

Erzwungene Planarität: eine Strategie für stabile, borhaltige π -konjugierte Materialien**

Juan F. Araneda, Benedikt Neue und Warren E. Piers*

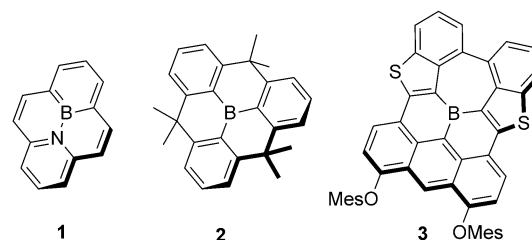
Bor · Materialien · Stabilität · π -Konjugation

Der Einbau von Hauptgruppenelementen in organische Materialien ist eine wichtige Strategie zur Anpassung der photophysikalischen und elektronischen Materialeigenschaften. Die Wahl des Heteroatoms hat hier einen bedeutenden Einfluss. Während es verschiedene Möglichkeiten zur Einführung von Elementen gibt, die elektronenreicher als Kohlenstoff sind (N, O, P, S), ist die Synthese von elektronenarmen Materialien größtenteils auf das dreiwertige Bor angewiesen.^[1] Dessen leeres p-Orbital kann als Lewis-Base oder Elektronenakzeptor sowie als Verbindungsstelle für die Konjugation in einem organischen π -System wirken. Zu diesem Zweck wurden einige faszinierende und hoch funktionalisierte borhaltige organische Materialien entwickelt, darunter solche, in denen das Bor in lateralen^[2] oder in Kettenpositionen^[3] von ausgedehnten und oligomeren konjugierten Materialien eingefügt ist. Unter den verschiedenen Anwendungen dieser Materialien ist die selektive Erkennung von harten Anionen wie F^- ein herausragendes Beispiel.^[4]

Ungeachtet der jüngsten Fortschritte haben diese Materialien eine Achillesferse, die eine unmittelbare Folge der am meisten erwünschten Eigenschaft des Bors ist – des Elektronenmangels. Die Neigung des Bors, mit Nucleophilen zu reagieren, und seine Oxophilie machen dreifach koordinierte Borverbindungen relativ luft- und (im Besonderen) wasserempfindlich. Man kennt drei Strategien zur Überwindung dieses Problems: Die Perfluorierung von Arylgruppen am Bor verringert die Nucleophilie der Kohlenstoffatome am Borzentrum: Perfluorarylborane können trotz ihrer äußerst hohen Lewis-Acidität bemerkenswert wasserbeständig sein.^[5] Eine Substitution von Kohlenstoff durch π -Donoratome wie N oder O kann das dreifach koordinierte Boratom stabilisieren, jedoch auf Kosten der von diesen Materialien geforderten Lewis-Säurefunktion – und Wasserunverträglichkeit kann immer noch ein Problem bleiben. Die gebräuchlichste Strategie ist der Einsatz von sperrigen Gruppen (zumindest einer) wie Mesityl^[6] oder Triisopropylphenyl, um das Bor

gegen die Reaktion mit H_2O kinetisch zu stabilisieren^[7]. Diese Strategie ist recht wirkungsvoll, kann aber ebenfalls die Funktion beeinträchtigen, indem Reaktionen mit anderen Nucleophilen erschwert oder Packungsmuster im festen Zustand, die für die Leitfähigkeit wünschenswert sind, verhindert werden.

Als Reaktion auf diese Beschränkungen stellen Yamaguchi und Mitarbeiter in zwei aktuellen Veröffentlichungen ein vielversprechendes neues Konzept zur Stabilisierung von Organoborverbindungen mit dreifach koordiniertem Borzentrum vor.^[8] Ihre Strategie beruht auf dem Einschluss des Bors in ein zweidimensionales π -Gerüst, das dem Bor eine Planarität aufzwingt und seine Pyramidalisierung verhindert, da dieser Vorgang eine verstärkte Ringspannung verursachen würde. Zwar findet dieses Konzept teilweise einen Vorläufer im BN-Pyrenkomplex **1**,^[9] wurde aber nicht explizit in einem echten Triorganoboran umgesetzt, um Stabilität zu verleihen. Yamaguchis Verbindungen **2** und **3** (Schema 1) sind die ersten



Schema 1. Planarisierte Organoborverbindungen.

molekularen Entwürfe, die gezielt hergestellt wurden, um die Tauglichkeit einer erzwungenen Planarität als Mittel zur Stabilisierung kinetisch „nackter“ Borzentren zu überprüfen.

Die Synthese von **2** und **3** ist anspruchsvoll und eine Tour de Force der modernen Organoborsynthese. **2** ist als ein Triphenylboran anzusehen, das mit drei Methylenbrücken in einer planaren Konformation verfestigt wurde. Diese Verbindung wurde aus einem 9,10-Dihydro-9-boraanthracen, das mit einer 2,6-vinylsubstituierten Arylgruppe am Borzentrum funktionalisiert war, durch eine intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung mit $Sc(OTf)_3$ als Lewis-Säurekatalysator hergestellt. Somit wird das Borzentrum bereits in einer frühen Phase der Synthese planarisiert, was entscheidend ist, da die folgenden Stufen drastische Oxidationsbedingungen (CrO_3 in siedender Essigsäure) sowie eine Methylierung mit Me_2Zn

[*] J. F. Araneda, Dr. B. Neue, Prof. Dr. W. E. Piers
Department of Chemistry, University of Calgary
2500 University Drive N.W., Calgary, Alberta, T2N 1N4 (Kanada)
E-Mail: wpiers@ucalgary.ca
Homepage: <http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/wpiers/>

[**] Diese Arbeit wurde vom NSERC of Canada (Discovery Grant an W.E.P.) finanziert. B.N. dankt der DFG für ein Forschungsstipendium.

erfordern. Diese Synthese unterstreicht die hohe Stabilität dieses eingebetteten Borzentrums unter recht harschen Bedingungen. Verbindung **3** mit einem siebengliedrigen Borepin-Kern ist ein weiter ausgedehntes π -konjugiertes Analogon von **2**, in dem alle Kohlenstoffatome im umgebenden Gerüst sp^2 -hybridisiert sind. Die entscheidende Vorstufe in der Synthese von **3** war ein Anthrylbis(brombenzothienyl)boran, das mithilfe von Tris(trimethylsilyl)boran ((TMS)₃SiH) eine radikalvermittelte intramolekulare Reaktion einging, gefolgt von einer oxidativen intramolekularen Cyclisierung mit FeCl₃. Anders als „normale“ Triarylborane können diese beiden Verbindungen durch Säulenchromatographie auf Kieselgel an Luft gereinigt werden, was eine einfache Isolierung und einen hohen Reinheitsgrad ermöglicht.

Die Röntgenstrukturanalyse veranschaulicht die Schönheit dieser planaren Strukturen (Abbildung 1). Die Borzen-

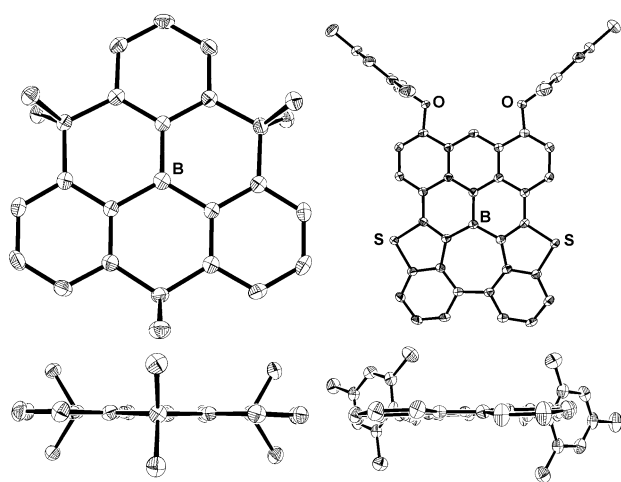


Abbildung 1. ORTEP-Diagramme (Schwingungsellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von **2** (links) und **3** (rechts). Wasserstoffatome sind weggelassen.

tren sind trigonal-planar koordiniert, wobei die Summe der drei C-B-C-Winkel 360.0° beträgt. Die B-C-Bindungslängen von **2** (1.519(2)–1.520(2) Å) und **3** (1.508(2)–1.539(2) Å) sind vergleichbar, aber wesentlich kleiner als diejenigen von Trimethylboran (Mes₃B) (1.573–1.580 Å).^[10] Dieser Sachverhalt lässt auf starke Wechselwirkungen zwischen dem leeren p-Orbital am Borzentrum und dem π -konjugierten System schließen. Tatsächlich spiegeln die ¹¹B-NMR-Spektren von **2** und **3** den π -Donoreffekt der *ipso*-Kohlenstoffatome am Bor wider, die breite Hochfeldsignale (δ = 48.6 bzw. 39.5 ppm) relativ zu Mes₃B (δ = 79.0 ppm) zeigen.^[11] **2** geht im festen Zustand keine π - π -Wechselwirkungen ein, was auf die sterische Hinderung durch die peripheren Methylgruppen zurückgeführt wurde. Im Unterschied hierzu weist **3** wegen des völlig planaren Gerüsts enge π - π -Wechselwirkungen mit einem Abstand von ungefähr 3.5 Å zwischen den Ebenen auf.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **2** und **3** in THF zeigten eine leichte Blauverschiebung für **2** gegenüber Mes₃B sowie ein sehr viel breiteres, energieärmeres Absorptions-

profil für **3** als Folge seiner erweiterten peripheren Konjugation. Cyclovoltammetrie in THF belegte, dass beide Verbindungen durch ein Elektron reversibel reduziert werden. Zwar können elektrochemische Experimente an nicht planarisierten Boranen in Donorsolventien prinzipiell durch die Koordination des Solvens an das Lewis-saure Boran erschwert werden,^[12] nicht jedoch in diesem Fall, da THF nicht an das Borzentrum bindet. **2** weist ein Halbreduktionspotential von –2.59 V auf (gegen Fc/Fc⁺; Fc = [(η -C₅H₅)₂Fe]), während **3** reversible Stufen für sowohl Reduktion ($E_{1/2}$ = –1.37 V, gegen Fc/Fc⁺) als auch Oxidation zeigt ($E_{1/2}$ = 0.60 V, gegen Fc/Fc⁺). Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die in diesen Redoxprozessen erzeugten Radikale unter den Messbedingungen stabil sind, obwohl sie nicht durch sterische Hinderung geschützt sind. Dies ebnet den Weg für mögliche Anwendungen dieser Moleküle als Elektronentransportmaterialien.

Zwar sind diese Verbindungen in der Lage, Elektronen aufzunehmen, jedoch ist ihre Neigung, Lewis-Basendonoren zu akzeptieren, die normalerweise stark an Organoborane binden, erheblich verringert – aber nicht ausgeschlossen. Beispielsweise binden beide Moleküle in THF das harte anionische Fluoridion mit Bindungskonstanten von $7.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ und $1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für **2** bzw. **3**. Diese Werte gleichen denjenigen für Mes₃B ($3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$)^[4b] und zeigen, dass die Borzentren noch eine beträchtliche Lewis-Acidität gegenüber dem F[–]-Ion aufweisen. Geläufige neutrale Donoren wie Pyridin binden jedoch, wenn überhaupt, nicht stark an diese Borzentren. **3** bindet Pyridin nur bei niedrigen Temperaturen, angezeigt durch die thermochrome Farbveränderung von Violett bei Raumtemperatur nach Gelb infolge von Koordination bei –80 °C.

Die physikalische Grundlage der bemerkenswerten Stabilität und der herabgesetzten Reaktivität dieser Verbindungen gegen Lewis-Basen ist auf eine Kombination mehrerer Faktoren zurückzuführen. Offensichtlich ist eine Pyramidalisierung des Borzentrums thermodynamisch wegen der Ringspannung ungünstig, die aufträte, wenn der C-B-C-Winkel der sp^2 -hybridisierten Atome der Molekülkerne 120° unterschritte. Die durch das Strukturgerüst erzwungenen, kurzen B-C-Bindungen machen diese Bindungen weniger anfällig für die Spaltung durch protische Reagentien, auch wenn diese zu einer Wechselwirkung mit dem Borzentrum in der Lage sind. Weiterhin gibt es aufgrund des Chelateffekts eine bedeutende Entropiebarriere für die Spaltung dieser Bindungen.

Die beiden Arbeiten von Yamaguchi et al. zeigen, dass die erzwungene Planarisierung der Borzentren eine vielversprechende Strategie ist, um die nützlichen Eigenschaften von Bor in verwendbare π -konjugierte organische Gerüste einzubringen. Auch wenn die präparativen Hürden der Herstellung derartiger Strukturen nicht zu leugnen sind, sollten die Fortschritte bei den Synthesemethoden in diesem schnell expandierenden Bereich in naher Zukunft noch zu vielen weiteren Beispielen für erzwungene trigonale Planarität führen.

Eingegangen am 4. Juli 2012

Online veröffentlicht am 29. August 2012

- [1] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927; b) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574.
- [2] a) M. Elbing, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 834; b) A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4273; c) H. Li, A. Sundararaman, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5792.
- [3] P. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8802.
- [4] a) S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11372; b) S. Solé, F. P. Gabbaï, *Chem. Commun.* **2004**, 1284; c) J. K. Day, C. Bresner, N. D. Coombs, I. A. Fallis, L.-L. Ooi, S. Aldridge, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 793.
- [5] W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1.
- [6] H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2302.
- [7] a) S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816; b) L. G. Mercier, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6108.
- [8] a) Z. Zhou, A. Wakamiya, T. Kushida, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4529; b) S. Saito, K. Matsuo, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9130.
- [9] M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940.
- [10] J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7019.
- [11] H. C. Brown, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 427.
- [12] S. A. Cummings, M. Iimura, C. J. Harlan, R. J. Kwaan, I. V. Trieu, J. R. Norton, B. M. Bridgewater, F. Jäkle, A. Sundararaman, M. Tilset, *Organometallics* **2006**, *25*, 1565.