

B₁₉[−]: ein aromatischer Wankel-Motor***J. Oscar C. Jiménez-Halla, Rafael Islas, Thomas Heine* und Gabriel Merino**

Huang et al. entdeckten vor kurzem die energetisch stabilste Struktur von B₁₉[−] (**1**): eine Radstruktur, bestehend aus zwei ineinandergeschachtelten ebenen aromatischen π -Systemen.^[1] Der innere Fünfring (Ring A) ist eine Gruppe von sechs Atomen mit zwei π -Elektronen. Er wird von einem äußeren Ring, bestehend aus 13 Boratomen, (Ring B) umschlossen, dem weitere zehn π -Elektronen zugeordnet werden (siehe Abbildung 1). Interessanterweise erfüllen

In den letzten zehn Jahren wurden mithilfe der Computarchemie mehrere radförmige Borstrukturen vorgeschlagen, die Hauptgruppenelement-^[8–14] oder Übergangsmetallatome^[15–18] im Ringzentrum enthalten. 2005 untersuchten Erhardt et al. einige aromatische radförmige Borcluster (C₂B₈, C₃B₉³⁺ und C₅B₁₁⁺) mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Zentrum (Abbildung 2).^[19] Sie stellten fest, dass das Kohlenstoff-Fragment in einen umschließenden Ring aus einer adäquaten Zahl an Boratomen eingebettet werden kann. Es

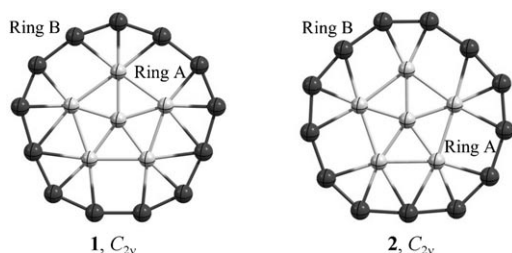


Abbildung 1. Die Strukturen des globalen Minimums **1** und des Übergangszustands **2** für B₁₉[−] stehen über eine Rotation des Rings A (helle Kugeln) im Ring B (dunkle Kugeln) miteinander in Beziehung.

beide Fragmente unabhängig die $(4n+2)\pi$ -Hückel-Aromatenregel. Aus der Literatur ist bekannt, dass neutrale und anionische Borcluster von B₃ bis B₂₀ nicht als dreidimensionale Cluster, sondern als ebene Strukturen vorliegen, die in den meisten Fällen doppelt aromatisch sind.^[2] Die Cluster B₈^{2−}, B₉[−], B₁₀, B₁₁[−], B₁₂ und B₁₃⁺ können als Boranaloga von Benzol verstanden werden.^[3–7] B₁₉[−] unterscheidet sich von den anderen planaren Systemen: Zwar sind andere konzentrische π -Systeme aus der organischen Chemie bekannt, keines hat jedoch die gleiche elektronische Konfiguration wie B₁₉[−].

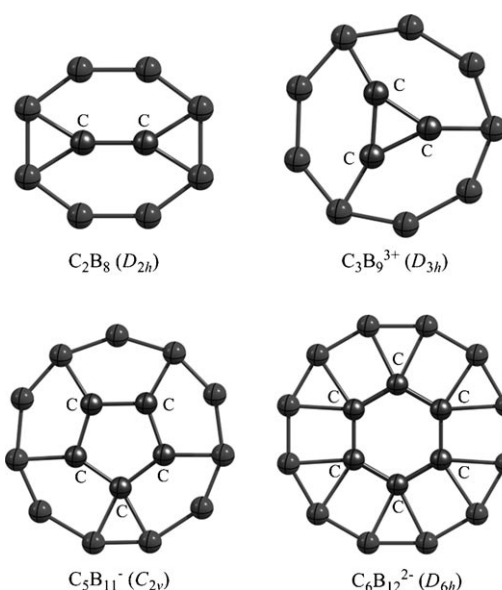


Abbildung 2. Strukturen aromatischer Carboran-Räder nach Erhardt et al.^[19] und Wu et al.^[10]

ist bemerkenswert, dass das innere Kohlenstoff-Fragment und der äußere Borring quasi frei in entgegengesetzter Richtung rotieren können. Die damit verbundenen Rotationsbarrieren betragen 2.6, 0.7 und 0.1 kcal mol^{−1} für C₂B₈, C₃B₉³⁺ bzw. C₅B₁₁[−] (berechnet mit B3LYP/6-311 + G(d)). C₆B₁₂^{2−} ist ein System, das sich ähnlich verhält.^[10] Allerdings haben diese Cluster energetisch stabilere Isomere mit Kohlenstoffatomen im äußeren Ring. Boldyrev und Wang verallgemeinerten, dass Carborane den Kohlenstoff nicht im Ringzentrum enthalten.^[14,20,21]

Wenn Cluster bei hohen Temperaturen in der Gasphase synthetisiert werden, wird die Verteilung der Produktisomere durch die Thermodynamik bestimmt.^[22] In den meisten Fällen ist nur ein Cluster-Isomer – das globale Energieminimum – in der Produktfraktion enthalten. Wang und Boldyrev bestätigen diese Aussage mit zahlreichen Studien in Experiment und Theorie.^[1,3,4,14] Es ist daher nicht möglich, die erwähnten

[*] Dr. J. O. C. Jiménez-Halla, R. Islas, Prof. Dr. G. Merino
Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta s/n
36050 Guanajuato (Mexiko)
Fax: (+52) 7372-006
E-Mail: gmerino@quijote.ugto.mx
Prof. Dr. T. Heine
School of Engineering and Science
Jacobs University Bremen, 28759 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421 200 49 3223
E-Mail: t.heine@jacobs-university.de

[**] Wir bedanken uns für die Unterstützung durch das Air Force Research Laboratory Latin American Initiative Project und DAIP-UGTO. R.I. dankt CONACYT für ein Doktorandenstipendium. Wir bedanken uns bei Prof. Miquel Solà und Prof. Miguel A. García-Garibay für die produktive Diskussion.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001275> zu finden.

Carborane in thermodynamisch bestimmten Experimenten herzustellen.

Die wichtigste Frage ist nun, ob **1**, eine Struktur, die ein globales Energieminimum repräsentiert, das gleiche fluxionale Verhalten wie die Systeme von Erhardt et al. zeigt. Wir beantworten diese Frage mit einer sorgfältigen theoretischen Studie, in der wir den die Rotation charakterisierenden Übergangszustand bestimmen und die Fluxionalität des Systems mit Born-Oppenheimer-Moleküldynamik (BO-MD) untersuchen. Wir haben weiterhin die Aromatizität von **1** anhand des induzierten Magnetfelds B^{ind} analysiert.^[23,24]

Die dynamische Abhängigkeit zwischen den Ringen A und B kann zunächst durch die harmonische Analyse verstanden werden. Eine Optimierung mithilfe von B3LYP/6-311 + G(d) resultiert für **1** in einer ebenen Struktur mit C_{2v} -Symmetrie.^[25] Die Schwingungsanalyse charakterisiert **1** als Energieminimum auf der Potentialfläche. Die kleinste Schwingungsfrequenz, eine weiche Mode von 60 cm^{-1} , kann der Rotation des inneren Borrrings A zugeordnet werden. Folgt man der Mode mit der geringsten Frequenz, erreicht man den ebenfalls C_{2v} -symmetrischen Übergangszustand **2** der entgegengesetzten Ringrotation $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1'$ (die charakteristische imaginäre Frequenz beträgt $59i\text{ cm}^{-1}$).^[26] Die Energiedifferenz zwischen **1** und **2** ist vernachlässigbar (geringer als 0.1 kcal mol^{-1}), was auf eine quasi freie Rotation des inneren Borrrings hinweist.

Die relativen Energien der B_{19}^- -Isomere wurden von Huang et al. bestimmt. Dabei wurden die Strukturen mit B3LYP/6-311 + G(d) optimiert, und die Ergebnisse wurden durch Punktrechnungen mithilfe der CCSD(T)/6-311 + G(d)-Methode bestätigt. Interessanterweise fanden Huang et al. ein globales Minimum der Potentialfläche mit C_s -Symmetrie, allerdings ist das C_{2v} -Isomer **1** stabiler, sofern die Nullpunktskorrekturen beachtet werden. Da sich die Nullpunktsenergien stärker als die Potentialenergien unterscheiden, können wir von einer schwingungsgemittelten Struktur sprechen. Wir nutzen die Daten von Huang et al. für **1** als Ausgangspunkt für unsere weiteren Untersuchungen.

Wir fanden weiterhin den Übergangszustand, der die Isomerisierung von **1** zur nächststabilen Struktur **4** beschreibt, die von Huang et al. erhalten wurde (siehe Abbildung 3). Die Energiedifferenz zwischen **1** und **4** beträgt 2.8 kcal mol^{-1} , und

die Isomerisierungsbarriere beträgt $22.7\text{ kcal mol}^{-1}$, was diesen Übergang bei tiefen Temperaturen ausschließt. Die Integrität des äußeren Borrrings während der Transformation wird bewahrt, der Übergangszustand **3** ist daher nicht eben ($205i\text{ cm}^{-1}$).

BO-MD-Simulationen mit PBE/DZVP-GGA^[27] zeigen ebenfalls ein fluxionales Verhalten. Die Simulationen wurden mit der Gleichgewichtsstruktur **1** gestartet. Den Atomen wurden Zufallsgeschwindigkeiten zugeordnet, und die Struktur wurde jeweils für 300 K und 600 K mithilfe eines Nosé-Hoover-Thermostats für 20 ps ins Gleichgewicht gebracht. Danach wurden 60-ps-Trajektorien berechnet. Während der BO-MD-Simulationen bleibt das Molekül nahezu planar, und der innere und der äußere Ring rotieren quasi frei gegeneinander. Das fluxionale Verhalten von **1** ist schon an seiner Gleichgewichtsstruktur ersichtlich: Jedes Boratom des inneren Fünfecks ist zu drei Atomen des äußeren Rings koordiniert. Einige Bindungen zwischen den Ringen A und B sind exklusiv (d.h. das entsprechende Atom im Ring B hat nur eine Bindung zu einem Atom im Ring A), in anderen Fällen gehen zwei Bindungen zu einem Ring-B-Atom. Diese Anordnung resultiert in einer Unterbrechung des regulären Netzes von Dreiecken durch drei Vierecke, sodass das innere Fünfeck von drei Vier- und zwölf Dreiecken umgeben ist. Eine Rotation erfolgt dann nach einem einfachen Prinzip, das an der Struktur des Übergangszustands **2** zu erkennen ist: Eine kleine Verschiebung eines Atoms des inneren Fünfecks in Richtung des Zentrums eines der Vierecke bewirkt die Bildung einer neuen Bindung über die Diagonale des Vierecks hinweg. Die Bindung wird dadurch verstärkt, und das Atom wird stärker ins Zentrum des Vierecks gezogen. Dadurch wird die längere Bindung zwischen dem Atom und Ring B gestreckt und schließlich gebrochen, und ein neues Viereck wird gebildet. Es ergibt sich eine Topologie wie in der Ausgangsstruktur, jedoch mit den einzelnen Atomen an anderen Positionen als vor der Rotationsbewegung. Man beachte, dass der Fünfring in **1** nur um 13.8° gedreht werden muss, um den Übergangszustand **2** zu erreichen.^[28] Wir können zusammenfassend davon ausgehen, dass B_{19}^- der erste molekulare Cluster ist, der sich wie ein „Wankel-Motor“ verhält.

Das Bindungsverhalten dieses Borclusters ist außerordentlich interessant. Daher untersuchten Huang et al. detailliert die Bindungseigenschaften von **1** mithilfe der adaptiven natürlichen Dichtepartitionierung (Adaptive Natural Density Partitioning, AdNDP). Sie zeigten, dass in dem Cluster das σ - und das π -System stark delokalisiert sind.^[1] Einige Details zur Aromatizität des Systems, die zum Verständnis des fluxionalen Verhaltens von **1** beitragen, wurden jedoch bisher nicht untersucht.

NMR-Berechnungen mit PW91/IGLO-III und der GIAO-Methode zeigen, dass sich die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Atome^[29] im Zentrum und im äußeren Ring stark unterscheiden sollten. Das zentrale Atom zeigt eine Verschiebung von $\delta_B = -40.1\text{ ppm}$, die Boratome des Rings A sind um 20 ppm stärker abgeschirmt als das zentrale Atom, und für die Atome des Rings B wurden Werte von $\delta_B = -17$ bis 37 ppm erhalten.

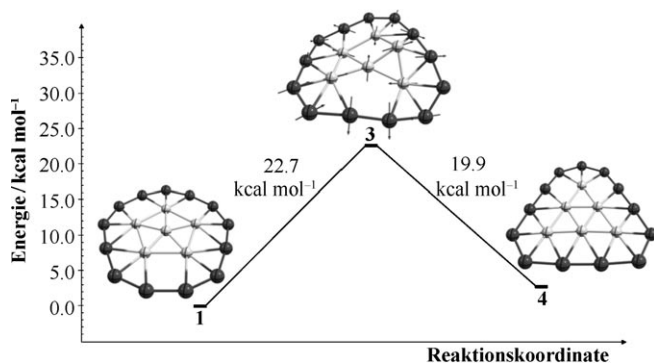


Abbildung 3. Isomerisierung von **1** zum zweitstabilsten Isomer **4**, berechnet mit B3LYP/6-311 + G(d).

Abbildung 4 zeigt die diatropen Isolines der z -Komponente des induzierten Magnetfelds, B_z^{ind} , hervorgerufen durch ein externes Feld, das senkrecht zur Molekülebene von **1** ausgerichtet ist.^[23] Ein äußeres Magnetfeld entlang der

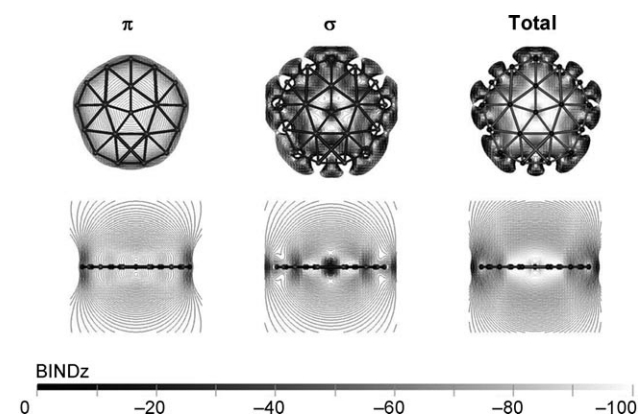


Abbildung 4. Die diatrophe Region von B_z^{ind} für **1**, berechnet mit PW91/IGLO-III und der IGLO-Methode, in Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten).

Hauptachse des Moleküls kann einen Ringstrom innerhalb und parallel zur Molekülebene induzieren. Die gesamte magnetische Respons, mathematisch identisch mit NICS_{zz}, zeigt einen langreichweitigen Abschirmkegel senkrecht zur Molekülebene. Dieser Kegel ist sogar intensiver als für Benzol. Man beachte, dass der Ring A von einem stark abschirmenden Gebiet umgeben ist (ca. 100 ppm). Die B_z^{ind} -Intensität sinkt vom inneren zum äußeren Ring B, was das Vorliegen von zwei konzentrischen π -Ringern unterstreicht.

Unsere Methode ermöglicht die Aufspaltung von B_z^{ind} in Beiträge von Rumpf-, σ - und π -Orbitalen.^[30] Die Rumpfelektronen haben – außer in direkter Kernnähe – keine nennenswerten Beiträge zu B^{ind} . Interessanterweise erzeugen die lokalen diamagnetischen Beiträge der σ -Elektronen eine langreichweitige Respons und eine diatrophe (abschirmende) Region im Fünfring.

Die π -Orbitale zeigen die typische Respons eines aromatischen Systems. Die Feldlinien parallel zur Molekülebene verlieren die Form des Moleküls und werden zu Kreisen. Im Ring sind keine paratropen (entschirmenden) Beiträge zu finden. Außerhalb des Moleküls bilden die Feldlinien langreichweitige Kegel (Abschirmkegel). Die π -Beiträge sind jedoch kleiner als die Beiträge des σ -Gerüsts, was zu einer starken Gesamtrespons des Systems führt. Es ist also, ähnlich wie bei Al_4^{2-} ,^[31,32] der Beitrag des π -Systems in **1** kleiner als der des σ -Systems, aber er ist immer noch wichtig für die Gesamtrespons. In diesem Sinne ist B_{19}^- ein doppelt aromatisches System.

Die B_z^{ind} -Isolines von **2** zeigen bezüglich Form und Intensität im Wesentlichen die gleiche magnetische Respons wie für **1**. Daher sind die Änderungen der σ - und π -Aromatizität während der Rotation vernachlässigbar. Das ist ein großer Unterschied zu klassischen organischen Systemen,

z. B. Coronen, wo die Rotation des inneren Rings stark den Überlapp des π -Systems und damit die Aromatizität verändert.

Der Vergleich zwischen **1** und dem von Erhardt et al. vorgeschlagenen System (siehe Abbildung 2) zeigt deutlich, dass die Rotationsbarriere von der Größe des äußeren Rings abhängt. Die richtige Größe vermindert den Überlapp zwischen den Ringen A und B, was die quasi freie Rotationsbewegung ermöglicht. Die im Prinzip barrierefreie Rotation hängt jedoch auch von der elektronischen Struktur des Systems ab, denn die Delokalisierung der σ - und π -Elektronen wird während der Rotation (sowohl am Minimum **1** als auch am Übergangszustand **2**) aufrechterhalten. Man beachte weiterhin, dass sich während der Rotation die B-B-Mehrzentrenbindungen von einer Anordnung in die nächste verschieben und dass die B-B-Bindungen sowohl im Minimum als auch im Übergangszustand ausgeprägt sind.

Das dynamische Verhalten von B_{19}^- ist aus BO-MD-Simulationen ersichtlich: Die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigen Bewegungen, die an einen Wankel-Motor erinnern. Weitere fluxionale Borcluster werden zurzeit in unseren Arbeitsgruppen studiert.

Eingegangen am 2. März 2010,
veränderte Fassung am 21. April 2010
Online veröffentlicht am 6. Juli 2010

Stichwörter: Aromatizität · Bor · Dichtefunktionaltheorie · Konzentrische π -Systeme · Moleküldynamik

- [1] W. Huang, A. P. Sergeeva, H. J. Zhai, B. B. Averkiev, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 202–206.
- [2] D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 251–268.
- [3] H. J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6186–6190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 6004–6008.
- [4] A. N. Alexandrova, H. J. Zhai, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3552–3554.
- [5] P. W. Fowler, B. R. Gray, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2892–2897.
- [6] H. J. Zhai, B. Kiran, J. Li, L.-S. Wang, *Nature Mater.* **2003**, 2, 827–833.
- [7] J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 397–403.
- [8] B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 769–773.
- [9] K. Exner, P. von R. Schleyer, *Science* **2000**, 290, 1937–1940.
- [10] Y. B. Wu, C. X. Yuan, P. Yang, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, 765, 35–38.
- [11] R. Islas, T. Heine, K. Ito, P. von R. Schleyer, G. Merino, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14767–14774.
- [12] J. M. Xiong, L. F. Gong, Q. S. Li, *Chem. J. Chin. Univ.* **2007**, 28, 1968–1971.
- [13] Y. Pei, X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2580–2592.
- [14] B. B. Averkiev, L. M. Wang, W. Huang, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9840–9849.
- [15] K. Ito, Z. Pu, Q. S. Li, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10906–10910.
- [16] J. C. Guo, W. Z. Yao, Z. Li, S. D. Li, *Sci. China Ser. B* **2009**, 52, 566–570.
- [17] C. Q. Miao, J. C. Guo, S. D. Li, *Sci. China Ser. B* **2009**, 52, 900–904.

- [18] Z. F. Pu, K. Ito, P. von R. Schleyer, Q. S. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10679–10686.
- [19] S. Erhardt, G. Frenking, Z. F. Chen, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1102–1106; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1078–1082.
- [20] B. B. Averkiev, D. Y. Zubarev, L. M. Wang, W. Huang, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9248–9250.
- [21] L. M. Wang, W. Huang, B. B. Averkiev, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4634–4637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4550–4553.
- [22] Z. Slanina, S. L. Lee, F. Uhlik, L. Adamowicz, S. Nagase, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 315–322.
- [23] G. Merino, T. Heine, G. Seifert, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4367–4371.
- [24] G. Merino, A. Vela, T. Heine, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3812–3841.
- [25] Für diesen Teil der Analyse haben wir Gaussian03 rev.D.02 verwendet (M. J. Frisch, et al. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**). Ähnliche geometrische Resultate und Energiewerte wurden auf PBE/6-311 + G(d)-Niveau erhalten. Alle optimierten Strukturen sind in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [26] Wir haben durch IRC-Rechnungen sichergestellt, dass der Übergangszustand mit beiden Minima korreliert.
- [27] Bei diesen Rechnungen kam das Programm deMon zum Einsatz (A. M. Köster, et al., *deMon2k*, The deMon Developers Community, Mexico, **2008**); a) B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B.* **1999**, *59*, 7413–7421; b) P. Calaminici, F. Janetzko, A. M. Köster, R. Mejia-Olvera, B. Zuniga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 044108.
- [28] Ein Film dieser Trajektorie ist abzurufen auf <http://quimera.ugto.mx/qtc/b19.html> und <http://www.youtube.com/watch?v=Dj7-4NjowiQ>.
- [29] Die angegebenen Werte beziehen sich auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Standard.
- [30] T. Heine, R. Islas, G. Merino, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 302–309.
- [31] A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3716–3757.
- [32] R. Islas, T. Heine, G. Merino, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 775–781.