

Aufbau eines intern B_3N_3 -dotierten Nanographenmoleküls**

Matthias Krieg, Florian Reicherter, Peter Haiss, Markus Ströbele, Klaus Eichele, Michael-John Treanor, Renald Schaub und Holger F. Bettinger*

In memoriam Paul von Ragué Schleyer

Abstract: Hier wird die Synthese eines Hexa-peri-hexabenzocoronens (HBC) mit innerem Borazinkern beschrieben. Die Festkörperstruktur dieses Bor-Stickstoff-dotierten HBC (BN-HBC) ist isotyp mit derjenigen des ursprünglichen HBC. Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop zeigen, dass BN-HBC flach in zweidimensionalen Mustern auf einer Au(111)-Oberfläche aufliegt.

Nanographene sind wohldefinierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die einem Ausschnitt aus Graphen entsprechen.^[1] Fortwährende Entwicklungen in der synthetischen und analytischen Methodik eröffneten den Zugang zu scheibenförmigen Nanographenmolekülen von beispielloser Größe. Aufgrund ihrer geometrischen und strukturellen Beschränkung unterscheidet sich ihre elektronische Struktur deutlich von der des Graphens. Nanographenmoleküle besitzen energetische Übergänge von endlicher Größe, sodass sie in der Tat als Kohlenstoff-basierte Quantenpunkte in Betracht gezogen werden können. Aufgrund ihrer hohen thermischen und chemischen Stabilität, ihrer guten Filmbildungseigenschaften und hohen Ladungsträgermobilität sind Nanographenmoleküle gefragte Materialien für den Einsatz in der organischen Elektronik in organischen Feldeffekttransistoren (OFET), organischen Solarzellen sowie organischen Leuchtdioden.^[1]

Ein beispielhafter Vertreter der Nanographenmoleküle ist Hexa-peri-hexabenzocoronen (HBC), manchmal auch „Superbenzol“ genannt.^[1d] Obwohl es schon lange bekannt ist,^[2] konnte sein Potential für die organische Elektronik erst jüngst untersucht werden, da eine Synthese mit hohen Ausbeuten dieses Kohlenwasserstoffs, sowie dessen effiziente

Funktionalisierung über einen langen Zeitraum fehlten.^[3] Substitutionen in der Peripherie des HBC erlauben es, seine Eigenschaften derart anzupassen, dass Flüssigkristalle erhalten werden können, welche sich zu nanometergroßen Partikeln zusammenlagern und Anwendung als OFET oder in der organischen Photovoltaik finden.

Eine alternative und reizvolle Methode, um die intrinsischen elektronischen Eigenschaften von Nanographen zu modifizieren, ohne dabei die Molekülgröße zu verändern, ist die Substitution von C-C- durch isoelektronische B-N-Einheiten.^[4] Theoretische Untersuchungen legten nahe, dass Dotierung mit Bor und Stickstoff den HOMO-LUMO-Abstand sowie die optische Lücke des HBC^[5] und in ähnlicher Weise diejenigen von Graphen vergrößert. Infolgedessen wurde die Dotierung mit Bor und Stickstoff als eine Möglichkeit zur Einführung einer Bandlücke in Graphen untersucht.^[6] Derartige Ansätze haben aber die unliebsame Abscheidung von Kohlenstoff- und hexagonalen Boronitridphasen zur Folge oder ermöglichen nur den unbestimmten und zudem unvorhersehbaren Einbau von BN-Einheiten. Wohldefinierte BN-dotierte Nanographene bieten sich als Alternative an. Zudem können sie geeignetes Ausgangsmaterial für die CVD-Synthese von BN-dotiertem Graphen sein.^[7] Nur eine geringe Anzahl von Molekülen ist bekannt, in denen Bor und Stickstoff völlig von Kohlenstoffsechsecken umgeben sind, beispielsweise BN-Pyren und ein B_2N_2 -Derivat des Perylens, die von Piers beschrieben wurden.^[8]

Die atomgenaue Bottom-up-Synthese von BN-dotiertem HBC stellt ein herausforderndes Problem dar, da bislang geeignete Strategien zur Einbettung von internen BN-Einheiten in ein solches Nanographen wie HBC unbekannt sind. Die oxidativen Cyclodehydrierungen, die sich für die Synthese des HBC als nützlich und brauchbar erweisen, versagten bei den Versuchen, BN-HBC aus Hexaphenylborazin herzustellen.^[5] Das überfrachtete, propellerartige B_3N_3 -Hexabenzotriphenylen **1**, welches schon drei der sechs gewünschten CC-Bindungen aufweist, ist durch Behandlung von 10-Chlor-10,9-borazarophenanthren mit sterisch anspruchsvollen Basen oder durch Erhitzen von N,N',N'' -Tris(2-biphenyl)borazin **2** auf 405 °C zugänglich. Leider waren alle Versuche, die Bindungen von **1** zum BN-HBC durch eine Scholl-Reaktion zu knüpfen, erfolglos. Lediglich eine der drei fehlenden CC-Bindungen konnte durch Photocyclisierung zu **3** geschlossen werden.^[10]

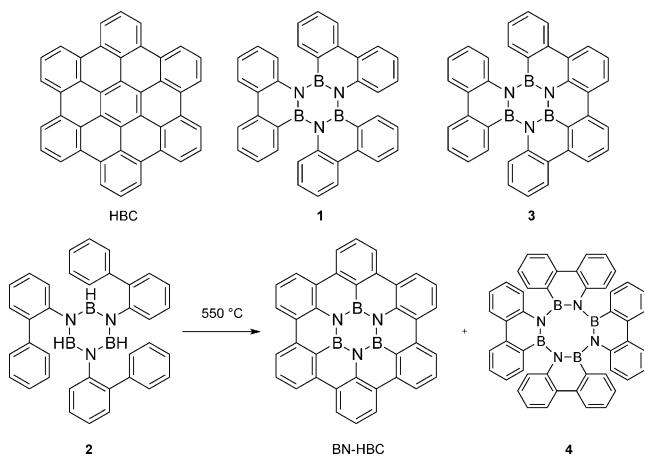
Die Thermolyse von **2** bei 550 °C ergibt laut Laserdesorption-Flugzeit-Massenspektrometrie (LDI-TOF-MS) das BN-HBC (Schema 1). Das Hauptprodukt ist das Tetraazatetraborozinderivat **4**, welches wir bereits früher in geringen

[*] Dr. M. Krieg, F. Reicherter, Dr. P. Haiss, Prof. Dr. H. F. Bettinger
Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: Holger.Bettinger@uni-tuebingen.de

Dr. M. Ströbele, Dr. K. Eichele
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
M.-J. Treanor, Prof. Dr. R. Schaub
EaStCHEM and School of Chemistry, University of St Andrews
St Andrews, KY16 9ST (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Michael Hunger (Institut für Chemische Technologie, Universität Stuttgart) für zusätzliche Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412165> zu finden.



Schema 1. Synthese von BN-HBC und von 4 aus 2.

Mengen aus der bei 405 °C geführten Reaktion isolieren konnten. Die Abtrennung des BN-HBC vom Reaktionsgemisch erwies sich als herausforderndes Problem. Nach Extraktion löslicher Bestandteile mittels Dichlormethan und anschließender Hochvakuumsublimation erhält man Proben, die laut Massenspektrometrie, ^{11}B -NMR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie noch etwas **4** enthalten (siehe Hintergrundinformationen (SI)).

BN-HBC fällt als gelbes Pulver an, das eine äußerst schlechte Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweist. Charakteristisch für den Borazin-Kern ist eine intensive Bande bei 1384 cm^{-1} im IR-Spektrum, die der BN-Streckschwingung, $\nu(\text{BN})$, zugeordnet werden kann. Die Energie dieser Schwingung steigt in der Reihenfolge von **1** (1366 cm^{-1})^[9c,d] über **3** (1375 cm^{-1})^[10] zu BN-HBC (1384 cm^{-1}) an. Daraus folgt, dass das BN-System in dieser Reihenfolge nicht nur ebener wird, sondern auch steifer.

Eine mikrokristalline Probe, die wie für die Kristallisation des HBC beschrieben^[11] aus einer Pyrenschmelze erhalten wird, konnte mittels Pulverdiffraktometrie untersucht werden. Eine Le-Bail-Verfeinerung mit der Raumgruppe $P2_1/a$ und mit den Gitterkonstanten des HBC als Startparameter zeigen, dass die Festkörperstrukturen des BN-HBC und HBC isotop sind (siehe Hintergrundinformationen (SI)). Die Anordnung der HBC-Moleküle im Festkörper wurde umfassend von Goddard et al. diskutiert.^[11] Wir haben schon früher berichtet, dass das BN-HBC auf der Basis theoretischer Studien (B3LYP/6-31G*-Niveau) planar sein müsste.^[5]

Die Festkörper- ^{11}B -MAS-NMR-Spektroskopie liefert weitere Informationen über die Umgebung der Boratome. Die quadrupolare Kopplungskonstante C_Q (2.93(1) MHz) und der Asymmetrieparameter η (0.35(1)) sind in guter Übereinstimmung mit den auf B3LYP/6-31G*-Niveau berechneten Werten ($C_Q = 2.9$ MHz und $\eta = 0.38$). Aus früheren Beobachtungen wissen wir, dass berechnete (B3LYP/6-31G*-Niveau) NMR-Parameter für aromatische BN-Kohlenwasserstoffe in guter Übereinstimmung mit den gemessenen sind.^[5,9c] Die isotrope ^{11}B -chemische Verschiebung δ_{iso} von 27 ppm weicht trotzdem etwas von der errechneten (31 ppm, unter Verwendung des ähnlichen Hexaphenylborazins als Referenz) ab. Es wurde gezeigt, dass die chemische Verschiebung der Wasserstoffatome des festen HBC wegen

Ringstromeffekten stark von seiner Stapelanordnung im Festkörper abhängen.^[12] Verwendet man Aggregate von mindestens drei Molekülen zur Berechnung, verbessert dies die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten beträchtlich.^[12a] Verwendet man ein Trimer des HBC aus der publizierten Einkristallstruktur,^[11] findet man einen im Mittel um 2 ppm hochfeldverschobenen Wert für die Kohlenstoffatome, die den zentralen Sechsring darstellen. Davon ausgehend, dass die gleichen Effekte auf das π -System durch die benachbarten Moleküle auch auf das BN-HBC zutreffen, kann eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen Experiment (27 ppm) und Theorie (29 ppm) gefunden werden.

Die Sublimation des BN-HBC auf eine einkristalline Au(111)-Oberfläche im Vakuum wurde bei annähernd 400 °C erreicht. Hochauflösende Bilder (Abbildung 1) mit dem

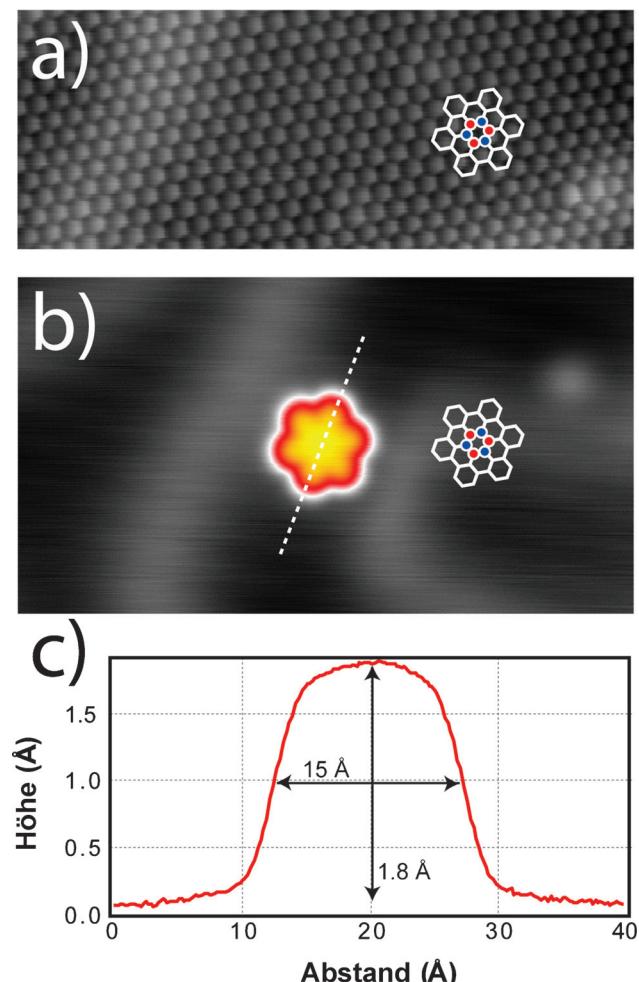


Abbildung 1. STM-Bilder und Höhenprofile des BN-HBC auf Au(111) aufgenommen im „constant-current“-Modus bei 4 K. a) Atomar aufgelöste Struktur der Au(111)-Oberfläche vor der Abscheidung ($V_t = -0.06\text{ V}$; $I_t = 1.0\text{ nA}$; $90 \times 35\text{ \AA}$). b) STM-Aufnahme eines BN-HBC-Moleküls, welches der Kante der Au(111)-Fischgrätenmusterüberstruktur adsorbiert ist ($V_t = -1.7\text{ V}$; $I_t = 0.8\text{ nA}$; $90 \times 50\text{ \AA}$). Die Struktur des BN-HBC ist im Bild zum besseren Vergleich abgebildet. c) STM-Höhenprofil eines BN-HBC-Moleküls, das entlang der gestrichelten Linie in (b) registriert wurde. Es gibt eine Höhe von 1.8 \AA und eine Ausdehnung von 15 \AA wieder.

Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop lassen die Gegenwart von Adsorbaten mit sechszähliger Symmetrie und einer Ausdehnung von 15 Å erkennen. Die molekulare Topographie spiegelt die chemische Struktur des BN-HBC wider, die zudem auch noch der beobachteten von HBC auf Au(111) äußerst ähnlich ist.^[13] Die gemessene elektronische Höhe der Moleküle von 1.8 Å (Abbildung 1c) ist vergleichbar mit der gemessenen Höhe von anderen zweidimensionalen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Au(111)-Oberflächen.^[14] Dies legt nahe, dass BN-HBC flach, eben und zweidimensional aufliegt. STM-Bilder größerer Ausschnitte zeigen, dass sich die BN-HBC-Moleküle bevorzugt an den Kanten der Fischgrätenmusterüberstruktur (wie in Abbildung 1b zu sehen ist) adsorbieren. Ein geringer Anteil adsorbiert an den fcc-Stellen der Oberfläche. Es ist augenscheinlich, dass die Symmetrien der Adsorbate und des Substrats gut zusammenpassen, vergleichbar mit HBC auf Au(111).

Zusammenfassend haben wir hier einen Syntheseweg für ein neuartiges, Bor-Stickstoff-substituiertes Hexa-*peri*-hexa-benzocoronen, ein Nanographen mit innenliegendem sechsgliedrigem Borazingerüst, beschrieben. Das BN-HBC-Molekül kann nützlich für die Herstellung von Bor-Stickstoff-dotiertem Graphen sein. Weitere Untersuchungen hinsichtlich seiner spektralen und chemischen Eigenschaften laufen derzeit.

Stichwörter: Arene · Graphen · Heterocyclen · Rastersondenverfahren

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8284–8286
Angew. Chem. **2015**, *127*, 8402–8404

- [1] a) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5732; b) A. C. Grimsdale, J. Wu, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2005**, 2197; c) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119; d) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718; e) H. Seyler, B. Purushothaman, D. J. Jones, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 1047; f) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267; g) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7758; h) K. Müllen, J. P. Rabe, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 511.
- [2] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1959**, 142.
- [3] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1768.
- [4] a) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178; b) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 8; c) Z. Liu, T. B.

Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248.

- [5] a) C. Tönshoff, M. Müller, T. Kar, F. Latteyer, T. Chassé, K. Eichele, H. F. Bettinger, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1173; b) S. Sanyal, A. K. Manna, S. K. Pati, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2918.
- [6] a) L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4726; b) L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 430; c) D. Jariwala, A. Srivastava, P. M. Ajayan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 6621; d) R. Quhe, J. Zheng, G. Luo, Q. Liu, R. Qin, J. Zhou, D. Yu, S. Nagase, W.-N. Mei, Z. Gao, J. Lu, *NPG Asia Mater.* **2012**, *4*, e6 (10.1038/am.2012.10); e) S.-M. Jung, E. K. Lee, M. Choi, D. Shin, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, H. Y. Jeong, N. Park, J. H. Oh, J.-B. Baek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2398; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2430; f) Y. Gong, G. Shi, Z. Zhang, W. Zhou, J. Jung, W. Gao, L. Ma, Y. Yang, S. Yang, G. You, R. Vajtai, Q. Xu, A. H. MacDonald, B. I. Yakobson, J. Lou, Z. Liu, P. M. Ajayan, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3193.
- [7] a) X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4368; b) X.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3528; c) G. Li, W.-W. Xiong, P.-Y. Gu, J. Cao, J. Zhu, R. Ganguly, Y. Li, A. C. Grimsdale, Q. Zhang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 560; d) X.-Y. Wang, F.-D. Zhuang, R.-B. Wang, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3764; e) T. Hatakeyama, S. Hashimoto, T. Oba, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19600; f) S. Hashimoto, T. Ikuta, K. Shiren, S. Nakatsuka, J. Ni, M. Nakamura, T. Hatakeyama, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6265.
- [8] a) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4940; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5028; b) M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 426.
- [9] a) R. Köster, S. Hattori, Y. Morita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 695; *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 719; b) R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori, Y. Morita, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *720*, 23; c) S. Biswas, M. Müller, C. Tönshoff, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, A. Ruff, B. Speiser, H. F. Bettinger, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 4634; d) M. Müller, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, H. F. Bettinger, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 988.
- [10] M. Müller, S. Behnle, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7821.
- [11] R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30.
- [12] a) C. Ochsenfeld, S. P. Brown, I. Schnell, J. Gauss, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2597; b) W. Pisula, Z. Tomovic, M. D. Watson, K. Müllen, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, T. Metzroth, J. Gauss, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7481.
- [13] C. Wagner, D. Kasemann, C. Golnik, R. Forker, M. Esslinger, K. Müllen, T. Fritz, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 035423.
- [14] K. Manandhar, J. B. Sambur, B. A. Parkinson, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 063716.

Eingegangen am 18. Dezember 2014

Online veröffentlicht am 26. Mai 2015