

Darstellung und Eigenschaftsuntersuchungen an 1,3,2- Dioxaborinen mit variablen Coliganden am Boratom

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Diplomchemiker Dirk Rohde
geb. am 07.01.1969 in Königs Wusterhausen

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Hartmann
2. Prof. Dr. E. Fanghänel
3. Prof. Dr. D. Kaufmann

Halle (Saale) den, 20.03.2002

urn:nbn:de:gbv:3-000003324

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003324>]

1.	Einleitung.....	3
2.	Darstellung und Reaktionen der 1,3,2-Dioxaborine.....	5
2.1	Borverbindungen mit 1,3-Diketonen.....	5
2.2	Darstellung von 1,3,2-Dioxaborinen aus 1,3-Diketonen.....	7
2.2.1	Dioxaborine durch Umsetzung von 1,3-Diketonen mit Borsäurederivaten.....	7
2.2.2	Dioxaborine durch Umsetzung von 1,3-Diketonen mit Borsäure und Alkoholen oder Carbonsäuren.....	8
2.3	Darstellung von 1,3,2-Dioxaborinen durch Acylierung oder Acetoacylierung.....	9
2.3.1	MEERWEIN-Acylierung von Ketonen und Enolen.....	9
2.3.2	Acetoacylierung aromatischer Verbindungen.....	10
2.4	Abwandlung von 1,3,2-Dioxaborinen.....	11
2.4.1	Coligandenaustausch an 1,3,2-Dioxaborinen.....	11
2.4.2	Farbstoffkondensation.....	13
2.4.3	2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborine.....	15
2.5	Übersicht der synthetisierten 1,3,2-Dioxaborine.....	17
3.	Eigenschaften und Charakterisierung der 1,3,2-Dioxaborine.....	24
3.1	Die Elektronenverteilung im Dioxaborinsystem.....	24
3.2	Eigenschaften der Farbstoffe.....	30
3.2.1	Solvatochromie.....	30
3.2.2	Bestimmung der Solventempfindlichkeit.....	35
3.3	NLO-Aktivität der 1,3,2-Dioxaborine.....	37
3.3.1	Einleitende Betrachtung.....	37
3.3.2	Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit aus Solvatochromiedaten.....	42
3.3.3	Bewertung der Ergebnisse.....	47
4.	Massenspektroskopische Untersuchungen.....	50
5.	Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine.....	54
5.1	Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine mit unterschiedlichen Donatoren.....	55
5.2	Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine mit unterschiedlichen Coliganden.....	58
6.	Chirale 1,3,2-Dioxaborine.....	65
6.1	Das Boratom als chirales Zentrum.....	65
6.1.1	Allgemeine Voraussetzungen.....	65

6.1.2	Enantiomerenreine 1,3,2-Dioxaborine.....	66
6.2	Das Donatorfragment als Träger der chiralen Information.....	71
6.3	1,3-Diketone als chirale Informationsträger.....	73
6.4	Kristallstruktur und chiraler Einfluß.....	74
7.	Präparativer Teil.....	81
7.1	Synthesevorschriften und Analysedaten der 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine..	81
7.2	Synthesevorschriften und Analysedaten der 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborine....	84
7.3	Synthesevorschriften und Analysedaten der 2,2-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborine.....	89
7.4	Synthesevorschriften und Analysedaten der 2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborine.....	96
7.5	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine und 4-Styryl-1,3,2-Dioxaborine.....	103
8.	Zusammenfassung.....	104
9.	Literaturverzeichnis.....	106
10.	Anhang.....	112

1. Einleitung

1,3-Diketone können als Chelatbildner mit Metallen Komplexe bilden [1]. Dies wird dadurch ermöglicht, daß in diesen Verbindungen eine Keto-Enol-Tautomerie und eine Enol-Mesomerie (wenn $R^1 = R^3$) zeigen (Abb. 1) [2].

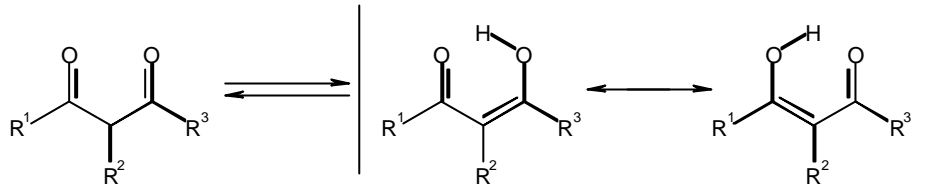


Abbildung 1

Bor mit seiner Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^1$ ist kein echtes Metall, jedoch können Borverbindungen Chelatbildnern reagieren. So wird das in verschiedenen Pflanzen vorkommende Curcumin **1** (Abb. 2) als Reagenz mit Dicarbonylstruktur zur photometrischen Borbestimmung genutzt [3]. Das gelbe Curcumin **1** bildet in wäßriger, saurer Lösung mit Borverbindungen das rosafarbene Rosocyanin **2**. Ist bei der Reaktion zusätzlich Oxalsäure anwesend, bildet sich das rote Rubrocurcumin **3**. Borkomplexe wie das Rubrocurcumin **3** werden als 1,3,2-Dioxaborine bezeichnet [4], wobei das Curcumin als Ligand und die Oxalsäure als Coligand fungiert.

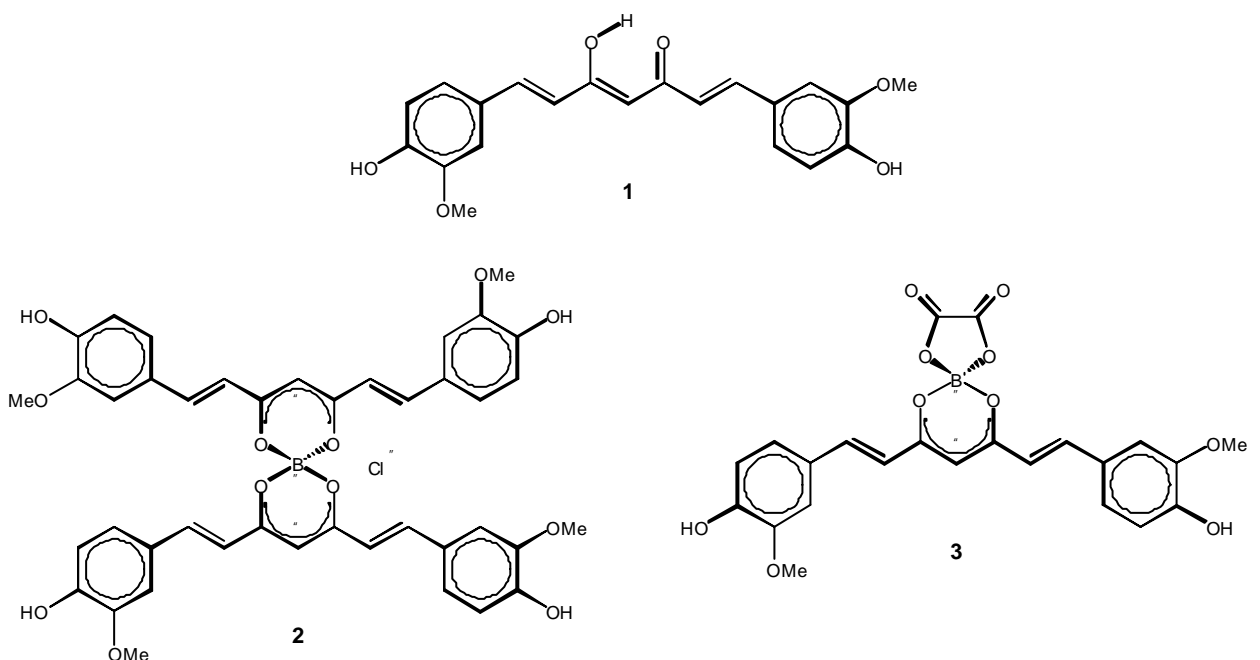


Abbildung 2

Bei der Reaktion von 1,3-Diketonen mit Borverbindungen ist in der Regel eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu beobachten, da die Komplexbildung zu einer stärkeren Elektronenaffinität der 1,3-Dicarbonyleinheit führt. Das 1,3,2-Dioxaborinfragment ist ein sehr starker Elektronenakzeptor. Wird es mit Elektronendonatoren kombiniert, so erhält man Charge-Transfer-Farbstoffe, die eine Reihe von äußerst interessanten Effekten, wie Fluoreszenz [5], Solvatochromie [6], Laserfähigkeit [7] und Elektrolumineszenz [8] aufweisen. Einige Dioxaborinfarbstoffe zeigen große nichtlineare optische Effekte (NLO) [9] sowie Absorption im nahen Infrarot [10].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neuartige 1,3,2-Dioxaborine herzustellen und zu untersuchen. Insbesondere sollte bestimmt werden, welchen Einfluß die direkt an das Boratom gebundenen Coliganden auf die Eigenschaften des Systems haben.

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte ermittelt werden, inwiefern die Coliganden die Elektronenaffinität des Dioxaborinsystems beeinflussen. Des Weiteren sollten kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse von 1,3,2-Dioxaborinen durchgeführt werden. Um die Coliganden mit wenig Aufwand und in großer Variationsbreite einzufügen, war es ein Ziel dieser Arbeit, eine neue Synthesestrategie zu entwickeln. Durch den Einsatz von chiralen Coliganden sollten erstmals chirale 1,3,2-Dioxaborine hergestellt werden. In Hinsicht auf die Herstellung NLO-aktiver Kristalle sollte untersucht werden, inwiefern chirale Gruppen die Orientierung der Moleküle im Kristall beeinflussen.

2. Darstellung und Reaktionen der 1,3,2-Dioxaborine

2.1 Borverbindungen mit 1,3-Diketonen

Das Bor ist aufgrund seiner halbmetallischen Eigenschaften in der Lage, als Zentralatom mit Chelatbildnern zu reagieren. In Chelatkomplexen kann es wegen seiner Elektronenstruktur drei- oder maximal vierfach koordiniert sein.

Die Oktettlücke am Bor (LEWIS-Säure) ermöglicht die Koordination eines Elektronendonators. Insbesondere mit sauerstoffhaltigen Verbindungen werden elektronendonator-akzeptor-Komplexe gebildet, wobei Bor der Akzeptor und Sauerstoff der Donator ist. Als Konsequenz daraus ergibt sich eine starke Bindungspolarisation und ein hohes Dipolmoment.

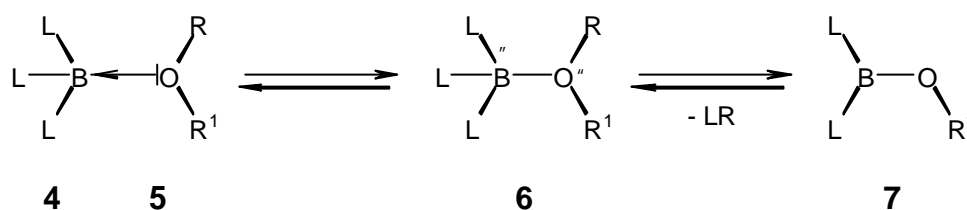


Abbildung 3

Bei der Reaktion von Borsäurederivaten mit Ethern, Alkoholen oder Wasser kommt es zu einer Aktivierung der O-R-Bindung, wodurch es zu einer Eliminierung von R^{\oplus} kommen kann (Abbildung 3). Ist $\text{R} = \text{H}$ und BL_3 ein Borhalogenid, so spricht man von einer Acidifizierung [11], da bei der Reaktion Mineralsäuren entstehen. Ist $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl , liegt eine Etherspaltung [12] vor.

Enolisierbare 1,3-Dicarbonylverbindungen können mit Borsäure und deren Derivaten reagieren. Je nach Art der Borsäurederivate und der Reaktionsführung sind prinzipiell vier verschiedene Typen von Borverbindungen darstellbar (Abbildung 4). Das Bor ist in solchen Verbindungen in der Regel vierfach koordiniert.

Entgegen anders lautenden Aussagen in der Literatur [13] ist von Verbindung **10**, mit dreifach koordiniertem Bor noch kein Vertreter in Substanz isoliert worden [14]. Bei der Massenspektroskopie von Verbindung **11** und **12** tritt ein derartiger Komplex allerdings oft als Basispeak in Erscheinung [15]. Von Stickstoff analogen 1,3-Dicarbonylverbindungen, den Vinamidinen gelang es, Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor in Substanz zu isolieren [16].

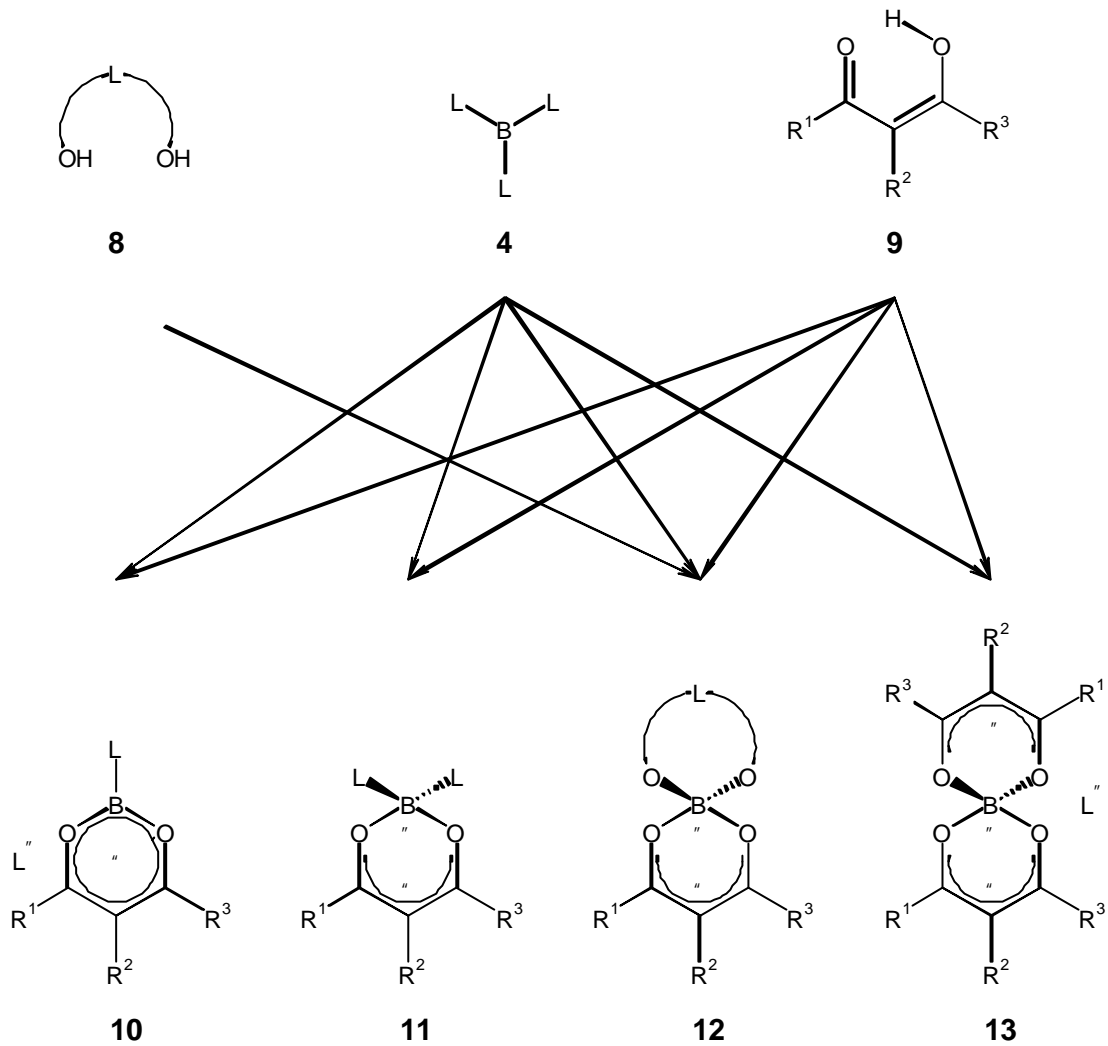


Abbildung 4

Im Gegensatz zum dreibindigen Bor ist Verbindungstyp **11** mit vierfach koordiniertem Bor bedeutend besser untersucht. Hierbei handelt es sich um den monocyclischen Dioxaborintyp, der seit langem bekannt ist. MORGAN und TUNSTALL gelang es 1924 erstmals, 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine durch die Umsetzung von 1,3-Diketonen mit Bortrifluorid herzustellen [17].

Verbindungstyp **12** mit cyclischen Dioxycoliganden ist seit den achtziger Jahren in großer Variationsbreite verfügbar [18].

Neben den neutralen, vierfachkoordinierten Borverbindungen gibt es auch positiv geladene, mit zwei am Bor koordinierten Dicarbonylliganden. Besonders unter stark aciden Reaktionsbedingungen erhält man kationische, spirocyclische Komplexverbindungen des Typs **13** [19].

Aufgrund der Akzeptoreigenschaften und der einfachen Möglichkeit, ein chirales Boratom (Kap. 6) zu erzeugen, interessierte in Hinsicht auf NLO-aktive Kristalle in der vorliegenden Arbeit insbesondere Verbindungstyp **12**.

2.2 Darstellung von 1,3,2-Dioxaborinen aus 1,3-Diketonen

Um 1,3,2-Dioxaborine herzustellen, kann man verschiedene Wege beschreiten. Auf die wichtigsten Darstellungsmöglichkeiten wird im folgenden eingegangen.

2.2.1 Dioxaborine durch Umsetzung von 1,3-Diketonen mit Borsäurederivaten (Darstellungsvariante A)

1905 veröffentlichte DILTEY als erster Studien zur Reaktion von Borhalogeniden mit β -Diketonen. Er stellte einen Komplex vom Typ **13** durch die Umsetzung von Acetylaceton mit BCl_3 her [19].

Im Gegensatz dazu entsteht bei der Reaktion von BF_3 mit Acetylaceton ein Komplex vom Typ **11**. Bei der Reaktion kommt es primär zur Bildung von 1:1 Addukten **14**, die durch Abspaltung von Fluorwasserstoff in das cyclische Produkt **11a** übergehen [17] (Abb. 5).

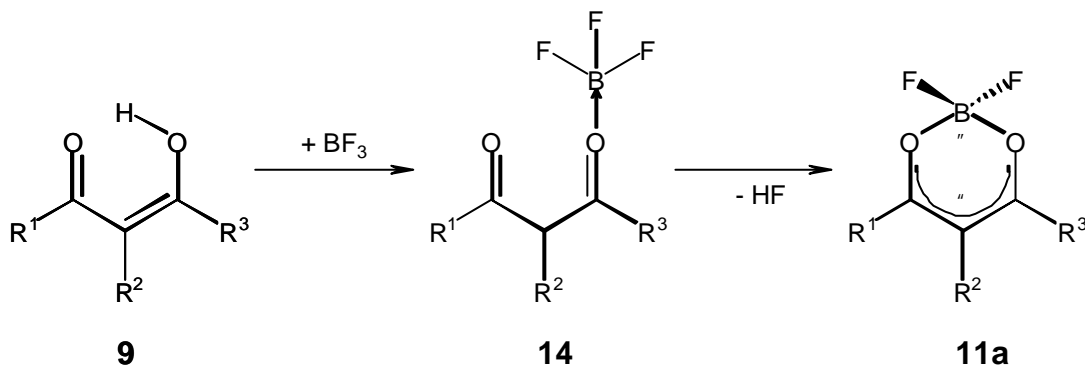


Abbildung 5: *Darstellungsvariante A*

Setzt man β -Diketone mit Trialkyl- [20] oder Triarylboranen [21] um, so erhält man gleichfalls Verbindungen des Strukturtyps **11** (L = Alkyl oder Aryl).

2.2.2 Dioxaborine durch Umsetzung von 1,3-Diketonen mit Borsäure und Alkoholen oder Carbonsäuren

(Darstellungsvariante B)

2,2'-Diacetato-1,3,2-dioxaborine **11b** sind seit 1921 bekannt. Erste Untersuchungen dazu stammen von DIMROTH [22]. Auch 2,2'-Oxalato- **12c** [23] und 2,2'-Brenzcatechinato-Komplexe **12e** [24] sind beschrieben.

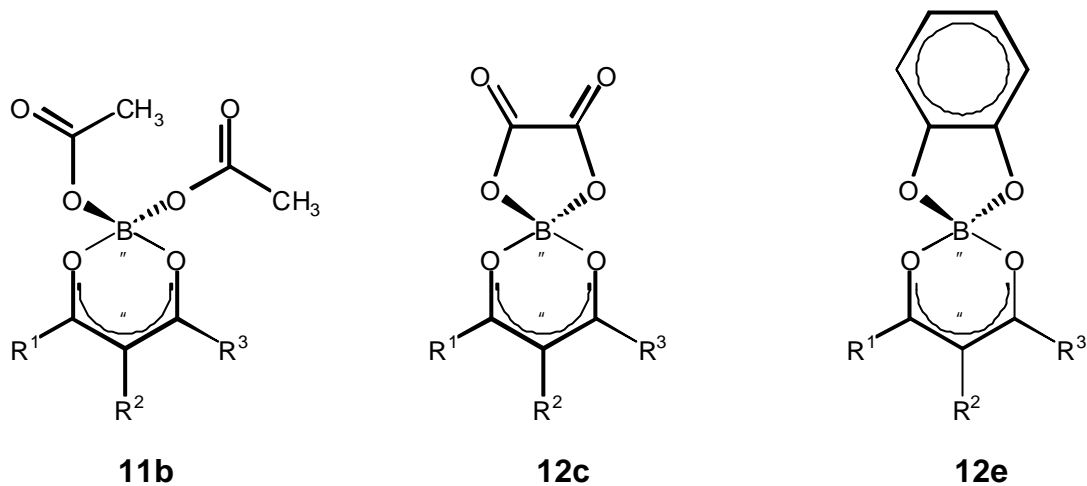


Abbildung 6

Diese 1,3,2-Dioxaborine **12c**, **12e** lassen sich in einer relativ einfachen Eintopfsynthese darstellen. Dabei wird aus Borsäure und dem Säureanhydrid, der Säure oder dem Diol die intermediäre Zwischenstufe **17** gebildet, mit der die 1,3-Dicarbonylverbindung zum 1,3,2-Dioxaborin **11** weiter reagiert (Abb. 7) [18b].

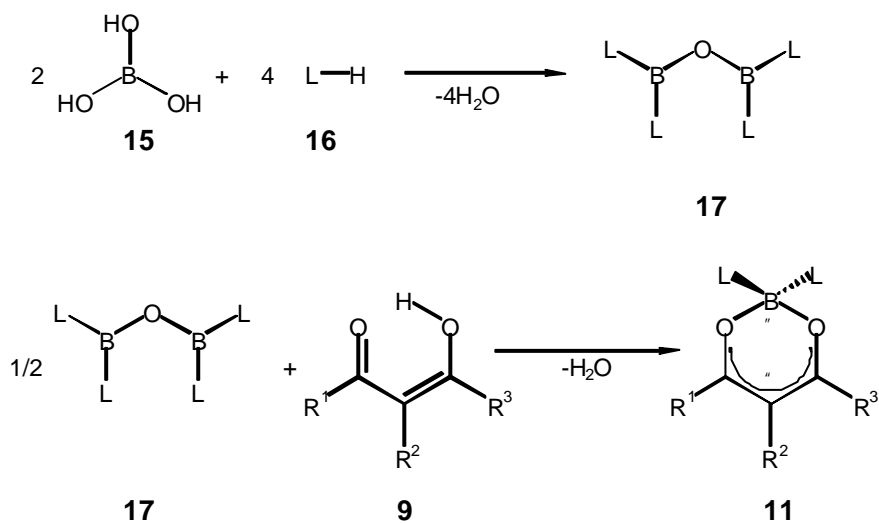


Abbildung 7: *Darstellungsvariante B*

Von Verbindung **17** wurde bisher lediglich das Bortetraacetat (L = Acetat) isoliert, das gemischte Anhydrid von Oxalsäure und Borsäure jedoch nicht [25].

2.3 Darstellung von 1,3,2-Dioxaborinen durch Acylierung oder Acetoacylierung

2.3.1 MEERWEIN-Acylierung von Ketonen und Enolen

(Darstellungsvariante C)

Die durch Bortrifluorid vermittelte Reaktion von Alkansäureanhydriden mit Ketonen beziehungsweise Enolen wurde 1934 von MEERWEIN und VOSSEN erstmals durchgeführt [26] (Abb. 8). Sie isolierten und beschrieben die 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine **11a** jedoch nicht, sondern arbeiteten das Reaktionsgemisch hydrolytisch auf und hatten so eine einfache Methode zur Darstellung von 1,3-Diketonen **9** gefunden.

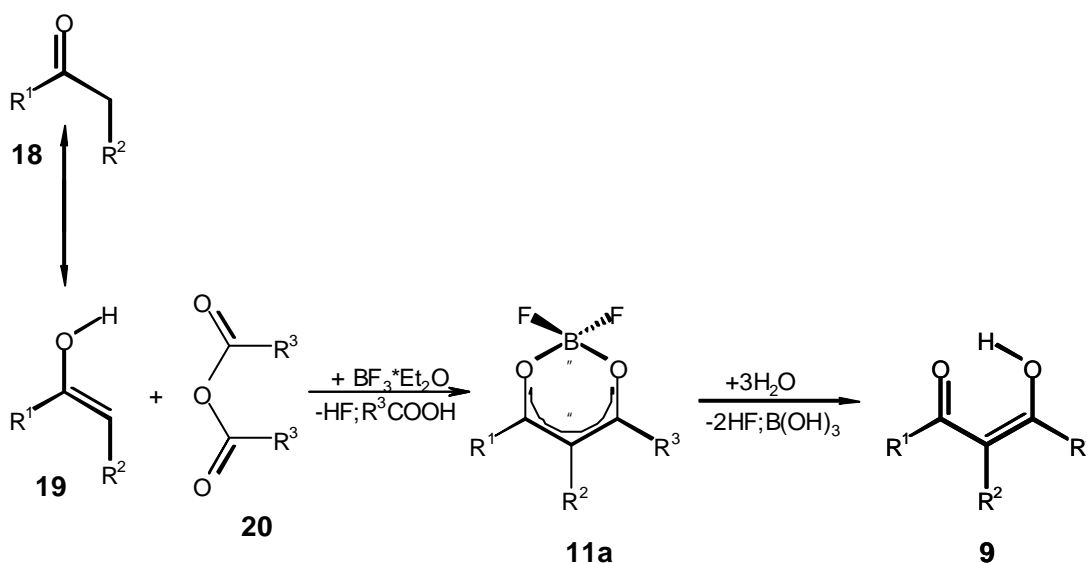


Abbildung 8: *Darstellungsvariante C*

Bei der Untersuchung der Reaktion wurden von HAUSER et al. die 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine **11a** isoliert [27]. Später wurden dann zahlreiche 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine durch MEERWEIN-Acylierung von enolisierbaren aliphatischen Ketonen zu Verbindungen des Typs **21a** [27b; 28], Phenolen und Naphtholen zu Verbindungen des Typs **22a** [4a], sowie Acetophenonen zu Verbindungen des Typs **23a** [6; 29] umgesetzt (Abb. 9).

Bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Beispielen wird bei der Darstellung der Difluordioxaborine eine C-C-Bindung geknüpft.

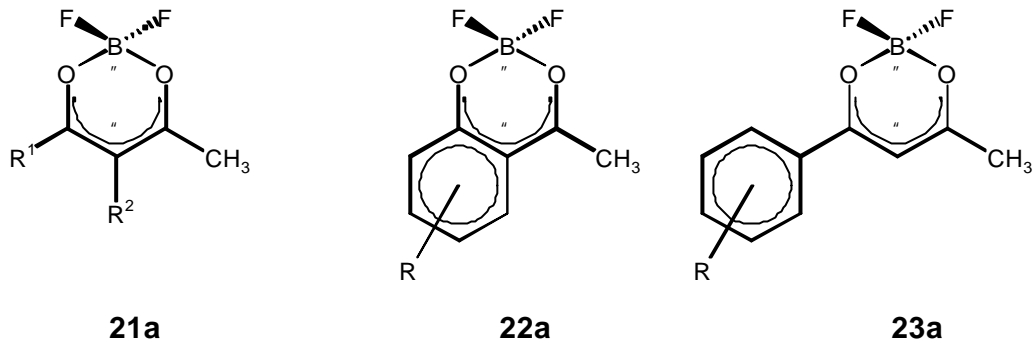


Abbildung 9

Im Gegensatz dazu wurde in den vorhergehenden Abschnitten **2.2.1** und **2.2.2** das 1,3-Diketon in einer vorangegangenen Synthese hergestellt, die BF₂-Gruppierung hingegen in einem zweiten Syntheseschritt durch Substitution des Protons der HO-Bindung eingeführt. Dieser Reaktionsweg hat den Vorteil, daß im zweiten Syntheseschritt auch andere Coliganden als das Fluoratom in die 1,3,2-Dioxaborine eingebracht werden können.

2.3.2 Acetoacylierung aromatischer Verbindungen

(Darstellungsvariante D)

In Analogie zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung, bei der Aromaten mit Acylhalogeniden in Gegenwart von LEWIS-Säuren zu Ketonen umgesetzt werden, ist auch mit Bortrifluorid und Carbonsäureanhydriden eine Acylierungsreaktion zu beobachten. Dies fanden MEERWEIN und VOSSEN als sie feststellten, daß sich Benzen, Toluol und Anisol mit Acetanhydrid und katalytischen Mengen Bortrifluorid in die entsprechenden Ketone **25** umwandeln lassen [26].

Führt man die Reaktion so, daß zwei Äquivalente Acetanhydrid und Bortrifluorid eingesetzt werden, so reagieren die primär gebildeten Ketone zu 2,2'-Difluoro-4-methyl-1,3,2-dioxaborinen **23a** weiter [30] (Abb. 10). HAUSER et al. berichten über die Darstellung von Aroylacetonen, ohne die Dioxaborine jedoch isoliert zu haben [31].

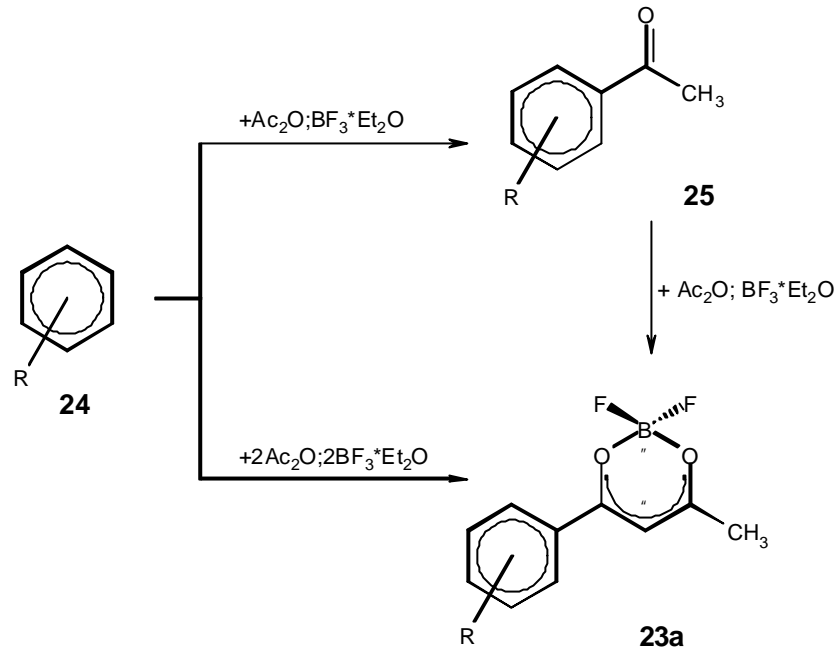


Abbildung 10

2.4 Abwandlung von 1,3,2-Dioxaborinen

2.4.1 Coligandenaustausch an 1,3,2-Dioxaborinen

(Darstellungsvariante E)

Bei der Untersuchung der synthetisierten 1,3,2-Dioxaborine mit unterschiedlichen Coliganden stellte sich die Frage, ob es möglich ist, durch einen Austausch der Coliganden eine einfache Reaktion zu neuen 1,3,2-Dioxaborine zu finden. WAGNER fand, daß bei 2,2'-Dialkoholato-1,3,2-dioxaborinen, ein Austausch dieser Coliganden gegen Phenole und Phendiole möglich ist (Abb. 11) [32].

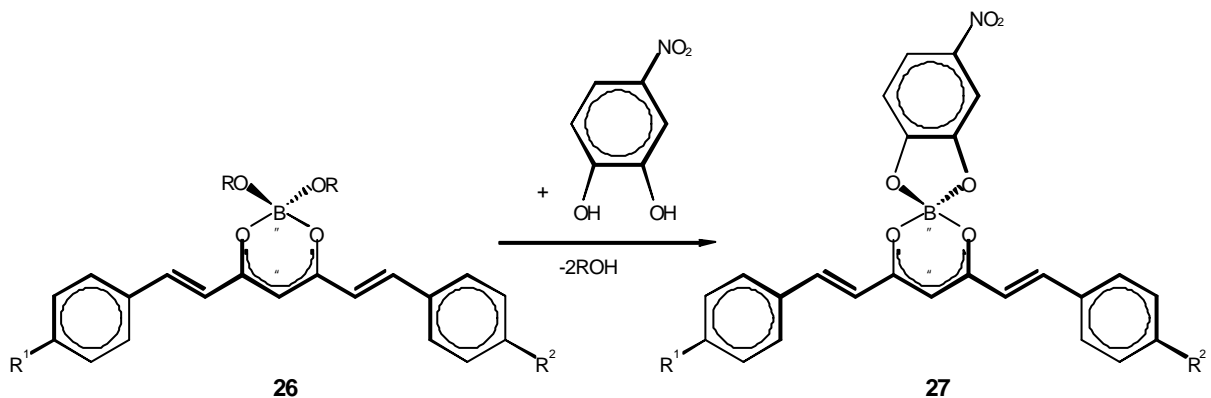


Abbildung 11

In Abwandlung dieser Reaktion wurden ebenfalls Versuche zum Coligandenaustausch durchgeführt.

Da die bei der MEERWEIN-Acylierung anfallenden 1,3,2-Dioxaborine Fluor als Coliganden tragen, wurden zuerst Versuche am 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborin durchgeführt. Dabei wurde versucht, die Fluorgruppierungen gegen Acetat, Oxalat und Brenzkatechinat auszutauschen (Abb. 12).

Zu diesem Zweck wurde das in Chloroform gelöste 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborin **11a** mit dem jeweiligen Coliganden versetzt und nach mehrstündigem Erhitzen dünnschichtchromatographisch untersucht. Bei allen Versuchen wurde lediglich der Ausgangsstoff zurückerhalten.

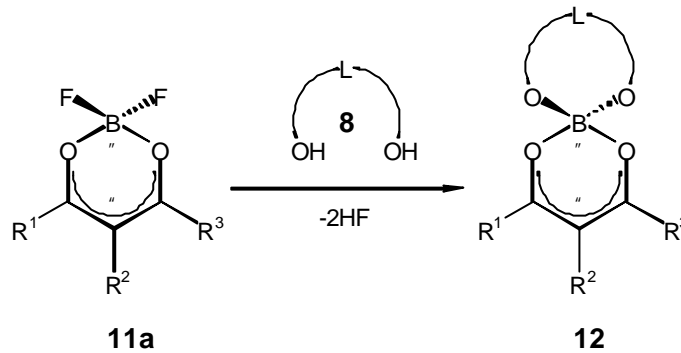


Abbildung 12: *Darstellungsvariante Ea*

Wird 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborin in Acetanhydrid mehrere Stunden erhitzt, so kommt es zu einem vollständigen Austausch der Fluoridgruppen gegen Acetatgruppierungen. Dies konnte dünnschichtchromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Des weiteren wurden Versuche durchgeführt, bei denen Dioxycoliganden gegeneinander ausgetauscht werden sollten. Die verwendeten 2,2'-Oxalato-1,3,2-dioxaborine und 2,2'-Brenzkatechinato-1,3,2-dioxaborine haben jedoch derart ähnliche Kristallisationseigenschaften, daß eine Trennung der Reaktionsprodukte durch Umkristallisation nicht möglich war. Die Reaktionsprodukte konnten dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden, es kam zu einem teilweisen Austausch.

Eine sehr elegante Methode zur Darstellung von 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborinen ist der Austausch von Acetatgruppierungen gegen Dioxycoliganden.

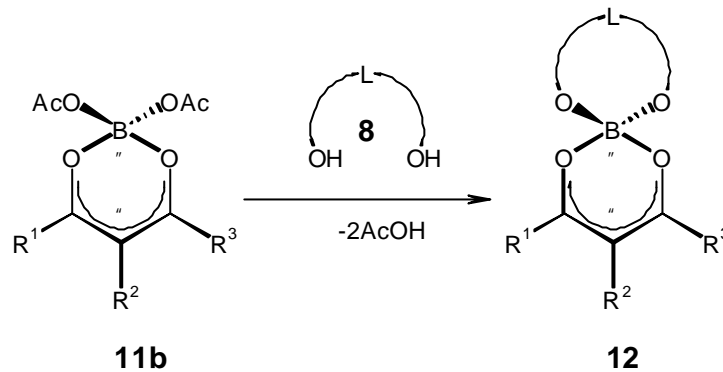


Abbildung 13: *Darstellungsvariante Eb*

Nahezu alle verwendeten Diole, Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren verdrängten das Acetat aus dem 1,3,2-Dioxaborin, um selber dessen Position einzunehmen (Abb. 13).

Die Reaktion erwies sich als sehr hilfreich, da sich so der Syntheseweg zu 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborinstyrylfarbstoffen abkürzen lässt (siehe Abschnitt **2.4.3**).

2.4.2 Farbstoffkondensation

(*Darstellungsvariante F*)

Während 1,3-Diketone wie ihre Monoanionen **29** von Elektrophilen in 2-Position angegriffen werden (Abb. 14) [33], kommt es beim Einsatz sehr starker Basen zur Bildung von Dianionen **30**, wodurch die endständige Methylgruppe für den elektrophilen Angriff aktiviert wird.

Im Unterschied zu den 1,3-Diketonen reagieren deren 1,3,2-Dioxaborine **21** (Abb. 15), wie die Dianionen **30**, mit elektrophilen Agenzien an der endständigen Methylgruppe. Diese Steuerung der Regioselektivität durch die Komplexierung kann zur Darstellung von Styrylfarbstoffen mit ausgedehntem, konjugiertem π -System **34** benutzt werden (Abb. 15) [34].

Die Bildung der Styrylverbindungen **34** verläuft dann besonders leicht, wenn der Substituent R¹ Akzeptoreigenschaften und der Substituent D Donatoreigenschaften besitzt [6; 29]. Die so erhaltenen Donor-Akzeptor-Farbstoffe sind zumeist tiefblau.

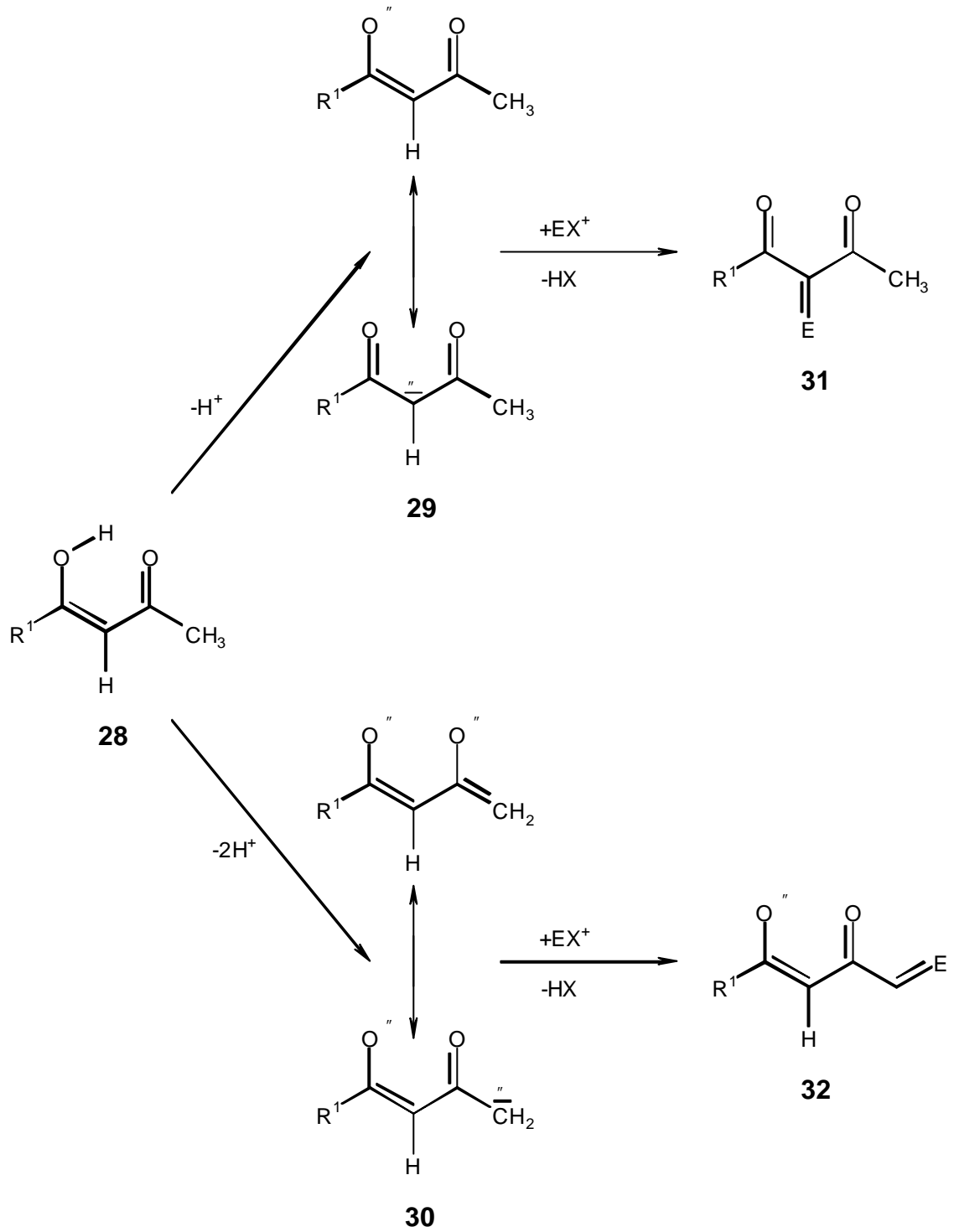


Abbildung 14

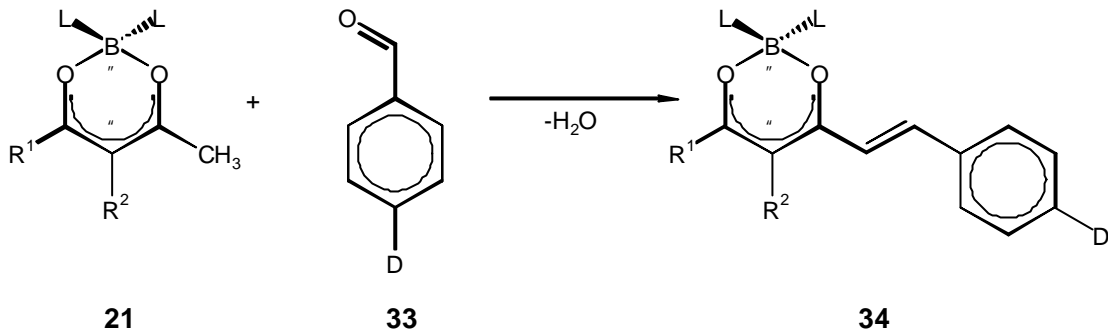


Abbildung 15: *Darstellungsvariante F*

Die Reaktion wird in Acetanhydrid durchgeführt, um das entstehende Wasser aus der Reaktion zu entfernen und so das Gleichgewicht zugunsten der Reaktionsprodukte zu verschieben. Insbesondere bei der Reaktion von 2,2'-Difluoro-4-methyl-1,3,2-dioxaborinen mit aromatischen Aldehyden wird diese Variante angewendet, da der Austausch der Fluorocoliganden gegen Acetatgruppen recht langsam verläuft. Dagegen muß die Kondensation von 2,2'-Dioxy-4-methyl-1,3,2-dioxaborinen mit aromatischen Aldehyden in Toluol oder Dichlorethan am Wasserabscheider in Gegenwart einer Hilfsbase durchgeführt werden, da in Acetanhydrid schnell ein Austausch gegen Acetat erfolgt.

Auf die beschriebene Weise (Abb. 15) wurden eine Reihe von 2,2'-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffen vom Typ **34** hergestellt (Tabelle 2 (S. 20)), indem verschiedene 2,2'-Difluoro-4-methyl-1,3,2-dioxaborine mit unterschiedlichen Aldehyden in Acetanhydrid kondensiert wurden.

2.4.3 2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffe

Wie einfache 1,3-Diketone können auch deren in 3-Position kondensierte Styrylanaloga mit Borsäurederivaten umgesetzt werden (Abb. 16). Die Reaktion verläuft wie die in Abschnitt **2.2.2** beschriebene. Die Umsetzungen lassen sich sehr gut verfolgen, da die styrylsubstituierten 1,3-Diketone **35** (Abb. 16) die Reaktionslösung in der Regel rot färben, die 2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoff **34** hingegen blau. Es wird also eine Farbveränderung von Rot nach Blau beobachtet.

Die styrylsubstituierten 1,3-Diketone **35** lassen sich einfach durch Hydrolyse der 2,2'-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffe herstellen (siehe Kapitel 5).

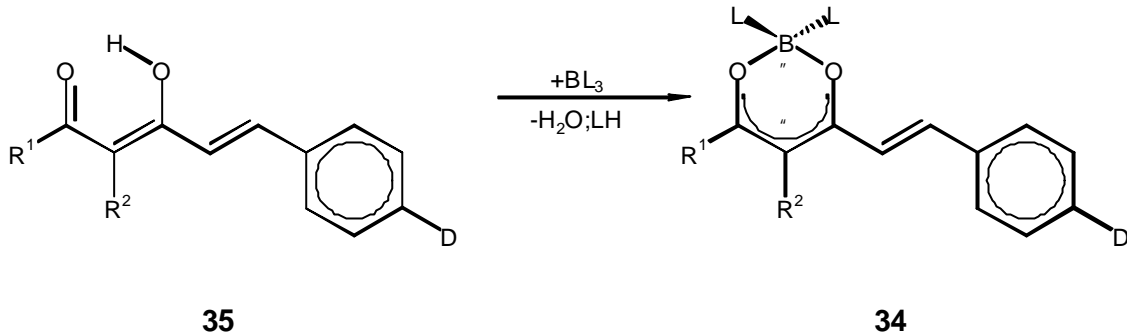


Abbildung 16: *Darstellungsvariante G*

Ein Coligandenaustausch von Acetatgruppierungen ist ebenfalls möglich. Von Vorteil ist es hier, wenn man die 2,2'-Diacetato-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffe **34b** (Abb. 18) aus den 1,3-Diketonen herstellt, indem man in einer Eintopfreaktion das Diketon mit Borsäure und einem aromatischen Aldehyd in Acetanhydrid zur Reaktion bringt (Abb. 17).

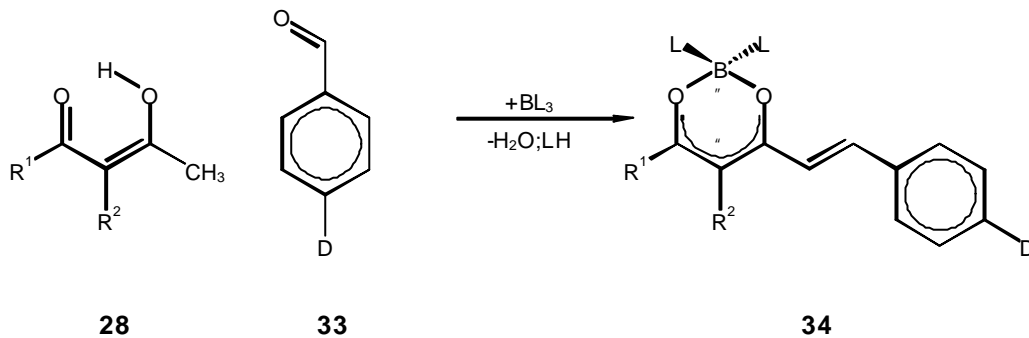


Abbildung 17: *Darstellungsvariante H*

Bei dieser Reaktion bildet sich zuerst das 2,2'-Diacetato-1,3,2-dioxaborin (siehe Abschnitt 2.2.2), welches dann durch die Aktivierung der Methylgruppe mit dem Aldehyd zum Styrylfarbstoff weiterreagiert. Die Farbstoffe der 2,2'-Diacetato-1,3,2-dioxaborine weisen eine sehr gute Kristallisationstendenz auf und lassen sich oft mit höherer Ausbeute als die 2,2'-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffe nach *Variante F* herstellen.

Anschließend werden dann die Acetatcoliganden gegen ein Diol ausgetauscht (Abb. 18). Diese Reaktion verläuft genau so glatt wie bei den 1,3,2-Dioxaborinen in Abschnitt 2.4.1.

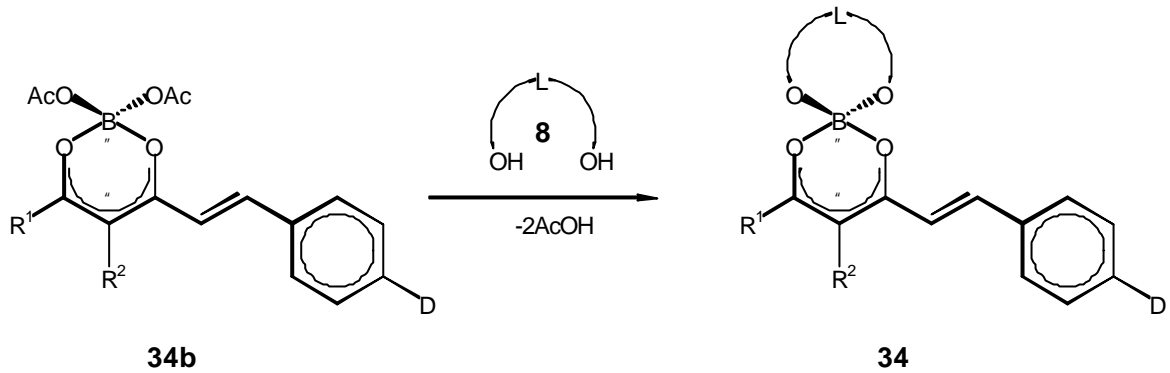


Abbildung 18: *Darstellungsvariante I*

2.5 Übersicht der synthetisierten 1,3,2-Dioxaborine

Mit den in Abschnitt 2 vorgestellten Reaktionstypen lässt sich eine Vielzahl von verschiedenen Coliganden in Dioxaborinsysteme einführen. In Abbildung 19 sind die verwendeten Coliganden mit ihrer Codierung aufgeführt. Die nachfolgend verwendete Codierung der 1,3,2-Dioxaborine setzt sich wie folgt zusammen:

Die Ziffer bezeichnet das 1,3-Diketon. So steht die **37** beispielsweise für Benzoylacetone.

Der kleine Buchstabe bezeichnet den Coliganden (Abb. 19) am Boratom. **37a** steht somit für 2,2'-Difluoro-6-phenyl-4-methyl-1,3,2-dioxaborin. Wird ein **x** verwendet, ist der Coligand variabel.

Der große Buchstabe bezeichnet den Aldehyd, mit dem kondensiert wurde. Dimethylaminobenzaldehyd wird zum Beispiel mit **A** codiert. **37aA** steht also für 2,2'-Difluoro-6-phenyl-4-[p-(dimethylamino)phenyl]ethen-1,3,2-dioxaborin. Wird dieser Farbstoff hydrolysiert, so wird das entstandene 1,3-Diketon mit **37A** bezeichnet. Wird ein **X** verwendet, so ist das Donatorfragment variabel.

In Tabelle 1, 2 und 3 sind die hergestellten 1,3,2-Dioxaborine aufgeführt.

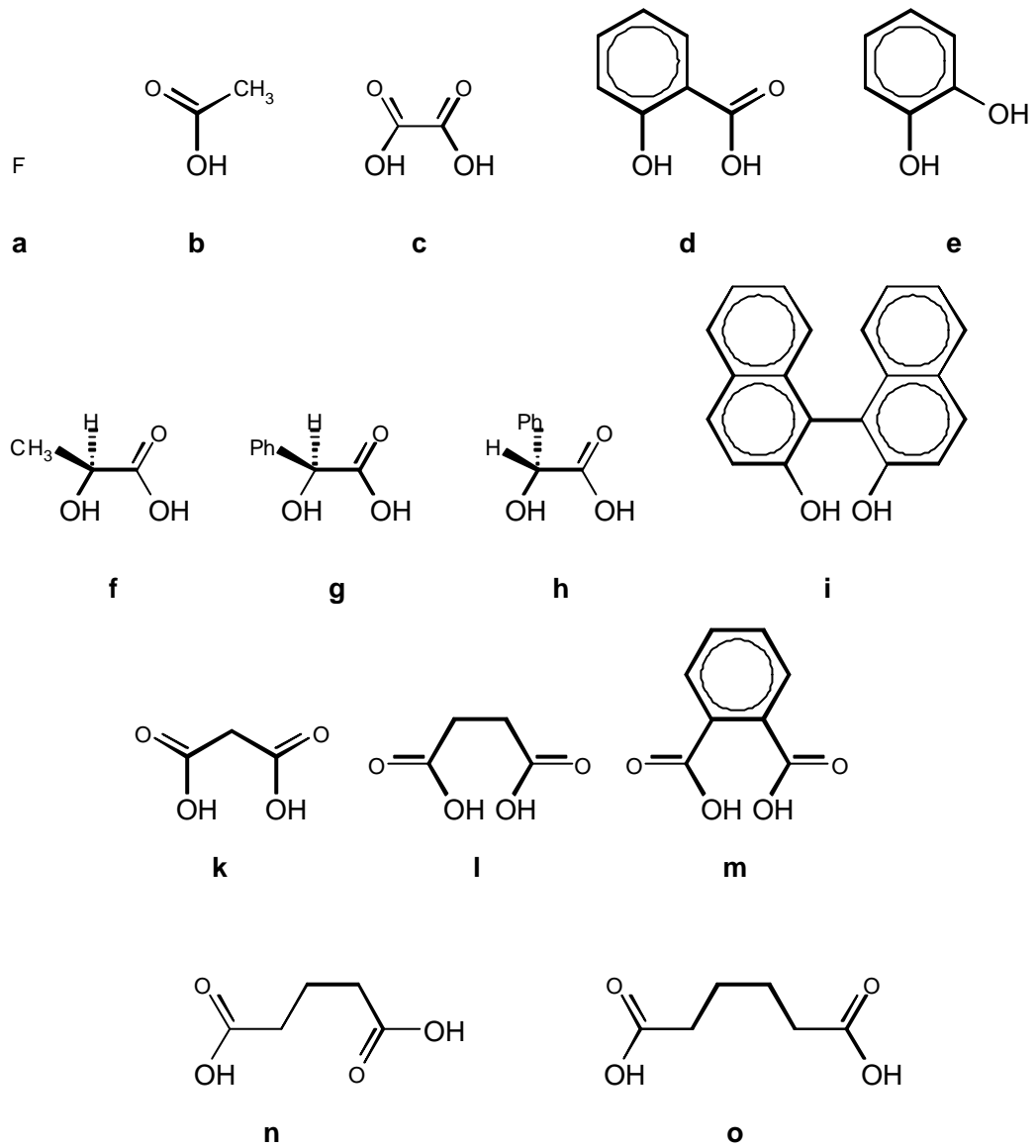


Abbildung 19: Bezeichnung der verwendeten Coliganden

Tabelle 1: Dargestellte 1,3,2-Dioxaborine und ihre Herstellungsvarianten

Nr.	36a	36b	36c	36d	36e	36g
Dioxaborin						
Coligand	Fluorid	Acetat	Oxalat	Salizylat	Brenz- katechinat	Mandelat L(+)
Variante	A	A C	A D	D	D	D
Ausbeute	32%	72%(88%) ^a 96%	63%(74%) ^a 78%	85%	81%(26%) ^a	61%

Nr.	36h	36k	36l	36m	36n	36o
Dioxaborin						
Coligand	Mandelat D(-)	Malonat	Succinat	Phthalat	Glutarat	Adipat
Variante	D	D	D	D	D	D
Ausbeute	59%	72%	54%	42%	33%	29%

Nr.	37a	37b	37c	37e	37g	37h
Dioxaborin						
Coligand	Fluorid	Acetat	Oxalat	Brenz- katechinat	Mandelat L(+)	Mandelat D(-)
Variante	B	A	A	A	D	A
Ausbeute	35%	83%	59%	61%	73%	64%

Nr.	37i	38a	39a	40a	40g	40h
Dioxaborin						
Coligand	Binaphtholat	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Mandelat L(+)	Mandelat D(-)
Variante	A	B	B	B	A	A
Ausbeute	58%	43%	55%	33%	41%	38%

Nr.	41a	42a	43a	44a	45a
Dioxaborin					
Coligand	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Variante	A	B	B	A	A
Ausbeute	47%	64%	63%	45%	44%

a) Die in Klammern angegebenen Ausbeuten wurden der Literatur entnommen

Tabelle 2: Dargestellte 2,2'-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffe

Nr.	37aA	37aD	38aA	38aB	38aC	38aD
Akzeptor- teil						
Coligand	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Donator- teil						
Variante	E	E	E	E	E	E
Ausbeute	35%	22%	94%	64%	28%	92%

Nr.	38aE	38aF	38aG	38aH	38aJ	38aK
Akzeptor- teil						
Coligand	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Donator- teil						
Variante	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
Ausbeute	58%	69%	63%	42%	54%	47%

Nr.	38aL	38aM	38aN	38aO	38aP	39aA
Akzeptor- teil						
Coligand	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Donator- teil						
Variante	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
Ausbeute	11%	39%	65%	41%	36%	76%

Nr.	39aD	39aG	39aL	40aA	40aD	40aF
Akzeptor- teil						
Coligand	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Donator- teil						
Variante	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
Ausbeute	20%	6%	15%	84%	71%	81%

Nr.	40aG	40aH	40aJ	40aK	40aN	40aO
Akzeptor- teil						
Coligand	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Donator- teil						
Variante	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
Ausbeute	64%	60%	59%	39%	67%	70%

Nr.	42aD	43aA	44aD
Akzeptor- teil			
Coligand	Fluorid	Fluorid	Fluorid
Donator- teil			
Variante	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
Ausbeute	47%	38%	23%

b) Cit = (S)-(+)-Citronelly; c) MeBu = (S)-(+)-2-Methyl-butan

Tabelle 3: Dargestellte 2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffe

Nr.	37gA	38cD	38eD	38gD	38gA	38gE
Akzeptor- teil						
Coligand	Mandelat L(+)	Oxalat	Brenz- katechinat	Mandelat L(+)	Mandelat L(+)	Mandelat L(+)
Donator- teil						
Variante	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>
Ausbeute	30%	55%	87%	58%	42%	73%

Nr.	38gF	38gG	38gH	38gJ	38gN
Akzeptor- teil					
Coligand	Mandelat L(+)	Mandelat L(+)	Mandelat L(+)	Mandelat L(+)	Mandelat L(+)
Donator- teil					
Variante	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>
Ausbeute	69%	62%	54%	67%	51%

Nr.	40bD	40cD	40dD	40eD	40fD	40gD
Akzeptor- teil						
Coligand	Acetat	Oxalat	Salizylat	Brenz- katechinat	Lactat L(+)	Mandelat L(+)
Donator- teil						
Variante	<i>F</i> <i>G</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>F</i>	<i>H</i>
Ausbeute	93% 73%	68%	92%	81%	64%	85%

Nr.	40hD	40iD	40gF	40gJ	41bD	41hD
Akzeptor- teil						
Coligand	Mandelat D(-)	Binaphtholat	Mandelat L(+)	Mandelat L(+)	Acetat	Mandelat D(-)
Donator- teil						
Variante	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>H</i>
Ausbeute	51%	84%	58%	33%	92%	51%

^c MeBu = (S)-(+)-2-Methyl-butan

3. Eigenschaften und Charakterisierung der 1,3,2-Dioxaborine

Das Dioxaborinsystem ist ein sehr starker Elektronenakzeptor. Seine hohe Elektronenaffinität ist durch das 5-Zentren-6 π -Elektronensystem bedingt.

3.1 Die Elektronenverteilung im Dioxaborinring

Das vierfach koordinierte Boratom in Verbindung **11a** trägt eine negative Formalladung. Der 1,3-Dicarbonylligand ist formal positiv geladen. Die positive Partialladung ist delokalisiert. (Abb. 20).

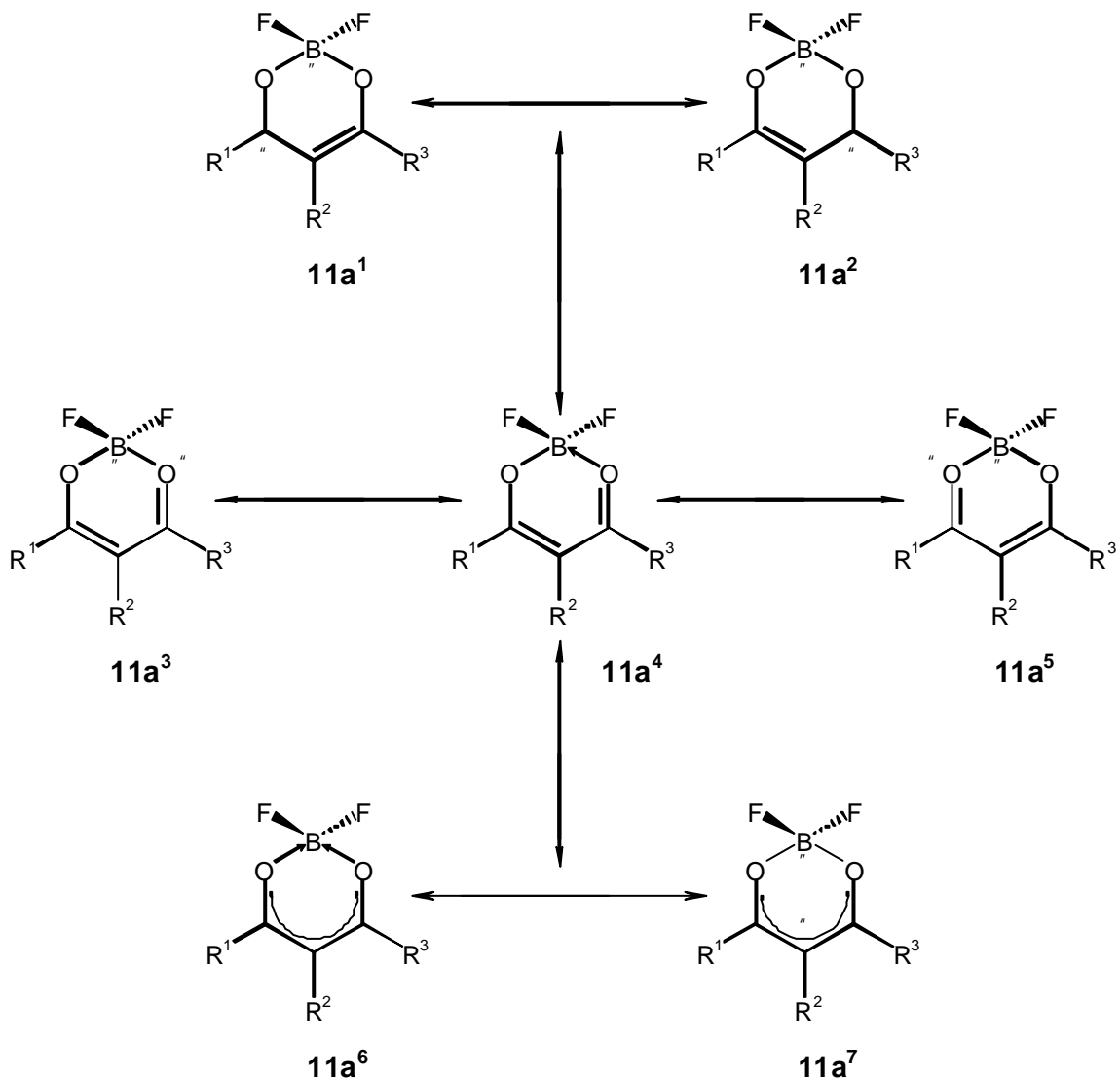


Abbildung 20: Ladungsverteilung im 1,3,2-Dioxaborin

Die Delokalisierung spiegelt sich auch in der Röntgenstruktur von 2,2'-Difluoro-4,6-diphenyl-1,3,2-dioxaborin **36a** wieder. Es zeigte sich, daß beide B-O-Bindungen eine Länge von jeweils 1,488 Å haben. Die O-C-Bindungen sind ebenfalls äquivalent mit 1,304 Å, die C-C-Bindungen mit 1,389 Å [23; 35]. Der Dioxaborinring ist also spiegelsymmetrisch entlang der B-C⁵-Achse (Abb. 21). Die symmetrische Verteilung der Ringelektronen kann erreicht werden, wenn sich beide Sauerstoffatome des Diketons in einem sp² Valenzzustand befinden und zusammen mit den trigonalen Kohlenstoffatomen ein 5-Zentren-6- π -Elektronen-System bilden.

Struktur **11a**⁶ mit semicoordinierten Sauerstoffbindungen zum Boratom gibt die Bindungsverhältnisse im Dioxaborinsystem vermutlich am besten wieder [24b; 36]. Um die Elektronenaffinität des Dioxaborinsystems in den Darstellungen zu verdeutlichen, wird in dieser Arbeit jedoch die betainische Struktur **11a**⁷ verwendet.

Die Struktursicherung der dargestellten 1,3,2-Dioxaborine erfolgte unter anderem durch Kernresonanzmessungen. Entsprechende ¹H-NMR-Daten sind in Abschnitt 7 aufgeführt. Aus ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten lassen sich neben strukturanalytischen Informationen auch Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Molekülfragmenten erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit der meisten Dioxaborine war es nicht möglich, von allen Verbindungen ¹³C-NMR-Spektren anzufertigen.

Für die hier untersuchten 4,6-Diphenyl-1,3,2-dioxaborine **36x** soll der Einfluß der verschiedenen Coliganden auf die Signallage des Kohlenstoffatoms C⁵ (Abb. 21) erläutert werden. Die Atome C⁴ und C⁶ besitzen eine geringere Elektronendichte als C⁵, da sie direkt an die elektropositiv geladenen Atome O¹ und O³ gebunden sind (**11a**³ und **11a**⁵ in Abb. 20). Die chemische Verschiebung der ¹³C-Signale der Atome C⁴ und C⁶ liegt zwischen 184- und 186 ppm. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen des Atoms C⁵ für die Verbindungsklasse **36x** sind in Tabelle 4 (Seite 29) aufgelistet.

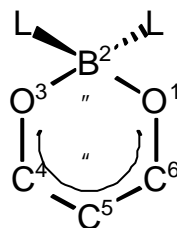


Abbildung 21: Numerierung der Ringatome

Es ist zu beobachten, daß die ^{13}C -Signallage an C^5 von der Elektronenaffinität des verwendeten Coliganden abhängt (Tabelle 4). In der Reihe der Dicarbonsäuren wird eine Tieffeldverschiebung der C^5 -Signale mit größer werdendem Ring beobachtet. Je größer also der Abstand der beiden Carbonylgruppen im Coligand ist, desto weniger beeinflussen sich diese. Gleichzeitig sinkt die Acidität und die Elektronendichte am C^5 im Dioxaborinsystem wird erhöht.

Vergleicht man die ^{11}B -Verschiebungen der 4,6-Diphenyl-1,3,2-dioxaborine (2,23-10,68 ppm) mit der ^{13}C -Verschiebung des C^5 -Atoms kann man sehen, daß allein induktive Effekte, die über das Boratom übertragen werden, nicht ausreichen, um die beobachteten Effekte im Dioxaborinring zu erklären. Trägt man die ^{11}B -Verschiebung gegen die $^{13}\text{C}^5$ -Verschiebung auf, so wird deutlich, daß das Boratom nicht in das π -Elektronensystem des Dioxaborins eingebunden ist (Abb. 22).

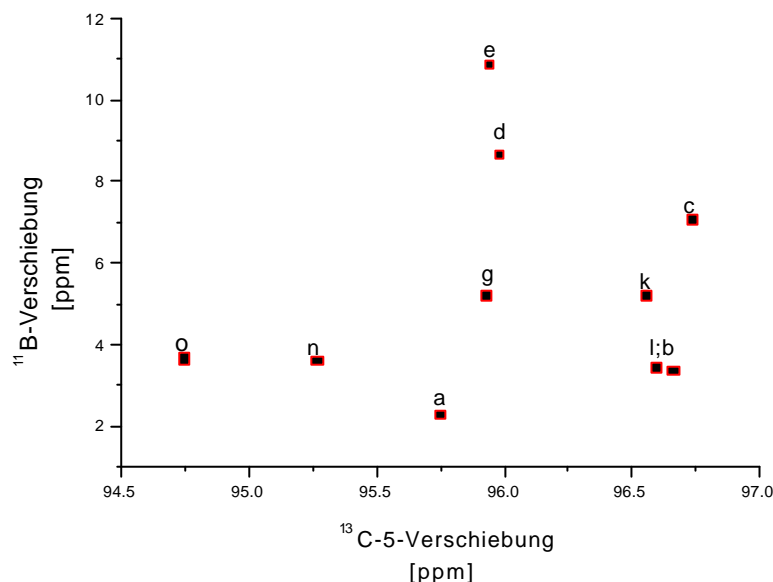


Abbildung 22

Es gibt keine Korrelation zwischen den beiden chemischen Verschiebungen. Da aber die Coliganden einen deutlichen Einfluß auf die Elektronendichte des Dioxaborins haben, muß es eine Möglichkeit geben, nach der der Coligand mit dem π -Elektronensystem des Dioxaborins wechselwirken kann.

Dies wird durch den Spiroeffekt ermöglicht [37]. Der Spiroeffekt ist eine räumliche Wechselwirkung zwischen lokalisierten Orbitalen [38]. Dieser Effekt wurde von einer Reihe von Autoren sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht [39]. Sie gelangten zu der Erkenntnis, daß in zwei zueinander senkrechten und durch ein

tetraedrisches Atom verknüpften π -Systemen nur diejenigen Orbitale beider Systeme durch Spirokonjugation miteinander in Wechselwirkung treten können, deren Koeffizienten jeweils antisymmetrisch bezüglich der Spiegelebene σ_{yz} und σ_{xy} zueinander sind (Abb. 23).

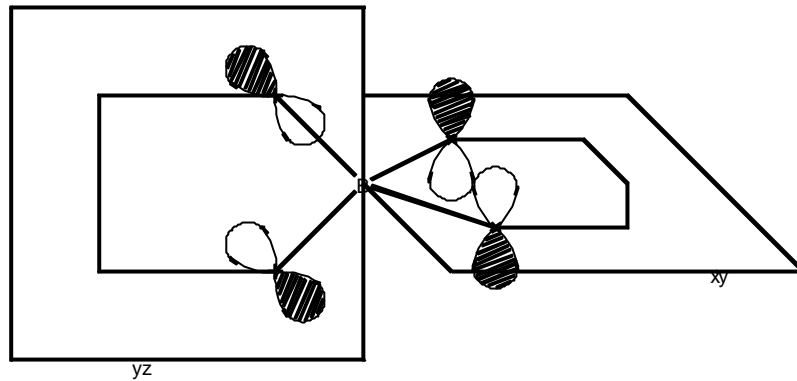


Abbildung 23: Spirokonjugation im 1,3,2-Dioxaborin

Bei den Dioxaborinen kommt die Spirokonjugation durch Wechselwirkung der p-Orbitale der Sauerstoffatome zustande, die direkt an das Boratom gebunden sind. Jedoch macht sich der Spiroeffekt nicht bei allen Coliganden in den Frontorbitalen bemerkbar. Von WÄHNER [40] wurden dazu ausführliche Untersuchungen durchgeführt. Er fand heraus, daß der Spiroeffekt bei den Borkomplexen durch eine Zunahme der Übergangsintensitäten und durch spektrale Verschiebung der Absorptionsmaxima bezüglich der Liganden in Erscheinung tritt.

In Tabelle 4 sind ebenfalls die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima sowie die Quantenausbeuten aufgeführt. Bei Verbindung **36x** ist ersichtlich, daß die Maxima bathochrom verschoben werden, wenn das Dioxaborin nicht das Fluor als Coligand trägt. Gleichzeitig steigt auch die Fluoreszenzquantenausbeute stark an. Enthalten die Dioxycoliganden jedoch aromatische Gruppen, so sinkt die Quantenausbeute auf wenige Prozent ab. Wie WÄHNER herausfand ist dies im Fall des Brenzkatechinats auf Charge-Transfer-Übergänge zwischen dem 1,3-Dicarbonylliganden und dem Dioxycoliganden zurückzuführen [40].

Mit der Elektronenaffinität der Dioxycoliganden steigt auch die Absorptions- und Fluoreszenzwellenlänge (Abb. 24). Die Stokes-Verschiebung ist bei allen untersuchten Verbindungen mit ca. 50 nm in etwa gleich. Durch die Coliganden lassen sich die elektrophilen Eigenschaften des Dioxaborinsystems in einem breiten Rahmen beeinflussen. In Tabelle 4 sind die Reduktionspotentiale der

Verbindungsklasse **36x** angegeben. Da die Verbindungen keine reversible bzw. quasireversible Elektrodenreaktion [41] zeigen, werden hier die Reduktionspeakpotentiale [42] verglichen.

Wie in Abbildung 24 erkennbar, korrelieren erwartungsgemäß die Reduktionspeakpotentiale von **36x** mit Dicarbonsäurecoliganden mit den Absorptionswellenzahlen, da beide Effekte von den HOMO-LUMO-Energien abhängen.

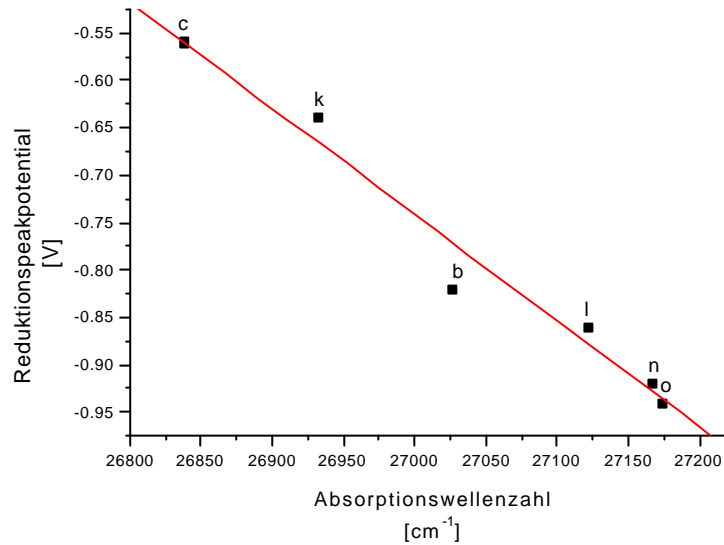


Abbildung 24

Anhand der Lage der Reduktionspeakpotentiale ist leicht erkennbar, daß 1,3,2-Dioxaborine sehr starke Elektronenakzeptoren sind. Von den untersuchten Verbindungen ist **36c** mit $-0,56$ V am leichtesten reduzierbar und somit der stärkste Elektronenakzeptor.

Tabelle 4: NMR-, Absorptions-, Fluoreszenz- und Redoxdaten der 4,6-Diphenyl-1,3,2-dioxaborine **36x** in CHCl₃

<i>Verbindung</i>	<i>Coligand (pK_s der Säure) [43]</i>	¹ H- <i>Verschiebung [ppm]</i>	¹³ C- <i>Verschiebung [ppm]</i>	¹¹ B- <i>Verschiebung [ppm]</i>	<i>Absorptions- wellenlänge [nm]</i>	<i>Fluoreszenz- wellenlänge [nm]</i>	<i>Quanten- ausbeute [%]</i>	<i>Festkörper- fluoreszenz [nm]</i>	<i>Reduktions- potential [V]^a</i>
36a	Fluorid	7,52	95,73	2,23	364	414	28,2	515	-0,81 ir.
36b	Acetat (4,76)	7,56	96,58	3,26	370	420	84,5	462	-0,82 ir.
36c	Oxalat (4,19)	7,72	96,73	6,91	372	422	97,9	472	-0,56 ir.
36d	Salizylat (3,00)	7,61	95,97	8,68	368	416	5,9	520	-0,74 ir.
36e	Brenz- catechinat	7,61	95,93	10,68	368	417	0,1	keine	-0,77 ir.
36g	Mandelat	7,61	95,92	5,22	368	419	0,13	498	-0,74 ir.
36k	Malonat (5,69)	7,64	96,54	4,95	371	421	78,8	500	-0,64 ir.
36l	Succinat (5,48)	7,58	96,60	3,36	369	420	63	513	-0,86 ir.
36n	Glutarat (5,42)	7,57	95,24	3,42	368	420	69,5	516	-0,92 ir.
36o	Adipat (5,41)	7,56	94,74	3,45	368	420	76,7	434	-0,94 ir.

^a in Acetonitril gegen SCE; ir. = irreversibel

3.2 Eigenschaften der Farbstoffe

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, handelt es sich bei der Dioxaboringruppierung um einen sehr starken Elektronenakzeptor [44]. Bei den im Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Verbindungen handelt es sich demnach um Donator-Akzeptor-Farbstoffe.

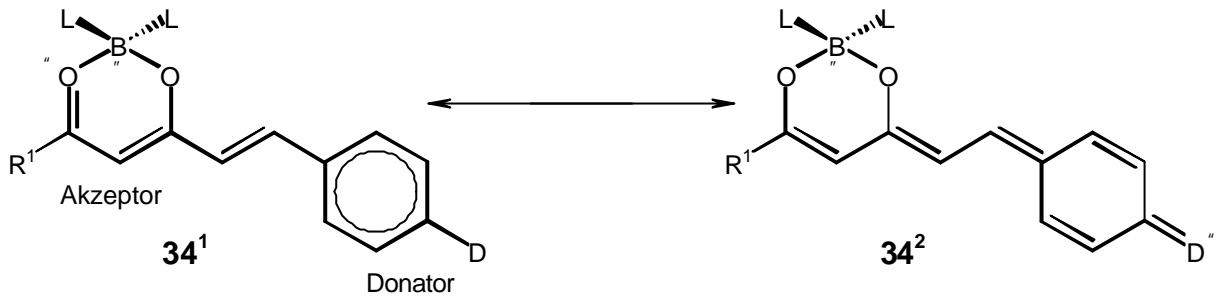


Abbildung 25

Solche Farbstoffe zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß bei der Lichtanregung des Chromophors ein Elektronenübergang vom Donator zum Akzeptor stattfindet. Diese besonderen elektronischen Verhältnisse führen zu einer Reihe von Eigenschaften, die für derartige π -Systeme typisch sind. In den folgenden Kapiteln sollen diese Eigenschaften näher erläutert werden.

3.2.1 Solvatochromie

Solvatochromie ist eine spezielle Eigenschaft von Donator-Akzeptor-Farbstoffen. Diesem Effekt wird hier besonders große Aufmerksamkeit gewidmet, da sich nach dem Modell von ONSAGER [45] in Kombination mit dem „Zwei-Niveau-Modell“ [46] aus der Solvenzabhängigkeit von Absorption und Fluoreszenz einige NLO-Parameter ermitteln lassen.

Wie in früheren Arbeiten am Beispiel des p-Nitro-N,N-dimethylanilins gezeigt wurde, liegt der Anteil der zwitterionischen, stark polaren Spezies 34^2 (Abb. 25) im Normalfall bei nur wenigen Prozent [47]. Mit infrarotspektroskopischer Intensitätsmessung wurde ferner gezeigt, daß die am stärksten polare Resonanzstruktur beim p-Nitro-N,N-dimethylanilins mit steigender Polarität des Lösungsmittels dominanter wird [48]. Die höhere Polarität des Lösungsmittels begünstigt also polare Resonanzstrukturen.

Mißt man die Absorptionsspektren von Farbstoffen in verschiedenen Lösungsmitteln, so kann man in Abhängigkeit von der Polarität des Solventen eine Veränderung der Lage, Intensität und Gestalt der Absorptionsbande beobachten. Diesen Effekt bezeichnet man als Solvatochromie [45a]. Man unterscheidet zwischen positiver und negativer Solvatochromie. Bei der positiven Solvatochromie wird die Absorptionsbande mit steigender Lösungsmittelpolarität bathochrom, bei der negativen Solvatochromie hypsochrom verschoben. Dieses Phänomen ist auf die Wechselwirkung des gelösten Farbstoffmoleküls mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. Anhand von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen soll es hier kurz veranschaulicht werden (Abb. 26) [45a-c].

Die Grundzustandsenergie eines Moleküls S_0 mit dem permanenten Dipolmoment μ_g wird durch die Wechselwirkung mit einem Lösungsmittel abgesenkt. Dabei ist die Verminderung der Energie um so größer, je polarer das Lösungsmittel und je größer das Dipolmoment des Moleküls ist. Das gleiche gilt auch für ein angeregtes Molekül S_1 mit dem Dipolmoment μ_a .

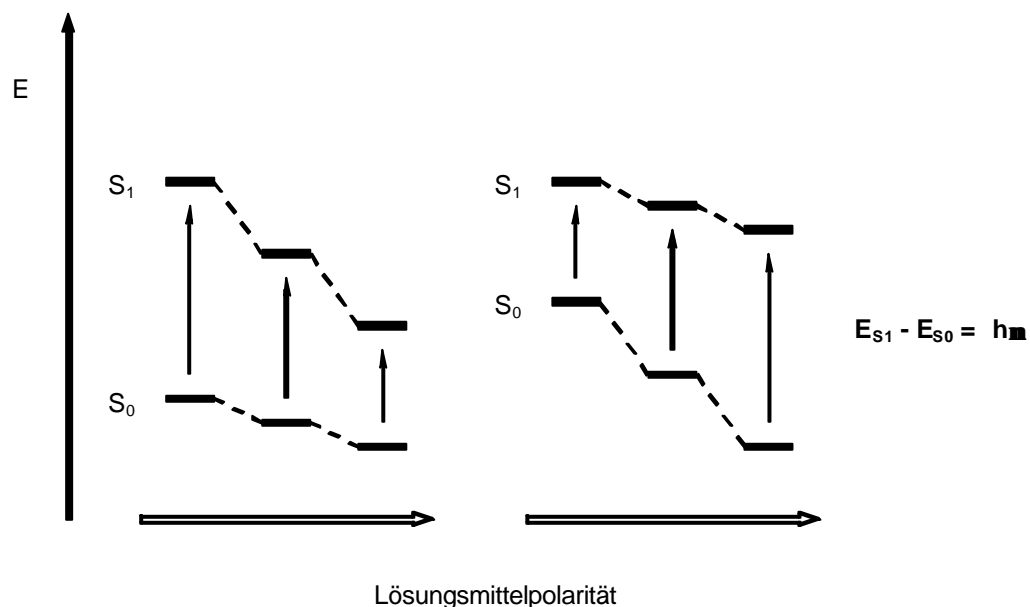


Abbildung 26

a: $\mu_g < \mu_a$ b: $\mu_g > \mu_a$

In Abbildung 26a ist der Fall $\mu_g < \mu_a$ dargestellt. Dabei ist der Energiegewinn durch Solvatation im angeregten Zustand größer als im Grundzustand. Somit ist mit wachsender Lösungsmittelpolarität eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande, also positive Solvatochromie zu beobachten.

Abbildung 26b illustriert den Fall eines Moleküls, bei dem $\mu_g > \mu_e$ ist. Der Energiegewinn durch Solvataation ist in diesem Falle im Grundzustand größer als im angeregten Zustand. Mit steigender Lösungsmittelpolarität beobachtet man hier eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande, also negative Solvatochromie.

Betrachtet man die Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima, so kann man häufig ein Auseinanderdriften der Wellenlängen mit steigender Lösungsmittelpolarität beobachten. Bei Donator-Akzeptor-Farbstoffen ist dies ein typisches Verhalten [45d; 49]. Erklären läßt sich dieser Effekt, wenn man die Solvatisierung der angeregten FRANK-CONDON-Zustände S_1^{FC} genauer beobachtet (Abb. 27).

Die Lichtanregung geht bei Raumtemperatur vom untersten Schwingungsniveau des S_0 -Zustandes aus und führt sehr schnell ($t \approx 10^{-15}$ s) in den Singulettzustand S_1^{FC} [49; 50]. Die elektronischen Verhältnisse haben sich verändert, die Kernkoordinaten aller Atome sind jedoch in so kurzer Zeit nicht in der Lage, sich auf die Veränderung einzustellen.

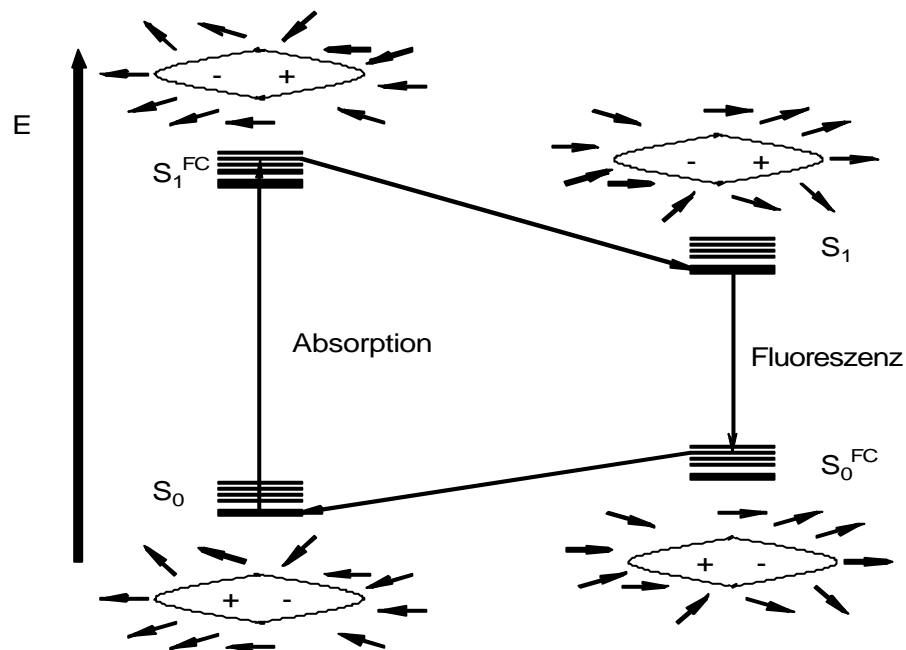


Abbildung 27

Außer der Schwingungsrelaxation ($t \approx 10^{-12}$ s) des Chromophors erfolgt im angeregten Zustand, da sich sein Dipolmoment μ_e oft stark von dem des Grundzustandes unterscheidet, auch noch eine Umorientierung der Solvathülle, die zu einer weiteren Absenkung der Energie des S_1 -Zustandes führt.

Geht das Molekül unter Aussendung von Licht in den S_0^{FC} -Zustand über, so entspricht die Orientierung der Solvathülle noch der im S_1 -Zustand. Daraus ergibt

sich für den S_0^{FC} -Zustand eine höhere Energie als für den S_0 -Zustand. Durch Schwingungsrelaxation und Umordnung der Lösungsmittelmoleküle gelangt das Molekül in den S_0 -Zustand zurück. Aufgrund dessen ist die Fluoreszenzwellenlänge immer bathochrom zur Absorptionswellenlänge verschoben.

Da die Solvatationseffekte mit ansteigender Lösungsmittelpolarität immer größer werden, wächst auch die Differenz zwischen Absorptions- und Emissionsenergie. Diese Differenz wird als Stokes-Shift bezeichnet.

In Abbildung 28 ist die Absorptions- und Fluoreszenzwellenzahl der Verbindung **40aD** bei steigender Lösungsmittelpolarität dargestellt. Die Lösungsmittelpolarität wird durch die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r wiedergegeben. Absorption und Fluoreszenz sind einem bathochromen Shift unterworfen. Das heißt, deren Wellenlängen steigen mit der Lösungsmittelpolarität.

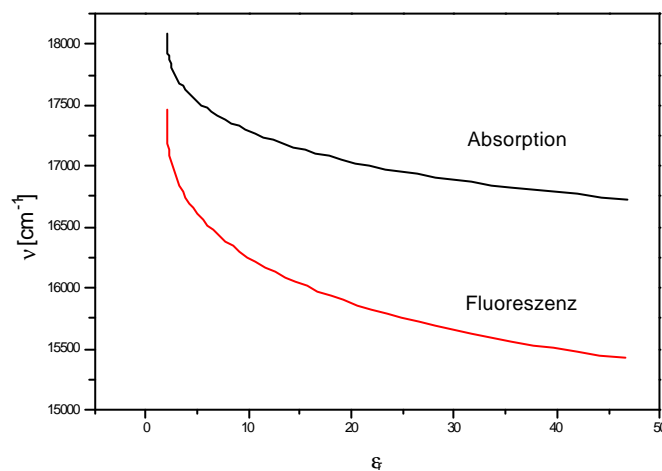


Abbildung 28: Absorptions- und Fluoreszenzmaximas von **40aD** in Abhängigkeit von der relativen Dielektrizitätskonstante der verwendeten Lösungsmittel

Ein weiteres typisches Merkmal der Fluoreszenzcharakteristik der Dioxaborin-farbstoffe ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Lösungsmittelpolarität. Wechselt man von Lösungsmitteln hoher Polarität zu Lösungsmitteln geringerer Polarität, so nimmt die Quantenausbeute bei den Coliganden **a**, **b**, **d**, **f**, **g**, **h** und **k** anfangs zu und fällt dann bei sehr kleiner Polarität wieder ab (Abb. 29). Verwendet man Oxalsäure **c** als Coligand, so ist nur bei den unpolaren Lösungsmitteln eine hohe Quantenausbeute zu verzeichnen, werden die Lösungsmittel polarer, fällt die Quantenausbeute schnell ab. Bei dem Binaphtholat-**i** und dem Brenzkatechinatcoligand **e** sind nur sehr geringe Fluoreszenz-

quantenausbeuten zu beobachten. Laut WÄHNER, ist dies auf Charge-Transfer-Übergänge zurückzuführen [40].

Bei den 4-Styryl-1,3,2-dioxaborinfarbstoffen mit Mandelsäurecoliganden **g**; **h** ist eine schmalere Verteilung der Quantenausbeuten zu beobachten als bei den Salizylatokomplexen **d**.

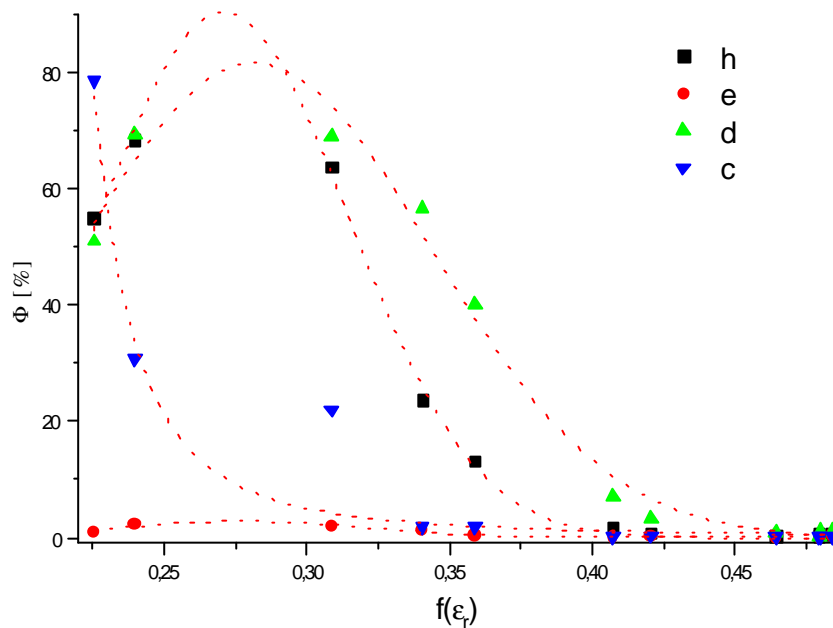


Abbildung 29: Quantenausbeuten der Verbindungsklasse **40xD** in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität

Der bei der Abhängigkeit der Quantenausbeute von Verbindung **40cD** auftretende starke Abfall ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Maximum bei noch geringeren Lösungsmittelpolaritäten zu suchen ist.

Die Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute bei polaren Lösungsmitteln ist auf strahlungslose Desaktivierungen, als Konkurrenzprozeß zur Fluoreszenz, zurückzuführen. Im Falle der positiven Solvatochromie ist bei polaren Lösungsmitteln eine Rotverschiebung der Fluoreszenzwellenlänge zu beobachten. Das bedeutet, daß sich Grundzustand und Anregungszustand energetisch annähern, wodurch die Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Übergänge zunimmt und sich so die Fluoreszenzquantenausbeute verringert. Strahlungslose Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen sind immer dann besonders wahrscheinlich, wenn sich die

Potentialhyperflächen der entsprechenden Zustände berühren oder zumindest nahekommen [51].

3.2.2 Bestimmung der Solvenzempfindlichkeit

Trägt man die Wellenzahl des Absorptionsmaximums gegen einen die Polarität des Lösungsmittels beschreibenden Solvenzparameter auf, so erhält man zumeist eine Gerade.

Der in der Arbeit verwendete Parameter E_T^N wurde von REICHHART auf Basis des Pyridinium-N-phenoxid-Betain-Farbstoffs **46** ermittelt [45a; 52].

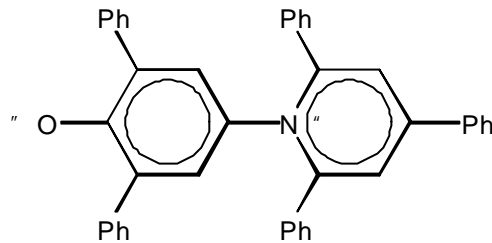


Abbildung 30: Pyridinium-N-phenoxid-Betain **46**

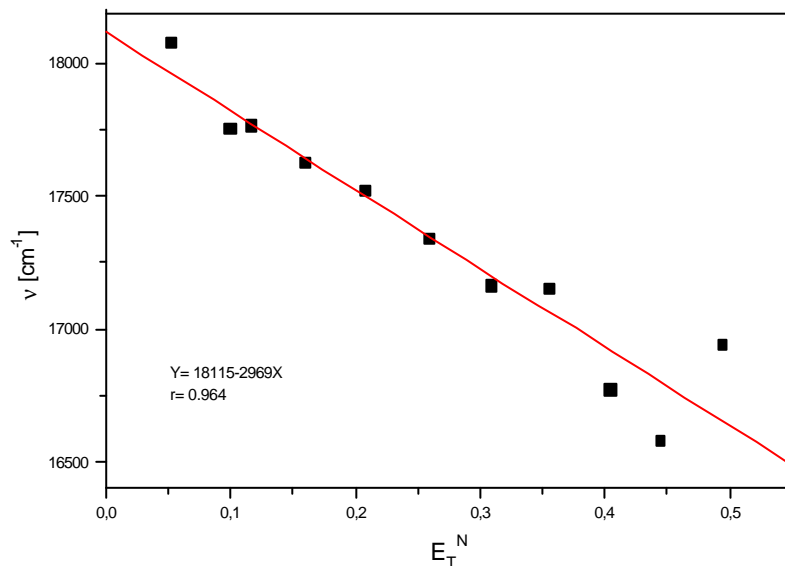


Abbildung 31: Abhängigkeit der Wellenzahl des Absorptionsmaximums von dem Lösungsmittelparameter E_T^N (nach REICHARDT) für **40aD**

Wie man in Abbildung 31 am Beispiel der Verbindung **40aD** erkennen kann, wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet. Aus der Regressionsanalyse erhält man den

Anstieg der Geraden. Dieser Anstieg ist ein Maß für die Solvenzempfindlichkeit. In Tabelle 5 sind diese Werte für die Verbindungsklasse **40xD** aufgeführt. Ebenfalls aufgeführt sind die Werte für die EFFENBERGSche Verbindung **47**. Die in Abbildung 32 dargestellte EFFENBERGSche Verbindung weist eine sehr starke positive Solvatochromie auf [53].

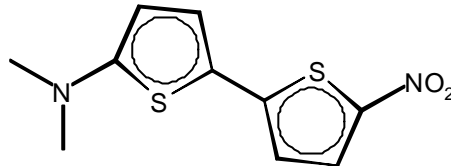


Abbildung 32: 5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen **47**

Tabelle 5: Ergebnisse der Regressionsanalyse ($Y = a + b X$) und Korrelationskoeffizienten aus dem Auftrag der Wellenzahl gegen den Solvenzparameter E_T^N von REICHARDT für die Verbindungsklasse **40xD**

Verbindung	Coligand	a [cm^{-1}]	b [cm^{-1}]	r
40aD	Fluorid	18115,81	-2969,74	0,964
40eD	Brenzcatechinat	17919,02	-2819,16	0,923
40dD	Salizylat	17711,98	-2592,94	0,9175
40iD	Binaphtolat	17970,50	-2495,93	0,9239
40gD	Mandelat	17790,69	-2478,05	0,9024
40fD	Lactat	17854,95	-2440,50	0,9002
40hD	Mandelat	17782,61	-2426,92	0,889
40bD	Acetat	18067,89	-2315,53	0,886
40cD	Oxalat	17088,41	-2246,98	0,9117
47[53]	-	21210,00	-3330,00	0,9903

Bei bisher eingehend untersuchten Farbstoffen hat sich gezeigt, daß deren Solvatochromie zum größten Teil auf dem Unterschied zwischen den Dipolmomenten im Grund- und angeregten Zustand beruht. Die Beeinflussung der Ladungsverteilung im Molekül durch das Solvenz ist in diesen Fällen von minderer Bedeutung [45g; h]. Literaturbekannt ist, daß die Verbindung **47** den stärksten positiven solvatochromen Effekt in der Reihe der Bithiophen-Donator-Akzeptor-Farbstoffe aufweist [53], ein stärkerer Donator oder/und Akzeptor verstärken den Effekt nicht.

Ähnliche Eigenschaften weisen die 1,3,2-Dioxaborinstyrylfarbstoffe auf (vgl. Abschnitt 3.3.3). Die stärkste Solvenzemfindlichkeit in dieser Verbindungsklasse mit verschiedenen Coliganden, also Akzeptoren, hat Verbindung **40aD**, gefolgt von Verbindung **40eD**.

3.3 NLO-Aktivität der Dioxaborine

3.3.1 Einleitende Betrachtungen

Ein Ziel der Arbeit war es, neue Farbstoffe mit nichtlinear optischen (NLO) Eigenschaften herzustellen und zu untersuchen. Die nichtlinear optischen Eigenschaften von Molekülen und Materialien sind in den letzten Jahren immer weiter in den Mittelpunkt des Interesses verschiedener Arbeitsgruppen geraten. Der Grund dafür ist ein enormes Entwicklungspotential im Bereich der Telekommunikation und bei Schaltelementen für Computer sowie der optischen Signalverarbeitung [54].

Spezielle elektronendonator- elektronenakzeptorsubstituierte π -Elektronensysteme [55] zeigen bezüglich der optischen Frequenzverdopplung oder des elektrooptischen Effekts in Kristallen wesentlich höhere oder vergleichbare Güteziffern als lange bekannte anorganische Stoffe wie $LiNbO_3$ [56], $KNbO_3$ [57] oder KH_2PO_4 [58].

Im folgenden werden einige grundlegende Gedanken zur NLO dargelegt. Ausführlichere Beschreibungen sind der angegebenen Literatur zu entnehmen.

Die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes des Lichts mit einem Material mit nichtlinearen optischen Eigenschaften kann zu elektromagnetischen Effekten führen. Die Untersuchung dieser Effekte ist das Gebiet der nichtlinearen Optik, welche die Abweichungen vom durch die Gesetze der klassischen Optik definierten linearen Verhalten beschreibt [59].

Durch ein äußeres elektromagnetisches Feld werden die Elektronen in einem Moleküle verschoben. Die Auslenkung der Elektronen im Molekül ist bei geringen Feldstärken proportional zur Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes und somit linear. Das induzierte Dipolmoment \mathbf{m}_{ind} ist proportional zur Feldstärke \mathbf{E} (Gl. a). Die Konstante \mathbf{a} ist der Proportionalitätsfaktor und heißt Polarisierbarkeit des Moleküls [60].

$$\mathbf{m}_{\text{nd}} = \mathbf{a} \mathbf{E}$$

Gleichung a

Um die nichtlinear optischen Effekte zu verstehen, wird die Polarisation \mathbf{P} , die in einem Molekül durch ein lokales elektrisches Feld induziert wird, in einer Potenzreihe der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} entwickelt (Gl. b) [61].

$$\mathbf{P} = \mathbf{a} \mathbf{E} + \mathbf{b} \mathbf{E}^2 + \mathbf{g} \mathbf{E}^3 + \dots$$

Gleichung b

Die Polarisation sei zunächst eine skalare Größe. Der erste Term ist die bekannte lineare Polarisation und beschreibt die Brechung des Lichts, wenn die Feldstärke \mathbf{E} einer elektromagnetischen Welle im optischen Frequenzbereich zugeordnet ist. Der Koeffizient \mathbf{a} ist um ein vielfaches größer als \mathbf{b} und \mathbf{g} , weshalb die nichtlinearen Effekte erst bei sehr großen Feldstärken beobachtet werden können.

Tritt ein elektromagnetisches Feld mit einem Molekül in Wechselwirkung, so polarisiert das Feld das Molekül. Dieses sendet nun wiederum als schwingender Dipol elektromagnetische Strahlung aus. In einem nichtlinearen Medium ist die Polarisation eine nichtlineare Funktion des einwirkenden Feldes. Dies demonstriert Abbildung 33 für ein Medium, in dem der Koeffizient \mathbf{b} des ersten nichtlinearen Gliedes einen wichtigen Beitrag zu den induzierten Frequenzkomponenten liefert. Das Medium zeigt eine asymmetrische, nichtlineare Antwortfunktion bezüglich der einwirkenden Feldstärke $\mathbf{E}(\mathbf{n})$. Es könnte sich hier um einen Kristall handeln, in dem die Moleküle mit einer asymmetrischen Ladungsverteilung gleichmäßig über den gesamten Kristall ausgerichtet sind [62]. Moleküle wie in Abbildung 33 sollten am leichtesten entlang der durch die Substituenten D (Donator) und A (Akzeptor) definierten Richtung polarisiert werden können.

Nach dem FOURIER-Theorem kann eine nicht sinusförmige, periodische Antwortfunktion wie \mathbf{P} in Abbildung 33 als Summe mehrerer, mit passenden Koeffizienten versehener, sinusförmiger Funktionen von Vielfachen der Grundfrequenz \mathbf{n} , dargestellt werden [63]. Ist diese Antwortfunktion asymmetrisch, dann beschreibt eine Summe der geraden Oberschwingungen (0; 2v; 4v; ...) die Funktion \mathbf{P} .

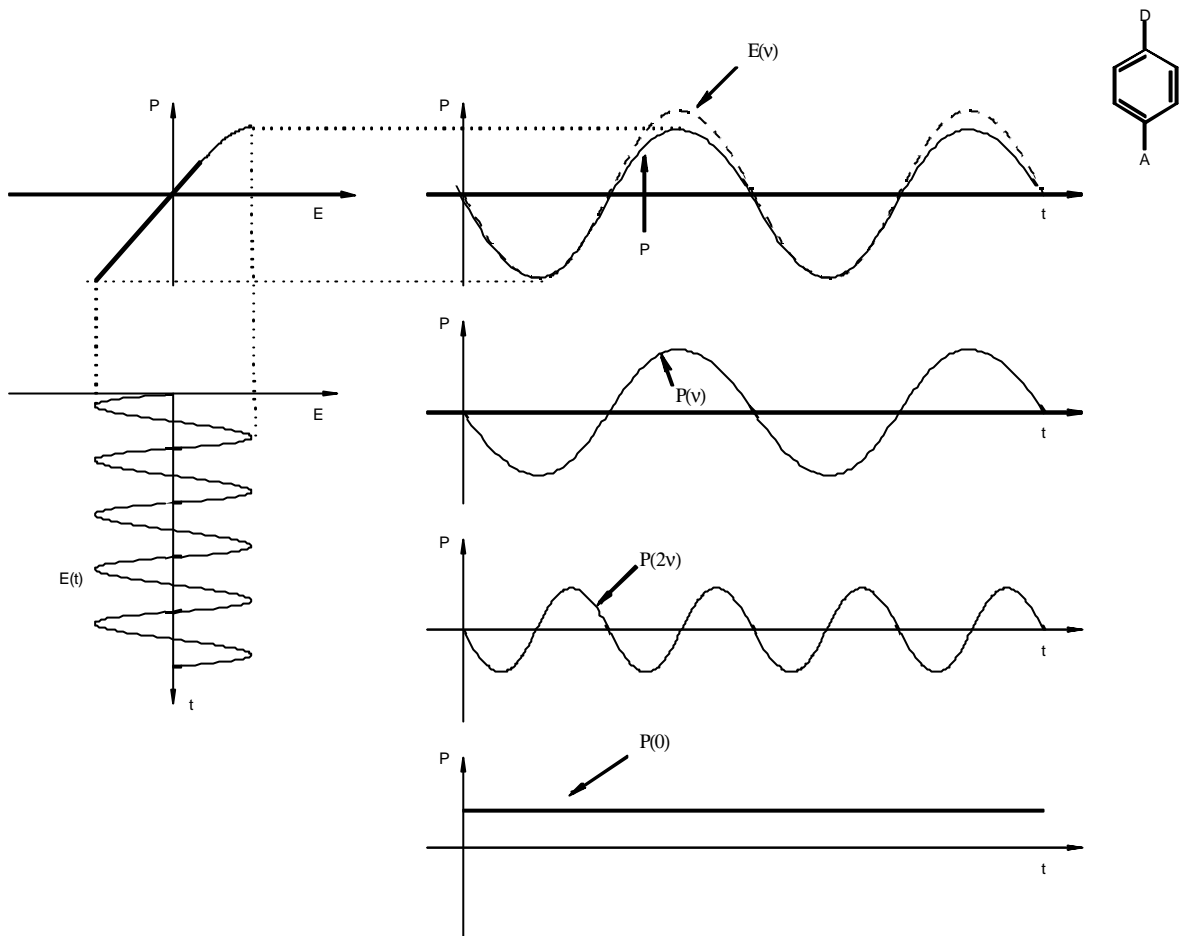


Abbildung 33: Polarisation \mathbf{P} bei einfallender elektromagnetische Welle der Feldstärke $\mathbf{E}(t)$ mit der Frequenz ω in einem nichtzentrosymmetrischen Medium [64] und die Zerlegung in die Fourierkomponenten $\mathbf{P}(0)$, $\mathbf{P}(\omega)$ und $\mathbf{P}(2\omega)$.

Die bisher diskutierte Gleichung \underline{b} beschreibt lediglich die mikroskopische Nichtlinearität, daß heißt den NLO-Effekt von Molekülen. Nichtlinear optische Eigenschaften werden jedoch an makroskopischen Proben gemessen, die aus vielen einzelnen Molekülen bestehen. Die Polarisierung eines Materials wird analog der Polarisierung eines Moleküls (Gl. \underline{b}) in einer Potenzreihe entwickelt.

$$\mathbf{P} = \mathbf{c}^{(1)} \mathbf{E} + \mathbf{c}^{(2)} \mathbf{E}^2 + \mathbf{c}^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots$$

Gleichung c

Zur linearen Suszeptibilität $\epsilon^{(1)}$ kommt also die nichtlineare Suszeptibilität $\epsilon^{(2)}$ und $\epsilon^{(3)}$ des untersuchten Materials hinzu.

Gleichung d zeigt, wie die makroskopische nichtlineare Polarisierung zweiter Ordnung durch ein Ensemble von Molekülen verursacht wird.

$$\epsilon^{(2)} = N \mathbf{b} F(\nu_1) F(\nu_2) F(\nu_3) \quad \text{Gleichung d}$$

$\epsilon^{(2)}$ ist die makroskopische Suszeptibilität, die mit den entsprechenden molekularen Termen (in diesem Fall \mathbf{b}) über Korrekturterme für das lokale Feld ($F(\mathbf{n}_x)$) und über die Chromophorendichte (N) verknüpft sind (Gleichung d gilt für die Frequenzverdopplung) [65]. N ist die Zahl der Moleküle pro Einheitsvolumen. Das heißt, je dichter die Moleküle im Medium gepackt sind, um so größer ist die NLO-Aktivität des entsprechenden Materials.

Die Abhängigkeit der SHG-Aktivität (second harmonic generation – Erzeugung von Oberwellen doppelter Frequenz) eines Moleküls von der Frequenz der einfallenden Strahlung (Dispersion) ist ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt. Das einfachste theoretische Modell („Zwei-Niveau-Modell“) beschreibt die Aktivität als Funktion einer Charge-Transfer-Anregung vom Grundzustand g in einen elektronisch angeregten Zustand e (Gleichung e) [46].

$$\mathbf{b}_{CT} = \mathbf{b}_0 \mathbf{n}_{eg}^4 / ((\mathbf{n}_{eg}^2 - \mathbf{n}^2) * (\mathbf{n}_{eg}^2 - (2\mathbf{n})^2))$$

$$\mathbf{b}_0 = (3 \mathbf{m}_g^2 / (2 \mathbf{h}^2 \mathbf{c}^2)) * \mathbf{Dm} / \mathbf{n}_{eg}^2 \quad \text{Gleichung e}$$

\mathbf{b}_0 ist die statische Hyperpolarisierbarkeit, \mathbf{m}_g das Übergangsmoment des Charge-Transfer-Übergangs und \mathbf{Dm} ist die Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand. Um starke NLO-Effekte beobachten zu können muß \mathbf{Dm} möglichst groß sein. \mathbf{n}_{eg} ist die Wellenzahl der CT-Absorptionsbande. Die Zwei-Niveau-Gleichung sagt ein Paar von NLO-Resonanzen für jede einfallende Frequenz \mathbf{n} voraus, nämlich eine Frequenz der Grundschwingung \mathbf{n} und eine mit der doppelten Frequenz $2\mathbf{n}$. Die NLO-Aktivität ist in der Nähe der Resonanzfrequenz am ausgeprägtesten.

Um hoch effiziente NLO-Materialien zu erhalten, ist zum einen eine große molekulare Hyperpolarisierbarkeit erforderlich (a). Zum anderen ist es notwendig, die molekulare NLO-Aktivität auf das Material zu übertragen (b).

a) Wie GÖRLITZ zeigte, handelt es sich bei dem 1,3,2-Dioxaborinsystem um einen sehr starken Elektronenakzeptor [6]. Er verwendete diesen in Donator-Akzeptor-Chromophoren und gelangte so zu Molekülen mit sehr großer Hyperpolarisierbarkeit. Dies wird in Tabelle 6 verdeutlicht. Bedenkt man, daß von Thiobarbitursäurefarbstoffen Rekordwerte in der nichtlinearen Optik berichtet wurden [66], so erscheinen 1,3,2-Dioxaborinstyrylfarbstoffe als aussichtsreiche Verbindungen für die Herstellung von NLO-Materialien.

Tabelle 6: NLO-Daten einiger Donator-Akzeptor-Chromophore. Zum Vergleich sind in der letzten Zeile die Daten für Dispersrot 1 (**DR 1**) angegeben, das als eine Art NLO-Standard verwendet wird.

Acc	λ_{\max} [nm] CHCl ₃	n_{D} _{1907 nm} [10 ⁻⁴⁸ esu]	n_{D} ₀ [10 ⁻⁴⁸ esu]
	420	250 [67]	192
	501	420 [66]	283
	581	854 [6]	487
	480	343 [68]	236
DR 1			

b) Wie Gleichung d zeigt, übertragen die Moleküle ihre NLO-Eigenschaften nur unter bestimmten Bedingungen auf das aus ihnen bestehende Material. NLO-Effekte zweiter Ordnung, wie Frequenzverdopplung und die Brechungsindexänderung werden nur bei solchen Materialien beobachtet, bei denen die Moleküle azentrisch angeordnet sind. Da es sich bei den Molekülen um Donator-Akzeptor-Systeme mit einem Dipolmoment handelt, besitzt das Material dann ebenfalls ein Dipol, welches sich durch Vektoraddition der einzelnen Moleküldipole ergibt.

Unter normalen Umständen ordnen sich zwei Dipole so an, daß kein resultierendes Dipolmoment entsteht. Es gibt jedoch verschiedene Möglichkeiten, durch die man Materialien mit den gewünschten Eigenschaften erhält.

Man kann Moleküle in polymere Materialien einbetten, diese durch ein äußeres Feld ausrichten und das Material anschließend vernetzen, wodurch die Beweglichkeit der Moleküle eingeschränkt wird [46a].

Es ist auch möglich, dünne NLO-aktive Langmuir-Blodgett-Filme herzustellen [62b; 46a]. Eine weitere Variante ist das Züchten von Kristallen mit azentrischen Raumgruppen [62b; 69]. Bei den Molekülkristallen ergeben sich prinzipiell zwei Wege, die zu verwendbaren NLO-Materialien führen:

Es gibt mittlerweile vielversprechende Untersuchungen die zeigen, daß bestimmte Chlathratbildner mit NLO-aktiven Molekülen azentrische Kristalle bilden [70].

Des weiteren ist seit langem bekannt, daß chirale Moleküle in azentrischen Raumgruppen kristallisieren. Über chirale NLO-aktive Moleküle gelang es, einige NLO-aktive Molekülkristalle zu züchten [62; 71].

Unter diesen Gesichtspunkten stellen chirale 1,3,2-Dioxaborine ein potentiell System für Molekülkristalle mit nichtlinear optischen Eigenschaften dar. Sie weisen eine sehr hohe molekulare Hyperpolarisierbarkeit auf. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Darstellung von chiralen, enantiomerenreinen 1,3,2-Dioxaborinen mit vergleichsweise billigen Ausgangsstoffen.

3.3.2 Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit aus Solvatochromiedaten

Aus der Lösungsmittelabhängigkeit des Stokes-Shifts $\Delta\nu$ ist es möglich, die Differenz der Dipolmomente im Grund- und ersten angeregten Zustand $\Delta\mu$ zu berechnen. Die

von LIPPERT angegebene Beziehung f wurde nach dem ONSAGER-Modell in seiner einfachsten Form ermittelt [45a-d].

$$\mathbf{D}_n = (2 \mathbf{D}_f) / (hc r^3) * \mathbf{D}_m^2$$

$$\mathbf{D}_f = ((\epsilon_r - 1) / (2 \epsilon_r + 1)) - ((n_D^2 - 1) / (2n_D^2 + 1)) \quad \text{Gleichung f}$$

- D_n** Differenz von Absorption und Fluoreszenz
- D_m** Differenz der Dipolmomente im Grund- und ersten angeregten Zustand
- ε_r** Dielektrizitätskonstante des verwendeten Lösungsmittels
- n_D** Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels
- r** Radius einer Kugel, die das gleiche Volumen wie das Molekül inklusive dessen Lösungsmittelkäfigs hat

In diesem Modell wird das gelöste Molekül als eine Kugel mit dem Radius r betrachtet, in deren Zentrum sich ein punktförmiger Dipol der Größe \mathbf{m} befindet. Das dielektrische Verhalten des umgebenden Lösungsmittels wird allein durch die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex beschrieben. Die tatsächliche Form und Ladungsverteilung des Moleküls werden durch die geeignete Wahl des Wechselwirkungsradius r berücksichtigt. Es zeigt sich, daß dieses Modell unter bestimmten Voraussetzungen den Einfluß des Lösungsmittels auf die Differenz \mathbf{D}_n der Wellenzahl von Absorption und Fluoreszenz in befriedigender Weise quantitativ wiedergibt und die Berechnung des Dipolmoments des ersten Anregungszustandes gestattet.

Im Fall der 1,3,2-Dioxaborinstyrylfarbstoffe handelt es sich um gestreckte Moleküle, in denen sich die momenterzeugten Ladungen in der Nähe der Enden des Moleküls befinden (Abb. 25), und nicht um homogene Kugeln mit einem punktförmigen Dipol im Zentrum. Die Abmessungen eines Moleküls sind prinzipiell keine exakt bestimmbar Größen. So ist der Radius r (Gln. f) schwer abschätzbar.

Wie GÖRLITZ zeigte, geben Berechnungen der Molekülgeometrie mittels AM1-Rechnungen bei den 1,3,2-Dioxaborinen die Realität recht gut wieder [6].

In Abbildung 34 ist am Beispiel der Verbindung **40gD** dargestellt, wie die Abmessungen des Moleküls festgelegt wurde (die Breite des Moleküls ergibt sich aus der Dicke des π -Systems).

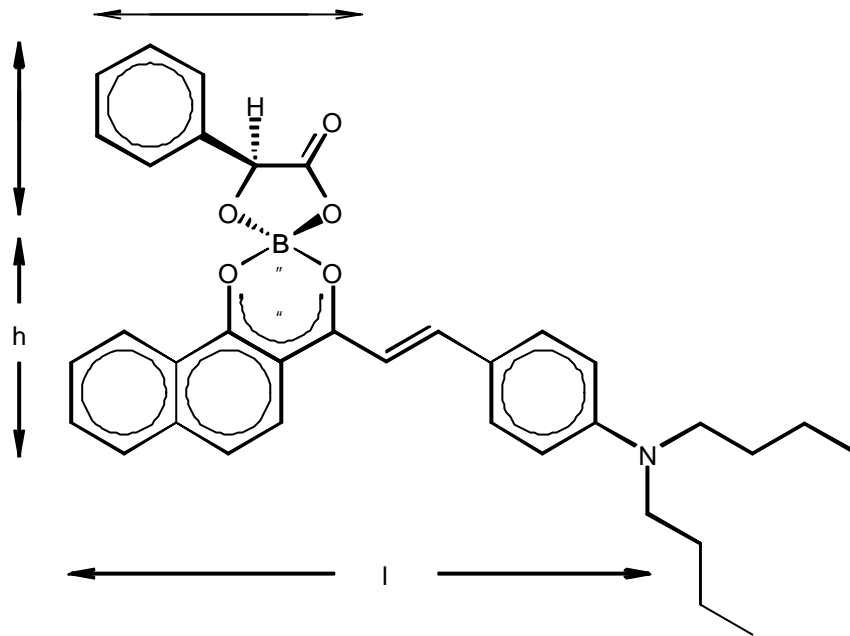


Abbildung 34: Länge und Höhe des π -Systems von Verbindung **40gD**

Das Volumen des π -Systems und der zugehörigen Solvathülle wird als Wechselwirkungsvolumen angenommen [48]. Im Fall der Verbindungsklasse **40xD** ist die Länge, Höhe und Breite des Chromophoren- π -Systems in jedem Fall gleich, wenn die Abmessungen der Coliganden nicht berücksichtigt werden müssen. Es zeigte sich jedoch, daß der Coligand beim Molekülwechselwirkungsvolumen eine größere Rolle spielt, als zunächst angenommen wurde. Besonders stark wirkt sich dieser Raumeffekt bei dem sterisch anspruchsvollen Binaphtholatcoliganden **i** aus.

Aus den AM1-Rechnungen ergibt sich damit eine Abmessung des π -Systems von 1370 pm x 500 pm x 330 pm. Veranschlagt man für die Solvathülle weitere 70 pm in jede Richtung [45c] und berücksichtigt die Abmessung des Coliganden, ergibt sich ein Molekülwechselwirkungsvolumen von $3,34 \cdot 10^8$ pm³ für den Fluorokomplex **40aD** und $5,03 \cdot 10^8$ pm³ bei dem Binaphtholatokomplex **40iD**. Die Kugelradien r , die sich aus den Volumina errechnen lassen, sind in Tabelle 7 mit aufgeführt.

Entsprechend Gleichung f besteht zwischen der Wellenzahldifferenz von Absorptions- und Fluoreszenzmaximum und der Lösungsmittelfunktion **Df** eine lineare Abhängigkeit. In Abbildung 35 wird dieser Sachverhalt illustriert.

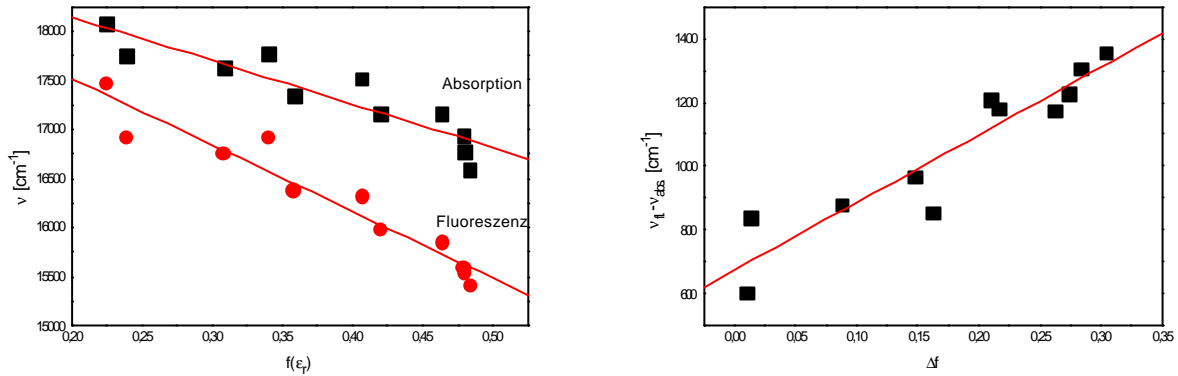


Abbildung 35: Wellenzahlen und Wellenzahldifferenzen von Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von **40aD** in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Regressionsanalyse der Abhängigkeit von Wellenzahldifferenz und Lösungsmittelfunktion \mathbf{Df} (Gln. f), ergibt den Wert \mathbf{Dn} als Anstieg der Geraden. Aus den Werten der ONSAGER-Auftragung und dem Wechselwirkungsradius r lässt sich mittels Gleichung f die Differenz des Dipolmoments zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand berechnen. In Tabelle 7 sind die so erhaltenen Dipoldifferenzen aufgeführt.

Tabelle 7: Aus den Solvatochromiedaten berechnete Differenzen der Dipolmomente im Grund- und ersten angeregten Zustand für die Verbindungsklasse **40xD**

Verbindung	r [pm]	\mathbf{Dn} [cm^{-1}]	\mathbf{Dn} [10^{-30} Cm]	\mathbf{Dn} [D]
40aD	430	2482	14,77	4,43
40bD	439	2661	15,78	4,74
40cD	434	1798	12,75	3,82
40dD	446	2325	15,10	4,53
40eD	439	2041	13,82	4,15
40fD	440	2447	15,18	4,55
40gD	448	2460	15,64	4,69
40hD	448	2393	15,42	4,63
40iD	493	1779	15,35	4,61

Bei den stoffspezifischen Größen, die in Gleichung e zur Berechnung von \mathbf{b}_0 herangezogen werden, handelt es sich um molekulare Parameter, die aus spektroskopischen Messungen zugänglich sind. Die Wellenzahl \mathbf{n}_{eg} ergibt sich aus

dem Absorptionsmaximum und das Übergangsmoment m_g ist aus dem Extinktionskoeffizienten nach Gleichung g ermittelbar [45c; 49].

$$\Delta \epsilon_v \cdot d n = m_g^2 (2 p^2 n) / (3 \epsilon_0 c h) \quad \text{Gleichung } g$$

Die Differenz der Dipolmomente wurde aus den Solvatochromiedaten ermittelt. Somit sind alle für die Berechnung von b_0 nötigen Daten aus spektroskopischen Messungen verfügbar [72].

In Tabelle 8 sind die berechneten m_g und b_0 Werte für die Verbindungsklasse **40xD** aufgeführt.

Tabelle 8: Absorptionswellenlänge und Übergangsmomente der Dioxaborinfarbstoffe **40xD** in CHCl_3 ; Differenz der Dipolmomente aus den Solvatochromiedaten und die nach Gleichung g berechneten statischen Hyperpolarisierbarkeiten b_0

Verbindung	λ_{max} [nm]	m_g [10^{-30} Cm]	Δm [10^{-30} Cm]	b_0 [10^{-50} Cm ³ V ⁻²]
40dD	587	34,7	15,1	23,7
40aD	576	34,7	14,7	22,4
40fD	583	32,8	15,2	21,1
40cD	606	34	12,7	20,5
40bD	577	32,1	15,8	20,5
40eD	583	33,6	13,8	20,2
40gD	584	31,6	15,6	20,2
40hD	584	31,4	15,4	19,7
40iD	577	31,6	15,3	19,4

3.3.3 Bewertung der Ergebnisse

Bei der Bewertung der berechneten NLO-Daten zeigte sich, daß die ermittelten Werte nur in einem kleinen Bereich variieren. Wie GÖRLITZ durch den Vergleich von aus Solvatochromiedaten berechneten Werten mit solchen aus elektrooptischen Messungen zeigte, haben die berechneten Werte zwar einen zu hohen Betrag, der Gang der Abhängigkeit stimmte jedoch mit den gemessenen Hyperpolarisierbarkeiten überein.

Das kritische Element bei der Bestimmung von NLO-Parametern aus Solvatochromiedaten ist die Ermittlung des Wechselwirkungsradius des Moleküls (Gl. f), zumal durch die sterisch anspruchsvollen Coliganden hier große Unterschiede bestehen. Auf eine Diskussion der berechneten Werte soll an dieser Stelle jedoch nicht verzichtet werden.

Anhand der berechneten \mathbf{b}_0 -Werte ist ersichtlich, daß ein starker Akzeptor nicht zwangsläufig eine große Hyperpolarisierbarkeit nach sich zieht. Wie in Abschnitt 3.1 am Beispiel der 4,6-Diphenyl-1,3,2-dioxaborine **36x** gezeigt wurde, hat das 2,2'-Oxalato-1,3,2-dioxaborin die geringste Elektronendichte im Dioxaborinring. Die Stärke des Akzeptors spielt hier jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Entscheidender für die Ausbildung großer Hyperpolarisierbarkeiten sind hohe Übergangsmomente der Charge-Transfer-Anregung und eine große Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand.

Von MARDER et al. konnte anhand des „Zwei-Niveau-Modell“ [46a; 73] gezeigt werden, daß mit einer optimalen Kombination von Donator- und Akzeptorstärke die molekulare Hyperpolarisierbarkeit eines Systems maximiert werden kann. Es handelt sich dabei um das Konzept der **bond length alternation** (BLA) oder π -**bond order alternation** (BOA) [66; 67; 68; 74].

Prinzipiell sind Einfachbindungen länger als Doppelbindungen. Steigt der Doppelbindungscharakter einer Einfachbindung, so wird diese kürzer. Das Konzept geht, vereinfacht dargestellt davon aus, daß bei schwachen Donatoren und Akzeptoren die polyenartige Form I vorliegt (Abb. 36A). Steigen Donator- und/oder Akzeptorstärke, so steigt der Doppelbindungscharakter der Einfachbindungen und der Einfachbindungscharakter der Doppelbindungen. Im Idealfall wird eine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen erreicht und damit Bindungslängenkonstanz (Abb. 36B).

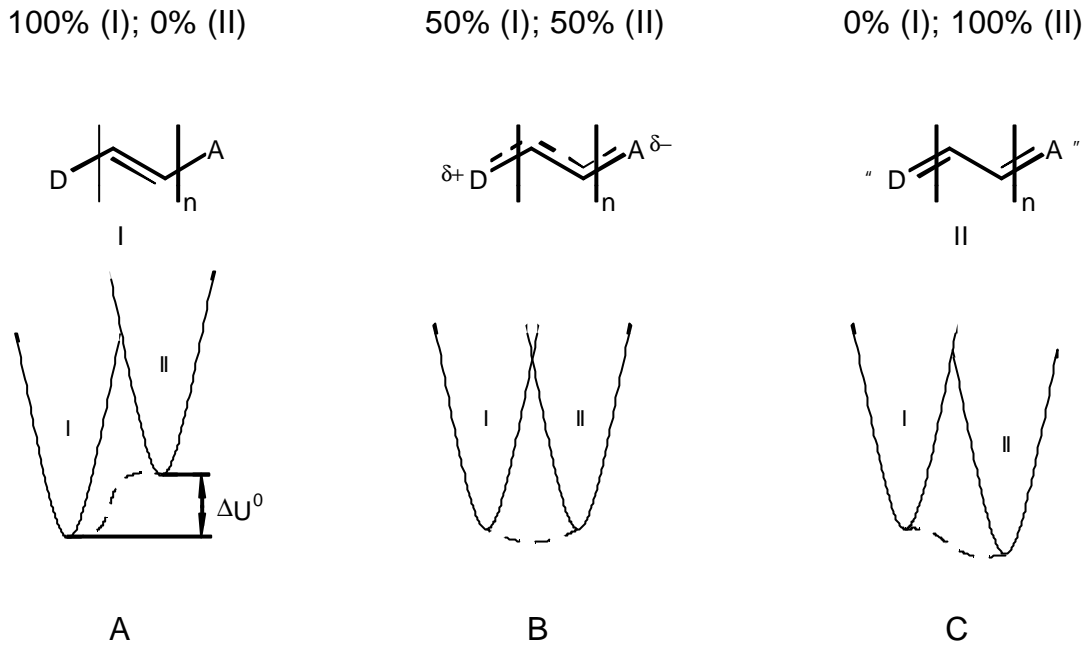


Abbildung 36

Steigen Donator- und/oder Akzeptorstärke weiter, kommt es zu einer Ladungstrennung im Molekül und somit zur polyenartigen Form II (Abb. 36C). Bei Fall B (Bindungslängenkonstanz) ist die Bindungslängenalternanz (BLA) gleich null. Im Fall A und C ist sie hingegen maximal. Die typische Abhängigkeit des NLO-Parameter \mathbf{b} von der Bindungslängenalternanz ist in Abbildung 37 dargestellt.

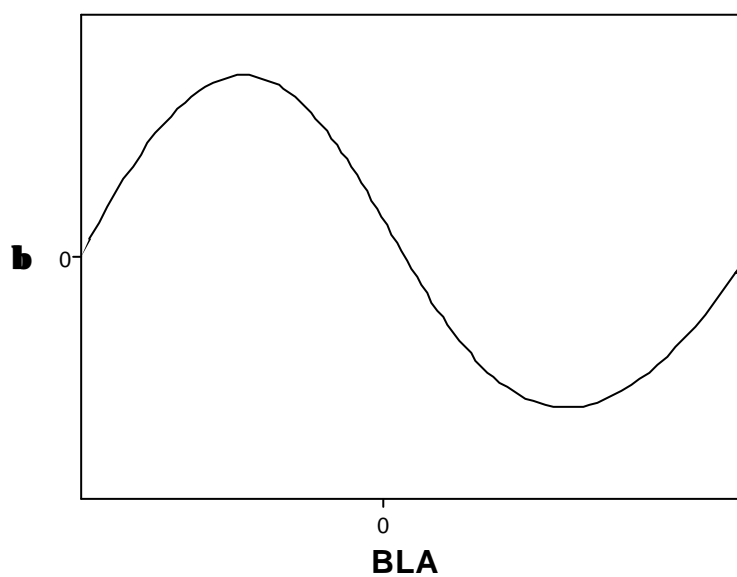


Abbildung 37

Man kann erkennen, daß der Koeffizient \mathbf{b} bei bestimmten BLA-Werten Maxima hat. Befindet man sich auf einer solchen und verstärkt nun beispielsweise die Akzeptorstärke weiter, so wird sich auch die BLA verändern; die Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls wird zwangsläufig kleiner.

Bei den untersuchten 1,3,2-Dioxaborinen befindet sich Verbindung **40dD** vermutlich auf einem solchen Maximum. Daher bewirkt eine steigende Elektronenaffinität der 1,3,2-Dioxaboringruppierung keine steigende NLO-Aktivität.

4. Massenspektroskopische Untersuchungen

Von den 2,2'-(Dicarbonsäure)-4,6-diphenyl-1,3,2-dioxaborinen wurden Massenspektren angefertigt. Zum einen war hier die Fragmentierung der Dioxaborine in Abhängigkeit der Coliganden von Interesse, zum anderen sollte sich klären lassen, ob die 2,2'-(Dicarbonsäure)-4,6-diphenyl-1,3,2-dioxaborine als Monomere **36x¹** oder als Dimere **36x²** vorliegen. Anhand des Molpeaks sollte sich die Frage eindeutig beantworten lassen.

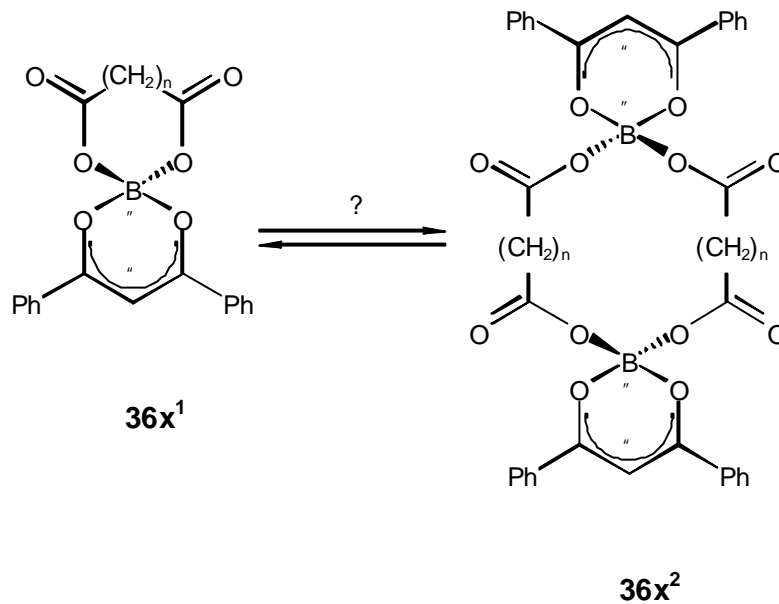


Abbildung 38

Es zeigte sich jedoch, daß nicht, wie bei den Difluoro-, Diacetato- und Diphenyl-Borchelaten, der Molpeak das massereichste Signal ist, sondern, wie bei den Oxalatokomplexen, der $M^+-(CO_2)$ Peak (Molekülion minus CO_2), so daß keine Aussagen zur Molmasse der Substanzen gemacht werden konnten.

In früheren Arbeiten wurde festgestellt, daß aus dem Molekülion der untersuchten Borchelate stets ein Coligand oder ein Teil des Coligands vom Boratom abgespalten wird, so daß ein dreibindiges Boratom entsteht [15; 76] (Abb. 39). Das entstehende Fragmention bildet in der Regel den Basispeak im Massenspektrum. Von diesem Ion mit dreibändigem Bor gehen praktisch alle weiteren Zerfälle aus [15].

Die von BALABAN postulierten Dioxaboriniumsalze **10** haben eine aromatische Struktur [13c]. Es zeigte sich jedoch, daß aufgrund der hohen Tendenz des Bors zur vierfachen Koordination das Gegenion in Lösung an das Bor koordiniert. Auch die

nichtchelatisierte Verbindung des Typs **48** wurde in Lösung nicht beobachtet [14; 16c].

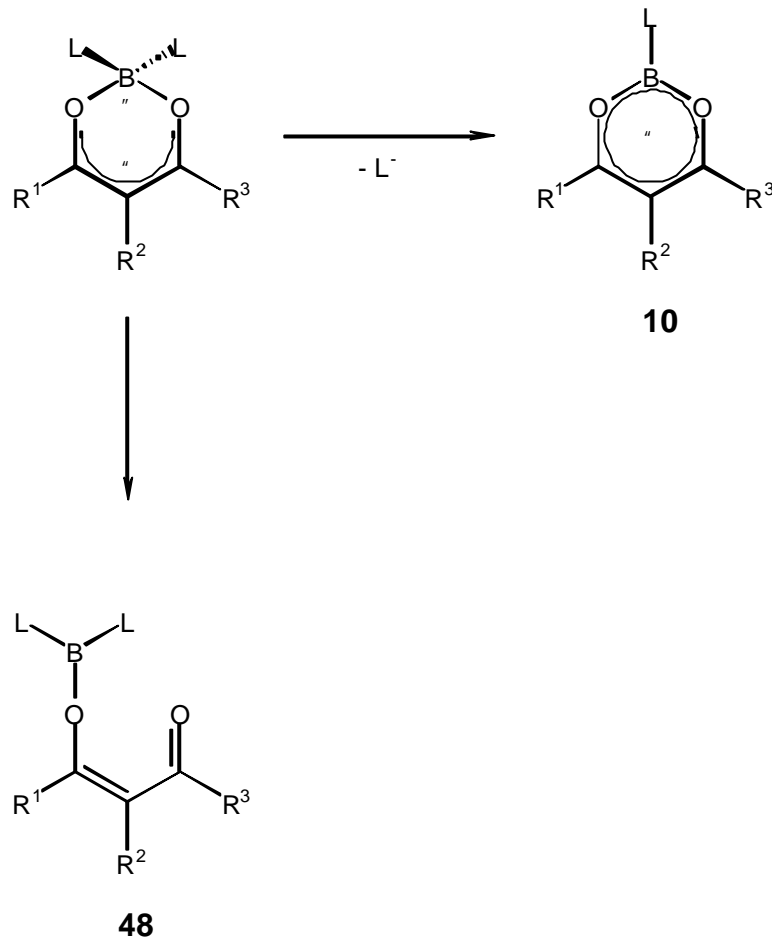


Abbildung 39

In der Gasphase unter solvensfreien Bedingungen wurden die Dioxaboriniumkationen **10** bei der massenspektroskopischen Untersuchung jedoch nachgewiesen [15; 76; 77]. Bei den meisten untersuchten Verbindungen bildet das (M^+L)-Signal (Verbindung **10**) den Basispeak im Massenspektrum.

Wie sich zeigte, hängt die Tendenz zur Bildung des dreibindigen Boratoms stark von der Natur des Coliganden L ab. So wurden bei Verbindungen, die Phenyl-, Acetat- oder Oxalatcoliganden enthalten, eine bevorzugte Bildung der aromatischen Dioxaboriniumionen **10** beobachtet. Bei den 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborinen ist die Bildung der Aromaten nur in untergeordnetem Maße beobachtet worden.

Die Massenspektren der 2,2'-(Dicarbonsäure)-4,6-diphenyl-1,3,2-dioxaborine wurden hinsichtlich ihres Fragmentierungsmusters ausgewertet. In Tabelle 9 sind die Intensitäten der Fragmentpeaks aufgeführt, die in den Massenspektren auftauchten.

Tabelle 9: Relative Intensitäten ausgewählter Fragmentpeaks in den Massenspektren der 2,2'-(Dicarbonsäure)-4,6-diphenyl-1,3,2-dioxaborine **36x**

<i>Nr.</i>	<i>Coligand</i>	M^+-CO_2	M^+ (CO_2+CO)	M^+ ($2L-O$)	M^+ ($B+2L$)	R^++CO	R^+	<i>Weitere</i>
36c	Oxalat	4	100		1	3	3	
36k	Malonat	67	100	25	1	9	8	
36l	Succinat	71	20	100	17	50	33	65 ^{a)}
36n	Glutarat	3	48	20	100	68	48	15 ^{b)} ;45 ^{c)}
36o	Adipat	11	10	48	100	50	23	38 ^{d)} ;23 ^{e)}

a) $M-(CO_2+CO+CH_4)$

d) $M-(H_2O)$

b) $M-(CO_2+H_2O)$

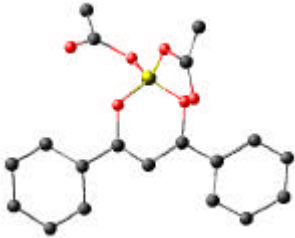
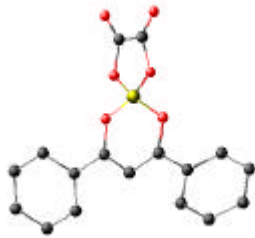
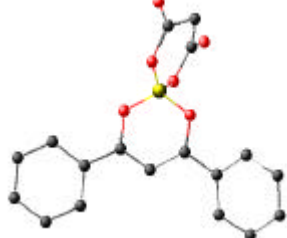
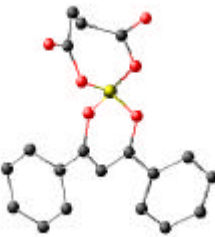
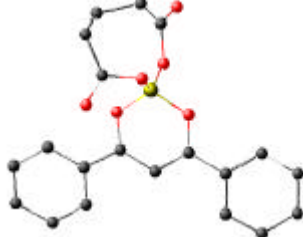
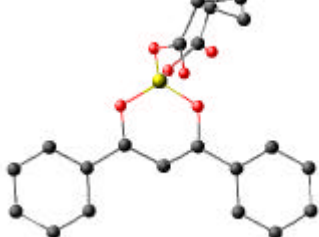
e) $M-(CO_2+H_2O)$

c) $M-(CO_2+CO+C_2H_4)$

Wie aus den Fragmentierungsmustern der Massenspektren erkennbar ist, wird im Falle der Dicarbonsäurecoliganden im ersten Schritt der Fragmentierung CO_2 abgespalten. Dies entspricht den Ergebnissen, die bei früheren Untersuchungen an Oxalatokomplexen ermittelt wurden [76a]. Das auftretende Fragment M^+-CO_2 besitzt ein dreibindiges Boratom. Es ist bis auf einen Fall das massereichste auftretende Bruchstück. Bei Verbindung **36o** ist das massereichste Fragment M^+-H_2O . In jedem Fall wird jedoch die Chelatfunktion der Dicarbonsäure aufgehoben. Die Abspaltung von Kohlendioxid ist bei Verbindung **36k** und **36l** besonders hoch, was ein Hinweis auf einen instabileren Coliganden sein könnte.

Um weitere Hinweise zu erhalten wurden die Winkel der O-B-O-Bindung im Coligandenteil der Dioxaborine **36x** berechnet. Nach AM1-Rechnungen liegen die O-B-O Winkel der Verbindungen **36k** und **36l** bei 121° bzw. 127°. Im Oxalatokomplex **36c** beträgt der Winkel hingegen nur 109°. Bei dem offenen Diacetatokomplex **36b** ist der Winkel mit 110° nur unwesentlich größer. Da hier keine sterischen Hinderungen vorliegen, kann man davon ausgehen, daß der Winkel im Diacetatokomplex und im Oxalatokomplex nahezu ideal (109,5°) ist und daher eine größere Stabilität mit sich bringt.

Tabelle 10: Winkel der O-B-O-Bindung im Coligandenteil aus AM1-Berechnungen

36b	36c	36k
		
110°	109°	121°
36l	36n	36o
		
127°	121°	116°

Dagegen weiten Malonsäure **k** und die Bernsteinsäure **l** als Coligand den O-B-O Winkel stark auf. Bei der Glutarsäure **n** und der Adipinsäure **o** kommt es hingegen zu einer Verdrillung des Ringsystems, wodurch die Ringspannung abgebaut wird und daher im Fall der Adipinsäure lediglich ein Winkel von 116° beobachtet wird. Die Größe des O-B-O Winkels im Coligandenteil hat also einen Einfluß auf die Fragmentierung der Dioxaborine.

Die gebildeten Primärfragmente **10** des Typs M^+-CO_2 zerfallen offensichtlich unter CO-Abspaltung rasch zu den hydroxysubstituierten Ionen des gleichen Strukturtyps weiter. Auffällig ist, daß die $M^+-(CO_2+CO)$ -Fragmente mit steigender Kettenlänge der Dicarbonsäure seltener werden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die CO-Abspaltung langsamer abläuft.

Die Häufigkeit des Ions $M^+-(B+2L)$ steigt mit der Kettenlänge des Coliganden stark an. Hier könnte ein direkter Zerfall der Borkomplexe die Ursache sein, der mit steigender Kettenlänge begünstigt wird.

5. Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine

1,3,2-Dioxaborine sind in basisch wässrigen Medien größtenteils hydrolyseempfindlich. Durch die kinetische Untersuchung der Hydrolyse sind verschiedene Informationen zugänglich. Zum einen ist es möglich, Aussagen zum Zersetzungsmechanismus zu machen. Weiterhin sind Angaben über die Elektronenstruktur der 1,3,2-Dioxaborine möglich. Zwar lassen sich keine direkten und genauen Angaben zur Elektronenverteilung machen, jedoch sind Trends und Tendenzen erkennbar. Und nicht zuletzt ist die Hydrolysestabilität ein wichtiges Kriterium für eine eventuelle Anwendung der betreffenden Verbindung.

Durch UV-VIS-spektroskopische Verfolgung der Hydrolyse der Dioxaborine wurde untersucht, welchen Einfluß die verschiedenen Coliganden und die unterschiedlichen Donatoren auf die Hydrolysegeschwindigkeit haben.

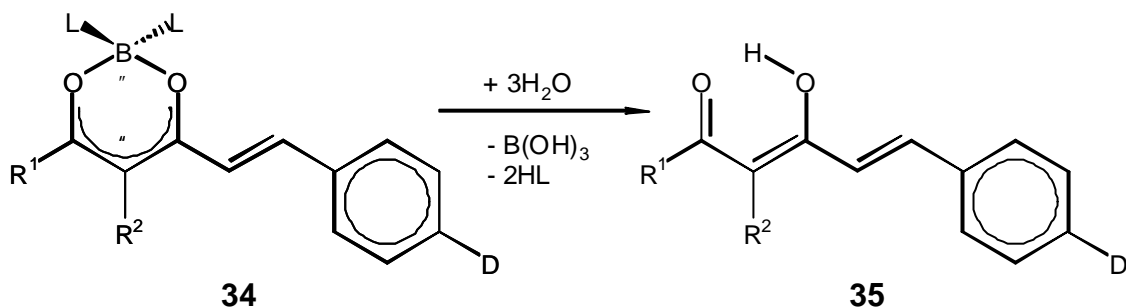


Abbildung 40: Hydrolyse von 1,3,2-Dioxaborinen

Produkt **35** und Edukt **34** der Reaktion in Abbildung 40 haben deutlich unterschiedliche Maxima im Absorptionsspektrum. Dadurch wird es möglich, die Abnahme der Extinktion des Edukts als konzentrationsanaloge Größe in periodischen Abständen zu verfolgen (Abb. 41). Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion wurde mit Triethylamin als Base in Dimethylformamid/Wasser bestimmt. Da die Base in großem Überschuß zugesetzt wurde, konnte die Auswertung der Reaktionsdaten nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung erfolgen [77]. Dazu wurde die logarithmierte Extinktion des Absorptionsmaximums gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 42). Aus dem Anstieg der Geraden konnte so die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse ermittelt werden.

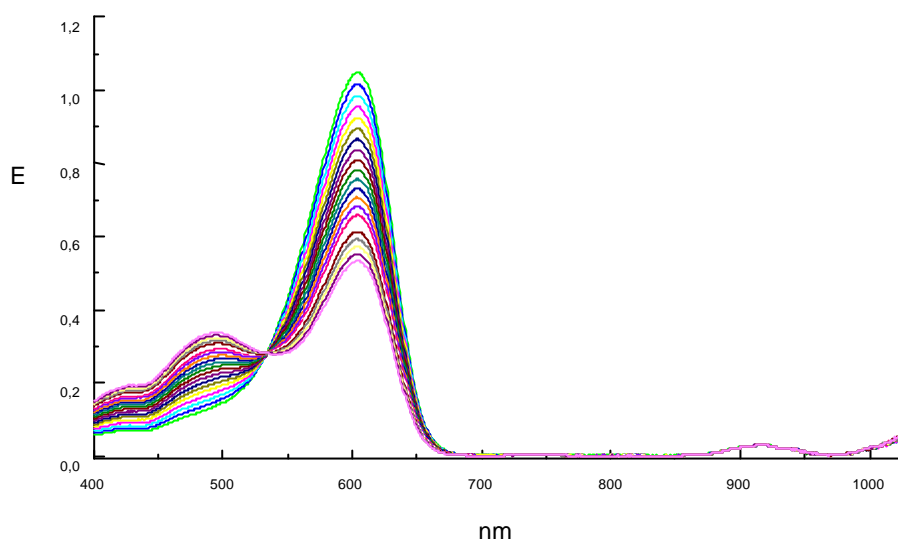


Abbildung 41: cyclisches Absorptions-Zeit-Spektrum der Hydrolyse von Verbindung **40dD**

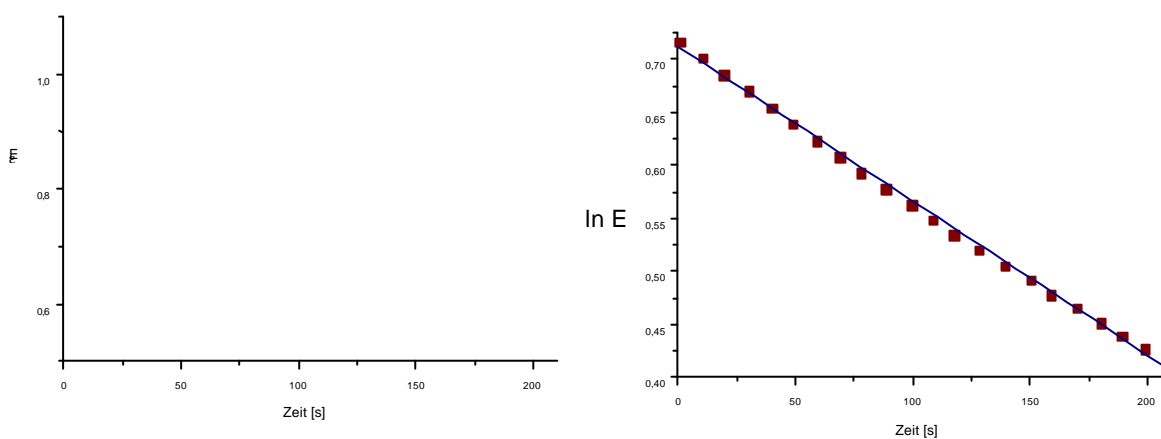
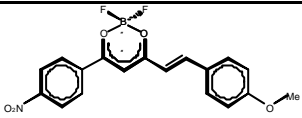
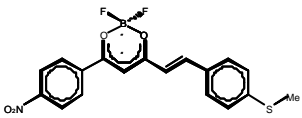
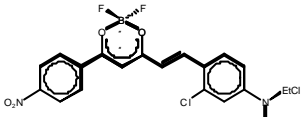
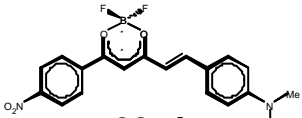
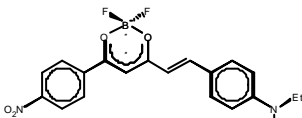
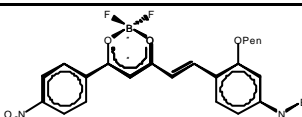


Abbildung 42: Linearisierung der Extinktionswerte von **40dD**

5.1 Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine mit unterschiedlichen Donatoren

Als Hydrolysemechanismus wurde ein nucleophiler Angriff der Base am Boratom angenommen (Abbildung 44). Um zu bestimmen, welchen Einfluß die Elektronendichte am Boratom auf die Hydrolysegeschwindigkeit der Dioxaborine hat, wurden 1,3,2-Dioxaborinfarbstoffen mit unterschiedlichen Donatoren untersucht.

Tabelle 11: Elektronendichte am Boratom bei verschiedenen starken Donatoren am
Beispiel der Verbindungsklasse **38aX**

	AM1 ELEKTRON DICHTE	¹¹ B- VERSCHIEBUN G [PPM]	¹ H ⁵ ^a VERSCHIEBUN G [PPM]	¹⁹ F- VERSCHIEBUN G [PPM]	ABSORPTIONS- WELLENZAHL ν [CM ⁻¹]
 38aO	2,629	2,06	7,06	-138,80	21881
 38aP	2,628	2,07	7,08	-138,69	20920
 38aL	2,630	1,99	6,87	-140,18	19157
 38aA	2,631	2,00	6,91	-140,32	17761
 38aB	2,632	1,99	6,87	-140,49	17271
 38aJ	2,632	1,96	6,73	-141,07	17331

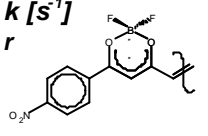
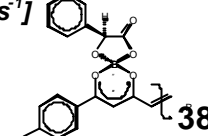
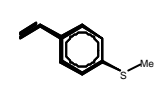
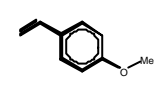
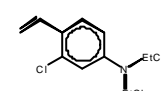
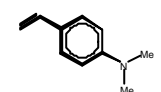
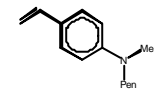
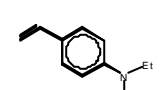
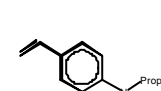
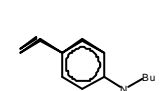
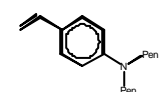
a - siehe Abb. 21

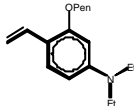
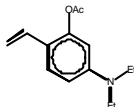
Wie aus Tabelle 11 ersichtlich ist, erhöhen die Stärke der Donorfragmente (Absorptionswellenzahl) die Elektronendichte im Dioxaborinring (¹H⁵-Werte). Damit steigt die Elektronendichte am Boratom. Die chemische Verschiebung der ¹¹B-Messung korreliert nicht in jedem Fall mit den berechneten Elektronendichten. Da der Trend bei den ¹⁹F-Messungen jedoch mit den AM1-Elektronendichten übereinstimmt, ist anzunehmen, daß aufgrund der großen Halbwertbreite der ¹¹B-Signale (15 bis 20 Hz) diese Messung mit Fehlern behaftet ist.

Bei höheren Elektronendichten am Boratom sollte die Hydrolyse langsamer verlaufen. Diese Annahme stimmt mit den Ergebnissen der kinetischen Messungen überein

(Tabelle 12). Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit steigender Donatorstärke, also steigender Elektronendichte am Boratom ab.

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstante k und Korrelationskoeffizient r der Hydrolyse bei unterschiedlichen Donatoren

	k [s^{-1}] r	k [s^{-1}] r
	 38aX	 38gX
P 	$36.8 \cdot 10^{-5}$ 0.99	— ^a
O 	$33.3 \cdot 10^{-5}$ 0.99	—
L 	$13.05 \cdot 10^{-5}$ 0.99	—
A 	$1.07 \cdot 10^{-5}$ 0.98	$63 \cdot 10^{-5}$ 0.99
G 	$0.965 \cdot 10^{-5}$ 0.99	$37.5 \cdot 10^{-5}$ 0.99
B 	$0.755 \cdot 10^{-5}$ 0.99	—
C 	$0.6475 \cdot 10^{-5}$ 0.98	—
D 	$0.665 \cdot 10^{-5}$ 0.97	$24 \cdot 10^{-5}$ 0.99
E 	$0.312 \cdot 10^{-5}$ 0.64	$29.5 \cdot 10^{-5}$ 0.99

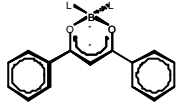
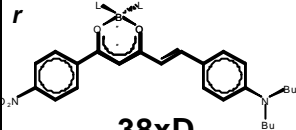
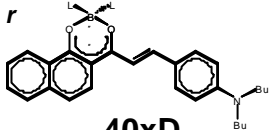
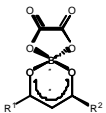
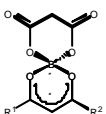
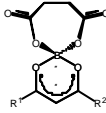
J		-	$10.25 \cdot 10^{-5}$ 0.97
H		$(820.0 \cdot 10^{-5})$ 0.98	$5.4 \cdot 10^{-5}$ 0.99

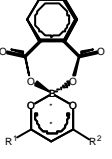
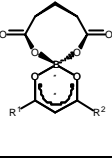
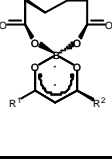
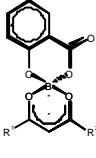
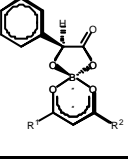
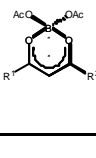
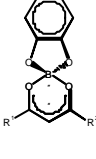
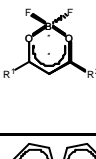
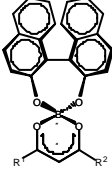
a) Verbindungen nicht synthetisiert

5.2 Kinetische Untersuchungen zur Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine mit unterschiedlichen Coliganden

Um festzustellen, welchen Einfluß die Coliganden auf die Hydrolysegeschwindigkeit der 1,3,2-Dioxaborine haben, wurden zahlreiche Verbindungen mit unterschiedlichen Coliganden untersucht. In Tabelle 13 sind die Meßergebnisse angegeben.

Tabelle 13: Geschwindigkeitskonstanten k und Korrelationskoeffizient r der Hydrolyse bei unterschiedlichen Coliganden

	$k [s^{-1}]$ r  36x	$k [s^{-1}]$ r  38xD	$k [s^{-1}]$ r  40xD
c 	$>1000 \cdot 10^{-5}$ 0.99	$83.1 \cdot 10^{-5}$ 0.98	$>1654 \cdot 10^{-5}$ 0.99
k 	$96 \cdot 10^{-5}$ 0,99	- ^a	-
l 	$57,3 \cdot 10^{-5}$ 0,99	-	-

m		$10,6 \cdot 10^{-5}$ 0,99	-	-
n		$4,5 \cdot 10^{-5}$ 0,99	-	-
o		$2,5 \cdot 10^{-5}$ 0,94	-	-
d		$8,4 \cdot 10^{-5}$ 0,99	-	$253,5 \cdot 10^{-5}$ 0,99
g h		$6,6 \cdot 10^{-5}$ 0,99	$24 \cdot 10^{-5}$ 0,99	$152 \cdot 10^{-5}$ 0,96
b		$4,2 \cdot 10^{-5}$ 0,98	-	$88,5 \cdot 10^{-5}$ 0,99
e		$3,1 \cdot 10^{-5}$ 0,99	$11,84 \cdot 10^{-5}$ 0,99	$58,8 \cdot 10^{-5}$ 0,97
a		$0,82 \cdot 10^{-5}$ 0,99	$0,665 \cdot 10^{-5}$ 0,97	$26,7 \cdot 10^{-5}$ 0,99
i		-	$0,568 \cdot 10^{-5}$ 0,96	$20,9 \cdot 10^{-5}$ 0,99

a) Verbindungen nicht synthetisiert

Eine Systematik in der Reihenfolge ist auf den ersten Blick nicht zu erkennen. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse folgt nicht der Elektronendichte am Boratom (Abb. 43).

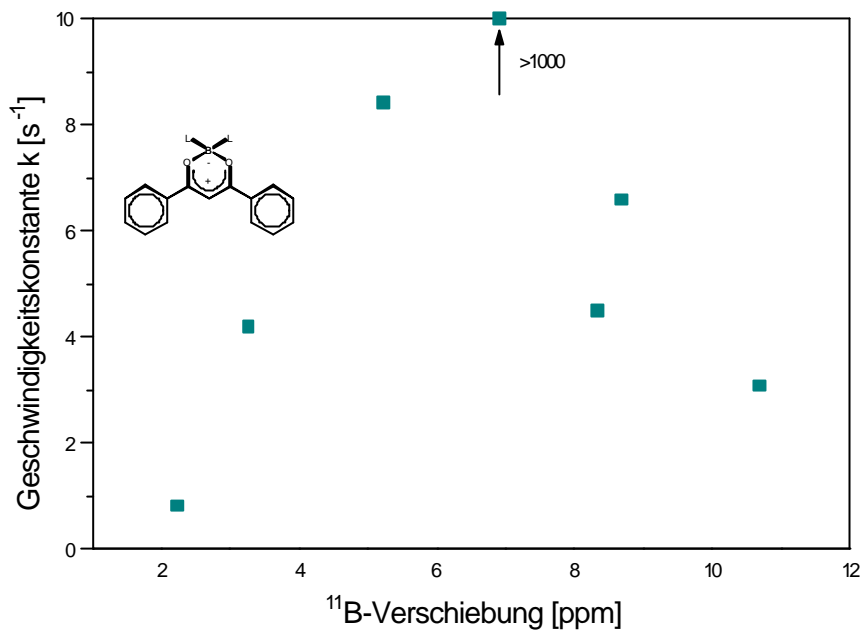
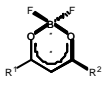
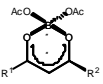
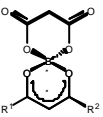
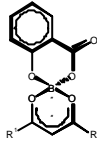
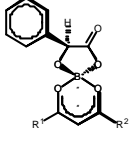
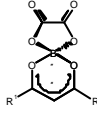
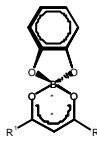


Abbildung 43: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von der ^{11}B -Verschiebung für die Verbindungsgruppe **36x**

Die Elektronendichte am Boratom steigt vom Fluor zum Brenzkatechin hin an (Tabelle 14), daher wäre eine andere Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten.

Tabelle 14: Elektronendichten am Boratom bei unterschiedlichen Coliganden

	AM1 ELEKTRON DICHTE	^{11}B - VERSCHIEBUNG [ppm]	$^1\text{H}^5$ VERSCHIEBUNG [ppm]
a 	2,62	2,23	7,52
b 	2,70	3,26	7,56
k 	2,71	4,95	7,63

d		2,73	5,22	7,61
g		2,77	8,68	7,61
c		2,78	6,91	7,72
e		2,78	10,68	7,61

R= Phenyl

Betrachtet man jedoch den sterischen Anspruch der einzelnen Coliganden, so ist deutlich zu erkennen, daß die Reaktion sterischen Hinderungen unterworfen ist. Wenn durch voluminöse Substituenten die Annäherung der Reaktionspartner erschwert wird, ist eine höhere Aktivierungsenergie erforderlich, um diesen Einfluß zu überwinden. Deshalb verläuft die Reaktion bei sterisch anspruchsvollen Coliganden langsamer. In der Tabelle 15 sind die Moleküle mit unterschiedlichen Coliganden mit ihren VAN DER WAALS-Radien dargestellt.

Beim Oxalatokomplex **c**, der eine hohe Elektronendichte am Boratom aufweist, ist ersichtlich, daß ein Angriff der Base von allen Seiten möglich ist. Beim Diacetatokomplex **b** ist der sterische Anspruch größer, daher ist die Geschwindigkeitskonstante geringer als beim Oxalatokomplex **c**, obwohl die Elektronendichte am Bor geringer ist und somit ein nucleophiler Angriff der Base schneller erfolgen müßte.

Am langsamsten verläuft die Hydrolyse bei den Binaphtholatokomplexen **i**, da der Binaphtholcoligand **i** zweifellos den größten Platzbedarf von allen verwendeten Coliganden hat.

Tabelle 15: Größe der Coliganden am Beispiel der Verbindungsklasse **36x**



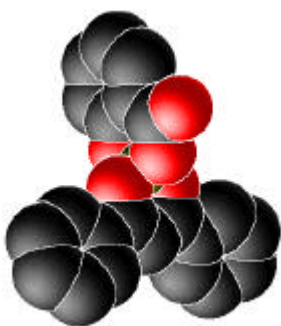
36a(Difluoro)



36b(Diacetato)



36c(Oxalato)



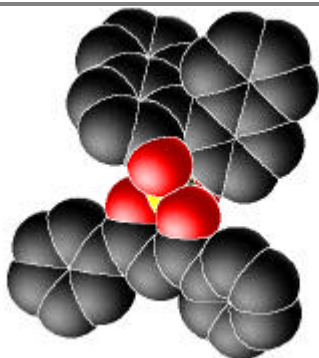
36d(Salizylato)



36e(Brenzkatechinato)



36g(Mandelato)



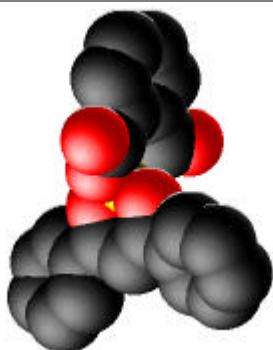
36i(Binaphtolato)



36k(Malonato)



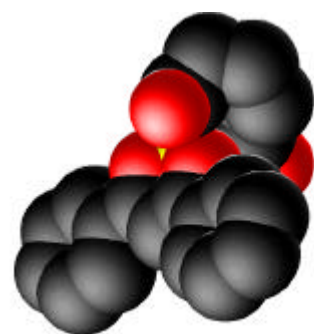
36l(Glutarato)



36m(Phthalato)



36n(Succinato)



36o(Adipato)

Sehr gut zu sehen ist der Effekt auch in der Reihe der Dicarbonsäurecoliganden. Obwohl die Winkel der O-B-O Chelatbindung, wie im Kapitel 4 gezeigt wurde, einen Einfluß auf die Stabilität haben, fallen diese bei der Hydrolysestabilität nicht ins Gewicht. Einzig der Platzbedarf des Coliganden ist bei der Zersetzung der Dioxaborine durch Basen ausschlaggebend. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also der Angriff der Base am Boratom (Abb. 44: k_1).

Eine Ausnahme stellt der Fluorokomplex **a** dar. Da die Elektronendichte am Boratom am geringsten ist, müßte eine viel schnellere Reaktion resultieren, zumal auch der Platzbedarf der Fluoratome vergleichsweise gering ausfällt.

Die Bor-Sauerstoff-Bindung der Verbindung **11** ist im Falle des Fluorocoliganden jedoch viel polarer als bei Dioxycoliganden (Abb. 44), bedingt durch den stärkeren -I Effekt des Fluor.

Die Bindungsenergie einer polaren Bindung ergibt sich aus [78]:

$$E_{A-B} = 0.5 [E_{A-A} + E_{B-B}] + D_{AB}$$

Gleichung g

$$D_{AB} \gg C_A - C_B$$

D_{AB} Maß für die Elektronegativitätsdifferenz der Elemente **A** und **B**

E_{A-B} Bindungsenergie der polaren Bindung $A^{d+} - B^{d-}$

E_{A-A} Bindungsenergie der kovalenten Bindung **A - A**

E_{B-B} Bindungsenergie der kovalenten Bindung **B - B**

Durch den Betrag D_{AB} wird die Bindung **A - B** zusätzlich stabilisiert. D_{AB} wird durch den -I Effekt des Fluors größer.

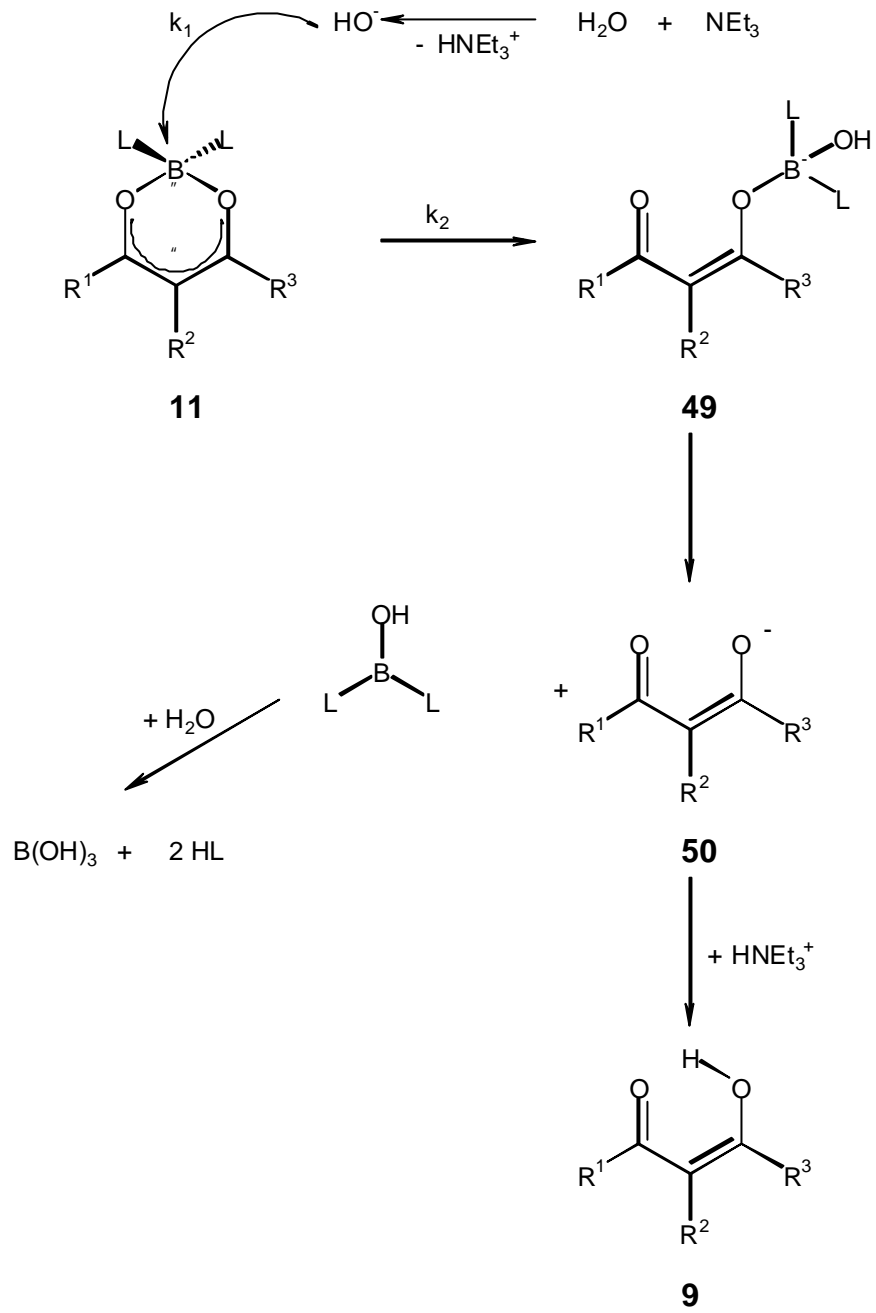


Abbildung 44: Mechanismus der Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine

6. Chirale 1,3,2-Dioxaborine

6.1 Das Boratom als chirales Zentrum

6.1.1 Allgemeine Voraussetzungen

Über die Chiralität als eine spezielle Eigenschaft des Boratoms, ist bisher nur wenig bekannt. Von MINKIN et al. wurde sie an Diarylboron-salicylidenaminato-chelaten untersucht [79].

Betrachtet man das Boratom in einer allgemeinen Verbindung **11^a**, so ist dieses aufgrund der tetraeder Anordnung der sp^3 -Hybridorbitale chiral (Abb. 45).

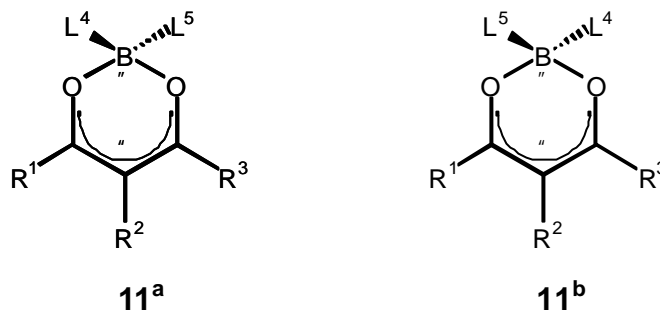


Abbildung 45: Das Boratom wird chiral, wenn $L^4 \neq L^5$ und $R^1 \neq R^3$

Die Verbindungen **11^a** und **11^b** bilden Enantiomere. Es ist unmöglich, durch eine beliebige Symmetrieoperation die Verbindung **11^a** mit der Verbindung **11^b** zur Deckung zu bringen.

Daß die Chiralität des Boratoms in Dioxaborinen bisher so wenig Beachtung fand, ist nicht verwunderlich, da die am häufigsten verwendeten Coliganden Fluor **a** und Acetat **b**, sowie die seltener verwendeten Brenzkatechinat **e** und Oxalat **c** ($L^4 = L^5$) kein chirales Boratom erzeugen. Auch muß das 1,3-Diketon unsymmetrisch sein, Acetylaceton sowie Dibenzoylmethan **36** ($R^1 = R^3$) erzeugen unabhängig vom verwendeten Coliganden immer ein achirales Boratom.

Da die Einführung zweier unterschiedlicher Coliganden L^4 ; L^5 in Dioxaborinsysteme nur mit erheblichem Aufwand möglich ist, ist es von Vorteil, asymmetrische Hydroxycarbonsäuren als Coliganden zu verwenden. Als Beispiel wird hier Salizylsäure **d** verwendet (Abb. 46).

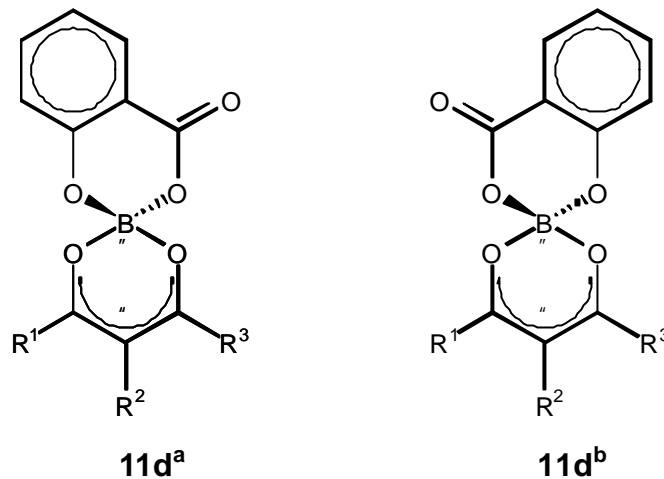


Abbildung 46: Das Boratom wird chiral wenn $R^1 \neq R^3$

Das so entstandene Spiroboratom ist chiral. Man erhält den Salizylatoborkomplex als Racemat. Eine Trennung der beiden Enantiomeren ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da sie nahezu gleiche physikalische Eigenschaften haben.

6.1.2 Enantiomerenreine 1,3,2-Dioxaborine

Eine Trennung wird dann ermöglicht, wenn man einen chiralen, enantiomerenreinen Coliganden verwendet. Erzeugt man 1,3,2-Dioxaborine unter Einsatz von Mandelsäure, entsteht ein Molekül mit zwei chiralen Zentren (Abb. 47). Da sich die Anzahl der möglichen Stereoisomeren aus

$$S = 2^n$$

Gleichung h

S Anzahl der Stereoisomere

n Anzahl der Chiralitätszentren

ergibt, erhält man vier Stereoisomere.

Da jedoch die Enantiomeren (**11h^a**; **11g^a** sowie **11h^b**; **11g^b** (Abb. 47)) gleiche physikalische Eigenschaften haben, ist eine Trennung noch nicht möglich. Erst wenn man enantiomerenreine Mandelsäure einsetzt, erhält man ein Diastereomerenpaar (**11h^a**; **11h^b** und **11g^a**; **11g^b**), welches sich durch Umkristallisation trennen läßt.

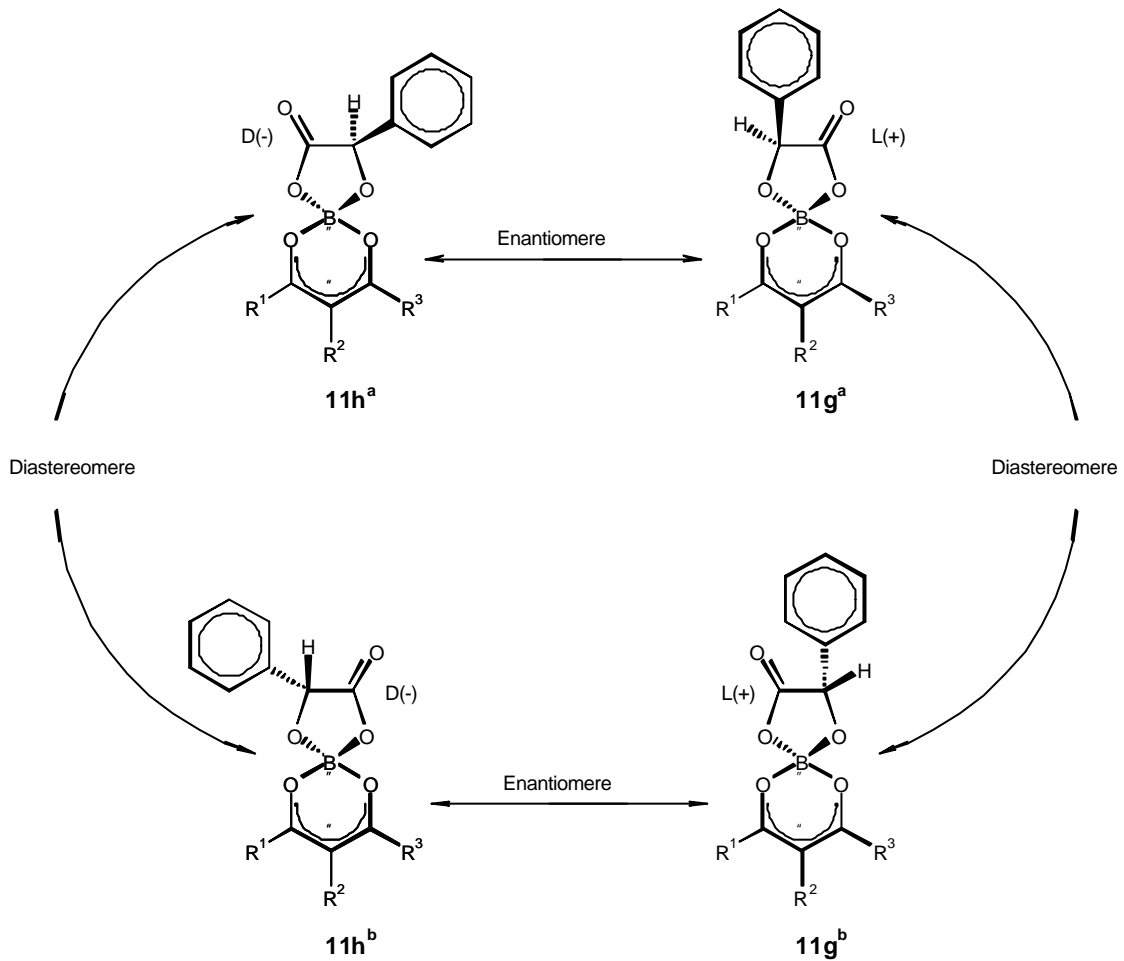


Abbildung 47

Die Enantiomerenreinheit der Verbindungen ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgbar. Durch mehrfaches Umkristallisieren reichert sich das schwerlöslichere Produkt in der Kristallmasse und das leichtlöslichere Produkt in der Lösung an.

Bei den in Abbildung 48 dargestellten Verbindungen **37g** und **40h** wurde eine Trennung der Diastereomere vorgenommen. Das S;R bzw. R;S-Produkt ist das schwerlöslichere und reichert sich somit in der Kristallmasse an. Die Aufklärung der Konfiguration war aus der Röntgenkristallstrukturanalyse von **40h** möglich.

An Verbindung **37g** wurde die Chiralität exemplarisch untersucht. In Tabelle 16 sind die ^1H -Signale der Wasserstoffatome I, II und III aufgeführt (Abb. 48). Da die Signale aufspalten, kann man über die Flächen eine Aussage zu den prozentualen Anteilen der

S;S und S;R Produkte treffen. Geht man davon aus, daß die aufgespaltenen Signale zusammen 100% ergeben, so ist das Verhältnis der Diastereomeren leicht bestimmbar.

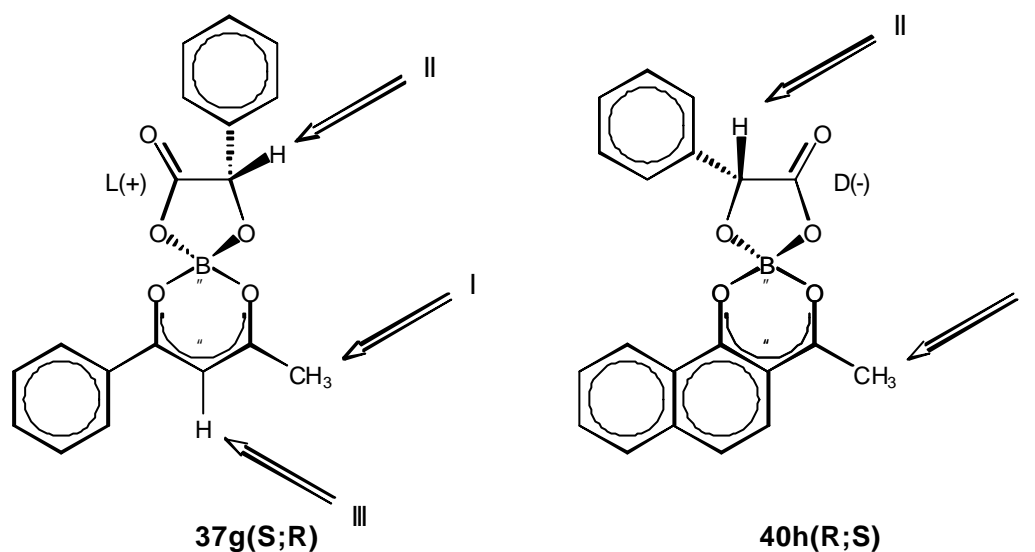


Abbildung 48

Tabelle 16: ^1H -Signale der Wasserstoffatome I, II und III (Abb. 48)

	I ^1H -Signale 2,571 ppm 2,565 ppm		II ^1H -Signal 5,579 ppm	III ^1H -Signale 6,993 ppm 6,987 ppm	
37g/0 <i>Ausgangs- Verbindung</i>	85%	15%	keine Aufspaltung Signal unsymmetrisch	87%	13%
37g/a <i>umkristallisiert</i>	100%	-	Signal symmetrisch	100%	-
37g/b <i>Rückstand von 37g/a</i>	82%	18%	Signal unsymmetrisch	85%	15%
37g/c <i>37g/a gekocht in CHCl_3</i>	85%	15%	Signal unsymmetrisch	82%	18%

Aus Tabelle 16 ist ersichtlich, daß die nach *Variante E* (Abschnitt 7) hergestellte Verbindung **37g/0** zu etwa 85% aus dem S;R-Produkt und zu etwa 15% aus dem S;S-Produkt besteht. Löst man diese in siedendem Acetonitril und fällt sie durch schnelles

abkühlen mit Wassereis aus, so erhält man eine Fraktion **37g/a**, die zu 100% aus dem S;R-Produkt besteht.

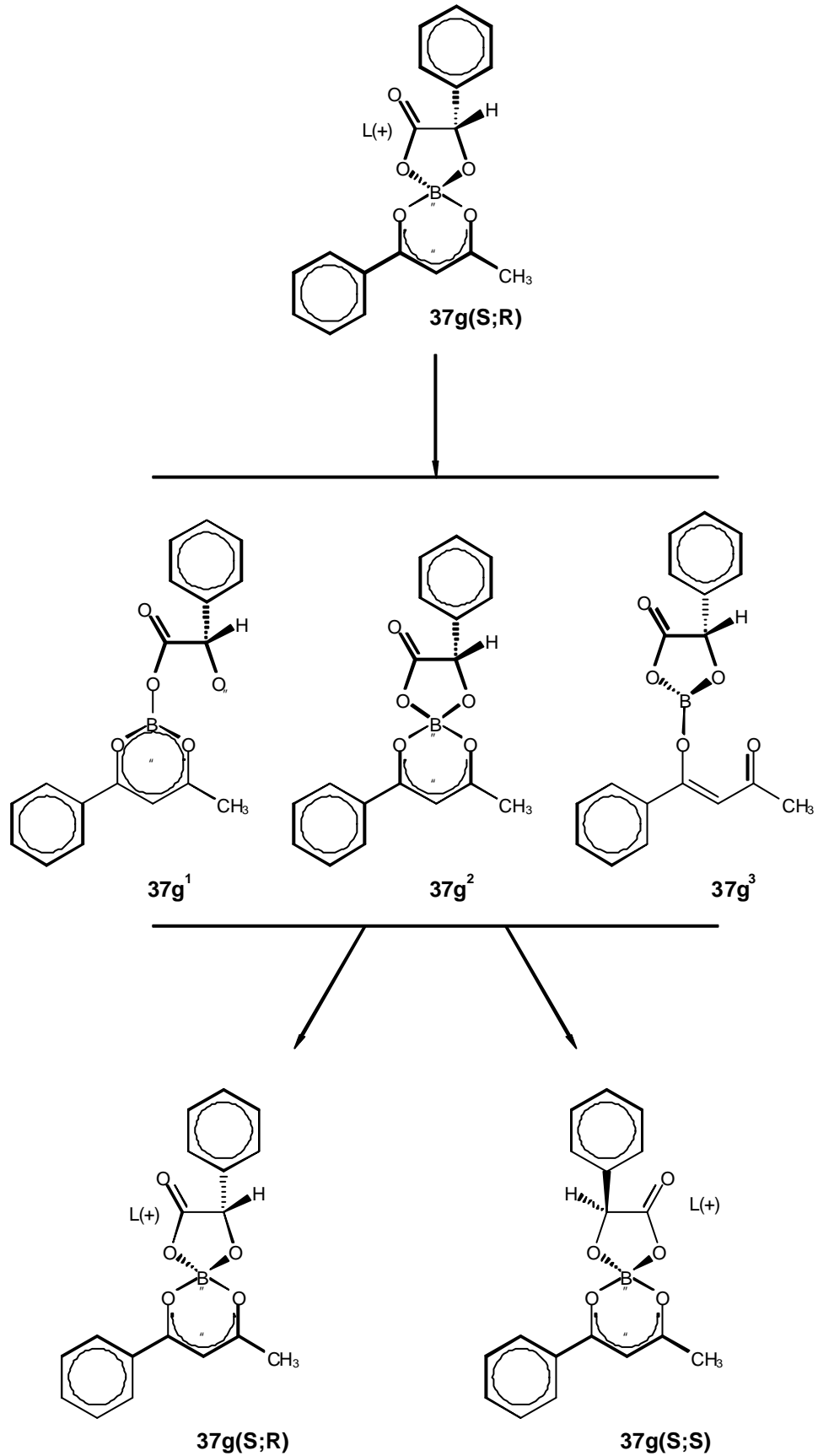


Abbildung 49

Diese Diastereomerentrennung kann auch dünnschichtchromatographisch verfolgt werden. Bei Fraktion **37g/0** sind deutlich zwei Substanzen auf der Platte zu erkennen, während nach der Umkristallisation bei Fraktion **37g/a** nur noch eine Substanz zu erkennen ist. Der Versuch, das S;S-Produkt aus dem Filtrat zu isolieren, gelang nicht. Es konnte lediglich ein Stoffgemisch **37g/b** mit der gleichen Diastereomerenzusammensetzung wie in **37g/0** erhalten werden. Normalerweise würde man erwarten, daß sich zumindestens das Verhältnis von S;R und S;S-Produkt zu einer höheren Konzentration des S;S-Produkts verschiebt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine mögliche Ursache dafür könnte ein Ringöffnungsmechanismus **37g³** [80], **37g¹** [13c] oder eine Planarisierung der sp³-Hybridorbitale des Boratoms **37g²** [79c] (Abb. 49) sein. Bei dem Ringöffnungsmechanismus wird eine Bor-Sauerstoff-Bindung gelöst, wodurch eine Racemisierung des Boratoms ermöglicht wird. Die Racemisierung ist aufgrund der planaren Anordnung der sp²-Hybridorbitale des Bors sowie der freien Drehbarkeit der Bor-Sauerstoff-Einfachbindung relativ leicht möglich.

Die in Abbildung 49 dargestellten Zwischenstufen **37g³** und **37g¹** würden beide zu einer Racemisierung des Boratoms führen. In verschiedenen Artikeln wird jedoch davon berichtet, daß das Auftreten der Zwischenstufe **37g¹** in Lösung sehr unwahrscheinlich ist [14; 75]. Der Versuch, die möglichen Zwischenstufen **37g³**; **37g¹** mit Natriumethanolat abzufangen, was zu einer Verschiebung der Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum führen würde, gelang nicht. Es konnte also nicht eindeutig bestimmt werden, ob oder welche Bindungen gelöst werden.

Ein weiterer möglicher Racemisierungsmechanismus, bei dem die Zwischenstufe **37g²** auftreten kann, geht davon aus, daß die Tetraederanordnung der Substituenten um das Boratom planarisiert [79c].

Um einen weiteren Hinweis für oder gegen einen Racemisierungssmechanismus zu erhalten, wurde die enantiomerenreine Fraktion **37g/a** (S;R-Produkt) in einem polaren Lösungsmittel gelöst und einige Minuten erhitzt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels konnte bei der entstandenen Kristallmasse **37g/c** ¹H-Spektroskopisch eine teilweise Racemisierung des Boratoms festgestellt werden (Tab. 16). Die Verhältnisse von S;R und S;S-Produkt entsprechen dem der Ausgangsfraktion **37g/0**, was auf eine Stereoselektivität hinweist. Die Bildung des S;R-Produkts scheint begünstigt zu sein und tritt daher häufiger auf.

Bei der Untersuchung der chiralen Dioxaborinfarbstoffe zeigte sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Aufspaltung oder Asymmetrie der Signale für die H-Atome II und III (Abb. 50), was ebenfalls auf eine Stereoselektivität hinweist.

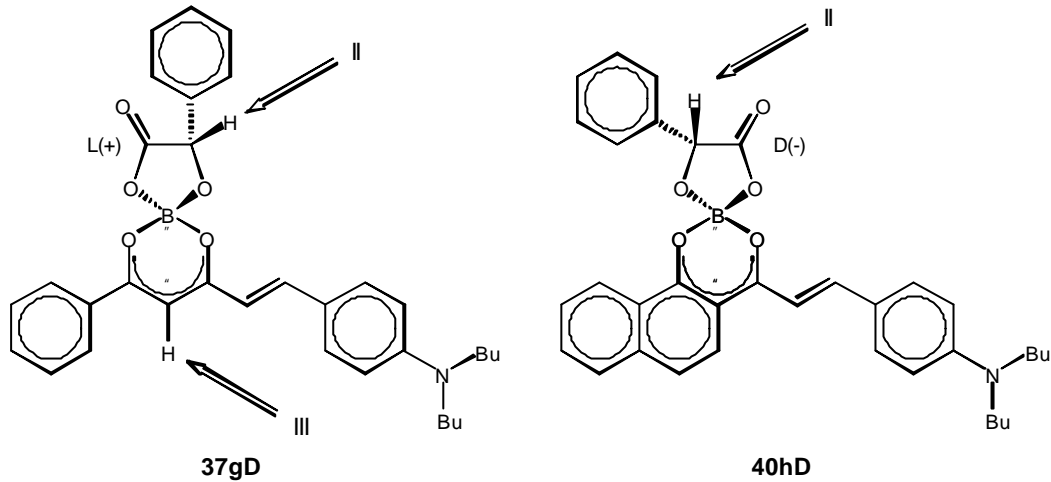


Abbildung 50

6.2 Das Donatorfragment als Träger der chiralen Information

Da die Kristallisationseigenschaften der chiralen Dioxidoxaborine nicht den Erwartungen entsprachen und es größtenteils nicht möglich war, Kristalle für die Kristallstrukturanalyse zu züchten, wurde versucht, verschiedene Aldehyde als Träger der chiralen Information einzusetzen. Auf diese Weise gelang es, hydrolysebeständige und gut kristallisierende chirale 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine herzustellen.

Die Darstellung der chiralen Aldehyde gelang durch den Einsatz chiraler, enantiomerenreiner Alkylhalogenide (Abb. 51).

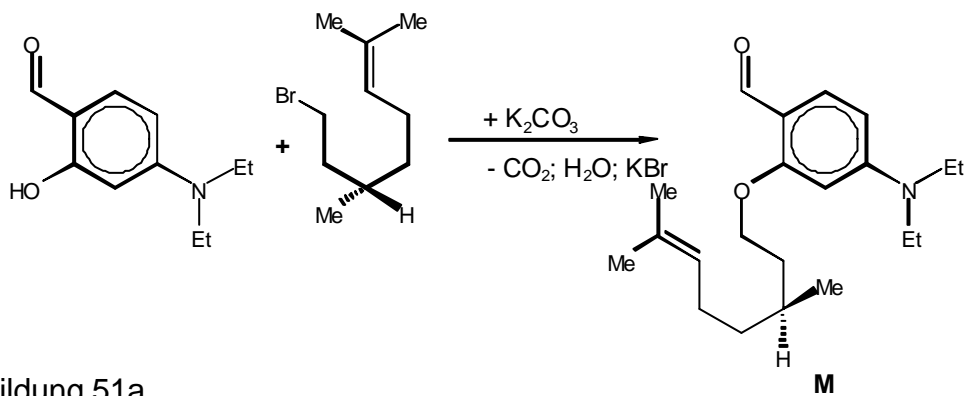


Abbildung 51a

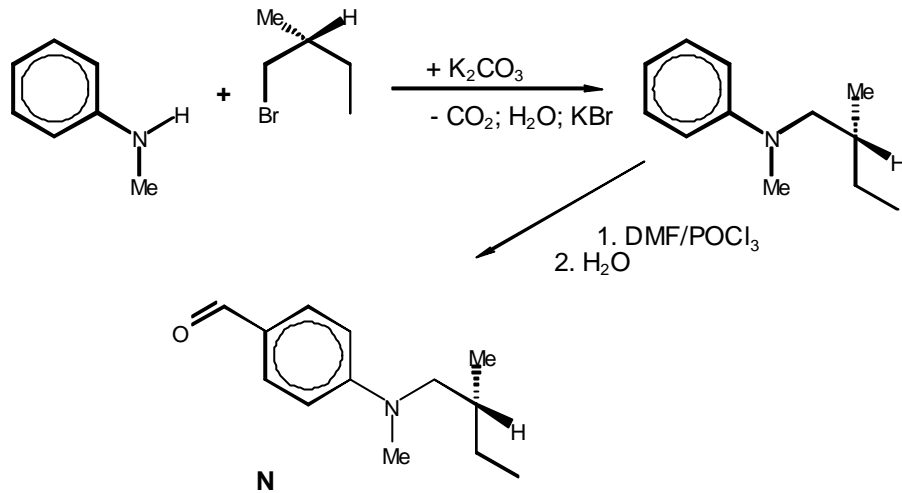


Abbildung 51b

Von den mit Aldehyd **M** hergestellten Farbstoffen kristallisierte die Verbindung **38aM** in größeren Kristallen.

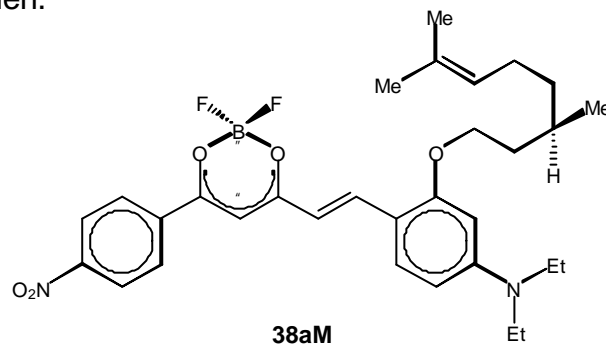


Abbildung 52

Die Farbstoffe **38aN** und **40aN** (Abb. 53) zeigen ebenfalls eine sehr gute Kristallisationstendenz. Von Verbindung **38aN** konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen werden in Abschnitt **6.4** diskutiert.

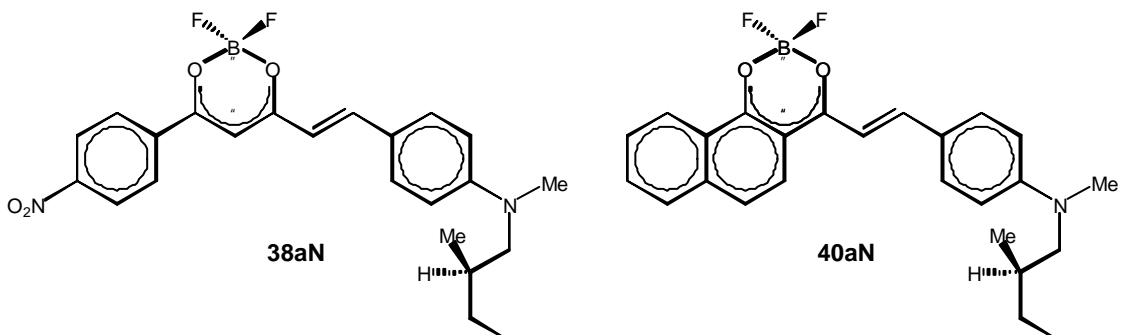


Abbildung 53

6.3 1,3-Diketone als chirale Informationsträger

Eine weitere Möglichkeit, Chiralität in das Dioxaborinsystem zu bringen besteht darin, daß man einen chiralen 1,3-Diketonliganden als Ausgangsverbindung verwendet. Hier bietet sich zum Beispiel Acetylcampher **45** sowie 1-Acetylnaphth-2-ol **42** an (Abb. 54).

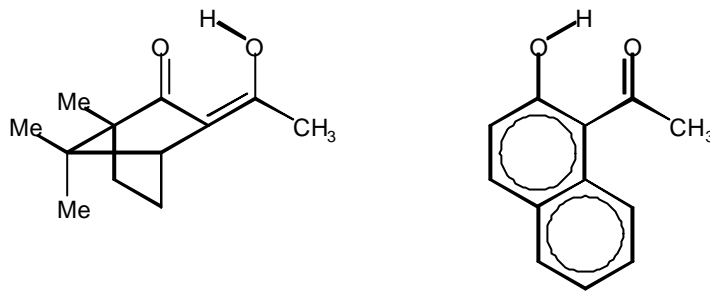


Abbildung 54

45**42**

Das Acetylnaphthol ist eine prochirale Verbindung, da sich die Chiralität erst bei der Kondensation zum Farbstoff **42aD** herausbildet (Abb. 55). Das Wasserstoffatom in 8-Position am Naphthylring sowie das Wasserstoffatom an der Doppelbindung beanspruchen die gleiche Stelle im Molekül, daher bildet sich eine chirale, helixartige Struktur.

Um das bei der Farbstoffkondensation entstandene Racemat trennen zu können, wurde mit dem enantiomerenreinen Aldehyd **N** kondensiert, um ein Diastereomerenpaar zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß Verbindung **42aN** nicht kristallisiert. Auch das 1,3-Diketon **42N** konnte lediglich als Öl isoliert werden.

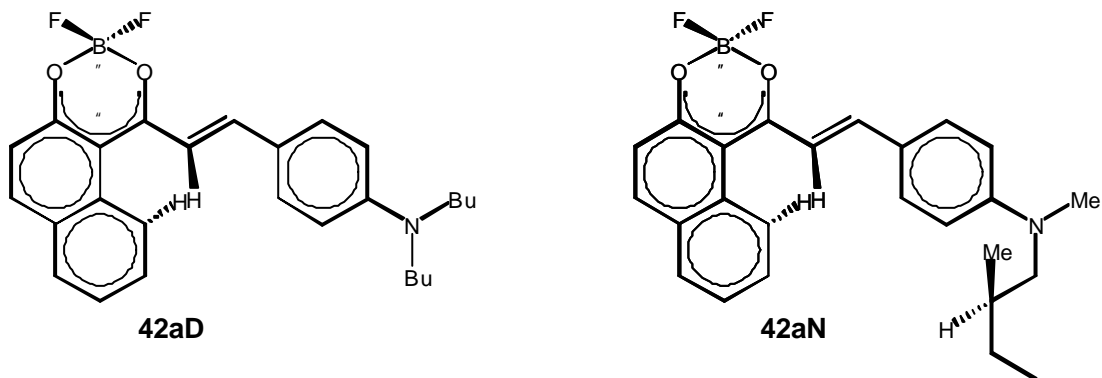


Abbildung 55

6.4 Kristallstruktur und chiraler Einfluß

Von einigen chiralen Verbindungen gelang es, Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu züchten. Dies geschah in allen Fällen nach der Konzentrationsgradientenmethode [69a]. Dabei wird eine konzentrierte Lösung der entsprechenden Verbindung in einem Gefäß mit einer variablen Öffnung aufbewahrt, durch das langsame Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich in der Lösung Kristalle. Die Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle läßt sich durch die variable Öffnung steuern.

Die Moleküle der Verbindung **40h** zeigen im Kristall eine typische Zick-Zack-Anordnung [62b] (Abb. 56). Die Dipolmomente der einzelnen Moleküle (Abb. 57) summieren sich durch Vektoraddition. Der Kristall hat also ein Dipolmoment. Natürlich sind die NLO-Eigenschaften der Verbindung **40h** sehr unbefriedigend, da es sich ja lediglich um das Akzeptorstrukturfragment des angestrebten Farbstoffes handelt. Prinzipiell zeigt diese Kristallstruktur jedoch, daß es möglich ist, mit chiralen Coliganden eine Ausrichtung der Dioxaborine im Kristall zu erreichen.

HARTMANN R32

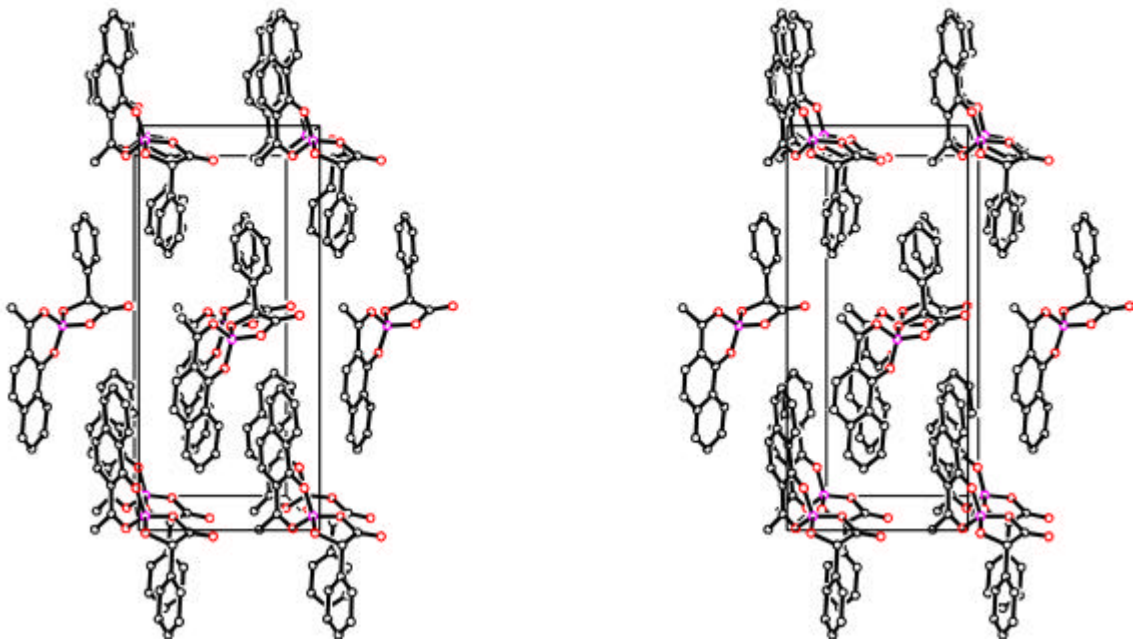


Abbildung 56: Stereodarstellung der Elementarzelle von Verbindung **40h**



Abbildung 57: Schematische Darstellung der Lage der Dipole im Molekül und in der Elementarzelle von Verbindung **40h**

Da die Verbindungen **40gD** und **40hD** nicht als kristallines Produkt erhalten werden konnten, sondern nur als amorpher Feststoff, war es nicht möglich, Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Die Verbindung **38gD** kristallisierte jedoch so gut, so daß hier eine Kristallstrukturaufklärung möglich war.

Die nichtchirale Verbindung **38aD** zeigt im Kristall eine für Dioxaborinfarbstoffe typische Anordnung der Moleküle (Abb. 58). Die Moleküle liegen derart, daß der Akzeptorteil des Farbstoffs über dem Donarteil des benachbarten Moleküls koordiniert ist. Der Kristall hat eine zentrosymmetrische Raumgruppe. Die Dipolmomente der Moleküle kompensieren sich vollständig.

PROF. HARTMANN R93

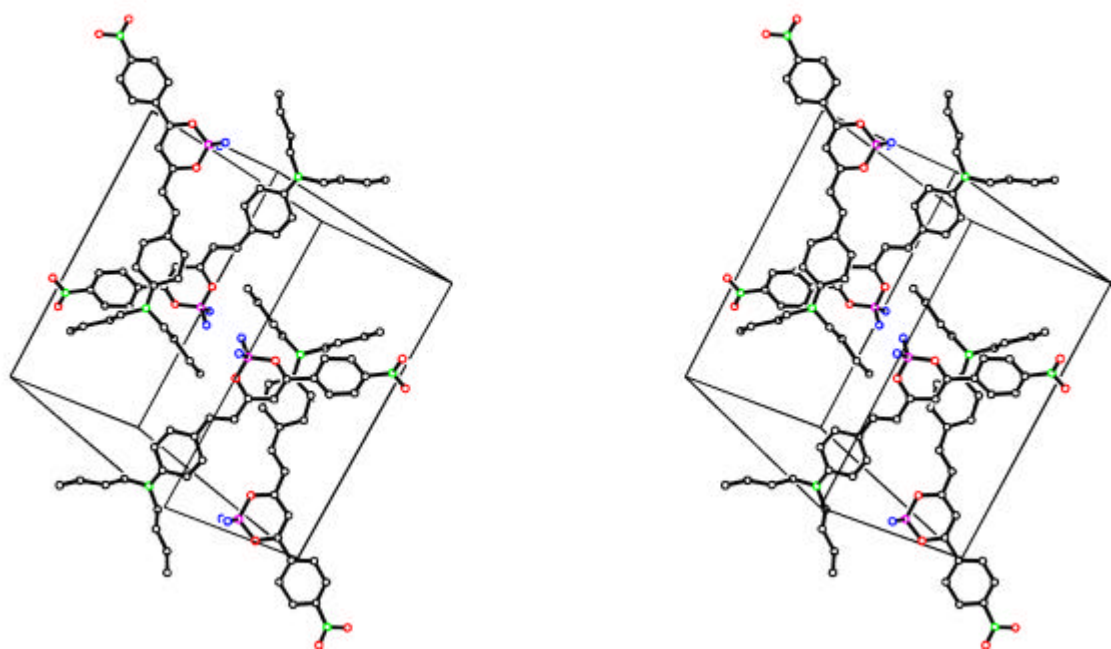


Abbildung 58: Stereodarstellung der Elementarzelle von Verbindung **38aD**

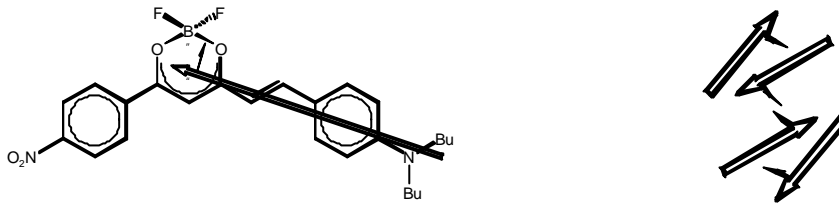


Abbildung 59: Schematische Darstellung der Lage der Dipole im Molekül und in der Elementarzelle von Verbindung **38aD**

PROF. HARTMANN R 95

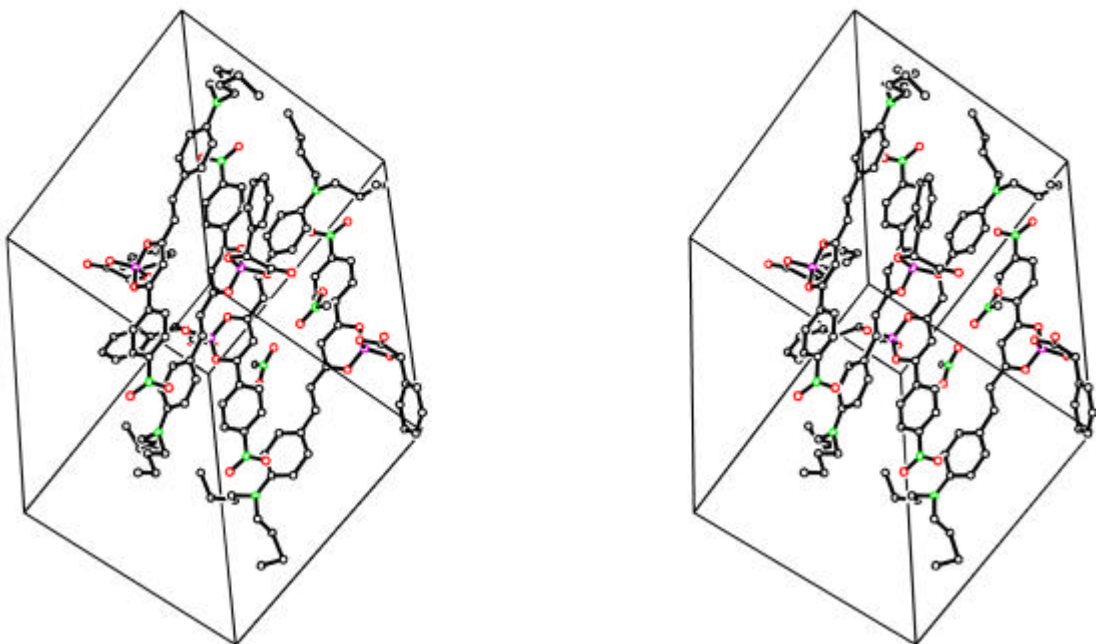


Abbildung 60: Stereodarstellung der Elementarzelle von Verbindung **38gD**

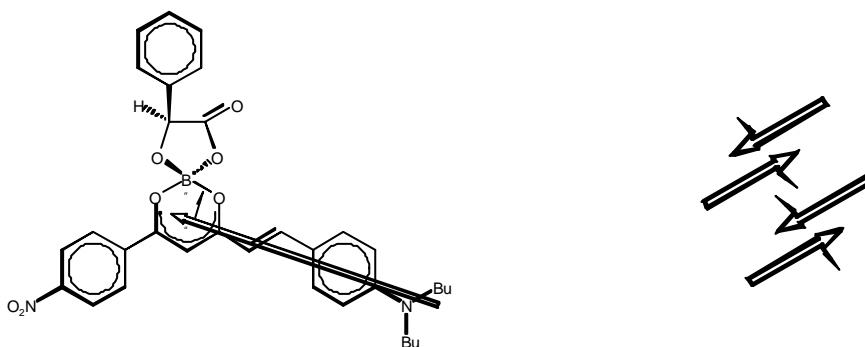


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Lage der Dipole im Molekül und in der Elementarzelle von Verbindung **38gD**

Bei Verbindung **38gD** ist die Anordnung der Moleküle im Kristall trotz der Chiralität ähnlich der von Verbindung **38aD**. Auch hier liegt der Donatorteil des einen Moleküls über dem Akzeptorteil des nächsten (Abb. 62). Die Raumgruppe ist azentrisch (P1). Wie man aus Abbildung 61 erkennen kann, sind die Moleküle derart angeordnet, daß sich kein Dipolmoment der Elementarzelle und damit des Kristalls ergibt. Der Einfluß der chiralen Gruppe ist also zu gering, um die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu kompensieren.

PROF. HARTMANN R 95

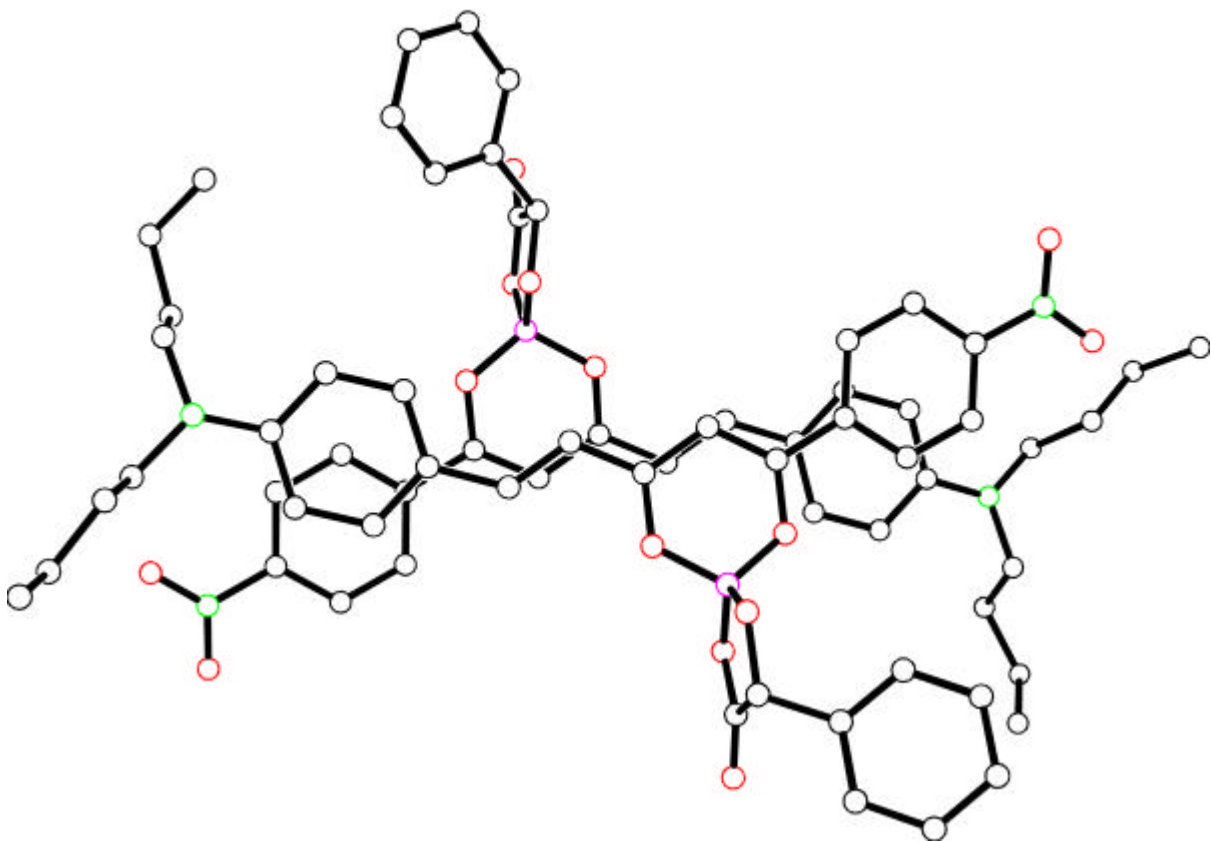


Abbildung 62: Anordnung zweier Moleküle von Verbindung **38gD**

Um den chiralen Einfluß zu erhöhen wurden mehrere chirale Gruppen in das entsprechende Molekül einzufügen. In Kapitel **6.2** wurde gezeigt, daß auch der Donatorteil des Farbstoffmoleküls eine chirale Information tragen kann. Daher sollten sich ohne Probleme Moleküle herstellen lassen, die drei asymmetrische Zentren enthalten (**38gN** Abb. 63).

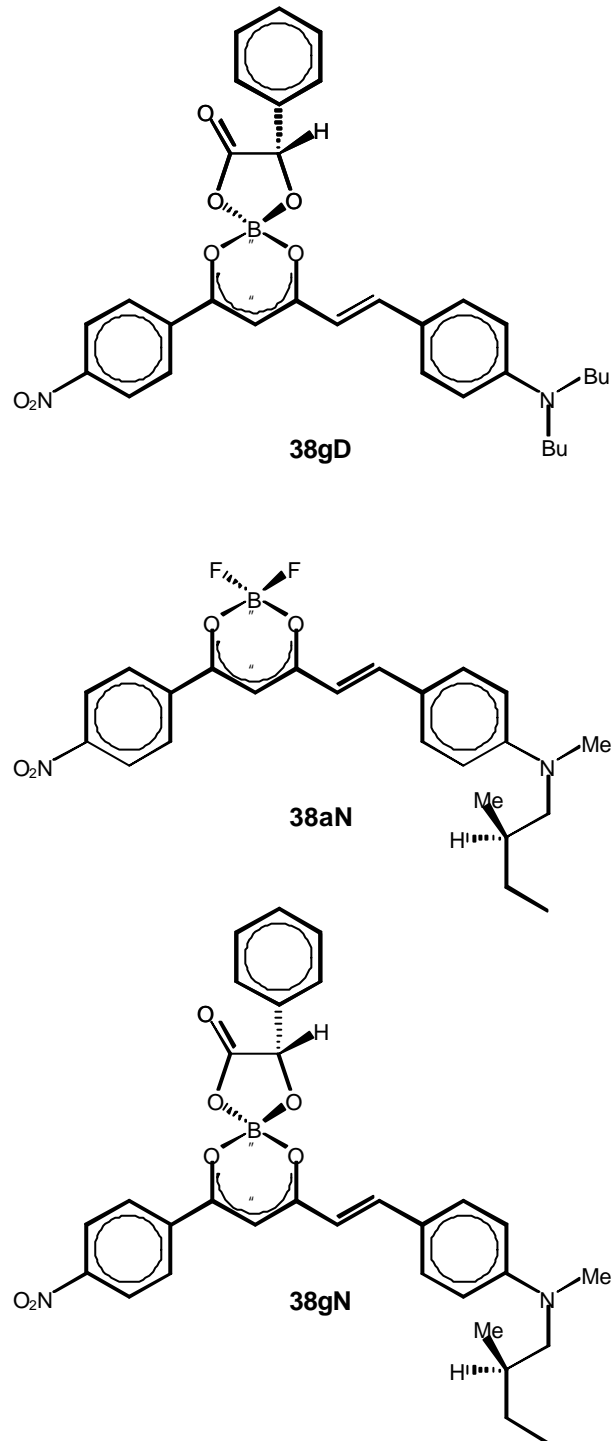


Abbildung 63

Wie die Kristallstrukturaufklärung von Verbindung **38aN** ergab (Abb. 64), hat die chirale Gruppierung am Donatorteil des Moleküls keinen größeren Einfluß auf die Molekülausrichtung als der Mandelsäurecoligand **g**; **h**.

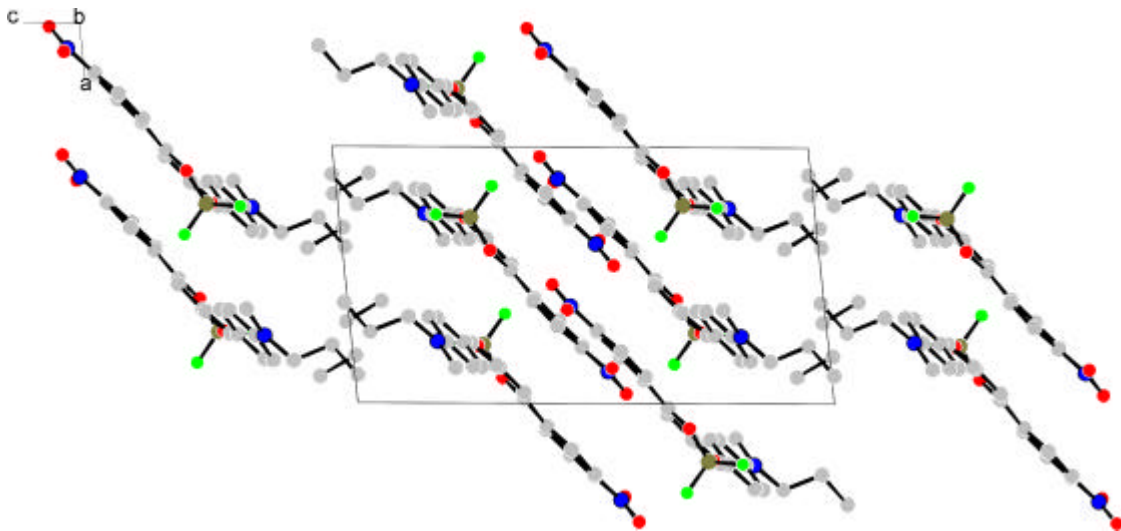


Abbildung 64

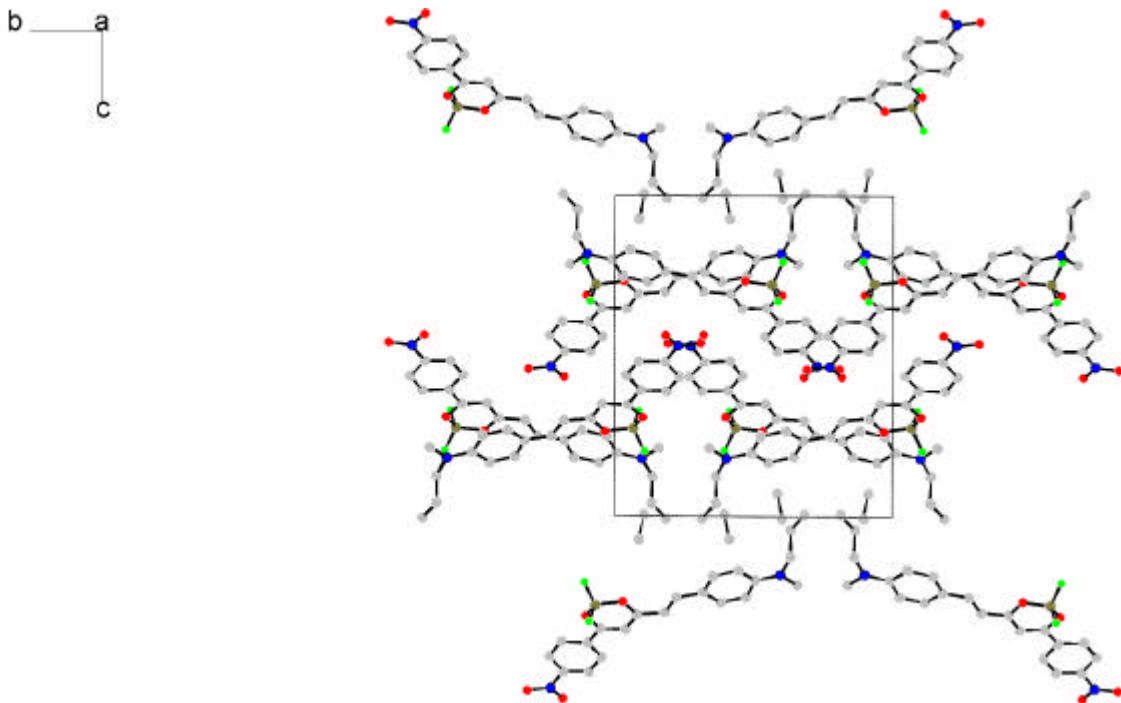


Abbildung 65

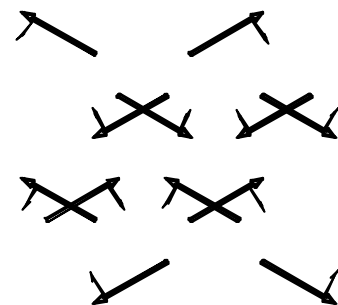
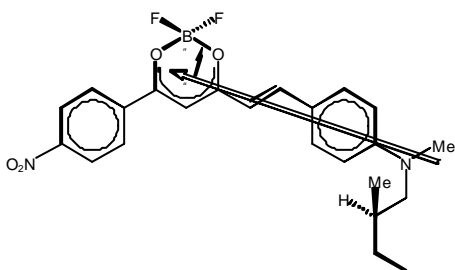


Abbildung 66: Schematische Darstellung der Lage der Dipole im Molekül und in der Elementarzelle von Verbindung **38aN** (Projektion in Richtung der a-Achse)

Die Anordnung der Moleküle im Kristall von Verbindung **38aN** ist ähnlich der von **38aD** und **38gD**. Auch hier ist der Einfluß der chiralen Gruppe zu gering, um die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu kompensieren. Von Verbindung **38gN** gelang es nicht Kristalle zu züchten, die Substanz lag lediglich amorph vor.

Alle hergestellten Farbstoffkristalle sind somit für NLO-Effekte 2. Ordnung ungeeignet.

7. Präoperativer Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheitztisch nach BOETIUS (unkorrigiert) und teilweise mit einem Differential Scan Kalorimeter (*DSC 200*) der Firma Netzsch bestimmt. Die UV-VIS- und Fluoreszenzspektren wurden mit einem Luminescence Spektrometer (*LS 50 B*) der Firma Perkin Elmer gemessen. Als Standard für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde Rhodamin 6G verwendet. Die Redoxpotentiale der Dioxaborine wurden mit einem Cyclovoltameter (*Autolab*) der Firma Metrohm mit Platinelektroden bestimmt, die Auswertung der Analysedaten erfolgte mit *GPE Software*. ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR wurden von Frau Lattka und Frau Flächsenhaar an einem *Varian Gemini 300* vermessen. Die Elementaranalysen wurden von der Abteilung Analytik der MLU-Halle/Wittenberg mit einem *Leco CHNS-923* aufgenommen, die Massenspektren mit einem *AMD 402*. Alle AM1-Berechnungen der Molekülgeometrie wurden mit dem Programm *MOPAC 6.0* von M. B. Colidge und J. J. P. Steward durchgeführt.

7.1 Synthesevorschrift und Analysedaten der 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine

Darstellungsvariante Aa:

0.035 mol 1,3-Diketon werden in 12 ml Acetanhydrid gelöst und langsam mit 7 ml Bortrifluoridetherat versetzt. Die Lösung wird auf dem Wasserbad kurz erhitzt, und beim Abkühlen wird ein Niederschlag beobachtet. Dieser wird abfiltriert, mit wenig Essigester und Ether gewaschen, und anschließend aus Acetonitril/Eisessig umkristallisiert. Man erhält ein kristallines Produkt.

Darstellungsvariante Ba:

Eine Lösung von 10 ml Bortrifluoridetherat in 8 ml Acetanhydrid wird vorgelegt und unter Rühren und Kühlen wird eine Lösung von 0,046 mol Acetophenon in 8.5 ml Acetanhydrid so hinzuge tropft, daß die Temperatur nicht über 40°C ansteigt. Anschließend wird noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und über Nacht stehengelassen. Es bildet sich ein gelbes kristallines Produkt, welches nach dem Absaugen aus Acetonitril/Eisessig umkristallisiert wird.

Darstellungsvariante Bb:

Eine Lösung von 0.07 mol Naphthol in 25 ml Acetanhydrid wird in einem mit Rückflußkühler versehenem Zueihalskolben vorgelegt und langsam mit 15 ml Bortrifluoridetherat versetzt. Die Lösung wird eine Stunde auf einem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen fallen aus der Lösung Kristalle aus, die nach dem Absaugen mit wenig Essigester und Ether gewaschen werden. Umkristallisiert wird mehrfach aus Acetonitril/Eisessig.

Tabelle 17: Darstellungsvarianten, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Absorptionseigenschaften der 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Variante	Ausbeute	Fp. [°C]	I_{max} [nm]/e in $CHCl_3$
36a	<i>Aa</i>	32%	193-195	399/4,89
37a	<i>Ba</i>	35%	166-169	328/4,47
38a	<i>Ba</i>	43%	216-219	333/4,67
39a	<i>Ba</i>	55%	227-228	335/4,68
40a	<i>Bb</i>	33%	197-200	414/3,8
41a	<i>Aa</i>	47%	221-224	421
42a	<i>Bb</i>	64%	182-184	352/3,93
43a	<i>Bb</i>	63%	174-176	372/4,00
44a	<i>Aa</i> ^{a)}	45%	>360	453/3,75 510/3,62 547/3,48
45a	<i>Aa</i>	44%	130	306

a) als Lösungsmittel wird Benzol verwendet

Tabelle 18: Elementaranalytischen Daten der 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Formel	Molmasse	C: ber.	gef.	H: ber.	gef.	weitere	ber.	gef.
36a	C ₁₅ H ₁₂ BF ₂ O ₂	272,057	66,2	65,8	4,07	4,1			
37a	C ₁₀ H ₉ BF ₂ O ₂	209,986	57,1	57,1	4,32	4,3			
38a	C ₁₀ H ₈ BF ₂ NO ₄	254,983	47,1	46,9	3,16	3,1	N	5,49	5,5
39a	C ₁₀ H ₈ BClF ₂ O ₂	243,978	49,14	48,8	3,30	3,2	Cl	14,50	14,5
40a	C ₁₂ H ₉ BF ₂ O ₂	234,006	61,59	61,4	3,88	3,9			
41a	C ₁₂ H ₇ BBr ₂ F ₂ O ₂	391,799	36,79	34,91	1,81	1,8	Br	40,79	39,8
42a	C ₁₂ H ₉ BF ₂ O ₂	234,006	61,59	61,5	3,88	3,8			
43a	C ₁₄ H ₁₁ BF ₂ O ₄	279,953	55,7	55,3	3,9	3,9			
44a	C ₁₄ H ₈ B ₂ F ₄ O ₄	337,774	49,7	48,3	2,33	2,9			
45a	C ₁₂ H ₁₇ BF ₂ O ₂	242,070	59,54	58,6	7,08	7,1			

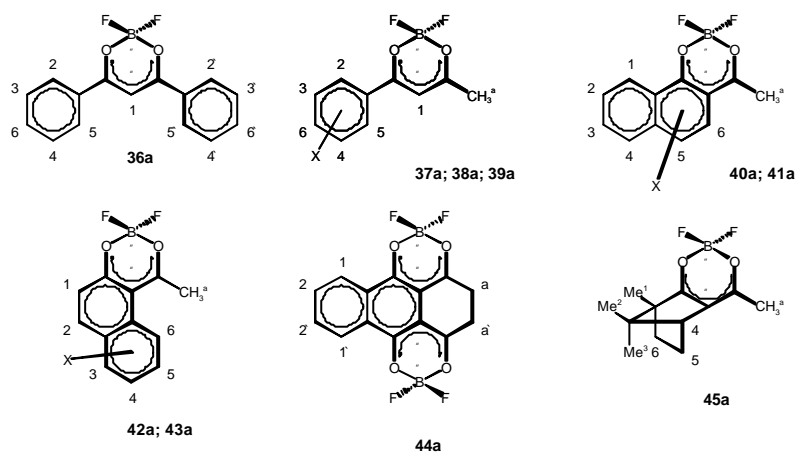
Abbildung 67: Die Numerierung der Protonen erfolgt nach Abb. 67. Die Acoxygruppe in Verbindung **43a** wird mit ^b bezeichnet.

Tabelle 19: NMR Daten der 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborine

Nr.	¹ H-Signale
36a^{c)}	7,18 (s 1H ¹); 8,12 (d 4H ^{2:5} 7,5 Hz); 7,54 (t 4H ^{3:4} 7,8 Hz); 7,68 (t 2H ⁶ 7,4 Hz)
37a^{c)}	2,39 (s 3H ^a); 6,56 (s 1H ¹); 8,02 (d 2H ^{2:5} 7,7 Hz); 7,51 (t 2H ^{3:4} 7,7 Hz); 7,66 (t 1H ⁶ 7,5 Hz)
38a^{c)}	2,61 (s 3H ^a); 7,35 (s 1H ¹); 8,33 (d 2H ^{2:5} 9,1 Hz); 8,24 (d 2H ^{3:4} 9 Hz)
39a^{c)}	2,41 (s 3H ^a); 6,53 (s 1H ¹); 8,00 (d 1H ^{2:5} 8,3 Hz); 7,52 (d 2H ^{3:4} 8,2 Hz)
40a^{c)}	2,85 (s 3H ^a); 8,60 (d 1H ¹ 8,2 Hz); 7,76 (m 2H ²); 7,45 (d 1H ⁵ 8,9 Hz); 7,60 (t 1H ³ 8,1 Hz); 7,76 (m 2H ⁴); 7,29 (d 1H ⁶ 9,1 Hz)

41a^{d)}	2,98 (s 2H ^{a)}); 8,64 (d 1H ¹ 8,2 Hz); 8,03 (t 1H ² 8,1 Hz); 7,80 (t 1H ³ 8,1 Hz); 8,26 (d 1H ⁴ 8,2 Hz); 8,09 (s 1H ⁶)
42a^{c)}	3,10 (s 3H ^{a)}); 7,19 (d 1H ¹ 9,3Hz); 7,95 (d 1H ² 7,8 Hz); 7,61 (t 1H ⁵ 8,1 Hz); 8,19 (d 1H ³ 8,4 Hz); 7,79 (t 1H ⁴ 8,4 Hz); 8,32 d 1H ⁶ 9,3 Hz)
43a^{d)}	3,05 (s 3H ^{a)}); 2,35 (s 3H ^{b)}); 7,19 (d 1H ¹ 9,0 Hz); 7,99 d 1H ² 8,6 Hz); 8,33 (d 1H ³ 9,1 Hz); 7,38 (d 1H ⁴ 8,6 Hz); 7,91 (s 1H ⁶)
44a^{d)}	3,55 (s 4H ^{a)}); 8,67 m 2H ¹ 3,3 Hz); 8,21 (m 2H ² 3,3 Hz)
45a^{c)}	2,17 (s 3H ^{a)}); 0,84 (s 3H ¹); 1,09 (s 3H ²); 1,42 (m 1H ⁵); 2,06 (m 1H ⁵); 0,93 (s 3H ³); 2,71 (d 1H ⁴ 6,6Hz); 1,28 (m 1H ⁶); 1,88 (m 1H ⁶)

c) CDCl₃ d) CD₃NO₂

7.2 Synthesevorschrift und Analysedaten der 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborine

Darstellungsvariante Ab:

Eine Lösung von 0.01 mol des entsprechenden 1,3-Diketons wird mit equimolaren Mengen Borsäure und Coligand in 50 ml Toluol am Wasserabscheider gekocht bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Aus der erkaltenden Lösung bilden sich über Nacht Kristalle des Produkts. Sollte dies nicht der Fall sein, so wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Der erhaltene Feststoff wird aus Acetonitril/Eisessig umkristallisiert.

Darstellungsvariante Ac:

0.01 mol Borsäure wird in 20 ml Acetanhydrid gegeben und die Lösung wird vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Man gibt 0.01 mol des 1,3-Diketons hinzu und kocht nochmals kurz auf. Aus der erkaltenden Reaktionslösung kristallisiert das Produkt aus. Umkristallisiert wird aus Acetonitril/Acetanhydrid.

Darstellungsvariante C:

0,01 mol 2,2'-Difluoro-1,3,2-dioxaborin werden in 25 ml Acetanhydrid mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Acetanhydrid am Rotationsverdampfer abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff wird mit Essigester und Ether gewaschen und aus Acetonitril/Acetanhydrid umkristallisiert.

Darstellungsvariante D:

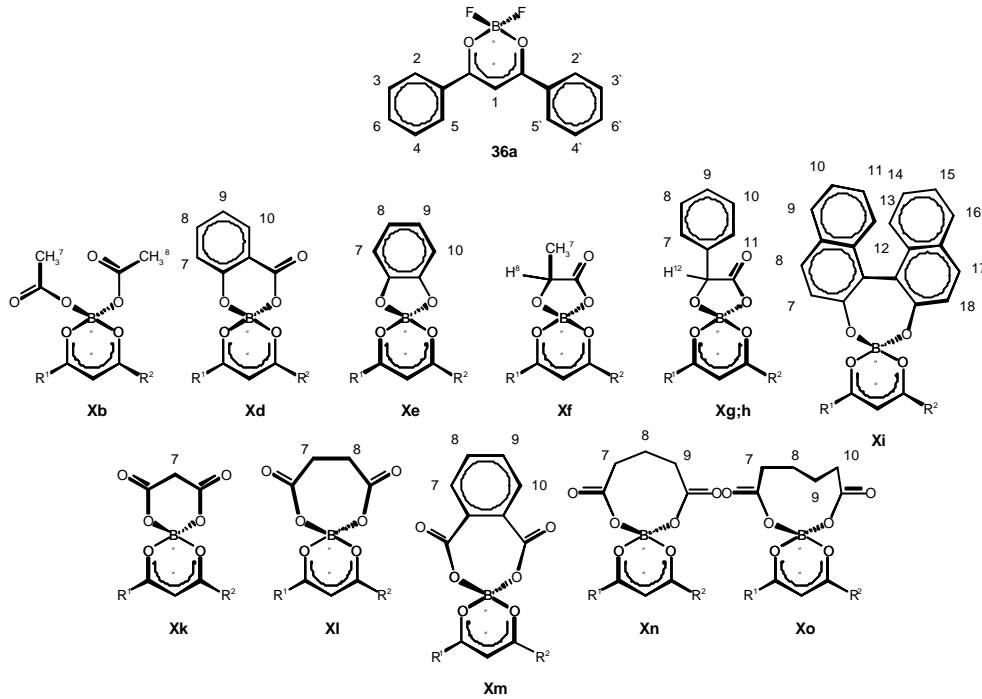
0.01 mol 2,2'-Diacetato-1,3,2-dioxaborin wird in 30 ml Dichlorethan gelöst und mit 0.01 mol des entsprechenden Coliganden versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf 15 ml eingeeengt. Über Nacht bilden sich Kristalle des Reaktionsprodukts, die abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen werden und aus Acetonitril/Eisessig umkristallisiert werden.

Tabelle 20: Darstellungsvarianten, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Absorptionseigenschaften der 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Variante	Ausbeute	Fp. [°C]	I_{max} [nm]/e in $CHCl_3$
36b	<i>Ac</i>	72%	221	369/4,55
	<i>C</i>	98%		383/4,47
36c	<i>Ab</i>	63%	309zers.	373/4,55
	<i>D</i>	78%		388/4,53
36d	<i>D</i>	85%	270	368/4,60
36e	<i>D</i>	81%	236	366/4,57
				380/4,50
36g	<i>D</i>	61%	184	367/4,59
				381/4,53
36h	<i>D</i>	59%	182-183	367/4,58
				381/4,52
36k	<i>D</i>	72%	275	371/4,58
36l	<i>D</i>	54%	276	369/4,54
36m	<i>D</i>	42%	288	369/4,53
36n	<i>D</i>	33%	269	368/4,51
36o	<i>D</i>	29%	237	368/4,52
37b	<i>Ac</i>	83%	140	326/4,32
37c	<i>Ab</i>	59%	183-185	224/4,45
37e	<i>Ab</i>	61%	218-219	331/4,32
37g	<i>D</i>	73%	178-181	332/4,44
37h	<i>Ab</i>	64%	178-180	332/4,44
37i	<i>Ab</i>	58%	197-200	322/4,48
40g	<i>Ab</i>	41%	146-149	418/3,78
40h	<i>Ab</i>	38%	148-152	418/3,77

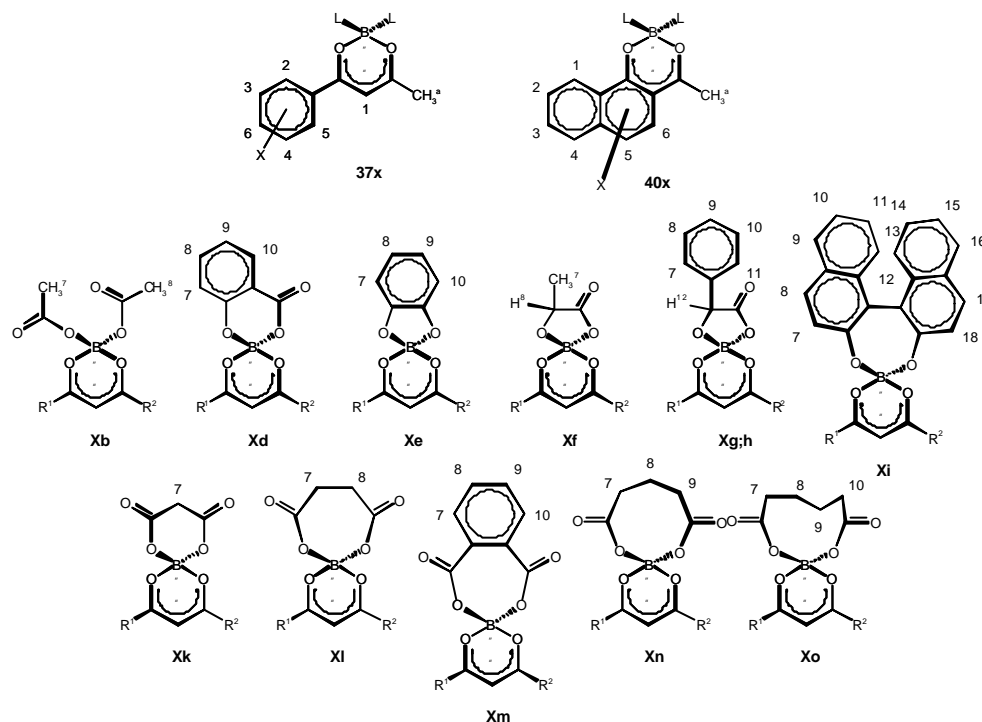
Tabelle 21: Elementaranalytischen Daten der 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Formel	Molmasse	C: ber.	gef.	H: ber.	gef.	weitere	ber.	gef.
36b	$C_{19}H_{17}BO_6$	352,147	64,8	64,6	4,86	4,8			
36c	$C_{17}H_{11}BO_6$	322,079	63,4	63,5	3,44	3,4			
36d	$C_{22}H_{15}BO_5$	360,167	71,3	71,5	4,08	4,1			
36e	$C_{21}H_{15}BO_4$	342,121	73,7	72,8	4,42	4,4			
36g	$C_{23}H_{17}BO_5$	384,194	71,9	71,9	4,46	4,4			
36h	$C_{23}H_{17}BO_5$	384,194	71,9	71,8	4,46	4,4			
36k	$C_{18}H_{13}BO_6$	336,103	64,32	63,8	3,90	3,9			
36l	$C_{19}H_{15}BO_6$	350,130	65,18	65,0	3,09	3,0			
36m	$C_{23}H_{15}BO_6$	398,173	69,38	68,4	3,80	3,6			
36n	$C_{20}H_{17}BO_6$	364,156	65,96	64,2	4,71	4,6			
36o	$C_{21}H_{19}BO_6$	378,183	66,69	65,9	5,06	5,1			
37b	$C_{14}H_{15}BO_6$	290,078	57,9	57,7	5,21	5,1			
37c	$C_{12}H_9BO_6$	260,007	55,43	55,1	3,49	3,5			
37e	$C_{16}H_{13}BO_4$	280,084	68,6	64,5	4,67	4,6			
37g	$C_{12}H_{15}BO_5$	322,123	67,1	67,0	4,69	4,6			
37h	$C_{12}H_{15}BO_5$	322,123	67,1	66,9	4,69	4,7			
37i	$C_{30}H_{21}BO_4$	456,304	78,9	57,8	4,63	4,5			
40g	$C_{20}H_{15}BO_5$	346,141	69,4	67,6	4,37	4,3			
40h	$C_{20}H_{15}BO_5$	346,141	69,4	68,9	4,37	4,4			

Abbildung 68: Nummerierung der Protonen im Dioxaborin **36x**Tabelle 22: NMR Daten der 2,2'-Dioxo-1,3,2-dioxaborine **36x** in CD_3NO_2

Nr.	^1H -Signale	^{11}B
36a	7,52 (s 1H^1); 8,29 (t $4\text{H}^{2:5}$ 7,6 Hz); 7,67 (t $4\text{H}^{3:4}$ 7,7 Hz); 7,81 (t 2H^6 7,5 Hz)	2,236
36b	7,56 (s 1H^1); 8,20 (d $4\text{H}^{2:5}$ 7,5 Hz); 7,63 (t $4\text{H}^{3:4}$ 7,7 Hz); 7,78 (t 2H^6 7,3 Hz); 2,00 (s $6\text{H}^{7:8}$)	3,265
36c	7,72 (s 1H^1); 8,32 (d $4\text{H}^{2:5}$ 7,7 Hz); 7,70 (t $4\text{H}^{3:4}$ 7,6 Hz); 7,86 (t 2H^6 7,4 Hz)	6,911
36d	7,61 (s 1H^1); 8,28 (d $4\text{H}^{2:5}$ 7,5 Hz); 7,65 (t $4\text{H}^{3:4}$ 6,4 Hz); 7,81 (t 2H^6 7,3 Hz); 7,93 (d 1H^7 7,3 Hz); 7,57 (t 1H^8 6,7 Hz); 7,09 (t 1H^9 3,3 Hz); 7,01 (d 1H^{10} 7,7 Hz)	5,223
36e	7,61 (s 1H^1); 8,28 (d $4\text{H}^{2:5}$ 7,5 Hz); 7,65 (t $4\text{H}^{3:4}$ 6,4 Hz); 7,81 (t 2H^6 7,3 Hz); 6,78 (s $4\text{H}^{7:8:9:10}$)	10,683
36g	7,61 (s 1H^1); 8,32 (d $4\text{H}^{2:5}$ 7,5 Hz); 7,67 (t $4\text{H}^{3:4}$ 7,2 Hz); 7,83 (t 2H^6 7,2 Hz); 7,68 (d $2\text{H}^{7:11}$ 7,2 Hz); 7,47 (t $2\text{H}^{8:10}$ 7,5 Hz); 7,40 (t 1H^9 6 Hz); 5,52 (s 1H^{12})	8,686
36h	7,61 (s 1H^1); 8,32 (d $4\text{H}^{2:5}$ 7,5 Hz); 7,67 (t $4\text{H}^{3:4}$ 7,2 Hz); 7,83 (t 2H^6 7,2 Hz); 7,68 (d $2\text{H}^{7:11}$ 7,2 Hz); 7,47 (t $2\text{H}^{8:10}$ 7,5 Hz); 7,40 (t 1H^9 6 Hz); 5,52 (s 1H^{12})	8,742
36k	7,63 (s 1H^1); 8,30 (d $4\text{H}^{2:5}$ 8,0 Hz); 7,68 (t $4\text{H}^{3:4}$ 7,8 Hz); 7,84 (t 2H^6 7,5 Hz); 3,61 (s 2H^7)	4,952
36l	7,62 (s 1H^1); 8,23 (d $4\text{H}^{2:5}$ 7,91 Hz); 7,65 (t $4\text{H}^{3:4}$ 7,72 Hz); 7,78 (t 2H^6 7,4 Hz); 2,77 (m $4\text{H}^{7:8}$)	3,360
36m	7,58 (s 1H^1); 8,22 (d $4\text{H}^{2:5}$); 7,64 (t $4\text{H}^{3:4}$); 7,78 (t 2H^6); 7,44 (s $4\text{H}^{7:8:9:10}$)	-

36n	7,57 (s 1H ¹); 8,23 (d 4H ^{2:5}); 7,65 (t 4H ^{3:4}); 7,78 (t 2H ⁶); 2,37 (m 4H ^{7:9}); 1,94 (m 2H ⁸)	3,424
36o	7,56 (s 1H ¹); 8,27 (d 4H ^{2:5} 8,1 Hz); 7,64 (t 4H ^{3:4} 7,75 Hz); 7,77 (t 2H ⁶ 7,5 Hz); 2,34 (m 4H ^{7:10}); 1,62 (m 4H ^{8:9})	3,458

Abbildung 69: Nummerierung der Protonen im Dioxaborin **37x** und **40x**Tabelle 23: NMR Daten der 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborine **37x** und **40x** in CD₃NO₂

Nr.	¹ H-Signale
37b^c	2,33 (s 3H ^a); 6,63 (s 1H ¹); 7,95 (d 2H ^{2:5} 7,65 Hz); 7,45 (t 2H ^{3:4} 7,74 Hz); 7,60 (t 1H ⁶ 7,4 Hz); 2,05 (s 6H ^{7:8})
37c^c	2,51 (s 3H ^a); 6,76 (s 1H ¹); 8,05 (d 2H ^{2:5} 8,01 Hz); 7,57 (t 2H ^{3:4} 7,77 Hz); 7,76 (t 1H ⁶ 7,2 Hz)
37e	2,51 (s 3H ^a); 6,97 (s 1H ¹); 8,14 (d 2H ^{2:5} 7,3 Hz) 7,61 (t 2H ^{3:4} 8,0 Hz); 7,77 (t 1H ⁶ 7,4 Hz) 6,74 (s 4H ^{7:8:9:10})
37g^c	2,45 (s 3H ^a); 6,63 (s 1H ¹); 8,04 (d 2H ^{2:5} 7,53 Hz); 7,57 (t 2H ^{3:4} 7,41 Hz); 7,68 (t 1H ⁶ 7,5 Hz); 7,53 (d 2H ^{7:11} 7,5 Hz); 7,38 (t 2H ^{8:10} 6,9 Hz); 7,30 (t 1H ⁹ 7,1 Hz); 5,52 (s 1H ¹²)
37h^c	2,46 (s 3H ^a); 6,63 (s 1H ¹); 8,05 (d 2H ^{2:5} 7,53 Hz); 7,57 (t 2H ^{3:4} 7,41 Hz); 7,68 (t 1H ⁶ 7,5 Hz); 7,53 (d 2H ^{7:11} 7,5 Hz); 7,38 (t 2H ^{8:10} 6,9 Hz); 7,30 (t 1H ⁹ 7,1 Hz); 5,52 (s 1H ¹²)

37i^{d)}	2,38 (s 3H ^a); 6,91 (s 1H ¹); 7,95 (d 2H ^{2: 5} 7,8 Hz); 7,53 (t 2H ^{3: 4} 7,86 Hz); 7,70 (t 1H ⁶ 7,4 Hz); 7,92 (m 4H ^{7: 8; 17; 18}); 7,34 (m 4H ^{9: 12; 13; 16}); 7,22 (m 4H ^{10; 11; 14; 15})
40g^{c)}	2,89 (s 3H ^a); 8,61 (d 1H ¹ 7,9 Hz); 7,77 (m 2H ^{2: 4}); 7,46 (d 1H ⁵ 9,1 Hz); 7,61 (t 1H ³ 8,3 Hz); 7,28 (d 1H ⁶ 9 Hz); 7,52 d 2H ^{7: 11} 8 Hz); 7,36 (t 2H ^{8: 10} 7,1Hz); 7,28 (t 1H ⁹ 7,3 Hz); 5,55 (d 1H ¹² 10 Hz)
40h^{c)}	2,88 (s 3H ^a); 8,60 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,78 (m 2H ^{2: 4}); 7,48 (d 1H ⁵ 9,1 Hz); 7,61 (t 1H ³ 8,8 Hz); 7,29 (d 1H ⁶ 9,1 Hz); 7,52 d 2H ^{7: 11} 8,3 Hz); 7,35 (t 2H ^{8: 10} 7,5 Hz); 7,29 (t 1H ⁹ 7,5 Hz); 5,59 (d 1H ¹² 10 Hz)

c) CDCl₃ d)CD₃CN

7.3 Synthesevorschrift und Analysedaten der 2,2'-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborine

Darstellungsvariante E:

0.01 mol des Borkomplexes wird mit 0.01 mol N,N-Dialkylamino-benzaldehyd in wenig Acetanhydrid gelöst. Die Reaktionslösung wird etwa fünf Minuten aufgekocht und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Produkt fällt als grüne bis goldfarbene, metallisch glänzende Kristallmasse aus. Diese wird abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert.

Tabelle 24: Darstellungsvarianten, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Absorptionseigenschaften der 2,2'-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Variante	Ausbeute	Fp. [°C]	I_{max} [nm]/e in CHCl₃
37aA	<i>E</i>	35%	245-246	530/4,83
37aD	<i>E</i>	22%	167-170	545/4,80
38aA	<i>E</i>	94%	>360	563/4,82
38aB	<i>E</i>	64%	270-272	579/4,86
38aC	<i>E</i>	28%	227-228	580/4,85
38aD	<i>E</i>	92%	219-221	581/4,93
38aE	<i>E</i>	58%	238-241	582/4,85
38aF	<i>E</i>	69%	205-206	573/4,82
38aG	<i>E</i>	63%	197-199	573/4,81
38aH	<i>E</i>	42%	235-238	570/4,80

38aJ	<i>E</i>	54%	194-196	577/4,81
38aK	<i>E</i>	47%	206-210	578/4,83
38aL	<i>E</i>	11%	282-285	522/4,35
38aM	<i>E</i>	39%	176-181	573/4,88
38aN	<i>E</i>	65%	227-233	573/4,84
38aO	<i>E</i>	41%	281-283	457/4,78
38aP	<i>E</i>	36%	298-301	478/4,68
39aA	<i>E</i>	76%	271-274	537/4,83
39aD	<i>E</i>	20%	198-200	554/4,91
39aG	<i>E</i>	6%	145-147	548/4,86
39aL	<i>E</i>	15%	245-248	501/4,73
40aA	<i>E</i>	84%	284-285	570
40aD	<i>E</i>	71%	209-210	577/5,05
40aF	<i>E</i>	81%	189-191	570
40aG	<i>E</i>	64%	196-200	571
40aH	<i>E</i>	60%	205-207	568
40aJ	<i>E</i>	59%	256-257	565
40aK	<i>E</i>	39%	231-236	563
40aN	<i>E</i>	67%	172-175	570
40aO	<i>E</i>	70%	265-268	488
42aD	<i>E</i>	47%	184-186	580
43aA	<i>E</i>	38%	226-228	569
44aD	<i>E</i>	23%	209-212	600

Tabelle 25: Elementaranalytische Daten der 2,2'-Difluoro-4-styryl-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Formel	Molmasse	C: ber	gef.	H: ber.	gef.	weiter e	ber.	gef.
37aA	$C_{19}H_{18}BF_2NO_2$	341,160	66,89	66,4	5,28	5,2	N	4,11	4,2
37aD	$C_{25}H_{30}BF_2NO_2$	425,319	70,60	69,9	7,11	7,2	N	3,29	3,3
38aA	$C_{19}H_{17}BF_2N_2O_4$	386,157	59,10	59,0	4,44	4,2	N	7,25	7,0
38aB	$C_{21}H_{21}BF_2N_2O_4$	414,210	60,89	60,5	5,11	5,3	N	6,76	6,7
38aC	$C_{23}H_{25}BF_2N_2O_4$	442,263	62,46	58,6	5,70	5,6	N	6,33	5,9
38aD	$C_{25}H_{29}BF_2N_2O_4$	470,317	63,84	62,5	6,22	6,3	N	5,96	5,9
38aE	$C_{27}H_{33}BF_2N_2O_4$	498,370	65,07	63,8	6,67	6,6	N	5,62	5,6

38aF	$C_{22}H_{23}BF_2N_2O_4$	428,237	61,7	61,1	5,41	5,4	N	6,54	6,5
38aG	$C_{23}H_{25}BF_2N_2O_4$	442,263	62,46	61,7	5,70	5,6	N	6,33	6,4
38aH	$C_{23}H_{23}BF_2N_2O_6$	472,246	58,50	57,6	4,91	4,9	N	5,93	5,9
38aJ	$C_{26}H_{31}BF_2N_2O_5$	500,343	62,41	62,3	6,24	6,3	N	5,60	5,5
38aK	$C_{29}H_{37}BF_2N_2O_5$	542,422	64,21	63,9	6,88	6,9	N	5,16	5,5
38aL	$C_{21}H_{18}BCl_3F_2$ N_2O_4	517,55	48,73	44,1	3,51	3,7	N Cl	5,41 20,5	5,4 19,4
38aM	$C_{31}H_{37}BF_2N_2O_5$	566,452	65,7	65,3	6,5	7,1	N	4,9	4,9
38aN	$C_{23}H_{25}BF_2N_2O_4$	442,271	62,47	61,9	5,6	5,8	N	6,3	6,3
38aO	$C_{18}H_{14}BF_2NO_5$	373,118	57,9	57,1	3,75	3,9	N	3,75	3,9
38aP	$C_{18}H_{14}BF_2NO_4S$	389,182	55,55	55,4	3,63	3,6	N S	3,60 8,24	3,6 8,3
39aA	$C_{19}H_{17}BClF_2$ NO_2	375,604	60,76	60,4	4,56	4,8	N Cl	3,73 9,44	3,7 9,2
39aD	$C_{25}H_{29}BClF_2$ NO_2	459,764	65,31	65,0	6,36	6,4	N Cl	3,05 7,71	3,0 7,5
39aG	$C_{23}H_{25}BClF_2$ NO_2	431,711	63,99	59,3	5,84	5,8	N Cl	3,24 8,21	3,3 7,9
39aL	$C_{21}H_{18}BCl_4F_2$ NO_2	506,992	49,75	47,3	3,58	3,4	N Cl	2,76 27,9	2,8 25,8
40aD	$C_{27}H_{30}BF_2NO_2$	449,348	72,2	72,1	6,6	6,6	N	3,1	3,1
40aF	$C_{24}H_{24}BF_2NO_2$	407,261	70,8	68,9	5,94	5,9	N	3,44	3,6
40aG	$C_{25}H_{26}BF_2NO_2$	421,287	71,27	69,9	6,22	6,5	N	3,32	3,1
40aH	$C_{25}H_{24}BF_2NO_4$	451,270	66,54	65,5	5,34	5,5	N	3,1	3,2
40aJ	$C_{28}H_{32}BF_2NO_3$	479,366	70,16	69,2	6,73	6,7	N	2,92	3,0
40aK	$C_{31}H_{38}BF_2NO_3$	521,446	71,40	70,7	7,35	7,2	N	2,69	2,4
40aN	$C_{25}H_{26}BF_2NO_2$	421,287	71,27	71,2	6,22	6,5	N	3,3	3,5
40aO	$C_{20}H_{15}BF_2O_3$	352,139	68,22	66,1	4,29	4,3			
42aD	$C_{27}H_{30}BF_2NO_2$	451,365	72,17	69,5	6,73	6,7	N	3,12	2,9
43aA	$C_{23}H_{20}BF_2NO_4$	423,217	65,27	63,5	4,76	4,9	N	3,1	3,3
44aD	$C_{44}H_{50}B_2F_4$ N_2O_4	770,510	68,59	68,3	6,80	6,5	N	3,64	3,5

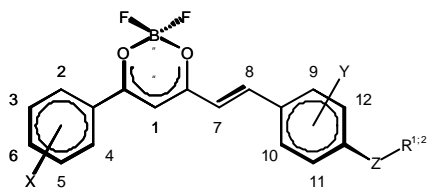


Abbildung 70: Die als nächste mittelbar an das Heteroatom Z gebundenen Protonen werden mit a gekennzeichnet. Alle weiteren, der Reihenfolge nach dem Alphabet. Die am Heteroatom Y werden nach dem gleichen Prinzip, nur mit Großbuchstaben bezeichnet.

Tabelle 26: NMR Daten der Farbstofftypen **37aX**, **38aX**, **39aX** in CD_3NO_2

Nr.	^1H -Signale	^{11}B	^{19}F
37aA	3,10 (s 6H^a); 7,67 (t 1H^b 8,4 Hz); 8,06 (d $2\text{H}^{2:4}$ 8,3 Hz); 7,67 (t $2\text{H}^{3:5}$ 8,4 Hz); 6,79 (s 1H^1); 6,76 (d 1H^7 15,3 Hz); 8,05 (d 1H^8 14,4 Hz); 7,56 (d $2\text{H}^{9:10}$ 7,6 Hz); 6,81 (d $2\text{H}^{11:12}$ 8,7 Hz)	-	-
37aD	3,49 (t 4H^a); 1,66 (p 4H^b); 1,40 (p 4H^c); 0,97 (t 6H^d); 7,68 (t 1H^6 8,7 Hz); 8,09 (d $2\text{H}^{2:4}$ 7,65 Hz); 7,68 (t $2\text{H}^{3:5}$ 8,9 Hz); 6,81 (s 1H^1); 6,76 (d 1H^7 15 Hz); 8,11 (d 1H^8 13,6 Hz); 7,59 (d $2\text{H}^{9:10}$ 7,7 Hz); 6,84 (d $2\text{H}^{11:12}$ 7,9 Hz)	-	-
38aA	3,20 (s 6H^a); 8,36 (d $2\text{H}^{2:4}$ 9 Hz); 8,30 (d $2\text{H}^{3:5}$ 9 Hz); 6,91 (s 1H^1); 6,83 (d 1H^7 14,5 Hz); 8,20 (d 1H^8 14,7 Hz); 7,73 (d $2\text{H}^{9:10}$ 9 Hz); 6,89 (d $2\text{H}^{11:12}$ 9 Hz)	2,0042	-140,321
38aB	3,58 (q 4H^a); 1,28 (t 6H^b); 8,35 (d $2\text{H}^{2:4}$ 9,3 Hz); 8,28 (d $2\text{H}^{3:5}$ 9,3 Hz); 6,87 (s 1H^1); 6,78 (d 1H^7 15,3 Hz); 8,17 (d 1H^8 15 Hz); 7,69 (d $2\text{H}^{9:10}$ 9 Hz); 6,89 (d $2\text{H}^{11:12}$ 9 Hz)	1,9901	-140,490
38aC	3,49 (t 4H^a); 1,72 (m 4H^b); 0,99 (t 6H^c); 8,34 (d $2\text{H}^{2:4}$ 9,2 Hz); 8,27 (d $2\text{H}^{3:5}$ 9,3 Hz); 6,86 (s 1H^1); 8,15 (d 1H^8 15 Hz); 6,77 (d 1H^7 15 Hz); 7,76 (d $2\text{H}^{9:10}$ 9 Hz); 6,89 (d $2\text{H}^{11:12}$ 8,9 Hz)	1,9901	-140,415
38aD	3,52 (m 4H^a); 1,68 (m 4H^b); 1,43 (m 4H^c); 0,97 (t 6H^d); 8,36 (d $2\text{H}^{2:4}$ 8,9 Hz); 8,29 (d $2\text{H}^{3:5}$ 8,9 Hz); 6,89 (s 1H^1); 8,18 (d 1H^8 14,9 Hz); 6,75 (d 1H^7 15 Hz); 7,70 (d $2\text{H}^{9:10}$ 8,8 Hz); 6,86 (d $2\text{H}^{11:12}$ 9 Hz)	1,9971	-140,502
38aE	3,48 (m 4H^a); 1,69 (m 4H^b); 1,38 (m $8\text{H}^{c:d}$); 0,93 (s 6H^e); 8,31 (d $2\text{H}^{2:4}$ 8,7 Hz); 8,23 (d $2\text{H}^{3:5}$ 9 Hz); 6,82 (s 1H^1); 6,71 (d 1H^7 14,4 Hz); 8,14 (d 1H^8 15 Hz); 7,64 (d $2\text{H}^{9:10}$ 8,6 Hz); 6,88 (d $2\text{H}^{11:12}$ 9,8 Hz)	1,9725	-140,479
38aF	3,16 (s 3H^{a1}); 3,54 (t 2H^a); 1,66 (p 2H^b); 1,38 (p 2H^c); 0,96 (t 3H^d); 8,35 (d $2\text{H}^{2:4}$ 8,9 Hz); 8,28 (d $2\text{H}^{3:5}$ 8,9 Hz); 6,89 (s 1H^1); 6,79 (d 1H^7 14,8 Hz); 8,16 (d 1H^8 15 Hz); 7,70 (d $2\text{H}^{9:10}$ 8,9 Hz); 6,87 (d $2\text{H}^{11:12}$ 8,5 Hz)	1,9971	-140,371

38aG	3,16 (s 3H ^{a1}); 3,53 (t 2H ^a); 1,69 (p 2H ^b); 1,36 (m 4H ^{c:d}); 0,91 (t 3H ^e); 8,35 (d 2H ^{2:4} 8,9 Hz); 8,28 (d 2H ^{3:5} 9 Hz); 6,88 (s 1H ¹); 6,79 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,16 (d 1H ⁸ 14,8 Hz); 7,69 (d 2H ^{9:10} 8,9 Hz); 6,86 (d 2H ^{11:12} 9 Hz)	1,9971	-140,388
38aH	3,55 (q 4H ^a); 1,24 (t 6H ^b); 2,40 (s 3H ^{OAc}); 8,34 (d 2H ^{2:4} 8,8 Hz); 8,28 (d 2H ^{3:5} 8,7 Hz); 6,87 (s 1H ¹); 6,77 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,18 (d 1H ⁸ 15,1 Hz); 7,80 (d 1H ¹⁰ 9,1 Hz); 6,78 (d 1H ¹¹ 9 Hz); 6,57 (s 1H ¹²)	1,9971	-140,183
38aJ	3,56 (q 4H ^a); 1,26 (t 6H ^b); 4,18 (t 2H ^A); 1,95 (m 2H ^B); 1,50 (m 4H ^{C:D}); 0,98 (t 3H ^E); 8,31 (d 2H ^{2:4} 8,8 Hz); 8,21 (d 2H ^{3:5} 8,7 Hz); 6,73 (s 1H ¹); 6,85 (d 1H ⁷ 14,5 Hz); 8,4 (d 1H ⁸ 14,4 Hz); 7,57 (d 1H ¹⁰ 9 Hz); 6,53 (d 1H ¹¹ 8,8 Hz); 6,23 (s 1H ¹²)	1,9654	-141,079
38aK	3,59 (q 4H ^a); 1,29 (t 6H ^b); 4,25 (t 2H ^A); 1,98 (m 2H ^B); 1,34-1,64 (m 10H ^{C-G}); 0,88 (t 3H ^H); 8,34 (d 2H ^{2:4} 9 Hz); 8,25 (d 2H ^{3:5} 9 Hz); 6,76 (s 1H ¹); 6,92 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,44 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,60 (d 1H ¹⁰ 9,1 Hz); 6,57 (d 1H ¹¹ 9 Hz); 6,31 (s 1H ¹²)	1,9725	-141,139
38aL	3,95 (t 4H ^a); 3,84 (t 4H ^b); 8,38 (d 2H ^{2:4} 9 Hz); 8,35 (d 2H ^{3:5} 9 Hz); 6,98 (s 1H ¹); 7,00 (d 1H ⁷ 13,5 Hz); 8,56 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,90 (d 1H ¹⁰ 9 Hz); 7,01 (d 1H ¹¹ 8,8 Hz)	-	-
38aN	3,19 (s 3H ^{a1}); 3,46 (m 1H ^a); 3,35 (m 1H ^a); 1,97 (m 1H ^b); 1,48 (m 1H ^c); 1,31 (m 2H ^d); 0,95 (t 6H ^{e:f}); 8,35 (d 2H ^{2:4} 8,2 Hz); 8,28 (d 2H ^{3:5} 8,7 Hz); 6,88 (s 1H ¹); 6,79 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,22 d 1H ⁸ 15,4 Hz); 7,69 (d 2H ^{9:10} 8,7 Hz); 6,84 (d 1H ¹¹ 6,5 Hz); 6,89 (d 1H ¹² 6,8 Hz)	1,9971	-140,351
38aO	3,94 (s 3H ^a); 8,40 (d 2H ^{2:4} 9,1 Hz); 8,37 (d 2H ^{3:5} 9,3 Hz); 7,06 (s 1H ¹); 7,04 (d 1H ⁷ 15,6 Hz); 8,22 (d 1H ⁸ 15,4 Hz); 7,82 (d 2H ^{9:10} 8,7 Hz); 7,11 (d 2H ^{11:12} 8,7 Hz)	2,0605	-138,809
38aP	2,60 (s 3H ^a); 8,40 (d 2H ^{2:4} 9,3 Hz); 8,37 (d 2H ^{3:5} 9 Hz); 7,08 (s 1H ¹); 7,12 (d 1H ⁷ 15,8 Hz); 8,20 d 1H ⁸ 15,6 Hz); 7,75 (d 2H ^{9:10} 8,4 Hz); 7,43 (d 2H 8,4 Hz)	2,0676	-138,690
39aA	3,09 (s 6H ^a); 7,93 (d 2H ^{2:4} 9,0 Hz); 7,43 (d 2H ^{3:5} 8,5 Hz); 6,45 (s 1H ¹); 6,55 (d 1H ⁷ 14,8 Hz); 8,07 d 1H ⁸ 15 Hz); 7,51 (d 2H ^{9:10} 9 Hz); 6,69 (d 2H ^{11:12} 8,8 Hz)	-	-
39aD	3,48 (t 4H ^a); 1,66 (m 4H ^b); 1,42 (m 4H ^c); 0,97 (t 6H ^d); 8,05 (d 2H ^{2:4} 8,7 Hz); 7,60 (d 2H ^{3:5} 8,5 Hz); 6,77 (s 1H ¹); 6,73 (d 1H ⁷ 15,1 Hz); 8,12 (d 1H ⁸ 14,4 Hz); 7,64 (d 2H ^{9:10} 8,7 Hz); 6,74 (d 2H ^{11:12} 7,9 Hz)	-	-
39aG	3,06 (s 3H ^{a1}); 3,44 (t 2H ^a); 1,62 (m 2H ^b); 1,34 (m 4H ^{c:d}); 0,91 (t 3H ^e); 7,99 (d 2H ^{2:4} 8,7 Hz); 7,57 (d 2H ^{3:5} 8,7 Hz); 6,75 (s 1H ¹); 6,73 (d 1H ⁷ 15,3 Hz); 8,06 (d 2H ⁸ 15 Hz); 7,61 (d 2H ^{9:10} 8,8 Hz); 6,72 (d 2H ^{11:12} 8 Hz)	-	-
39aL	3,94 (t 4H ^a); 3,82 (t 4H ^b); 8,12 (d 2H ^{2:4} 8,6 Hz); 7,64 (d 2H ^{3:5} 8,6 Hz); 6,91-6,96 (m 4H ^{1:7; 11; 12}); 8,45 (d 1H ⁸ 15,5 Hz); 7,88 (d 1H ^{9:10} 8,6 Hz)		

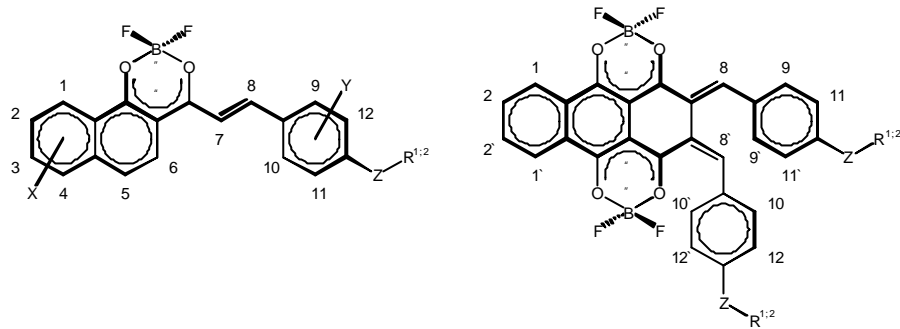


Abbildung 71: Die als nächste mittelbar an das Heteroatom Z gebundenen Protonen werden mit ^a gekennzeichnet. Alle weiteren der Reihenfolge nach dem Alphabet. Die am Heteroatom Y werden nach dem gleichen Prinzip, nur mit Großbuchstaben bezeichnet. Für **42aD** und **43aA** gilt die gleiche Numerierung wie bei den 4-Methyl-2,2'-difluoro-1,3,2-dioxaborinen.

Tabelle 27: NMR Daten der Farbstofftypen **40aX**, **42aX**, **43aX**, **44aX** in CD₃NO₂

Nr.	¹ H-Signale
40aA	3,22 (s 6H ^a); 8,45 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,60 (t 1H ² 8,4 Hz); 7,73 (t 1H ³ 7,3 Hz); 7,83 (d 1H ⁴ 8,8 Hz); 7,91 (d 1H ⁵ 9 Hz); 7,45 (d 1H ⁶ 8,9 Hz); 7,47 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,38 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,78 (d 2H ^{9:10} 9,1 Hz); 6,81 (d 2H ^{11:12} 9 Hz)
40aD	3,49 (t 4H ^a); 1,65 (p 4H ^b); 1,40 (m 4H ^c); 0,99 (t 6H ^d); 8,47 (d 1H ¹ 8,4 Hz); 7,62 (t 1H ² 8,4 Hz); 7,76 (t 1H ³ 8,4 Hz); 7,87 (d 1H ⁴ 8,5 Hz); 7,94 (d 1H ⁵ 9,3 Hz); 7,44 (d 1H ⁶ 9 Hz); 7,46 (d 1H ⁷ 14,4 Hz); 8,39 (d 1H ⁸ 14,1 Hz); 7,81 (d 2H ^{9:10} 9,3 Hz); 6,86 (d 2H ^{11,12} 9 Hz)
40aF	3,19 (s 3H ^{a1}); 3,57 (t 2H ^a); 1,70 (p 2H ^b); 1,41 (m 2H ^c); 0,98 (t 3H ^d); 8,49 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,64 (t 1H ² 7,5 Hz); 7,78 (t 1H ³ 7,3 Hz); 7,86 (d 1H ⁴ 9 Hz); 7,91 (d 1H ⁵ 9,1 Hz); 7,46 (d 1H ⁶ 9,1 Hz); 7,54 (d 1H ⁷ 14,3 Hz); 8,41 (d 1H ⁸ 14,3 Hz); 7,83 (d 2H ^{9:10} 9,6 Hz); 6,91 (d 2H ^{11,12} 8,6 Hz)
40aG	3,19 (s 3H ^{a1}); 3,56 (t 2H ^a); 1,70 (m 2H ^b); 1,37 (m 4H ^{c:d}); 0,92 (t 3H ^e); 8,47 (d 1H ¹ 8,4 Hz); 7,64 (t 1H ² 7,4 Hz); 7,77 (t 1H ³ 7,4 Hz); 7,87 (d 1H ⁴ 8,9 Hz); 7,92 (d 1H ⁵ 9,3 Hz); 7,46 (d 1H ⁶ 9,1 Hz); 7,54 (d 1H ⁷ 14,4 Hz); 8,40 (d 1H ⁸ 14,5 Hz); 7,83 (d 2H ^{9:10} 9,3 Hz); 6,90 (d 2H ^{11:12} 8,8 Hz)
40aH	3,51 (q 4H ^a); 1,23 (t 6H ^b); 2,43 s 3H ^{OAc} ; 8,43 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,59 (t 1H ² 7,3 Hz); 7,74 (t 1H ³ 7,2 Hz); 7,82 (d 1H ⁴ 7,4 Hz); 7,89 (d 1H ⁵ 9,2 Hz); 7,41 (d 1H ⁶ 8,9 Hz); 7,48 (d 1H ⁷ 14,5 Hz); 8,38 (d 1H ⁸ 14,6 Hz); 6,51 (s 1H ¹⁰); 7,81 (d 1H ¹¹ 9 Hz); 6,76 (d 1H ¹² 9,1 Hz)

40aJ	3,59 (q 4H ^a); 1,27 (t 6H ^b); 4,24 (t 2H ^A); 2,03 (m 2H ^B); 1,62-1,50 (m 4H ^{C: D}); 0,99 (t 3H ^E); 8,45 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,60 (t 1H ² 8,2 Hz); 7,75 (t 1H ³ 7,8 Hz); 7,84 (d 1H ⁴ 8 Hz); 7,90 (d 1H ⁵ 8,2 Hz); 7,44 (d 1H ⁶ 8,8 Hz); 6,84 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,59 (d 1H ⁸ 14 Hz); 6,27 (s 1H ¹⁰); 7,56 (d 1H ¹¹ 9 Hz); 6,59 (d 1H ¹² 8,9 Hz)
40aK	3,61 (q 4H ^a); 1,30 (m 6H ^b); 4,22 (t 2H ^A); 1,65-1,5 (m 6H ^{B: C: D}); 1,30 (m 4H ^{E: F}); 1,14 (m 2H ^G); 0,86 (t 3H ^H); 8,48 (d 1H ¹ 9 Hz); 7,61 (m 2H ^{2:11}); 7,76 (t 1H ³ 7,6 Hz); 7,85 (d 1H ⁴ 8,1 Hz); 7,91 (d 1H ⁵ 9 Hz); 7,45 (d 1H ⁶ 8,6 Hz); 6,91 (d 1H ⁷ 14,1 Hz); 8,59 (d 1H ⁸ 14,4 Hz); 6,31 (s 1H ¹⁰); 6,60 (d 1H ¹² 8,9 Hz)
40aN	3,20 (s 3H ^{a1}); 3,49 (m 1H ^a); 3,35 (m 1H ^a); 1,93 (m 1H ^b); 1,49 (m 1H ^c); 1,27 (m 1H ^c); 0,96 (t 6H ^{d: e}); 8,48 (d 1H ¹ 8,2 Hz); 7,63 (t 1H ² 7,3 Hz); 7,77 (t 1H ³ 7,9 Hz); 7,82 (m 4H ⁴); 7,88 (d 1H ⁵ 9,1 Hz); 7,44 (d 1H ⁶ 9,1 Hz); 7,53 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,38 (d 1H ⁸ 14,4 Hz); 7,82 (m 4H ^{9: 10}); 6,92 (d 2H ^{11: 12} 8,1 Hz)
40aO	3,96 (s 3H ^a); 8,56 (d 1H ¹ 9,2 Hz); 7,70 (t 1H ² 8,9 Hz); 7,87 (t 1H ³ 9,1 Hz); 7,92 (d 1H ⁴ 9,3 Hz); 7,97 (d 1H ⁵ 9,3 Hz); 7,51 (d 1H ⁶ 9,3 Hz); 7,86 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,48 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,96 (d 2H ^{9: 10} 9 Hz); 7,15 (d 2H ^{11: 12} 9 Hz)
42aD	3,52 (t 4H ^a); 1,68 (m 4H ^b); 1,41 (m 4H ^c); 0,98 (t 6H ^d); 7,19 (d 1H ¹ 8,9 Hz); 8,17 (d 1H ² 9,1 Hz); 7,93 (d 1H ³ 7,7 Hz); 7,55 (t 1H ⁴ 7,4 Hz); 8,27 (d 1H ⁶ 8,4 Hz); 7,47 (d 1H ⁷ 14,5 Hz); 8,41 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,72 (m 3H ^{9: 10}); 6,88 (d 2H ^{11: 12} 8,7 Hz)
43aA	3,21 (s 6H ^a); 2,35 (s 3H ^{OA c}); 7,19 (d 1H ¹ 9,1 Hz); 8,19 (d 1H ² 9 Hz); 7,98 (d 1H ³ 8,5 Hz); 7,32 (d 1H ⁴ 8,6 Hz); 8,06 (s 1H ⁶); 7,52 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,45 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,81 (d 2H ^{9: 10} 9 Hz); 6,90 (d 2H ^{11: 12} 8,8 Hz)
44aD	3,30 (m 8H ^a); 1,52 (m 8H ^b); 1,34 (m 8H ^c); 0,93 (m 12H ^d); 8,23 (m 2H ¹); 7,95 (m 2H ²); 7,03 (s 2H ⁸); 7,56 (d 2H ⁹ 8,8 Hz); 7,37 (m 2H ¹⁰); 6,66 (m 4H ^{11: 12})

7.4 Synthesevorschrift und Analysedaten der 2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborine

Darstellungsvariante Fa:

0.01 mol des 1,3-Diketonstyrylfarbstoffes werden mit equimolaren Mengen Coliganden und Borsäure in 150 ml Toluol gelöst und am Wasserabscheider gekocht, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Aus der erkaltenden Lösung kristallisiert das Produkt oft in feinen metallisch glänzenden Kristallen aus. Diese werden abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen und aus Nitromethan/Eisessig umkristallisiert.

Darstellungsvariante Fb

0.01 mol Borsäure werden in 15 ml Acetanhydrid gelöst und vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Zu der erkalteten Boracetatlösung wird 0.01 mol 1,3-Diketonstyrylfarbstoff gegeben und es wird nochmals bis zum Sieden erhitzt. Über Nacht bilden sich metallisch glänzende Kristalle, die abgesaugt werden und mit Essigester und Ether gewaschen werden. Die Reinheit des Produkts ist meistens ausreichend, sollte dies nicht der Fall sein, so wird aus sorgfältig getrocknetem 1,2-Dichlorethan unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit umkristallisiert.

Darstellungsvariante G:

0.01 mol des 1,3-Diketons werden mit 0.01 mol Borsäure in 15 ml Acetanhydrid gelöst. Die Lösung wird vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, und nach dem Erkalten werden wiederum 0.01 mol N,N-Dialkylamino-benzaldehyd zugesetzt. Danach wird nochmals fünf Minuten gekocht. Aus der erkaltenden Lösung fällt das Produkt in metallisch glänzenden Kristallen aus. Die Reinheit des Produkts ist oftmals ausreichend. Sollte dies jedoch nicht der Fall sein, so wird aus sorgfältig getrocknetem 1,2-Dichlorethan unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit umkristallisiert.

Darstellungsvariante H:

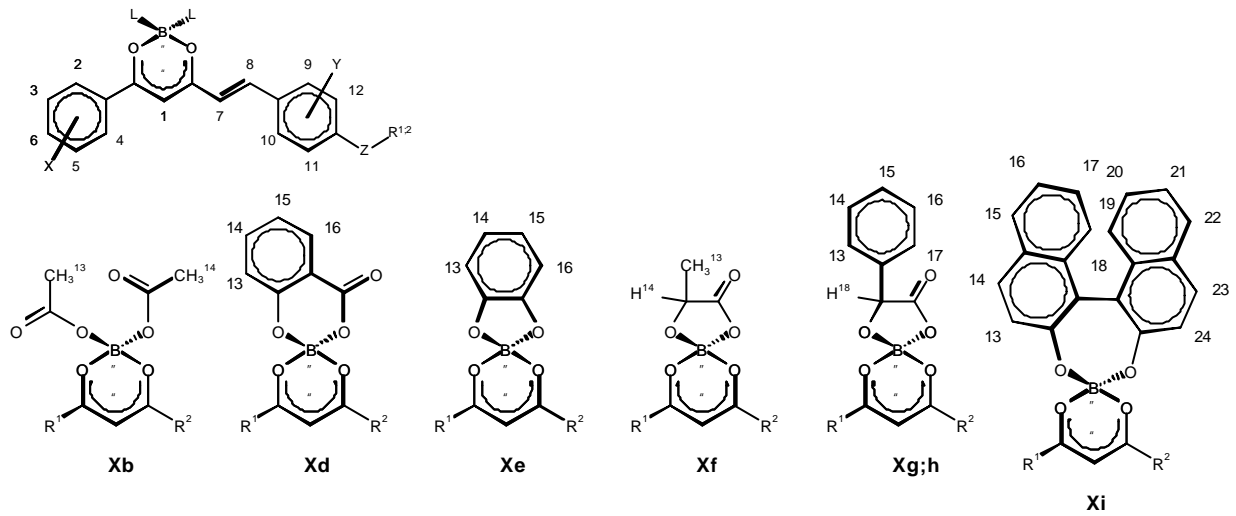
0.01 mol Boracetatkomplex wird in 30 ml Dichlorethan gelöst und mit 0.01 mol des entsprechenden Coliganden versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Lösung auf 15 ml eingeeengt. Über Nacht bilden sich Kristalle des Reaktionsprodukts, die abgesaugt, mit Essigester und Ether gewaschen werden und aus Nitromethan/Eisessig umkristallisiert werden.

Tabelle 28: Darstellungsvarianten, Ausbeuten, Schmelzpunkte und Absorptionseigenschaften der 2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Variante	Ausbeute	Fp. [°C]	I_{max} [nm]/e in CHCl₃
37gA	<i>Fa</i>	30%	225	541
38gA	<i>Fa</i>	42%	172-174	576/4,76
38cD	<i>Fa</i>	55%	274-275	616/4,91
38eD	<i>Fa</i>	87%	254-257	590/4,84
38gD	<i>Fa</i>	58%	143-145	593/4,85
38gE	<i>Fa</i>	72%	122-124	597
38gF	<i>Fa</i>	69%	155-158	586/4,79
38gG	<i>Fa</i>	62%	160-162	583/4,76
38gH	<i>Fa</i>	52%	190-200	564/4,64
38gJ	<i>Fa</i>	67%	136-138	588/4,84
38gN	<i>Fa</i>	51%	225	586
40bD	<i>Fb</i>	93%	182-185	577/5,00
	<i>G</i>	73%		
40cD	<i>H</i>	68%	241-244	605/5,18
40dD	<i>H</i>	92%	235-236	586/5,10
40eD	<i>H</i>	81%	253-254	583/5,04
40fD	<i>Fa</i>	64%	224-225	583/5,05
40gD	<i>H</i>	85%	158-162	584/5,02
40hD	<i>Fa</i>	51%	158-164	584/5,04
40iD	<i>Fa</i>	84%	139-142	577/4,98
40gF	<i>Fa</i>	58%	171-186	583
40gJ	<i>Fa</i>	33%	173-176	588
41bD	<i>Fb</i>	92%	211-212	590/5,06
41hD	<i>H</i>	51%	128-130	584/5,10

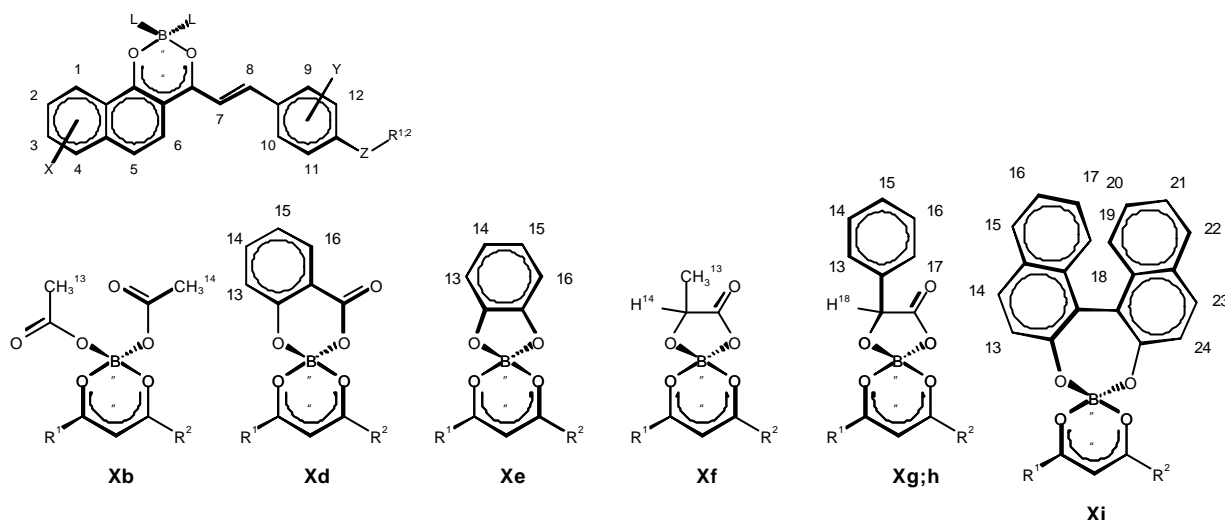
Tabelle 29:Elementaranalytische Daten der 2,2'-Dioxy-4-styryl-1,3,2-dioxaborine

Nr.	Formel	Molmasse	C: ber.	gef.	H: ber.	gef.	weitere	ber.	gef.
37gA	$C_{27}H_{24}BNO_5$	453,294	71,54	69,9	5,3	5,3	N	3,09	3,1
38gA	$C_{27}H_{23}BN_2O_7$	498,292	65,08	59,7	4,65	5,1	N	5,62	5,6
38cD	$C_{27}H_{29}BN_2O_8$	520,339	62,3	60,2	5,57	5,5	N	5,38	5,4
38eD	$C_{31}H_{33}BN_2O_6$	540,425	68,9	68,1	6,15	6,2	N	5,18	5,4
38gD	$C_{33}H_{35}BN_2O_7$	582,46	67,9	62,1	6,04	5,9	N	4,8	4,6
38gE	$C_{35}H_{39}BN_2O_7$	610,504	68,8	66,7	6,4	7,2	N	4,59	4,5
38gF	$C_{30}H_{29}BN_2O_7$	540,372	66,68	64,5	5,41	5,9	N	5,18	4,8
38gG	$C_{31}H_{31}BN_2O_7$	554,398	67,16	59,7	5,64	5,7	N	5,05	4,8
38gH	$C_{31}H_{29}BN_2O_9$	584,379	63,72	63,7	4,96	4,8	N	4,79	3,5
38gJ	$C_{33}H_{35}BN_2O_8$	598,459	66,26	63,4	5,9	5,9	N	4,68	4,2
38gN	$C_{31}H_{31}BN_2O_7$	554,398	67,16	65,2	5,64	5,4	N	5,05	4,8
40bD	$C_{31}H_{36}BNO_6$	529,432	70,3	69,8	6,8	6,9	N	2,65	2,7
40cD	$C_{29}H_{30}BNO_6$	499,363	69,7	69,6	6,06	6,0	N	2,8	2,7
40dD	$C_{34}H_{34}BNO_5$	547,458	74,6	74,4	6,21	6,2	N	2,56	2,2
40eD	$C_{33}H_{34}BNO_4$	519,448	76,3	76,2	6,5	6,6	N	2,6	2,6
40fD	$C_{30}H_{34}BNO_5$	499,406	72,15	72,0	6,86	6,8	N	2,80	2,7
40gD	$C_{35}H_{36}BNO_5$	561,475	74,87	72,9	6,46	6,9	N	2,49	2,3
40hD	$C_{35}H_{36}BNO_5$	561,475	74,87	73,3	6,46	6,7	N	2,49	2,2
40iD	$C_{47}H_{42}BNO_4$	695,666	81,1	81,3	6,04	6,0	N	2,01	1,8
40gF	$C_{32}H_{30}BNO_5$	518,810	74,0	69,8	5,78	5,8	N	2,69	2,3
40gJ	$C_{36}H_{38}BNO_6$	590,800	73,1	71,8	6,4	7,0	N	2,3	2,5
41bD	$C_{31}H_{35}BBrNO_6$	608,336	64,6	61,8	6,08	6,1	N Br	2,43 13,8	2,3 13,3
41hD	$C_{35}H_{35}BBrNO_5$	640,371	65,65	64,9	5,51	5,5	N Br	2,19 12,48	1,9 12,1

Abbildung 72: Nummerierung der Protonen der Farbstofftypen **37xX**, **38xX**, **39xX**Tabelle 30: NMR Daten der Farbstofftypen **37xX**, **38xX**, **39xX** in CD₃NO₂

Nr.	¹ H-Signale
37gA	3,19 (s 6H ^a); 8,37 (d 2H ^{2: 4} 7,8 Hz); 8,33 (d 2H ^{3: 5} 7,6 Hz); 6,87 (s 1H ¹); 6,83 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,25 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,73 (d 2H ^{9: 10} 8,5 Hz); 6,93 (d 2H ^{11: 12} 9 Hz); 7,44 (m 1H ¹⁵); 7,48 (m 2H ^{14: 16}); 7,67 (m 2H ^{13: 17}); 5,45 (s 1H ¹⁸)
38cD	3,59 (t 4H ^a); 1,73 (p 4H ^b); 1,46 (m 4H ^c); 0,99 (t 6H ^d); 8,34 (d 2H ^{2: 4} 8,8 Hz); 8,28 (d 2H ^{3: 5} 8,7 Hz); 6,97 (s 1H ¹); 6,93 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,25 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,74 (d 2H ^{9: 10} 8,7 Hz); 6,82 (d 2H ^{11: 12} 8,8 Hz)
38eD	3,52 (t 4H ^a); 1,69 (m 4H ^b); 1,42 (m 4H ^c); 0,98 (t 6H ^d); 8,34 (d 2H ^{2: 4} 8,9 Hz); 8,29 (d 2H ^{3: 5} 8,9 Hz); 6,97 (s 1H ¹); 6,83 (d 1H ⁷ 15,2 Hz); 8,16 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,76 (d 2H ^{9: 10} 9 Hz); 6,86 (d 2H ^{11: 12} 9,1 Hz); 6,73 (s 4H ^{13: 14; 15; 16})
38gD	3,51 (t 4H ^a); 1,68 (m 4H ^b); 1,40 (m 4H ^c); 0,98 (t 6H ^d); 8,34 (d 2H ^{2: 4} 8,5 Hz); 8,30 (d 2H ^{3: 5} 8,8 Hz); 6,95 (s 1H ¹); 6,85 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,19 (d 1H ⁸ 14,9 Hz); 7,71 (d 2H ^{9: 10} 8,8 Hz); 6,89 (d 2H ^{11: 12} 9 Hz); 7,38 (m 1H ¹⁵); 7,47 (m 2H ^{14: 16}); 7,68 (m 2H ^{13: 17}); 5,47 (s 1H ¹⁸)
38gN	3,20 (s 3H ^{a1}); 3,48 (m 1H ^a); 3,37 (m 1H ^a); 1,94 (m 1H ^b); 1,50 (m 1H ^c); 1,30 (m 2H ^d); 0,96 (t 6H ^{e: f}); 8,37 (d 2H ^{2: 4} 7,5 Hz); 8,31 (d 2H ^{3: 5} 8 Hz); 6,98 (s 1H ¹); 6,91 (d 1H ⁷ 13 Hz); 8,25 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,75 (d 2H ^{9: 10} 8,6 Hz); 6,81 (d 1H ¹¹ 6,3 Hz); 6,88 (d 1H ¹² 6,5 Hz); 7,39 (m 1H ¹⁵); 7,46 (m 2H ^{14: 16}); 7,66 (m 2H ^{13: 17}); 5,44 (s 1H ¹⁸)

38gE	3,49 (t 4H ^a); 1,70 (m 4H ^b); 1,39 (m 8H ^c); 0,94 (t 6H ^d); 8,28 (d 2H ^{2:4} 8,5 Hz); 8,24 (d 2H ^{3:5} 8,7 Hz); 6,89 (s 1H ¹); 6,76 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,17 (d 1H ⁸ 14,2 Hz); 7,61 (d 2H ^{9:10} 8,7 Hz); 6,82 (d 2H ^{11:12} 8,6 Hz); 7,38 (m 1H ¹⁵); 7,47 (m 2H ^{14:16}); 7,68 (m 2H ^{13:17}); 5,47 (s 1H ¹⁸)
38gF	3,18 (s 3H ^{a1}); 3,56 (t 2H ^a); 1,70 (p 2H ^b); 1,45 (m 2H ^c); 0,99 (t 3H ^d); 8,36 (d 2H ^{2:4} 8,5 Hz); 8,32 (d 2H ^{3:5} 8,8 Hz); 6,90 (s 1H ¹); 6,96 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,23 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,73 (d 2H ^{9:10} 8,7 Hz); 6,81 (d 2H ^{11:12} 8,6 Hz); 7,39 (m 1H ¹⁵); 7,46 (m 2H ^{14:16}); 7,70 (m 2H ^{13:17}); 5,45 (s 1H ¹⁸)
38gG	3,07 (s 3H ^{a1}); 3,45 (t 2H ^a); 1,62 (m 2H ^b); 1,34 (m 4H ^c); 0,91 (t 3H ^d); 8,26 (d 2H ^{2:4} 9 Hz); 8,19 (d 2H ^{3:5} 9 Hz); 6,87 (s 1H ¹); 6,94 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,10 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,71 (d 2H ^{9:10} 8,9 Hz); 6,83 (d 2H ^{11:12} 9 Hz); 7,33 (m 1H ¹⁵); 7,42 (t 2H ^{14:16}); 7,69 (m 2H ^{13:17}); 5,43 (s 1H ¹⁸)
38gH	3,65 (q 4H ^a); 1,39 (t 6H ^b); 2,37 (s 3H ^{OAc}); 8,45 (m 2H ^{2:4}); 8,07 (d 2H ^{3:5} 8,7 Hz); 6,80 (s 1H ¹); 6,91 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,45 (m 1H ⁸); 7,96 (d 1H ¹⁰ 8,8 Hz); 6,61 (d 1H ¹¹ 8,7 Hz); 6,58 (s 1H ¹²); 7,36 (m 1H ¹⁵); 7,53 (m 2H ^{14:16}); 7,70 (m 2H ^{13:17}); 5,42 (s 1H ¹⁸)
38gJ	3,59 (q 4H ^a); 1,29 (t 6H ^b); 4,21 (m 2H ^A); 1,97 (m 2H ^B); 1,51 (m 4H ^{C: D}); 0,99 (m 3H ^E); 8,32 (d 2H ^{2:4} 7,6 Hz); 8,26 (d 2H ^{3:5} 8,8 Hz); 6,83 (s 1H ¹); 6,93 (d 1H ⁷ 14,8 Hz); 8,48 (d 1H ⁸ 14,9 Hz); 7,85 (d 1H ¹⁰ 9 Hz); 6,57 (d 1H ¹¹ 8,8 Hz); 6,29 (s 1H ¹²); 7,40 (m 1H ¹⁵); 7,46 (m 2H ^{14:16}); 7,71 (m 2H ^{13:17}); 5,43 (s 1H ¹⁸)

Abbildung 73: Nummerierung der Protonen der Farbstofftypen **40xX**, **41xX**Tabelle 31: NMR Daten der Farbstofftypen **40xX**, **41xX** in CD₃NO₂

Nr.	¹ H-Signale	¹¹ B
40bD	3,50 (t 4H ^a); 1,68 (m 4H ^b); 1,43 (m 4H ^c); 0,97 (t 6H ^d); 8,58 (d 1H ¹ 8,2 Hz); 7,41 (t 1H ² 9,1Hz); 7,55 (t 1H ³ 8,4 Hz); 7,78-7,9 (m 2H ^{4: 5}); 7,20 (d 1H ⁶ 7,8 Hz); 7,32 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,60 (d 1H ⁸ 14,2 Hz); 7,69 (d 2H ^{9: 10} 8,9 Hz); 6,88 (d 2H ^{11: 12} 9,4 Hz); 2,01 (s 6H ^{OAc})	3,820
40cD	3,58 (t 4H ^a); 1,68 (m 4H ^b); 1,41 (m 4H ^c); 0,94 (t 6H ^d); 8,50 (d 1H ¹ 8,4 Hz); 7,69 (t 1H ² 7,5 Hz); 7,86 (t 1H ³ 7,1 Hz); 7,94 (d 1H ⁴ 8,1 Hz); 8,01 (m 3H ^{5: 9: 10}); 7,60 (d 1H ⁶ 9,1 Hz); 7,80 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,54 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,38 (d 2H ^{11: 12} 8,1 Hz)	7,300
40dD	3,57 (t 4H ^a); 1,72 (p 4H ^b); 1,45 (m 4H ^c); 0,98 t 6H ^d); 8,50 (d 1H ¹ 8,2 Hz); 7,62 (t 1H ² 7,8 Hz); 7,84 (t 1H ³ 9 Hz); 7,91-8,01 (m 5H ^{4: 5: 9: 10: 13}); 7,53 (d 1H ⁶ 9 Hz); 7,80 (d 1H ⁷ 15 Hz); 8,38 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,01-7,08 (m 3H ^{11: 12: 15}); 7,53 (t 1H ¹⁴ 8,2 Hz); 6,94 (d 1H ¹⁶ 8,4 Hz)	5,803
40eD	3,57 (t 4H ^a); 1,73 (p 4H ^b); 1,43 (m 4H ^c); 0,97 (t 6H ^d); 8,51 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,56 (t 1H ² 7,9 Hz); 7,79-7,88 (m 6H ^{3: 4: 5: 7: 9: 10}); 7,52 (d 1H ⁶ 9,1 Hz); 8,45 (d 1H ⁸ 15 Hz); 6,90 (d 2H ^{11: 12} 8,9 Hz); 6,72 (s 4H ^{13: 14: 15: 16})	11,06
40fD	3,56 (t 4H ^a); 1,72 (p 4H ^b); 1,49 (m 4H ^c); 1,00 (t 6H ^d); 8,51 (d 1H ¹ 8,4 Hz); 7,64 (t 1H ² 8,2 Hz); 7,78 (t 1H ³ 8,5 Hz); 7,88 (d 1H ⁴ 8,3 Hz); 7,92 (d 1H ⁵ 9,3 Hz); 7,48 (d 1H ⁶ 9 Hz); 7,57 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,44 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,83 (d 2H ^{9: 10} 9 Hz); 6,94 (d 2H ^{11: 12} 9 Hz); 1,49 (m 3H ¹³); 4,55 (p 1H ¹⁴ 7 Hz)	-

40gD	3,54 (t 4H ^a); 1,71 (p 4H ^b); 1,43 (m 4H ^c); 0,99 (t 6H ^d); 8,55 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,63 (t 1H ² 8,1 Hz); 7,75 (t 1H ³ 8,2 Hz); 7,88 (d 1H ⁴ 8,4 Hz); 7,90 (d 1H ⁵ 8,7 Hz); 7,48 (d 1H ⁶ 8,6 Hz); 7,56 (d 1H ⁷ 12 Hz); 8,41 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,80 (d 2H ^{9: 10} 8,5 Hz); 6,89 (d 2H ^{11: 12} 8,7 Hz); 7,62 (m 2H ^{13: 17}); 7,40 (m 2H ^{14: 16}); 7,31 (m 1H ¹⁵); 5,48 (s 1H ¹⁸)	-
40hD	3,55 (t 4H ^a); 1,72 (p 4H ^b); 1,44 (m 4H ^c); 1,00 (t 6H ^d); 8,56 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,63 (t 1H ² 8,2 Hz); 7,74 (t 1H ³ 8,4 Hz); 7,88 (d 1H ⁴ 8,2 Hz); 7,93 (d 1H ⁵ 8,2 Hz); 7,48 (d 1H ⁶ 9 Hz); 7,56 (d 1H ⁷ 14 Hz); 8,45 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,80 (d 2H ^{9: 10} 8,4 Hz); 6,90 (d 2H ^{11: 12} 8,6 Hz); 7,61 (m 2H ^{13: 17}); 7,40 (m 2H ^{14: 16}); 7,32 (m 1H ¹⁵); 5,47 (s 1H ¹⁸)	-
40iD	3,36 (t 4H ^a); 1,60 (m 4H ^b); 1,38 (m 4H ^c); 0,96 (t 6H ^d); 8,39 (d 1H ¹ 8,2 Hz); 7,14-7,56 (m 11H ^{2: 6; 7; 13; 14; 16; 17; 20; 21; 23; 24}); 7,64 (t 1H ³ 7,1 Hz); 7,76-7,96 (m 6H ^{4: 5; 15; 18; 19; 22}); 8,12 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,17 (d 2H ^{9: 10} 7,2 Hz); 6,64 (d 2H ^{11: 12} 8,4 Hz)	-
40gF	3,14 (s 3H ^{a1}); 3,51 (t 2H ^a); 1,65 (m 2H ^b); 1,38 (m 2H ^c); 0,95 (t 3H ^d); 8,52 (d 1H ¹ 8,4 Hz); 7,6-7,64 (m 3H ^{2: 3; 7}); 7,85-7,92 (m 4H ^{4: 5; 9; 10}); 7,54 (d 1H ⁶ 8,9 Hz); 8,43 (d 1H ⁸ 14 Hz); 6,81 (d 2H ^{11: 12} 8,5 Hz); 7,75 (m 2H ^{13: 17}); 7,40-7,52 (m 3H ^{14: 15; 16}); 5,50 (s 1H ¹⁸)	-
40gJ	4,24 (t 2H ^A); 3,58 (m 4H ^a); 1,56 (m 4H ^{B: C}); 1,28 (t 6H ^b); 1,02 (m 3H ^D); 8,53 (d 1H ¹ 9 Hz); 7,61-7,75 (m 6H ^{2: 3; 5; 12; 13; 17}); 7,82 (d 1H ⁴ 8,9 Hz); 7,39-7,60 (m 5H ^{6: 7; 14; 15; 16}); 8,65 (d 1H ⁸ 15 Hz); 7,85 (d 1H ¹⁰ 9 Hz); 6,23 (s 1H ¹¹); 5,46 (s 1H ¹⁸)	-
41bD	3,57 (t 4H ^a); 1,70 (p 4H ^b); 1,44 (m 4H ^c); 0,99 (t 6H ^d); 8,52 (d 1H ¹ 8,5 Hz); 7,46 (m 1H ²); 7,90 (m 1H ³); 7,86 (m 2H ^{4: 7}); 8,34 (s 1H ⁶); 8,20 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,68 (d 2H ^{9: 10} 8,2 Hz); 6,83 (d 2H ^{11: 12} 9 Hz); 2,02 (s 6H ^{OAc})	-
41hD	3,58 (t 4H ^a); 1,73 (p 4H ^b); 1,45 (m 4H ^c); 1,01 (t 6H ^d); 8,64 (d 1H ¹ 8,3 Hz); 7,41 (d 1H ² 8,5 Hz); 7,91 (t 1H ³ 8,3 Hz); 7,87 (m 2H ^{4: 7}); 8,29 (s 1H ⁶); 8,54 (d 1H ⁸ 14 Hz); 7,84 (m 2H ^{9: 10}); 6,89 (d 2H ^{11: 12} 9 Hz); 7,73 (m 2H ^{13: 17}); 7,48 (t 2H ^{14: 16} 8,4 Hz); 7,39 (t 1H ¹⁵ 8,5 Hz); 5,49 (s 1H ¹⁸)	-

7.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der 1,3,2-Dioxaborine und 4-Styryl-1,3,2-dioxaborine mit unterschiedlichen Coliganden und Donatoren

Versuchsdurchführung:

In 50 ml gereinigtem DMF wird soviel Substanz gelöst, daß die Extinktion der Lösung 1,2 nicht übersteigt. Bei Raumtemperatur werden dann unter rühren je 2 ml TEA und H₂O hinzugegeben. Mit einer Tauchsonde wird die Abnahme der Extinktion gegen die Zeit verfolgt. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante erfolgt durch Auftragen der logarithmierten Extinktionen im Absorbtionsmaximum gegen die Zeit. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus dem Anstieg der Geraden.

Tabelle 32: Geschwindigkeitskonstanten und Güteparameter der Hydrolyse

Nr.	$k \cdot 10^{-5}$ [s ⁻¹]	Dk	r	Nr.	$k \cdot 10^{-5}$ [s ⁻¹]	Dk	r
38aP	36,8	0,26	0,995	40cD	>1654	132	0,999
38aO	3,33	0,21	0,993	40dD	253,5	1,5	0,995
38aL	13,05	0,08	0,998	40gD	152	1,3	0,968
38aA	1,07	0,05	0,984	40bD	88,5	0,27	0,999
38aG	0,965	0,01	0,999	40eD	58,8	0,26	0,974
38aB	0,755	0,005	0,998	40aD	26,7	0,008	0,999
38aC	0,6475	0,01	0,982	40iD	20,9	0,24	0,999
38aD	0,665	0,01	0,976	36c	>1000	142	0,996
38aE	0,321	0,08	0,687	36d	8,4	0,10	0,999
38aH	(820)	(11)	(0,986)	36g	6,6	0,06	0,999
38gA	63	0,02	0,999	36b	4,2	0,007	0,981
38gG	37,5	0,02	0,995	36e	3,1	0,03	0,996
38gD	24	0,02	0,997	36a	0,82	0,01	0,999
38gE	29,5	0,03	0,991	36k	96	0,6	0,999
38gJ	10,25	0,52	0,978	36l	57,3	0,3	0,999
38gH	5,4	0,01	0,994	36m	10,6	0,15	0,994
38cD	83,1	0,61	0,982	36n	4,5	0,07	0,991
38eD	11,84	0,01	0,999	36o	2,5	0,11	0,941
38iD	0,586	0,01	0,965				

Δk = Standardabweichung; r = Korrelationskoeffizient

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Reihe neuer 1,3,2-Dioxaborine hergestellt und untersucht. Die Darstellung gelang in erster Linie durch die MEERWEIN-Acylierung von Acetophenonen **18**. Die dabei anfallenden 2,2'-Difluoro-4-methyl-1,3,2-dioxaborine **21a** wurden mit verschiedenen aromatischen Aldehyden zu den 4-Styryl-1,3,2-dioxaborinen **34a** umgesetzt. Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Coliganden auf das chromophore System haben, wurde eine Reihe von Verbindungen mit unterschiedlichen Coliganden hergestellt. Durch den Austausch von Acetatcoliganden gelang eine effizienter Zugang zu 2,2'-Dioxy-1,3,2-dioxaborinen **34x**.

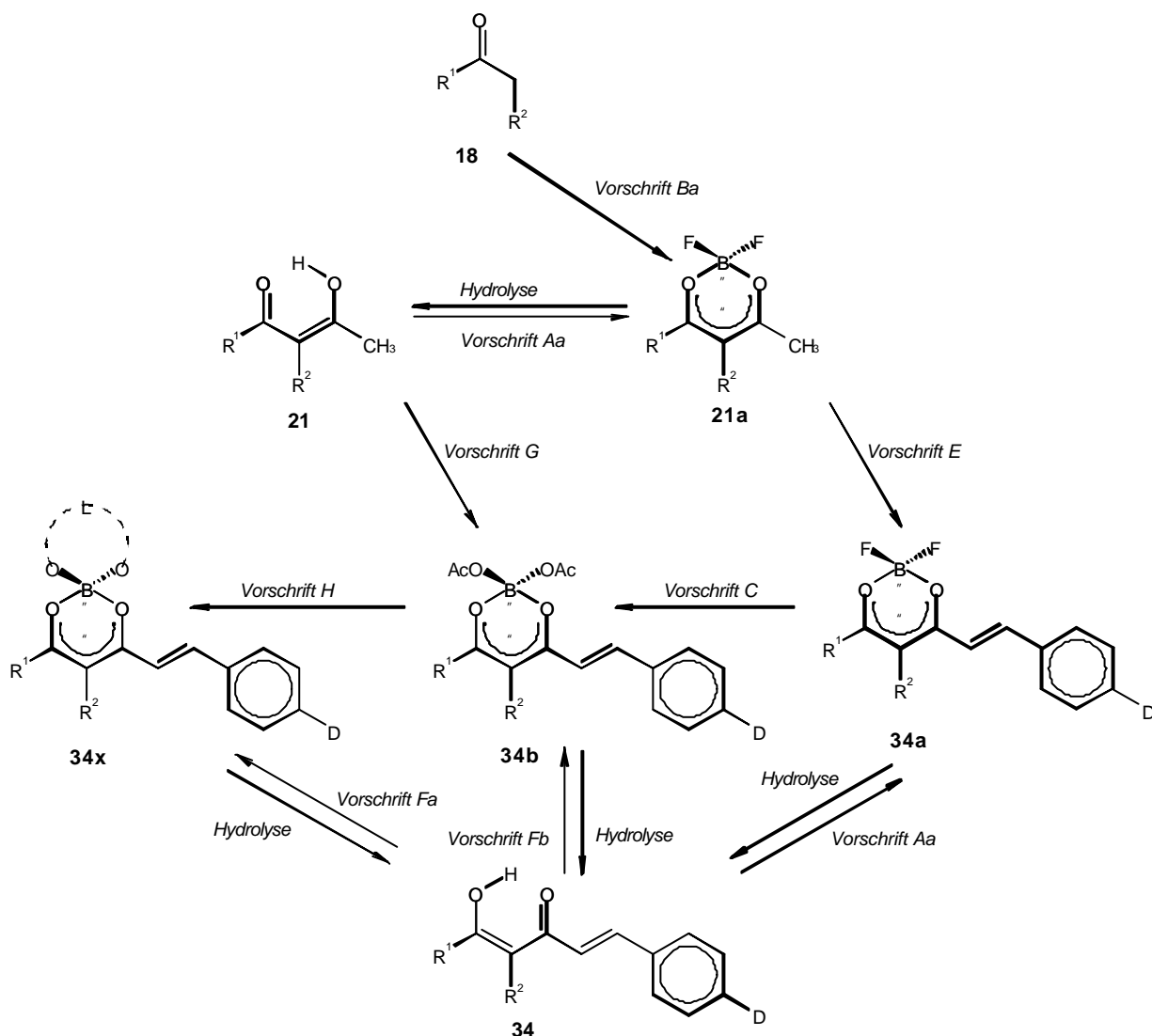


Abbildung 74

Bei den hergestellten 4-Styryl-1,3,2-dioxaborinen **34x** handelt es sich um Donator-Akzeptor-Farbstoffe. Besondere Aufmerksamkeit wurde hier der Solvatochromie und der Fluoreszenz dieser Verbindungen in Abhängigkeit der Coliganden gewidmet. Den stärksten solvatochromen Effekt der untersuchten Verbindungen zeigt der jeweilige Difluorokomplex. Dies war in sofern unerwartet, da aus cyclovoltametrischen Messungen hervorgeht, daß der Oxalatokomplex das geringste Reduktionspotential, also die stärkste Elektronenaffinität, besitzt.

Aus spektroskopischen Messungen waren Informationen zugänglich, die es erlaubten, die Hyperpolarisierbarkeit der Moleküle zu berechnen. Hier zeigte sich ebenfalls, daß der stärkste Akzeptor nicht zwangsläufig die stärkste Hyperpolarisierbarkeit hervorruft. Entscheidender für die Ausbildung großer Hyperpolarisierbarkeiten sind vielmehr hohe Übergangsmomente der Charge-Transfer-Anregung und eine große Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand. Um mit einem Farbstoffsystem möglichst hohe NLO-Parameter zu erreichen, ist es notwendig Donator- und Akzeptorstärke genau aufeinander abzustimmen.

Durch UV-VIS-spektroskopische Verfolgung der Hydrolyse der Dioxaborine wurde untersucht, welchen Einfluß die verschiedenen Coliganden und die unterschiedlichen Donatoren auf die Zersetzung der Dioxaborine in basischen, wässrigen Medien haben. Da die Hydrolyse von der Elektronendichte am Boratom, sowie von dem sterischen Anspruch des Coliganden abhängt, kommt als Hydrolysemechanismus ein Angriff der intermediär entstehenden Hydroxydionen am Boratom in Frage.

Die Farbstoffe wurden teilweise mit verschiedenen chiralen Gruppierungen versehen, die eine Ausrichtung der Moleküle im Kristall bewirken sollten, um die NLO-Eigenschaften der Moleküle auf den Kristall zu übertragen. Bei der Analyse der Kristallstruktur zeigte sich, daß bei den 4-Methyl-substituierten Dioxaborinen eine Ausrichtung der Moleküle mittels chiraler Gruppen gelingt. Bei den 4-Styryl-substituierten Dioxaborinfarbstoffen ist der Einfluß der verwendeten chiralen Gruppen zu gering ist, um die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu kompensieren.

Bei der Untersuchung chiraler Dioxaborine konnte eine teilweise Racemisierung des chiralen Boratoms in Lösung festgestellt werden. Als Grund hierfür kann ein Ringöffnungsmechanismus angenommen werden.

9. Literaturverzeichnis

- 1 M. Calvin, A. T. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 2003
- 2 a) G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 1438; b) F. Umland, D. Thierig, *Angew. Chem.*, **1962**, 74, 388; c) L. H. Toporcer, R. E. Dessy, S. I. E. Green, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 1649
- 3 a) J. Fries, H. Getrost, *Organische Reagenzien für die Spurenanalyse*, Merck, Darmstadt, **1977**; b) E. Stahl, J. H. Schorn, *Z. physiol. Chem.*, **1961**, 263; c) G. S. Spicer, J. D. H. Strickland, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4644
- 4 a) J. A. VanAllen, G. A. Reynolds, *J. Heterocyclic Chem.*, **1969**, 6, 29; b) J. A. VanAllen, G. A. Reynolds, *J. Heterocyclic Chem.*, **1969**, 6, 375; c) G. A. Reynolds, J. A. VanAllen, A. K. Seidel, *J. Heterocyclic Chem.*, **1969**, 16, 369; d) G. A. Reynolds, C. H. Chen, *J. Heterocyclic Chem.*, **1985**, 22, 657; e) W. Jenny, *Hev. Chim. Acta*, **1951**, 34, 539; f) H. Hartmann, T. Schumann, R. Dusi, U. Bartsch, H. D. Ilge, *Z. Chem.*, **1986**, 26, 330
- 5 G. Görlitz, H. Hartmann, J. Kossanyi, P. Valat, V. Wintgens, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 1449
- 6 G. Görlitz, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, **1997**
- 7 H. Hartmann, R. Hultsch, H. D. Ilge, B. Friedrich, J. Hebenstreit, D. Faßler, U. Meinel, *DD 225884*, **1985**, *Chem. Abst.*, **1986**, 104, 139107; a) R. Paul, *Dissertation*, TU Dresden, **1982**
- 8 H. Hartmann, A. Hunze, A. Kanitz, W. Rogler, D. Rohde, *DD-Patent angemeldet*, **2001**
- 9 R. Kammler, G. Bourhill, Y. Yin, C. Bräuchler, G. Görlitz, H. Hartmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, 92, 945
- 10 M. Halik, H. Hartmann, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2511; a) M. Halik, *Dissertation*, MLU Halle-Wittenberg, **1998**
- 11 R. Clement, *C. r.*, **1965**, 261, 4436
- 12 B. M. Mikhailov, A. N. Blokhina, *Izv. Akad. SSSR*, **1962**, 1373
- 13 a) A.T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barrabas, M. Paraschiv, M. Roman, R. Romas, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 3917; b) A.T. Balaban, C. Mantescu, D. Duta-Crish, *Tetrahedron Lett.*, **1965**, 3925; c) A.T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barrabas, M. Paraschiv, M. Roman, R. Romas, *Roum. Chim.*, **1970**, 15, 635
- 14 C.V. Narula, H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, **1983**, 38b, 1161

- 15 E. Hohaus, W. Riepe, *Intern. J. of Mass Spekt. and Ion Phys.*, **1979**, 31, 113
- 16 a) N. Kuhn, A. Kuhn, R. Boese, N. Augart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,
1989, 975; b) N. Kuhn, A. Kuhn, M. Speis, D. Bläser, *Chem. Ber.*, **1990**, 123,
1306; c) N. Kuhn, A. Kuhn, M. Speis, J. Lewandowski, *Chem. Ber.*, **1991**, 124,
2197
- 17 G. T. Morgan, R. H. Tunstall, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 125, 1963
- 18 a) T. Schumann, *Diplomarbeit*, TU Dresden, **1981**; b) H. Hartmann, *J. Prakt.
Chem.*, **1986**, 328, 755
- 19 W. Dilthey, *Liebigs Ann. Chem.*, **1905**, 344, 300
- 20 a) B. M. Mikhailov, V. A. Vaver, Y. N. Bubnov, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, **1959**,
126, 575; b) B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, *Izvest. Acad. Nauk SSSR, Otd.
Khim. Nauk*, **1960**, 1872; c) B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, *Izvest. Acad. Nauk
SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1960**, 1883
- 21 R. Köster, G. W. Rotermund, *Liebigs Ann. Chem.*, **1965**, 689, 40
- 22 a) O. Dimroth, T. Faust, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **1921**, 54, 3020;
b) O. Dimroth, *Liebigs Ann. Chem.*, **1926**, 446, 97
- 23 H. Massow, K. Frigge, *Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, 668, 1
- 24 a) H. Schäfer, O. Braun, *Naturwissenschaften*, **1952**, 39, 280; b) A. T.
Balaban, O. N. Bantea, M. Mocanu, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 2049
- 25 P. Wähner, *Diplomarbeit*, TU Dresden, **1983**
- 26 H. Meerwein, D. Vossen, *J. Prakt. Chem.*, **1934**, 141, 149
- 27 a) F. G. Young, F. C. Frostick, J. J. Sanderson, C. R. Hauser, *J. Amer. Chem.
Soc.*, **1950**, 72, 3065; b) C. R. Hauser, F. C. Frostick, E. H. Man, *J. Amer.
Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3231
- 28 A. N. Sagredos, *Liebigs Ann. Chem.*, **1966**, 700, 29
- 29 J. A. Durden, D. G. Crosby, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 1684
- 30 a) M. M. Martynoff, *C. R. Acad. Sci.*, **1958**, 246, 1057; b) G. Görlitz, H.
Hartmann, *Heteroatom. Chem.*, **1997**, 8, 147
- 31 H. G. Walker, J. J. Sanderson, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75,
4109
- 32 P. Wagner, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **1996**
- 33 H. C. Yao, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 2959
- 34 a) H. J. J. Pabon, *Recl. Trav. Chim.*, Pays-Bas, **1964**, 83, 379; b) U. Pedersen,
P. B. Rasmussen, S. O. Lawesson, *Liebigs Ann. Chem.*, **1985**, 1557

- 35 a) M. F. Hawthorne, M. Reintjes, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 3851; b) A. W. Handerson, E. W. Macaulay, *Acta Cryst.*, **1972**, B28, 1961; c) B. M. Mikhailov, *Pure & Appl. Chem.*, **1977**, 49, 749
- 36 a) B. M. Mikhailov, *Chemistry of Boron Hydrides*, Publ. Sciences, Moscow, **1967**; b) B. M. Mikhailov, *Progress in Boron Chemistry* **3**, Pergamon Press, **1970**, 313
- 37 U. Weidner, A. Schweig, *Angew. Chem.*, **1972**, 84, 551
- 38 M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6193
- 39 a) H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5208; b) R. Hoffmann, A. Imamura, G. D. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5215; c) R. Boschi, A. S. Dreiding, E. Heilbronner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 123; d) A. Gamba, G. F. Tantardini, M. Simmonetta, *Theor. Chim. Acta*, **1971**, 20, 12; e) M. Randic, A. Rubcic, L. Klasnic, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 5771; f) A. Tajri, T. Nakajima, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 6089; g) A. Schweig, U. Weidner, B. Hellwinkel, W. Krapp, *Angew. Chem.*, **1973**, 85, 360; h) H. Dürr, B. Ruge, T. Ehrhard, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 214; i) M. D. Gordon, T. Fukunaga, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 8401; j) A. D. Baker, M. A. Brisk, T. J. Venenzi, Y. S. Kwon, S. Sadka, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 3416; k) M. Kobayashi, R. Gleiter, D. L. Coffen, H. Bock, W. Schulz, U. Stein, *Tetrahedron*, **1977**, 33, 433; l) P. Bischof, R. Gleiter, R. Haider, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1036; m) M. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 591; n) M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1979**, 443; o) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, R. Haider, *Helv. Chim. Acta*, **1983**, 66, 1441; p) R. Gleiter, J. Uschmann, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 370
- 40 P. Wähner, *Dissertation*, TH Leuna-Merseburg, **1986**
- 41 B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit*, **1981**, 63-67
- 42 J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 823-840
- 43 L. Ebersson, in S. Patai, *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, Interscience Publ., Cichester, **1969**, 211
- 44 P. Rapta, K. Erentova, A. Stasko, H. Hartmann, *Elektrochim. Acta*, **1994**, 39, 2251
- 45 C. Reichhard, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl.,

- VCH, Weinheim, NY, **1988**; a) 285; b) 359; c) W. Liptay, *Z. Naturforsch.*, **1965**, 20a, 1441; d) G. von Büнау, T. Wolff, *Photochemie*, VCH, Weinheim, NY, **1995**, 8, 24, 296; e) E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, Nr. 8, **1957**, 61, 962-975; f) H. Hartmann, *2. Symposium optische Spektroskopie Potsdam 20.-22.05.1982 Mitteilungsblatt Chem. Ges. DDR Beiheft*, **1982**, 67, 86-115; g) W. Liptay, B. Dumbacher, H. Weisenberger, *Z. Naturforsch.*, **1968**, 23a, 1601; h) W. Liptay, H. J. Schlosser, B. Dumbacher, S. Hüning, *Z. Naturforsch.*, **1968**, 23a, 1613
- 46 a) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 2664; b) D. Pugh, J. O. Morley, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, Academic Press, NY, **1987**, 206
- 47 F. Moll, E. Lippert; *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **1954**, 58, 853
- 48 E. Lippert, W. Vogel, *Z. physik. Chem. N. F.*, **1956**, 9, 133
- 49 H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 3. bearbeitete Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, **1991**, 72
- 50 N. L. Allinger, *Organische Chemie*, deGruyter, Berlin-NY, **1980**, 1269-1271
- 51 M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, NY, **1990**, 217
- 52 a) K. Dimroth, C. Reichhart, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, 1, 661; b) C. Reichhart, *Liebigs Ann. Chem.*, **1971**, 64, 752; c) C. Reichhart, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 721; d) C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2319-2358
- 53 F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2082-2091
- 54 a) D. J. Williams, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials ACS Symp. Ser.* **1983**, 233; b) D. S. Chemla, J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Vol. 1, 2, Academic Press, NY, **1987**
- 55 a) D. S. Chemla, *Nonlinear Opt. Prop. Org. Mol. Cryst.*, Academic Press, NY, **1987**; b) J. N. Sherwood, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.*, **1989**, 69; c) J. W. Perry, S. R. Marder, K. J. Perry, E. T. Sleva, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1991**, 1560
- 56 R. S. Weiss, T. K. Gaylord, *Appl. Phys. A*, **1985**, 37, 191-203
- 57 a) W. Xing, H. Looser, H. Wüest, H. Arend, *J. Cryst. Growth*, **1986**, 78, 431-

- 437; b) J. Hulliger, R. Gutmann, H. Wüest, *J. Cryst. Growth.*, **1993**, 128, 897-902
- 58 a) Y. Nishida, A. Yokotani, T. Sasaki, K. Yoshida, T. Yamanaka, C. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **1988**, 52, 420-421; b) T. Sasaki, A. Yokotani, *J. Cryst. Growth*, **1990**, 99, 820-826
- 59 a) G. H. Wagniere, *Helvetica Chim. Acta*, Basel, **1993**; b) P. A. Franken, A. I. Hill, C. W. Peters, *Phys. Rev.*, **1961**, 7, 118
- 60 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, NY, **1990**, 593
- 61 a) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, NY, **1992**; b) Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, NY, **1984**
- 62 a) S. P. Lyong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 429-431;
b) C. A. Bosshardt, *Dissertation*, Swiss Federal Institut of Technology Zürich, **1991**
- 63 D. J. Williams; *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 637-651
- 64 T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 167-187
- 65 J. B. Dence, *Mathematical Techniques in Chemistry*, Wiley, NY, **1975**, 916
- 66 S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tieman, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhoj, *Science*, **1994**, 263, 511
- 67 L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Steigman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10643
- 68 L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10631
- 69 a) J. Hulliger, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 151-171; b) G. R. Desiraju, *Crystal engineering, the design of organic solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**
- 70 a) P. Egger, J. Hulliger, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 101-115;
b) J. Hulliger, P. J. Langley, S. W. Roth, *Cryst. Engineering Vol 1*, **1998**, 177-189; c) P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, 28, 279-291
- 71 a) E. W. Meier, E. E. Havinga, G. L. J. A. Rikken, *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, 37-39; b) T. Kondo, R. Ito, *Nonlinear Opt.*, **1996**, 15, 163-166; c) M. S. Wong, C. Bosshardt, P. Günther, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 837-842; d) Y. Taketani, A. Shouji, K. Iwata, *Nonlinear Opt.*, **1992**, 249-254; e) L. E. Davis, S. P. Velsko, D. Eimerl, *Mat. Sci. Forum*, **1989**, 50, 101-108; f) H. Ashitaka, H. Sasbe, *Nonlinear Opt.*, **1995**, 14, 81-89; g) J. F. Nicoud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc.*

- Nonlin. Opt.*, **1988**, 156, 257-268; h) M. Ravi, D. N. Rao, S. Choen, I. Agranat, T. P. Radhakrisnan, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1119-1122
- 72 H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Bjorklund, D. Jundt, R. J. Twieg, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 3774
- 73 a) S. J. Lalama, A. F. Garito, *Phys. Rev.*, **1979**, A20, 1179; b) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 66, 1070
- 74 C. B. Gorman, S. R. Marder, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 215
- 75 a) W. Schade, H. D. Ilge, H. Hartmann, *J. prakt. Chem.*, **1986**, 328, 941-944;
b) E. Hohaus, W. Riepe, *Z. Naturforsch.*, **1973**, 28b, 440-445
- 76 a) E. Hohaus, W. Riepe, *Fresenius` Z. Anal. Chem.*, **1983**, 316, 472;
b) E. Hohaus, W. Riepe, *Z. Naturforsch.*, **1974**, 29b, 663
- 77 Autorenkollektiv, *Lehrwerk Chemie LB 6 Chemische Kinetik*, Walter de Gruyter, NY, **1985**, 56
- 78 S. Hauptmann, *Reaktion und Mechanismus in der Organischen Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1991**, 87
- 79 a) V. I. Minkin, L. E. Nivorozhkin, L. E. Konstantinovskiy, M. C. Kopobov, *Koord. Kim.*, **1977**, 3, 174; b) M. C. Kopobov, L. E. Nivorozhkin, L. V. Belenkaja, L. E. Konstantinovskiy, V. I. Minkin, *Zh. Obsch. Kim.*, **1982**, 52, 860-865; c) M. C. Kopobov, L. E. Nivorozhkin, L. E. Konstantinovskiy, V. I. Minkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 169-170
- 80 A. J. Boulton, C. S. Prado, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1008-1009

10. Anhang

Kristallstrukturdaten

Kristallstrukturdaten von **40h**

empirische Formel	$C_{20}H_{15}B_2O_5$	
Molmasse	346.13	
Temperatur	298(2) K	
Wellenlänge	1.5418 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Einheitszelle	$a = 8.148(3)$ Å	$\alpha = 90.00(3)^\circ$
	$b = 18.246(3)$ Å	$\beta = 90.00(3)^\circ$
	$c = 22.446(3)$ Å	$\gamma = 90.00(3)^\circ$
Zellvolumen	$3336.9(14)$ Å ³	
Z	4	
Dichte (ber.)	1.378 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.0808 mm ⁻¹	
beobachtete Reflexe	4344	
unabhängige Reflexe	3347	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F^2	
R	0.0419	
RW	0.1010	
Daten / restraints / Parameter	3347 / 0 / 470	
Extinktionskoeffizient	$0.0048(3)$	
Restelektronendichte	$0.16/-0.13$ eÅ ⁻³	

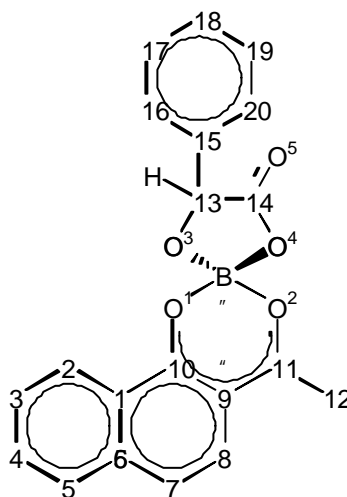


Abbildung 75: Numerierung der Nichtwasserstoffatome von **40h**

Tabelle 33: Fraktionelle Koordinaten und isotrope Bewegungsparameter der Nicht-wasserstoffatome von **40h**

Atom	x	y	z	U _{eq}
B1	0.4390(5)	0.5315(2)	0.65421(15)	0.0542(8)
O1	0.4834(3)	0.60901(9)	0.65076(9)	0.0598(5)
O2	0.5560(3)	0.49202(10)	0.69583(10)	0.0681(6)
O3	0.2741(3)	0.52154(10)	0.67887(8)	0.0574(5)
O4	0.4397(3)	0.49773(10)	0.59732(8)	0.0555(5)
O5	0.0411(3)	0.46831(13)	0.64857(12)	0.0817(7)
C1	0.5845(3)	0.64130(14)	0.68872(12)	0.0463(6)
C2	0.6691(4)	0.60180(13)	0.73149(12)	0.0475(6)
C3	0.7748(4)	0.6390(2)	0.77239(14)	0.0631(8)
C4	0.7889(4)	0.7124(2)	0.76995(14)	0.0669(9)
C5	0.7025(4)	0.75458(14)	0.72684(13)	0.0530(7)
C6	0.7154(5)	0.8315(2)	0.7243(2)	0.0684(9)
C7	0.6344(5)	0.8702(2)	0.6820(2)	0.0759(10)
C8	0.5363(5)	0.8353(2)	0.6398(2)	0.0724(10)
C9	0.5185(4)	0.76017(15)	0.64096(14)	0.0617(8)
C10	0.6010(3)	0.71920(13)	0.68494(12)	0.0478(6)
C11	0.6529(4)	0.52420(14)	0.73222(13)	0.0541(7)
C12	0.7448(5)	0.4765(2)	0.7737(2)	0.0769(10)
C13	0.1830(4)	0.48278(14)	0.64068(13)	0.0526(7)
C14	0.2875(4)	0.46275(13)	0.58723(11)	0.0468(6)
C15	0.3029(4)	0.38084(13)	0.57872(11)	0.0453(6)
C16	0.4070(4)	0.34043(15)	0.61445(13)	0.0586(8)
C17	0.4188(4)	0.2653(2)	0.60815(14)	0.0653(8)
C18	0.3248(4)	0.2299(2)	0.56634(14)	0.0642(8)
C19	0.2219(4)	0.2694(2)	0.53003(14)	0.0640(8)
C20	0.2125(4)	0.34502(15)	0.53619(12)	0.0533(7)
B1A	0.9506(5)	1.0032(2)	0.59606(14)	0.0524(8)
O1A	1.0037(3)	0.92768(9)	0.60492(8)	0.0556(5)
O2A	1.0627(3)	1.04023(10)	0.55124(9)	0.0607(5)
O3A	0.7831(3)	1.00674(10)	0.57185(8)	0.0552(5)
O4A	0.9495(3)	1.04250(10)	0.65008(8)	0.0589(5)
O5A	0.5459(3)	1.05663(13)	0.60070(12)	0.0795(7)
C1A	1.0843(3)	0.89153(13)	0.56309(11)	0.0457(6)
C2A	1.1530(4)	0.92739(15)	0.51437(12)	0.0503(7)
C3A	1.2350(4)	0.8850(2)	0.46959(1)	0.0653(8)
C4A	1.2446(4)	0.8118(2)	0.47452(15)	0.0706(9)
C5A	1.1825(4)	0.7745(2)	0.52507(13)	0.0558(7)

C6A	1.1942(5)	0.6976(2)	0.5322(2)	0.0721(10)
C7A	1.1402(5)	0.6639(2)	0.5818(2)	0.0762(10)
C8A	1.0674(5)	0.7035(2)	0.6280(2)	0.0719(9)
C9A	1.0492(4)	0.77818(15)	0.62250(13)	0.0585(8)
C10A	1.1037(3)	0.81414(14)	0.57118(12)	0.0490(7)
C11A	1.1500(4)	1.0052(2)	0.51377(13)	0.0549(7)
C12A	1.2509(4)	1.0512(2)	0.4737(2)	0.0737(9)
C13A	0.6888(4)	1.04592(14)	0.60854(13)	0.0542(7)
C14A	0.7919(4)	1.07320(13)	0.66012(11)	0.0495(7)
C15A	0.8003(3)	1.15591(13)	0.66543(11)	0.0457(6)
C16A	0.7487(4)	1.19033(14)	0.71659(13)	0.0535(7)
C17A	0.7569(4)	1.26593(15)	0.72139(13)	0.0628(8)
C18A	0.8178(4)	1.30684(15)	0.67517(14)	0.0612(8)
C19A	0.8708(4)	1.2730(2)	0.62446(14)	0.0621(8)
C20A	0.8622(4)	1.19794(14)	0.61935(12)	0.0568(7)

Kristallstrukturdaten von **38aD**

empirische Formel	C ₂₅ H ₂₈ B ₂ F ₂ N ₂ O ₄	
Molmasse	469.13	
Temperatur	298(2) K	
Wellenlänge	1.5418 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Einheitszelle	a = 9.331(1) Å	α = 90.00(1)°
	b = 17.364(1) Å	β = 103.33(1)°
	c = 15.657(2) Å	γ = 90.00(1)°
Volumen	2468.5(4) Å ³	
Z	4	
Dichte (ber.)	1.263 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.0788 mm ⁻¹	
beobachtete Reflexe	4981	
unabhängige Reflexe	3481	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F ²	
R	0.0823	
RW	0.2406	
Daten / restraints / Parameter	3481 / 0 / 364	
Extinktionskoeffizient	0.0045 (3)	
Restelektronendichte	0.666/-0.37 eÅ ⁻³	

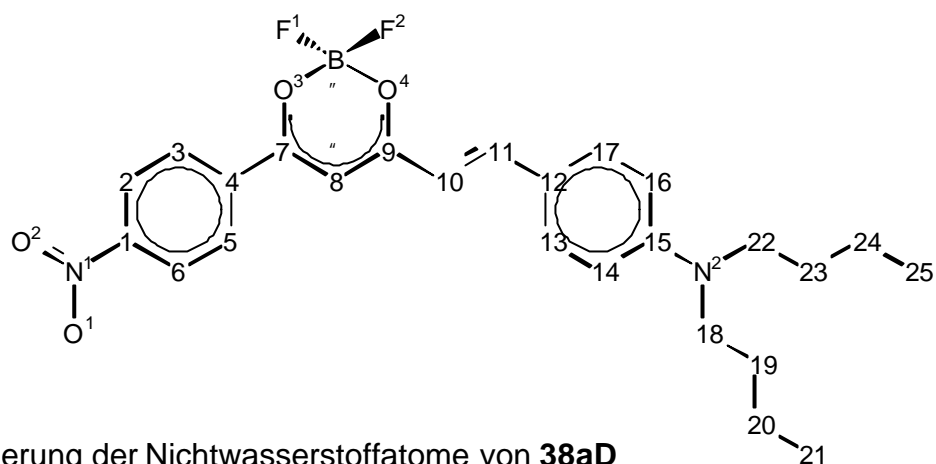


Abbildung 76: Numerierung der Nichtwasserstoffatome von **38aD**

Tabelle 34: Fraktionelle Koordinaten und isotrope Bewegungsparameter der Nichtwasserstoffatome von **38aD**

Atom	x	y	z	U_{eq}
F1	0.1646(3)	1.03443(13)	0.2065(2)	0.0964(7)
F2	0.3186(2)	1.00657(15)	0.3370(2)	0.0955(7)
N1	-0.3928(4)	1.1707(2)	0.5313(2)	0.0775(8)
N2	0.0992(6)	0.4528(2)	0.1088(3)	0.131(2)
O1	-0.5084(4)	1.1430(2)	0.5409(2)	0.1105(11)
O2	-0.3505(3)	1.2345(2)	0.5564(2)	0.1128(11)
O3	0.0723(39)	1.0356(20)	0.3336(28)	0.066(11)
O3A	0.0485(70)	1.0363(33)	0.3105(44)	0.062(10)
O3B	0.0983(62)	1.0243(28)	0.3527(41)	0.057(8)
O4	0.1508(14)	0.9151(10)	0.2688(10)	0.055(6)
O4A	0.1153(34)	0.9105(19)	0.2442(19)	0.045(4)
O4B	0.1849(36)	0.9211(22)	0.2906(23)	0.044(4)
B1	0.1785(5)	0.9983(2)	0.2853(3)	0.0720(11)
C1	-0.2993(3)	1.1244(2)	0.4857(2)	0.0611(8)
C2	-0.3478(4)	1.0534(2)	0.4539(3)	0.0762(10)
C3	-0.2608(4)	1.0097(2)	0.4117(2)	0.0731(9)
C4	-0.1260(3)	1.0381(2)	0.4008(2)	0.0536(7)
C5	-0.0806(3)	1.1105(2)	0.4342(2)	0.0671(8)
C6	-0.1672(4)	1.1536(2)	0.4778(2)	0.0717(9)
C7	-0.0316(3)	0.9931(2)	0.3544(2)	0.0542(7)
C8	-0.0486(4)	0.9168(2)	0.3355(2)	0.0639(8)
C9	0.0466(3)	0.8778(2)	0.2926(2)	0.0577(7)
C10	0.0327(4)	0.7975(2)	0.2729(2)	0.0625(8)
C11	0.1142(3)	0.7620(2)	0.2230(2)	0.0582(7)
C12	0.1095(3)	0.6827(2)	0.1965(2)	0.0567(7)
C13	0.0217(3)	0.6262(2)	0.2242(2)	0.0633(8)

C14	0.0202(4)	0.5513(2)	0.1972(3)	0.0754(10)
C15	0.1071(5)	0.5267(2)	0.1389(3)	0.0837(11)
C16	0.1989(4)	0.5827(2)	0.1131(3)	0.0812(11)
C17	0.1979(4)	0.6575(2)	0.1405(2)	0.0657(8)
C18	-0.0098(8)	0.3973(3)	0.1263(4)	0.137(2)
C19	0.0436(8)	0.3555(3)	0.2059(5)	0.141(2)
C20	-0.0865(8)	0.2994(3)	0.2174(4)	0.131(2)
C21	-0.0248(16)	0.2508(7)	0.2907(8)	0.156(5)
C21A	-0.1210(20)	0.3021(10)	0.2926(11)	0.130(5)
C22	0.1701(7)	0.4287(3)	0.0363(4)	0.125(2)
C23	0.3163(7)	0.4052(3)	0.0728(5)	0.142(2)
C24	0.3945(8)	0.3758(4)	-0.0055(4)	0.160(3)
C25	0.5238(8)	0.3355(4)	0.0229(4)	0.151(3)

Kristallstrukturdaten von **38aN**

empirische Formel	$C_{23}H_{24}BF_2N_2O_4$
Molmasse	441.25
Temperatur	293 (2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoclin
Raumgruppe	$P2_{1/a}$
Einheitszelle	$a = 9.212 (8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.69 (17) \text{ \AA}$ $\beta = 95.96 (10)^\circ$ $c = 17.01 (10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2290 (3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (ber.)	1.280 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.098 mm^{-1}
beobachtete Reflexe	7654
unabhängige Reflexe	4028
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
R	0.091
RW	0.0953
Data / restraints / parameters	4028 / 0 / 354
Extinktionskoeffizient	0.0051 (3)
Restelektronendichte	0.331 und -0.338 \AA^{-3}

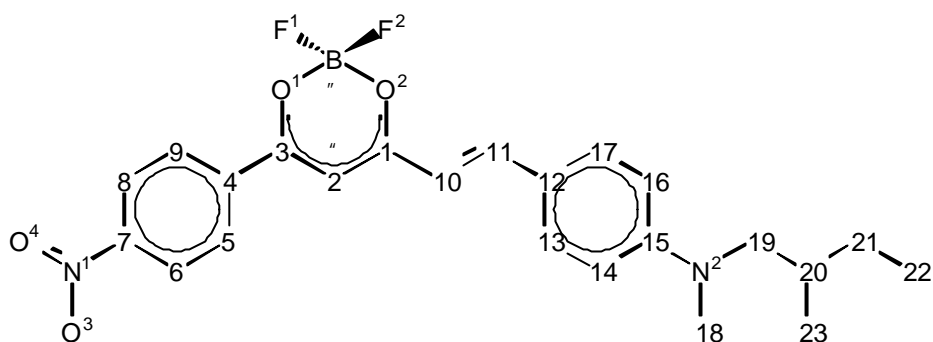


Abbildung 77: Numerierung der Nichtwasserstoffatome von **38aN**

Tabelle 35: Fraktionelle Koordinaten und isotrope Bewegungsparameter der Nichtwasserstoffatome von **38aN**

Atom	x	y	z	U_{eq}
C(1)	0.1409(4)	0.9168(3)	0.3051(2)	0.0064(1)
C(2)	0.0408(4)	0.9564(3)	0.3510(2)	0.0061(1)
C(3)	0.0198(4)	1.0481(3)	0.3490(2)	0.0055(1)
C(4)	-0.0921(4)	1.0924(2)	0.3930(2)	0.0056(1)
C(5)	-0.1810(5)	1.0435(3)	0.4384(3)	0.0068(1)
C(6)	-0.2766(5)	1.0866(3)	0.4834(2)	0.0071(1)
C(7)	-0.2833(5)	1.1792(3)	0.4818(2)	0.0065(1)
C(8)	-0.2009(5)	1.2317(3)	0.4355(3)	0.0066(1)
C(9)	-0.1051(5)	1.1872(3)	0.3905(3)	0.0065(1)
C(10)	0.1478(5)	0.8186(3)	0.2987(2)	0.0060(1)
C(11)	0.2348(4)	0.7759(3)	0.2510(2)	0.0059(1)
C(12)	0.2359(4)	0.6796(2)	0.2360(2)	0.0056(1)
C(13)	0.1413(4)	0.6175(3)	0.2680(2)	0.0060(1)
C(14)	0.1422(5)	0.5272(3)	0.2497(2)	0.0064(1)
C(15)	0.2391(5)	0.4918(3)	0.1687(2)	0.0063(1)
C(16)	0.3356(5)	0.5542(3)	0.1671(3)	0.0067(1)
C(17)	0.3311(5)	0.6445(3)	0.1849(2)	0.0063(1)
C(18)	0.1363(8)	0.3395(4)	0.2138(5)	0.0097(2)
C(19)	0.3357(9)	0.3641(5)	0.1224(5)	0.0110(3)
C(20)	0.3737(14)	0.3631(11)	0.0408(4)	0.0309(8)
C(21)	0.1912(14)	0.3921(11)	0.0081(4)	0.0355(10)
C(22)	0.1164(10)	4.1114(6)	-0.0652(4)	0.0257(4)
C(23)	0.3899(9)	0.3149(7)	-0.0077(4)	0.0434(10)
B	0.2265(8)	1.0673(4)	0.2764(4)	0.0093(2)
F(1)	0.3477(3)	1.0872(2)	0.3274(2)	0.0138(1)

F(2)	0.2354(4)	1.1061(2)	0.2041(2)	0.0138(1)
N(1)	-0.3770(5)	1.2264(3)	0.5335(2)	0.0083(1)
N(2)	0.2386(4)	0.4012(2)	0.1806(2)	0.0075(1)
O(1)	0.2233(3)	0.9668(2)	0.2651(2)	0.0080(1)
O(2)	0.0977(3)	1.1012(2)	0.3093(2)	0.0083(1)
O(3)	-0.4616(4)	1.1811(2)	0.5666(2)	0.0111(1)
O(4)	-0.3630(4)	1.3087(2)	0.5414(2)	0.0111(1)

Kristallstrukturdaten **38gD**

empirische Formel	C ₃₃ H ₃₆ N ₂ O ₇ B * 0.5 CH ₃ NO ₂	
Molmasse	612.96	
Temperatur	148(2) K	
Wellenlänge	1.5418 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P1	
Einheitszelle	a = 14.671(3) Å	α = 62.41(3)°
	b = 15.981(3) Å	β = 70.00(3)°
	c = 16.227(3) Å	γ = 86.72(3)°
Volumen	3145(10) Å ³	
Z	4	
Dichte (ber.)	1.295 g cm ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.0756 mm ⁻¹	
beobachtete Reflexe	12137	
unabhängige Reflexe	9674	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least squares on F ²	
R	0.0563	
RW	0.1421	
Daten / restraints / Parameter	9674 / 0 / 1478	
Extinktionskoeffizient	0.00026(8)	
Restelektronendichte	0.59/-0.43 eÅ ⁻³	

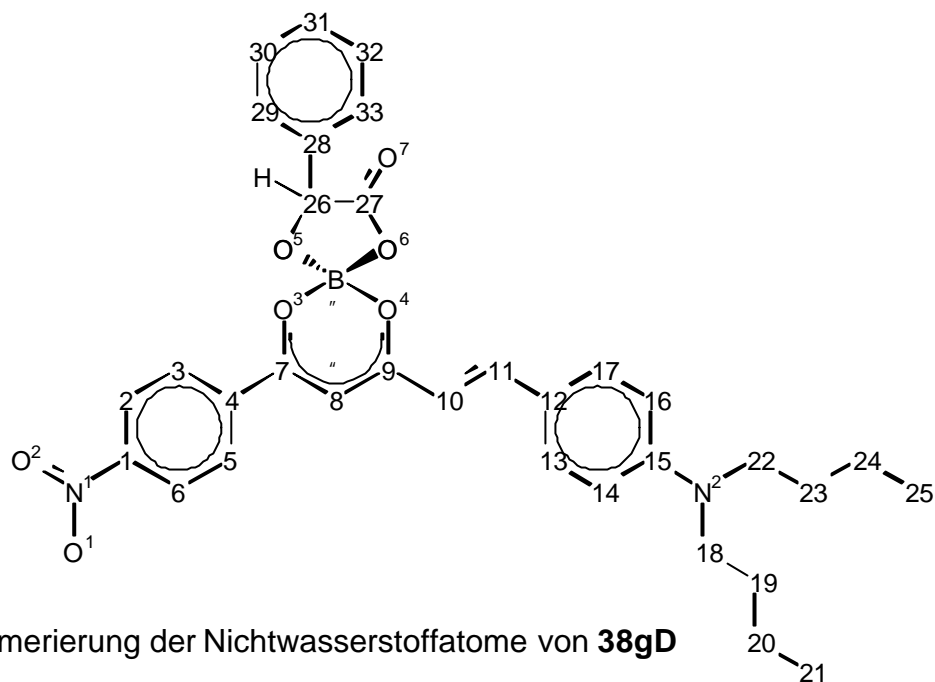


Abbildung 78: Numerierung der Nichtwasserstoffatome von **38gD**

Tabelle 36: Fraktionelle Koordinaten und isotrope Bewegungsparameter der Nichtwasserstoffatome von **38gD**

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	1.0214(2)	0.7965(2)	0.5266(2)	0.0315(7)
O2	1.0388(3)	0.7296(2)	0.4151(2)	0.0334(8)
O3	0.9594(2)	0.8696(2)	0.3929(2)	0.0313(7)
O4	1.1283(2)	0.8814(2)	0.3544(3)	0.0324(7)
O5	1.1702(3)	1.0291(3)	0.2257(3)	0.0484(10)
O6	0.9850(3)	0.7757(3)	0.9645(3)	0.0468(10)
O7	1.0327(3)	0.6355(3)	1.0158(3)	0.0447(10)
N1	1.0130(3)	0.7066(3)	0.9529(3)	0.0360(10)
N2	1.1330(5)	0.3007(4)	0.2451(4)	0.068(2)
B1	1.0350(4)	0.8190(4)	0.4230(4)	0.0296(12)
C1	1.0220(2)	0.7084(2)	0.8604(2)	0.0325(11)
C2	1.0340(2)	0.6257(2)	0.8514(2)	0.0370(12)
C3	1.0418(3)	0.6278(2)	0.7626(2)	0.0365(12)
C4	1.0377(2)	0.7126(2)	0.6829(2)	0.0259(10)
C5	1.0258(2)	0.7952(2)	0.6919(2)	0.0341(11)
C6	1.0179(2)	0.7931(2)	0.7807(2)	0.0336(11)
C7	1.0444(3)	0.7173(3)	0.5874(4)	0.0290(10)
C8	1.0680(4)	0.6454(3)	0.5642(4)	0.0317(11)
C9	1.0610(3)	0.6517(3)	0.4771(4)	0.0306(11)
C10	1.0736(3)	0.5738(3)	0.4560(4)	0.0310(11)
C11	1.0661(3)	0.5785(3)	0.3732(4)	0.0322(11)

C12	1.0770(2)	0.5039(2)	0.3435(2)	0.0288(10)
C13	1.0932(3)	0.4132(2)	0.4047(2)	0.0328(11)
C14	1.1094(3)	0.3452(2)	0.3721(2)	0.0368(12)
C15	1.1093(3)	0.3680(2)	0.2784(2)	0.0420(13)
C16	1.0932(3)	0.4587(2)	0.2173(2)	0.0370(12)
C17	1.0770(2)	0.5267(2)	0.2498(2)	0.0328(11)
C18	1.1694(8)	0.3307(7)	0.1205(11)	0.140(6)
C19	1.0787(7)	0.3109(7)	0.1328(9)	0.130(5)
C20	1.0980(10)	0.3706(11)	-0.0167(13)	0.161(7)
C21	1.1654(10)	0.3220(9)	-0.0330(10)	0.151(6)
C22	1.1598(5)	0.2066(4)	0.3048(5)	0.058(2)
C23	1.0726(5)	0.1388(5)	0.3817(6)	0.064(2)
C24	1.0976(6)	0.0412(5)	0.4533(6)	0.062(2)
C25	1.1466(5)	0.0491(5)	0.5159(5)	0.057(2)
C26	1.0022(3)	0.9520(3)	0.3016(4)	0.0305(10)
C27	1.1094(4)	0.9615(3)	0.2870(4)	0.0306(11)
C28	0.9902(3)	0.9489(2)	0.2134(2)	0.0285(10)
C29	0.9416(3)	0.8687(2)	0.2273(2)	0.0404(12)
C30	0.9298(3)	0.8665(2)	0.1468(2)	0.052(2)
C31	0.9666(3)	0.9445(3)	0.0526(2)	0.0409(12)
C32	1.0153(3)	1.0247(2)	0.0387(2)	0.066(2)
C33	1.0271(3)	1.0269(2)	0.1191(2)	0.061(2)
O1A	0.3526(2)	0.3822(2)	0.5709(2)	0.0339(8)
O2A	0.3368(3)	0.4461(2)	0.6850(3)	0.0345(8)
O3A	0.4302(2)	0.3168(2)	0.6912(3)	0.0341(8)
O4A	0.2604(2)	0.2894(2)	0.7464(2)	0.0337(8)
O5A	0.2332(3)	0.1496(3)	0.8850(3)	0.0525(11)
O6A	0.3292(3)	0.5496(3)	0.0844(3)	0.0471(10)
O7A	0.3667(3)	0.4061(3)	0.1377(3)	0.0545(11)
N1A	0.3468(3)	0.4773(3)	0.1476(3)	0.0392(10)
N2A	0.2335(3)	0.8571(3)	0.8784(3)	0.0364(10)
B1A	0.3467(4)	0.3607(4)	0.6705(4)	0.0294(12)
C1A	0.3443(2)	0.4749(2)	0.2385(2)	0.0323(11)
C2A	0.3537(2)	0.3908(2)	0.3156(2)	0.0319(11)
C3A	0.3501(2)	0.3883(2)	0.4034(2)	0.0312(11)
C4A	0.3372(2)	0.4701(2)	0.4141(2)	0.0277(10)
C5A	0.3278(2)	0.5543(2)	0.3370(2)	0.0336(11)
C6A	0.3314(2)	0.5567(2)	0.2492(2)	0.0350(12)
C7A	0.3330(3)	0.4652(3)	0.5089(4)	0.0272(10)

C8A	0.3138(3)	0.5381(3)	0.5321(4)	0.0312(11)
C9A	0.3178(3)	0.5266(3)	0.6218(4)	0.0301(11)
C10A	0.3043(4)	0.6026(3)	0.6457(4)	0.0319(11)
C11A	0.3054(3)	0.5912(3)	0.7346(4)	0.0314(11)
C12A	0.2951(2)	0.6628(2)	0.7674(2)	0.0280(10)
C13A	0.2927(2)	0.7578(2)	0.7044(2)	0.0323(11)
C14A	0.2748(2)	0.8228(2)	0.7409(2)	0.0310(10)
C15A	0.2593(2)	0.7929(2)	0.8404(2)	0.0322(11)
C16A	0.2618(2)	0.6979(2)	0.9034(2)	0.0292(10)
C17A	0.2797(2)	0.6328(2)	0.8669(2)	0.0291(10)
C18A	0.2439(4)	0.9591(4)	0.8126(4)	0.0373(12)
C19A	0.1559(4)	0.9937(4)	0.7813(4)	0.0385(12)
C20A	0.1612(4)	1.1011(4)	0.7293(4)	0.0427(13)
C21A	0.2492(5)	1.1516(5)	0.6385(5)	0.059(2)
C22A	0.1924(4)	0.8273(4)	0.9847(4)	0.0356(11)
C23A	0.2677(4)	0.8342(4)	1.0270(4)	0.0442(13)
C24A	0.2214(4)	0.8023(5)	1.1381(4)	0.0500(14)
C25A	0.2912(6)	0.8173(5)	1.1812(5)	0.065(2)
C26A	0.3980(4)	0.2363(3)	0.7858(4)	0.0328(11)
C27A	0.2884(4)	0.2174(4)	0.8128(4)	0.0354(11)
C28A	0.4504(3)	0.1523(2)	0.7911(3)	0.0464(15)
C29A	0.4414(3)	0.0774(3)	0.8839(3)	0.082(3)
C30A	0.4920(4)	-0.0005(3)	0.8908(4)	0.113(4)
C31A	0.5514(4)	-0.0034(3)	0.8049(6)	0.111(4)
C32A	0.5604(3)	0.0715(4)	0.7120(4)	0.093(3)
C33A	0.5098(3)	0.1494(3)	0.7052(3)	0.065(2)
O1B	0.5683(3)	0.7626(2)	0.5532(3)	0.0380(8)
O2B	0.5863(3)	0.6955(2)	0.4430(3)	0.0376(8)
O3B	0.7031(3)	0.8225(2)	0.3986(3)	0.0378(8)
O4B	0.5472(3)	0.8551(2)	0.3969(3)	0.0350(8)
O5B	0.5840(3)	0.9991(3)	0.2621(3)	0.0409(9)
O6B	0.5435(3)	0.5975(3)	1.0539(3)	0.0465(10)
O7B	0.4951(3)	0.7383(3)	1.0031(3)	0.0475(10)
N1B	0.5207(3)	0.6684(3)	0.9920(3)	0.0362(10)
N2B	0.5824(3)	0.2806(3)	0.2687(3)	0.0355(10)
B1B	0.6032(5)	0.7834(4)	0.4487(5)	0.0339(13)
C1B	0.5238(2)	0.6679(2)	0.9022(2)	0.0323(11)
C2B	0.5187(2)	0.7518(2)	0.8222(2)	0.0306(10)
C3B	0.5282(2)	0.7531(2)	0.7334(2)	0.0325(11)

C4B	0.5429(2)	0.6705(2)	0.7246(2)	0.0274(10)
C5B	0.5479(2)	0.5866(2)	0.8046(2)	0.0343(12)
C6B	0.5384(2)	0.5852(2)	0.8934(2)	0.0341(12)
C7B	0.5586(3)	0.6758(3)	0.6273(3)	0.0269(10)
C8B	0.5609(3)	0.5975(3)	0.6126(4)	0.0287(10)
C9B	0.5724(3)	0.6098(3)	0.5172(4)	0.0292(11)
C10B	0.5710(3)	0.5313(3)	0.4990(4)	0.0301(11)
C11B	0.5826(3)	0.5448(3)	0.4070(4)	0.0302(11)
C12B	0.5859(2)	0.4744(2)	0.3723(2)	0.0283(10)
C13B	0.5982(2)	0.50646(15)	0.2731(2)	0.0319(11)
C14B	0.5999(2)	0.4416(2)	0.2381(2)	0.0311(11)
C15B	0.5893(3)	0.3446(2)	0.3023(2)	0.0304(11)
C16B	0.5770(3)	0.31251(15)	0.4014(2)	0.0325(11)
C17B	0.5753(2)	0.3774(2)	0.4364(2)	0.0341(11)
C18B	0.5927(4)	0.3131(4)	0.1640(4)	0.0378(12)
C19B	0.6993(4)	0.3348(4)	0.0942(4)	0.0430(13)
C20B	0.7133(4)	0.3785(4)	-0.0131(4)	0.0462(14)
C21B	0.8192(5)	0.3992(6)	-0.0795(5)	0.067(2)
C22B	0.5648(4)	0.1772(4)	0.3339(4)	0.0368(12)
C23B	0.4571(4)	0.1413(4)	0.3953(4)	0.0402(12)
C24B	0.4377(4)	0.0363(4)	0.4709(5)	0.057(2)
C25B	0.4788(5)	0.0145(5)	0.5513(6)	0.079(3)
C26B	0.7120(4)	0.9165(4)	0.3212(4)	0.0358(12)
C27B	0.6087(4)	0.9301(3)	0.3206(4)	0.0319(11)
C28B	0.7515(2)	0.9923(2)	0.3349(2)	0.0355(11)
C29B	0.7930(2)	1.0806(2)	0.2533(2)	0.0417(13)
C30B	0.8260(3)	1.1519(2)	0.2662(3)	0.054(2)
C31B	0.8174(3)	1.1349(2)	0.3609(3)	0.057(2)
C32B	0.7758(3)	1.0466(3)	0.4425(2)	0.0517(15)
C33B	0.7429(2)	0.9753(2)	0.4295(2)	0.0395(12)
O1C	0.7961(3)	0.4380(2)	0.5613(3)	0.0439(9)
O2C	0.7782(3)	0.5075(3)	0.6714(3)	0.0419(9)
O3C	0.6628(3)	0.3772(3)	0.7197(3)	0.0446(9)
O4C	0.8206(3)	0.3497(2)	0.7178(3)	0.0362(8)
O5C	0.7916(3)	0.2015(3)	0.8445(3)	0.0485(10)
O6C	0.8760(3)	0.4507(3)	0.1180(3)	0.0496(10)
O7C	0.8212(3)	0.5884(3)	0.0651(3)	0.0450(9)
N1C	0.8460(3)	0.5202(3)	0.1274(3)	0.0395(11)
N2C	0.7855(3)	0.9227(3)	0.8444(3)	0.0400(11)

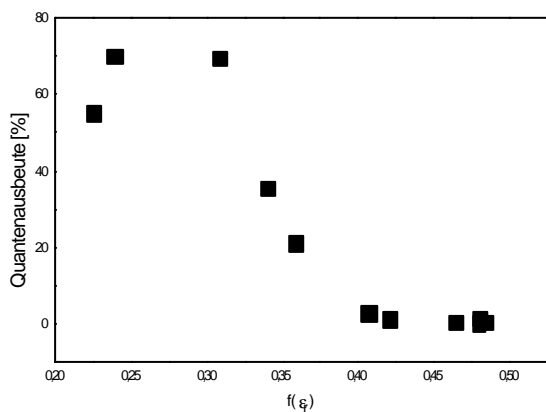
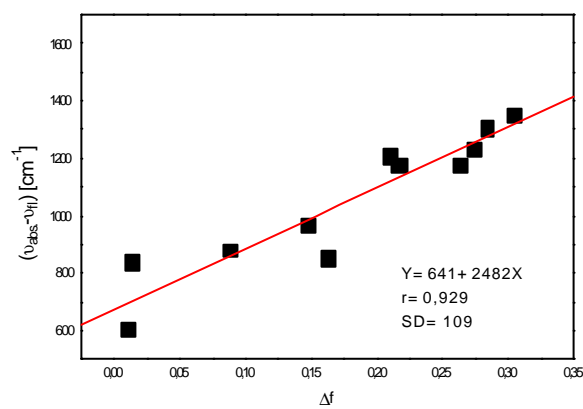
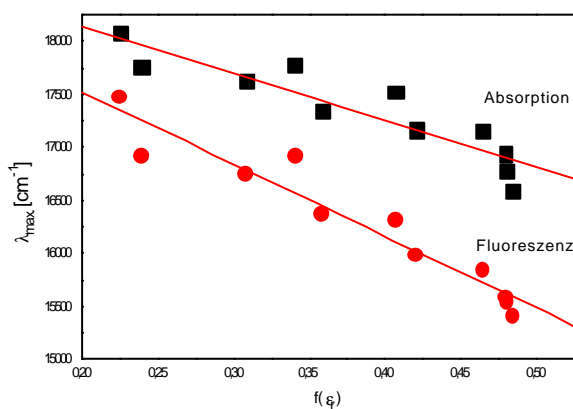
B1C	0.7630(5)	0.4196(4)	0.6667(5)	0.0373(13)
C1C	0.8394(2)	0.5229(2)	0.2171(2)	0.0305(11)
C2C	0.8318(3)	0.4384(2)	0.3025(2)	0.0377(12)
C3C	0.8226(3)	0.4400(2)	0.3899(2)	0.0365(12)
C4C	0.8209(2)	0.5261(2)	0.3920(2)	0.0306(11)
C5C	0.8285(3)	0.6105(2)	0.3067(2)	0.0359(12)
C6C	0.8377(3)	0.6089(2)	0.2192(2)	0.0377(12)
C7C	0.8078(3)	0.5246(3)	0.4876(4)	0.0307(11)
C8C	0.8081(3)	0.6034(3)	0.5003(4)	0.0323(11)
C9C	0.7942(3)	0.5929(3)	0.5947(4)	0.0296(11)
C10C	0.7990(3)	0.6718(4)	0.6117(4)	0.0327(11)
C11C	0.7863(3)	0.6586(3)	0.7052(4)	0.0288(10)
C12C	0.7850(2)	0.7297(2)	0.7377(2)	0.0333(11)
C13C	0.7982(2)	0.8270(2)	0.6738(2)	0.0316(11)
C14C	0.7970(3)	0.8911(2)	0.7096(2)	0.0367(12)
C15C	0.7826(3)	0.8580(2)	0.8094(2)	0.0352(12)
C16C	0.7693(2)	0.7607(2)	0.8734(2)	0.0353(12)
C17C	0.7705(2)	0.6966(2)	0.8375(2)	0.0324(11)
C18C	0.8005(4)	1.0247(4)	0.7790(5)	0.0461(14)
C19C	0.9078(5)	1.0605(4)	0.7165(5)	0.052(2)
C20C	0.9270(5)	1.1680(4)	0.6441(5)	0.060(2)
C21C	0.8696(5)	1.1993(6)	0.5756(6)	0.093(3)
C22C	0.7771(4)	0.8914(4)	0.9473(5)	0.0474(15)
C23C	0.6716(4)	0.8697(4)	1.0183(4)	0.0429(13)
C24C	0.6600(5)	0.8283(5)	1.1281(5)	0.057(2)
C25C	0.5547(5)	0.8042(6)	1.1974(5)	0.065(2)
C26C	0.6591(4)	0.2815(4)	0.7907(4)	0.0341(11)
C27C	0.7635(4)	0.2707(4)	0.7908(4)	0.0360(12)
C28C	0.5827(2)	0.2563(2)	0.8925(2)	0.0372(11)
C29C	0.5785(3)	0.1708(2)	0.9754(3)	0.061(2)
C30C	0.5073(3)	0.1485(3)	1.0675(2)	0.078(2)
C31C	0.4403(3)	0.2116(4)	1.0766(2)	0.076(2)
C32C	0.4445(3)	0.2971(3)	0.9937(3)	0.061(2)
C33C	0.5157(3)	0.3194(2)	0.9016(3)	0.0453(13)
O1G1	1.0806(4)	0.4237(3)	0.7216(4)	0.080(2)
O2G1	1.0932(4)	0.3433(4)	0.6438(4)	0.0712(14)
N1G1	1.0668(4)	0.3507(4)	0.7202(4)	0.0504(13)
C1G1	1.0193(4)	0.2652(4)	0.8152(4)	0.0488(14)
O1G2	1.2621(4)	0.8513(4)	0.4851(4)	0.0721(15)

O2G2	1.3164(4)	0.7748(4)	0.4027(4)	0.0723(14)
N1G2	1.3068(4)	0.8486(4)	0.4081(4)	0.0465(12)
C1G2	1.3502(5)	0.9383(5)	0.3174(5)	0.055(2)

Solvatochromiedaten

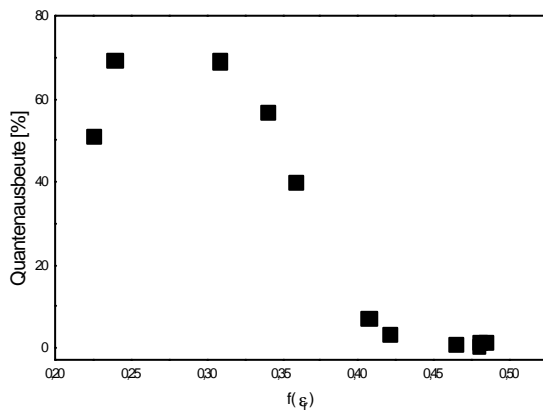
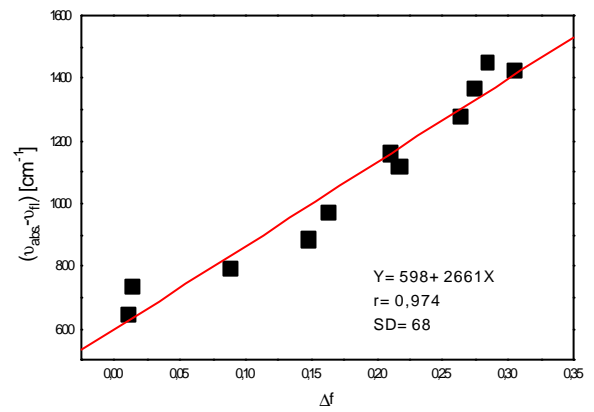
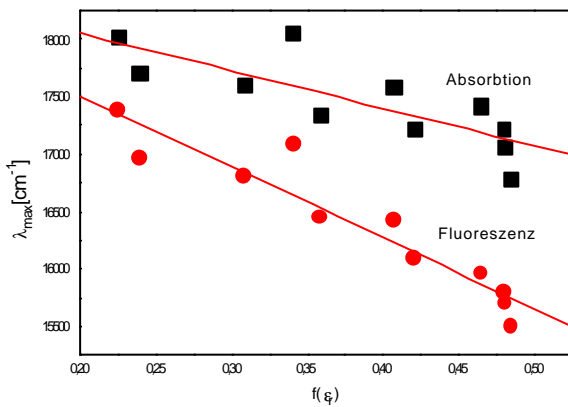
40aD

Lsgm.	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl.}}$ [nm]	$(\lambda_{\text{abs.}} - \lambda_{\text{fl.}})$ [nm]	$\nu_{\text{abs.}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{fl.}}$ [cm ⁻¹]	$(\nu_{\text{abs.}} - \nu_{\text{fl.}})$ [cm ⁻¹]	$j_{\text{fl.}}$ [%]
CCl ₄	553,28	572,43	19,15	18074,03	17469,38	604,64	55,05
Toluol	563,23	591,11	27,88	17754,73	16917,32	837,41	69,87
Trichlorethen	567,45	597,25	29,8	17622,69	16743,40	879,29	69,59
Et ₂ O	562,84	591,23	28,39	17767,03	16913,89	853,14	35,53
CHCl ₃	576,71	610,8	34,09	17339,73	16371,97	967,76	21,02
THF	570,76	612,98	42,22	17520,49	16313,74	1206,75	2,86
CH ₂ Cl ₂	582,65	625,65	43	17162,96	15983,37	1179,58	1,22
Aceton	580,01	631,1	51,09	17241,08	15845,34	1395,73	0,29
CH ₃ CN	583,97	641,64	57,67	17124,16	15585,06	1539,10	0,12
DMF	593,22	643,51	50,29	16857,15	15539,77	1317,37	1,32
DMSO	603,12	649,13	46,01	16580,44	15405,23	1175,21	0,52



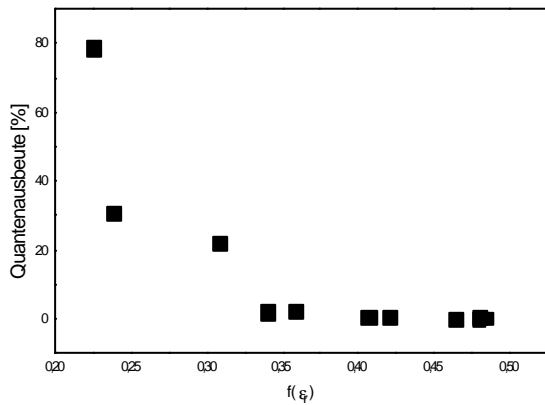
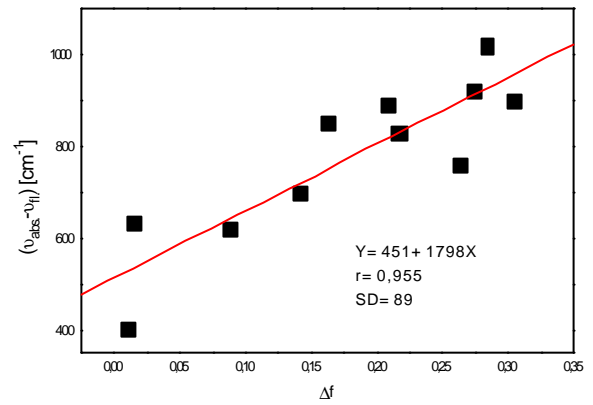
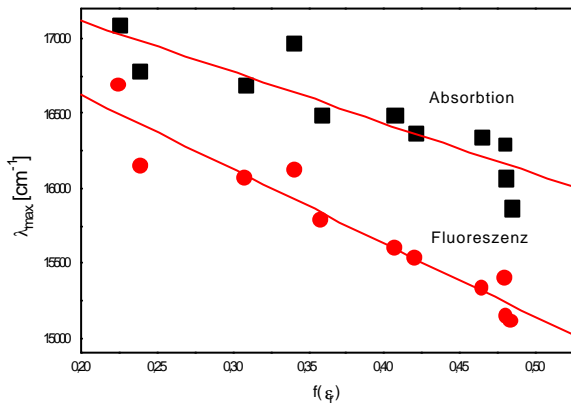
40bD

Lsgm.	$I_{abs.}$ [nm]	$I_{fl.}$ [nm]	$(I_{abs.} - I_{fl.})$ [nm]	$\mu_{abs.}$ [cm ⁻¹]	$\mu_{fl.}$ [cm ⁻¹]	$(\mu_{abs.} - \mu_{fl.})$ [cm ⁻¹]	$j_{fl.}$ [%]
CCl ₄	554,7	575,31	20,61	18027,76	17381,93	645,82	50,93
Toluol	564,82	589,35	24,53	17704,75	16967,84	736,90	69,35
Trichlorethen	568,24	595	26,76	17598,19	16806,72	791,47	69,06
Et ₂ O	553,7	585,24	31,54	18060,32	17087,00	973,31	56,64
CHCl ₃	576,71	607,81	31,1	17339,73	16452,50	887,22	40,05
THF	568,51	608,73	40,22	17589,84	16427,64	1162,19	7,18
CH ₂ Cl ₂	580,67	621,15	40,48	17221,48	16099,17	1122,31	3,24
Aceton	574,07	626,29	52,22	17419,47	15967,04	1452,43	0,84
CH ₃ CN	580,67	633,04	52,37	17221,48	15796,79	1424,69	0,27
DMF	585,95	637,03	51,08	17066,30	15697,84	1368,45	1,22
DMSO	595,86	645	49,14	16782,46	15503,87	1278,58	1,32



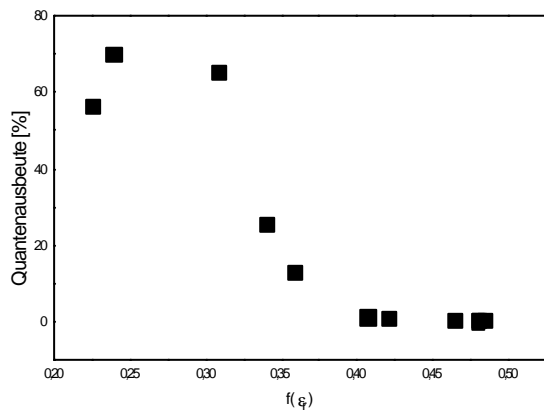
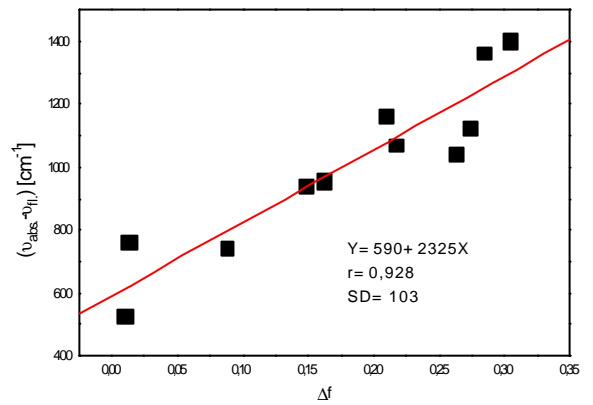
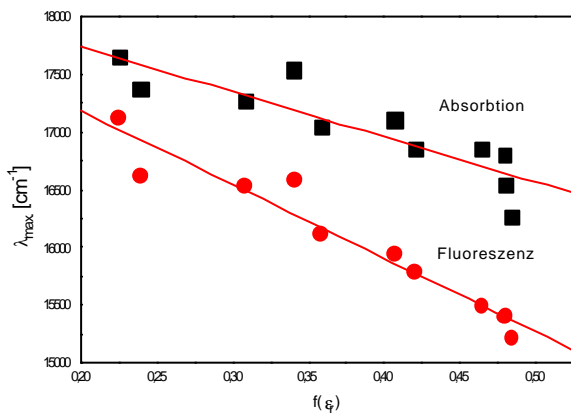
40cD

Lsgm.	$I_{\text{abs.}}$ [nm]	$I_{\text{fl.}}$ [nm]	$(I_{\text{abs.}} - I_{\text{fl.}})$ [nm]	$\nu_{\text{abs.}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{fl.}}$ [cm ⁻¹]	$(\nu_{\text{abs.}} - \nu_{\text{fl.}})$ [cm ⁻¹]	$j_{\text{fl.}}$ [%]
CCl ₄	585	599,14	14,14	17094,01	16690,58	403,42	78,47
Toluen	595,86	619,26	23,4	16782,46	16148,30	475,22	30,82
Trichlorethen	599,34	622,48	23,14	16685,02	16064,77	620,24	21,96
Et ₂ O	589,3	620,38	31,08	16969,28	16119,15	850,13	1,93
CHCl ₃	606,43	633,3	26,87	16489,94	15790,30	699,64	1,99
THF	606,43	641	34,57	16489,94	15600,62	889,32	0,23
CH ₂ Cl ₂	611,05	643,74	32,69	16365,27	15534,22	831,05	0,29
Aceton	611,71	652,33	40,62	16347,61	15329,66	1017,95	0,08
CH ₃ CN	613,69	649,51	35,82	16294,87	15396,22	898,65	0,06
DMF	622,28	660,1	37,82	16069,93	15149,21	920,71	0,22
DMSO	630,2	661,8	31,6	15867,97	15110,30	905,25	0,19



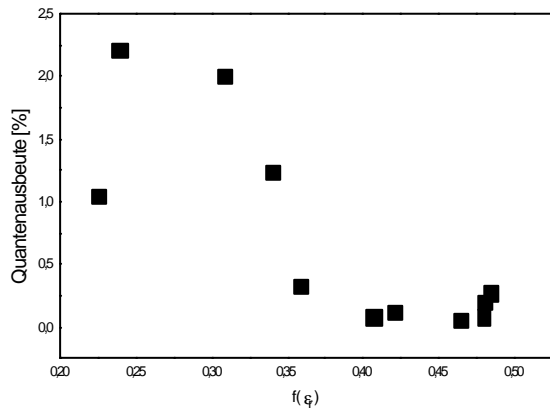
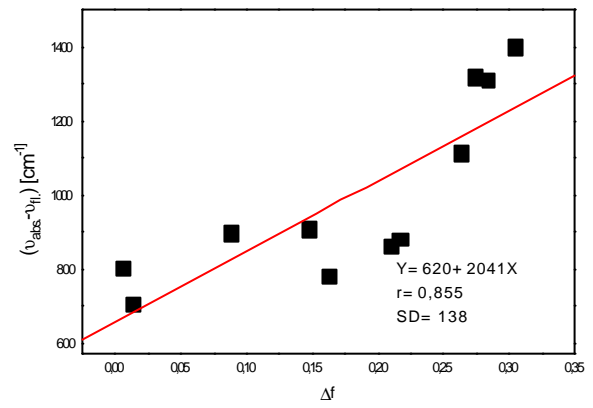
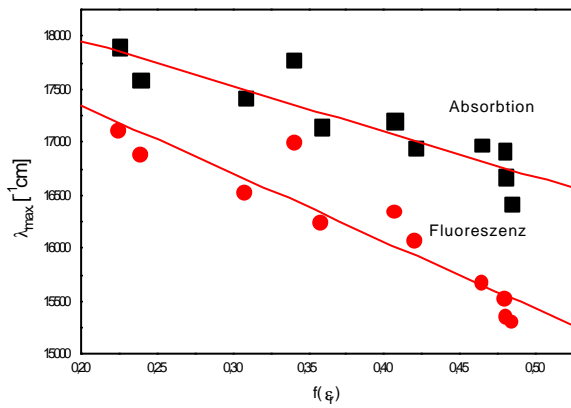
40dD

Lsgm.	$I_{abs.}$ [nm]	$I_{fl.}$ [nm]	$(I_{abs.} - I_{fl.})$ [nm]	$\mu_{abs.}$ [cm ⁻¹]	$\mu_{fl.}$ [cm ⁻¹]	$(\mu_{abs.} - \mu_{fl.})$ [cm ⁻¹]	$j_{fl.}$ [%]
CCl ₄	566,34	583,76	17,42	17657,23	17130,32	526,91	56,26
Toluen	575,45	601,71	26,26	17377,70	16619,30	758,40	69,91
Trichlorethen	579,06	605,1	26,04	17269,36	16526,19	743,17	64,98
Et ₂ O	570,1	602,95	32,85	17540,78	16585,12	955,65	25,60
CHCl ₃	586,61	620,83	34,22	17047,10	16107,46	939,63	13,04
THF	584,63	627,34	42,71	17104,83	15940,31	1164,51	1,31
CH ₂ Cl ₂	593,22	633,44	40,22	16857,15	15786,81	1070,33	0,89
Aceton	593,22	645,38	52,16	16857,15	15494,74	1362,40	0,23
CH ₃ CN	595,34	649,51	54,17	16797,12	15396,22	1400,90	0,13
DMF	604,45	648,61	44,16	16543,96	15417,58	1126,38	0,42
DMSO	615,01	657,16	42,15	16259,89	15216,99	1042,90	0,33



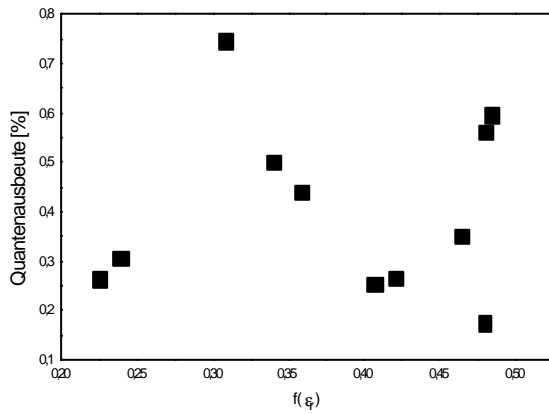
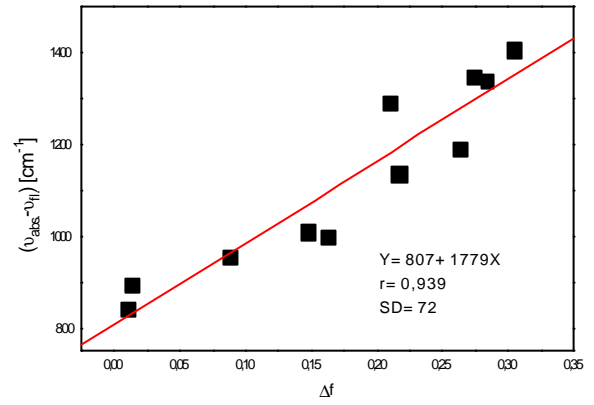
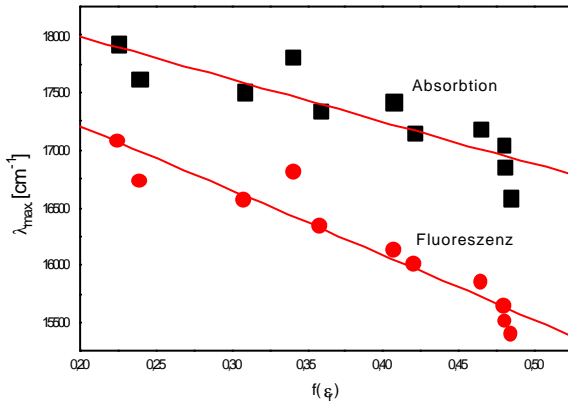
40eD

Lsgm.	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl.}}$ [nm]	$(\lambda_{\text{abs.}} - \lambda_{\text{fl.}})$ [nm]	$\nu_{\text{abs.}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{fl.}}$ [cm ⁻¹]	$(\nu_{\text{abs.}} - \nu_{\text{fl.}})$ [cm ⁻¹]	$j_{\text{fl.}}$ [%]
CCl ₄	558,83	585	26,17	17894,52	17094,01	800,51	1,04
Toluen	568,78	592,52	23,74	17581,49	16877,06	704,42	2,21
Trichlorethen	574,07	605,25	31,18	17419,47	16522,09	897,38	2,01
Et ₂ O	562,84	588,73	25,89	17767,03	16985,71	781,32	1,23
CHCl ₃	583,31	615,94	32,63	17143,54	16235,34	908,19	0,32
THF	581,33	612	30,67	17201,93	16339,86	862,06	0,07
CH ₂ Cl ₂	589,92	622,25	32,33	16951,45	16070,71	880,73	0,11
Aceton	589,26	638,5	49,24	16970,43	15661,70	1308,73	0,05
CH ₃ CN	591,24	644,54	53,3	16913,60	15514,94	1398,66	0,07
DMF	599,82	651,35	51,53	16671,66	15352,72	1318,93	0,19
DMSO	609,07	653,38	44,31	16418,47	15305,02	1113,44	0,26



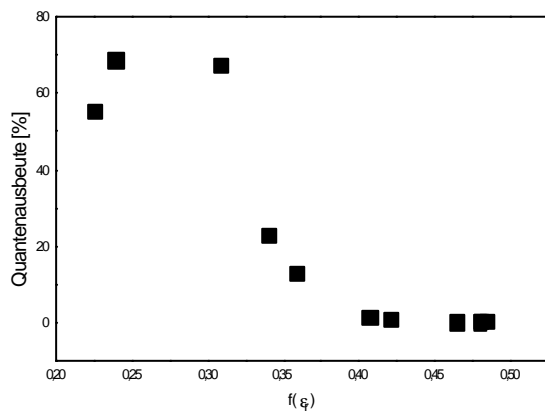
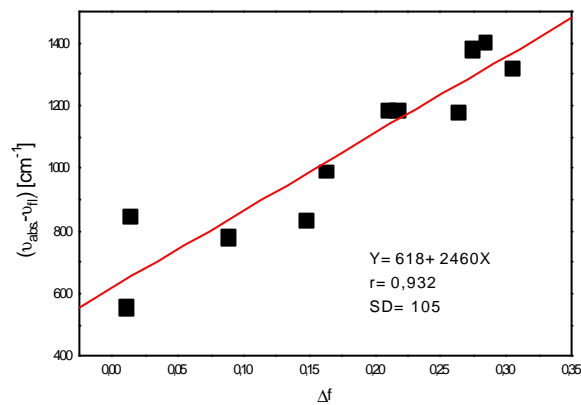
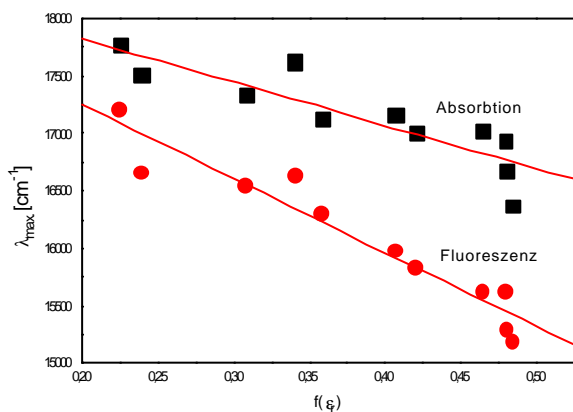
40iD

Lsgm.	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl.}}$ [nm]	$(\lambda_{\text{abs.}} - \lambda_{\text{fl.}})$ [nm]	$\nu_{\text{abs.}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{fl.}}$ [cm ⁻¹]	$(\nu_{\text{abs.}} - \nu_{\text{fl.}})$ [cm ⁻¹]	$j_{\text{fl.}}$ [%]
CCl ₄	557,9	585,4	27,5	17924,35	17082,33	842,02	0,26
Toluen	567,46	597,76	30,3	17622,38	16729,12	893,26	0,30
Trichlorethen	571,04	603,91	32,87	17511,90	16558,75	953,14	0,74
Et ₂ O	561,52	594,86	33,34	17808,80	16810,67	998,12	0,50
CHCl ₃	576,71	612,3	35,59	17339,73	16331,86	1007,87	0,44
THF	574,07	619,96	45,89	17419,47	16130,07	1289,40	0,25
CH ₂ Cl ₂	583,31	624,69	41,38	17143,54	16007,93	1135,60	0,26
Aceton	581,99	631,09	49,1	17182,42	15845,60	1336,82	0,34
CH ₃ CN	586,61	639,3	52,69	17047,10	15642,10	1404,99	0,17
DMF	593,22	644,75	51,53	16857,15	15509,88	1347,26	0,56
DMSO	603,12	649,79	46,67	16580,44	15389,58	1190,86	0,59



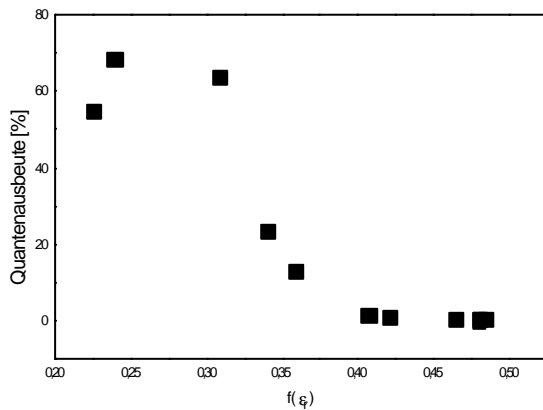
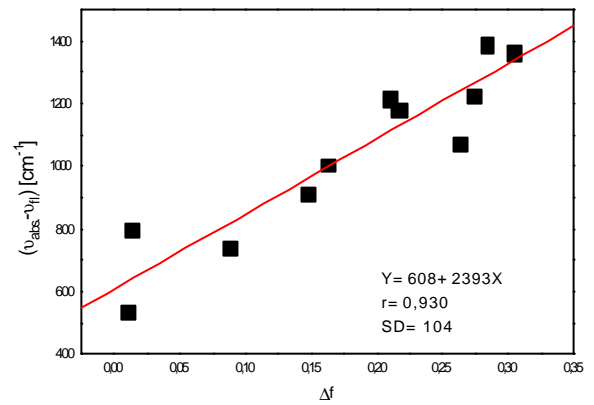
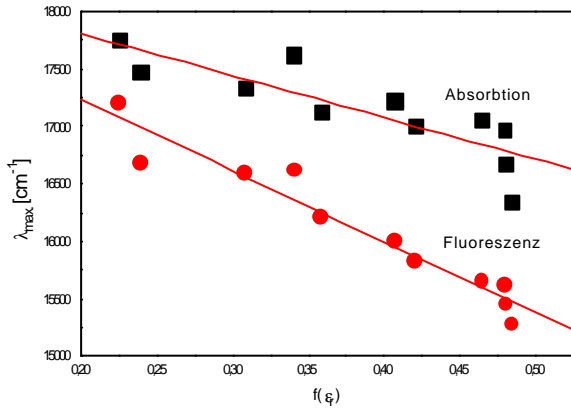
40gD

Lsgm.	$I_{\text{abs.}}$ [nm]	$I_{\text{fl.}}$ [nm]	$(I_{\text{abs.}} - I_{\text{fl.}})$ [nm]	$\nu_{\text{abs.}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{fl.}}$ [cm ⁻¹]	$(\nu_{\text{abs.}} - \nu_{\text{fl.}})$ [cm ⁻¹]	$j_{\text{fl.}}$ [%]
CCl ₄	562,98	581,17	18,19	17762,62	17206,66	555,95	55,44
Toluen	571,27	600,23	28,96	17504,85	16660,28	844,57	68,54
Trichlorethen	577,09	604,25	27,16	17328,31	16549,44	778,87	67,50
Et ₂ O	567,46	601,25	33,79	17622,38	16632,01	990,37	22,79
CHCl ₃	583,97	613,91	29,94	17124,16	16289,03	835,13	12,94
THF	582,65	625,91	43,26	17162,96	15976,73	1186,22	1,47
CH ₂ Cl ₂	587,94	632,1	44,16	17008,53	15820,28	1188,25	0,98
Aceton	587,27	640,02	52,75	17027,94	15624,51	1403,43	0,22
CH ₃ CN	590,58	640,55	49,97	16932,50	15611,58	1320,92	0,13
DMF	599,82	654,04	54,22	16671,66	15289,58	1382,08	0,48
DMSO	611,05	658,42	47,37	16365,27	15187,87	1177,39	0,49



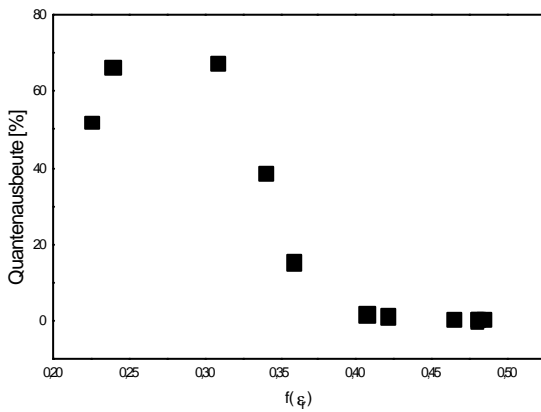
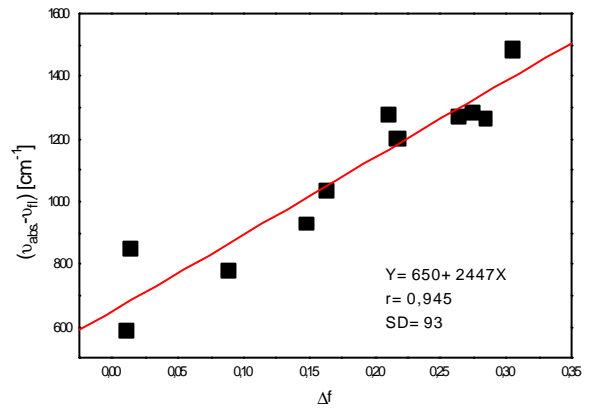
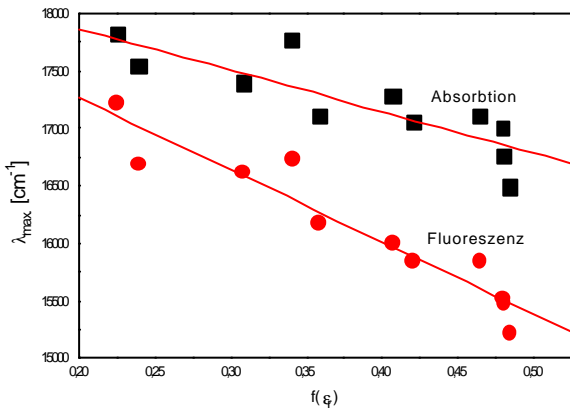
40hD

Lsgm.	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl.}}$ [nm]	$(\lambda_{\text{abs.}} - \lambda_{\text{fl.}})$ [nm]	$\nu_{\text{abs.}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{fl.}}$ [cm ⁻¹]	$(\nu_{\text{abs.}} - \nu_{\text{fl.}})$ [cm ⁻¹]	$j_{\text{fl.}}$ [%]
CCl ₄	563,52	581,02	17,5	17745,59	17211,11	534,48	54,80
Toluen	572,12	599,41	27,29	17478,85	16683,07	795,77	68,31
Trichlorethen	576,94	602,64	25,7	17332,82	16593,65	739,17	63,77
Et ₂ O	567,46	601,75	34,29	17622,38	16618,19	1004,19	23,45
CHCl ₃	583,97	616,86	32,89	17124,16	16211,13	913,03	13,23
THF	580,67	624,78	44,11	17221,48	16005,63	1215,85	1,46
CH ₂ Cl ₂	587,94	631,84	43,9	17008,53	15826,79	1181,74	0,84
Aceton	586,61	638,57	51,96	17047,10	15659,99	1387,11	0,24
CH ₃ CN	589,26	640,59	51,33	16970,43	15610,60	1359,82	0,13
DMF	599,82	647,38	47,56	16671,66	15446,87	1224,78	0,41
DMSO	611,71	654,5	42,79	16347,61	15278,83	1068,77	0,45



40fD

Lsgm.	$\lambda_{\text{abs.}}$ [nm]	$\lambda_{\text{fl.}}$ [nm]	$(\lambda_{\text{abs.}} - \lambda_{\text{fl.}})$ [nm]	$\nu_{\text{abs.}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{fl.}}$ [cm ⁻¹]	$(\nu_{\text{abs.}} - \nu_{\text{fl.}})$ [cm ⁻¹]	$j_{\text{fl.}}$ [%]
CCl ₄	561,21	580,39	19,18	17818,64	17229,79	588,84	51,92
Toluen	569,96	598,95	28,99	17545,09	16695,88	849,20	66,41
Trichlorethen	574,82	601,81	26,99	17396,75	16616,54	780,21	67,55
Et ₂ O	562,84	597,81	34,97	17767,03	16727,72	1039,31	38,76
CHCl ₃	584,63	618,29	33,66	17104,83	16173,64	931,19	15,35
THF	578,69	624,95	46,26	17280,40	16001,28	1279,12	1,81
CH ₂ Cl ₂	586,61	631,16	44,55	17047,10	15843,84	1203,25	1,18
Aceton	584,63	631,36	46,73	17104,83	15838,82	1266,01	0,28
CH ₃ CN	587,94	644,24	56,3	17008,53	15522,16	1486,37	0,18
DMF	596,52	646,1	49,58	16763,89	15477,48	1286,41	0,41
DMSO	606,43	657,28	50,85	16489,94	15214,21	1275,73	0,38



Eidesstattliche Erklärung

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

Des weiteren erkläre ich, daß ich zu keinem früheren Zeitpunkt und an keiner anderen Einrichtung ein Promotionsverfahren beantragt bzw. abgeschlossen habe.

Dirk Rohde

Merseburg, 20.03.2002

Danksagung

Ich danke meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Hartmann für die Überlassung des interessanten Themas, die hilfreichen Diskussionen sowie für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt allen Angehörigen der Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Hartmann, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für organische Chemie, die zahlreiche Analysen für mich angefertigt haben, bedanke ich mich.

Ich Danke weiterhin Dr. W. Seichter und Dr. Ch. Wagner für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Lebenslauf

Name: Dirk Rohde

Geburtsdatum: 07.01.1969

Geburtsort: Königs Wusterhausen

Familienstand: ledig

Wohnort: Lößniger Str. 16, 04275 Leipzig

Ausbildung:
1975-1985 Polytechnisch Oberschule, Luckenwalde
1985-1987 Ausbildung zum Werkzeugmacher, KBL Luckenwalde
1987-1988 Hochschulreife, OHS, Kamenz

Wehrdienst:
1988-1990

Studium: Chemie
1990-1992 Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg
1992-1995 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Diplomarbeit:
05/1995-10/1995 „Radiochemische Untersuchungen zum Mechanismus des Stofftransportes von $^{110m}\text{Ag}^+$ -Ionen in Silberhalogeniden“

Abschluß:
27.10.1995 Diplomchemiker
„Gut“

Berufliche Tätigkeit:
seit 01.11.1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie und Umweltingenieurwesen der Fachhochschule Merseburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Hartmann

Dirk Rohde