

# Die Borchemie leuchtet: optische Eigenschaften von Molekülen und Polymeren\*\*

Christopher D. Entwistle und Todd B. Marder\*

Elektrooptische und elektronische Materialien sind Gegenstand großer Forschungsaktivität; dabei konzentrierte man sich bisher auf elektronenreiche organische Moleküle. In den letzten Jahren wurden neue Wege zu Elektronenmangelsystemen entwickelt, wobei man sich zunutze machte, dass dreifach koordiniertes Bor und das positiv geladene Carbokation isoelektronisch und gleichartig von ihren Substituenten umgeben sind, was die direkte Synthese von neutralen p-Typ-Materialien ermöglichte. Dieser Kurzaufsatz fasst neuere Arbeiten über Verbindungen mit drei- und vierfach koordiniertem Bor und über Borcluster zusammen und verknüpft sie mit früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppen von Williams und Glowgowski, Kaim, Lequan und Marder.

## 1. Einleitung

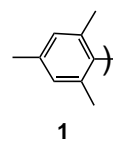
Nichtlineare optische (NLO) und elektrooptische (EO) Eigenschaften polymerer und molekularer Substanzen waren in den letzten Jahren Gegenstand eines förmlich explodierenden Interesses mit dem Ergebnis, dass herkömmliche anorganische Festkörper immer mehr durch organische und Organo-Element-Materialien ersetzt werden, die leichter und preiswerter herzustellen sind.<sup>[1, 2]</sup> Auf der Suche nach neuen Materialien wurden die Eigenschaften der unterschiedlichsten borhaltigen Systeme untersucht, von NLO-Chromophoren bis zu den emittierenden und den Elektronen transportierenden Bauteilen in organischen, Licht emittierenden Multischicht-Dioden (OLEDs: organic light-emitting diodes).

Die Forschung zu EO- und elektronischen Materialien konzentrierte sich bisher auf elektronenreiche organische Moleküle, die oft Stickstoff, Schwefel oder Selen enthielten.

Elektronenmangelsysteme erhält man gewöhnlich durch oxidatives Dotieren. Da dreifach koordiniertes Bor und ein positiv geladenes Carbokation isoelektronisch und gleichartig von ihren Substituenten umgeben sind, besteht eine alternative Strategie darin, Kohlenstoffatome durch Bor zu ersetzen, wodurch man direkt zu neutralen p-Typ-Materialien gelangt. Es sei angemerkt, dass dreifach koordinierter Stickstoff isoelektronisch mit einem Carbanion ist und diesbezüglich das Spiegelbild von Bor darstellt. Während sehr viel daran gearbeitet wurde, diese Eigenschaft von Stickstoff zur Herstellung von n-Typ-Materialien zu nutzen, z. B. für Lochleiter in OLEDs<sup>[3]</sup> und für die Zwei-Photonen-Absorption,<sup>[4]</sup> wurden zu den analogen Bor-substituierten Materialien überraschend wenige Untersuchungen durchgeführt. Teilweise mag dies daran liegen, dass viele Borverbindungen deutlich weniger stabil – vor allem gegen Hydrolyse – sind als die entsprechenden C- und N-Verbindungen. In den letzten Jahren gelang allerdings die Synthese einer großen Zahl von Borverbindungen mit besserer Stabilität gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff, was die Entwicklung neuer Materialien mit NLO-Eigenschaften zweiter und dritter Ordnung ermöglicht. Man untersucht diese Verbindungen auch im Hinblick auf Anwendungen in der Photolumineszenz (PL) und Elektrolumineszenz (EL), wobei ein besonderes Augenmerk der Erzeugung blauer EL für OLEDs gilt.

## 2. Dreifach koordiniertes Bor

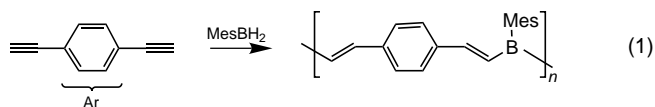
Dreifach koordiniertes Bor ist mit seinem leeren  $p_z$ -Orbital von Natur aus elektronendefizient und ein starker  $\pi$ -Elektronenakceptor. Im Gegensatz zu anderen starken  $\pi$ -Acceptoren wie der Nitrogruppe ist dreifach koordiniertes Bor jedoch nicht generell induktiv elektronenziehend, sondern kann sehr wohl als  $\sigma$ -Donor fungieren. Das leere  $p_z$ -Orbital ermöglicht auch eine Konjugation organischer  $\pi$ -Systeme mit und über Bor, und in der Tat konnte beträchtliche Delokalisierung nachgewiesen werden. Kinetische Stabilität gegen Luft und Feuchtigkeit läßt sich durch Abschirmung des  $p_z$ -Orbitals durch raumerfüllende Substituenten erreichen. Besonders die Mesitylgruppe (2,4,6-Trimethylphenyl, Mes 1) wurde zur Synthese einer großen Zahl an Luft stabiler Organoborane eingesetzt.



[\*] Prof. Dr. T. B. Marder, C. D. Entwistle  
Department of Chemistry  
University of Durham  
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)  
Fax: (+44)191-386-1127  
E-mail: todd.marder@durham.ac.uk

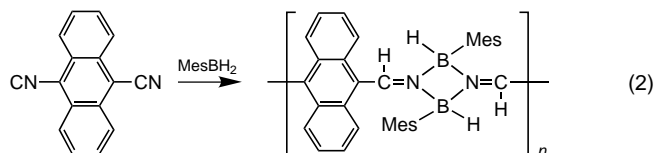
[\*\*] C.D.E. dankt EPSRC und Syngenta für Postgraduiertenstipendien und T.B.M. der University of Durham für Unterstützung sowie Prof. Dr. K. Tamao für einen Vorabdruck von Lit. [32].

Kürzlich konnten Chujo et al. einige  $\pi$ -konjugierte Polymere mit Bor in der Polymerkette synthetisieren.<sup>[5]</sup> Die Hydroborierung aromatischer und heteroaromatischer Diene mit Mesitylboran [Gl. (1)]<sup>[6]</sup> diente zur Synthese von Polymeren der in der Gleichung gezeigten allgemeinen Form;



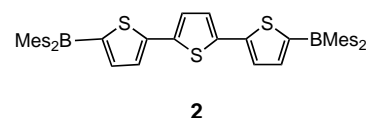
diese sind mit Poly-*p*-phenylenvinylen (PPV) verwandt, enthalten aber in der konjugierten Hauptkette Bor. Obwohl diese Polymere relativ niedrige Molekulargewichte haben, zeigen sie eine starke Photolumineszenz im blauen Wellenlängenbereich. Aus heteroaromatischen Diinen hergestellte Polymere wiesen weit größere Stokes-Verschiebungen auf, was zu grüner (Ar = Furandiyl, Thiophendiyl) oder weißer Emission (Ar = Pyridindiyl) führte. Das Polymer mit Diethinylbenzol als Grundeinheit zeigte beim Vier-Wellen-Mischen ebenfalls eine ungewöhnlich große nichtlineare optische Suszeptibilität dritter Ordnung ( $\chi^{(3)}$ ) von  $6.87 \times 10^{-6}$  esu; das ist mehr als das Tausendfache des Wertes von all-*trans*-Polyacetylen.<sup>[5]</sup>

Mit einer anderen Strategie, der Polykondensation difunktioneller Grignard-Reagentien mit Aryldimethoxyboranen, wurden Poly(*p*-phenylenborane) erhalten.<sup>[7]</sup> Alle diese Polymere zeigten eine starke Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 477–496 nm; ihre Stabilität verdanken sie den sterisch anspruchsvollen Mesityl- oder Tripyl(2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-Gruppen am Bor. Mit der Hydroborierungspolymerisation von Dicyanverbindungen mit Mesitylboran gelangte man zu einer weiteren Klasse von Polymeren, den Poly(cyclodiborazanen).<sup>[8]</sup> So entsteht bei der Hydroborierungspolymerisation von 9,10-Dicyananthracen [Gl. (2)] ein Polymer mit einer

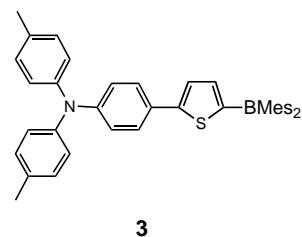


breiten Emission im grünen Wellenlängenbereich (494 nm). Es konnten auch Polymere mit Bor und einem der Übergangsmetalle Ruthenium, Palladium oder Platin in der Hauptkette synthetisiert werden.<sup>[9]</sup> Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Polymere deuten auf einen hohen Grad an  $\pi$ -Delokalisierung über Bor und die Metallatome hin, wobei sich die Wechselwirkung zwischen Metall und Bor als stark abhängig vom Metall erwies. Mit der Borierungscopolymerisation von Silanen und aromatischen Diinen<sup>[10]</sup> oder Dinitrilen<sup>[8c]</sup> ließen sich neuartige  $\sigma$ - $\pi$ -konjugierte Polymere synthetisieren, die sehr stark fluoreszieren.

Shirota et al. untersuchten die Eigenschaften von Oligothiophenen (Mes)<sub>2</sub>B(X)<sub>n</sub>B(Mes)<sub>2</sub> mit X = 2,5-Thiophendiyl und  $n = 2$  (BMB-2T) oder 3 (BMB-3T **2**).<sup>[11]</sup> Diese Verbindungen bilden leicht amorphe Gläser mit relativ hohen Glasübergangstemperaturen  $T_g$  und zeigen gute Elektronentransporteigenschaften. BMB-2T elektroluminesziert darüber



hinaus mit  $\lambda_{\max} = 446$  und 472 nm. Diese Eigenschaften machte man sich beim Aufbau von Multischicht-OLEDs zunutze. Sowohl BMB-2T als auch BMB-3T wurden als Elektronen transportierende Schicht in einer grünen OLED mit Alq<sub>3</sub> (q = 8-Hydroxychinolato **10**) als emittierender Schicht eingebaut; BMB-2T fand auch Anwendung als emittierende Schicht einer blauen OLED. Diese Diode hatte eine maximale Leuchtdichte von 1700 cd m<sup>-2</sup> bei einer Treiberspannung von 17 V und ist damit sogar besser als blauen OLEDs aus Materialien auf der Basis von Oxadiazolen oder Triazolen, deren maximale



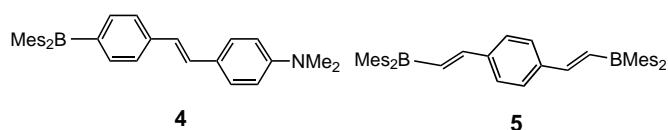
Leuchtdichte im Bereich von 1000 cd m<sup>-2</sup> liegt.<sup>[12]</sup> Die hierzu verwandten Verbindungen 1,3-Bis(5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl)benzol und 1,3,5-Tris[5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl]benzol wurden ebenfalls untersucht und erwiesen sich beim Elektronentransport und beim Blockieren von Löchern als wirksam.<sup>[13]</sup> Die asymmetrischen Verbindungen Ar<sub>2</sub>NXB(Mes)<sub>2</sub> mit X = (1,4-Phenyl)thienyl und Ar = 4-Methylphenyl (**3**) oder 2-(9,9-Dimethylfluorenyl) elektrolumineszieren ebenfalls stark.<sup>[14]</sup> In einer kürzlich erschienenen Weiterführung dieser Arbeit wurde der Einbau des Triarylamins Tris{4-[5-(dimesitylboryl)thiophen-2-yl]phenyl}amin in Solarzellen beschrieben.<sup>[15]</sup>

Lequan et al. untersuchten die NLO-Eigenschaften von Donor-Acceptor(D-A)-substituierten Oligothiophenen, wobei wieder B(Mes)<sub>2</sub>-Gruppen als Acceptor dienen.<sup>[16]</sup> Die molekulare Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung ( $\beta$ ) wurde mit EFISH (= electric field induced second harmonic generation, durch ein elektrisches Feld induzierte Frequenzverdopplung) gemessen und erwies sich als bedeutend größer als bei Biphenyl-Systemen. Dies wurde auf zwei Faktoren zurückgeführt: auf die geringere Aromatizität von Thiophen im Vergleich zu Benzol, was die Delokalisierung von Elektronen vom Donor zum Acceptor erhöht, und auf die wegen der geringeren sterischen Hinderung größere Planarität von Oligothiophenen.

Polythiophene mit dreifach koordiniertem Bor wurden von Corriu und Siebert et al. hergestellt.<sup>[17]</sup> Diese Polymere haben eine intensive Farbe und absorbieren deutlich bathochrom verschoben gegenüber den entsprechenden Monomeren, was auf eine Konjugation des  $\pi$ -Systems über Bor hindeutet. Sie sind allerdings nur begrenzt stabil, da sterisch anspruchsvolle Substituenten fehlen, die den Zugang zum leeren Bor- $p_z$ -Orbital verhindern würden.

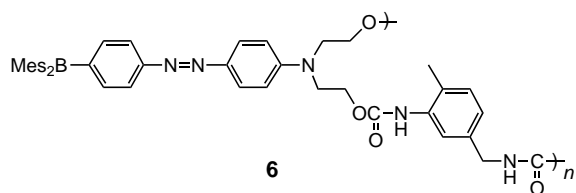
Moleküle und Oligomere, die als starre,  $\pi$ -konjugierte Stäbe vorliegen, ziehen wegen ihrer NLO-Eigenschaften große Aufmerksamkeit auf sich.<sup>[18]</sup> Dabei beschäftigen sich viele der Untersuchungen mit delokalisierten D-A-Systemen, deren Dipolmomente sich bei Anregung stark ändern, was zu großen Werten von  $\beta$  führt.

Dimesitylboryl wurde auch in Molekülen  $\text{DXB}(\text{Mes})_2$  als Elektronenacceptorgruppe eingesetzt. Marder et al. synthetisierten eine große Vielfalt solcher Moleküle und untersuchten deren NLO-Eigenschaften zweiter und dritter Ordnung;<sup>[18]</sup> zu den Donoren D zählten die Gruppen  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ ,  $\text{H}_2\text{N}$ ,  $\text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{Ph}_2\text{P}$  und Ferrocenyl sowie verschiedene konjugierte Alkene, Alkine, Aryl- und gemischte  $\pi$ -Systeme. Außerdem untersuchten sie symmetrische  $\text{Bis}[\text{B}(\text{Mes})_2]$ -Verbindungen.<sup>[19]</sup> Die Hydroborierung endständiger Alkine diente zur Herstellung von Molekülen mit Vinyl- $\text{B}(\text{Mes})_2$ -Gruppen, während man Aryl- und Alkinylderivate durch Lithiierung und anschließende Reaktion mit  $\text{FB}(\text{Mes})_2$  erhielt. Obwohl diese Verbindungen im Grundzustand ungewöhnlich kleine Dipolmomente aufweisen, liegen ihre mit EFISH ermittelten  $\beta$ -Werte im Bereich derer von Analoga mit Cyan- oder Nitrogruppen als Acceptoren. So beträgt für **4** der  $\beta_{1,907\text{ nm}}$ -Wert  $45 \times 10^{-30}$  esu. Die NLO-Eigenschaften dritter Ordnung der



$\text{Bis}[\text{B}(\text{Mes})_2]$ -Verbindungen wurden durch Frequenzverdreifung (third harmonic generation, THG) untersucht; dabei fand man, dass die  $\text{B}(\text{Mes})_2$ -Gruppe der Nitrogruppe hinsichtlich der Zunahme der  $\gamma$ -Werte überlegen ist. Gut charakterisierte Verbindungen wie **5** sind Modelle für Polymere, die erst in den letzten Jahren synthetisiert wurden.<sup>[5, 6]</sup>

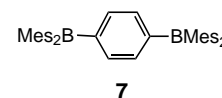
Lequan et al. wiederum untersuchten die NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung von Stäben mit  $\text{D} = \text{Dimethylamino}$  und  $\text{X} = \text{Biphenyldiyl (BNB)}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$  (BNA)<sup>[20, 21]</sup> und erhielten  $\beta$ -Werte (EFISH) von  $32 \times 10^{-30}$  bzw.  $47 \times 10^{-30}$  esu und UV/Vis-Absorptionsmaxima von 376 bzw. 446 nm. Die bessere Elektronendelokalisierung in der Azoverbindung wurde als Ursache für die Unterschiede zwischen diesen Verbindungen vorgeschlagen. Eine modifizierte Version von BNA wurde später als Seitenkette in Polymere mit Polyurethan als Grundgerüst eingebaut (**6**).<sup>[22]</sup> Man polte sie durch ein externes elektrisches Feld mit der



Corona-Technik<sup>[23]</sup> und untersuchte die Frequenzverdopplung der entstandenen dünnen Filme. Dabei ergab sich eine starke Abhängigkeit der Größe des SHG-Signals von der Polungszeit bei allerdings relativ großen Werten der Suszeptibilität zweiter Ordnung für diese Materialien.

Die Eigenschaften der  $\text{B}(\text{Mes})_2$ -Gruppe als Elektronenacceptor wurden von Kaim et al. in einer elektrochemischen Studie mit *p*-Phenylendiboranen untersucht.<sup>[24]</sup> Dabei ergab

sich, dass diese Verbindungen Redox Eigenschaften zeigen mit entgegengesetztem Vorzeichen, aber ähnlicher Größe wie die analogen *p*-Phenylendiamine. So lässt sich 1,4-Bis(dimesitylboryl)benzol **7** zweimal reversibel elektrochemisch reduzieren – zum Radikalanion und zum Dianion. Diese Arbeit legte nahe, dass sich  $\text{B}(\text{Mes})_2$  in D-A-Verbindungen als nützlich erweisen sollte, da laut ENDOR-Spektroskopie das ungepaarte Elektron im Radikal beträchtlich delokalisiert sein sollte. Weitere Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von Arylboranen durch Cyclovoltammetrie und UV/Vis-Spektroskopie ergaben, dass eine einzelne Mesitylgruppe ausreicht, um das einfach reduzierte Radikalanion hinreichend zu stabilisieren.<sup>[25]</sup>

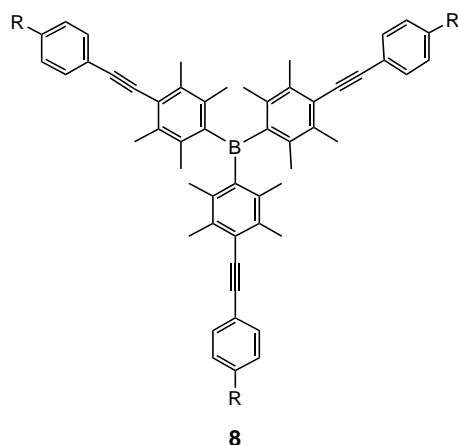


Zur Untersuchung von **7**, 4,4'-Bis(dimesitylboryl)biphenyl und  $\text{PhB}(\text{Mes})_2$  bediente man sich der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie.<sup>[26]</sup> Die Radikalanionen und Dianionen zeigen alle eine starke Absorption im sichtbaren oder nahen IR-Bereich,<sup>[18c, 27]</sup> wobei die Absorptionsbanden der Radikalanionen denen der analogen isoelektronischen Aminradikalkationen ähnlich sind. Ab-initio-<sup>[27]</sup> und Dichtefunktionalrechnungen<sup>[18a]</sup> an  $\text{BH}_2$ -substituierten Analoga dieser Verbindungen ergaben eine chinoidale Verzerrung des Organobor-systems bei der Reduktion, was eine Konjugation des Bor-*p*-Orbitals mit dem organischen  $\pi$ -System nahe legt. Diese Rechnungen stützen die Befunde früherer EPR/ENDOR-Messungen an den Radikalen<sup>[27]</sup> und liefern somit weitere Hinweise auf deren elektronische Struktur.

Photochemisch wurden Dimesitylphenylborane zuerst von Williams et al. untersucht.<sup>[28]</sup> Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute verschiedener *para*-substituierter Verbindungen ergaben höhere Werte bei Elektronendonorsubstituenten und eine deutliche Solvensabhängigkeit der Lage der Fluoreszenz-, nicht aber der Absorptionsmaxima. Dieses Ergebnis deutet auf die Stabilisierung einer angeregten Charge-Transfer-Spezies mit großem Dipolmoment durch polare Lösungsmittel hin; das Auftreten einer solchen Spezies setzt voraus, dass das Boratom mit der Phenylgruppe in Konjugation treten kann (siehe auch Lit. [18a]). Später verglich man die  $\text{B}(\text{Mes})_2$ -Gruppe mit der Nitrogruppe in Azofarbstoffen,<sup>[29]</sup> wobei sich zeigte, dass die elektronenziehende Wirkung von  $\text{B}(\text{Mes})_2$  mit der der Nitrogruppe vergleichbar sein sollte. Aus späteren Untersuchungen ergab sich jedoch, dass  $\text{B}(\text{Mes})_2$  in seiner elektronenziehenden Kraft tatsächlich der Cyangruppe nahe kommt.<sup>[25]</sup> Kürzlich wurde auch die Photophysik einiger verwandter *ortho*-substituierter  $\text{PhB}(\text{Mes})_2$ -Derivate untersucht.<sup>[30]</sup>

Tri(9-anthryl)boran wurde neulich von Tamao et al. synthetisiert.<sup>[31]</sup> Die Anthrylgruppe verleiht ähnlich wie die Mesitylgruppe den Borverbindungen kinetische Stabilität; UV/Vis-Untersuchungen und theoretische Studien ergaben, dass die  $\pi$ -Konjugation sich über das gesamte Molekül erstreckt. Mithilfe von  $\text{B}(\text{Mes})_2$ -substituierten Derivaten von Anthracen konnten „Starburst“-Oligomere mit zahlreichen Borzentren hergestellt werden. Eine Bindung von Fluoridionen an die Borzentren unterbricht die  $\pi$ -Konjugation in diesen Molekülen, was sie zu Fluorid-selektiven Chemosensoren macht.<sup>[32]</sup> Dieselbe Arbeitsgruppe syntheti-

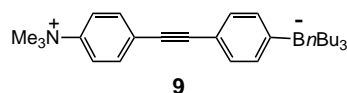
sierte auch substituierte Tridurylborane (**8**), die interessante photophysikalische Eigenschaften haben. Solche Systeme ermöglichen einen neuen Zugang zu elektronendefizienten Materialien, die man möglicherweise in elektronischen Bauteilen auf der Basis organischer Verbindungen einsetzen kann.<sup>[33]</sup>



Starre Stäbe mit anionischen Boratastilben- und (Borat-asteryl)stilben-Einheiten waren durch Hydrozirconierung eines geeigneten Alkins mit  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ , an die sich eine Transmetallierung und eine Reduktion mit Natriumhydrid anschlossen, zugänglich.<sup>[34]</sup> Die Photophysik dieser Verbindungen erwies sich als lösungsmittelabhängig, und die Autoren schlugen als Erklärung dafür Aggregation und die Länge der Konjugation vor.

### 3. Vierfach koordiniertes Bor

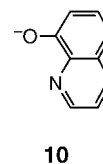
Zwitterionische Borate **9** mit konjugierten  $\pi$ -Systemen zeigen interessante NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung.<sup>[35]</sup> Im Vergleich zu analogen, ungeladenen D-A-Molekülen



haben sie aufgrund ihrer größeren Dipolmomente eine höhere Transparenz und viel höhere  $\mu\beta_o$ -Werte.  $\text{Me}_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{B}^-\text{Bu}_3$  beispielsweise ergab einen  $\mu\beta_o$ -Wert von etwa  $3250 \times 10^{-48}$  esu. Die großen Dipolmomente sollten die Ausrichtung dieser Moleküle in Polymerfilmen begünstigen und damit die makroskopischen NLO-Eigenschaften verbessern. Das Dipolmoment dieser zwitterionischen Verbindungen ist im angeregten Zustand kleiner als im Grundzustand, bei den ungeladenen D-A-Molekülen ist dies gerade umgekehrt.

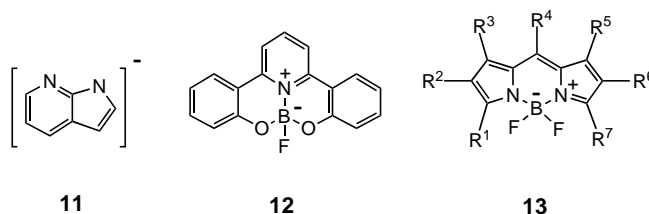
Untersuchungen der NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung von Boranaddukten an Stilbazole und Pyridine ergaben bedeutend höhere  $\beta$ -Werte als bei den entsprechenden (unkomplexierten) Stilbazolen oder Pyridinen, und auch die  $\mu\beta$ -Werte waren höher.<sup>[36]</sup> Eine kürzlich durchgeführte theoretische Studie zu diesem System lieferte Ergebnisse, die mit den experimentellen Daten gut übereinstimmen.<sup>[37]</sup>

Eine effiziente grüne EL eines dünnen  $\text{Alq}_3$ -Films ( $q = 8$ -Hydroxychinolinato **10**) wurde erstmals 1987 von Tang and van Slyke<sup>[38]</sup> beschrieben, und seither wurde  $\text{Alq}_3$  ausgiebig in OLEDs als Elektronen transportierende und als Licht emittierende Schicht eingesetzt. Während OLEDs, die im grünen und roten Wellenlängenbereich emittieren, durch Dotierung von  $\text{Alq}_3$  mit verschiedensten Farbstoffen entwickelt wurden, erwies sich die Herstellung von OLEDs für den blauen Wellenlängenbereich mit dieser Methode als schwieriger. In den letzten Jahren entdeckte man jedoch eine Reihe von Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor, die im blauen Wellenlängenbereich emittieren.



Es gibt eine ganze Anzahl von Untersuchungen zu Boranaloga von  $\text{Alq}_3$ . Während  $\text{Alq}_3$  durch den Liganden **10** zweizählig oktaedrisch koordiniert ist, verhindert dies die geringere Größe von Bor: In Verbindungen mit der Formel  $\text{BR}_2\text{q}$  fungiert der Chinolinato-Ligand als zweizähliger Ligand, was zu einer tetraedrischen Koordination führt,<sup>[39]</sup> doch in  $\text{Bq}_4^-$ -Ionen koordiniert er nur einzählig über das Sauerstoffatom.<sup>[40]</sup> Generell emittieren die Borverbindungen bei kürzeren Wellenlängen und haben einen stärker kovalenten Charakter als die entsprechenden Aluminiumverbindungen, was zu einer größeren Stabilität gegenüber Luft und Wasser führt. Die Quantenausbeute der Emission ist höher als die der  $\text{Alq}_3$ -Derivate, und einige der Verbindungen zeigen auch ausgezeichnete Elektronentransporteigenschaften.

Eine starke EL im blauen Wellenlängenbereich konnte man bei den an Luft stabilen Diboraten  $\text{B}_2(\mu\text{-O})\text{Et}_2(\text{azain})_2$  und  $\text{B}_2(\mu\text{-O})\text{Ph}_2(\text{azain})_2$  ( $\text{azain} = 7$ -Azaindol-Anion **11**)<sup>[41]</sup> sowie bei den Komplexen  $\text{BPh}_2(2\text{-py-in})$  und  $\text{BPh}_2(2\text{-py-aza})$  ( $2\text{-py-in} = 2$ -(2-Pyridyl)indol,  $2\text{-py-aza} = 2$ -(2-Pyridyl)-7-azaindol) beobachten.<sup>[42]</sup> Eine Borverbindung mit einer



Pyridinium- und zwei Phenolateinheiten,  $(\text{dppy})\text{BF}$  **12**, lieferte ebenfalls EL-Bauteile mit einer starken Emission bei 550 oder 450 nm; dabei ist nicht sicher, ob **12** den Elektronentransport übernimmt oder als Licht emittierende Schicht fungiert.<sup>[43]</sup> Ein besonders vielseitiger Chromophor bietet sich in den Bor-Dipyrrolyl-Verbindungen **13** an. Diese fluoreszierenden Farbstoffe wurden für eine Vielzahl von Anwendungen untersucht, die von Lichtsammlern bis zur Dotierung von  $\text{Alq}_3$ -OLEDs reichen.<sup>[44]</sup>

### 4. Boran- und Carboran-Cluster

Eine Anzahl von Borclustern wurde auf ihre NLO-Eigenschaften hin untersucht. Man untersuchte auch die moleku-

laren Hyperpolarisierbarkeiten einer Reihe disubstituierter Carborane mit SHG und EFISH,<sup>[45]</sup> erhielt aber allgemein niedrige Werte. Kürzlich jedoch wurde mit dem Carboran-Ylid 12-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>-CB<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>-</sup> eine Verbindung erhalten, die laut HRS einen  $\beta$ -Wert von  $(236 \pm 50) \times 10^{-30}$  esu hat (HRS = hyper Rayleigh scattering)<sup>[46]</sup> und dazu unterhalb 400 nm transparent ist.

Theoretische Studien legten ebenfalls das Potenzial von Boranen und Carboranen für eine NLO zweiter Ordnung nahe. Die Strukturen und die NLO-Werte zweiter Ordnung von *nido*-, *conjuncto*- und *closo*-Boranen mit Tropylium- und Cyclopentadienylsubstituenten wurden mit semiempirischen Methoden (MOPAC AM1) berechnet, ebenso die der entsprechenden *ortho*-, *meta*- und *para*-Carborane.<sup>[47]</sup> Für einige dieser Cluster wurden überraschend große  $\beta$ - und  $\mu\beta$ -Werte vorhergesagt, z. B. für [(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)]  $\beta = 682 \times 10^{-30}$  und  $\mu\beta = 12000 \times 10^{-48}$  esu. Ab-initio-MO-Berechnungen legen ebenfalls nahe, dass dimere Carborananionen NLO-Eigenschaften haben sollten.<sup>[48]</sup>

Eine kürzlich erschienene Studie einiger neuartiger Carboran-Fulleren-Dyaden<sup>[49]</sup> ergab unerwartet hohe  $\beta$ -Werte bis zu  $1189 \times 10^{-30}$  esu; bislang kann man sich das nicht erklären. Dem möglichen Einsatz von Carboranen in der Optoelektronik wurde bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Der Hafnium-Carboran-Komplex [Hf( $\eta^5$ : $\eta^1$ -(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CMe<sub>2</sub>)-CB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C)<sub>2</sub>] zeigt sowohl EL als auch Mechanolumineszenz.<sup>[50]</sup>

Insgesamt lässt sich feststellen, dass borhaltige Moleküle und Polymere eine breite Vielfalt nützlicher optischer Eigenschaften haben. Es ist offensichtlich, dass einige dieser Verbindungen ein großes Potenzial auf den Gebieten der linearen und nichtlinearen Optik aufweisen, was zu weiteren Untersuchungen dieser Systeme anregen sollte.

Eingegangen am 4. März 2002 [M1556]

- [1] a) „Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials“: ACS Symp. Ser. **1983**, 233; b) *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Hrsg.: D. S. Chemla, J. Zyss), Academic Press, New York, **1987**; c) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**.
- [2] a) P. May, *Phys. World* **1995**, 52–57; b) D. D. C. Bradley, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 789–797; c) A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pilcher, I. D. W. Samuel, *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 4031–4040.
- [3] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471–1507.
- [4] M. Rumi, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, J. W. Perry, S. Barlow, Z. Hu, D. McCord-Maughon, T. C. Parker, H. Röckel, S. Thayumanavan, S. R. Marder, D. Beljonne, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9500–9510.
- [5] N. Matsumi, Y. Chujo in *Contemporary Boron Chemistry, Spec. Publ. No. 253* (Hrsg.: M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, S. 51–58.
- [6] a) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5112–5113; b) N. Matsumi, M. Miyata, Y. Chujo, *Macromolecules* **1999**, 32, 4467–4469.
- [7] N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10776–10777.
- [8] a) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *Polym. J.* **1998**, 30, 833–837; b) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *Macromolecules* **1998**, 31, 8047–8050;
- c) N. Matsumi, T. Umeyama, Y. Chujo, *Macromolecules* **2001**, 34, 3510–3511; d) M. Miyata, N. Matsumi, Y. Chujo, *Macromolecules* **2001**, 34, 7331–7335.
- [9] a) N. Matsumi, Y. Chujo, O. Lavaster, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **2001**, 20, 2425–2427; b) F. Matsumoto, N. Matsumi, Y. Chujo, *Polym. Bull.* **2001**, 46, 257–262.
- [10] N. Matsumi, Y. Chujo, *Polym. J.* **2001**, 33, 383–386.
- [11] a) T. Noda, Y. Shiota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9714–9715; b) T. Noda, H. Ogawa, Y. Shiota, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 283–285; c) T. Noda, Y. Shiota, *J. Lumin.* **2000**, 87–89, 1168–1170.
- [12] a) Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 1812; b) J. Kido, M. Kimura, K. Nagai, *Chem. Lett.* **1996**, 47.
- [13] M. Kinoshita, Y. Shiota, *Chem. Lett.* **2001**, 614–615.
- [14] Y. Shiota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Okumoto, T. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11021–11022.
- [15] M. Kinoshita, N. Fujii, T. Tsuzaki, Y. Shiota, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1571–1572.
- [16] C. Branger, M. Lequan, R. M. Lequan, M. Barzoukas, A. Fort, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 555–558.
- [17] R. J. P. Corriu, T. Deforth, W. E. Douglas, G. Guerrero, W. S. Siebert, *Chem. Commun.* **1998**, 963–964.
- [18] a) Z. Yuan, J. C. Collings, N. J. Taylor, T. B. Marder, C. Jardin, J.-F. Halet, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 5–12; b) Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L. T. Cheng, *Chem. Commun.* **1990**, 1489–1492; c) Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, L. T. Cheng in *Organic Materials for Non-linear Optics II, Spec. Publ. No. 91* (Hrsg.: R. A. Hann, D. Bloor), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 190–194.
- [19] Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 305–316.
- [20] M. Lequan, R. M. Lequan, K. C. Ching, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 997–999.
- [21] M. Lequan, R. M. Lequan, K. C. Ching, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 719–725.
- [22] C. Branger, M. Lequan, R. M. Lequan, M. Large, F. Kajzar, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 265–270.
- [23] R. B. Comizzoli, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 424.
- [24] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 615–616.
- [25] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1863–1868.
- [26] J. Fiedler, S. Zalis, A. Klein, F. M. Hornung, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3039–3043.
- [27] A. Lichtblau, W. Kaim, A. S. Schultz, T. Stahl, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1497–1501.
- [28] J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, 229–236.
- [29] M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, 1–8.
- [30] K. Albrecht, V. Kaiser, R. Boese, J. Adams, D. E. Kaufmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2153–2157.
- [31] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6335–6336.
- [32] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11372–11375.
- [33] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, K. Tamao, *Org. Lett.* **2000**, 2, 4129–4132.
- [34] a) B. Y. Lee, S. Wang, M. Putzer, G. P. Bartholomew, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3969–3970; b) B. Y. Lee, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8577–8578.
- [35] a) C. Lambert, S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 644–646; b) K. C. Ching, M. Lequan, R. M. Lequan, A. Grisard, D. Markovitsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2225–2228.
- [36] M. J. G. Lesley, A. Woodward, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. Cazenobe, I. Ledoux, J. Zyss, A. Thornton, D. W. Bruce, A. Kakkur, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1355–1365.
- [37] Z. M. Su, X. J. Wang, Z. H. Huang, R. S. Wang, J. K. Feng, J. Z. Sun, *Synth. Met.* **2001**, 119, 583–584.
- [38] C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913–915.
- [39] a) S. Anderson, M. S. Weaver, A. J. Hudson, *Synth. Lett.* **2000**, 1111/12, 459–463; b) Q. Wu, M. Esteghamat, N.-X. Hu, Z. Popovic, G. Enwright, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 79–83.

- [40] a) X. T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, S. Miyata, H. Sasabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9447–9448; b) X. T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, H. Sasabe, S. Miyata, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1655–1656.
- [41] a) A. Hassan, S. Wang, *Chem. Commun.* **1998**, 211–212; b) M. Esteghamation, N. X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, S. R. Breeze, S. Wang, *Angew. Chem.* **1999**, *38*, 1039–1041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 985–988.
- [42] S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 79–98.
- [43] Y. Li, Y. Liu, J. Guo, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2000**, 1551–1552.
- [44] Siehe beispielsweise: a) H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 100–110; b) F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin, D. L. Singh, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10001–10017; c) T. Gareis, C. Huber, O. S. Wolfbeis, J. Daub, *Chem. Commun.* **1997**, 1717–1718; d) K. Rurack, M. Kollmannsberger, J. Daub, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 289–292; e) G. Beer, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Commun.* **2001**, 1138–1139.
- [45] a) D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. M. Forward, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 67–76; b) D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. L. Haggitt, H. R. Rowell, S. A. Westcott, T. B. Marder, N. J. Taylor, D. R. Kanis, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 139–148.
- [46] B. Grüner, Z. Janoušek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vřeteccka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3122–3126.
- [47] a) R. Littger, J. Taylor, G. Rudd, A. Newlon, D. Allis, S. Kotiah, J. T. Spencer in *Contemporary Boron Chemistry, Spec. Publ. No. 253* (Hrsg.: M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, S. 67–76; b) D. G. Allis, J. T. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *614*, 309–313; c) D. G. Allis, J. T. Spencer, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3373–3380; d) J. Taylor, J. Caruso, A. Newlon, U. Englisch, K. Ruhlandt-Senge, J. T. Spencer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3381–3388.
- [48] J. Abe, N. Nemoto, Y. Nagase, Y. Shirai, T. Iyoda, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 172–173.
- [49] M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Mitsuichi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2000**, 1595–1596.
- [50] E. Hong, H. Jang, Y. Kim, S. C. Jeoung, Y. Do, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1094–1096.