

Boracyclophane: Lewis-saure Makrocyclen**

François P. Gabbaï*

Anionenbindung · Bor · Cyclophane · Elektrochemie · Fluoreszenz

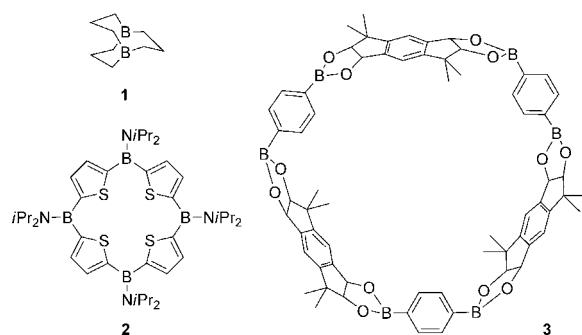
Die Einführung von Lewis-sauren Zentren in makrocyclische Strukturen ist ein vorrangiges Syntheseziel auf dem Gebiet der polyfunktionellen Lewis-Säuren. Die Hauptmotivation besteht darin, Analoga der wohlbekannten Lewis-basischen makrocyclischen Liganden mit umgekehrten Ladungsverhältnissen zu erzeugen.^[1] Erste Erfolge in diese Richtung erzielte man mit der Herstellung von metallorganischen Quecksilber-^[2] und Zinn-Makrocyclen,^[3] die zur Komplexierung von sowohl anionischen als auch neutralen elektronenreichen Spezies genutzt wurden. Ein entscheidender Aspekt hierbei ist die hohe Stabilität der Hg-C- und Sn-C-Bindungen, die die Synthese und Isolierung der makrocyclischen Lewis-Säuren sehr erleichtert.

Im Unterschied zu den metallorganischen Makrocyclen sind Organobor-Makrocyclen bisher extrem selten, was sicher eine Folge der inhärenten Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Wasser und Sauerstoff ist. Einer der ersten Beiträge in diesem Gebiet ist eine Veröffentlichung aus dem Jahr 1964, die die Bildung von 1,5-Diborabicyclo[3.3.3]undecan (**1**) als Produkt der Reaktion von Triallylboran mit Et_3NBH_3 beschreibt (Schema 1).^[4] Obwohl die Synthese dieser Verbindung nie reproduziert wurde und man auch ihre Eigen-

schaften nicht experimentell untersuchte, schlossen sich viele Folgearbeiten an, die zur Isolierung von Organobor-Makrocyclen wie **2**^[5] und **3**^[6] führten. Eines der gemeinsamen Merkmale dieser existierenden Systeme ist die Verwendung von stabilisierenden Amino- oder Alkoxygruppen, die aber die Lewis-Acidität der Borzentren begrenzen, wenn nicht gar unterdrücken.

Ein anderer Ansatz für elektronenarme Wirte sind Cyclophane, deren Hohlräume von π -sauren Funktionalitäten wie z.B. Pyridinium-Einheiten umrandet sind.^[7] In einem integrativen Ansatz, der das Gebiet der polyfunktionellen Lewis-Säuren mit der Cyclophanchemie vermengt, berichteten nun Chen und Jäkle über die Synthese, elektrochemischen Eigenschaften und Anionenaffinität des ersten Boracyclophans.^[8] Ausgehend von der Überlegung, dass die trigonale Koordinationsgeometrie einer Organoborverbindung mit einer sechsfachen Symmetrie kompatibel wäre, zielten die Autoren auf eine hexamere Struktur mit einem Boratom an jeder Eckposition ab. Der Makrocyclus wurde mithilfe einer Serie von streng kontrollierten Ligandenaustauschreaktionen unter Beteiligung von silylierten und stannylierten Fluoren-Einheiten und Borbromid-Reagentien gezielt „zusammengeähnelt“. Die Struktur ist durch die Verwendung der sperrigen 1,3,5-Triisopropylphenyl-Substituenten an jedem Boratom kinetisch stabilisiert. Das erhaltene Boracyclophan (Schema 2) zeigt eine hexagonale Ringstruktur und wurde durch eine Kombination von Methoden eindeutig charakterisiert. Neben ihrer ästhetisch ansprechenden Struktur zeigt diese neue Verbindung auch eine intensive blaue Fluoreszenz.

Der elektronenarme Charakter dieser hexafunktionellen Lewis-Säure wird dadurch verstärkt, dass die vakanten p-Orbitale aller sechs Boratome gleichmäßig zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) beitragen. Dank dieses gleichmäßig verteilten LUMO geht die Verbindung einen effektiven Zwei-Elektronen-Reduktionsschritt ein (Redoxpotential $E_{1/2} = -2.06$ V vs. Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)), der bei einem deutlich anodischeren Potential stattfindet als die Ein-Elektronen-Reduktion des einkernigen Analogons **5** ($E_{1/2} = -2.35$ vs. Fc/Fc^+).^[9] Wegen der räumlich einge-



Schema 1. Frühe Beispiele von Bor-haltigen cyclischen und makrocyclischen Strukturen.

[*] Prof. Dr. F. P. Gabbaï

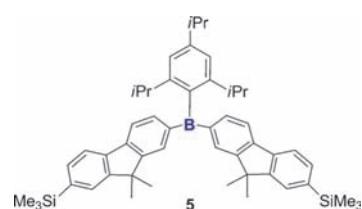
Department of Chemistry, Texas A&M University

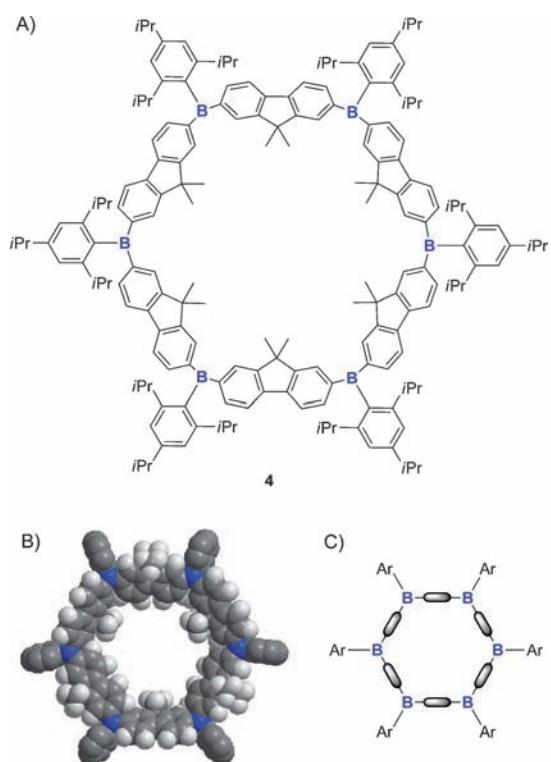
College Station, TX 77843 (USA)

E-Mail: francois@tamu.edu

Homepage: <http://www.chem.tamu.edu/rgroup/gabba/>

[**] Der Autor dankt der Welch Foundation (A-1423) und der National Science Foundation (CHE-0952912) für finanzielle Unterstützung.





Schema 2. A) Struktur des Boracyclophe 4. B) Raumfüllende Darstellung von 4 (H-Atome und iPr-Gruppen der 1,3,5-(iPr)C₆H₂-Gruppen zur besseren Übersicht weggelassen). C) Vereinfachte Darstellung von 4.

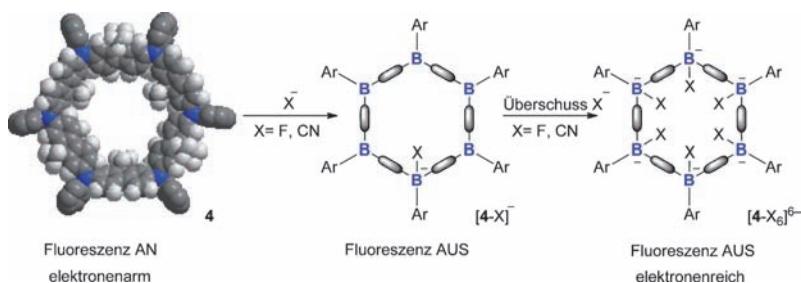
schränkten Ladung wird die weitere Reduktion des Hexaanions zunehmend schwierig, wie an den wohldefinierten Reduktionswellen im Cyclovoltammogramm von **4** abzulesen ist.^[8] Einige dieser Eigenschaften erinnern an das Verhalten von C₆₀, das ebenfalls mit sechs Elektronen beladen werden kann.^[10] Das Zwei-Elektronen-Reduktionspotential von **4** in Verbindung mit der zirkulären Delokalisation der Ladung lässt vermuten, dass solche Boracyclophe als Elektronenakzeptoren in organischen lichtsammelnden Materialien dienen könnten.

Die Gesamtladung dieses Moleküls kann auch durch die Koordination von Anionen an die Borzentren verändert werden. Trotz der Gegenwart sperriger Substituenten und negativer kooperativer Effekte zwischen den Anionenbindungszentren kann **4** in die entsprechende Hexaboratspezies

([4-X₆]⁶⁻; X = F, CN) umgewandelt werden (Schema 3), deren Identität durch Lösungsstudien bewiesen wurde. Im Fall des Cyanidkomplexes wurde das Hexacyanoborat-Anion durch Elektrospray-Massenspektrometrie als ein Aggregat mit Tetrabutylammonium-Gegenionen beobachtet. Da die Koordination von Anionen die elektronische Struktur des Wirtes verändert, geht die Bildung der Fluorid- und Cyanidkomplexe mit einem Verschwinden der blauen Fluoreszenz des Cyclophans einher. Dieser Prozess könnte für Sensoranwendungen verfolgt werden. Ein interessanter Aspekt dieser photophysikalischen Antwort ist die Tatsache, dass die Bindung des ersten Anions eine nichtproportionale Antwort induziert, da nämlich eine stärkere Fluoreszenzlösung auftritt als man erwarten würde. Insofern sollte dieses Cyclophane nicht als eine einfache Ansammlung von sechs unabhängigen Bor-zentrierten Chromophoren gesehen werden. Stattdessen lässt die beobachtete Verstärkung^[11] auf eine intensive Kommunikation zwischen den Borzentren schließen, wobei ein einzelnes Anionenbindungsereignis die elektronische Struktur des gesamten Moleküls zerstört. Schließlich bietet die Bindung eines Anions einen einfachen Weg zur Umwandlung eines elektronenarmen Wirtes (**4**) in eine elektronenreiche makrocyclische Spezies ([4-X₆]⁶⁻). Aufgrund der akkumulierten negativen Ladungen sollte letztere eine hohe Affinität für kationische Gastmoleküle haben. Dieses einfache „Schalten“ des Makrocyclus liefert eine Strategie für die induzierte Freisetzung von supramolekularen verkapselften Gästen durch Anionenkoordination/-dekoordination an den Borzentren.

In diesem Highlight wurde die Synthese des ersten reinen Boracyclophe (**4**) vorgestellt. Durch das Fehlen von Donorsubstituenten behalten die Borzentren in dieser Verbindung ihren inhärent elektronenarmen Charakter bei. Obwohl die Gegenwart von sperrigen Substituenten die Lewis-Acidität der Borzentren deutlich unterdrückt, zeigt das Boracyclophe interessante elektrochemische Eigenschaften und bindet auch kleine nucleophile Anionen. Diese einzigartigen Charakteristika legen es nahe, dass diese Klasse von Verbindungen Anwendungen in organischen lichtsammelnden Materialien und in der Wirt-Gast-Chemie finden könnte.

Eingegangen am 1. März 2012
Online veröffentlicht am 25. Mai 2012



Schema 3. Anionenkomplexierung durch 4.

-
- [1] F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2318–2321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2218–2221.
 - [2] a) M. F. Hawthorne, Z. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 267–276; b) T. J. Taylor, C. N. Burress, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2007**, *26*, 5252–5263.
 - [3] a) M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squatrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294–6301; b) K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1989**, *8*, 2755–2759.
 - [4] N. N. Greenwood, J. H. Morris, J. C. Wright, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4753–4761.
 - [5] F. H. Carré, R. J. P. Corriu, T. Deforth, W. E. Douglas, W. S. Siebert, W. Weinmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 654–656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 652–654.
 - [6] N. Iwasawa, H. Takahagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7754–7755.
 - [7] L. Fang, C. Wang, A. C. Fahrenbach, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1845–1849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1805–1809.
 - [8] P. Chen, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20142–20145.
 - [9] P. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8802–8805.
 - [10] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3980.
 - [11] S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339–1386.
-