

# In-situ-Bildung von (BN)<sub>2</sub>-Pyrenen und elektrolumineszierenden Elementen im Festkörper

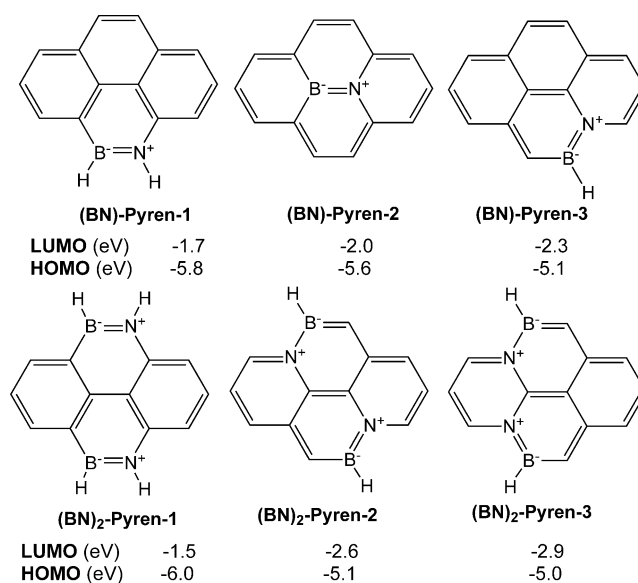
Suning Wang,\* Deng-Tao Yang, Jiasheng Lu, Hiroyuki Shimogawa, Shaolong Gong,\*  
Xiang Wang, Soren K. Møllerup, Atsushi Wakamiya, Yi-Lu Chang, Chuluo Yang und Zheng-Hong Lu\*

**Abstract:** Neuartige BN-heterocyclische Verbindungen reagieren in einer doppelten Aren-Photoeliminierung unter Bildung gelb fluoreszierender BN-Pyrene mit zwei B-N-Einheiten. Bemerkenswert hierbei ist, dass die doppelte Aren-Eliminierung auch durch elektrisch erzeugte Exzitonen in elektrolumineszierenden (EL) Bauelementen gesteuert werden kann. Dies ermöglicht die In-situ-Umwandlung von BN-Heterocyclen in BN-Pyrene im Festkörper und damit die Verwendung von BN-Pyrenen als Emittier in EL-Bauelementen. Dieses Phänomen der exzitongesteuerten Eliminierung (EDE) *in situ* wurde auch für weitere BN-Heterocyclen beobachtet.

**B**N-Arene sind eine spezielle Klasse von  $\pi$ -konjugierten Materialien, in denen Kohlenstoffatompaaire durch B-N-Einheiten substituiert sind.<sup>[1]</sup> Nach der Pionierarbeit von Dewar und Mitarbeitern von vor über 50 Jahren<sup>[2]</sup> wurden viele Vertreter dieser Verbindungsklasse mit einzigartigen photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften und Potenzial als optoelektronische Materialien hergestellt.<sup>[3–6]</sup> Tatsächlich sind viele BN-Arene den reinen Kohlenstoffanaloge in Anwendungen, z.B. in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs), oftmals überlegen.<sup>[5]</sup> Jüngste Entdeckungen haben zu einer intensiven Erforschung neuer Synthesemethoden für BN-Arene angeregt und zu einer steigenden Zahl

an verschiedenen literaturbekannten Beispielen geführt.<sup>[1–8]</sup> Ungeachtet dieser Erfolge gestaltet sich der Einsatz solcher Verbindungen schwierig, weil ihr ausgedehntes konjugiertes  $\pi$ -System im Hinblick auf Stabilität und Verarbeitung problematisch ist. Darüber hinaus sind viele interessante und ungewöhnliche BN-Arene zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht bekannt oder nicht über herkömmliche Syntheserouten zugänglich.

BN-Pyrene sind sowohl aufgrund ihrer ausgedehnten konjugierten Struktur als auch der starken Fluoreszenz ihrer Pyrenanaloga attraktive Zielmoleküle.<sup>[9]</sup> Jedoch sind bis jetzt nur (BN)-Pyren-1,<sup>[2c]</sup> (BN)-Pyren-2<sup>[6]</sup> und (BN)<sub>2</sub>-Pyren-1<sup>[2a,7]</sup> literaturbekannt (Abbildung 1). Ausschließlich (BN)-Pyren-2



**Abbildung 1.** Mit DFT berechnete HOMO-LUMO-Energien ausgewählter BN-Pyrene.

und die von Piers und Mitarbeitern beschriebenen Derivate sind fluoreszierend.<sup>[6]</sup> Rechnungen für die in Abbildung 1 gezeigten Analoga weisen darauf hin, dass Position und Anzahl der B-N-Einheiten im Pyrenrückgrat einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur und damit auch auf die photophysikalischen Eigenschaften dieser Moleküle haben. Von den zuvor beschriebenen BN-Pyrenen sind (BN)<sub>2</sub>-Pyren-2 und (BN)<sub>2</sub>-Pyren-3 aufgrund des berechneten kleinen HOMO-LUMO-Abstandes und des stabilisierten LUMO-Niveaus am interessantesten (siehe die Hintergrundin-

[\*] Prof. Dr. S. Wang  
Beijing Key Laboratory of Photoelectronic/Electrophotonic Conversion Materials  
School of Chemistry, Beijing Institute of Technology  
Beijing 100081 (Volksrepublik China)  
E-Mail: sw17@queensu.ca  
wangsn14@bit.edu.cn

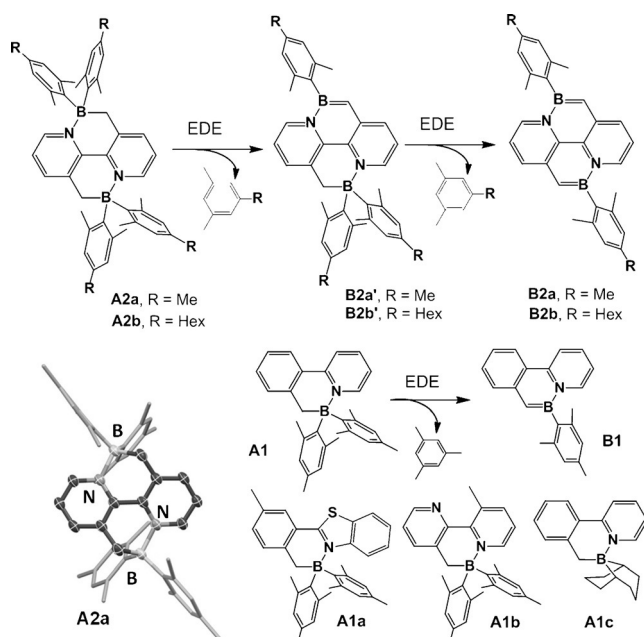
Prof. Dr. S. Wang, D.-T. Yang, J. Lu, X. Wang, S. K. Møllerup  
Department of Chemistry, Queen's University  
Kingston, Ontario K7L 3N6 (Kanada)

Prof. Dr. S. Gong, Dr. Y.-L. Chang, Prof. Dr. Z.-H. Lu  
Department of Materials Sciences and Engineering  
University of Toronto  
184 College St., Toronto, Ontario M5S 3E4 (Kanada)  
E-Mail: shaolong.gong@utoronto.ca  
zhenghong.lu@utoronto.ca

H. Shimogawa, Prof. Dr. A. Wakamiya  
Institute for Chemical Research, Kyoto University  
Uji, Kyoto 611-0011 (Japan)

Prof. Dr. S. Gong, Prof. Dr. C. Yang  
Hubei Key Lab on Organic and Polymeric Optoelectronic Materials  
Department of Chemistry, Wuhan University  
Wuhan 430072 (China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507770> zu finden.



**Abbildung 2.** EDE-Reaktionen von **A1**, **A2a** und **A2b**, die Struktur von **A2a** im Festkörper und die Strukturen von **A1a**–**A1c**.

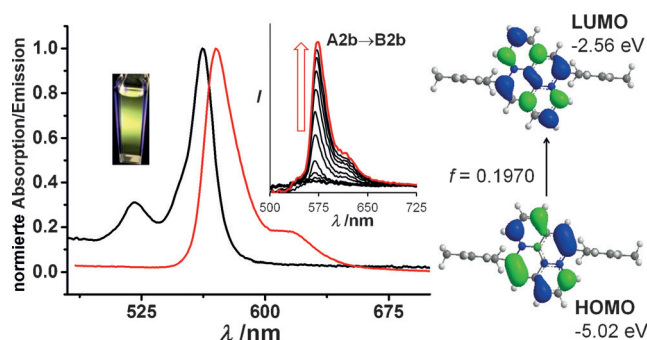
formationen für Details). Diese beiden Verbindungen sind jedoch bisher nicht über geläufige Syntheserouten zugänglich. Basierend auf unserer kürzlich erfolgten Synthese verschiedener BN-Phenanthrene (**B1** und Derivate; Abbildung 2) mittels photolytischer oder thermolytischer Eliminierung<sup>[8]</sup> von Benzyl-Pyridyl-chelatisierten  $\text{BR}_2$ -Verbindungen (BN-Heterocyclen) wie **A1**, vermuteten wir, dass **(BN)<sub>2</sub>-Pyren-2** und **(BN)<sub>2</sub>-Pyren-3** oder entsprechende Derivate durch ähnliche Methoden zugänglich sein könnten. Daher untersuchten wir die Synthese der BN-heterocyclischen Vorstufen für diese beiden Verbindungen. Während es nicht möglich war, Vorstufen für **(BN)<sub>2</sub>-Pyren-3**-Derivate zu synthetisieren, gelang die Synthese von Vorstufen für **(BN)<sub>2</sub>-Pyren-2**-Derivate (**A2a** und **A2b**, Abbildung 2). Während der Untersuchung der Eliminierungsreaktionen von **A2a** und **A2b** stellten wir fest, dass diese Vorstufen auch durch elektrisch erzeugte Exzitonen in einem elektrolumineszierenden (EL) Element in die entsprechenden Bis(BN-pyrene) umgewandelt werden können, wie in Abbildung 2 gezeigt. Weiter haben wir festgestellt, dass diese neuartige in situ exzitongesteuerte Eliminierung (EDE) im Festkörper ein genereller Prozess ist, der auf verschiedene BN-Heterocyclen übertragbar ist, z. B. auf **A1**, **A1a** oder **A1b** (Abbildung 2). Diese Entdeckung zeigt neue Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten von BN-Heterocyclen auf, und sie bildet die Grundlage für eine innovative Strategie zum Aufbau auf BN-Arenen basierter optoelektronischer Funktionseinheiten.

Die Vorstufen **A1** und **A1a** bis **A1c** wurden nach bereits beschriebenen Vorgehensweisen synthetisiert.<sup>[8]</sup> **A2a** und **A2b** wurden durch eine doppelte Lithiierung von 3,3'-Dimethyl-2,2'-bipyridin<sup>[10]</sup> mit anschließender Umsetzung von 2 Äquiv. des entsprechenden  $\text{BAR}_2\text{F}$ -Reagens erhalten. Die sperrigen Arylgruppen am Borzentrum sollen die chemische Stabilität erhöhen und gleichzeitig sowohl die Exzimeremis-

sion der BN-Pyrene verringern als auch eine hohe thermische Stabilität der Vorstufe gewährleisten. Die Charakterisierung von **A2a** und **A2b** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und HRMS. Eine Struktur von **A2a** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 2). **A2a** ist bis ca. 284 °C thermisch stabil (Schmelzpunkt/Zersetzungstemperatur; siehe auch Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen), während **A2b** mit 184 °C einen niedrigen Schmelzpunkt hat. Sowohl **A2a** als auch **A2b** ergeben in THF eine ausgeprägte Absorptionsbande mit einem Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 350$  nm und eine schwächere Emissionsbande im UV-Bereich mit einem Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 380$  nm. Durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 350 nm färbt sich die zuvor leicht gelbe Lösung von **A2a** oder **A2b** sukzessive rot-orange, und es bildet sich eine neue Absorptionsbande zwischen 400 nm und 600 nm heraus, die den BN-Pyrenen **B2a** und **B2b** zuzuschreiben ist. Mittels HRMS-Analyse (siehe Abbildung S1) gelang es, sowohl das Auftreten der einfachen Eliminierung (**B2a'**) als auch der doppelten Eliminierung (**B2a**) im Rahmen der in Abbildung 2 dargestellten Photo-reaktion zu bestätigen. Jedoch konnte keine Fluoreszenz für **B2a'** oder **B2b'** detektiert werden. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung von **B2a** schlug aufgrund der Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen NMR-Lösungsmitteln fehl. Dank der löslichkeitsvermittelnden Hexylgruppen war es möglich, die doppelte Photoeliminierung von **A2b** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachzuvollziehen. Die glatte Umwandlung von **A2b** in **B2b** erfolgte über den Zeitraum von mehreren Tagen in einer für NMR-Experimente typischen Konzentration (siehe Abbildung S2). Interessanterweise war es nicht möglich, das Produkt der einfachen Eliminierung, **B2b'**, NMR-spektroskopisch zu beobachten. Das lässt auf die Kurzlebigkeit dieser Verbindung schließen, die in Lösung direkt zu **B2b** weiterreagiert. Verglichen mit **A1** verlaufen die Photoeliminierungen von **A2a** und **A2b** unter identischen Reaktionsbedingungen deutlich langsamer und weniger effektiv.

Dies ist wahrscheinlich durch die überfüllte Struktur bedingt (siehe die Festkörperstruktur von **A2a**) und führt zu einem instabilen Übergangszustand<sup>[8b,c]</sup> im Reaktionsverlauf hin zu **B2a'/B2b'**. Um die Eliminierung aus **A2a** und **A2b** besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen zum Eliminierungsmechanismus von **A2a** durchgeführt, die belegen, dass die in Abbildung 2 dargestellte stufenweise Eliminierung der einzige energetisch sinnvolle Mechanismus ist (siehe Abbildung S7b für Details). Die berechneten Werte der thermischen Aktivierungsbarrieren des ersten und zweiten Eliminierungsschrittes sind hierbei gleich. Die scheinbar schnellere Umwandlung von **B2a'/B2b'** in **B2a/B2b** wird durch die gesteigerte Konjugation von **B2a'/B2b'** gegenüber **A2a/A2b** begünstigt, die so den Übergangszustand im angeregten Zustand stabilisiert.

Sowohl **B2a** als auch **B2b** zeigen in Lösung und im Festkörper eine helle gelbe Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{max}} \approx 570$  nm, Abbildung 3), in den Fluoreszenzspektren sind darüber hinaus ausgeprägte Schwingungsmerkmale zu erkennen. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **B2b** beträgt in THF 0.27 (mit  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  als Referenz<sup>[11]</sup>). Interessanterweise zeigen die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von **B2a** und **B2b** sehr

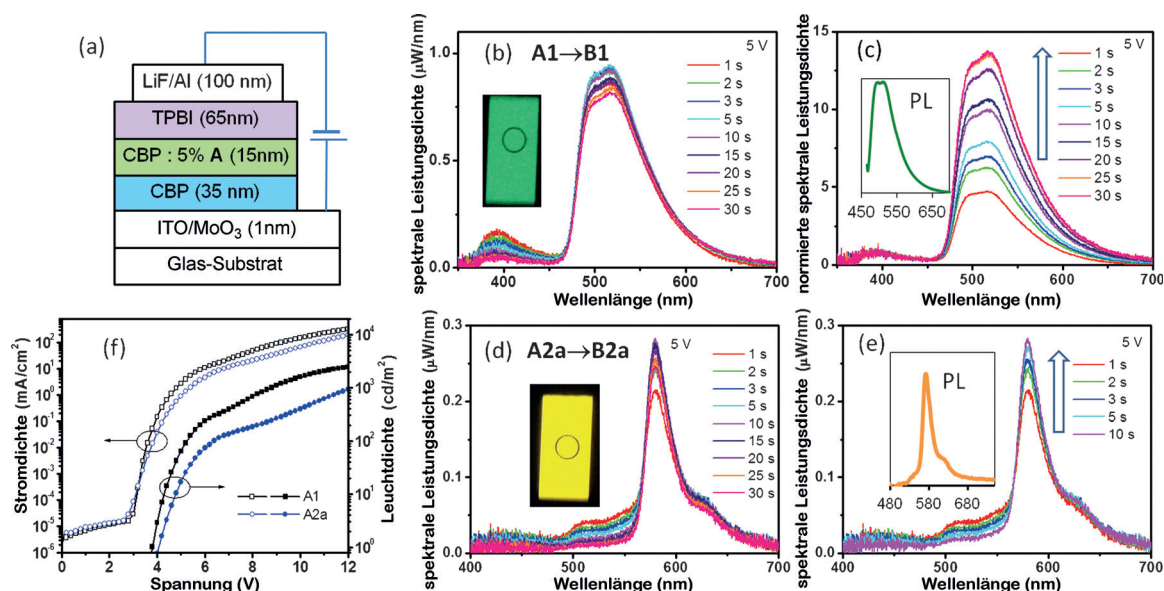


**Abbildung 3.** Links: Das Absorptions- (schwarz) und Fluoreszenzspektrum (rot) von **B2b** in THF. Einschübe: Die Emissionsfarbe von **B2b** in THF und die Veränderung des Fluoreszenzspektrums von **A2b** in einem PMMA-Film (20 Gew.-%) durch UV-Bestrahlung bei 350 nm. Rechts: Diagramme der am  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang beteiligten MOs von **B2a**.

kleine Stokes-Verschiebungen (ca. 10 nm; Abbildung 3), was auf die starre Struktur der Verbindungen und die symmetrieerlaubten  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge in dieser Verbindungsklasse von BN-Pyrenen zurückzuführen ist. Im Unterschied zu Pyren, das sehr anfällig für Exzimeremission ist,<sup>[10]</sup> zeigen **B2a** und **B2b** keine Exzimeremission, was den sperrigen Arylgruppen an den Boratomen zuzuschreiben ist. Die Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzbanden von **B2a** und **B2b** sind, verglichen mit dem Grün emittierenden BN-Phenanthren **B1**, das ein Emissionsmaximum bei ca. 495 nm hat,<sup>[8a]</sup> um ungefähr 70 nm rotverschoben. Dies ist im Hinblick auf das größere konjugierte  $\pi$ -System von **B2a** und **B2b** folgerichtig. TD-DFT-Rechnungen (siehe die Hintergrundinformationen) bestätigen, dass bei  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergängen in **B2a** und **B2b** hauptsächlich HOMO und LUMO (97 %) beteiligt sind. Diese sind mit einer sehr hohen Oszillatorstärke (0.1970; Abbildung 3) am BN-Pyrenring lokalisiert und gelten als die Ursache für die gelbe Fluoreszenz dieser Verbindungen. Die optische Energielücke (ca. 2.06 eV) von **B2a** und **B2b** ist um 1.5 eV kleiner als die Energielücke von Pyren. Verglichen mit dem zuvor berichteten (BN)-Pyren-2 und seinen Derivaten,<sup>[6]</sup> ist die Absorptionsbande von **B2a/B2b** um etwa 120 nm rotverschoben, während die Fluoreszenzbande um 70 bis 90 nm rotverschoben ist. Dies stimmt mit dem allgemeinen Trend in den DFT-Rechnungen überein. **B2b** zeigt in THF eine reversible Einelektronenreduktion bei  $-2.10$  V, dies ist somit um 0.40 V positiver als die Reduktion von **B1**, und eine irreversible Oxidation bei 0.35 V (gemessen gegen  $[\text{FeCp}_2]^+ / [\text{FeCp}_2]$ ), mit den entsprechenden HOMO- und LUMO-Niveaus von  $-5.15$  bzw.  $-2.70$  eV. Diese Eigenschaften lassen **B2a** und **B2b** als vielversprechende Verbindungen für die Anwendung als gelbe Emittoren in EL-Elementen erscheinen. Aufgrund der langsamen und ineffektiven Photoeliminierung von **A2a/A2b** und der Luftempfindlichkeit von **B2a/B2b** ist es jedoch schwierig, größere Mengen der BN-Pyrene für die Anwendung in EL-Elementen mittels dieses photochemischen Prozesses herzustellen. Wir stellten daher die Arbeitshypothese auf, dass die Vorstufen **A2a/A2b** direkt mittels Exzitonen im EL-Element, genauer durch die zuvor beschriebene In-situ-EDE-Methode, in die Zielmole-

küle **B2a/B2b** umgewandelt werden können. Da für EL-Elemente auf festen Materialien basieren, musste zuerst untersucht werden, ob die doppelte Photoeliminierung von **A2a/A2b** auch im Festkörper stattfindet. Tatsächlich konnten wir zeigen, dass **A2a** und **A2b** in PMMA-Filmen (20 Gew.-%) in einer doppelten Photoeliminierung zu **B2a** bzw. **B2b** reagieren, wie das in Abbildung 3 gezeigte Fluoreszenzspektrum bestätigt. Als nächstes wurde mittels Vakuumresublimation ein EL-Element hergestellt, das **A2a** enthält. Außerdem wurden weitere, **A1** und **A1a** bis **A1c** enthaltende, EL-Elemente hergestellt, um somit die allgemeine Anwendbarkeit der EDE-Methode zu demonstrieren. **A2b** ist, aufgrund der hohen Molekülmasse und des relativ niedrigen Schmelzpunktes, nicht für die Herstellung von EL-Elementen mittels Vakuumresublimation geeignet. Die Details der auf **A1** und **A2a** basierenden EL-Elemente sind im Folgenden beschrieben, während die Bauelementdaten für die anderen Verbindungen in Abbildung S8b–j angegeben sind. Für alle Komponenten wurde eine allgemein gebräuchliche EL-Elementstruktur (Abbildung 4a) angenommen: Hierbei dienen  $\text{MoO}_3$  und LiF als Loch- bzw. Elektroninjektionsschicht, 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) und 1,3,5-Tris(*N*-4-phenylbenzimidazol-2-yl)benzol (TPBi) fungieren als Loch- bzw. Elektrontransportschicht, und mit BN-Heterocyclen versetztes CBP dient als Emitterschicht. Die Vakuumabscheidungstemperatur betrug  $105^\circ\text{C}$  für **A1** bzw.  $208^\circ\text{C}$  für **A2a**, was deutlich unter den entsprechenden Schmelzpunkten ( $218^\circ\text{C}$  für **A1**)<sup>[8]</sup> oder den thermischen Zersetzungstemperaturen ( $> 280^\circ\text{C}$  für sowohl **A1** als auch **A2a**) liegt. Es ist hervorzuheben, dass die Verarbeitung der BN-Heterocyclen einen großen Vorteil unserer In-situ-Methode darstellt, da die entsprechenden BN-Arene schlechter löslich und weniger stabil sind, was sowohl ihre Einführung in optoelektronische Elemente erschwert als auch ihren Potenzial als organische Materialien schmälert. Der durch Exzitonen im EL-Element gesteuerte Eliminierungsprozess von **A1** oder **A2a** wurde durch Aufzeichnung der spektralen Leistungsdichte gegen die Zeit bei einer konstanten Arbeitsspannung von 5 V überprüft (Abbildungen 4b und 4c). Die EL-Maxima des auf **A1** basierenden Elements, bei ungefähr 498 nm und 518 nm, stimmen mit dem Photolumineszenzspektrum von **B1** überein und zeigen somit, dass die Mesityl-Eliminierung von **A1** zu **B1** tatsächlich durch Exzitonen im EL-Bauelement gesteuert wird. Unter der Annahme, dass die Emission des CBP-Trägers bei 392 nm konstant ist, wird der EDE-Prozess durch den Vergleich der Emissionsintensität des Maximums verfolgt. Die Emissionsintensität der Signale bei 498 nm und 518 nm steigt innerhalb der ersten 25 Sekunden nach Anlegen der Arbeitsspannung zu einem Maximum an, wie in Abbildung 4b gezeigt, dies lässt darauf schließen, dass der EDE-Prozess von **A1** zu **B1** im EL-Element unter der Einwirkung elektrischer Spannung binnen weniger Sekunden verläuft. Basierend auf diesen Beobachtungen ist die Umsatzrate des EDE-Prozesses um mindestens fünf Größenordnungen größer als in der Photoeliminierung, wobei eine mehrstündige UV-Bestrahlung des dotierten PMMA-Films nötig ist.<sup>[8a]</sup> Diese extrem schnelle und effektive Umwandlung der BN-heterocyclischen Vorstufe in das entsprechende BN-Phenanthren im EL-Element ist nicht nur





**Abbildung 4.** a) Schema des für die Untersuchung des EDE-Prozesses genutzten EL-Elements. b) EL-Spektren (spektrale Leistungsdichte gegen Wellenlänge) der **A1** → **B1**-Elemente. c) Normierte EL-Spektren der **A1** → **B1**-Elemente. d) EL-Spektren der **A2a** → **B2a**-Elemente. e) EL-spektroskopischer Wandel der **A2a** → **B2a**-Elemente während der ersten 10 Sekunden Betriebszeit. Beide Elemente wurden bei einer konstanten Spannung von 5 V für 30 Sekunden betrieben. Jedes Spektrum wurde mit weniger als 1 Sekunde Arbeitsspannung aufgenommen, wobei durchschnittlich drei Scans mit 0.3 Sekunden Integrationszeit aufgenommen wurden. Einschübe: PL-Spektren der **B1**- und **B2a**-Filme und die Emissionsfarbe der in situ erzeugten EL-Elemente zeigende Fotos. f) Stromdichte-Lumineszenz-Spannungs-Diagramm der auf **A1** und **A2a** basierenden Elemente.

überraschend, sondern auch das erste Beispiel einer erstrebenswerten chemischen Umwandlung, die unter normalen Betriebsbedingungen eines EL-Elements verläuft. Die Eliminierung im EL-Element folgt einem ähnlichen Mechanismus wie bereits in anderen Publikationen diskutiert.<sup>[8]</sup> Hierbei werden die Elektronenübergänge zu den entscheidenden angeregten Zuständen des BN-Heterocyclus durch die effektive und hoch lokalisierte Exzitonenerzeugung innerhalb des Elements erleichtert. Auch das auf **A2a** basierende Element zeigte bei einer konstant angelegten Spannung von 5 V eine schnelle Umwandlung in das BN-Pyren **B2a**, wobei die EL-Intensität ihr Maximum innerhalb von 10 Sekunden erreichte (Abbildung 4d,e). Das auf **A2a** basierende Bauelement zeigt ein ausgeprägtes EL-Maximum bei 575 nm, was sich mit dem Photolumineszenzspektrum von **B2a** deckt. Dieser Befund spricht dafür, dass auch die doppelte Eliminierung effektiv durch elektrisch erzeugte Exzitonen vollzogen werden kann. Das schwache EL-Signal bei ca. 520 nm, dessen Intensität mit fortlaufender Reaktionszeit abnimmt, ist wahrscheinlich dem einfachen Eliminierungsprodukt **B2a'** zuzuordnen. Die schnelle Umwandlung von **A2a** in **B2a** im EL-Bauelement ist bemerkenswert, besonders vor dem Hintergrund, dass die doppelte Photoeliminierung von **A2a** noch einmal langsamer und ineffektiver als die einfache Photoeliminierung von **A1** verläuft. Die Einschaltspannung für das **A1**-basierte Element beträgt 3.8 V, die des **A2a**-basierten Elements 4.2 V. Beide Elemente zeigen eine mäßige Helligkeit (Abbildung 4f) und eine gängige Effizienz (Max.  $\approx 2.4 \text{ cd A}^{-1}$  für **A1** und  $1.9 \text{ cd A}^{-1}$  für **A2a**; siehe Abbildung S8), was hauptsächlich auf die mäßige Quantenausbeute von **B1** und **B2a** (0.27) zurückzuführen ist. Das eliminierte Mesitylen kann, obwohl es eine hoch siedende Flüssigkeit ist

(165 °C), schnell durch die Loch- oder Elektronentransportschicht mit einer Gesamtkonzentration von ca. 0.5 % diffundieren. Wegen des großen HOMO-LUMO-Abstandes ist es unwahrscheinlich, dass freies Mesitylen Ladungen oder Exzitonen beeinflusst, es hat somit keine Auswirkung auf die Leistung des EL-Elements. **A1a** und **A1b** reagieren wie **A1** ebenfalls über den EDE-Prozess schnell zu den BN-Phenanthrenen und ergeben die entsprechenden grünen EL-Elemente (siehe Abbildungen S8b–i). Der EDE-Prozess in EL-Elementen gelingt aufgrund der niedrigen Phasenübergangstemperatur der Vorstufen und der Produkte weder bei BN-Heterocylen mit Alkylsubstituenten am Boratom, z. B. mit 1,5-Cyclooctyl (**A1c**; siehe Abbildung S8j),<sup>[8c]</sup> noch mit dem  $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ -Analoga (Smp. 120 °C).<sup>[8a]</sup>

Zusammenfassend wurden neue BN-Pyrenderivate über eine doppelte Mesitylen-Eliminierung synthetisiert. Des Weiteren haben wir bewiesen, dass es möglich ist, die Photoeliminierung für eine maßgebliche Zahl an BN-Heterocylen effektiv durch den neuartigen In-situ-EDE-Prozess innerhalb eines EL-Bauelements zu erweitern. Die Entdeckung des EDE-Ereignisses hat eine Reihe praktischer Auswirkungen, da es einen neuen Ansatz für die Synthese neuartiger organischer Materialien und für deren Einbau in optoelektronische Elemente bietet. Diese Strategie könnte entscheidend für die In-situ-Umwandlung von stabilen, löslichen und leicht zugänglichen Poly-BN-Heterocylen mit hoher thermischer Stabilität in weniger stabile, weniger lösliche und nicht direkt zugängliche, dafür jedoch hoch funktionale poly-BN-aromatische Kohlenwasserstoffsysteme zur Anwendung in OFETs oder OLEDs werden. Zum jetzigen Zeitpunkt untersuchen wir den Umfang und weitere Anwendungsmöglichkeiten dieses ungewöhnlichen Phänomens näher.

## Danksagung

S.W., D.-T.Y., J. S.L., X.W., S.K.M., S.G. und Z.H.L. danken dem „Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada“ und der „Natural Science Foundation of China“ für finanzielle Unterstützung. H.S. und A.W. danken der JSPS für die finanzielle Unterstützung. S.W. dankt außerdem dem „Beijing Institute of Technology“ für finanzielle Unterstützung. Synchrotron-Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an der „SPRING-8 beam line BL38B1“ mit der Bewilligung von JASRI (2014B1556) durchgeführt. Wir danken Julian Radtke für die deutsche Übersetzung dieser Zuschrift.

**Stichwörter:** BN-Heterocyclen · BN-Pyrene · Exzitongesteuerte Eliminierung · Festkörperreaktionen · Organische Leuchtdioden

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15074–15078  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15289–15293

- [1] a) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248; b) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8; c) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178; d) X.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3528.
- [2] a) M. J. S. Dewar, *Tetrahedron* **1959**, *7*, 213; b) M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2728; c) M. J. S. Dewar, P. A. Marr, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3782; d) D. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3634; e) M. J. S. Dewar, W. H. Poesche, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1757.
- [3] a) A. J. Ashe, X. D. Fang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2089; b) D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1252; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1290; c) T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2007**, 3204; d) M. Lepeltier, O. Lukyanova, A. Jacobson, S. Jeeva, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7007; e) H. Braunschweig, A. Damme, O. C. Jimenez-Halla, B. Pfaffinger, K. Radacki, J. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10034; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10177; f) S. Xu, L. N. Zakharov, S. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20152; g) V. M. Hertz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8800; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8924.
- [4] a) C. Ma, J. Zhang, J. Li, C. Cui, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5732; b) X. Liu, P. Wu, J. Li, C. Cui, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3737; c) X.-Y. Wang, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7668.
- [5] a) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614; b) X.-Y. Wang, H.-R. Lin, T. Lei, D.-C. Yang, F.-D. Zhuang, J.-Y. Wang, S.-C. Yuan, J. Pei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3117; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3199; c) X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, R.-B. Wang, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3764; d) X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4368.
- [6] a) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028; b) C. A. Jaska, W. E. Piers, R. McDonald, M. Parvez, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5234.
- [7] S. S. Chissick, M. J. S. Dewar, P. W. Maitlis, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *23*, 8.
- [8] a) J. S. Lu, S. B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4544; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4642; b) S.-B. Ko, J.-S. Lu, S. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 616; c) D.-T. Yang, S. M. Møllerup, X. Wang, J.-S. Lu, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5498; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5588.
- [9] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*, University Science Books, Sausalito, **2009**.
- [10] L.-Y. Liao, X.-R. Kong, X.-F. Duan, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 777.
- [11] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813.

Eingegangen am 19. August 2015

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2015