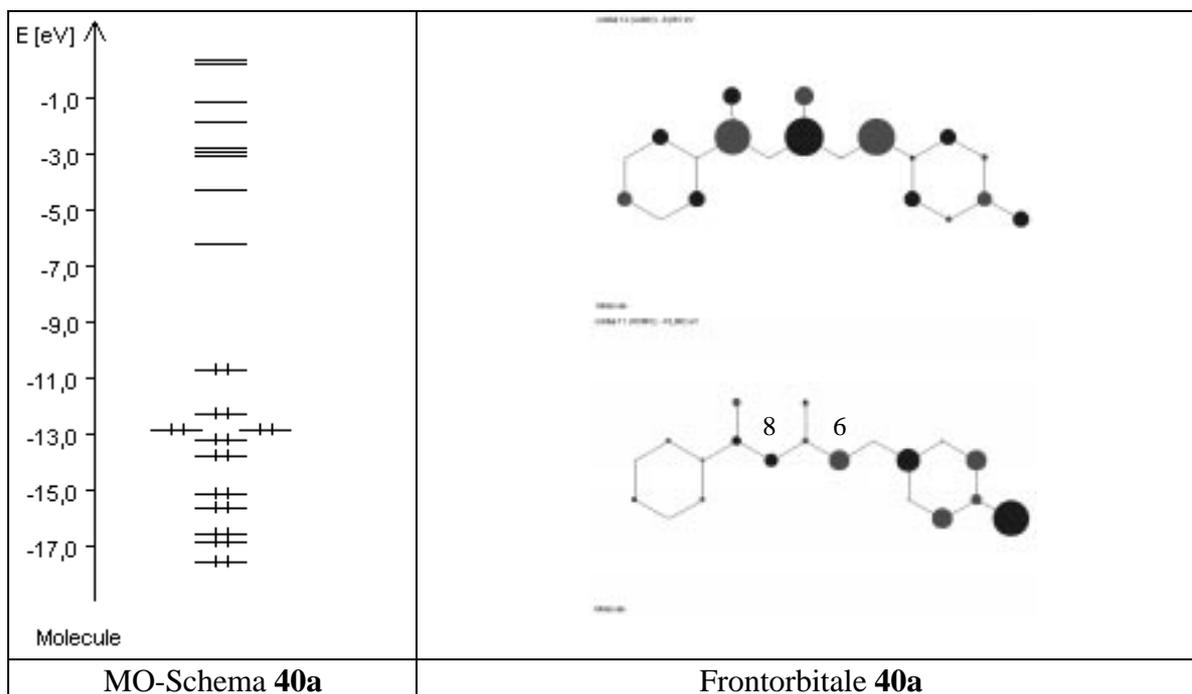


Abb. 38



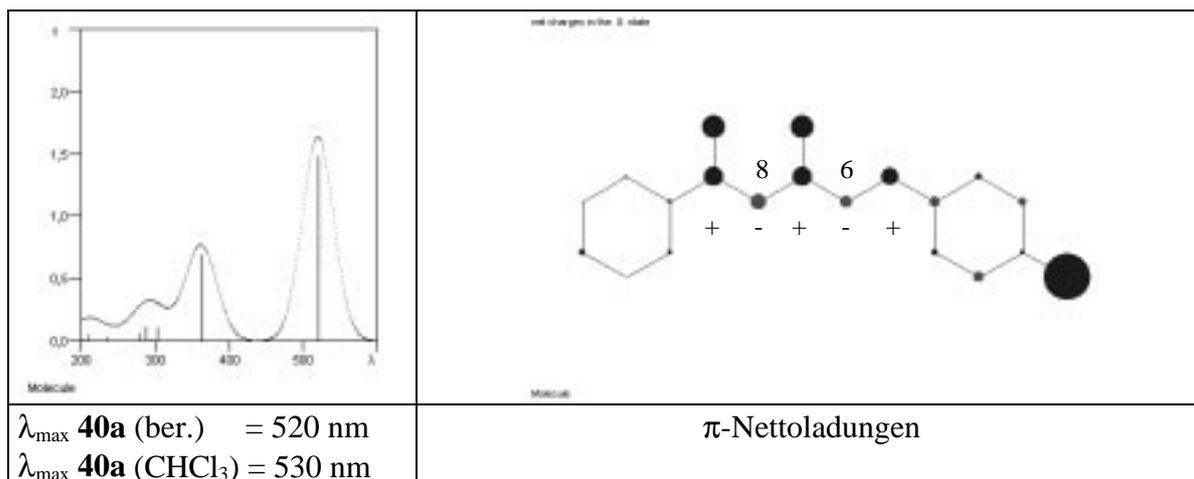


Abb. 39

Die Orbitalkoeffizienten des HOMO's an den Kohlenstoffatomen 6 und 8 sind zwar klein, was einen geringen Effekt der Donatorsubstitution an diesen Positionen erwarten läßt, aber die π -Nettoladungen sind negativ, so daß theoretisch die Absorptionen sowohl von **40e-h** als auch **40i-l** gegenüber den vergleichbaren unverbrückten Farbstoffen **40a-d** bathochrom verschoben sein sollten.

Als Ursache für die beobachtete hypsochrome Verschiebung der Absorption der sechsringverbrückten Farbstoffe kommen Verdrillungseffekte in den Farbstoffmolekülen durch die räumliche Nähe der Cycloalkylbrücke mit dem 4-Phenylsubstituenten des Heterocyclus in Betracht. Es ist zu Vermuten, daß bei den Verbindungen **40i-l** der kleine Stabilisierungseffekt durch den induktiven Effekt der Verbrückung auf das HOMO durch die stärkere Entkopplung des 4-Phenylsubstituenten überkompensiert wird und deshalb insgesamt eine hypsochrome Verschiebung beobachtet wird. Diese These stützen zwei Befunde.

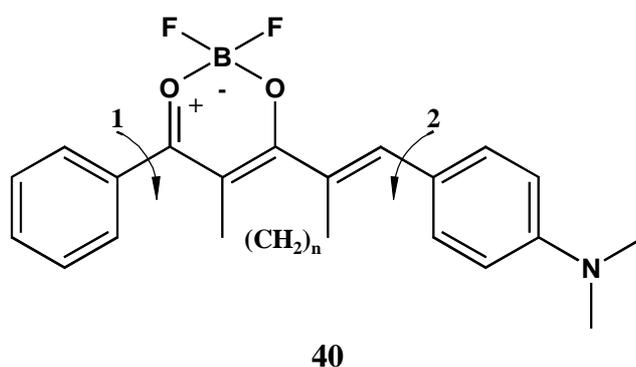


Abb. 40

Erstens: In Kapitel 2.3.2. wurden die Strukturen der Dioxaborine **14** und **18** untereinander verglichen. AM1-Rechnungen ergaben, daß sich Fünf- bzw. Sechsringverbrückung und der 4-Phenylsubstituent räumlich stören und dies eine Verdrillung des Phenylsubstituenten und damit eine geringere Wechselwirkung zwischen diesem Substituenten und dem Heterocyclus zur Folge hat. Die Verdrillung ist bei der Sechsringverbrückung ausgeprägter. Werden dementsprechend die Absorptionswellenlängen des Chromophors von **40** unter Berücksichtigung der aus AM1-Rechnungen ermittelten Verdrillungswinkel Θ_2 (Θ_2 entspricht Torsion 1 in Abb. 40) zwischen 4-Phenylrest und Dioxaborinsystem der Verbindungen **40a**, **40e** und **40i** durch PPP-Rechnungen ermittelt (Tab. 18), so ergeben sich

kürzere Absorptionswellenlängen für größere Verdrillungswinkel Θ_2 , da das Resonanzintegral β vom Verdrillungswinkel abhängt [51].

Tabelle 18: AM1-berechnete Verdrillungswinkel Θ_2 und damit berechnete Absorptionswellenlängen von **40**.

Nr.	Θ_2 in [°]	β (verdrillt) ^{a)}	λ_{\max} (ber.) [nm]
40	0	2.318	520
40a	25.7	2.088	518
40e	39.1	1.779	515
40i	55.0	1.330	510

(Die Atome des Verdrillungswinkels Θ_2 der Farbstoffe **40** sind analog zu den Verdrillungswinkeln der Dioxaborine **14** bzw. **18** -Tab. 5; Kap. 2.3.2.2.- festgelegt; ^{a)} β (verdrillt) = $\cos \Theta_2 \cdot \beta$ (planar)

Moleküle bauen sterische Spannungen in der Regel durch Verdrillungen um formale Einfachbindungen ab, da solche Torsionen energetisch günstig sind ($5^\circ \sim 1$ kJ / mol) [48]. Dies führt zur Stabilisierung des Grundzustandes gegenüber dem unverdrillten System. Da die Einfachbindungen im angeregten Zustand eine höhere Bindungsordnung als im Grundzustand aufweisen, ist die Verdrillung im angeregten Zustand energetisch ungünstiger. Das LUMO wird somit weniger stabilisiert als das HOMO. Folglich wächst die Energiedifferenz ΔE zwischen HOMO und LUMO, und die Absorption verschiebt sich hypsochrom (Abb. 41, Fall **A**) [48].

Verdrillungen können jedoch auch eine bathochrome Verschiebung der Absorption zur Folge haben. Dieser Effekt wird aber vorzugsweise bei Verdrillung des Chromophors symmetrischer Methinfarbstoffe beobachtet. Diese zeigen eine Bindungslängenkonstanz, so daß eine Verdrillung eine Bindung mit relativ hohem Doppelbindungsgrad betrifft. Das HOMO wird bei einer Verdrillung nur wenig stabilisiert, da es einen großen nichtbindenden Charakter hat (vgl. Abb. 24). Das LUMO erfährt eine stärkere Stabilisierung als das HOMO. Folglich wird die Energiedifferenz ΔE zwischen HOMO und LUMO kleiner, und die Absorption verschiebt sich bathochrom (Abb. 41, Fall **B**). Dieser Effekt wird häufig bei sterisch anspruchsvollen Monomethincyaninen beobachtet [61, 62].

Merocyanine wie die Farbstoffe **40** und **42** besitzen aber Bindungslängenalternanz [37, 63]. Bei sterischen Spannungen sollte eine Verdrillung um die schwächste Bindung des Systems erfolgen, so daß sich die Verhältnisse analog wie im Fall **A** gestalten und eine Hypsochromie zu beobachten ist.

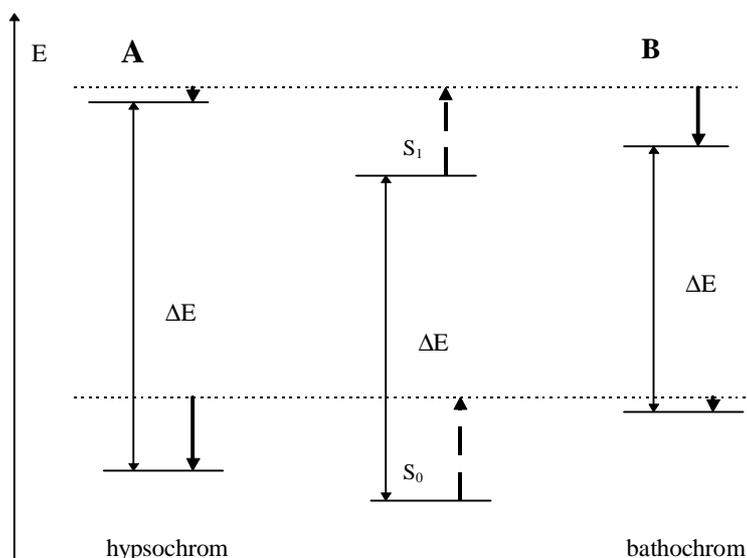


Abb. 41: Hypsochrome und bathochrome Verschiebung infolge sterischer Effekte; gestrichelte Pfeile geben die sterische Spannung an; schwarze Pfeile zeigen den Abbau der Spannungen durch Verdrillung [48]

Da neben der Torsion des 4-Phenylsubstituenten auch eine Verdrillung des Chromophors eine hypsochrome Verschiebung der Absorption der Merocyanine **40** bewirken könnte, soll auch diese Möglichkeit nicht außer acht gelassen werden (Torsion 2; Abb. 40). Zwar ist eine Torsion einer Bindung in der Merocyaninkette energetisch ungünstiger, da der Doppelbindungsgrad dort größer ist als der Bindungsgrad der 4-Phenylsubstituent-Heterocyclus-Bindung [37, 63], jedoch ist eine Wechselwirkung des Dimethylaminophenylrestes mit der Cycloalkylverbrückung zumindest bei den Styrylfarbstoffen **40** aufgrund des ähnlich großen Abstandes nicht auszuschließen [63].

Bei den Homostyrylfarbstoffen **42** hingegen, ist der Chromophor im Vergleich zu **40** um zwei Methineinheiten verlängert (Abb. 37), folglich ist eine sterische Wechselwirkung des Dimethylaminophenylrestes mit der Cycloalkylbrücke bei diesen Farbstoffen unwahrscheinlich. Da jedoch auch beim Strukturtyp **42** die sechsringverbrückten Farbstoffe **42i-j** bei kürzeren Wellenlängen als die entsprechenden fünfringverbrückten Farbstoffe **42e-f** und unverbrückten Farbstoffe **42a-b** absorbieren (Tabelle 17), kann demzufolge von einer Verdrillung des 4-Phenylsubstituenten (Torsion 1, Abb. 40) als Ursache der Hypsochromie der sechsringverbrückten Merocyanine **40i-l** und **42g-j** ausgegangen werden. Denn sollte die Verdrillung des Chromophors (Torsion 2; Abb. 40) für die Hypsochromie der sechsringverbrückten Farbstoffe verantwortlich sein, dürfte dieser Effekt bei den entsprechenden sechsringverbrückten Homostyrylfarbstoffen **42i-j** nicht mehr zu beobachten sein. Statt dessen sollten diese Farbstoffe aufgrund des induktiven Effektes der Cycloalkylbrücke ebenfalls längerwellig absorbieren als die unverbrückten Verbindungen **42a-b**.

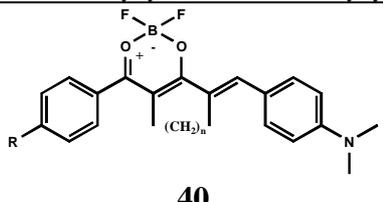
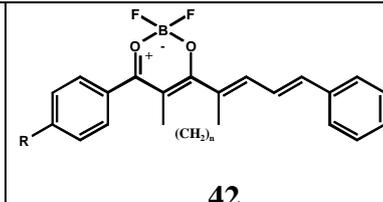
Der zweite Punkt, der die Verdrillungstheorie stützt, bezieht sich auf die Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe **40** und **42**. Mit einer Verdrillung entfernt sich ein Farbstoffmolekül von der idealen planaren Struktur, wodurch die $\pi\pi$ -Überlappungen kleiner werden. Dies hat eine geringere Intensität des S_0 - S_1 -Übergangs zur Folge, so daß verdrillte Systeme geringere Extinktionen als vergleichbare planare Farbstoffe zeigen [64]. Dieser Effekt ist abhängig vom Verdrillungswinkel, so daß mit größer werdenden Verdrillungswinkeln Θ_2 , bedingt durch den größeren räumlichen Anspruch der

Cycloalkylbrücke (Sechsring > Fünfring), die Extinktionskoeffizienten der Styryl- und Homostyrylfarbstoffe **40** und **42** in der Reihenfolge unverbrückt > fünfring > sechsring abnehmen (vgl. Tabelle 16 und 17).

3.2.2.2. Fluoreszenz der Styryl- und Homostyrylfarbstoffe **40** und **42**

Wie die 1,3,2-Dioxaborine **14** und **18**, zeigen auch die aus diesen Edukten dargestellten Farbstoffe **40** und **42** Fluoreszenzfähigkeit (Tab. 19).

Tabelle 19: Fluoreszenz der Styryl- und Homostyrylfarbstoffe in CCl₄ und Toluol

R	n	Nr.	 40						 42						
			CCl ₄			Toluol			CCl ₄			Toluol			
			λ _{abs} [nm]	λ _{fl} [nm]	Δλ [nm]	λ _{abs} [nm]	λ _{fl} [nm]	Δλ [nm]	λ _{abs} [nm]	λ _{fl} [nm]	Δλ [nm]	λ _{abs} [nm]	λ _{fl} [nm]	Δλ [nm]	
H		40a	510	556	46	520	573	53							
OCH ₃		40b	507	548	41	518	568	50							
Cl		40c	522	557	35	530	585	55	42a		580	642	62		
NO ₂		40d	536	599	63	550	639	89	42b		603	677	74		
H	2	40e	523	548	25	530	578	48	42c	567	603	36	574	636	62
OCH ₃	2	40f	523	545	22	530	571	41	42d				560	628	68
Cl	2	40g				542	587	45	42e	582	613	31	591	648	57
NO ₂	2	40h				565	639	74	42f				618	690	72
H	3	40i	507	539	32	517	571	54	42g	550	592	42	569	623	54
OCH ₃	3	40j	505	535	30	516	567	51	42h	538	589	51	550	616	66
Cl	3	40k	513	548	35	524	581	57	42i	564	603	39	576	634	58
NO ₂	3	40l	530	592	62	537	614	77	42j				592	666	74

Vergleicht man die Absorptions- und Emissionsdaten der Styryl- und Homostyrylfarbstoffe **40** und **42** aus Tabelle 19 bezüglich der Lösungsmittelpolaritäten, der Verbrückungen und der Substituenten R, so ergeben sich tendenzielle Abhängigkeiten von diesen Strukturparametern.

Im polaren Toluol absorbieren und emittieren alle Farbstoffe längerwellig als im unpolaren Tetrachlorkohlenstoff. Auch die Differenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzwellenlänge (STOKES-Shift) sind im polaren Toluol größer. Die Verbindungen **40** und **42** zeigen also eine positive Solvatochromie.

Die sechsringverbrückten Styrylfarbstoffe **40i-l** und Homostyrylfarbstoffe **42g-j** zeigen neben der Hypsochromie der Absorption (vgl. Kap. 3.2.2.1.) auch eine Hypsochromie der Emission gegenüber den fünfringverbrückten Farbstoffen **40e-h** und **42c-f** und den unverbrückten Farbstoffe **40a-d** und **42a-b**.

Die akzeptorsubstituierten Farbstoffe (R = NO₂) zeigen stets die langwelligsten Absorptionen und Fluoreszenzen, sowie die größten STOKES'schen Verschiebungen.

Solvatochromiemessungen der Absorption und der Fluoreszenz können wichtige Informationen über elektronische Eigenschaften der Farbstoffmoleküle liefern. Sie werden beispielsweise genutzt, um physikalische Daten (z.B. Dipolmomente) der Moleküle im

Grund- und Anregungszustand zu bestimmen, aus denen man wiederum Rückschlüsse auf die NLO-Eigenschaften der Farbstoffe ziehen kann. [65- 67]. Die Fluoreszenz organischer Farbstoffe hat aber auch praktische Bedeutung. So ist die Fluoreszenzspektroskopie eine der empfindlichsten Nachweismethoden. Oder fluoreszierende Lösungen dienen z.B. als Restlichtverstärker (Quantenkollektoren)[68].

3.2.3. Weitere Merocyanin-Farbstoffe

Der Chromophor der Dioxaborin-Merocyanine läßt sich durch die Wahl der elektrophilen Reaktionspartner vielfältig variieren. Einige Beispiele sollen an dieser Stelle gezeigt werden.

3.2.3.1. Umsetzung mit Homologen des Zimtaldehyds

Um den Chromophor der Merocyaninfarbstoffe um weitere Methineinheiten zu verlängern, wurde versucht, Homologe und Derivate des Dimethylaminozimtaldehyds **41** zu synthetisieren. Da offenkettige Derivate eine hohe Instabilität besitzen, mußten Strukturen gesucht werden, deren Methinkette durch eine Verbrückung stabilisiert wird.

Als aussichtsreiches Edukt boten sich die reaktiven Enamine **19** der cyclischen Ketone **16** an. Morpholinocyclopenten **19a** reagiert mit aromatischen Aldehyden zu N-[2-Benzylden-cyclopentenyl]-morpholin **43** [69]. Dabei müssen die Reaktionsbedingungen exakt eingehalten werden, da sonst eine zweite Kondensation eines Aldehydes erfolgt. Das heißt, **43** läßt sich nochmals elektrophil attackieren. So gelang es, Verbindung **43** mit dem Vilsmeier-Komplex **34** umzusetzen. Das entstehende Produkt zersetzt sich sehr leicht und ließ sich weder als Iminiumsalz noch als freier Aldehyd in Reinsubstanz isolieren, so daß der Rohaldehyd **44** direkt mit dem Dioxaborin **14d** zum Farbstoff **45** umgesetzt wurde (Abb. 42). Eine Übertragung der Reaktion auf das Dimethylaminobenzaldehyd-Derivat von **43** gelang nicht, so daß zu **42b** kein homologes Merocyanin erhalten werden konnte.

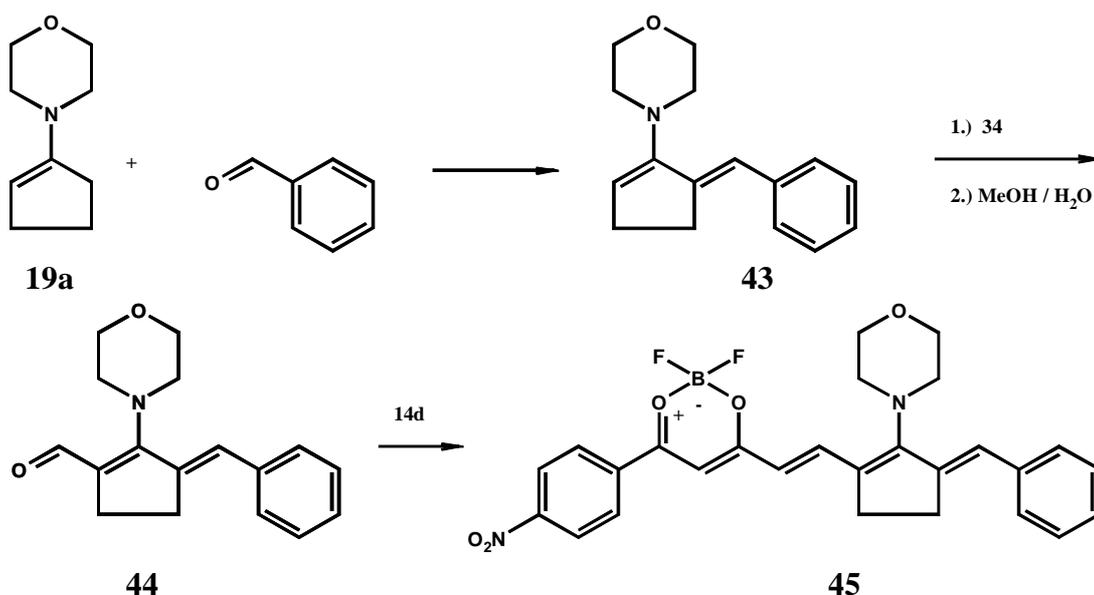


Abb. 42

Farbstoff **45** zeigt wie die Styryl- und Homostyrylfarbstoffe **40** und **42** eine deutliche Solvatochromie und Fluoreszenz. Die Daten sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Die Röntgenstruktur der Verbindung **45** und ein Molekülpaar ist in Abbildung 43 dargestellt.

Tabelle 20: Spektraldaten Farbstoff **45**

Nr.	Ausb. ^{a)} [%]	Fp. [°C]	λ_{\max}^b [nm] / lg ϵ	λ_{abs} [nm]	λ_{fl} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl-abs}}$ [nm]
45	32	247-9	626 / 4.83	604 ^{c)} 602 ^{d)}	642 ^{c)} 662 ^{d)}	38 60

a) bezogen auf eingesetztes **43**; b) DMF; c) CCl₄; d) Toluol

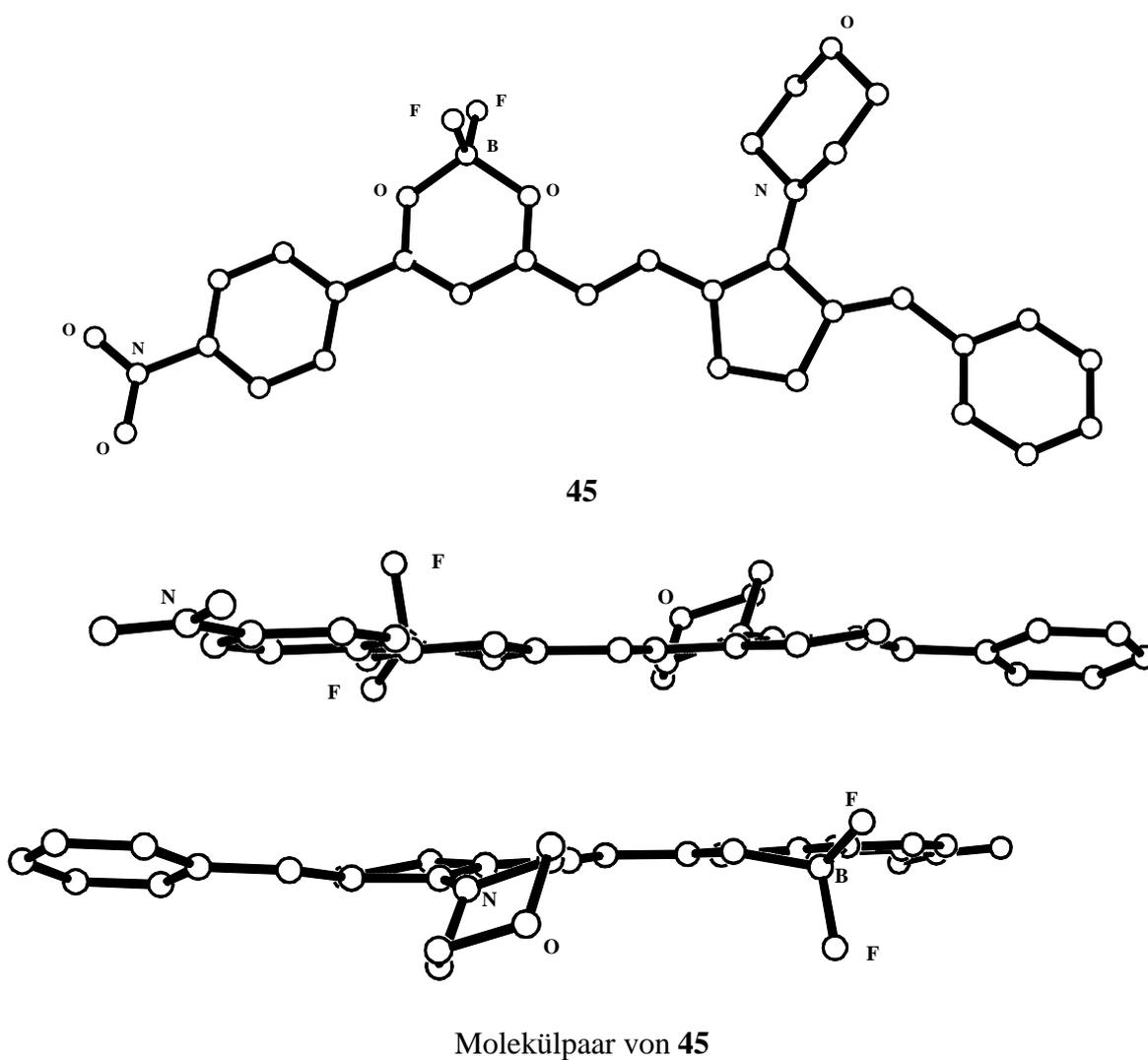
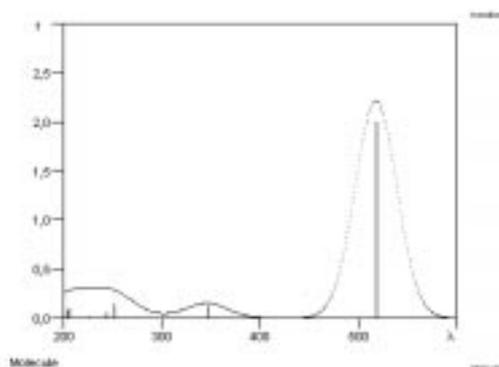


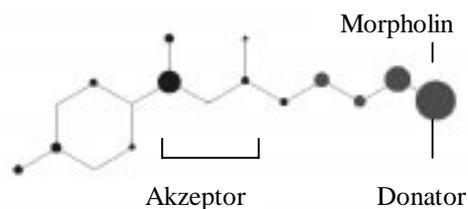
Abb. 43

Analog zu den Styrylfarbstoffen **40** formieren sich auch im Farbstoff **45** die Moleküle paarweise so zueinander, daß der Akzeptorteil (Dioxaborinheterocyclus) über dem Donatorteil (Morpholin) liegt [37, 63]. Daraus könnte man zu dem Analogieschluß gelangen, daß der Chromophor zwischen Morpholinstickstoff und Heterocyclus konzentriert ist und ein Trimethinmerocyanin darstellt. Berechnet man diesen angenommenen Chromophor (Abb. 44a), so ergibt sich jedoch eine deutlich kürzere Absorptionswellenlänge von 519 nm als gemessen (vgl. Absorptionswellenlänge von **45** in Tab. 20).

Schließt man dagegen das Styrylfragment in die Rechnung ein, stimmen berechneter und experimenteller Wert der Absorptionswellenlänge von **45** gut überein. Betrachtet man die Übergangsdichten des Übergangs vom HOMO zum LUMO und die resultierenden Orbitalkoeffizienten des Übergang, so zeigt sich, daß das Styrylfragment ebenfalls Elektronendichte zum Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ beisteuert und somit zum Donatorteil des Chromophors zu rechnen ist (Abb. 44b).

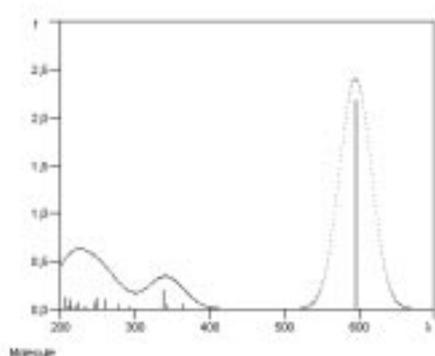


λ_{\max} (ber.) = 519 nm

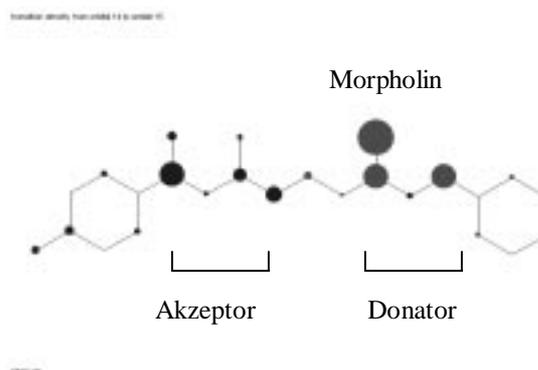


Übergangsdichten HOMO \rightarrow LUMO

Abb. 44a



λ_{\max} **45** (ber.) = 596 nm
 λ_{\max} **45** (CCl₄) = 604 nm



Übergangsdichten HOMO \rightarrow LUMO

Abb. 44b

3.2.3.2. Reaktionen mit Chloriminium-Salzen **46**

Werden Methylenbasen **1a** mit β -Chlorpropen-iminiumsalzen **46**, dargestellt durch Vilsmeier-Formylierung entsprechender Acetophenone **15** [70], kondensiert, erhält man chloresubstituierte Homostyrylverbindungen **47** [71]. Bei diesen Verbindungen **47** läßt sich das Chlor durch ein weiteres Äquivalent einer Methylenbase nucleophil substituieren, und man erhält auf diesem Weg Penthamethincyanin-Farbstoffe der Struktur **48** (Abb. 45)[72].

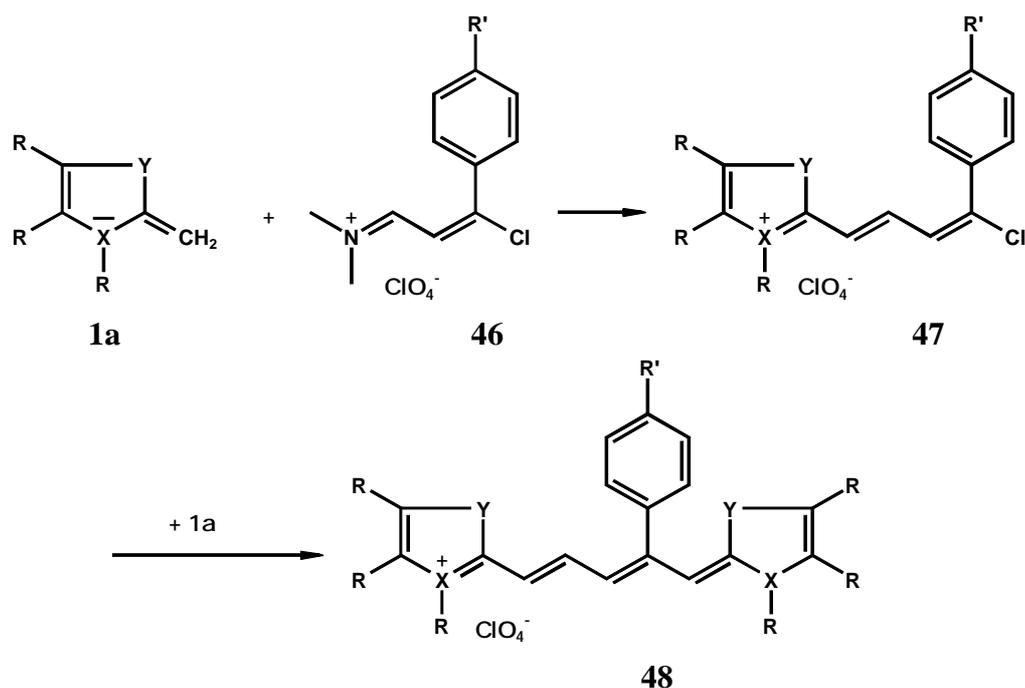


Abb. 45

Die erstgenannte Reaktion ließ sich auch auf die Dioxaborine **14** und **18** übertragen, so daß die Kondensationsprodukte **49** problemlos zugänglich sind (Abb. 46). Eine nucleophile Substitution des Chlors in **49**, die zu unsymmetrischen Penthamethinoxonol-Farbstoffen führen sollte, gelang nicht, da diese Reaktion nur unter Zugabe einer Hilfsbase verläuft, und der Chloraustausch offenbar langsamer erfolgt als eine Zersetzung des Dioxaborinheterocyclus.

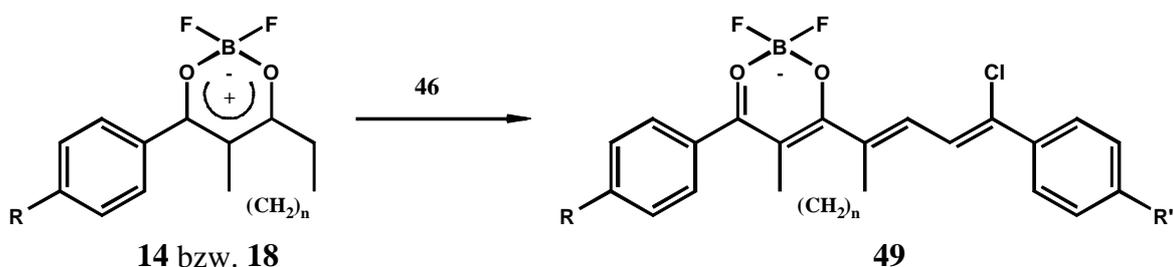


Abb. 46

Am Strukturtyp **49** ist eine große Varianz durch R, R' und n möglich, die aber insgesamt keine neuen Erkenntnisse für den Einfluß der Verbrückung ermöglicht, so daß in dieser Arbeit exemplarisch drei Beispiele von **49** charakterisiert werden (Tabelle 21).

Tabelle 21: Verbindungen **49**

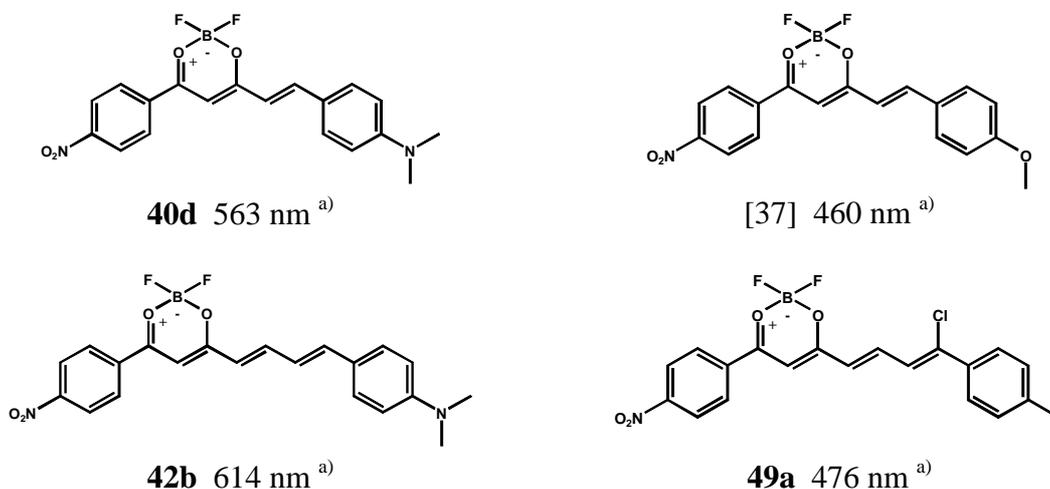
Nr.	R	R'	n	Fp. [°C]	Ausb. [%]	λ_{\max} [nm] ^{a)}
49a	NO ₂	OCH ₃		245-6	88	476
49b	H	OCH ₃	2	187-8	78	475
49c	H	Cl	2	231-3	81	456

^{a)} gemessen in Chloroform

Der Chromophor von Merocyaninfarbstoffen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine wird wesentlich von der Donatorstärke von R' beeinflusst [37]. So verschiebt sich die Absorption

des Styrylfarbstoffes **40d** beim Wechsel des Dimethylamino- zum Methoxysubstituenten um 103 nm hypsochrom (Abb. 47).

Eine große Hypsochromie der Absorption (138 nm) zeigen auch die Verbindungen **49**, verglichen mit den Homostyrylfarbstoffen **42**.



^{a)} gemessen in Chloroform

Abb. 47

3.2.3.3. Halbkondensate

Beim Versuch der Darstellung von Heptamethinfarbstoffen aus Dioxaborinen **14** bzw. **18** und dem Methinbildner **50a** entstanden bei Einsatz schwach CH-acider Dioxaborine (R = OCH₃) die Verbindungen **51**, bei denen lediglich ein Moläquivalent des Dioxaborins mit **50a** reagierte. Die Reaktion endete praktisch auf der Stufe der Halbkondensate (Abb. 49).

Die Methinbildner **50** sind durch Vilsmeier-Formylierung von Cyclopentanon **16a** und Cyclohexanon **16b** zugänglich (Abb.48) [16, 73]. Während sich die Reaktion bei Einsatz von Cyclopentanon (n = 2) durch die Wahl der Reaktionsbedingungen zum Iminiumsalz **50a** bzw. Bisaldehyd **50b** steuern lassen, gelingt bei Einsatz von Cyclohexanon (n = 3) lediglich die Isolierung des Bisaldehydes **50c** [74]. Das entsprechende Iminiumsalz ist nicht stabil [16].

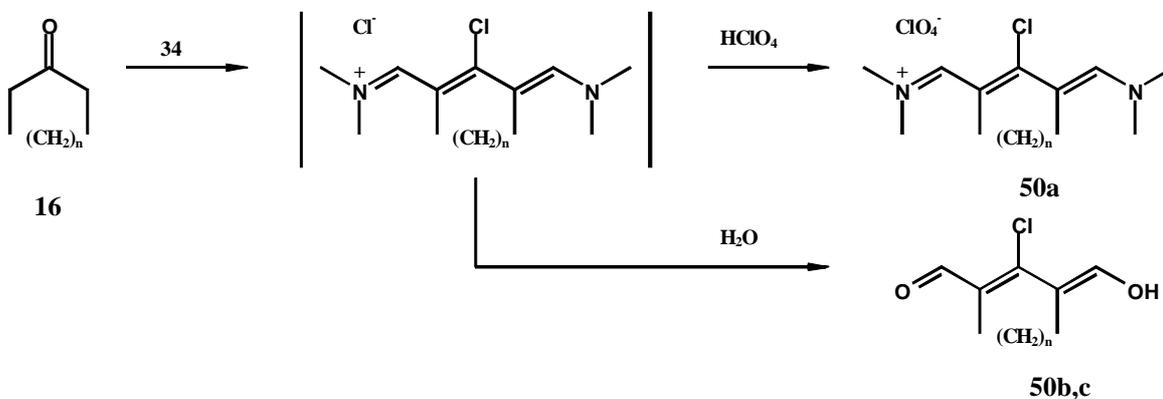


Abb. 48

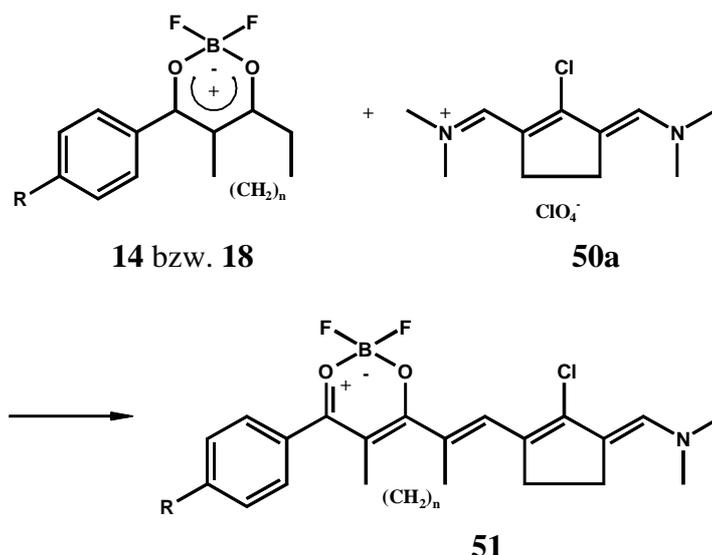


Abb. 49

Die Verbindungen **51** zeigen eine langwellige Absorptionen bis über 700 nm (Tabelle 22). Sie absorbieren damit längerwellig als die Homostyrylfarbstoffe **42**. Das Mesomeriegleichgewicht - analog Abb. 35 - scheint bei den Verbindungen **51** nahezu auf der Seite der angegebenen Enaminstruktur zu liegen. Dafür spricht die Lage der N-Methylprotonen der Verbindungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s, 6H), Dies deutet auf eine freie Rotation und somit auf einen geringen Doppelbindungsgrad der C-N(CH₃)₂-Bindung hin.

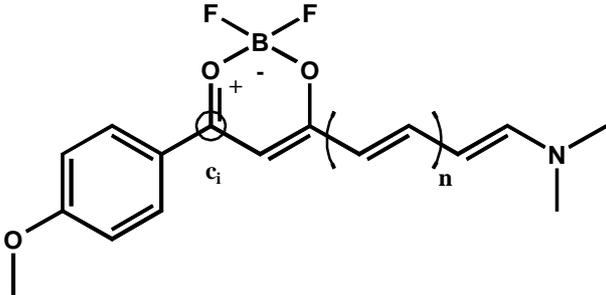
Tabelle 22: Pentamethin-Merocyanin-Farbstoffe **51**

Nr.	R	Edukt	n	Ausb. [%]	Fp. [°C]	λ_{abs} [nm] / $\lg \epsilon$	λ_{fl} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl- abs}}$ [nm]
51a	OCH ₃	14b		25	280 _{zers.}	674 / 5.10	717	43
51b	OCH ₃	18b	2	88	>360	708 / 5.07	758	58
51c	OCH ₃	18f	3	56	227-9	686 / 5.01	736	50
51d	OCH ₃	26c	2	75	299 _{zers.}	687 / 4.83	721	34

Spektraldaten wurden in DMF bestimmt

Beim Vergleich der Absorptionsdaten der Farbstoffe **51a-d** fällt auf, daß der sechsringverbrückte Farbstoff **51c** längerwellig absorbiert als der unverbrückte Farbstoff **51a**. Dies steht in Kontrast zu den Styrylfarbstoffen **40** und Homostyrylfarbstoffen **42**. Vermutlich beruht dieser Effekt darauf, daß der Einfluß des 4-Phenylsubstituenten auf die Absorptionswellenlänge des Merocyaninchromophors mit wachsender Kettenlänge abnimmt und somit die Verdrillung des Substituenten und die daraus resultierende Hypsochromie der Absorption weniger ins Gewicht fällt. Zwar spricht dagegen, daß die Hypsochromie der Absorption der sechsringverbrückten Homostyrylfarbstoffe **42** im Vergleich zu den unverbrückten Farbstoffen größer ist (Tab. 17) als bei den entsprechenden Styrylfarbstoffen **40** (Tab. 16), jedoch stützen PPP-Berechnungen die getroffene Annahme. In Kapitel 3.1. wurde gezeigt, daß Substitutionen an positivierten Kohlenstoffatomen der Methinkette einen großen Einfluß auf die Energie des LUMO's haben. Ebenso wurde deutlich, daß die Größe der Orbitalkoeffizienten c_i des entsprechenden C-Atoms entscheidend für die Quantität des Substituenteneinfluß ist [51]. Beim Vergleich der Orbitalkoeffizienten c_i des LUMO's des 4-methoxy-phenylsubstituierten C-Atoms (C4) des Dioxaborinheterocyclus, ergeben sich für wachsende Methinkettenlängen kleinere Orbitalkoeffizienten (Tabelle 23).

Tabelle 23: Orbitalkoeffizienten c_i des substituierten Kohlenstoffatoms C4 in Abhängigkeit von der Merocyaninkettenlänge

	c_i HOMO	c_i LUMO
n = 1	0.171	0.402
n = 2	0.171	0.355
n = 3	0.162	0.319

Die kleiner werdenden Orbitalkoeffizienten lassen den Schluß zu, daß der kleiner werdende Substituenteneinfluß des 4-Phenylrestes und somit auch der Hypsochromieeffekt bei Verdrillung bei den Farbstoffen **51b** und **51c** durch den induktiven Effekt der Cycloalkylverbrückung überlagert wird, so daß auch der sechsringverbrückte Farbstoff **51c** längerwellig absorbiert als der unverbrückte Farbstoff **51a**.

3.3. Darstellung und Reaktionen von Oxonolfarbstoffen der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine

Um das in Kapitel 1 beschriebene Problem der wachsenden Instabilität und schlechten Kristallisationstendenz der langwellig absorbierenden anionischen Methinfarbstoffe **6** der Dioxaborine zu lösen, wurden drei Strategien entwickelt und präparativ umgesetzt.

- 1.) Einsatz verbrückter Methinbildner und / oder verbrückter Dioxaborine als Farbstoffedukte. Dies sollte zu einer steiferen Molekülstruktur der Farbstoffe führen und damit deren Stabilität erhöhen [16]. Durch die zusätzliche Planarisierung sollten $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren erhöht werden, die zu einer leichteren Kristallisation führen sollten.
- 2.) Stabilisierung des anionischen Farbstoffmoleküls durch Einfügen einer positiven Ladung an der Methinseitenkette. Damit bleibt der Chromophor in seiner elektronischen Struktur weitgehend unverändert, denn es wird lediglich das Kation im Molekül fixiert. Auf diese Weise entsteht ein Betain, also eine nach außen neutrale Verbindung, die eine hohe Kristallisationstendenz zeigen sollte [17].
- 3.) Einfügen von zwei positiven Ladungen in das Farbstoffmolekül als Substituenten am 4-Phenylrest des Dioxaborins. Daraus ergibt sich ein nach außen kationisches Molekül, das beispielsweise als Perchlorat eine gute Kristallisationstendenz zeigen sollte.

3.3.1. Darstellung und Reaktionen anionischer Dioxaborin-Methinfarbstoffe

3.3.1.1. Trimethin- und Pentamethinoxonole

Die 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18** reagieren erwartungsgemäß mit klassischen Methinbildnern **2**, wie Orthoameisensäuretriethylester **2a** oder Malonaldehydtetraacetal **2b**, in Acetonitril / Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase zu anionischen Tri- bzw. Pentamethinoxonolen **52** (Abb. 50).

Dabei konnte vielfach die Farbstoffbildung nur spektroskopisch beobachtet werden. Eine Isolierung der Oxonolfarbstoffe in Substanz gelang nur in einigen Fällen. Heptamethinoxonole, die durch Reaktion der Dioxaborine **18** und Glutarconaldehydtetraacetal **2c** zugänglich sein sollten, kristallisierten nicht mehr. Exemplarisch ist jeweils ein Vertreter eines Tri- bzw. Pentamethinoxonols **52a** und **52b** in Tabelle 24 mit seinen spektroskopischen Daten dargestellt.

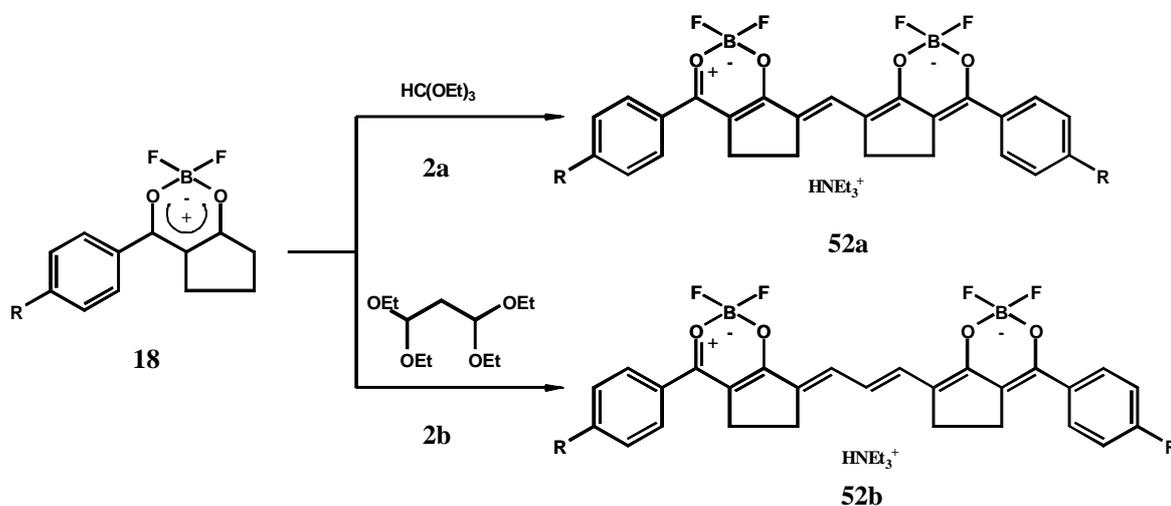


Abb. 50

Die Farbstoffe **52** bestehen aus dem Chromophoranion und dem Triethylammonium-Kation. Man beobachtet eine deutliche Abnahme der Ausbeute beim Übergang vom Trimethin **52a** zum Pentamethin **52b**.

Tabelle 24: Verbindungen **52**

Nr.	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	λ_{abs} [nm] / (lg ϵ) ^{a)}	λ_{fl} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl-abs}}$ [nm]
52a	NO ₂	56	280 _{zers.}	675; 734 (4.92)	794	60
52b	NO ₂	23	198 _{zers.}	758; 830 (5.13)	881	51

^{a)} ϵ wurde im Maximum der langwelligen Absorption bestimmt; gemessen in DMF

Die Oxonolfarbstoffe **52** zeigen den für symmetrische Methinfarbstoffe typischen Vinylene Shift von ca. 100 nm. Die meist intensitätsschwache, kürzerwellige Vorbande der Methinfarbstoffe ist bei diesen Verbindungen, wie in Abbildung 51 erkennbar, deutlich ausgeprägt. Beim Pentamethin **52b** kommt es zu einer Bandenverbreiterung gegenüber **52a** [75]. Die Anregung im Absorptionsmaximum führt bei beiden Farbstoffen zu einer Emission.

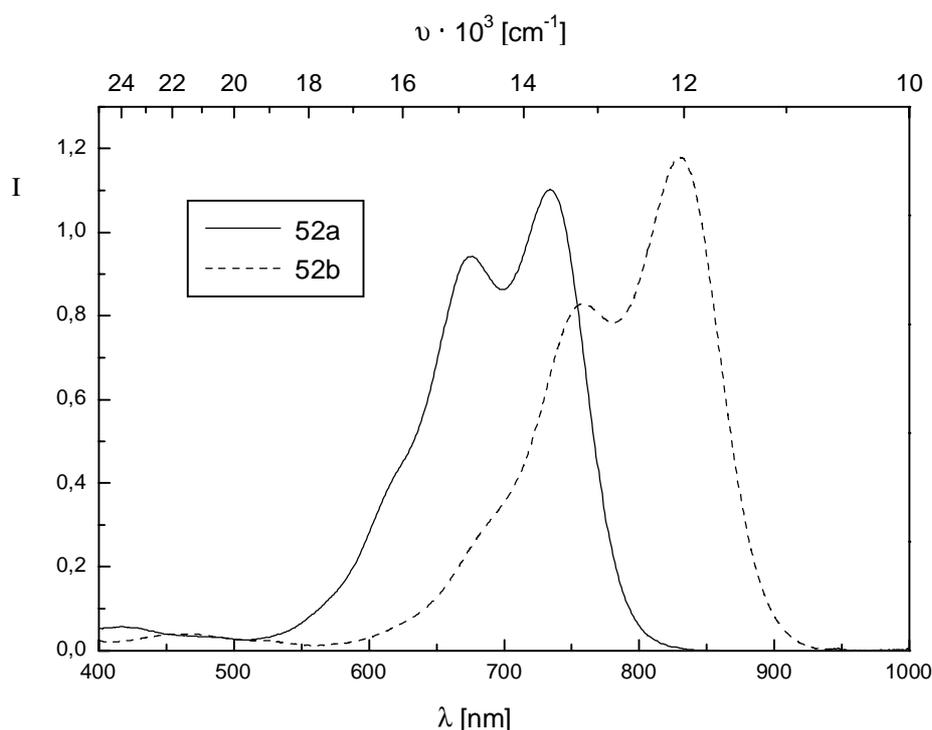


Abb. 51: Absorptionsspektren des Trimethinoxonols **52a** und Pentamethinoxonols **52b**

3.3.1.2. Heptamethinoxonole

Um langwellige Absorptionen der Farbstoffe bis in den nahen Infrarotbereich zu erreichen, wurden die Dioxaborine **14** und **18** mit den verbrückten Methinbildnern **50** zu Heptamethinfarbstoffen umgesetzt.

Die Reaktionen der Dioxaborine **14** bzw. **18** mit den Methinbildnern **50a** und **50b,c** führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Dies liegt im wesentlichen an den unterschiedlichen Reaktivitäten von Aldehyd- und Iminiumgruppierung.

Werden die Dioxaborine **14** und **18** mit den reaktiven Bisaldehyden **50b** oder **50c** in einem Gemisch aus Acetonitril und Essigsäureanhydrid und Triethylamin als Hilfsbase umgesetzt, kristallisieren in einigen Fällen die Heptamethinoxonole **53** (Abb. 52; Tab. 25) in Form von metallisch glänzenden Nadeln aus. Als Gegenion fungiert die protonierte Hilfsbase. Die Methinfarbstoffe **53** zeichnen sich durch langwellige Absorptionen bis über 1000 nm und eine gute Löslichkeit aus.

In anderen Fällen konnte die Farbstoffbildung lediglich anhand der langwelligen Absorption der Reaktionslösung (900 - 1000 nm) beobachtet werden. Die präparativen und spektroskopischen Daten der isolierten Farbstoffe **53** sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

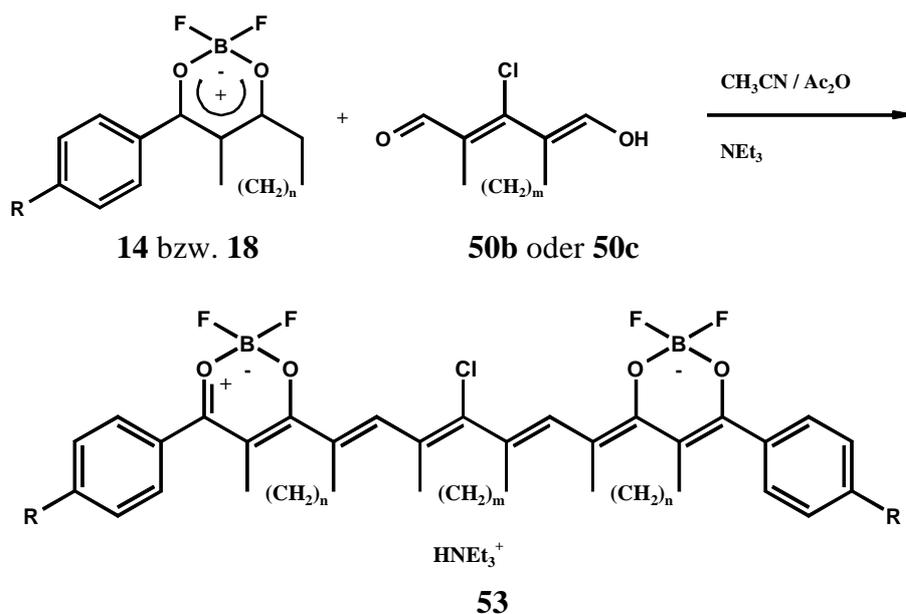


Abb. 52

Tabelle 25: Anionische Heptamethin-Farbstoffe **53**

Nr.	R	n	m	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}}$ [nm] / lg ϵ
53a	Cl		3	10	215-8	866 / 5.22
53b	NO ₂		3	17	232 _{zers.}	917 / 5.11
53c	Cl	2	3	46	255 _{zers.}	948 / 4.92
53d	NO ₂	2	3	75	>360	1000 / 4.98
53e	Cl		2	7	238 _{zers.}	892 / 5.28
53f	NO ₂		2	12	263 _{zers.}	941 / 5.19
53g	Cl	2	2	62	240 _{zers.}	981 / 5.04
53h	NO ₂	2	2	81	235 _{zers.}	1041 / 4.99
53i	OCH ₃	3	2	36	299-301	918 / 4.89

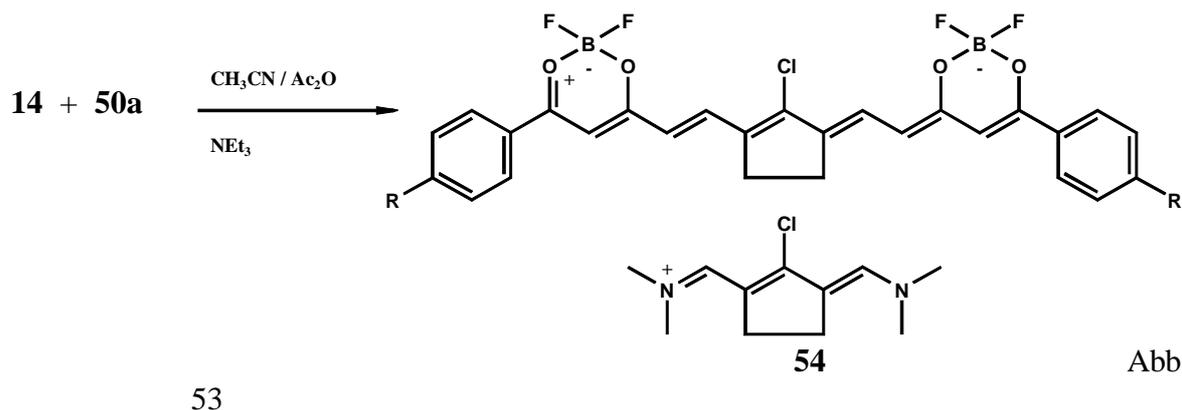
^{a)}gemessen in DMF

Tabelle 25 zeigt, daß vornehmlich Nitro- und Chlor-substituierte Farbstoffe **53** kristallisieren, wobei die Ausbeuten an **53** bei Einsatz verbrückter Dioxaborine **18** deutlich besser sind als bei den unverbrückten Verbindungen **14**. Prinzipiell ist dies trotzdem ein unbefriedigendes Ergebnis, da nicht alle Farbstoffe in Substanz isoliert werden konnten. Der Einbau von Verbrückungen zum Versteifen der Methinkette reicht offenbar nicht aus, um die Kristallisationstendenz der Oxonolfarbstoffe deutlich zu verbessern. Auch durch Variation der Kationenstruktur, durch Zugabe verschiedener Gegenionen nach Beendigung der Reaktion konnte die Kristallisationstendenz nicht erhöht werden.

Andere Ergebnisse wurden bei der Kondensation der Dioxaborine **14** und **18** mit dem reaktionsträgeren Iminiumsalz **50a** erhalten. Setzt man Verbindung **50a** mit donatorsubstituierten Dioxaborinen (R = OCH₃) um, enden die Reaktionen, wie bereits beschrieben, auf der Stufe der Halbkondensate **51** (Kap. 3.2.3.3.), während die Umsetzung des donatorsubstituierten Borkomplex **18f** mit **50b** zum Heptamethin **53i** führt.

Bei der Umsetzung der reaktiveren Dioxaborine mit **50a** fielen in einigen Fällen (R = NO₂, Cl; n = 0, 2) die Reaktionsprodukte **54** bereits aus der heißen Reaktionslösung aus, während bei den unsubstituierten Dioxaborinen (R = H) keine Kristallite erhalten werden konnten. Wie die Analysen ergaben, sind die Verbindungen **54** jedoch nicht identisch mit

den entsprechenden Verbindungen des Typs **53**. Zwar stimmen die Heptamethinchromophore überein, jedoch fungiert in **54** der eingesetzte Methinbildner **50a** und nicht die protonierte Hilfsbase als Gegenion (Abb. 53). Dies äußert sich neben den zusätzlichen Signalen des Methinbildners in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und der Schwerlöslichkeit der Verbindungen **54** durch eine zweite Absorptionsbande der Farbstoffe bei 477 nm. Diese Absorptionsbande ist dem Chromophor des Methinbildners **50a** zuzuordnen. Durch die extreme Schwerlöslichkeit der fünfringverbrückten Farbstoffe **54** ($n = 2$) läßt sich deren Struktur NMR-spektroskopisch nicht eindeutig beweisen. In Tabelle 26 sind daher nur die Daten der spektroskopisch gesicherten Strukturen **54a** und **54b** zusammengestellt.

Tabelle 26: Farbstoffe **54**

Nr.	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}}$ [nm]
54a	Cl	26	220 _{zers.}	477 / 892
54b	NO ₂	81	240 _{zers.}	477 / 941

^{a)} gemessen in DMF

Die Farbstoffe **54** stellen einen interessanten Verbindungstyp dar, der neben einem langwellig absorbierenden Anion A^- ein reaktives Kation K^+ enthält. Deshalb wurde versucht, das reaktive Iminiumkation unter Erhalt des Chromophoranions zu einem zweiten NIR-Chromophor zu funktionalisieren. Farbstoff **54b** reagiert mit 1,2-Dimethylpyridinium-iodid **55** zu einer kristallinen Verbindung **56**, deren Absorptionsmaxima bei 580 und 941 nm zu finden sind. Die Bande bei 580 nm entspricht der Absorption des 1:1 Kondensationsproduktes **57** von 1,2-Dimethylpyridinium-iodid mit **50a**. Eine 2:1 Kondensation konnte nicht beobachtet werden.

Ein überraschendes Ergebnis wurde bei der Reaktion von **54b** mit 1,2,3,3-Trimethyl-1H-benzo[e]indolinium-tosylat **58** als reaktiveres Quartärsalz erhalten. Es erfolgte statt der erwarteten Reaktion zum gewünschten Cyaninkation, lediglich ein Austausch des Kations K^+ von **54b** gegen das 1,2,3,3-Trimethyl-1H-benzo[e]indolinium-Kation zu Verbindung **59** (Abb. 54). Bei der Umsetzung von **54b** mit 1,2-Methyl-benzthiazolium-perchlorat wurde ein Feststoff isoliert, dessen Absorptionsbanden ($\lambda_{\text{max}} = 850; 941$) auf die Bildung eines zweiten NIR-Chromophors hinweisen. Ein strukturanalytischer Beweis des entstehenden Farbstoffs war jedoch aufgrund der extremen Schwerlöslichkeit bisher nicht möglich.

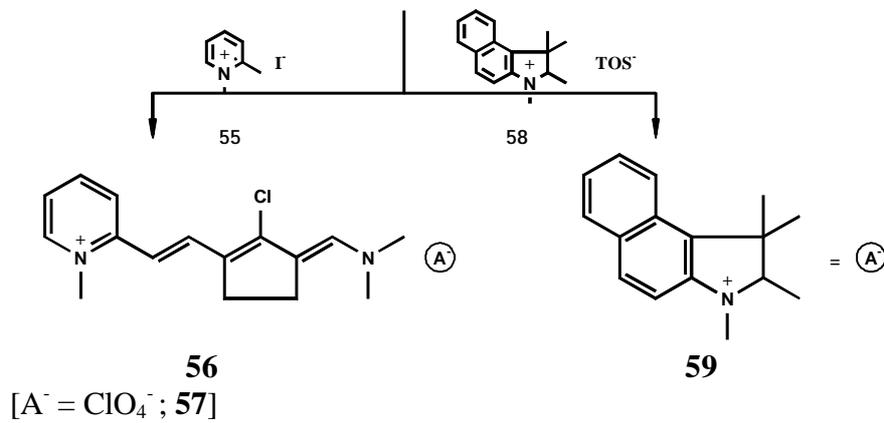
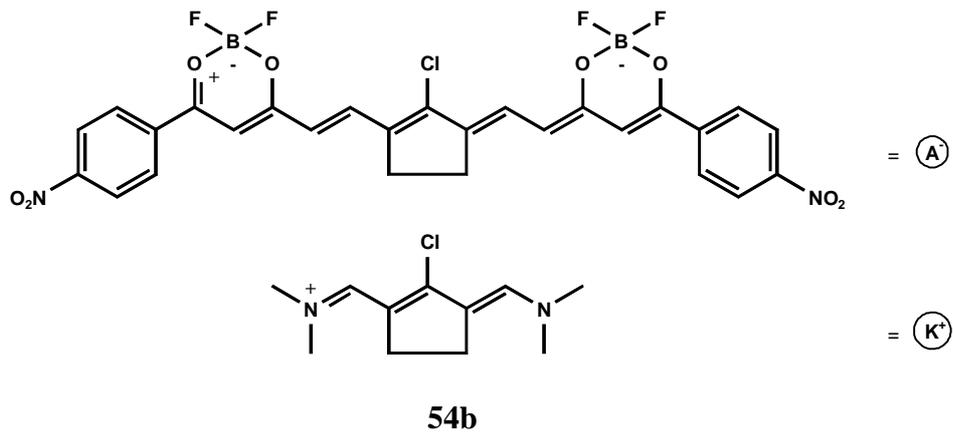
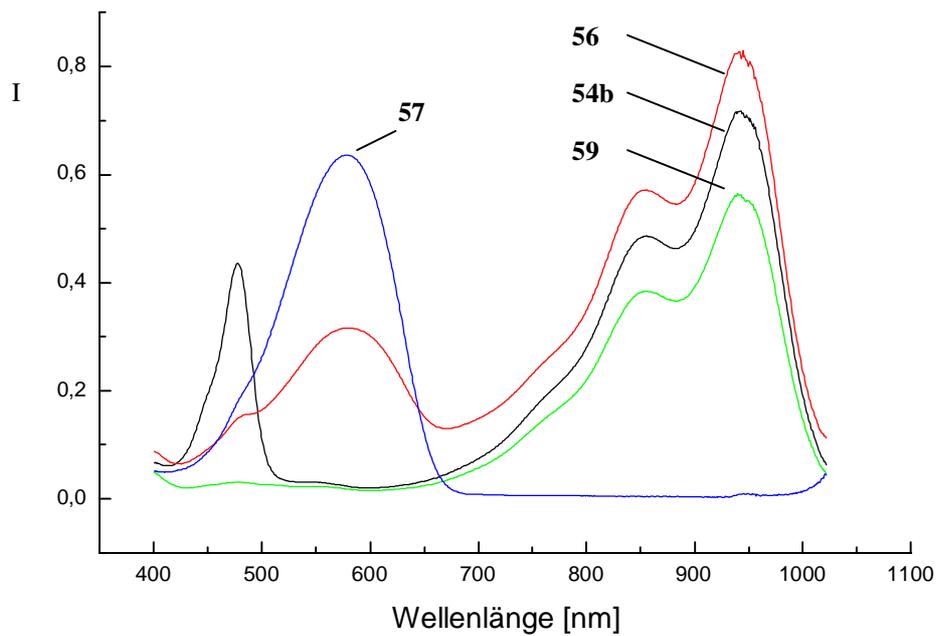


Abb. 54

Zur Dokumentation der genannten Sachverhalte sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **54b**, **56**, **57** und **59** in Abbildung 55 dargestellt.



Spektren gemessen in DMF

Abb. 55

3.3.2. Darstellung betainischer Dioxaborin-Methinfarbstoffe

Die Stabilisierung eines anionischen Methinfarbstoffs sollte nach einem einfachen Prinzip möglich sein. In der mittleren Position der Methinkette wird ein Substituent X^+ eingeführt, der eine positive Ladung trägt (Abb. 56). Dieser Substituent sollte nach Möglichkeit mit dem Chromophor nur eine geringe elektronische Wechselwirkungen zeigen, damit kein neuer, verkürzter Merocyanin-Chromophor entsteht [76].

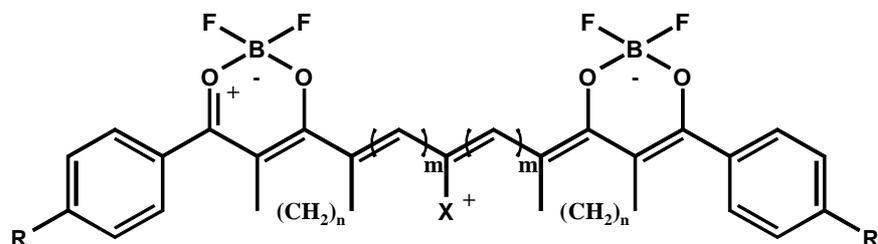


Abb. 56

Es besteht die Möglichkeit X^+ am fertigen Farbstoff einzuführen, sofern eine geeignete, substituierbare Gruppe vorhanden ist. Alternativ besteht die Möglichkeit, von einem Methinbildner auszugehen, der die Komponente X^+ bereits enthält. Die zweite Möglichkeit erweist sich als die präparativ einfachere, da Substitutionen am Farbstoff meist unvollständig verlaufen und somit eine aufwendige Reinigung der Produkte nötig ist [77]. Zur Darstellung verschiedener Kettenlängen wurden entsprechende Methinbildner dargestellt.

3.3.2.1. Betainische Pentamethinoxonole

Für die Darstellung neutraler Pentamethinoxonole wurden zwei verschiedene Methinbildner genutzt, wobei jeweils verschiedene Heterocyclen als X^+ fungieren. Den einen Methinbildner **63** erhält man durch zweifache Vilsmeier-Formylierung von 1-(Carboxymethyl)-pyridinium-chlorid **62**, das aus Pyridin **60** und Chloressigsäure **61** zugänglich ist (Abb. 57) [78].

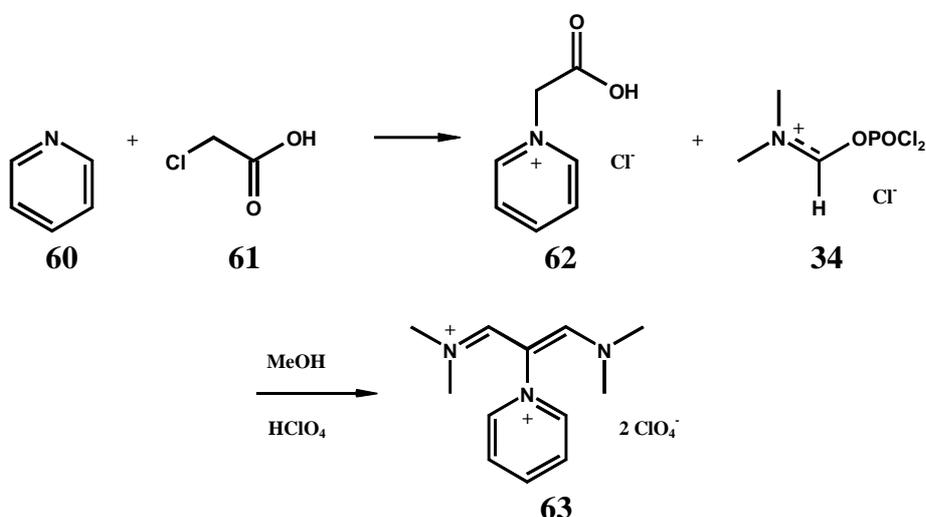


Abb. 57

Der andere Methinbildner ist das Trimethinderivat **65**. Er wurde durch zweifache Vilsmeier-Formylierung von 1,2-Methyl-benzthiazolium-iodid **64** gewonnen (Abb. 58) [79]. Verbindung **65** ist strukturell vergleichbar mit dem in Kapitel 3.2.1. beschriebenen Formylierungsprodukt **36**. Da die Verbindung **36** jedoch ein Monokation darstellt (vgl. Abb. 33), ist sie nicht geeignet, die negative Ladung des Pentamethinchromophors als internes Kation nach Abbildung 56 zu stabilisieren.

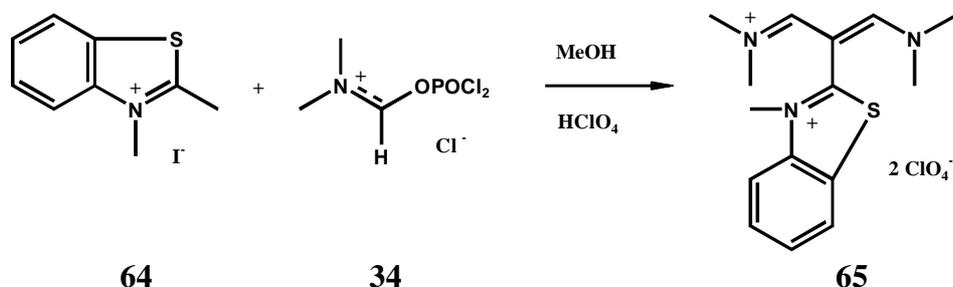


Abb. 58

Die dargestellten biskationischen Methinbildner **63** und **65** sind Derivate des Malondialdehydes und reagieren mit den Dioxaborinen **14**, **18** oder **26** zu betainischen Pentamethinoxonolen der Struktur **66** bzw. **67** (Abb 59).

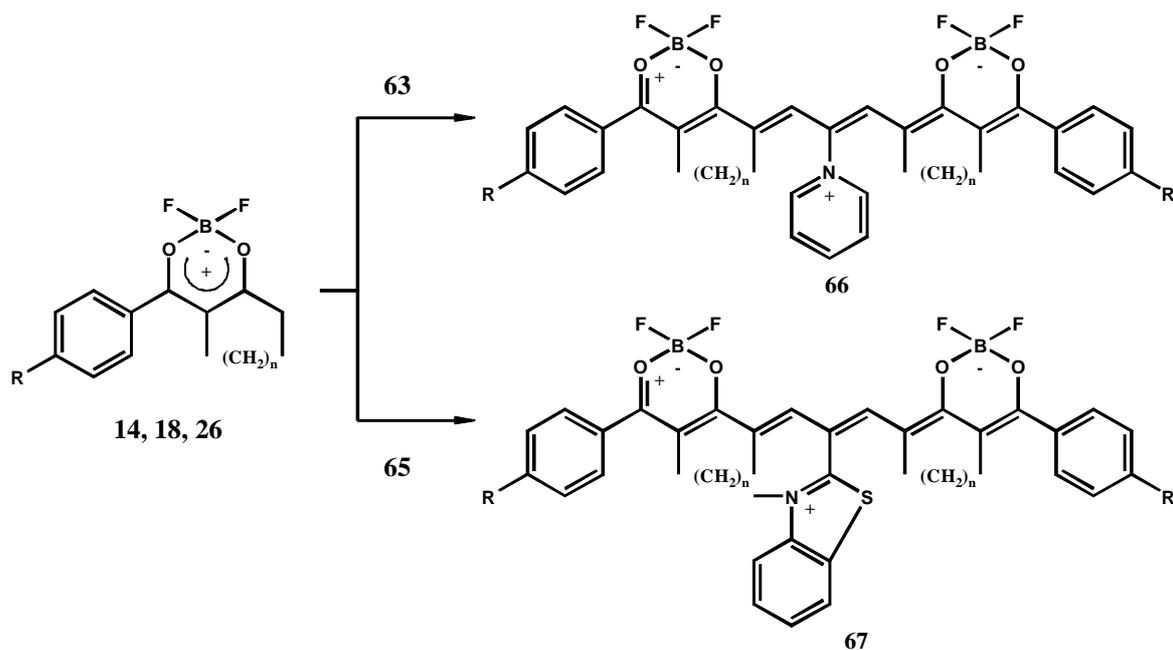


Abb. 59

Die Reaktionen der Edukte **63** und **65** mit den Dioxaborinen **14**, **18** bzw. **26** verlaufen meist in guten Ausbeuten. Die entstehenden Farbstoffe fallen während der Reaktion aus der heißen Lösung in Form kleinster Kristalle aus. Sie sind in Abhängigkeit vom Substituenten R und der Verbrückung n alle mehr oder weniger schwer löslich.

Die spektroskopischen Daten der Farbstoffe **66** sind in Tabelle 27 zusammengefaßt und sollen in Kapitel 4 diskutiert werden. Da die Farbstoffe **67** keine prinzipiell anderen Eigenschaften als **66** zeigen, wurden exemplarisch nur zwei Vertreter dargestellt. Sie sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 27: Pentamethinoxonole **66**

Nr.	R	Edukte	n	Ausb. [%]	Fp. [°C]	λ_{\max} [nm] / lg ϵ
66a	H	14a		85	280-1	664 / 5.23
66b	OCH ₃	14b		76	328-9	672 / 5.28
66c	Cl	14c		65	>360	671 / 5.21
66d	NO ₂	14d		55	>360	703 / 5.18
66e	H	18a	2	80	312-4	735 / 5.24
66f	OCH ₃	18b	2	70	299	747 / 5.21
66g	Cl	18c	2	73	>360	744 / 5.16
66h	NO ₂	18d	2	44	>360	788 / 5.09
66i	H	18e	3	59	257-8	694 / 5.17
66j	OCH ₃	18f	3	47	305	706 / 5.13
66k	Cl	18g	3	51	342-3	701 / 5.12
66l	NO ₂	18h	3	25	330 _{zers.}	718 / 5.11
66m	H	26a	1	88	295 _{zers.}	674 / 5.31
66n	H	26b	2	55	320-2	688 / 5.22
66o	OCH ₃	26c	2	54	295-8	698 / 5.27

spektroskopische Daten in DMF als Lösungsmittel gemessen

Tabelle 28: Pentamethinoxonole **67**

Nr.	R	Edukte	n	Ausb. [%]	Fp. [°C]	λ_{abs} [nm]	λ_{fl} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl-abs}}$ [nm]
67a	OCH ₃	14b		88	223-5	660	695	35
67b	OCH ₃	18b	2	73	275 _{zers.}	722	756	34

spektroskopische Daten in DMF als Lösungsmittel gemessen

Beim Vergleich der Absorptionsdaten der Verbindungen **66h** mit der unsubstituierten Verbindung **52b** (Tabelle 24) wird deutlich, daß der Pyridiniumsubstituent einen hypsochromen Shift von 42 nm bewirkt. Dies ist auf die Akzeptoreigenschaften des Pyridiniumkations zurückzuführen. Die Farbstoffe **67a** und **67b** zeigen eine kürzerwellige Absorption als die entsprechenden pyridiniumsubstituierten Farbstoffe **66b** und **66f**. Somit fungiert das Benzthiazoliumkation gegenüber dem Pyridiniumkation als stärkerer Akzeptor.

3.3.2.2. Betainische Heptamethinoxonole

Die Darstellung betainischer Heptamethinoxonole erfolgt ebenfalls am günstigsten durch Farbstoffbildungsreaktion aus den Dioxaborinen und einem biskationischen Methinbildner. Der Methinbildner **68** wurde durch nucleophile Substitution des Chlors durch 4-Dimethylamino-pyridin aus **50a** dargestellt [17]. Die Reaktion zu den Heptamethinfarbstoffen **69** erfolgt in Gegenwart einer Hilfsbase in einem Gemisch aus Acetonitril und Acetanhydrid (Abb. 60).

Die Farbstoffe **69** werden auch erhalten, wenn man die entsprechenden 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14**, **18** und **26** direkt mit **50a** und 4-Dimethylamino-pyridin als Hilfsbase umsetzt. Allerdings liefert diese Reaktionsführung schlechtere Ausbeuten. Zudem sind die Farbstoffe verunreinigt, und es bedarf daher zusätzlicher Reinigungsschritte.

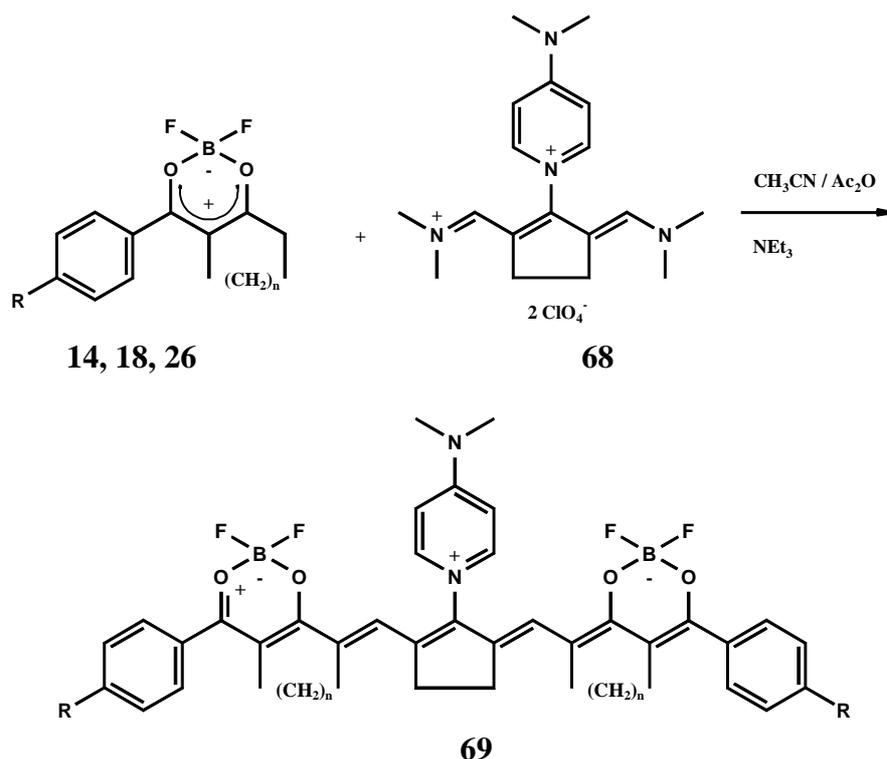


Abb.

60

Die Farbstoffe **69** fallen bei Zugabe der Hilfsbase spontan aus der heißen Reaktionslösung in Form kleinster metallisch glänzender Kristallite aus. Sie sind alle extrem schwer löslich, so daß die Strukturanalytik dieser Verbindungen schwierig ist. Die Daten der Verbindungen **69** sind in Tabelle 29 zusammengefaßt.

Tabelle 29: Daten der betainischen Heptamethinonole **69**

Nr.	R	Edukte	n	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}}$ [nm] / lg ϵ
69a	H	14a		50	300 _{zers.}	893 / 5.28
69b	OCH ₃	14b		65	330 _{zers.}	898 / 5.28
69c	Cl	14c		65	280 _{zers.}	903 / 5.19
69d	NO ₂	14d		45	>360	961 / 5.16
69e	H	18a	2	63	290 _{zers.}	986 / n.b.
69f	OCH ₃	18b	2	78	265-8	992 / n.b.
69g	Cl	18c	2	55	312-4	998 / n.b.
69h	NO ₂	18d	2	76	>360	1052 / n.b.
69i	OCH ₃	18f	3	27	189 _{zers.}	929 / 4.98
69j	Cl	18g	3	35	220 _{zers.}	928 / 4.92
69k	NO ₂	18h	3	25	275 _{zers.}	965 / 4.82
69l	H	26a	1	87	260 _{zers.}	903 / 5.16
69m	H	26b	2	69	271 _{zers.}	915 / 5.22
69n	OCH ₃	26c	2	86	245 _{zers.}	923 / 5.30

^{a)} gemessen in DMF ; n.b. nicht bestimmbar, da Verbindungen zu schwer löslich sind bzw. aggregieren

3.3.3. Kationische Heptamethinfarbstoffe

Als dritte Möglichkeit der Ladungsstabilisierung anionischer Farbstoffmoleküle wurde das kationische Dioxaborin **14e** mit Verbindung **50a** umgesetzt. Diese Reaktion liefert in 73 %iger Ausbeute das Heptamethin **70** ($\lambda_{\text{max}} = 894 \text{ nm}$ / $\lg \epsilon = 5.13$) (Abb. 61). Diese Variante der Ladungsstabilisierung bleibt jedoch auf den Einsatz von **14e** beschränkt, da die entsprechenden verbrückten Dioxaborine mit den in Kapitel 2.2.2. und 2.2.3. beschriebenen Methoden nicht zugänglich sind.

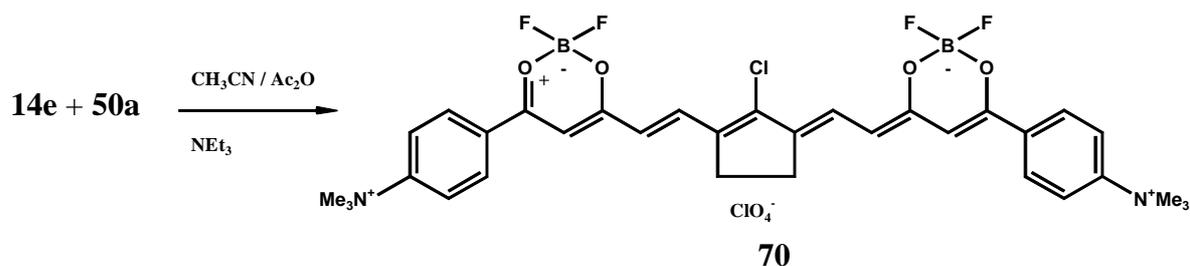


Abb. 61

4. Eigenschaften der Oxonolfarbstoffe

4.1. Absorption

Die Absorptionsspektren einiger Heptamethine **69** sind in Abbildung 62 dargestellt. Die Farbstoffe zeigen nur eine extinktionsstarke Absorptionsbande im nahen Infrarot, so daß deren Lösungen farblos erscheinen.

Vergleicht man die Absorptionswellenlängen der betainischen Methinfarbstoffe **66** und **69** in Abhängigkeit von ihrer Verbrückung bei gleichen Substituenten R, so findet sich eine wiederkehrende Reihenfolge bei den langwelligsten Absorptionen (Tab. 30). Diese Reihenfolge ist unabhängig von der Methinkettenlänge.

Tabelle 30: Absorptionswellenlängen^{a)} ausgewählter Methinfarbstoffe **66** und **69** λ_{max} [nm]

FS-TYP	R					
66	H	664	674	688	697	735
66	OCH ₃	672	-	698	708	747
69	H	893	903	915	(926) ^{b)}	986

^{a)} gemessen in DMF, ^{b)} aus Reaktionslösung bestimmt

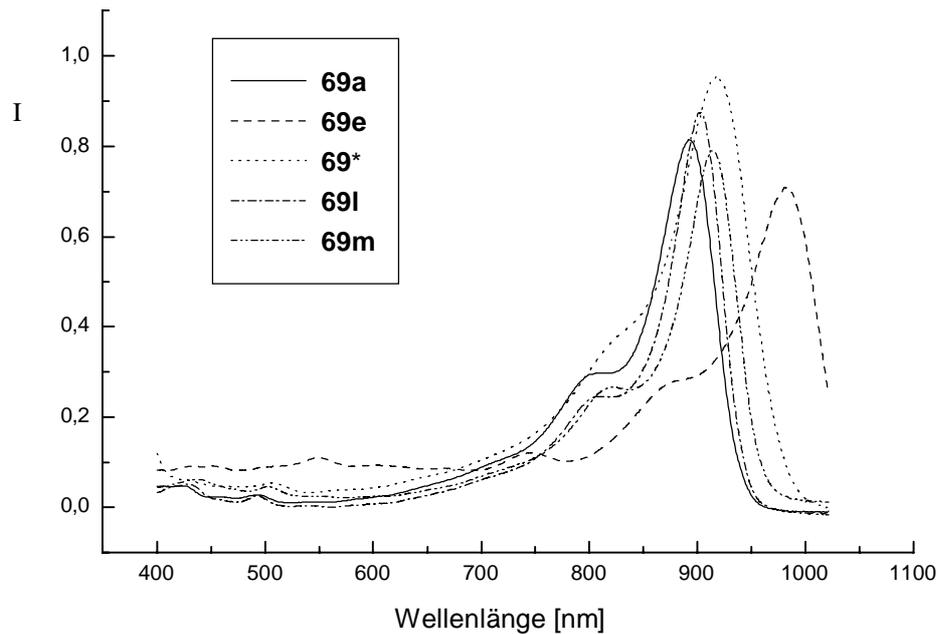
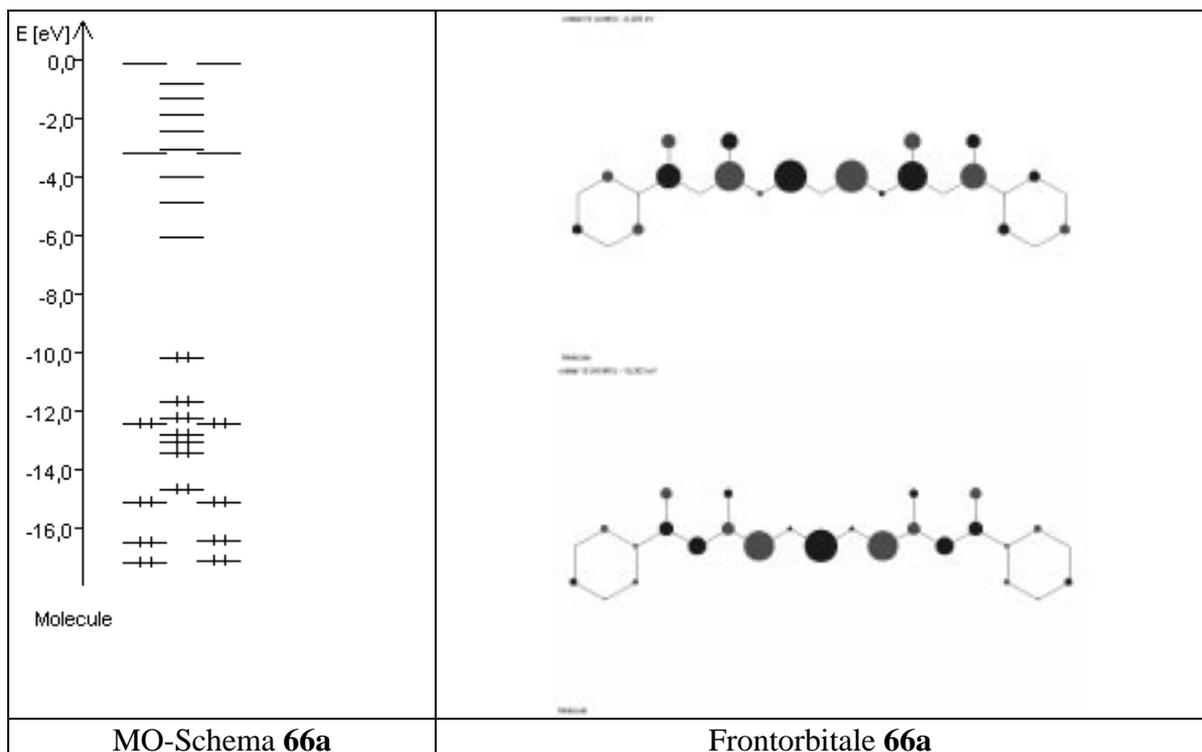
**69*** - Spektrum der Reaktionslösung

Abb. 62

Da die Cycloalkylverbrückungen eine Donatorsubstitution auf negativierte Kohlenstoffatome der Methinkette verursachen, sollte die Größe der Orbitalkoeffizienten des HOMO's bzw. die π -Nettoladungen die Reihenfolge der Absorptionswellenlängen der Farbstoffe **66** und **69** in Abhängigkeit von der Cycloalkylverbrückung im wesentlichen erklären können. Dies soll im folgenden am Beispiel der Pentamethinfarbstoffe **66** verdeutlicht werden (Abb. 63).



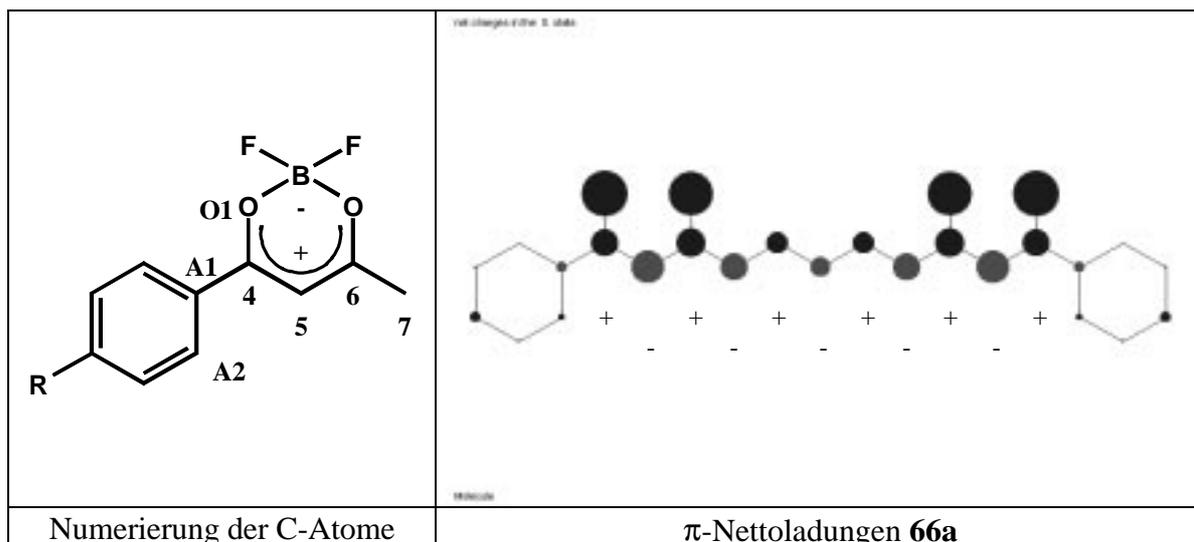
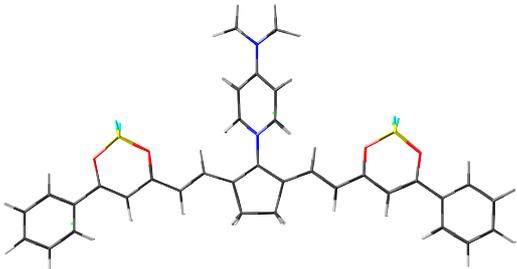
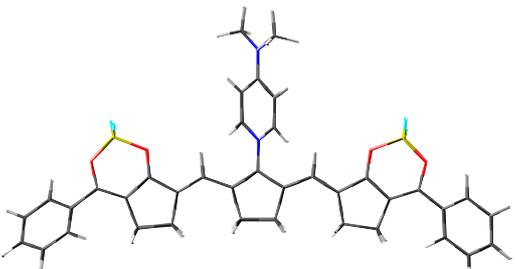
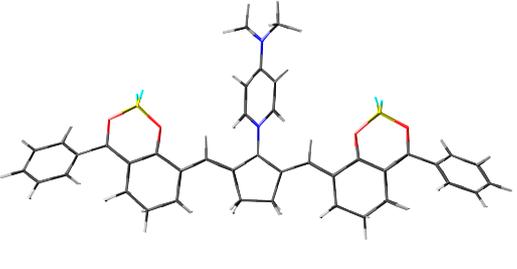


Abb. 63

Verbindung **66a** stellt die unsubstituierte Grundstruktur dar, die in der betreffenden Reihe die kurzwelligste Absorption zeigt. Durch eine Donatorsubstitution in 5-Position (**66m**, **66n**) wird das HOMO destabilisiert. Die Energiedifferenz zwischen LUMO und HOMO wird somit kleiner, und die Absorption wird bathochrom verschoben. Die Substitution in Position A2 hat nahezu keinen Einfluß, da dort die MO-Koeffizienten sehr klein sind. Der Unterschied der Absorption zwischen **66m** und **66n** ist Folge der unterschiedlichen Ringgröße der Verbrückung. In **66m** beträgt der berechnete Bindungswinkel (O1,C4,A1 = 127°), während er in **66n** 119° beträgt. Durch diese Aufweitung des Bindungswinkels an C4, ändert sich der Hybridisierungsgrad des betreffenden C-Atoms. Es besteht keine ideale sp^2 -Geometrie mehr, folglich verringert sich in **66m** die Wechselwirkung des Phenylsubstituenten mit dem Chromophor. Demzufolge absorbiert **66m** bei kürzerer Wellenlänge als **66n**.

In den Verbindungen **66e** und **66i** sind die Positionen 5 und 7 donatorsubstituiert. Es erfolgt eine weitere Destabilisierung des HOMO durch nunmehr 4 Donatoren an der Methinkette. Diese Verbindungen absorbieren erwartungsgemäß längerwellig. Die Unterschiede zwischen fünf- und sechsringverbrückten Farbstoffen wurde im wesentlichen schon in Kapitel 3.2.2.1. erläutert. Sie beruhen auf der Verdrillung der Phenylsubstituenten durch den größeren Raumanspruch des Cyclohexenringes.

Diese Erklärungen lassen sich ausnahmslos auf die Heptamethinfarbstoffe **69** übertragen. Auch bei diesen Farbstoffen werden die Absorptionseigenschaften bei gleichem Substituenten R wesentlich von den Verbrückungseffekten bestimmt. Zur Illustration sind die AM1-optimierten Strukturen der Heptamethinfarbstoffe **69** mit den verschiedenen Arten der Verbrückung in Abbildung 64 dargestellt.

 <p>Chemical structure of 69a, showing a central porphyrin ring substituted with two methyl groups and two propionate side chains. The propionate side chains are highlighted in red and yellow.</p>	 <p>View of the π-plane of 69a, showing the porphyrin ring and the two propionate side chains in a planar arrangement.</p>
<p>69a</p>	<p>Ansicht auf π-Ebene von 69a</p>
 <p>Chemical structure of 69e, showing a central porphyrin ring substituted with two methyl groups and two propionate side chains. The propionate side chains are highlighted in red and yellow.</p>	 <p>View of the π-plane of 69e, showing the porphyrin ring and the two propionate side chains in a planar arrangement.</p>
<p>69e</p>	<p>Ansicht auf π-Ebene von 69e</p>
 <p>Chemical structure of 69*, showing a central porphyrin ring substituted with two methyl groups and two propionate side chains. The propionate side chains are highlighted in red and yellow.</p>	 <p>View of the π-plane of 69*, showing the porphyrin ring and the two propionate side chains in a planar arrangement.</p>
<p>69* (nicht in Substanz isoliert)</p>	<p>Ansicht auf π-Ebene von 69*</p>

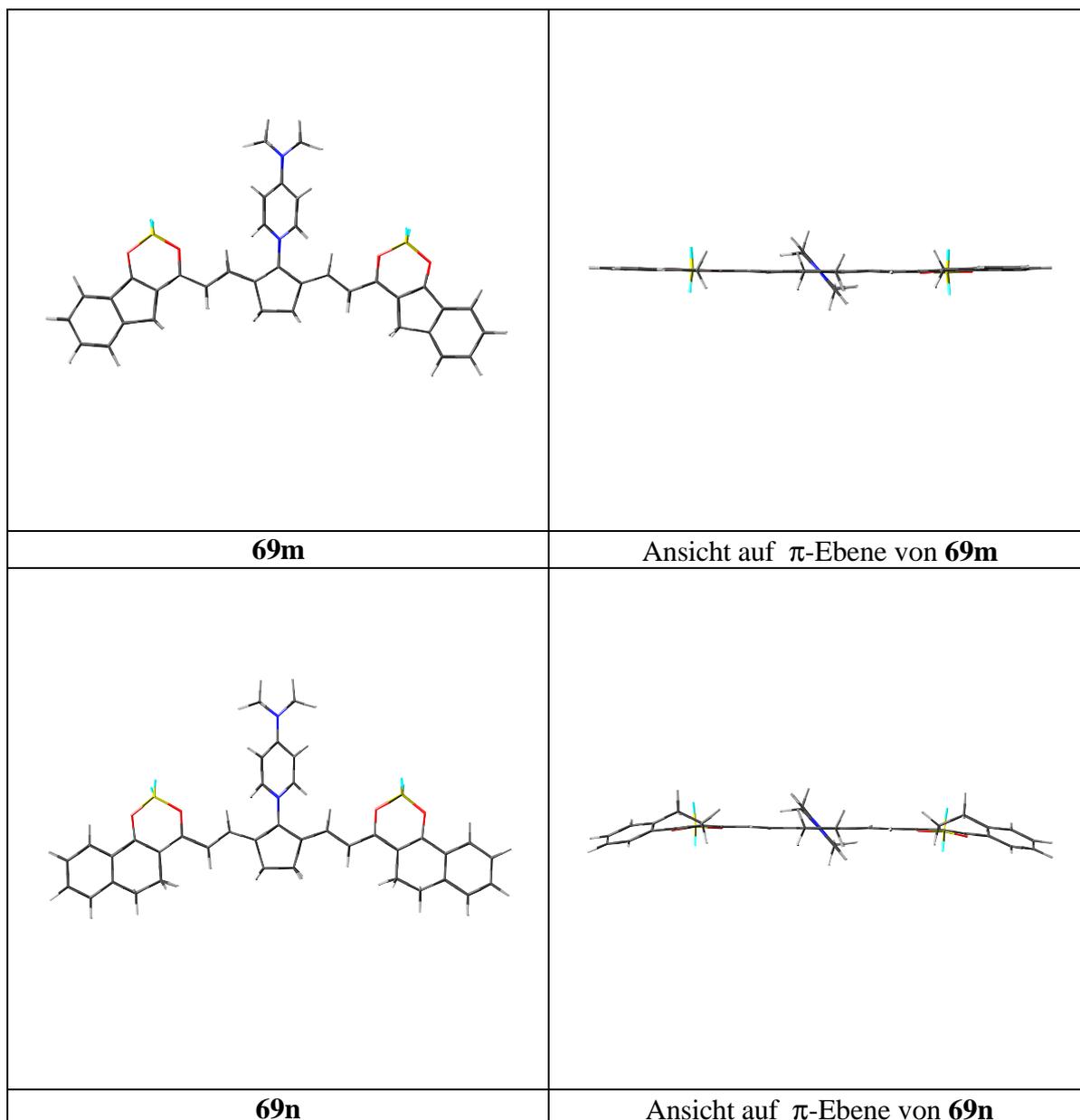


Abb. 64

Wie die berechneten Strukturen zeigen, ist das chromophore System in den meisten Fällen nahezu planar. Nur die 4-Phenylsubstituenten am Dioxaborinheterocyclus drehen sich aus der π -Ebene, wobei die energetisch günstigste Struktur laut Rechnung eine cis-Konformation der Phenylringe zueinander darstellt.

Eventuell ist die berechnete, nichtplanare Struktur des Chromophors von **69**^{*} ein Hinweis darauf, warum dieser Farbstoff zwar gebildet wird, jedoch nicht kristallisiert.

Der Pyridinsubstituent aller Farbstoffe dreht sich um ca. 50° aus der π -Ebene heraus. Sterische Konflikte, die durch die Verbrückungen entstehen, werden durch Verdrillungen der Phenylsubstituenten am Dioxaborinheterocyclus gelöst. Bei Sechsringverbrückungen **69i-k**, lassen sich die Abstoßungen nicht mehr allein durch den Phenylsubstituenten kompensieren. Es scheint zu einer deutlichen Deformation der π -Ebene zu kommen. Dafür sprechen auch die geringen Extinktionskoeffizienten der sechsringverbrückten Verbindungen **69i-k**.

Die Farbstoffe **69m-n**, die von den aryl-heterocyclus-verbrückten Dioxaborinen **26** ausgehen, zeigen strukturell die größten Ähnlichkeiten mit den Grundchromophor **69a**. Sie besitzen hohe Extinktionskoeffizienten, allerdings ist der bathochrome Shift, der durch den σ -Donatoreffekt der Verbrückung erreicht wird, am kleinsten.

Einen erheblichen Einfluß auf die Absorptionswellenlänge üben die Substituenten R am 4-Phenylrest aus, wobei besonders die Nitrosubstituenten einen großen bathochromen Shift verursachen. Betrachtet man nun die Möglichkeiten der Variation am Chromophor, so lassen sich durch Verbrückungs- und Substitutionsänderungen an den Grundchromophoren **66a** und **69a** beachtliche Wellenlängenbereiche überstreichen (Tabelle 31).

Tabelle 31: Minimale und Maximale Absorptionswellenlängen der Penta- und Heptamethin-Chromophore durch Variation der Substituenten R und der Verbrückung n

Nr.	R	n	λ_{\max} [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
Pentamethine				
66a	H		664	
66h	NO ₂	2	786	122
Heptamethine				
69a	H		893	
69h	NO ₂	2	1052	159

Die bathochrome Verschiebung in **69h** von 159 nm im Vergleich zur Grundstruktur **69a** ist Resultat einer sechsfachen „Substitution“ von Protonen gegen entsprechende Donator- bzw. Akzeptorgruppen an geeigneten Stellen des Methinchromophors (Abb. 65)

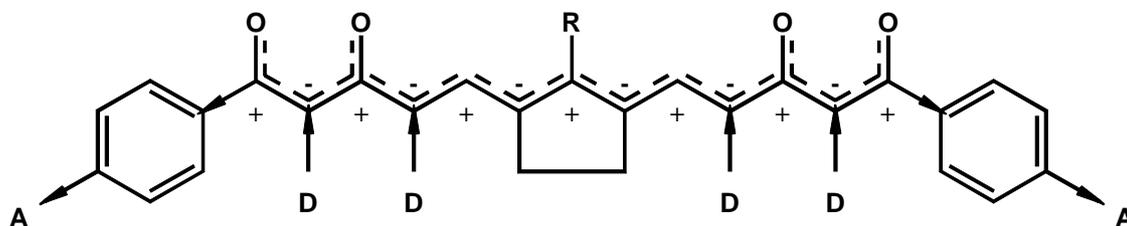


Abb. 65

An dieser Stelle sollen die 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14**, **18** und **26** als Farbstoffsynthone mit anderen Heterocyclen bzw. CH-aciden Verbindungen hinsichtlich der Absorptionsdaten ihrer Methinfarbstoffe verglichen werden (Tabelle 32). Dabei werden ausschließlich Variationen an den Endgruppen der Methinkette betrachtet (Abb. 66).

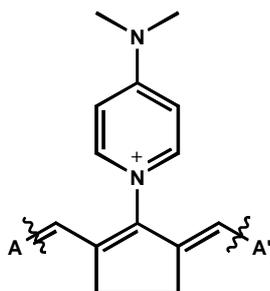


Abb. 66

Tabelle 32: Absorptionsdaten weiterer Heptamethinfarbstoffe

A / A'					
λ_{\max} [nm] (DMF)	612 [17]	844	895	867	998

Die 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin-Farbstoffe **69** decken aufgrund ihrer Strukturvariabilität einen großen Teil des Absorptionsbereiches der klassischen Methinfarbstoffe ab, und erweitern diese bis 1052 nm. Der einfachste Vertreter **69a**, ausgehend von **14a**, erreicht mit 893 nm die Absorptionswellenlänge des Chinolinium-Farbstoffes (895 nm). Durch diese Strukturvariabilität läßt sich das Absorptionsmaximum der Farbstoffe recht genau auf anwendungstechnisch geforderte Wellenlängen, zum Beispiel auf Emissionswellenlängen von Lasern, abstimmen.

Die betainischen Oxonolfarbstoffe **66** und **69** zeigen allerdings eine nachteilige Eigenschaft, sie sind extrem schwerlöslich. Dafür besitzen sie aufgrund ihres Betaincharakters eine andere interessante Eigenschaft. Es gelang, Verbindung **69a** bei 10^{-5} Torr und 220 °C unzersetzt zu verdampfen. Bisher sind in der Literatur keine NIR-Farbstoffe bekannt, die diese Eigenschaft zeigen. Zwar gibt es andere Neutralfarbstoffe, die im Nahen Infrarot absorbieren (Phthalocyanine, Quadraine), jedoch erreichen diese Systeme nicht die Absorptionswellenlängen, die für Anwendungen neuer Halbleiterlaser (GaAlAs 850 nm, Nd:YAG 1064 nm) erforderlich sind [80].

4.2. Fluoreszenz

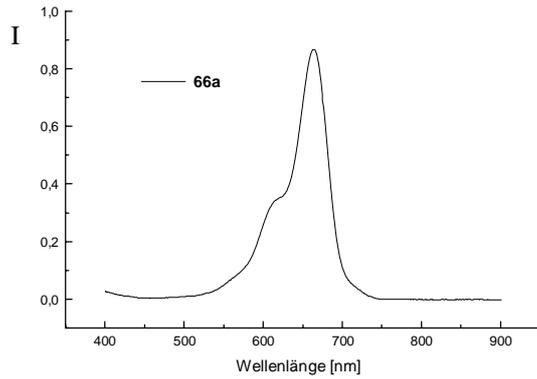
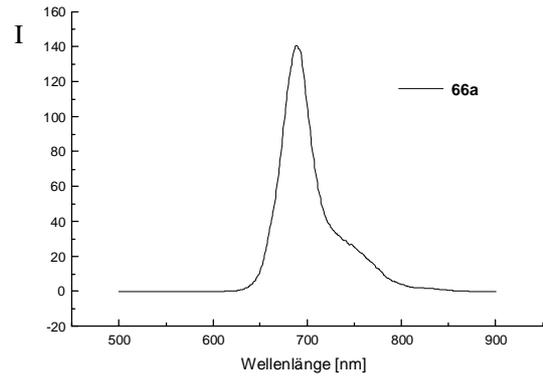
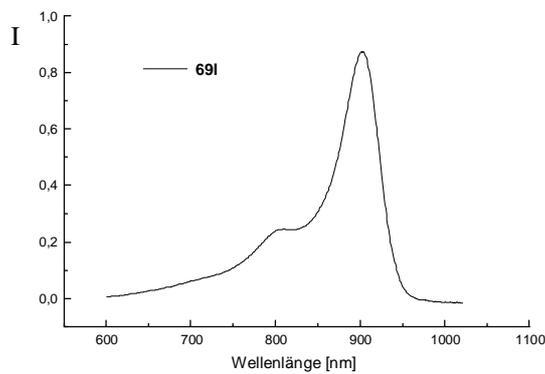
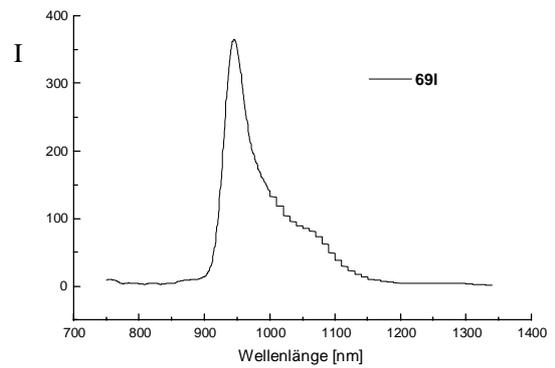
Die Pentamethinfarbstoffe **66** und einige Heptamethinfarbstoffe **53**, **69** und **70** der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine wurden auf ihre Fluoreszenzfähigkeit untersucht. Es konnten bei allen untersuchten Farbstoffen langwellige Fluoreszenzen gemessen werden, die je nach Farbstofftyp zwischen 680 und 840 nm (**66**) sowie 920 und 1060 nm (**69**) zu finden sind (Tab. 33). Dabei wurden systematische Änderungen der relativen Intensitäten in Abhängigkeit vom Grad und Art der Verbrückung und vom Substituenten R beobachtet. Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten der Pentamethine **66** wurden gegen den Farbstoff CZ 144 als Standard bestimmt [80]. Die relativen Intensitäten der Heptamethinoxonole **53**, **69** und **70** ergeben sich aus normierten Meßbedingungen und sind daher nur untereinander vergleichbar.

Tabelle 33: Fluoreszenzdaten^{a)} einiger Dioxaborin-Oxonolfarbstoffe

Nr.	n	λ_{abs} [nm]	λ_{fl} [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl-abs}}$ [nm]	ϕ_{fl} [%]	Nr.	λ_{abs} [nm]	$\lambda_{\text{fl}}^{\text{b)}$ [nm]	$\Delta\lambda_{\text{fl-abs}}$ [nm]	rel. Int.
66a		664	685	21	29	69a	893	924	31	5860
66b		672	695	23	7	69b	898	950	52	3480
66c		671	695	24	4	69c	903	956	53	8000
66d		703	753	50	$6 \cdot 10^{-6}$	69d	961	1063	102	110
66e	2	735	762	27	$2 \cdot 10^{-3}$	69e	986	1041	55	1740
66f	2	747	778	31	$6 \cdot 10^{-4}$	69f	992	1051	59	3260
66g	2	744	775	31	$2 \cdot 10^{-3}$	69g	998	1037	39	646
66h	2	788	834	46	$< 10^{-6}$					
66i	3	694	747	53	$7 \cdot 10^{-4}$					
66j	3	706	760	54	$8 \cdot 10^{-4}$					
66k	3	701	740	39	$3 \cdot 10^{-3}$	69j	928	997	69	3350
66l	3	718	782	64	$< 10^{-6}$	69k	965	1036	71	190
66m	1	674	698	24	10	69l	903	946	33	35890
66n	2	688	711	23	15	69m	915	960	45	16140
66o	2	698	723	25						
						53a	866	917	51	8690
						53c	948	1006	58	980
						53g	981	1019	38	430
						70	894	949	55	32170

^{a)} gemessen in DMF ; ^{b)} Die Messungen der Heptamethin-Farbstoffe wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. U.-W. Grummt vom Institut für Physikalische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt.

Vergleicht man die jeweils nebeneinanderstehenden Farbstoffe **66** und **69**, so lassen sich prinzipielle Aussagen darüber treffen, welche Strukturtypen der Dioxaborinsynthese **14**, **18** oder **26** gut fluoreszierende Farbstoffe bilden. Wie schon die 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **26** zeigen auch die daraus erhaltenen Methinfarbstoffe **66m-o** und **69l** und **69m** in dieser Reihe das jeweils größte Fluoreszenzvermögen. Die Farbstoffe der unverbrückten Dioxaborine **14** zeigen mittlere Fluoreszenzintensitäten. Die aus den fünf- und sechsringverbrückten Dioxaborinen **18** dargestellten Farbstoffe sind die schlechtesten Fluorophore (vgl. Kap. 2.3.4.). Bemerkenswert ist die vergleichsweise hohe Fluoreszenzintensität des kationischen Farbstoffes **70**. Besonders nachteilig auf die Intensität der Fluoreszenz wirken sich Nitrosubstituenten aus. Die Absorptions- und Emissionsspektren eines Pentamethin- und Heptamethin-Farbstoffes sind in Abbildung 67 dargestellt.

Abb. 67a: Absorptionsspektrum **66a**Abb. 67b: Emissionsspektrum **66a**Abb. 67c: Absorptionsspektrum **69I**Abb. 67d: Emissionsspektrum **69I**

Die Heptamethinoxonole **53** und **69** stellen neben einigen Heptamethinpyryliumfarbstoffen, ähnlich der Struktur **7**, eine der wenigen bisher bekannten Chromophore dar, die Fluoreszenzen > 1000 nm zeigen [81].

Bekanntlich nehmen die Effizienzen der Fluoreszenz mit der Methinkettenlänge drastisch ab. Dieser Effekt wird mit dem kleiner werdenden Abstand zwischen S_0 - und S_1 -Niveau begründet und als Energielücken-Gesetz (energy gap law) bezeichnet [82].

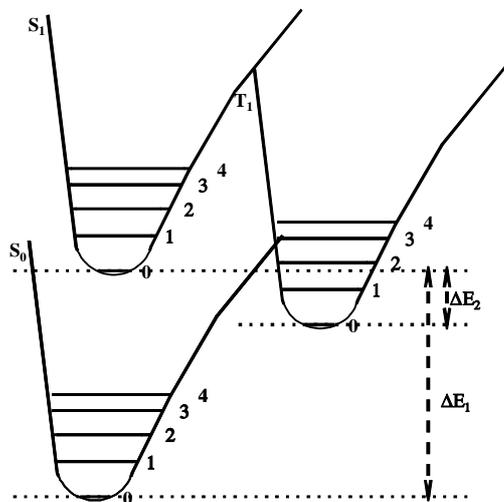


Abb. 68a

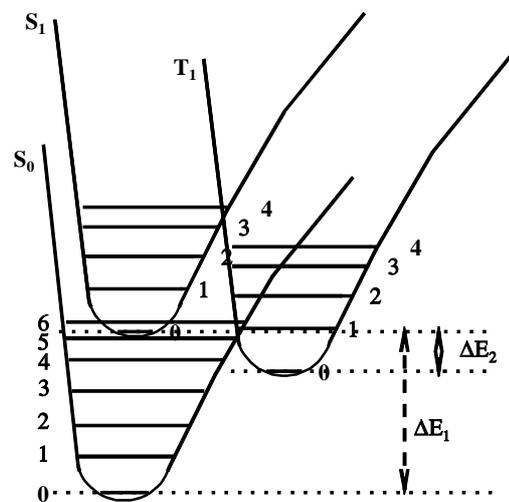


Abb. 68b

Im Normalfall gestalten sich die Verhältnisse wie in Abbildung 68a skizziert. Ein Molekül wird vom S_{00} -Zustand in einen S_{1n} -Zustand angeregt (aus Gründen der Anschaulichkeit sind die geometrischen Unterschiede zwischen S_0 und S_1 klein gehalten). Von hier aus relaxiert es sehr schnell in den S_{10} -Zustand. Vom S_{10} -Zustand kann es über verschiedene Kanäle desaktivieren. Die Effizienz der jeweiligen Desaktivierung hängt von den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse ab (vgl. Kap. 2.3.4.).

Wird nun der Energieabstand ΔE_1 zwischen Grund- und Anregungszustand mit wachsender Methinkettenlänge immer kleiner, kommt es zu merklichen Wechselwirkungen der höheren Schwingungsniveaus des Grundzustandes (z.B. S_{06}) mit dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes (S_{10}) (Abb. 68b). Das Elektron hat eine gewisse Wahrscheinlichkeit, den S_{10} -Zustand über das S_{06} -Niveau zu verlassen. Es relaxiert thermisch. Dieser Prozeß läßt sich in erster Näherung durch Linearkombination der Wellenfunktionen der Schwingungszustände S_{10} und S_{06} beschreiben [83]. Ohne auf Details einzugehen, ergibt sich, daß die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Desaktivierung proportional dem Quadrat des Franck-Condon-Faktors ist [82]. Der Franck-Condon-Faktor beschreibt die Geometrieänderungen zwischen Grund- und Anregungszustand. Diese sind bei starren Systemen kleiner. Als Konsequenz fluoreszieren durch Brücken fixierte Methinfarbstoffe (z.B. **69l** und **69m**) in der Regel stärker als die entsprechenden unverbrückten Spezies [84]. Desweiteren erhöht der geringere Energieabstand ΔE_2 zwischen S_1 und T_1 die Möglichkeit einer effektiven Spin-Bahn-Kopplung, wodurch der S_1 -Zustand unter merklicher Besetzung des T_1 -Zustandes entvölkert werden kann (k_{isc} wird größer).

Die langwellige Fluoreszenz wird demnach durch andere Desaktivierungsschritte, vornehmlich durch die thermische Desaktivierung, unterdrückt.

4.3. Hydrolysestabilität der Oxonolfarbstoffe 66 und 69

Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, sinkt mit wachsender Kettenlänge der Methinfarbstoffe im allgemeinen deren Stabilität [81, 85]. In diesem Zusammenhang untersuchten REYNOLDS und DREXHAGE den Einfluß von Cycloalkylverbrückungen an der Methinkette auf die Photostabilität von Heptamethin-Pyryliumsalzen **7** [16]. Es zeigte sich, daß diese Verbrückungen einen Stabilitätsgewinn bewirken.

Für den Dioxaborin-Heterocyclus ist die Hydrolyseempfindlichkeit ein wesentliches Kriterium der Stabilität. Die Empfindlichkeit der Dioxaborine gegenüber Basen wurde schon bei der MEERWEIN-Reaktion genutzt, um 1,3-Dicarbonylverbindungen darzustellen [24]. Man beobachtet diese Hydrolyse des Dioxaborinsystems zum 1,3-Dicarbonylliganden auch bei allen aus den 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen **14**, **18** und **26** dargestellten Farbstoffen. Das heißt, alle hier dargestellten Farbstoffe lassen sich, wie die Dioxaborin-Edukte **14**, **18** und **26** unter geeigneten Reaktionsbedingungen in die zugehörigen Liganden überführen (Abb. 69). Dies läßt sich auch präparativ nutzen, um aus den Liganden zum Beispiel neue Dioxaborinfarbstoffe mit chiralen Coliganden zu synthetisieren. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktionsbedingungen der Hydrolyse je nach Farbstofftyp zum Teil recht drastisch (DMF, KOH, H_2O , 100 °C, 30 min) gewählt werden müssen, um einen vollständigen Umsatz zum 1,3-Dicarbonylliganden zu erreichen [63].

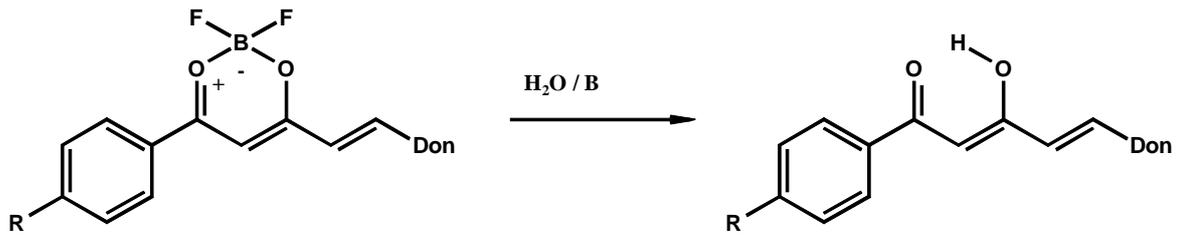
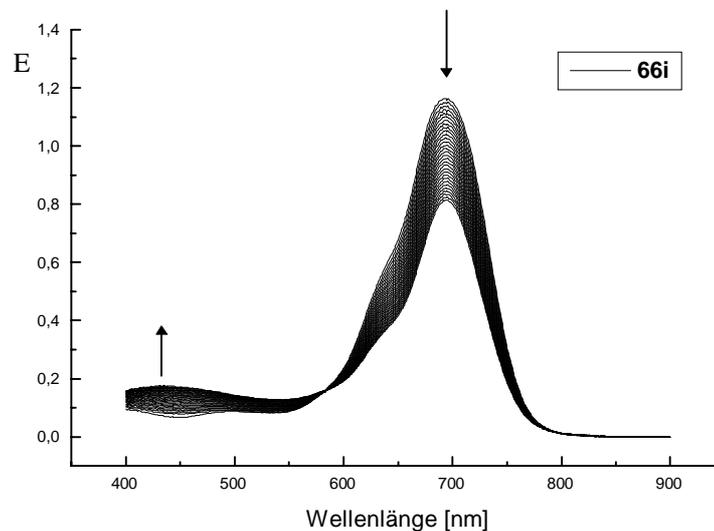


Abb. 69

Durch die spektroskopische Verfolgung der Hydrolyse der Methinfarbstoffe **66** und **69** sollte untersucht werden, ob und welchen Einfluß die Verbrückungen auf die Stabilität der Farbstoffe haben.

Dazu wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Farbstoffe mit Natriumacetatlösung als Base in DMF bestimmt. Die Base wurde in deutlichem Überschuß zugesetzt, um eine Reaktion erster Ordnung zu erreichen [86]. Die Abnahme der Extinktionen (E) als konzentrationsanaloge Größe wurde gegen die Zeit verfolgt, und der Logarithmus gegen die Zeit aufgetragen. Aus dem Anstieg der resultierenden Geraden ist die Geschwindigkeitskonstante ermittelbar.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Methinfarbstoffe ist am Beispiel von Verbindung **66i** in Abbildung 70 dargestellt. Abbildung 70a zeigt die Abnahme der Extinktion von **66i** bei 695 nm bei gleichzeitiger Zunahme der Extinktion des Hydrolyseprodukts (ca. 430 nm).

Abb. 70a: Extinktion-Zeit-Verlauf der Hydrolyse von **66i**

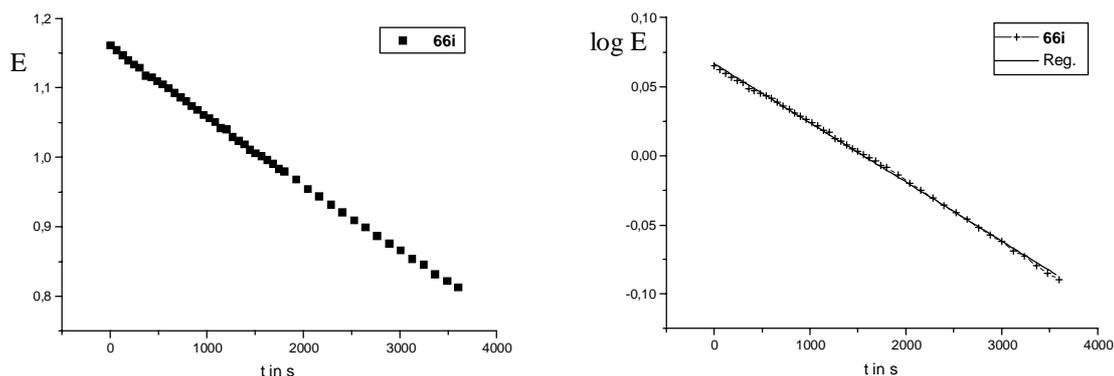


Abb. 70b: Abnahme der Extinktion mit der Zeit im Absorptionsmaximum ($\lambda = 695 \text{ nm}$) Abb. 70c: logarithmierte Darstellung der Absorption und Regressionsgerade

Aus der linearen Regression ergibt sich für die Hydrolyse von **66i** unter diesen Bedingungen eine Geschwindigkeitskonstante von $43 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Methinfarbstoffe **66** und **69** sind in Tabelle 34 zusammengefaßt. Detaillierte Angaben zu den Güteparametern der Hydrolysekonstanten befinden sich in Kapitel 5.6..

Tabelle 34: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Methinfarbstoffe **66** und **69**

Farbstoff- typ	Edukte	n	$k \cdot 10^{-6} [\text{s}^{-1}]$			
			H	OCH ₃	Cl	NO ₂
66	14		2	1.2	3.6	493
	18	2	6.3	1.8	21	792
	18	3	43	8	197	5820
	26	1	420			
	26	2	1.5			
69	14		106	27	209	
	18	2	185	52	670	
	26	1	566			
	26	2	102			
7a		-	> 1000			

Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten werden im wesentlichen drei Tendenzen sichtbar:

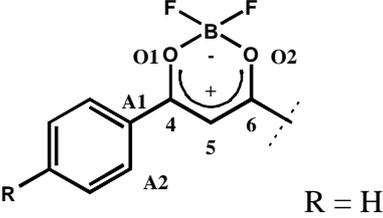
1. Die Hydrolysestabilität der Farbstoffe sinkt mit wachsender Methinkettenlänge.
2. Die Stabilität ist stark von der Natur des Substituenten R abhängig. Ein Akzeptorsubstituent verringert die Hydrolysestabilität des Farbstoffes.
3. Verbrückungen bewirken meist eine Verringerung der Hydrolysestabilität.

Der dritte Punkt steht nur in scheinbarem Widerspruch zu den Beobachtungen von REYNOLDS und DREXHAGE bei der Bestimmung der Photostabilitäten [16].

Durch die spezifischen Bindungswinkel und einen bestimmten Raumanpruch der Cycloalkylverbrückungen sollte es zu einer Änderung der Geometrie des 1,3-Dicarbonylliganden und somit zu verschiedenen starken Sauerstoff-Bor-Bindungen in den entsprechenden Heterocyclen kommen. Dies soll anhand der berechneten Daten der Heptamethinfarbstoffe **69** dokumentiert werden (vgl. Abb. 64).

Die Fünfringverbrückung in **69e** und **69m** führt zu einer Aufweitung, die Sechsringverbrückung **69*** zu einer Verengung der „Chelatschere“. Beide Effekte führen zu einer Änderung des O1-B-O2-Bindungswinkels und der B-O-Bindungslängen gegenüber den stabileren Verbindungen **69a** und **69n** (Tab. 35).

Tabelle 35: berechnete O1-B-O2-Bindungswinkel und B-O-Bindungslängen der Verbindungen **69**

 R = H	69a	69e	69*	69m	69n
$\angle (\text{O1}, \text{B}, \text{O2}) [^\circ]$	112.3	112.9	111.3	113.5	112.3
$ \text{O1-B} [\text{\AA}]$	1.535	1.535	1.522	1.591	1.543
$ \text{O2-B} [\text{\AA}]$	1.550	1.627	1.527	1.548	1.542

Die Änderung der Bindungsverhältnisse durch die Verbrückungen scheint somit für die Komplexstabilität ungünstig zu sein.

Diese Erklärung basiert allerdings auf der Annahme, daß das Nucleophil die Bor-Sauerstoff-Bindung attackiert und nicht an einem Carbonylkohlenstoff angreift. Dafür spricht zum einen die hohe Oxophilie des Bors und die Tatsache, daß beim Angriff des Nucleophils am Carbonylkohlenstoff der Übergangszustand der Reaktion mit einem Konjugationsbruch des π -Systems verbunden wäre, der eine hohe Aktivierungsbarriere darstellt.

Das Hauptkriterium der Stabilität der Farbstoffe ist allerdings die Elektronendichte im Heterocyclus, die maßgeblich durch den Substituenten R beeinflusst wird. So sind die akzeptorsubstituierten Farbstoffe ($\text{R} = \text{NO}_2$) sehr instabil.

In neutralen und schwach sauren Lösungsmitteln sind die Methinfarbstoffe **66** und **69** stabil. Hier wurde über ein Zeitfenster von 48 Stunden keine Abnahme der Extinktion beobachtet. Anzumerken sei an dieser Stelle, daß die Hydrolyse des Heptamethin-Pyryliumfarbstoffes **7a** unter gleichen Bedingungen mit einer Geschwindigkeitskonstante $k > 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ verläuft. Der Farbstoff **7a** ist somit instabiler als die meisten untersuchten Dioxaborinfarbstoffe **69**.

5. Experimenteller Teil

Zur Bestimmung analytischer Daten wurden folgende Geräte verwendet:

Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop nach BOETIUS
 Elementaranalysen: CHNS-932 der Fa. LECO
 NMR-Spektren: Varian-Gemini 300 (300 MHz)
 UV-VIS-Spektren: UV-VIS-NIR-Spektrometer UV 3101 PC der Fa. Shimadzu
 UV-VIS-Spektrometer M40 Carl-Zeiss-Jena
 Fluoreszenzspektren: LS 50 Perkin-Elmer

Allgemeines zur Bestimmung der elementaranalytischen Daten von 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinverbindungen: Die per Analysator CHNS-923 bestimmten Kohlenstoffwerte unterliegen mitunter großen Schwankungen. Bei Methinfarbstoffen die zwei Dioxaborineinheiten enthalten, konnten mit dem Gerät keine reproduzierbaren Meßwerte erhalten werden, statt dessen traten nachhaltige Beeinträchtigungen der Meßgenauigkeit des Gerätes auf. Dies ist vermutlich auf die Bildung von Borcarbiden und reaktiven Fluorspezies zurückzuführen [87]. Die elementare Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde deshalb anhand der manuell bestimmten Stickstoffwerte gesichert.

Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen nach der AM1-Methode wurden mit dem Programmpaket MOPAC [39], die PPP-Rechnungen mit dem Programm WINPPP [53] durchgeführt. Für die Rechnungen nach dem PPP-Formalismus wurden die jeweiligen AM1-optimierten Molekülgeometrien verwendet. Verdrillungswinkel wurden über die Beziehung

$$\beta_{\text{(verdrillt)}} = \cos \Theta \cdot \beta_{\text{(planar)}}$$

berücksichtigt. Hierbei stellt $\beta_{\text{(planar)}}$ das Resonanzintegral zwischen zwei Atomen eines planaren Systems dar und Θ den entsprechenden Diederwinkel. Alle Verbindungen wurden mit folgendem Parametersatz berechnet.

X	C	C-Me	C-SO ₃	N(CH ₃) ₂	NO ₂	O-Me	O (Carbonyl.)
Ionisationspotential [eV]	-11.42	-10.95	-12.00	-21.22	-23.13	-25.43	-17.28
Elektronenaffinität [eV]	10.84	10.84	10.84	12.98	12.98	14.58	14.58
Resonanzintegral [eV]	-2.318	-2.318	-2.318	-2.318	-2.318	-2.55	-2.782

5.1. Darstellung und Charakterisierung der verbrückten 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18**

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Mischung aus 0.5 mol Enamin **19** und 0.6 mol trockenem Triethylamin in 400 ml Benzen werden unter Rühren und Temperierung auf 45 °C innerhalb von 60 min. 0.5 mol Benzoylchlorid **20** hinzugegropft. Anschließend wird 2 h bei 45 °C gerührt und über Nacht bei Raumtemperatur Stehen gelassen. Der Ansatz wird mit 250 ml 20%-iger Salzsäure 30 min. unter Rückfluß erhitzt, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase noch 2 mal mit je 50 ml Benzen extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit je 200 ml Wasser gewaschen über Natriumsulfat getrocknet, und anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt **22** wird in 200 ml Eisessig gelöst, und mit einer molaren Menge Bortrifluorid-Essigsäure-Komplex versetzt und 5 min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, nacheinander mit kaltem Eisessig, Essigester und Ether gewaschen und aus den in Tabelle 36 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Im Fall von **18e** erfolgt die Umsetzung von **22** mit Bortrifluorid-Essigsäure-Komplex in Essigester.

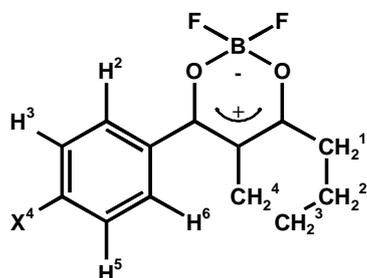
Tabelle 36: 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18** Ausbeuten und Schmelzpunkte

Nr.	R	n	Fp. [°C]	Ausb. [%]
18a	H	2	165-8 ^{a)}	60
18b	OCH ₃	2	212-4 ^{a)}	78
18c	Cl	2	195-7 ^{a)}	63
18d	NO ₂	2	157-8 ^{a)}	83
18e	H	3	113-5 ^{b)}	45
18f	OCH ₃	3	190-3 ^{a)}	74
18g	Cl	3	165-9 ^{b)}	43
18h	NO ₂	3	136-8 ^{b)}	44
18i	OCH ₃	4	146-7 ^{b)}	53

Die Verbindungen **18** wurden aus folgenden Lösungsmitteln umkristallisiert: ^{a)} Eisessig, ^{b)} Essigester

Tabelle 37: Elementaranalytische Daten der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18**

Nr.	Formel	Molmasse	C: ber.	gef.	H: ber.	gef.	weitere	ber.	gef.
18a	C ₁₂ H ₁₁ BF ₂ O ₂	236.02	61.06	61.82	4.70	4.58			
18b	C ₁₃ H ₁₃ BF ₂ O ₃	266.04	58.69	59.28	4.92	4.78			
18c	C ₁₂ H ₁₀ BF ₂ O ₂ Cl	270.46	53.29	53.89	3.73	3.80	Cl	13.11	13.25
18d	C ₁₂ H ₁₀ BF ₂ NO ₄	281.02	51.28	51.17	3.56	3.42	N	4.99	4.90
18e	C ₁₃ H ₁₃ BF ₂ O ₂	250.04	62.44	62.72	5.24	5.11			
18f	C ₁₄ H ₁₅ BF ₂ O ₃	280.07	60.03	60.45	5.41	5.40			
18g	C ₁₃ H ₁₂ BF ₂ O ₂ Cl	284.49	54.88	55.21	4.25	4.11	Cl	12.46	12.65
18h	C ₁₃ H ₁₂ BF ₂ NO ₄	293.05	52.92	53.13	4.10	4.45	N	4.75	4.70
18i	C ₁₅ H ₁₇ BF ₂ O ₃	294.10	61.26	61.34	5.83	5.76			

¹H-NMR-Daten der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18**

Die Numerierung der Protonen erfolgt nach Abb. 71. Ausnahme bildet **18i**. Hier wurde aufgrund der Siebenringverbrückung zwischen CH₂³ und CH₂⁴ eine weitere CH₂²-Gruppe zugeordnet.

Abb. 71

Tabelle 38: ¹H-MNR-Daten der Verbindungen **18**

Nr.	Aliph.				Kopplungen	Aromat.			
	CH ₂ ¹	CH ₂ ²	CH ₂ ³	CH ₂ ⁴		H ² H ⁶	H ³ H ⁵	X ⁴	Kopplungen
18a a)	3.30 t	2.13 t*t	---	2.79 t	J ₁₂ (1)=7.17; J ₁₂ (2)=7.29; J ₄₂ (1)=7.86; J ₄₂ (2)=8.04; J ₂₁ (1)=7.20; J ₂₁ (2)=7.68; J ₂₄ (1)=7.59; J ₂₄ (2)=7.92	8.00 d	7.50 t	7.62 t	J ₂₃ = J ₆₅ = 7.6; J ₃₄ = J ₅₄ = 7.3
18b a)	3.02 t	2.77 t*t	---	2.12 t	J ₁₂ (1)=7.17; J ₁₂ (2)=7.29; J ₄₂ (1)=7.92; J ₄₂ (2)=8.04; J ₂₁ (1)=7.11; J ₂₁ (2)=7.34; J ₂₄ (1)=7.65; J ₂₄ (2)=8.01	8.05 d	6.97 d	3.88 s(-OCH ₃)	J ₂₃ = J ₆₅ = 9.0
18c a)	3.02 t	2.82 t*t	---	2.15 t	J ₁₂ (1)=7.08; J ₁₂ (2)=7.38; J ₄₂ (1)=8.01; J ₄₂ (2)=8.04; J ₂₁ (1)=7.17; J ₂₁ (2)=7.89; J ₂₄ (1)=7.50; J ₂₄ (2)=7.86	7.93 d	7.48 d	---	J ₂₃ = J ₆₅ = 8.6
18d b)	3.10 t	2.91 t*t	---	2.20 t	J ₁₂ (1)=7.20; J ₁₂ (2)=7.32; J ₄₂ (1)=7.89; J ₄₂ (2)=7.86; J ₂₁ (1)=7.32; J ₂₁ (2)=7.74; J ₂₄ (1)=7.50; J ₂₄ (2)=7.83	8.22 d	8.36 d	---	J ₂₃ = J ₆₅ = 8.8
18e a)	2.65 t	1.67 m	1.82 m	2.58 t	J ₁₂ (1)=6.42; J ₁₂ (2)=6.60; J ₄₃ (1)=6.00; J ₄₃ (2)=5.88	7.72 d	7.46 t	7.56 t	J ₂₃ = J ₆₅ = 7.2; J ₃₄ = J ₅₄ = 7.4
18f a)	2.65 t	1.82 m	1.68 m	2.62 t	J ₁₂ (1)=6.60; J ₁₂ (2)=6.60; J ₄₃ (1)=6.42; J ₄₃ (2)=6.42	7.82 d	6.95 d	3.87 s(-OCH ₃)	J ₂₃ = J ₆₅ = 8.97
18g c)	2.74 t	1.61 m	1.76 m	2.51 t	J ₁₂ (1)=6.24; J ₁₂ (2)=6.54; J ₄₃ (1)=6.03; J ₄₃ (2)=6.76	7.81 d	7.63 d	---	J ₂₃ = J ₆₅ = 8.61
18h a)	2.73 t	1.85 m	1.73 m	2.52 t	J ₁₂ (1)=6.39; J ₁₂ (2)=6.60; J ₄₃ (1)=6.06; J ₄₃ (2)=6.00	7.87 d	8.30 d	---	J ₂₃ = J ₆₅ = 8.8
18i a)	2.78 m	1.81 4H	1.68 m	2.63 m		7.65 d	6.94 d	3.85 s(-OCH ₃)	J ₂₃ = J ₆₅ = 9.0

gemessen in ^{a)} CDCl₃; ^{b)} CD₃NO₂; ^{c)} DMSO

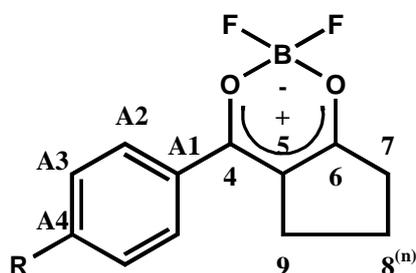
¹³C-NMR-spektroskopische Daten der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18**

Abb. 72

Die Numerierung erfolgt nach Abb. 72. Die Anzahl n von $8^{(n)}$ richtet sich nach der Ringgröße der Verbrückung in **18**.

Tabelle 39: ¹³C-NMR und ¹⁹F-NMR-Daten der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18**

Nr. R	18a H	18b OCH ₃	18c Cl	18d NO ₂	18e H	18f OCH ₃	18g Cl	18h NO ₂	18i OCH ₃
A1	132.5	124.8	130.8	139.6	132.2	125.4	131.5	139.0	125.6
A2	130.0	132.9	131.3	132.2	129.4	132.5	130.9	130.6	132.3
A3	128.9	114.4	129.3	125.1	128.5	113.9	128.8	123.9	113.9
A4	134.3	164.9	141.0	152.0	133.2	164.0	139.6	150.1	163.7
4	177.8	n.d.	176.3	175.6	184.7	183.4	182.9	181.6	182.5
5	110.8	109.5	110.8	114.8	108.9	108.3	108.9	109.9	112.9
6	201.6	199.1	202.3	207.9	193.5	191.2	194.0	196.7	198.2
7	34.6	34.4	34.7	36.2	30.7	33.0	33.2	33.8	39.2
8 ⁽¹⁾	20.7	20.6	20.7	21.9	22.5	22.9	22.6	22.7	28.3
8 ⁽²⁾					20.9	21.2	21.0	21.1	24.3
8 ⁽³⁾									27.2
9	28.5	28.9	28.4	29.2	25.5	26.2	25.6	25.5	31.2
weitere		55.7				55.6			55.5
¹⁹ F ^{a)}	-138.78	-139.47	-138.61	-136.35	-139.23	-139.90	-134.09	-136.93	-142.03
	-138.71	-139.41	-138.55	-136.28	-139.17	-139.84	-134.02	-136.87	-141.97

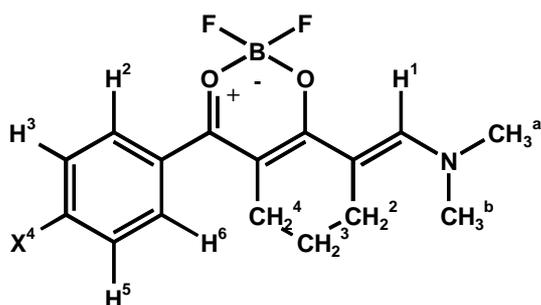
^{a)} Die ¹⁹F-NMR-Spektren wurden in den, in Tabelle 38 angegebenen Lösungsmitteln gegen Trifluoressigsäure ($\delta = -77$ ppm [41]) als externen Standard aufgenommen. Die Signale weisen ein typisches (¹⁹F - ¹⁰B)-, (¹⁹F - ¹¹B)-Muster auf [20], deren Intensitätsverhältnisse dem Isotopenverhältnis ¹⁰B : ¹¹B entspricht. Die ¹⁹F - ¹¹B-Signale sind um 0.04 - 0.07 ppm zu höherem Feld verschoben.

5.2. Synthese und Charakterisierung der Merocyaninfarbstoffe

5.2.1. Darstellung und ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Merocyanine **35**

Allgemeine Vorschrift:

20 mmol eines 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborins **18** oder **14** werden in einer Mischung aus 100 ml Acetanhydrid und 50 mmol (3.65 g) N,N-Dimethylformamid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Kristalle abgesaugt und nacheinander mit Eisessig, Essigester und Ether gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert.



Die Numerierung der Protonen erfolgt nach Abb. 73. Im Fall der unverbrückten Verbindungen **35a-c** entspricht $\text{CH}_2^4 = \text{H}^a$ und $\text{CH}_2^2 = \text{H}^b$.

Abb. 73

Tabelle 40: ^1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Daten der Verbindungen **35**

Nr.	Aliphat.		Aromat.			X^4	H^1	CH_3^a	CH_3^b	^{19}F -NMR
	CH_2^2 H^b	CH_2^3	CH_2^4 H^a	$\text{H}^{2/6}$	$\text{H}^{3/5}$					
35a ^{a)}	5.30 J=11.9		6.29	7.93 J=6.87	7.53 m	7.50 m	8.16 J=11.8	3.38	3.14	-139.65
35b ^{a)}	5.31 J=11.8		6.28	7.90 J=8.61	7.50 J=8.61		8.17 J=11.7	3.39	3.15	-139.88
35c ^{a)}	5.32 J=12.1		6.54	8.34 J=8.63	8.02 J=8.63		8.23 J=12.0	3.40	3.15	-140.45
35d ^{a)}	3.09 m		3.04 m	7.87 J=7.12	7.51 m	7.50 m	7.79	3.39		
35e ^{b)}	2.98 m		2.93 m	7.78 J=8.76	7.04 J=8.79	3.82 OCH ₃	7.75	3.32		-138.78
35f ^{a)}	2.99 m		2.94 m	7.82 J=8.61	7.54 J=8.61		7.78	3.32		-139.98
35g ^{b)}	3.01 m		2.98 m	8.30 J=8.91	8.01 J=9.00		7.97	3.32		-140.70
35h ^{a)}	2.75 m	1.70 m	2.53 m	7.60 J=7.01	7.48 m	7.46 m	8.25	3.43		-138.66
35i ^{c)}	2.61 m	1.64 m	2.54 m	7.61 J=8.64	6.87 J=8.76	3.81	8.08	3.24		-137.98
35j ^{a)}	3.09 m	1.99 m	3.03 m	7.86 J=8.70	7.50 J=8.61		7.81	3.39		-139.65
35k ^{b)}	2.64 m	1.57 m	2.43 m	8.29 J=8.63	8.10 J=8.64		7.81	3.36		-140.98

gemessen in ^{a)} CD_3NO_2 ; ^{b)} DMSO-d_6 ; ^{c)} CDCl_3

5.2.2. Darstellung von **36** durch Vilsmeier-Formylierung

Zu einer Lösung von 60 mmol (15.3 g) Dioxaborin **14d** in 0.4 mol (29.2 g) DMF werden unter Eiskühlung 0.18 mol (27.6 g) Phosphoroxchlorid getropft. Dabei darf die Temperatur nicht über 10 °C ansteigen. Anschließend wird die Reaktionslösung 5 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden 300 ml Eisessig zugesetzt und 30 min. gerührt. Nach der Zugabe von 60 mmol (6.0 g) Perchlorsäure fallen gelbe Kristalle aus. Diese werden abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

Verbindung **36**: Ausbeute: 15.07 g (32.4 mmol), 54 %; Fp. = 238-9 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): 3.27 (s, 6H, N-CH₃), 3.71 (s, 6H, N-CH₃), 7.15 (s, 1H, CH), 8.33 (d, 2H, J = 8.79), 8.39 (d, 2H, J = 8.79), 8.85 (s, 2H, CH)

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -138.63, -138.57

5.2.3. Darstellung und ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Merocyanine **38**

Weg A: Die Darstellung erfolgt analog der Kondensation der Styrylfarbstoffe (6.2.3.)

Weg B: Zu einem Gemisch aus 10 mmol eines Merocyanins **35** und 10 mmol eines Quartärsalzes, gelöst in 70 ml Acetonitril und 30 ml Acetanhydrid, werden in der Siedehitze 20 mmol (2.02 g) Triethylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 min. bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden die Kristalle abgesaugt und nacheinander mit Eisessig, Essigester und Ether gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert.

Verbindung **38a**: Ausbeute: 2.36 g (5.4 mmol), 54 %; Fp. = 250-2 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.64 (s, 6H, C(CH₃)₃), 3.61 (s, 3H, N-CH₃), 6.04 (d, 1H, CH, J = 13.0 Hz), 6.28 (d, 1H, CH, J = 14.1 Hz), 6.81 (s, 1H), 7.26 (t, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.41 (t, 1H), 7.57 (d, 1H), 8.19 (d, 2H, Ar^{3/5}, J = 8.6 Hz), 8.31 (d, 2H, Ar^{2/6}, J = 8.8 Hz), 8.42 (d*d, 1H, CH, J₁ = 13.5 Hz, J₂ = 13.7 Hz)

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -137.64, -137.58

Verbindung **38b**: Ausbeute: 2.37 g (6.0 mmol), 60 %; Fp. = 275-7 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.65 (s, 6H, C(CH₃)₃), 2.80 (m, 2H, CH₂), 3.03 (m, 2H, CH₂), 3.52 (s, 3H, N-CH₃), 5.74 (d, 1H, CH, J = 13.8 Hz), 7.16 (t, 1H), 7.27 (d, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.53 (m, 4H), 7.88 (m, 2H), 8.01 (d, 1H, CH, J = 13.7 Hz)

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -139.29, -139.23

Verbindung **38c**: Ausbeute: 2.17 g (4.5 mmol), 54 %; Fp. = 325 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1.36 (t, 3H, CH₃), 1.69 (m, 2H, CH₂), 2.26 (m, 2H, CH₂), 2.72 (m, 2H, CH₂), 4.49 (q, 2H, CH₂), 6.36 (d, 1H, CH, J = 13.8 Hz), 7.45 (t, 1H), 7.59 (t, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.83 (d, 2H, H^{3/5}, J = 8.49 Hz), 8.00 (d, 1H), 8.28 (d, 2H, H^{2/6}, J = 8.52 Hz), 8.34 (d, 1H, CH, J = 13.8 Hz)

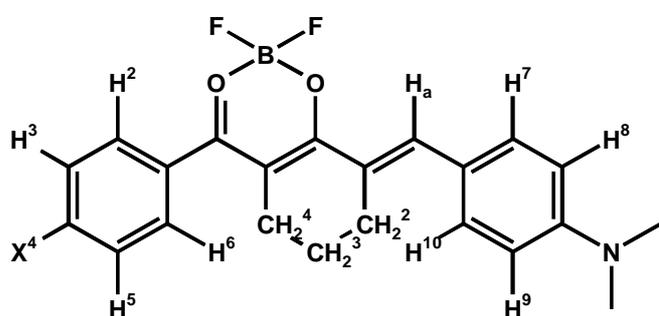
5.2.4. Darstellung und Charakterisierung der Styrylfarbstoffe **40**

Allgemeine Vorschrift:

10 mmol eines 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborins **18** und 10 mmol (1.49 g) 4-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 30 - 50 ml Acetanhydrid 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt und mit Eisessig, Essigester sowie mit Ether gewaschen. Die Rohprodukte werden aus Acetanhydrid oder Eisessig umkristallisiert.

Tabelle 41: Elementaranalytische Daten der Styrylfarbstoffe **40**

Nr.	Formel	Molmasse	C: ber.	gef.	H: ber.	gef.	N: ber.	gef.	Cl: ber.	gef.
40e	C ₂₁ H ₂₀ BF ₂ NO ₂	367.19	68.69	68.11	5.49	5.41	3.82	3.59		
40f	C ₂₂ H ₂₂ BF ₂ NO ₃	397.21	66.52	65.71	5.58	5.35	3.53	3.39		
40g	C ₂₁ H ₁₉ BF ₂ ClNO ₂	401.63	62.79	62.52	4.77	4.89	3.49	3.27	8.83	9.19
40h	C ₂₁ H ₁₉ BF ₂ N ₂ O ₄	412.19	61.19	61.18	4.65	4.72	6.80	6.88		
40i	C ₂₂ H ₂₂ BF ₂ NO ₂	381.28	69.31	69.11	5.55	5.74	3.67	3.50		
40j	C ₂₃ H ₂₄ BF ₂ NO ₃	411.24	67.17	66.95	5.64	5.65	3.41	3.24		
40h	C ₂₂ H ₂₁ BF ₂ ClNO ₂	414.66	63.57	63.24	4.85	4.98	3.37	3.88	8.53	8.76
40l	C ₂₂ H ₂₁ BF ₂ N ₂ O ₄	426.21	61.99	61.59	4.73	4.67	6.57	6.71		

¹H-NMR-Daten der Styrylfarbstoffe **40**

Die Numerierung der Protonen erfolgt nach Abb. 74.

Abb. 74

Tabelle 42: ¹H-NMR-Daten der Styrylfarbstoffe **40**

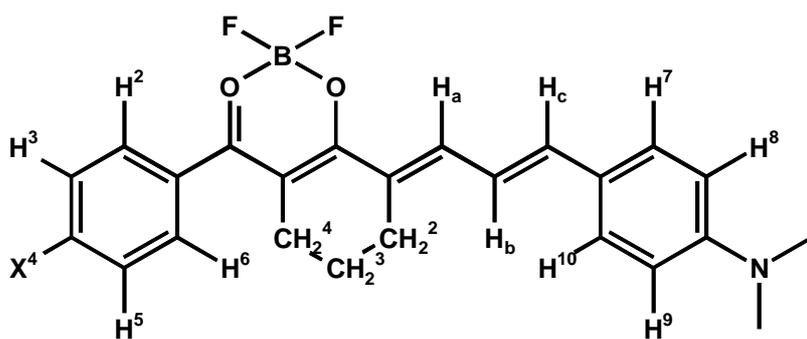
Nr.	Aliph.			Aromat.				Kopplungen	DMA	andere H _a
	CH ₂ ²	CH ₂ ³	CH ₂ ⁴	H ^{2/6}	H ^{3/5}	H ^{7/10}	H ^{8/9}			
40e	3.09 m	---	3.13 m	8.00 d	7.58-7.70,m,5H	6.85 d	J ₂₃ =J ₅₆ =7.32 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.88	3.07 s	~7.65 s	
40f	3.08 m	---	3.16 m	8.03 d	7.16 d	7.62 d	J ₂₃ =J ₅₆ =8.94 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.82	3.06 s	7.60 s (-OCH ₃)	
40g	3.09 m	---	3.14 m	7.66 d	7.66 d	7.99 d	J ₂₃ =J ₅₆ =8.37 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.77	3.09 s	7.73 s	
40h	3.18 m	---	3.24 m	8.21 d	8.39 d	7.74 d	J ₂₃ =J ₅₆ =8.95 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.70	3.12 s	7.85 s	
40i	2.85 t	1.71 m	2.62 t	7.73 d	7.54-7.69,m, 5H	6.83 d	J ₂₃ =J ₅₆ =7.00 J ₇₈ =J ₉₁₀ =9.06	3.07 s	8.04 s	
40j	2.83 t	1.68 m	2.68 t	7.79 d	7.10 d	7.62 d	J ₂₃ =J ₅₆ =8.55 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.82	3.05 s	7.97 s (-OCH ₃)	
40k	2.83 t	1.68 m	2.61 t	7.75 d	7.62 d	7.68 d	J ₂₃ =J ₅₆ =8.49 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.80	3.07 s	8.06 s	
40l	2.86 t	1.73 m	2.58 t	7.95 d	8.34 d	7.69 d	J ₂₃ =J ₅₆ =8.63 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.91	3.16 s	8.13 s	

Alle Farbstoffe **40** wurden in DMSO-d₆ als Lösungsmittel vermessen

5.2.5. Darstellung und Charakterisierung der Homostyrylfarbstoffe **42**

Allgemeine Vorschrift:

10 mmol eines 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborins **18** und 10 mmol (1.75 g) 4-Dimethylaminozimtaldehyd werden in 30 - 50 ml Acetanhydrid 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt und mit Eisessig, Essigester sowie mit Ether gewaschen. Die Rohprodukte werden aus Acetanhydrid umkristallisiert.



Die Numerierung der Protonen erfolgt nach Abb. 75.

Abb. 75

Tabelle 43: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Homostyrylfarbstoffe **42**

Nr. andere	Aliph.			Aromat.				DMA			
	CH_2^2	CH_2^3	CH_2^4	$\text{H}^{2/6}$	$\text{H}^{3/5}$	$\text{H}^{7/10}$	$\text{H}^{8/9}$		H_a	H_b	H_c
42c	2.96	---	3.10	7.99 J=7.3	7.68-7.53,m,5H	6.75 J=8.8	3.02	7.51 J _{ab} =J _{ba} =14.8	6.97 J _{bc} =J _{cb} =15	7.30 7.24	7.53 X ⁴
42d	3.07	---	3.09	8.03 J ₂₃ =J ₅₆ =9.1	7.16	7.52 J ₇₈ =J ₉₁₀ =9.3	6.75	3.02	7.45 J _{ab} =J _{ba} =14.7	6.94 J _{bc} =J _{cb} =14.1	7.24 3.91 OCH ₃
42e	2.97	---	3.00	8.00 J ₂₃ =J ₅₆ =9.0	7.66	7.57 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.9	6.76	3.04	7.55 J _{ab} =J _{ba} =15.0	6.98 J _{bc} =J _{cb} =14.7	7.33
42f	2.98	---	2.98	8.38 J ₂₃ =J ₅₆ =9.0	8.20	7.60 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.9	6.79	3.06	7.64 J _{ab} =J _{ba} =15.1	7.03 J _{bc} =J _{cb} =14.9	7.44
42g	2.72	1.71	2.62	7.71 J=7.3	7.62-7.52,m,5H	6.75 J=8.6	3.03	7.86 J _{ab} =J _{ba} =12.4	7.14 J _{bc} =J _{cb} =14.8	7.40	7.55
42h	2.68	1.67	2.69	7.68 J ₂₃ =J ₅₆ =8.9	7.05	7.57 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.6	6.73	3.01	7.76 J _{ab} =J _{ba} überlagert	7.13 J _{bc} =J _{cb} =14.8	7.36 3.86 OCH ₃
42i	2.71	1.70	2.60	7.74 J ₂₃ =J ₅₆ =8.6	7.58	7.61 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.8	7.75	3.03	7.88 J _{ab} =J _{ba} =12.3	7.15 J _{bc} =J _{cb} =14.7	7.41
42j	2.73	1.72	2.57	8.33 J ₂₃ =J ₅₆ =8.8	7.95	7.62 J ₇₈ =J ₉₁₀ =8.7	6.76	3.04	7.97 J _{ab} =J _{ba} =15	7.18 J _{bc} =J _{cb} =14.6	7.51

Alle Farbstoffe **42** wurden in DMSO-d₆ vermessen.

5.2.6. Synthese und Charakterisierung von Verbindung **45**

10 mmol (2.55 g) des 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborins **14d** und 10 mmol (2.69 g) des Rohaldehydes **44** werden in 80 ml Acetanhydrid 10 min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Kristalle abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Verbindung **45**: Ausbeute: 1.58 g (3.2 mmol), 32 %; Fp. = 247-9 °C

¹H-NMR (CDCl₃): 2.61 (m, 2H, CH₂), 2.86 (m, 2H, CH₂), 3.45 (m, 4H, Morph.), 3.84 (m, 4H, Morph.), 5.89 (d, 1H, CH, J = 14.5 Hz), 6.22 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 7.23-7.38 (m, 5H), 8.03 (d, 2H, J = 8.54 Hz), 8.09 (d, 1H, CH, J = 14.3 Hz), 8.28 (d, 2H, J = 8.49 Hz)

¹⁹F-NMR (CDCl₃) -137.14

5.2.7. Darstellung von Verbindung **49**

Zu einem Gemisch von 10 mmol (2.36 g) Dioxaborin **18a** und 10 mmol β-Chloropropeniminium-perchlorat **46** in 100 ml Acetonitril und 10 ml Acetanhydrid werden in der Siedehitze 10 mmol (1 g) Triethylamin getropft. Die Reaktionslösung wird 10 min. bei 60 °C gerührt und die ausgeschiedenen Kristalle nach dem Erkalten abgesaugt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert.

Verbindung **49a** Ausbeute: 3.81 g (8.8 mmol), 88 %; Fp. = 245-6 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): 3.84 (s, 3H, OCH₃), 6.84 (d, 1H, CH, J = 14.8 Hz), 7.08 (d, 2H, J = 8.58 Hz), 7.60 (s, 1H, CH), 7.64 (d, 1H, CH, J = 11.6 Hz), 7.90 (d, 2H, J = 8.61 Hz), 8.20 (d*d, 1H, CH, J₁ = 11.25 Hz, J₂ = 13.5 Hz), 8.43 (m, 4H)

Verbindung **49b** Ausbeute: 3.14 g (7.8 mmol), 78 %; Fp. = 187-8 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): 3.04 (m, 2H, CH₂), 3.15 (m, 2H, CH₂), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 7.05 (d, 2H, J = 8.79 Hz), 7.32 (d, 1H, CH, J = 11.62 Hz), 7.59 (d, 1H, CH, J = 13.8 Hz), 7.65 (t, 2H, J₁ = 7.71 Hz, J₂ = 7.68 Hz), 7.77 (t, 1H, J₁ = 7.26 Hz, J₂ = 7.41 Hz), 7.90 (d, 2H, J = 8.79 Hz), 8.06 (d, 2H, J = 7.65 Hz)

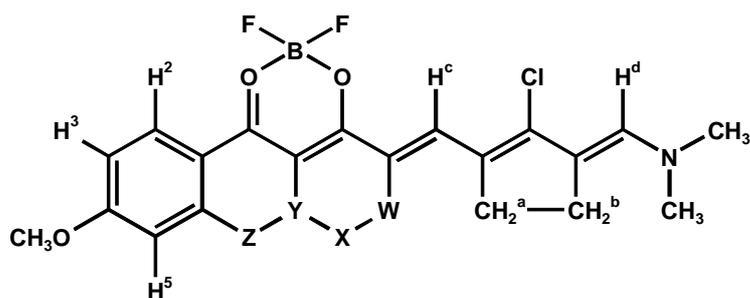
Verbindung **49c** Ausbeute: 3.40 g (8.1 mmol), 81 %; Fp. = 231-3 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆): 3.07 (m, 2H, CH₂), 3.18 (m, 2H, CH₂), 7.45 (d, 1H, CH, J = 11.34 Hz), 7.54 (d, 1H, CH, J = 12.06 Hz), 7.56 (d, 2H, J = 8.58 Hz), 7.66 (t, 2H, J₁ = 7.47 Hz, J₂ = 7.71 Hz), 7.79 (t, 1H, J₁ = J₂ = 7.32 Hz), 7.95 (d, 2H, J = 8.61 Hz), 8.08 (d, 2H, J = 7.62 Hz)

5.2.8. Darstellung und Charakterisierung der Merocyanine **51**

Allgemeine Vorschrift:

Zu einem Gemisch aus 10 mmol eines donatorsubstituierten 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborins **14**, **18** oder **26** und 10 mmol (3.13 g) des Pentamethins **50a** in 150 ml Acetonitril und 30 ml Acetanhydrid werden in der Siedehitze 20 mmol (2 g) Triethylamin getropft. Es wird noch 20 min bei 60 °C gerührt und heiß abgesaugt. Die Rohprodukte werden aus den in Tabelle 44 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.



Die Zuordnung der Protonen erfolgt nach Abb. 76. Dabei werden W, X, Y und Z in Tab. 44 näher definiert.

Abb. 76

Tabelle 44: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Farbstoffe **51**

Nr.	$\text{H}^2/\text{Z}=\text{H}^6$	H^3/H^5	OCH_3	Z	Y	X	W	H^c	$\text{CH}_2^a/\text{CH}_2^b$	H^d	CH_3
51a ^{a)}	7.94	7.06 J=8.8	3.86		6.67 H		5.78 H	7.84 J=13.9	2.72	7.31	3.26
51b ^{b)}	7.98	7.16 J=8.9	3.85		3.08 CH_2		3.08 CH_2	8.13	2.94	7.35	3.26
51c ^{a)}	7.63	7.03 J=8.7	3.83		2.56 CH_2	1.61 CH_2	2.76 CH_2	8.04	3.07	7.32	3.24
51d ^{c)}	7.74 J=8.3	6.91	3.84	2.62 CH_2	2.83 CH_2		5.89	7.87 J=13.2	2.97	7.34	3.26

Alle Farbstoffe **51** wurden in DMSO-d_6 vermessen. umkristallisiert aus: ^{a)} Acetanhydrid; ^{b)} DMF; ^{c)} Nitromethan

Tabelle 45: Elementaranalytische Daten der Merocyanine **51**

Nr.	Summenformel	Molmasse	C: ber.	gef.	H: ber.	gef.	N: ber.	gef.
51a	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BF}_2\text{ClNO}_3$	407.62	58.93	59.48	5.19	5.24	3.44	3.37
51b	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BF}_2\text{ClNO}_3$	433.65	60.93	60.59	5.35	5.34	3.23	3.19
51c	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{ClNO}_3$	447.68	61.72	60.88	5.63	5.68	3.13	3.03

5.3. Synthese, Charakterisierung und Reaktionen der Oxonolfarbstoffe

5.3.1. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **52**

Zu einer Mischung aus 10 mmol (2.93 g) 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin **18h** und 10 mmol (2.13 g) Orthoameisensäuretriethylester **2a** bzw. 10 mmol (2.2 g) Malonaldehyd-tetraacetal **2b** in 50 ml Acetonitril und 5 ml Acetanhydrid wird bei einer Temperatur von 60 °C 20 mmol (2 g) Triethylamin getropft. Die Reaktionslösung wird 30 min. bei 60 °C gerührt und über Nacht in einem Dewargefäß langsam abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit Acetonitril, Essigester und Ether gewaschen.

Verbindung **52a**: Ausbeute: 1.88 g (2.8 mmol), 56 %; Fp. = 280 °C (zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [A^- : 2.88 (m, 4H, CH_2), 2.93 (m, 4H, CH_2), 7.76 (s, 1H, CH), 7.88 (d, 4H, $\text{Ar}^{2/6}$, $J = 8.8$ Hz), 8.15 (d, 4H, $\text{Ar}^{3/5}$, $J = 8.8$ Hz)]; [K^+ : 1.16 (t, 9H, CH_3); 3.09 (q, 6H, CH_2); 8.82 (s, 1H, NH)]

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6) -139.37, -139.31

Verbindung **52b**: Ausbeute: 0.80 g (1.2 mmol), 23 %; Fp. = 198 °C (zers.)

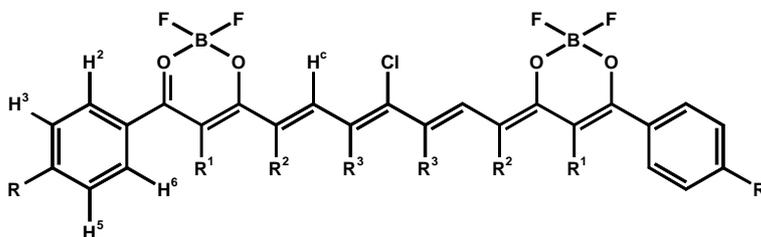
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [A^- : 2.70 (m, 4H, CH_2), 2.92 (m, 4H, CH_2), 6.03 (t, 1H, CH, $J_1 = J_2 = 13.2$ Hz), 7.59 (d, 2H, CH, $J = 13.29$ Hz), 7.95 (d, 4H, $\text{Ar}^{2/6}$, $J = 8.61$ Hz), 8.21 (d, 4H, $\text{Ar}^{3/5}$, $J = 8.61$ Hz)]; [K^+ : 1.16 (t, 9H, CH_3), 3.08 (q, 6H, CH_2), 8.83 (s, 1H, NH)]

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6) -140.37, -140.32

5.3.2. Synthese und Charakterisierung der Heptamethinoxonole **53**

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Mischung aus 10 mmol 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin **14** oder **18** und 5 mmol Methinbildner **50b** bzw. **50c** in 50 ml Acetonitril und 5 ml Acetanhydrid wird bei einer Temperatur von 60 °C 20 mmol (2 g) Triethylamin getropft. Die Reaktionslösung wird 30 min. bei 60 °C gerührt und über Nacht in einem Dewargefäß langsam abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und mit Acetonitril, Essigester und Ether gewaschen.



Die Zuordnung der Protonen erfolgt nach Abb. 77. Das Triethylammonium-Kation wird nur einmal zugeordnet (**53a**) und bei den weiteren Verbindungen als K^+ bezeichnet.

Abb. 77

Verbindung **53a**: Ausbeute: 0.36 g (0.5 mmol), 10%; Fp. = 215-8 °C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [A^- : 1.78 (m, 2H, $\text{CH}_2[\text{R}^3]$), 2.53 (m, 4H, $\text{CH}_2[\text{R}^3]$), 5.96 (d, 2H, R^2 , $J = 13.6$ Hz), 6.72 (s, 2H, R^1), 7.56 (d, 4H, $\text{H-Ar}^{3/5}$, $J = 8.49$ Hz), 7.93 (d, 4H, $\text{H-Ar}^{2/6}$, $J = 8.49$ Hz), 8.13 (d, 2H, H^c , $J = 13.4$ Hz)]; [K^+ (HN^+Et_3): 1.16 (t, 9H, CH_3), 3.1 (q, 6H, CH_2), 8.8 (s, 1H, NH)]

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6) -139.11, -139.05

Verbindung **53b**: Ausbeute: 0.64 g (0.85 mmol), 17%; Fp. = 232 °C (zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) [A^- : 1.79 (m, 2H, $\text{CH}_2[\text{R}^3]$), 2.57 (m, 4H, $\text{CH}_2[\text{R}^3]$), 6.05 (d, 2H, R^2 , $J = 13.65$ Hz), 6.87 (s, 2H, R^1), 8.12 (d, 4H, $\text{H-Ar}^{3/5}$, $J = 8.8$ Hz), 8.18 (d, 2H, H^c , $J = 13.4$ Hz), 8.28 (d, 4H, $\text{H-Ar}^{2/6}$, $J = 8.9$ Hz)]; [K^+]

$^{19}\text{F-NMR}$ (DMSO- d_6) -139.01, -138.94

Verbindung **53c**: Ausbeute: 1.8 g (2.3 mmol), 46 %; Fp. = 255 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 1.73 (m, 2H, CH₂[R³]), 2.75 (m, 4H, CH₂[R³]), 2.88 (m, 8H, CH₂[R¹R²]), 7.43 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 6.9 Hz), 7.65 (s, 2H, H^c), 7.74 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 7.2 Hz)]; [K⁺]

Verbindung **53d**: Ausbeute: 3 g (3.7 mmol), 75%; Fp. > 360 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 1.74 (m, 2H, CH₂[R³]), 2.77 (m, 4H, CH₂[R³]), 2.90 (m, 4H, CH₂[R¹R²]), 7.63 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 8.51 Hz), 7.79 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 8.31 Hz), 7.84 (s, 2H, H^c)]; [K⁺]

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -137.57

Verbindung **53e**: Ausbeute: 0.25 g (0.35 mmol), 7%; Fp. = 238 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 2.76 (m, 4H, CH₂[R³]), 5.88 (d, 2H, R², J = 13.7 Hz), 6.71 (s, 2H, R¹), 7.54 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 8.51 Hz), 7.91 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 8.5 Hz), 8.10 (d, 2H, H^c, J = 13.42 Hz)]; [K⁺]

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -139.56, -139.50

Verbindung **53f**: Ausbeute: 0.44 g (0.6 mmol), 12%; Fp. = 263 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 2.78 (m, 4H, CH₂[R³]), 5.88 (d, 2H, R², J = 13.5 Hz), 6.92 (s, 2H, R¹), 7.71 (d, 2H, H^c, J = 13.47 Hz), 8.13 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 8.79 Hz), 8.29 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 8.97 Hz)]; [K⁺]

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -139.20

Verbindung **53g**: Ausbeute: 2.4 g (3.1 mmol), 62%; Fp. = 240 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 2.63 (m, 4H, CH₂[R³]), 2.80 (m, 4H, CH₂[R²]), 2.83 (m, 4H, CH₂[R¹]), 7.25 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 8.86 Hz), 7.28 (s, 2H, H^c), 7.49 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 8.46 Hz)]; [K⁺]

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -138.28, -138.23

Verbindung **53h**: Ausbeute: 3.18 g (4 mmol), 81%; Fp. = 235 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 2.69 (m, 4H, CH₂[R³]), 2.82 (m, 4H, CH₂[R²]), 2.84 (m, 4H, CH₂[R¹]), 7.35 (s, 2H, H^c), 7.57 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 9.0 Hz), 7.85 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 9.0 Hz)]; [K⁺]

Verbindung **53i**: Ausbeute: 1.39 g (1.8 mmol), 36%; Fp. = 299- 301 °C

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 1.60 (m, 4H, CH₂[R¹R²]), 2.48 (m, 4H, CH₂[R²]), 2.73 (m, 4H, CH₂[R¹]), 2.74 (m, 4H, CH₂[R³]), 3.82 (s, 6H, OCH₃[R¹]), 7.67 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 8.4 Hz), 7.02 (s, 2H, H^c), 7.56 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 8.1 Hz)]; [K⁺]

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -138.56, -138.51

5.3.3. Synthese und Charakterisierung der Heptamethinoxonole **54**

Allgemeine Versuchsvorschrift:

Zu einer Mischung aus 10 mmol 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin **14** und 10 mmol (3.13 g) des Pentamethins **50a** in 150 ml Acetonitril und 30 ml Acetanhydrid wird in der Siedehitze 20 mmol (2 g) Triethylamin getropft. Die Reaktionslösung wird 30 min. bei 60 °C gerührt und heiß filtriert. Anschließend wird mit Acetonitril, Essigester und Ether gewaschen und aus Acetanhydrid umkristallisiert.

Verbindung **54a**: Ausbeute: 2.14 g (2.6 mmol), 26 %; Fp. = 220°C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: **53e**]; [K⁺: 3.09 (m, 4H, CH₂[R³]), 3.31 (s, 12H, N(CH₃)₂), 7.65 (s, 2H, H^c)]

Verbindung **54b**: Ausbeute: 6.84 g (8.1 mmol), 81 %; Fp. = 240°C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: **53f**]; [K⁺: 3.10 (m, 4H, CH₂[R³]), 3.31 (s, 12H, N(CH₃)₂), 7.64 (s, 2H, H^c)]

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -139.60, -139.55

5.3.4. Modifizierungen am Kation von **54b** zu den Verbindungen **56** und **59**

2.5 mmol (2.1 g) der Verbindung **54b** werden mit 5 mmol des entsprechenden Quartärsalzes (**55** bzw. **58**) in einem Gemisch aus 50 ml Acetonitril und 100 ml Acetanhydrid gelöst. In der Siedehitze werden 10 mmol (1g) Triethylamin hinzugegeben. Bei Verbindung **56** wird 30 min. bei 60 °C gerührt, während Verbindung **59** sofort in Form goldener Kristalle ausfällt. Die Produkte werden heiß abgesaugt und anschließend aus Acetanhydrid umkristallisiert.

Verbindung **56**: Ausbeute: 1.8 g (2.0 mmol), 80%; Fp. = 225 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 2.78 (m, 4H, CH₂[R³]), 5.88 (d, 2H, R², J = 13.5 Hz), 6.92 (s, 2H, R¹), 7.71 (d, 2H, H^c, J = 13.47 Hz), 8.13 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 8.79 Hz), 8.29 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 8.97 Hz)];

[K⁺: 2.73 (m, 4H, CH₂[R³]), 3.16 (s, 6H, N(CH₃)₂), 4.11 (s, 3H, N⁺CH₃), 6.23 (d, 1H, H^c, J = 15 Hz), 6.75 (s, 1H, H^c), 7.48 (t, 1H, PyH⁴, J₁ = 7.0 Hz, J₂ = 6.5 Hz), 7.74 (d, 1H, H^b, J = 14.8 Hz) 8.14 (m, 1H, PyH³), 8.28 (m, 1H, PyH⁵), 8.56 (d, 1H, PyH², J = 6.3 Hz)]

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -139.91, -139.85

Verbindung **59**: Ausbeute: 2.05 g (2.4 mmol), 95%; Fp. = 220 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆) [A⁻: 2.78 (m, 4H, CH₂[R³]), 5.88 (d, 2H, R², J = 13.5 Hz), 6.92 (s, 2H, R¹), 7.71 (d, 2H, H^c, J = 13.47 Hz), 8.13 (d, 4H, H-Ar^{3/5}, J = 8.79 Hz), 8.29 (d, 4H, H-Ar^{2/6}, J = 8.97 Hz)];

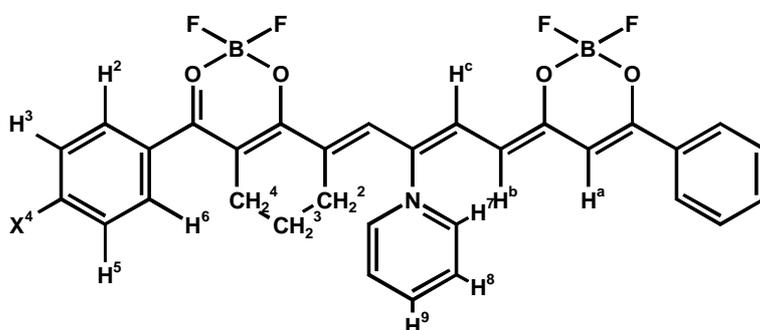
[K⁺: 1.73 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.84 (s, 3H, CH₃), 4.07 (s, 3H, N-CH₃), 7.75 (m, 2H, Ph-H), 8.08 (d, 1H, Ph-H, J = 9.0 Hz), 8.19 (d, 1H, Ph-H, J = 8.3 Hz), 8.33 (m, 2H)]

5.4. Synthese und Charakterisierung betainischer Oxonolfarbstoffe

5.4.1. Darstellung und Charakterisierung der Pentamethinoxonole **66**

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Mischung aus 10 mmol 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin **14**, **18** oder **26** und 5 mmol (2.02 g) des Trimethins **63** [78] in 200 ml Acetonitril und 30 ml Acetanhydrid wird in der Siedehitze 20 mmol (2 g) Triethylamin getropft. Die Reaktionslösung wird 10 min. bei 60 °C gerührt und der ausgefallene Niederschlag heiß abgesaugt. Anschließend wird mit Wasser, Acetonitril, Essigester und Ether gewaschen und aus Acetanhydrid umkristallisiert.



Die Zuordnung der Protonen erfolgt nach Abb. 78. Zuordnungen in der Tabelle 46 haben höhere Priorität (**66m-o**)

Abb. 78

Tabelle 46: NMR-Daten der Pentamethin-Oxonolfarbstoffe **66**

Nr.	Pyridinium		Aromat.	Aromat.			CH ₂ ² / H ^b	CH ₂ ³	CH ₂ ⁴ / H ^a	H ^c	¹⁹ F-NMR
	H ⁷	H ⁸		H ⁹	H ^{2/6}	H ^{3/5}					
66a	9.08	8.39	8.87	7.93	7.50	7.57	5.07	---	6.77	8.27	-139.56
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.73			J ₂₃ =J ₆₅ =7.41		H ⁴	J _{bc} =J _{cb} =13.2				
	J ₈₉ =J ₉₈ =7.1			J ₃₂ =J ₅₆ =7.53							
66b	9.07	8.38	8.86	7.91	7.04	3.84	4.94	---	6.64	8.18	
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.67			J ₂₃ =J ₆₅ =8.61		-OCH ₃	J _{bc} =J _{cb} =13.02				
	J ₈₉ =J ₉₈ =7.47			J ₃₂ =J ₅₆ =8.76							
66c	9.09	8.39	8.87	7.94	7.56		5.03	---	6.76	8.28	-139.61
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.61			J ₂₃ =J ₆₅ =8.34			J _{bc} =J _{cb} =13.16				
	J ₈₉ =J ₉₈ =7.41			J ₃₂ =J ₅₆ =8.46							
66d	9.11	8.41	8.89	8.30	8.16		5.18	---	6.93	8.36	-139.52
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.58			J ₂₃ =J ₆₅ =8.79			J _{bc} =J _{cb} =13.21				
	J ₈₉ =J ₉₈ =7.51			J ₃₂ =J ₅₆ =8.61							

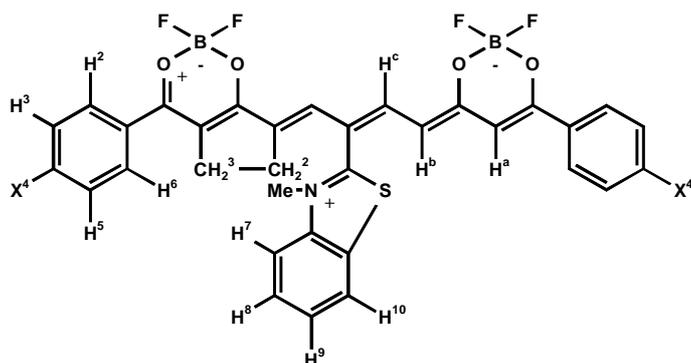
Fortsetzung Tabelle 46:

Nr.	Pyridinium			Aromat.		X ⁴	CH ₂ ² / H ^b	CH ₂ ³	CH ₂ ⁴ / H ^a H ^c		¹⁹ F-NMR
	H ⁷	H ⁸	H ⁹	H ^{2/6}	H ^{3/5}				H ^a	H ^c	
66e	9.14	8.27	8.79	7.81	7.51	7.51	2.82	---	2.82	7.72	-139.61
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.34			J ₂₃ =J ₆₅ =7.98		H ⁴					
		J ₈₉ =J ₉₈ =6.96									
66f	9.11	8.26	8.75	7.79	7.04	3.83	2.81	---	2.81	7.64	-139.60
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.56			J ₂₃ =J ₆₅ =8.61		-OCH ₃					
		J ₈₉ =J ₉₈ =7.28		J ₃₂ =J ₅₆ =8.28							
66g	9.15	8.29	8.82	7.77	7.52		2.77	---	2.77	7.79	
		J ₇₈ =J ₈₇ =5.22			J ₂₃ =J ₆₅ =8.34						
		J ₈₉ =J ₉₈ =6.96		J ₃₂ =J ₅₆ =8.13							
66h	9.13	8.26	8.79	7.79	7.04		2.79	---	2.79	7.63	
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.31			J ₂₃ =J ₆₅ =8.67							
		J ₈₉ =J ₉₈ =6.90		J ₃₂ =J ₅₆ =8.79							
66i	9.14	8.24	8.72	7.59	7.50	7.48	2.46	1.46	1.76	7.96	-139.93
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.46			J ₂₃ =J ₆₅ =7.56		H ⁴					
		J ₈₉ =J ₉₈ =6.63									
66j	9.15	8.23	8.73	7.62	7.03	3.82	2.43	1.44	1.73	7.90	
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.62			J ₂₃ =J ₆₅ =8.53		-OCH ₃					
		J ₈₉ =J ₉₈ =7.24		J ₃₂ =J ₅₆ =8.74							
66k	9.14	8.24	8.73	7.62	7.54		2.44	1.46	1.75	7.97	-140.02
	J ₇₈ =J ₈₇ =6.15			J ₂₃ =J ₆₅ =8.46							
		J ₈₉ =J ₉₈ =7.86		J ₃₂ =J ₅₆ =8.46							
66l	9.16	8.26	8.75	8.29	7.85		2.42	1.44	1.71	8.03	-140.49
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.40			J ₂₃ =J ₆₅ =9.00							
		J ₈₉ =J ₉₈ =7.80		J ₃₂ =J ₅₆ =9.30							
66m	9.09	8.38	8.89	7.66	7.54	7.44	5.03	---	3.52	8.17	-138.07
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.49			H ²		H ⁴	J _{bc} =J _{cb} =13.7				
		J ₈₉ =J ₉₈ =7.74									
66n	9.09	8.36	8.85	7.76	7.44H ³	7.34	5.06	2.32	2.75	8.24	-139.06
	J ₇₈ =J ₈₇ =5.58			H ²	7.27H ⁵	H ⁴	J _{bc} =J _{cb} =13.2				
		J ₈₉ =J ₉₈ =7.76									
66o	9.07	8.35	8.84	7.73	6.87	3.81	5.03	2.30	2.73	8.11	-139.12
	J ₇₈ =J ₈₇ =4.56			H ²		-OCH ₃	J _{bc} =J _{cb} =13.1				
		J ₈₉ =J ₉₈ =7.69									

Alle Farbstoffe **66** wurden in DMSO-d₆ gegen das Lösungsmittel als internen Standard (δ DMSO = 2.49 ppm) gemessen.

5.4.2. Darstellung und Charakterisierung der Pentamethinoxonole **67**

Die Synthese erfolgt analog 5.4.1. mit dem Methinbildner **65** (5 mmol = 2.37 g). Verbindung **65** wurde nach einer Vorschrift von CIERNIK dargestellt [79].



Die Numerierung der Protonen in Tabelle 47 erfolgt nach Abb. 79.

Abb. 79

Tabelle 47: ^1H -NMR-Daten der Pentamethin-Oxonolfarbstoffe **67**

Nr.	Benzthiazolium				Aromat.			X^4	$\text{CH}_2^2/$ H^b	$\text{CH}_2^3/$ H^a	H^c	^{19}F
	H^7	H^8	H^9	H^{10}	N-Me	$\text{H}^{2/6}$	$\text{H}^{3/5}$					
67a	8.31 J=8.0	7.85 J=7.5	7.92 m	8.45 J=8.0	4.07	7.93 J=8.7	7.06 J=8.6	3.84	5.79 J=13.6	6.78	8.2 J=13.7	-138.65
67b	8.13 J=8.2	7.77 m	7.88 m	8.34 J=8.0	3.92	7.86 J=8.8	7.08 J=8.8	3.84	2.94	2.34	7.7	-138.14

Die Farbstoffe **67** wurden in DMSO-d_6 gegen das Lösungsmittel als internen Standard (δ DMSO = 2.49 ppm) gemessen.

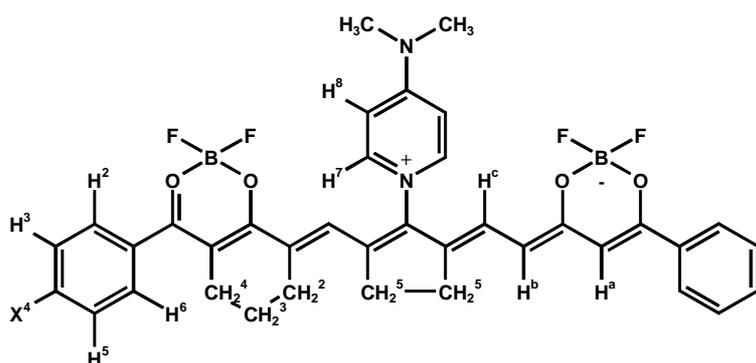
5.4.3. Synthese und Charakterisierung der Heptamethinoxonole **69**

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Mischung aus 10 mmol 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin **14**, **18** oder **26** und 5 mmol (2.50 g) des Methinbildners **68** [17] in 200 ml Acetonitril und 30 ml Acetanhydrid wird in der Siedehitze 20 mmol (2 g) Triethylamin getropft. Die Reaktionslösung wird 10 min. bei 60 °C gerührt und das Produkt heiß abgesaugt. Anschließend wird mit Wasser, Acetonitril, Essigester sowie mit Ether gewaschen. Das Rohprodukt mit Nitromethan ausgekocht oder aus DMF umkristallisiert.

Tabelle 48: Elementaranalytische Daten der Verbindungen **69**

Nr.	Summenformel	Molmasse	N: ber.	gef.
69a	$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$	628.25	4.46	4.32
69b	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_6$	688.30	4.07	4.11
69c	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	697.13	4.02	3.89
69d	$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_8$	718.25	7.80	7.67
69e	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$	680.32	4.12	4.01
69f	$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_6$	740.38	3.78	3.89
69g	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	749.21	3.74	3.35
69h	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_8$	770.32	7.27	7.78
69i	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_6$	768.43	3.65	3.34
69j	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$	777.26	3.60	3.62
69k	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{O}_8$	798.38	7.02	6.91



Die Numerierung der Protonen in Tabelle 49 erfolgt nach Abb. 80.

Zuordnungen in Tabelle 49 setzen Abb. 80 außer Kraft.

Abb. 80

Tabelle 49: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Heptamethin-Cyaninfarbstoffe **69**

Nr.	Pyridinium.		DMA	Aromat.		X^4	CH_2^2 / H^b	CH_2^3	CH_2^4 / H^a	H^c	CH_2^5
	H^7	H^8		$\text{H}^{2/6}$	$\text{H}^{3/5}$						
69a	8.28	7.24	3.34	7.90	7.72	7.47	5.88	---	6.67	6.96	2.89
	$J_{78}=J_{87}=7.40$			$J_{23}=J_{65}=7.62$		H	$J_{bc}=J_{cb}=13.3$				
69b	8.26	7.22	3.33	7.86	7.02	4.06	5.80	---	6.54	6.89	2.86
	$J_{78}=J_{87}=7.30$			$J_{23}=J_{65}=8.58$		OCH_3	$J_{bc}=J_{cb}=13.2$				
				$J_{32}=J_{56}=8.73$							
69c	8.28	7.24	3.34	7.91	7.54		5.88	---	6.70	6.97	2.89
	$J_{78}=J_{87}=7.28$			$J_{23}=J_{65}=8.40$			$J_{bc}=J_{cb}=13.3$				
				$J_{32}=J_{56}=8.40$							
69d	8.34	7.26	3.33	8.31	8.30		6.02	---	6.81	7.05	2.93
	$J_{78}=J_{87}=7.50$			$J_{23}=J_{65}=8.41$			$J_{bc}=J_{cb}=14.0$				
				$J_{32}=J_{56}=8.50$							
69e	8.23	7.24	3.35	7.81	7.49	7.49	3.05	---	3.05	6.52	2.96
	$J_{78}=J_{87}=7.41$			$J_{23}=J_{65}=7.91$		H					
69f	8.19	7.22	3.33	7.79	7.04	3.83	2.94	---	2.95	6.45	2.90
	$J_{78}=J_{87}=7.31$			$J_{23}=J_{65}=8.40$		OCH_3					
				$J_{32}=J_{56}=9.00$							
69g	8.23	7.25	3.35	7.81	7.54		3.11	---	3.11	6.53	2.94
	$J_{78}=J_{87}=7.51$			$J_{23}=J_{65}=8.61$							
				$J_{32}=J_{56}=8.58$							
69h	8.30	7.23	3.34	8.17	8.03		2.85	---	2.85	6.49	2.92
	$J_{78}=J_{87}=8.05$			$J_{23}=J_{65}=9.08$							
				$J_{32}=J_{56}=8.78$							

Fortsetzung Tabelle 49:

Nr.	Pyridinium.		DMA	Aromat.		X ⁴	CH ₂ ² /H ^b	CH ₂ ³	CH ₂ ⁴ /H ^a	H ^c	CH ₂ ⁵
	H ⁷	H ⁸		H ^{2/6}	H ^{3/5}						
69i	8.28	7.25	3.33	7.56	7.01	3.81	2.45	1.57	2.77	7.00	3.18
	J ₇₈ =J ₈₇ =8.10			J ₂₃ =J ₆₅ =8.81 J ₃₂ =J ₅₆ =8.43		OCH ₃					
69j	8.26	7.25	3.32	7.57	7.49		2.45	1.58	2.76	6.99	3.17
	J ₇₈ =J ₈₇ =8.00			J ₂₃ =J ₆₅ =8.70 J ₃₂ =J ₅₆ =8.70							
69k	8.31	7.29	3.34	8.27	7.83		2.47	1.62	2.80	7.06	3.21
	J ₇₈ =J ₈₇ =7.80			J ₂₃ =J ₆₅ =9.00 J ₃₂ =J ₅₆ =8.70							
69l	8.29	7.25	3.35	7.62	7.53H ³	7.44	5.86	---	3.68	6.96	2.95
	J ₇₈ =J ₈₇ =7.74				7.58H ⁵	H	J _{bc} =J _{cb} =13.35				
69m	8.29	7.27	3.34	7.73H ²	7.43H ³	7.33	6.00	2.64	2.87	6.99	2.93
	J ₇₈ =J ₈₇ =7.29				7.25H ⁵	H	J _{bc} =J _{cb} =12.98				
69n	8.30	7.26	3.33	7.72H ²	6.90H ³	3.81					
	J ₇₈ =J ₈₇ =7.74										

Alle Substanzen **69** wurden in DMSO-d₆ gegen das Lösungsmittel als internen Standard (δ DMSO = 2.49 ppm) gemessen.

5.5. Darstellung und Charakterisierung des kationischen Heptamethinfarbstoffes **70**

Versuchsvorschrift:

Zu einer Mischung aus 10 mmol (3.67 g) 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborin **14e** und 5 mmol (1.56 g) des Methinbildners **50a** in 100 ml Acetonitril und 10 ml Acetanhydrid wird in der Siedehitze 10 mmol (1 g) Triethylamin getropft. Die Reaktionslösung wird 10 min. bei 60 °C gerührt und das Produkt nach dem Erkalten abgesaugt. Das Rohprodukt wird mit Acetonitril, Essigester und Ether gewaschen und aus Acetanhydrid umkristallisiert.

Ausbeute: 2.76 g (3.65 mmol), 73%; Fp. = 215 °C (zers.)

¹H-NMR (DMSO-d₆): 2.78 (m, 4H, CH₂), 3.63 (s, 9H, N-CH₃), 5.83 (d, 2H, CH, J = 13.65 Hz), 6.87 (s, 2H, CH), 7.69 (d, 2H, CH, J = 13.44 Hz), 8.06 (d, 4H, Ar-H, J = 9.18 Hz), 8.13 (d, 4H, Ar-H, J = 9.12 Hz)

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆) -139.08, -139.02

5.6. Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Farbstoffe 66 und 69

Versuchsdurchführung:

Zu 100 ml einer DMF-Lösung des jeweiligen Farbstoffes **66** oder **69** ($E \sim 1$; $c < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) werden bei Raumtemperatur 0.3 ml einer 6 molaren Natriumacetatlösung gegeben. Die Abnahme der Extinktion wird gegen die Zeit verfolgt. (Die Hydrolyse der sechsringverbrückten- und nitrosubstituierten Heptamethinfarbstoffe **69** erfolgt so schnell [$t < 3\text{s}$], daß sie sich keine auswertbaren Meßreihen erstellen lassen. Das heißt aber, daß die Geschwindigkeitskonstanten dieser Verbindungen vergleichsweise groß sind.) Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt durch Auftragen des Logarithmus der Extinktionen im Absorptionsmaximum gegen die Zeit. Der Anstieg der resultierenden Geraden entspricht der Konstanten in $[\text{s}^{-1}]$.

Tabelle 50: Geschwindigkeitskonstanten und Güteparameter der Hydrolyse der Methinfarbstoffe **66** und **69**

Nr.	$k \cdot 10^{-6}$ [s^{-1}]	Δk	r	Nr.	$k \cdot 10^{-6}$ [s^{-1}]	Δk	r
66a	2	0.08	0.962	69a	106	1.5	0.996
66b	1.2	0.08	0.928	69b	27	0.4	0.995
66c	3.6	0.1	0.983	69c	209	1.8	0.998
66d	493	14	0.994	69e	185	1.3	0.999
66e	6.3	0.1	0.994				
66f	1.8	0.09	0.949	69f	52	1.7	0.976
66g	21	0.4	0.993	69g	670	5.8	0.995
66h	792	43	0.979				
66i	43	0.2	0.999				
66j	8	0.1	0.994				
66k	21	0.8	0.999				
66l	5280	88	0.998				
66m	420	2.2	0.999	69l	566	9	0.996
66n	1.5	0.2	0.938	69m	102	1.5	0.997

Δk = Standardabweichung ; r = Korrelationskoeffizient

5.8. Kristallstrukturdaten

Tabelle 51: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Verbindung **18b**

empirische Formel	C ₁₃ H ₁₃ B F ₂ O ₃		
Molmasse	266.04		
Temperatur	298(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	P 2 ₁ nb		
Einheitszelle	a = 7.1960	(7)	Å α = 90°
	b = 11.422	(2)	Å β = 90°
	c = 14.8308	(14)	Å γ = 90°
Volumen	1219.0(2) Å ³		
Z	4		
Dichte (ber.)	1.450 g / cm ³		
Absorptionskoeffizient	0.12 mm ⁻¹		
beobachtete Reflexe	1924		
unabhängige Reflexe	1736 [R(I) = 0.0230]		
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²		
Reflexe mit I > 2σ (I)	1701		
R	0.0607		
R _w	0.1257		
Data / restraints / parameters	1701 / 1 / 209		
Extinktionskoeffizient	0.0020(12)		
Restelektronendichte ΔE	0.211 und -0.174 e·Å ⁻³		

Tabelle 52: Fraktionalkoordinaten ($\cdot 10^4$) der Atome von **18b**.
 $U_{(eq)} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$; U_1, U_2, U_3 sind Eigenwerte der U_{ij} -Matrix

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1500(40)	2470(4)	-758(3)	63(2)
C(2)	1475(36)	2488(5)	183(3)	67(2)
C(3)	1553(35)	1464(4)	655(3)	55(2)
C(4)	1552(36)	386(4)	224(3)	50(2)
C(5)	1544(40)	396(4)	-718(3)	68(2)
C(6)	1451(42)	1419(4)	-1197(3)	66(2)
C(7)	1492(56)	3600(5)	-2123(3)	109(3)
C(8)	1549(37)	-680(4)	754(3)	59(2)
C(9)	1556(35)	-1845(4)	462(3)	57(2)
C(10)	1627(44)	-2727(4)	1075(3)	74(3)
C(11)	1513(56)	-3912(6)	676(5)	96(4)
C(12)	1519(57)	-3690(6)	-310(5)	102(4)
C(13)	1409(35)	-2372(6)	-485(5)	64(2)
O(1)	1492(34)	3536(3)	-1158(2)	96(2)
O(2)	1546(29)	-493(3)	1629(2)	85(2)
O(3)	1569(32)	-2583(3)	1950(2)	108(2)
B	1657(61)	-1397(7)	2339(5)	78(5)
F(1)	-47(9)	-1253(7)	2861(8)	93(4)
F(2)	3082(10)	-1273(8)	2854(8)	103(4)

Tabelle 53: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Verbindung **18f**

empirische Formel	$C_{14} H_{15} B F_2 O_3$			
Molmasse	280.07			
Temperatur	298(2) K			
Wellenlänge	0.71073 Å			
Kristallsystem	orthorhombisch			
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁			
Einheitszelle	a = 7.5094	(9)	Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.983	(2)	Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 14.560	(2)	Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1310.3(4) Å ³			
Z	4			
Dichte (ber.)	1.420 g / cm ³			
Absorptionskoeffizient	0.115 mm ⁻¹			
beobachtete Reflexe	3908			
unabhängige Reflexe	2178 [R(I) = 0.0279]			
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²			
R	0.0507			
R _w	0.1276			
Data / restraints / parameters	2176 / 0 / 242			
Extinktionskoeffizient	0.0038(7)			
Restelektronendichte ΔE	0.374 und -0.475 e·Å ³			

Tabelle 54: Fraktionalkoordinaten ($\cdot 10^4$) der Atome von **18f**.
 $U_{(eq)} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$; U_1, U_2, U_3 sind Eigenwerte der U_{ij} -Matrix

	x	y	z	U(eq)
C(1)	460(4)	5383(3)	4226(2)	44(1)
C(2)	68(5)	5369(2)	5158(2)	45(1)
C(3)	164(4)	6329(2)	5674(2)	39(1)
C(4)	620(4)	7354(2)	5260(2)	36(1)
C(5)	976(4)	7353(3)	4320(2)	41(1)
C(6)	918(5)	6382(3)	3804(2)	46(1)
C(7)	839(8)	4306(4)	2852(3)	71(1)
C(8)	745(4)	8339(2)	5851(2)	37(1)
C(9)	556(4)	9470(2)	5584(2)	38(1)
C(10)	922(5)	10267(3)	6245(2)	47(1)
C(11)	891(7)	11501(3)	6057(3)	62(1)
C(12)	684(6)	11800(3)	5051(3)	54(1)
C(13)	-671(5)	11033(3)	4606(3)	55(1)
C(14)	8(5)	9828(2)	4627(2)	43(1)
B	1003(7)	8913(3)	7460(2)	55(1)
F(1)	2298(4)	8655(2)	8070(2)	88(1)
F(2)	-666(4)	8873(2)	7867(2)	76(1)
O(1)	375(4)	4377(2)	3800(2)	61(1)
O(2)	1056(4)	8084(2)	6706(1)	50(1)
O(3)	1295(4)	10037(2)	7093(1)	61(1)

Tabelle 55: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Verbindung **45**

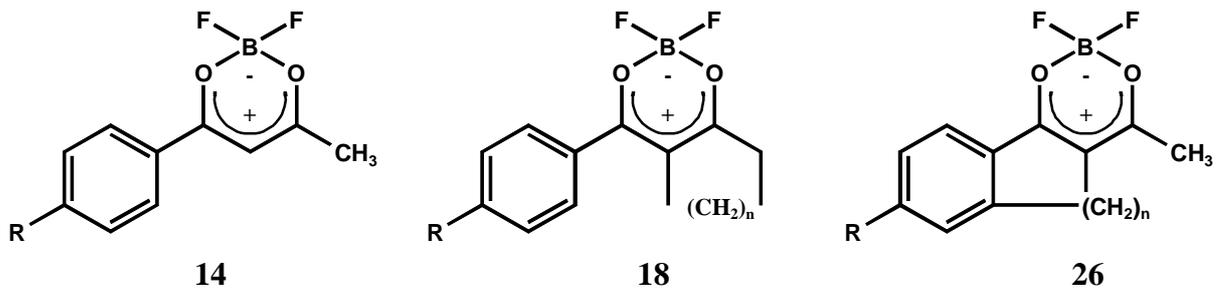
empirische Formel	$C_{27} H_{25} B F_2 N_2 O_5$			
Molmasse	506.08			
Temperatur	183(2) K			
Wellenlänge	1.54180 Å			
Kristallsystem	triklin			
Raumgruppe	P -1			
Einheitszelle	a = 13.016	(10)	Å	$\alpha = 69.41 (3)^\circ$
	b = 13.725	(4)	Å	$\beta = 87.01 (2)^\circ$
	c = 15.609	(6)	Å	$\gamma = 77.20 (2)^\circ$
Volumen	2544.5(12) Å ³			
Z	4			
Dichte (ber.)	1.371 g / cm ³			
Absorptionskoeffizient	0.868 mm ⁻¹			
beobachtete Reflexe	10016			
unabhängige Reflexe	7296 [R(I) = 0.0335]			
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²			
R	0.0777			
R _w	0.1659			
Data / restraints / parameters	10004 / 0 / 694			
Restelektronendichte ΔE	0.481 und -0.229 e·Å ³			

Tabelle 56: Fraktionalkoordinaten ($\cdot 10^4$) der Atome von **45**.
 $U_{(eq)} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$; U_1, U_2, U_3 sind Eigenwerte der U_{ij} -Matrix

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8075(2)	3423(2)	4630(2)	483(7)
C(2)	8911(2)	3149(3)	5240(2)	630(9)
C(3)	9180(2)	3889(4)	5541(2)	703(11)
C(4)	8606(2)	4926(3)	5231(2)	623(9)
C(5)	7756(2)	5220(3)	4627(2)	473(7)
C(6)	7481(2)	4475(2)	4305(2)	386(6)
C(7)	6563(2)	4851(2)	3679(2)	357(5)
C(8)	6196(2)	4356(2)	3189(2)	321(5)
C(9)	6686(2)	3307(2)	3078(2)	358(5)
C(10)	6124(2)	3316(2)	2232(2)	348(5)
C(11)	5242(2)	4295(2)	1982(2)	306(5)
C(12)	5272(2)	4857(2)	2569(2)	300(5)
C(13)	4108(2)	5764(2)	3481(2)	385(6)
C(14)	3845(2)	6856(2)	3518(2)	472(7)
C(15)	3632(2)	7600(2)	1934(2)	479(7)
C(16)	3919(2)	6514(2)	1833(2)	378(6)
C(17)	4498(2)	4511(2)	1283(2)	321(5)
C(18)	4472(2)	3861(2)	792(2)	337(5)
C(19)	3675(2)	4109(2)	125(2)	330(5)
C(20)	3595(2)	3404(2)	-333(2)	324(5)
C(21)	2852(2)	3688(2)	-1009(2)	325(5)
C(22)	2740(2)	3020(2)	-1547(2)	322(5)
C(23)	3410(2)	2023(2)	-1396(2)	408(6)
C(24)	3260(2)	1392(2)	-1879(2)	438(6)
C(25)	2441(2)	1768(2)	-2510(2)	402(6)
C(26)	1777(2)	2746(2)	-2688(2)	436(6)
C(27)	1924(2)	3378(2)	-2201(2)	404(6)
B(1)	2011(2)	5232(2)	-611(2)	344(6)
F(1)	1217(11)	4937(12)	-22(10)	422(4)
F(2)	1750(11)	6294(11)	-1126(11)	427(4)
O(1)	3147(2)	7564(2)	2773(13)	512(5)
O(2)	2990(13)	5026(13)	-74(12)	373(4)
O(3)	2164(13)	4612(14)	-1235(12)	396(4)
O(4)	2778(2)	177(2)	-2788(2)	628(6)
O(5)	1545(2)	1460(2)	-3605(2)	738(7)
N(1)	4599(15)	5770(2)	2605(14)	330(4)
N(2)	2243(2)	1087(2)	-3007(2)	519(6)

6. Zusammenfassung

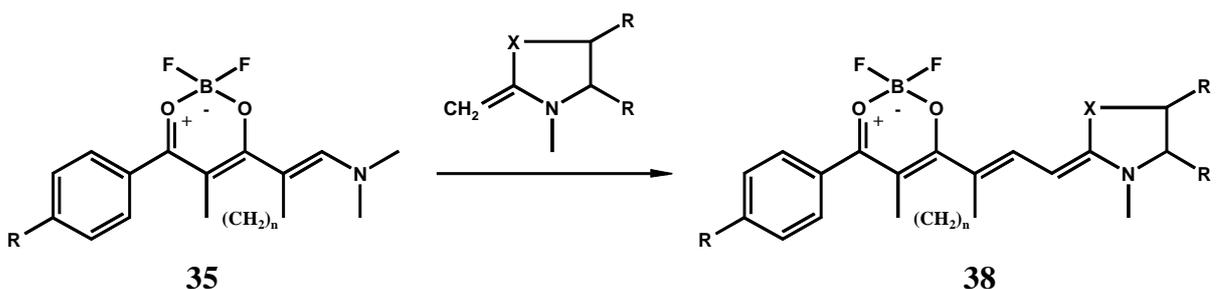
In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene, zum Teil unbekannte cycloalkylverbrückte 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **18** und **26** dargestellt und mit den bereits gut untersuchten unverbrückten 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen **14**, hinsichtlich der Änderung der Molekül- und Kristalleigenschaften in Abhängigkeit von der Verbrückung verglichen.



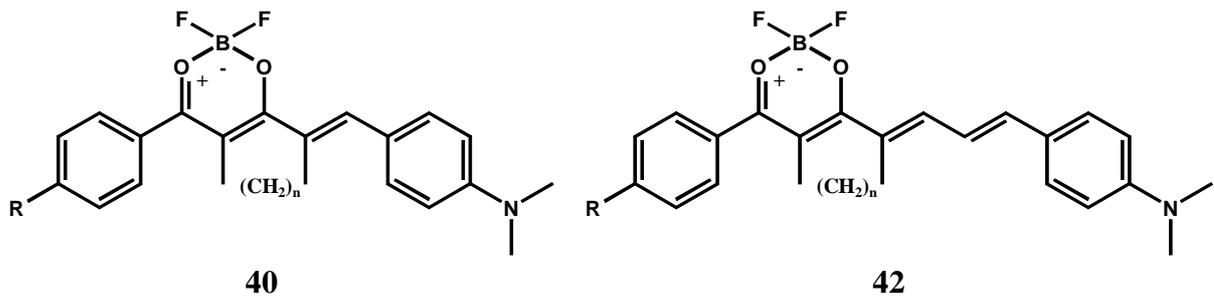
Dabei konnte gezeigt werden, daß Cycloalkylbrücken die Absorption und Emission der Dioxaborine **18** und **26** bathochrom verschieben, jedoch die Fluoreszenzquantenausbeuten durch einen Verlust der Planarität der Moleküle in **18** sinken. Die Verdrillung ist Folge sterischer Wechselwirkungen der Cycloalkylbrücke mit dem 4-Phenylsubstituenten und wird mit n größer. Die aus einer Verbrückung resultierende Geometrieänderungen der 1,3-Dicarbonylliganden bedingen geringere Stabilitäten der Komplexverbindungen.

Die 6-ständige Methyl- bzw. Methylengruppe der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine ist CH-acid, so daß diese nach Deprotonierung mit Elektrophilen unter Ausbildung eines ausgedehnten π -Systems reagieren können.

Die Kondensationsprodukte **35** stellen heteroaromatische Aldehydanaloga dar, die mit Methylenbasen zu Trimethinmerocyanin-Farbstoffen **38** reagieren können.

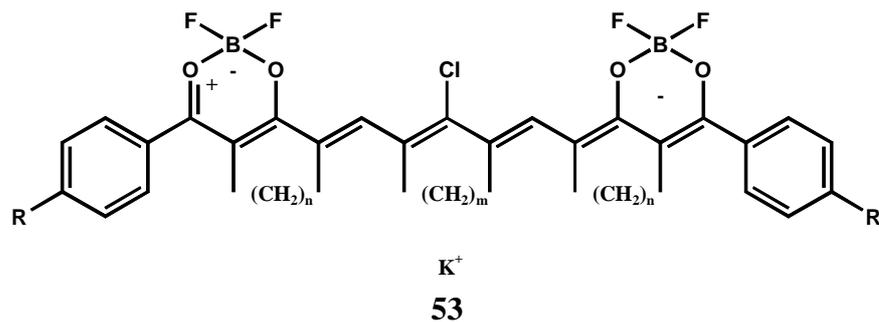


Bei Styryl- und Homostyrylfarbstoffen **40** und **42**, die ebenfalls als Merocyaninfarbstoffe klassifiziert werden können, und durch Kondensationsreaktion der Dioxaborine **14** und **18** mit aromatischen Aldehyden zugänglich sind, zeigen die sterischen Wechselwirkungen der Cycloalkylbrücke mit dem 4-Phenylsubstituenten deutliche Einflüsse auf die spektralen Eigenschaften. Es wurde gezeigt, daß der σ -Donatoreffekt der Cycloalkylbrücke auf die Methinkette eine bathochrome Verschiebung der Absorption bewirkt, der jedoch eine Hypsochromie durch Torsion des 4-Phenylsubstituenten entgegenwirkt. Deshalb absorbieren sechsringverbrückte Styryl- und Homostyrylfarbstoffe ($n = 3$) trotz Donatorsubstitution bei kürzeren Wellenlängen als vergleichbare unverbrückte Farbstoffe.



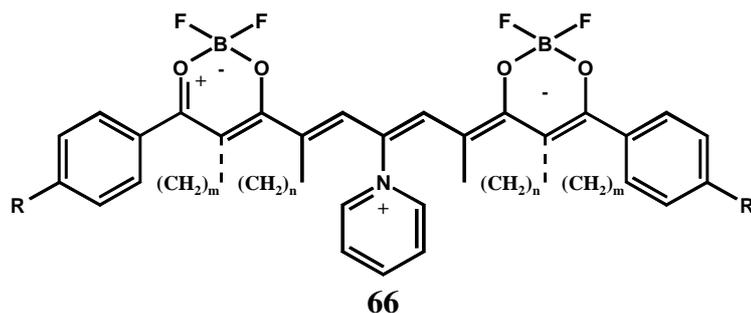
Die im Rahmen der Arbeit dargestellten Merocyaninfarbstoffe **35**, **38**, **40**, **42**, **45**, **49** und **51** der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14**, **18** und **26** sind Donator-Akzeptor-Systeme. Dabei ist das π -System des Dioxaborinheterocyclus der Akzeptor. Der Donator wurde durch verschiedene elektrophile Reaktionspartner variiert. Die Farbstoffe zeigen Solvatochromie und Fluoreszenz.

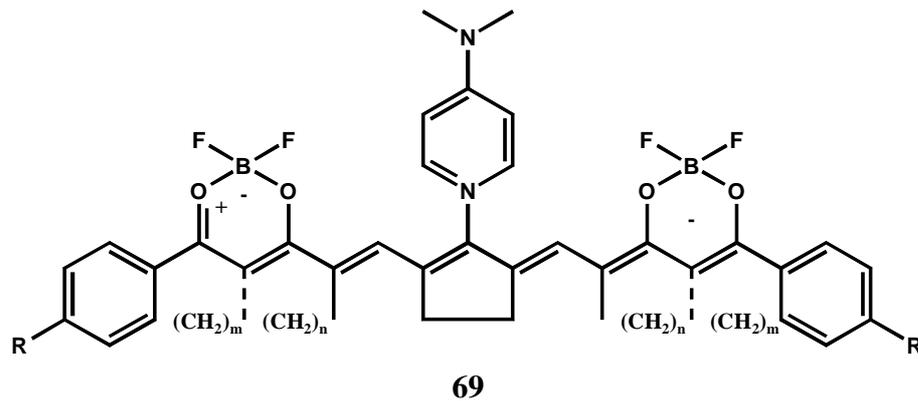
2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine des Typs **14**, **18** und **26** reagieren mit konventionellen Methinbildnern zu schlecht kristallisierenden Methinfarbstoffen vom Oxonoltyp. Einige Tri-, Penta- und Heptamethine wurden isoliert, wobei sich die Fünfringverbrückung ($n = 2$) in Kombination mit den Substituenten ($R = \text{NO}_2$, Cl) positiv auf die Kristallisationstendenz auswirkte.



Die Heptamethinfarbstoffe **53** zeigen Absorptionen im Nahen Infrarotbereich zwischen 860 und 1040 nm.

Zur Ladungskompensation in den anionischen Farbstoffmolekülen wurden Methinbildner synthetisiert, die an der Methinseitenkette eine positive Ladung tragen, so daß die resultierenden Methinfarbstoffe betainischen Charakter haben und sehr leicht kristallisieren. Es konnten von nahezu allen 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborinen **14**, **19** und **26** durch Umsetzung mit den biskationischen Methinbildnern **63** und **68** die entsprechenden Penta- und Heptamethinfarbstoffe **66** und **69** in meist guten Ausbeuten dargestellt werden.





Die Eigenschaften der Farbstoffe **66** und **69** werden durch den Substituenten R (Beeinflussung der Elektronendichte im Heterocyclen), die Art der Verbrückung (Anzahl und Position der σ -Donatoren) und die Größe der Brücke (sterische Wechselwirkungen mit dem 4-Phenylsubstituenten {n} bzw. Fixierung des Substituenten {m}) bestimmt.

Die Pentamethine **66** absorbieren im sichtbaren Bereich des Spektrums (660 - 780 nm), während die Heptamethine **69** im Nahen Infrarot (890 - 1050 nm) absorbieren. Es wurde eine qualitative Einordnung des Absorptionsverhalten der Farbstoffe, hinsichtlich sterischer und elektronischer Einflüsse der Cycloalkylverbrückungen getroffen. Diese wurde mit quantenchemischen Berechnungen nach der AM1- und PPP-Methode untermauert.

Die dargestellten Methinfarbstoffe **66** und **69** der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine **14**, **18** und **26** zeigen Fluoreszenz. Dabei wurden bei den Heptamethinen **69** Emissionswellenlängen über 1000 nm gemessen. Es zeigte sich, daß die Intensität der Fluoreszenz der Farbstoffe mit den Fluoreszenzquantenausbeuten der Dioxaborinsynthese korreliert, wobei die Intensität mit wachsender Methinkettenlänge abnimmt.

Die Farbstoffe **66** und **69** zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der Hydrolysestabilität von ihrer Struktur wie die strukturell vergleichbaren Dioxaborine **14**, **18** und **26**. Die Heptamethine **69** sind jedoch stabiler als beispielsweise der Heptamethinfarbstoff **7a** eines 2-Methyl-pyryliumsalzes.

Durch ihren Betaincharakter sind die Farbstoffe **66** und **69** nach außen neutrale Verbindungen. Aufgrund ihres hohen Molekulargewichts und ihrer großen Aggregationstendenz sind sie schwer löslich. Sie lassen sich jedoch im Hochvakuum bei relativ hohen Temperaturen sublimieren.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die bisher kaum untersuchten symmetrischen Methinfarbstoffe der 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine durch einfache Synthesen in vertretbaren Ausbeuten zugänglich sind, und sich durch sehr interessante Eigenschaften bezüglich der Absorption und Fluoreszenz auszeichnen. Dabei sind die Farbstoffeigenschaften durch die vielfältigen Modifikationsmöglichkeiten am Farbstoffmolekül variabel gestaltbar. Einige Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurden ausführlich erläutert.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Diskussionsrunde zum Thema: *Der Chemiker im neuen Jahrtausend* im Rahmen des Workshops: Konjugierte Polymere und Oligomere KOPO' 97 Blaubeuren **1997**
- [2] G. D. Stucky, S. R. Marder, J. E. Sohn, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, Hrsg. American Chemical Society, Washington DC, **1991**, 445, 3
- [3] G. Wegener, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 352
- [4] F. Wundl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1970**, 1453
- [5] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 799
- [6] J. Griffiths, *Chem. Unserer Zeit* **1993**, 19, 21
- [7] M. Emeleus, G. Pawalske, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1475
- [8] A.R. Oseroff, D. Ohuoka, G. Ara, D. Mc Aulife, F. Joley, Z. Conlotte, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1986**, 83, 9729
- [9] L.R. Middendorf, J. C. Bruce, R. C. Bruce, R. D. Eckles, D. L. Grone, S. C. Roemer, S. L. Sutter, J. A. Patonay, *Elektrophoresis* **1992**, 13, 487
- [10] A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, *Org. React.* **1968**, 16, 1
- [11] P. Rapta, K. Erentova, A. Stasko, H. Hartmann, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 2251
- [12] U. Pedersen, P. B. Rasmussen, S.-O. Lawesson, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1557
- [13] O. Zeika, *Diss.*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **1995**
- [14] V. S. Markin, P. I. Abramenko, I. I. Boiko, *Zh. Vses. Khim. O-va. im. D. I. Mendeleeva* **1984**, 29/4, 457
- [15] N. Tyutyulkov, *Theor. Chim. Acta* **1981**, 60, 183
- [16] G. A. Reynolds, K. H. Drexhage, *J. Org. Chem.* **1977**, 42/5, 885
- [17] C. Harfmann, *Diss.* Universität München **1996**
- [18] G. T. Morgan, R. H. Tunstall, *J. Chem. Soc.* **1924**, 125, 1963
- [19] H. Mussow, K. Figge, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 668, 1
- [20] L. H. Toporcer, R. D. Dessy, S. I. G. Green, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1649
- [21] N. M. D. Brown, P. Bladon, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 526
- [22] H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1986**, 328, 755
- [23] H. Henecka, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1973**, 7/2a, 533
- [24] H. Meerwein, D. Vossen, *J. Prakt. Chem.* **1934**, 141, 149
- [25] F.G. Young, F. C. Forstick, J. J. Sanderson, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3635
- [26] D. Kaminsky, US 3,898,218 1975, *Chem. Abstr.* **1976**, 84, 17388q
D. Kaminsky, US 3,959,480 1976, *Chem. Abstr.* **1976**, 85, 123764q
D. Kaminsky, US 3,936,488 1976, *Chem. Abstr.* **1976**, 84, 180039k
E. Kaminsky, US 3,936,563 1976, *Chem. Abstr.* **1976**, 84, 135474n
- [27] R. Mani, K. Venkataraman, *Current Sci. (India)* **1954**, 23, 220
- [28] J. A. van Allan, G. A. Reynolds, *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 29
- [29] S. P. Starkov, A. I. Panasenko, T. P. Lysova, *Zh. Obshch. Khim.* **1976**, 46, 1616
S. P. Starkov, N. L. Polanskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 2504
- [30] P. Czerney, C. Ingney, G. Hauke, H. Hartmann, *Z. Chem.* **1988**, 28, 23
- [31] J. A. Durden, D. G. Grosby, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1684
- [32] G. Görlitz, H. Hartmann, *Heteroatom Chem.* **1997**, 8/2, 147
- [33] S. Hünig, W. Lendle, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 909

- [34] R. D. Campell, H. M. Gilow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2389
R. D. Campell, H. M. Gilow, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1140
R. D. Campell, W. L. Harmer, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 379
- [35] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Terrell,
J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 207
- [36] R. Helmers, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 18, 1905
- [37] G. Görlitz, *Diss. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* **1997**
- [38] Y. Dromzée, J. Kossanyi, V. Wintgens, P. Valat, H. Hartmann, G. Görlitz
Z. Kristallogr. **1997**, 212, 372 (CSD-Nr.: 391027)
- [39] Programm MOPAC 6.0: M. B. Coolidge, J. J. P. Stewart, Frank J. Seiler Research
Laboratory, US Air Force Academy, QCPE-Nr.: 455
- [40] Strukturgenerierung und Auswertung zu MOPAC: Programm StrkEd,
J. Dettmann, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [41] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektr. Methoden in der Org. Chemie*, Georg Thieme
Verlag Stuttgart New York **1988**
- [42] D. F. Ewing, *Org. Magn. Res.* **1979**, 12, 499
- [43] M. Gruner, H. Hartmann, P. Czerney, R. Hultsch,
J. Prakt. Chem. **1990**, 332/4, 461
- [44] E. Pretsch, *Strukturaufklärung org. Verb.* Springer-Verlag Heidelberg **1990**
- [45] W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 944
- [46] H. G. O. Becker, H. Böttcher, F. Dietz, G. Roewer, K. Schiller, H.-J. Timpe,
Einführung in die Photochemie Deutscher Verlag für Wissenschaften Berlin **1991**
- [47] G. von Büнау, T. Wolff, *Photochemie* VCH Weinheim New York **1987**
- [48] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*
VCH Weinheim New York **1995**
- [49] Y. J. Chow, X. Cheng, C. I. Johanson, *J. Photochem Photobiol. A. Chem.*
1991, 57, 247
- [50] L. Berlin, O. Riester, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl) Georg Thieme
Verlag Stuttgart, New York **1972**, 5/1d, 231
- [51] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*
Springer-Verlag Heidelberg New York **1980**
- [52] S. Dähne, *Z. Chem.* **1965**, 5, 444
S. Dähne, D. Leupold, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, 70, 618
- [53] PPP-Berechnungen: Programm WINPPP. 3.4d, Dr. T. Moschny
- [54] H. Hartmann, *J. Signalaufzeichnungsmaterialien* **1979**, 7, 101, 181
- [55] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812
- [56] J. Fabian, H. Hartmann, *Theoret. Chim. Acta* **1975**, 36, 351
- [57] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* VCH
Weinheim New York **1988**
- [58] W. Liptay, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20a, 1441
- [59] A. I. Kiprianov, *Usp. Khim.* **1960**, 29, 1336
- [60] G. A. Reynolds, J. A. van Allan, *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, 6, 375
- [61] L. G. S. Brooker, *Chem. Revs.* **1947**, 41, 325
- [62] T. Moschny, *Diss. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* **1997**
- [63] D. Rohde, priv. Mitt.: Röntgenstrukturdaten ähnlicher Merocyaninfarbstoffe
geplante Diss. **1999** Bergakademie Freiberg
- [64] H. Falk, O. Hofer, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 97
H. Falk, O. Hofer, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 115
- [65] E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, 61, 962

-
- [66] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664
- [67] D. Pugh, J. O. Morley, D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1*, Academic Press New York **1987**, 206
- [68] R. Gompper, Vortrag Workshop: Konjugierte Polymere und Oligomere KOPO' 97 Blaubeuren **1997**
- [69] L. Birkofer, M. K. Sung, H. D. Engels, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1495
- [70] J. Zemlicka, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1961**, *26*, 2852
- [71] R. Dusi, H. Hartmann, DDR-Patent: DD 267254A1 **1987**
- [72] E.-A. Jauer, *Diss. TU Dresden* **1966**
- [73] A. Holy, J. Krupicka, Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1965**, *30*, 4127
- [74] Verbindung **46b** wurde von Dr. B. Maiwald zur Verfügung gestellt
- [75] N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes Structure and Properties* St. Kliment Ohridski University Press Sofia **1991**
- [76] S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1029
- [77] N. Narayanan, G. Patonay, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2391
- [78] D. Lloyd, K. S. Tucker, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1981**, 726
- [79] J. Ciernik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1972**, *37*, 2273
- [80] E. Brecht, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 384
- [81] R. Sens, *Diss. Universität-Gesamthochschule Siegen* **1984**
- [82] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440; **1968**, *47*, 2411
- [83] G. Calzaferri, H. Gugger, S. Leutwyler, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1969
- [84] G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1863
- [85] A. I. Tolmachev, Y. L. Slominskii, A. A. Ishchenko in S. Dähne *Near Infrared Dyes for High Tech Applications* Kluwer academic publishers Dordrecht in press
- [86] Autorenkollektiv *Lehrwerk Chemie LB 6 Chemische Kinetik* Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig **1989**
- [87] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* Walter de Gruyter Berlin New York **1985**

Danksagung

Bei meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. habil. H. Hartmann bedanke ich mich für die Überlassung dieses sehr interessanten Themas, die hilfreichen Diskussionen, das ständige Interesse und die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Prof. H. Hartmann bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt Frau I. Fritsche.

Bei Herrn Dr. G. Görlitz und Herrn Dr. T. Moschny bedanke ich mich für die konstruktiven Diskussionen und Anregungen.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit durch die Anfertigung zahlreicher Analysen unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. U.-W. Grummt danke ich für die Kooperation bei der Messung der langwelligen Fluoreszenzen.

Für die freundliche Überlassung des Programmes STRUKED danke ich Herrn Dipl. Chem. J. Dettmann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Für den Ansporn und die Geduld während der Anfertigung dieser Arbeit danke ich Anett.

Lebenslauf

Name: Marcus Halik

Geburtsdatum: 13.01.1971

Geburtsort: Heiligenstadt, Thüringen

Familienstand: ledig

Wohnort: Dingelstädter Straße 16, 37308 Heiligenstadt

Schulbildung:
1977-1987 Polytechnische Oberschule POS IV, Heiligenstadt
1987-1989 Erweiterte Oberschule, Heiligenstadt

01.07.1989 Hochschulreife
Prädikat: "Sehr Gut"

Grundwehrdienst: September 1989 - August 1990

Studium: Chemie
1990-1992 Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg
1992-1994 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Diplomarbeit:
1994-1995 "Funktionalisierung von Allyl-tert.-butylperoxiden -
Untersuchungen zur Regio- und Stereoselektivität"

28.07.1995 Diplomchemiker
Prädikat "Gut"

Promotionsstudium: Chemie
seit 01.09.1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie- und
Umweltingenieurwesen der Fachhochschule Merseburg im Rahmen
eines Projektes der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)

Juli 1998 Dissertation zum Thema:
"2,2-Difluor-1,3,2-(2H)-dioxaborine als Bausteine zur Darstellung
von langwellig absorbierenden Methinfarbstoffen"

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Wörtliche bzw. inhaltliche Zitate wurden durch Quellenangabe kenntlich gemacht.

Marcus Halik

Merseburg, den 23. Oktober 1998