

Borheterocyclen

Das Pentaphenylborol-2,6-Lutidin-Addukt: ein System mit ungewöhnlichen thermo- und photochromen Eigenschaften**

Kay Ansorg, Holger Braunschweig,* Ching-Wen Chiu, Bernd Engels,* Daniela Gamon, Markus Hügel, Thomas Kupfer und Krzysztof Radacki

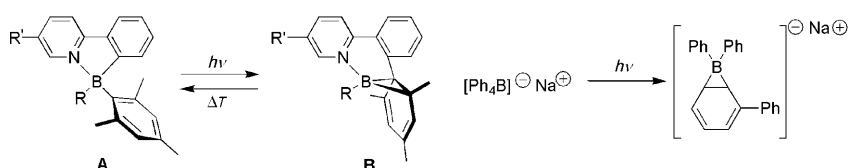
Bor-organische Verbindungen sind wegen ihrer herausragenden photophysikalischen Eigenschaften von großem Interesse; als besonders vielversprechend hat sich ihre Anwendung als optoelektronische Materialien oder chemische Sensoren herausgestellt.^[1,2] Die Gegenwart eines energetisch tief liegenden, leeren p-Orbitals am dreifach koordinierten Boratom führt zu einer außergewöhnlich hohen Lewis-Acidität dieser Spezies, wodurch der Elektronentransport in konjugierten Systemen gefördert wird.^[3] Die Elektronenaffinität von dreiwertigem Bor ermöglicht zudem die Bildung von diversen stabilen Addukten zwischen Triaryl- oder Trialkylboranen und Lewis-Basen, die wie einige bekannte Boran-Pyridin-Addukte bemerkenswerte nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen.^[4] Kürzlich berichteten Wang und Mitarbeiter über Bestrahlungsexperimente an Addukten des Typs **A**, die zur Bildung von Spezies des Typs **B** führen, die eine Boracyclopropaneinheit mit intakter B-N-Bindung enthalten (Schema 1).^[5] Verwandte Umlagerungsreaktionen,

die vermutlich über radikalische Zwischenstufen verlaufen, wurden zudem im Rahmen der Photolyse von Tetraphenylboraten beobachtet (Schema 1).^[6]

Detaillierte Studien zur Photochemie an Lewis-Base-Addukten von Borheterocyclen zählen allerdings eher zur Ausnahme, und das obwohl theoretische und experimentelle Befunde den signifikanten Einfluss eines Borzentrums auf die elektronischen Eigenschaften von cyclisch konjugierten π -Systemen betonen.^[7] Wir berichten hier über die Struktur und das thermochrome Verhalten zweier Lewis-Base-Addukte von Pentaphenylborol (PPB) mit verschiedenen Pyridinderivaten sowie über eine ungewöhnliche, lichtinduzierte Umlagerung unter Bildung eines Borataalkens.

Die Herstellung der Lewis-Base-Addukte von Pentaphenylborol^[8] mit 4-Picolin (**1a**) oder 2,6-Lutidin (**1b**) gelingt problemlos nach Schema 2. Die beiden Reaktionen unterscheiden sich überraschenderweise deutlich in ihrem photophysikalischen Verhalten: So ist die Umsetzung einer Lösung von PPB und 4-Picolin in CD_2Cl_2 mit einem umgehenden Farbwechsel von Blau nach Gelb sowie einer beträchtlichen Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von $\delta = 65.4$ nach 3.5 ppm verbunden, was auf die Bildung von **1a** schließen lässt. Im Unterschied hierzu verbleibt die charakteristische tiefblaue Farbe von PPB nach Zugabe von 2,6-Lutidin unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen.

Das ^{11}B -NMR-Signal von **1b** bei Raumtemperatur ($\delta = 21.0$ ppm) wird hierbei, anders als das von **1a**, bei ungewöhnlich tiefem Feld detektiert. Des Weiteren geht das Abkühlen einer Toluollösung von **1b** von Raumtemperatur auf -40°C mit einem Farbwechsel nach Hellgelb



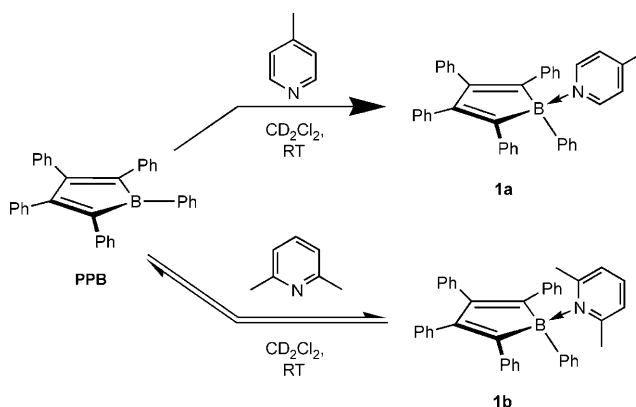
Schema 1. Photolytisch induzierte Umlagerungen von Verbindungen mit vierfach koordiniertem Borzentrum.

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. C.-W. Chiu, D. Gamon, Dr. T. Kupfer, Dr. K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-31-84623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de
Homepage: <http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/Braunschweig/index.html>

K. Ansorg, Prof. Dr. B. Engels, M. Hügel
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-31-85331
E-Mail: b.engels@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeiten wurden von der DFG im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 1221 gefördert. C.-W. Chiu dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Humboldt-Forschungsstipendium für Postdoktoranden. Wir danken Prof. Dr. C. Lambert und Prof. Dr. D. W. Stephan für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006234> zu finden.



Schema 2. Herstellung der Lewis-Base-Addukte **1a** und **1b**.

einher. Das UV/Vis-Spektrum von **1b** (Abbildung S-5 in den Hintergrundinformationen) zeigt bei Raumtemperatur eine breite Absorptionsbande bei 578 nm, deren Intensität sich beim Abkühlen signifikant verringert. Das bei -40°C beobachtete ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 3.3$ ppm spricht zudem klar für das Vorliegen eines vierfach koordinierten Borzentrums bei tiefen Temperaturen. Hochtemperatur-NMR-Spektroskopiestudien hingegen offenbaren eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals in einem Bereich von $\delta = 21.0$ ppm bei Raumtemperatur bis $\delta = 56.0$ ppm bei 70°C (Abbildung S-1 in den Hintergrundinformationen).

Diese Befunde stehen vermutlich im Zusammenhang mit der Tatsache, dass sich **1b** mit erheblichen Mengen an unkoordiniertem PPB in einem Gleichgewicht befindet (Schema 2), das so schnell ist, dass es auf der Zeitskala der NMR-Spektroskopie nicht aufgelöst werden kann. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die chemische Verschiebung des bei Raumtemperatur detektierten ^{11}B -NMR-Signals der eines gemittelten Signals von freiem und koordiniertem PPB entspricht. Mit der UV/Vis-Spektroskopie, die auf einer deutlich kleineren Zeitskala arbeitet, scheint es hingegen möglich zu sein, freies PPB durch dessen Absorptionsbande bei 578 nm eindeutig nachzuweisen.

Anhand der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals wurden die ΔH - und ΔS -Werte dieses Assoziationsprozesses zu -81 kJ mol^{-1} bzw. $-244\text{ J mol}^{-1}\text{ K}$ zu bestimmt. Das hier beobachtete Gleichgewicht liegt somit deutlich stärker auf der Seite des koordinierten Borliganden als im Fall des frustrierten Lewis-Paars (FLP) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/2,6\text{-Lutidin}$ ($\Delta H = -42\text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S = -130\text{ J mol}^{-1}\text{ K}$),^[11] was auf die höhere Lewis-Acidität von Borolen zurückzuführen ist. Bei Raumtemperatur verbleiben demnach ca. 29 % der PPB-Moleküle unkoordiniert, wodurch die charakteristische blaue Farbe des antiaromatischen Boracyclus erhalten bleibt. Die Assoziationskonstante für **1b** kann durch UV/Vis-spektroskopische Titrationsen zu 380 L mol^{-1} bestimmt werden (Abbildung S-4 in den Hintergrundinformationen).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1b** zeigt bei Raumtemperatur ein breites Signal bei $\delta = 2.52$ ppm für die beiden Methylgruppen am Pyridinring, das sich bei -40°C in zwei getrennte Signale bei $\delta = 1.57$ und 3.29 ppm aufspaltet (Abbildung S-2 in den Hintergrundinformationen). Die Festkörperstruktur des Addukts liefert eine plausible Erklärung für diese Beobachtung. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, gelbe Einkristalle werden durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Toluollösung von **1b** erhalten. Wie aus der Molekülstruktur hervorgeht, liegt eine der Methylgruppen oberhalb der Butadieneinheit des Borols und die zweite zwischen zwei Phenylsubstituenten (Abbildung 1). Aus dieser unterschiedlichen Umgebung resultieren letztlich zwei bei tiefen Temperaturen getrennt detektierbare ^1H -NMR-Signale. Die B-N-Bindung in **1b** ($1.6567(3)\text{ \AA}$) ist gegenüber jener des Chlorborol-4-Picolin-Addukts ($1.6022(3)\text{ \AA}$)^[9b] sowie des verwandten, sterisch überfrachteten Borafluorensystems ($1.638(3)\text{ \AA}$)^[10] deutlich aufgeweitet und ähnelt vielmehr der des oben genannten FLP $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/2,6\text{-Lutidin}$, das bei Raumtemperatur in Lösung dissoziiert vorliegt.^[11] Zudem

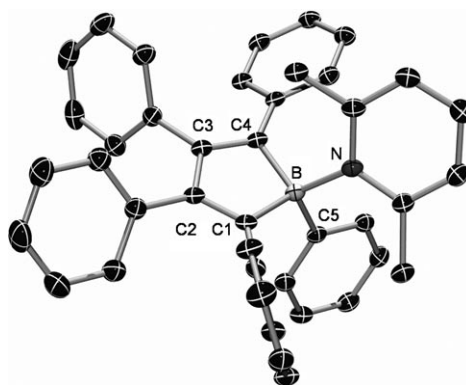


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1b** im Festkörper (thermische Auslenkungsparameter repräsentieren 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–N $1.6567(3)$, B–C1 $1.6524(3)$, B–C4 $1.6210(3)$, B–C5 $1.6345(3)$, C1–C2 $1.3687(3)$, C2–C3 $1.4908(2)$, C3–C4 $1.3551(3)$; C1–B–C4 $99.82(1)$, C1–B–C5 $104.52(1)$, C1–B–N $116.59(1)$, C4–B–C5 $116.73(2)$, C4–B–N $109.66(1)$, N–B–C5 $109.55(1)$.

erweist sich die Molekülstruktur von **1b** als deutlich gespannter als jene von PPB, wie durch die Torsionswinkel des Borols angedeutet wird.^[9a] Der sterische Anspruch der Lewis-Base wird durch die nicht äquivalenten B–C-Bindungen der C₄B-Einheit verdeutlicht (B–C1: $1.6524(3)\text{ \AA}$; B–C4: $1.6210(3)\text{ \AA}$). Dieser Befund steht im Gegensatz zur Situation bei anderen Borolderivaten mit vierfach koordiniertem Borzentrum,^[9,12] deren B–C-Bindungslängen einander üblicherweise sehr ähnlich sind. Die sterische Überfrachtung in **1b** wird zudem durch die Abwinkelung der *ortho*-Methylgruppen des Lutidins weg von der Ebene des NC₅-Rings (0.339 und 0.266 \AA) unterstrichen, die deutlich stärker ausgeprägt ist als bei anderen FLPs.^[11]

Während die Bestrahlung einer Lösung von **1a** bei -50°C in Toluol keine Veränderung der Absorptionsbanden und chemischen Verschiebungen mit sich bringt, ist die Bestrahlung einer Toluollösung von **1b** bei -50°C mit einer signifikanten Farbänderung von Gelb nach Tiefgrün verbunden. NMR-spektroskopische Studien belegen eine glatte Umwandlung von **1b** in eine neuartige Spezies. Im ^1H -NMR-Spektrum der grünen Verbindung ist bei Raumtemperatur ein scharfes Signal bei $\delta = 1.76$ ppm für die beiden Lutidin-gebundenen Methylgruppen sowie ein neues Multiplett bei $\delta = 5.92\text{--}5.96$ ppm für zwei weitere Protonen der 2,6-Lutidineinheit zu beobachten. Zudem kann ein neuer Signalsatz für die Protonen der Phenylsubstituenten am Borolring detektiert werden (Abbildung 2). Überschüssiges 2,6-Lutidin ist hingegen in Form eines Singulets für die Methylgruppen bei $\delta = 2.41$ ppm zu erkennen. Die chemische Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals ($\delta = 41$ ppm) deutet indes auf die Bildung einer Spezies mit einer B=C-Bindung hin.^[13] Diese Befunde lassen auf ein Reaktionsmuster schließen, das in der Borchemie beispiellos ist. Unseres Wissens ist in der Literatur bislang noch nicht über die lichtinduzierte Bildung eines Borataalkens berichtet worden. Die Umlagerung zu einem Borataalken wird zudem durch ^{15}N -NMR-Spektroskopie untermauert. Während **1b** wegen der direkten Nachbarschaft zum Quadrupolkern Bor kein ^{15}N -NMR-Signal aufweist, zeigt die

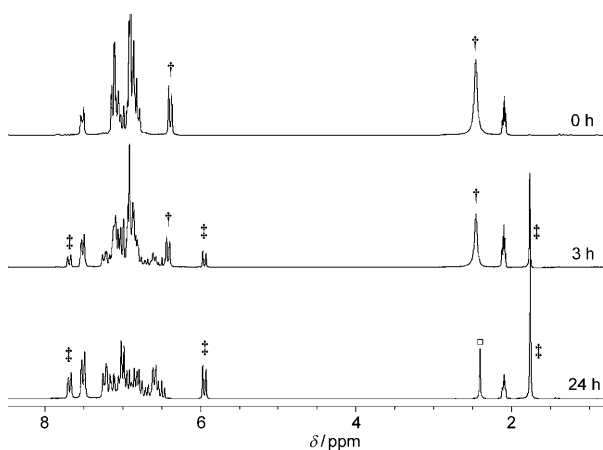
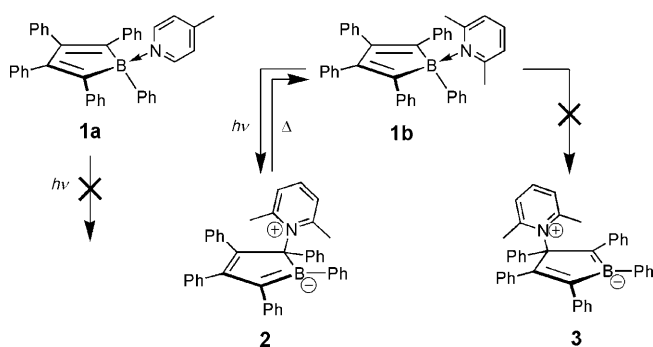


Abbildung 2. ^1H -NMR-spektroskopische Studie zur Umlagerung von **1b** (†) in **2** (‡); □: Überschuss 2,6-Lutidin. Die Bestrahlungsexperimente wurden bei -50°C durchgeführt, wogegen die NMR-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, um eine Aufspaltung der Signale für die Methylgruppen in **1b** zu vermeiden.

neue Spezies ein ^{15}N -NMR-Signal bei -153.0 ppm, was einen deutlichen Hinweis auf eine Wanderung der Lewis-Base vom Bor- zu einem Kohlenstoffzentrum liefert.^[14] Auch im ^{15}N -NMR-Spektrum kann überschüssiges 2,6-Lutidin identifiziert werden, und zwar durch ein zusätzliches ^{15}N -NMR-Signal bei $\delta = -63.2$ ppm.

Gemäß NMR-Spektroskopie ist die Umsetzung von PPB mit 1.4 Äquivalenten 2,6-Lutidin in Toluol bei -50°C unter photolytischen Bedingungen (Quecksilberlampe $P = 180$ W) innerhalb von 24 h vollständig (Schema 3). Die Reaktion hat sich bei Raumtemperatur zudem als vollkommen reversibel



Schema 3. Lewis-Addukte **1a** und **1b** sowie photochemisch induzierte Umlagerung von **1b**.

erwiesen, wie Abbildung S-3 der Hintergrundinformationen entnommen werden kann. Mithilfe eines Kontrollexperiments wurde versucht zu klären, inwieweit ein Überschuss an 2,6-Lutidin Einfluss auf die Umwandlung nehmen könnte. Hierzu wurde eine kristalline Probe des Addukts **1b** in $[\text{D}_8]$ Toluol gelöst und anschließend bei -50°C bestrahlt. Unter diesen streng stöchiometrischen Reaktionsbedingungen (1:1) wurde erneut ausschließlich die Bildung der neuartigen Spezies beobachtet, weshalb uns das Auftreten einer photochemisch induzierten, intramolekularen Umlagerung

von **1b** zu **2** oder **3** als plausibelster Reaktionspfad erschien (Schema 3).

Um unser Verständnis von diesen Prozessen zu verbessern, wurden Rechnungen an **1b** sowie den beiden potenziellen Umlagerungsprodukten **2** und **3** durchgeführt. Den Rechnungen zufolge sollten die Bestrahlungsexperimente bevorzugt zur Bildung von **2** führen. Die berechneten NMR-spektroskopischen Parameter von **2** sind in Einklang mit den experimentellen Daten (siehe Hintergrundinformationen). Rechnungen zur Potentialhyperfläche belegen zum einen, dass **2** einen deutlich höheren Energieinhalt (40 kcal mol^{-1}) aufweist als **1b**, und zum anderen, dass sich **2** in einer äußerst flachen Potentialsenke befindet, mit einer Barriere von lediglich 4 kcal mol^{-1} für die Rückreaktion. Somit sind die theoretischen Ergebnisse in vollem Einklang mit der geringen Stabilität von **2** unter Normalbedingungen.

Unter Lichtausschluss ist bei Raumtemperatur eine quantitative Umwandlung von **2** in **1b** mit einer Halbwertszeit $t_{1/2} = 9.3$ h ohne Anzeichen einer Zersetzung zu beobachten; nach drei Tagen kann lediglich **1b** in Lösung detektiert werden. Anschließende Bestrahlung bei -50°C resultiert in der problemlosen Regenerierung von **2**.

Hier haben wir über die Synthese und Charakterisierung des Lewis-Base-Addukts **1b** aus Pentaphenylborol und 2,6-Lutidin mit ungewöhnlichen thermochromen Eigenschaften berichtet. Wir konnten belegen, dass die Thermochromie dieses Systems einem schnellen Gleichgewicht zwischen dem freien, blauen PPB und dem gelben **1b** zuzuschreiben ist. Die Untersuchung der Molekülstruktur von **1b** im Festkörper offenbarte die Gegenwart eines stark gespannten Ringsystems, was mit dem sterischen Anspruch der 2,6-Lutidineinheit in Zusammenhang gebracht werden konnte. Die Bestrahlung einer Toluollösung von **1b** bei tiefen Temperaturen ist mit einer Wanderung der Lewis-Base vom Borzentrum hin zu einem benachbarten Kohlenstoffatom unter Bildung einer $\text{B}=\text{C}$ -Bindung verbunden. Die Konstitution des Umlagerungsprodukts **2** als ein Borataalkenderivat wurde mithilfe von NMR-spektroskopischen Studien und Rechnungen untermauert. Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen lassen auf eine äußerst kleine Energiebarriere für die Rückreaktion schließen, wodurch die thermische Labilität von **2** begründet werden kann. Der Mechanismus dieser außergewöhnlichen Umlagerung wird derzeit weiter untersucht.

Eingegangen am 5. Oktober 2010,
veränderte Fassung am 18. November 2010
Online veröffentlicht am 21. Februar 2011

Stichwörter: Bor · Borole · Photochromie · Thermochromie · Umlagerungen

- [1] a) Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, J. D. Williams, L.-T. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 27–37; b) L. Weber, V. Werner, M. A. Fox, T. B. Marder, S. Schwedler, A. Brockhinke, H.-G. Stammer, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2009**, 1339–1351; c) A. Lorbach, M. Bolte, H. Li, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, F. Jäkle, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4654–4658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4584–4588.

- [2] a) A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13748–13749; b) C. R. Wade, F. P. Gabbai, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 714–720; c) C. R. Wade, F. P. Gabbai, *Dalton Trans.* **2009**, 9169–9175; d) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372–11375.
- [3] a) W. E. Piers, G. J. Irvine, V. C. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2131–2142; b) M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 846–850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834–838; c) T. W. Hudnall, C.-W. Chiu, F. P. Gabbai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 388–397; d) C. P. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585; e) G. J. Zhou, C. L. Ho, W. J. Wong, Q. Wang, D. G. Ma, L. X. Wang, Z. Y. Lin, T. B. Marder; A. Beeby, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 499–511; A. Beeby, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 499–511; f) F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121; g) Z. M. Hudson, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1584–1596; h) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1–25.
- [4] a) H. C. Brown, H. J. Schlesinger, C. Z. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881; b) M. J. G. Lesley, A. Woodward, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1355–1365; c) Z. M. Su, X. J. Wang, R. S. Huang, R. S. Wang, J. K. Feng, J. Z. Sun, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 583–584.
- [5] a) Y.-L. Rao, H. Amarne, S.-B. Zhao, T. M. McCornick, S. Martic, Y. Sun, R.-J. Wang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12898–12900; b) C. Baik, Z. M. Hudson, H. Amarne, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14549–14559; c) H. Amarne, C. Baik, S. K. Murphy, S. Wang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4750–4761; d) C. Baik, S. K. Murphy, S. Wang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8400–8403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8224–8227.
- [6] a) P. J. Grisdale, B. E. Babb, J. C. Doty, T. H. Regan, D. P. Maier, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *298*, 63–72; b) J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regan, G. P. Happ, D. P. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5153–5157; c) J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7569–7571; d) J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2149–2155; e) J. D. Wilkey, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2117–2122; f) G. B. Schuster, S. Chatterjee, P. D. Davis, P. Gottschalk, M. E. Kurz, B. Sauerwein, X. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6329–6338; g) G. B. Schuster, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1565–1572.
- [7] A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, M. Victor, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16554–16565.
- [8] J. J. Eisch, N. K. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4575–4577.
- [9] a) H. Braunschweig, J. Fernandez, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977–1980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954; b) H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Commun.* **2008**, 4487–4489; c) H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, P. Brenner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 916–918.
- [10] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, B. Twamley, B. Schmiemanz, *Organometallics* **2001**, *20*, 844–849.
- [11] S. J. Geier, A. L. Gille, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10466–10474.
- [12] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2085–2088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [13] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542.
- [14] Das ^{15}N -NMR-Signal von in situ generiertem $[\text{Me-NC}_5\text{H}_4(p\text{-Me})]\text{I}$ wird bei $\delta = -186$ ppm detektiert.