

B-N und C-C im Vergleich: Wie ähnlich sind sie einander?*

Zhiqiang Liu und Todd B. Marder*

Bor · Isoelektronische Analoga · Nanoröhren · Polycyclen · Stickstoff

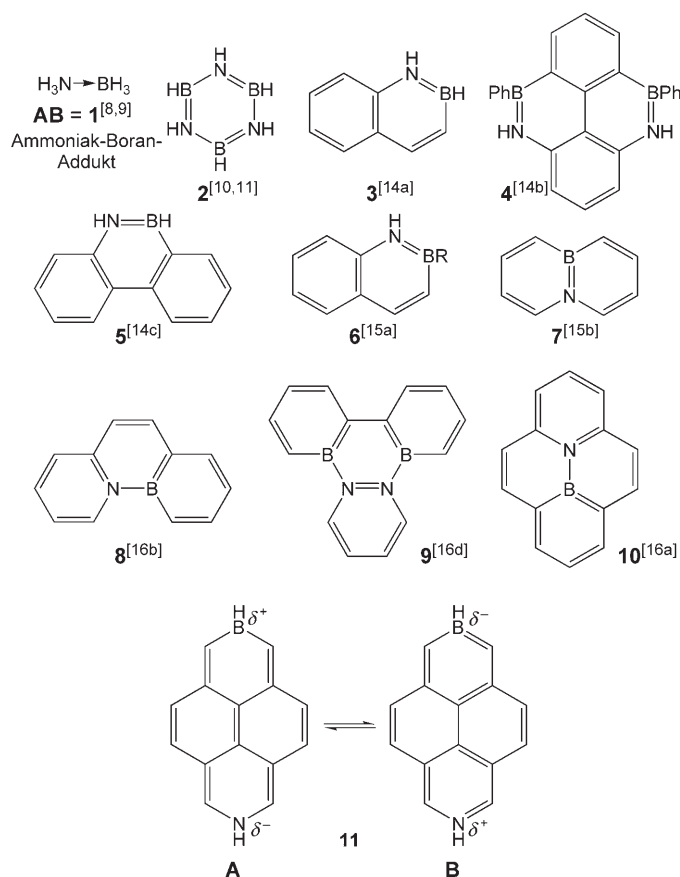
Kohlenstoffatome bilden die Basis zahlreicher unterschiedlicher Verbindungen, was größtenteils auf ihrer Fähigkeit beruht, untereinander starke, kovalente Bindungen einzugehen. Das Element Bor, das sich im Periodensystem links neben Kohlenstoff befindet, hat eine deutlich geringere Elektronegativität und weist ein Elektron weniger auf. Umgekehrt hat Stickstoff, das Element rechts vom Kohlenstoff, eine höhere Elektronegativität und ein zusätzliches Elektron. Durch den Austausch zweier Kohlenstoffatome gegen ein Bor- und ein Stickstoffatom entstehen daher Verbindungen, die isoelektronisch zu ihren All-Kohlenstoff-Analoga sind. Wenn die beiden Heteroatome einander benachbart sind, weisen sie allerdings lokale Dipolmomente auf, da die Bindung nun einen beträchtlichen ionischen Anteil enthält. Diese Polarität kann die elektronischen und optischen Eigenschaften des Systems sowohl im Molekül als auch im Festkörper wesentlich beeinflussen, da sie den Charakter der Grenzorbitalorbitale, den HOMO-LUMO-Abstand und die im Festkörper auftretenden intermolekularen Wechselwirkungen verändert.

Elementarer Kohlenstoff kommt in Allotropen wie Graphit oder Diamant vor. Extended-Hückel-Bandstrukturrechnungen zeigen, dass Graphit mit seiner hohen Leitfähigkeit und metallischen Struktur ein Halbmetall ist, während Bornitrid ungeachtet seiner Graphitstruktur ein nichtleitender weißer Feststoff ist.^[1] Bornitrid kommt auch als Polymorph mit Diamantstruktur vor, das als äußerst harte Beschichtung Verwendung findet.

Ähnlich wie ihre weiter verbreiteten Kohlenstoffanaloga können BN-Nanoröhren im Gleichstromlichtbogen,^[2] durch Laserablation^[3] und durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD)^[4] hergestellt werden. Die CVD-Methode baut auf Borazin als Vorstufe, das bei 1100 °C an einem NiB₂-Katalysator zersetzt wird. Die BN-Nanoröhren haben mit einem Elastizitätsmodul von ungefähr 1 TPa ähnliche mechanische Eigenschaften wie ihre Gegenstücke aus Kohlenstoff.^[5] An-

ders als Kohlenstoff-Nanoröhren, die je nach ihrem Durchmesser und ihrer Chiralität halbleitend oder metallisch sein können, haben BN-Nanoröhren jedoch eine einheitliche Bandlücke von ungefähr 5 eV und können unabhängig von ihrer Struktur als isolierend betrachtet werden.^[6] Derzeit werden reine wie auch dotierte BN-Nanoröhren intensiv erforscht.^[7]

Der einfachste Vergleich kann zwischen Ethan und dem isoelektronischen Ammoniak-Boran-Addukt (**1**, H₃N·BH₃, auch abgekürzt als **AB**, Schema 1) vorgenommen werden, dem große Aufmerksamkeit als Wasserstoff-Speichermaterial zuteil wird.^[8,9] Das bei Umgebungstemperatur und -druck



Schema 1. Das Ammoniak-Boran-Addukt und einige cyclische BN-haltige π -Systeme.

[*] Dr. Z. Liu, Prof. Dr. T. B. Marder
Department of Chemistry
Durham University
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)
Fax: (+44) 191-384-4737
E-Mail: todd.marder@durham.ac.uk

[**] Wir danken den Professoren W. E. Piers (Calgary), K. Prassides, J. S. O. Evans und Dr. K. S. Coleman (Durham) für hilfreiche Diskussionen. Z.L. dankt der Royal Society und BP für ein China Incoming Stipendium.

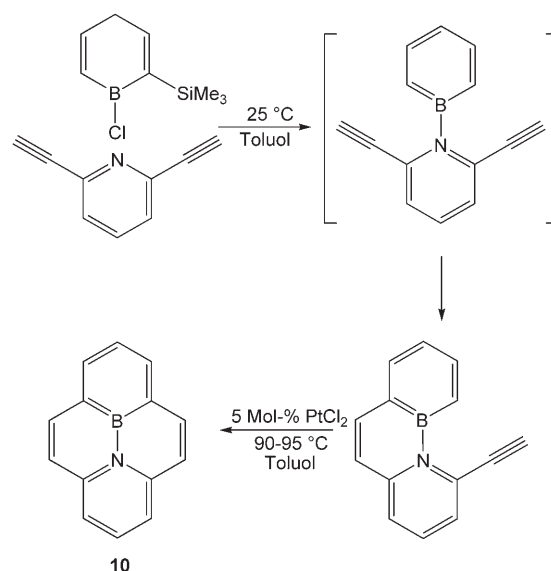
gasförmige Ethan hat ein Dipolmoment von null, und sämtliche Wasserstoffatome sind sehr schwach sauer, da die Elektronegativität von H zwischen der von Bor und Kohlenstoff liegt. Demgegenüber ist **AB** polar; die Wasserstoffatome am Boratom sind hydridisch und jene am Stickstoffatom protisch, was zu starken intermolekularen BH...HN-Wechselwirkungen führt. Aus diesem Grund ist **AB** bei Raumtemperatur ein Feststoff. Die unterschiedliche Elektronegativität von Bor und Stickstoff spiegelt sich in einer Reihe von wichtigen Eigenschaften des **AB** wider, die sich völlig von denen des Ethans unterscheiden.

Ein weiteres Paar isoelektronischer Moleküle besteht aus Benzol und Borazin (**2**, B₃N₃H₆), dessen Sechsring aus alternierenden B- und N-Atomen aufgebaut ist. Eine seit langem offene Frage ist die nach dem Aromatizitätsgrad des Borazins: Während viele ältere Untersuchungen besagen, dass Borazin hoch aromatisch sei, deuten die neuesten Rechnungen gerade auf das Gegenteil hin.^[10,11] Diese Frage bleibt damit Gegenstand weiterer Untersuchungen und Diskussionen.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) haben elektronische und optische Eigenschaften, die für organische optoelektronische Materialien von Bedeutung sind.^[12] Durch den Austausch einer oder mehrerer CC-Einheiten gegen isoelektronische BN-Einheiten sollten sich die elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der PAHs modifizieren lassen.^[13] Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Dewar und Mitarbeitern (siehe **3–5** in Schema 1) in den 1950er- und 1960er-Jahren^[14] erschienen bis zu Beginn dieses Jahrhunderts nur wenige Veröffentlichungen zu BN-substituierten PAHs, bis sich schließlich die Arbeitsgruppen von Paetzold, Ashe und Piers wieder der Synthese derartiger Moleküle annahmen (**6** und **7**).^[15,16]

Die Gruppe von Piers konzentrierte sich auf den Aufbau der heterocyclischen Analoga der PAHs Carbazol, Phenanthren (**8**) und Triphenylen (**9**).^[16] Die BN-Einheiten können über eine Enincycloisomerisierung in den Polycyclus eingeführt werden. Piers et al. erweiterten diese Reaktion kürzlich, indem sie ein Pyren-Analogon herstellten, das eine BN-Einheit in seinem Zentrum enthält (**10**). Das photophysikalische Verhalten von Pyren zählt zu den am besten verstandenen unter allen organischen Verbindungen.^[17] Schon bei sehr niedrigen Konzentrationen bildet sich ein Excimer, und die Schwingungsfineinstruktur des Emissionsspektrums kann zur Untersuchung der Lösungsmittelpolarität herangezogen werden. Die Synthese des BN-Analogons von Pyren bedeutet somit einen wesentlichen Fortschritt, da sie vergleichende Untersuchungen mit einem der wichtigsten Kohlenwasserstoff-Chromophore ermöglicht.

Die Strategie zur Synthese des Pyrens mit zentraler BN-Einheit ging von einem Boracyclohexadien- und einem 2,6-Dialkylpyridin-Derivat aus, die einen Lewis-Säure-Base-Komplex bilden (Schema 2). Eine spontane Cyclisierung führte zum BN-Phenanthren; die Bildung des zweiten Ringes erforderte hingegen eine Platin-katalysierte Cyclisierung. Auf diese Weise wurde schließlich das Pyren-Analogon **10** in guter Ausbeute erhalten. Wie nachfolgende Arbeiten zeigten, eignet sich diese Strategie ebenso für die Synthese eines B₂N₂-



Schema 2. Synthese von **10** nach Piers et al.^[16a]

haltigen Quaterphenyl-Analogons mit zwei BN-Pyren-Einheiten.^[16c]

Aufschlussreich ist ein Vergleich zwischen Pyren und **10**. So schlugen Piers und Mitarbeiter unterschiedliche Packungsarten in den Einkristallen der beiden Verbindungen vor, da **10** Paare von kristallographisch nicht äquivalenten Molekülen enthält, die in nahezu, aber nicht vollkommen paralleler Weise gestapelt sind. Eine genauere Überprüfung der Kristallstruktur von Pyren^[18] (das nur ein Molekül in der asymmetrischen Einheit enthält) lässt allerdings eine ähnliche Packung erkennen. Tatsächlich bestehen beide Strukturen aus einer „Fischgrätenstruktur“ von Dimeren, obgleich die zwei Moleküle, die ein Dimer bilden, im Fall von Pyren kristallographisch äquivalent und genau parallel zueinander angeordnet sind. Interessant ist daher, dass die Dimereinheiten im Fall von **10** ($Z = 8$, $Z' = 2$) kristallographisch nicht äquivalent sind, und es stellt sich die Frage, ob eine alternative, symmetrischere Struktur mit $Z = 4$, $Z' = 1$ zugänglich ist. Unsere Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP, 6-31G*) sind völlig in Einklang mit der kristallographisch bestimmten, kurzen B-N-Bindung von 1.456 Å; Rechnungen von Piers und Mitarbeitern sprechen für ein aromatisches Verhalten des Borabenzolrings, lassen jedoch auf einen messbaren Grad an Bindungslokalisation in den C₄NB-Ringen schließen, ebenso wie in den flankierenden Ringen von Pyren selbst.

Die Absorptions- und Emissionsbanden von **10** sind gegenüber denen von Pyren erheblich rotverschoben. Das Emissionsspektrum von **10** zeigt außerdem klar die für Pyren charakteristische Schwingungsfineinstruktur. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist für **10** hingegen niedriger als für Pyren – anders als im Fall des BN-haltigen Phenanthren-Analogons **8**, das eine höhere Quantenausbeute als sein Kohlenwasserstoffanalogon aufweist.^[16b] Folglich fluoresziert Phenanthren schwach ($\Phi = 0.09$ in Cyclohexan), Pyren dagegen stark ($\Phi = 0.60$ in Cyclohexan). Andererseits ist für **8** $\Phi = 0.58$, für **10** aber $\Phi = 0.15$ in Cyclohexan. Die Gründe für diese Abweichungen sind bisher noch nicht bekannt.

Man kann nun über die Eigenschaften der Isomere von **10** spekulieren, z. B. über die von **11**, in dem die B- und N-Atome zu den Positionen 2 und 8 hin verschoben sind (d. h. so weit wie möglich voneinander entfernt). Erste DFT-Rechnungen für ein derartiges Isomer ergeben ein Dipolmoment von ungefähr 10.4 D. (Zum Vergleich: Der Wert für **10** beträgt etwa 2.5 D.) Dies spiegelt die stärkere Ladungstrennung wider, die auftritt, wenn die elektropositiven B- und die elektronegativen N-Atome weiter voneinander fortbewegt werden. Außerdem zeigt das 2,8-Isomer ein höheres Maß an Bindungslokalisation innerhalb des π -Systems, die mit einem größeren Beitrag der Chinoidstruktur **11 A** (siehe Schema 1) und einem beträchtlichen Charge-Transfer-Charakter nach Photoanregung einhergeht. Die Herausforderung besteht also nun darin, ein solches Isomer zu synthetisieren, was eine völlig andere als die oben beschriebene Methode erfordern würde und von dem wir interessante lineare und nichtlineare optische Eigenschaften erwarten.^[13]

Die Realisierung des ersten intern mit einer BN-Einheit substituierten PAH ist ein großer Erfolg für die organische Synthese und wird dieses wichtige Teilgebiet der Heterocyclenchemie stark beeinflussen. Dieses System kann als der kleinste interne p-n-Übergang angesehen werden. Das Ziel zukünftiger Arbeiten wird die Aufklärung der elektronischen Struktur und der photophysikalischen Eigenschaften derartiger Verbindungen sein; zudem wird man neue Verfahren zur Synthese von Isomeren sowie größeren PAH-Analoga und -Derivaten entwickeln.

Online veröffentlicht am 14. November 2007

- [1] J. K. Burdett, *Chemical bonding in solids*, Oxford University Press, New York, **1995**, S. 71–72.
- [2] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **1995**, *269*, 966–967.
- [3] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong, Z. Zang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1966–1968.
- [4] O. R. Lourie, C. R. Jones, B. M. Bartlett, P. C. Gibbons, R. S. Ruoff, W. E. Buhro, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1808–1810.
- [5] N. G. Chopra, A. Zettl, *Solid State Commun.* **1998**, *105*, 297–300.
- [6] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **1994**, *28*, 335–340.
- [7] M. Terrones, J. M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J. J. Velázquez-Salazar, H. Terrones, Y. Bando, D. Golberg, *Mater. Today* **2007**, *10*(5), 30–38.
- [8] T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [9] Eine Übersicht zur **AB**-Chemie: F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [10] a) D. Benker, T. M. Klapötke, G. Kuhn, J. Li, C. Miller, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 311–315; b) A. Soncini, C. Domene, J. J. Engelberts, P. W. Fowler, A. Rassat, J. H. van Lenthe, R. W. A. Havenith, L. W. Jenneskens, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1257–1266; c) B. Kiran, A. K. Phukan, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3615–3618.
- [11] a) W. Shen, M. Li, Y. Li, S. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 619–624; b) I. Fernández, G. Frenking, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 403–421.
- [12] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [13] Übersichten zu linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von Organoborverbindungen: a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; b) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585; c) S. Yamaguchi, K. Tamao, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 2–7.
- [14] a) M. J. S. Dewar, R. Dietz, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2728–2730; b) S. S. Chissick, M. J. S. Dewar, P. M. Maitlis, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 8–10; c) M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3073–3076; d) K. M. Davies, M. J. S. Dewar, P. Rona, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6294–6297.
- [15] a) P. Paetzold, C. Stanesco, J. R. Stubenrauch, M. Bienmüller, U. Englert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2632–2640; b) X. Fang, H. Yang, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, A. J. Ashe III, *Organometallics* **2006**, *25*, 513–518.
- [16] a) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028–5031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940–4943; b) M. J. D. Bosdet, C. A. Jaska, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1395–1398; c) C. A. Jaska, W. E. Piers, R. McDonald, M. Parvez, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5234–5243; d) C. A. Jaska, D. J. H. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885–10896; e) D. J. H. Emslie, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1290–1293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1252–1255.
- [17] Siehe z. B.: M. Perry, C. Carra, M. N. Crétien, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4884–4889, zit. Lit.
- [18] a) A. Camerman, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 636–643; b) A. C. Hazell, F. K. Larsen, M. S. Lehmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2977–2984; c) C. S. Frampton, K. S. Knight, N. Shankland, K. Shankland, *J. Mol. Struct.* **2000**, *520*, 29–32.