

## VIP Heterocyclen Very Important Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19338–19343

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202008206

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202008206

## cAAC-stabilisierte 9,10-Diboraanthracene – offenschalige Singulettbiradikale

Christian Saalfrank, Felipe Fantuzzi, Thomas Kupfer, Benedikt Ritschel, Kai Hammond, Ivo Krummenacher, Rüdiger Bertermann, Raphael Wirthensohn, Maik Finze, Paul Schmid, Volker Engel, Bernd Engels und Holger Braunschweig\*

**Abstract:** Geringe HOMO-LUMO-Abstände und eine hohe Ladungsträgermobilität prädestinieren die höheren Acene für Anwendungen im Bereich der Organoelektronik. Die Leistungsfähigkeit derartiger Verbindungen steigt hierbei dramatisch mit der Anzahl anellierter Benzolringe. Größere Acenmengen sind synthetisch bisher jedoch nur für Acene bis Heptacene verlässlich zugänglich. Theoretischen Studien zufolge besitzen (Oligo)acene offenschalige Singulettbiradikal- und (Poly)acene polyradikalische Grundzustände. Eindeutige experimentelle Belege für diese Vorhersagen sind hingegen äußerst selten. Durch den Einbau von zwei Boratomen in das Anthracen Grundgerüst konnten wir den HOMO-LUMO-Abstand von Acenen dramatisch verringern und zwar ohne die Notwendigkeit einer Ausweitung des konjugierten  $\pi$ -Systems. Stabilisierung der Borzentren durch cyclische (Alkyl)-(amino)carbene lieferte hierbei neutrale 9,10-Diboraanthracene mit disjunkten, offenschaligen Singulettbiradikal-Grundzuständen.

## Einleitung

Acene sind eine der wichtigsten Unterklassen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs), deren Struk-

tur durch eine lineare Verkettung anellierter Benzolringe charakterisiert ist (Abbildung 1).<sup>[1]</sup> Die ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften derartiger Moleküle haben nicht nur bei Theoretikern eine kontrovers diskutierte Debatte nach sich gezogen,<sup>[2]</sup> sondern auch die Aufmerksamkeit experimenteller und anwendungsorientierter Forschungsgruppen geweckt.<sup>[1]</sup> Theoretische Studien haben in diesem Zusammenhang gezeigt, dass (Oligo)acene von Hexacene ( $n=2$ ) bis Decacene ( $n=6$ ) anstelle einer geschlossenen Elektronenkonfiguration einen offenschaligen Singulettbiradikal-Grundzustand mit disjunktem Charakter besitzen,<sup>[3]</sup> was auf die Verkleinerung der HOMO-LUMO-Abstände und Singulett-Triplett-Aufspaltungen bei steigender Länge des konjugierten  $\pi$ -Systems zurückgeführt wurde. Dem selben Trend folgend sinkt auch die für das Aufbrechen der Acen- $\pi$ -Bindungen benötigte Energie in deren Kekulé-Darstellung (I). Für Acene mit  $n=2-6$  kann diese letztendlich durch Beimischen von biradikalischem Charakter zum elektronischen Grundzustand überkompensiert werden, wodurch die offenschaligen Resonanzstrukturen (II) mit einem zusätzlichen Clar-Sextett energetisch zugänglich und begünstigt werden (Abbildung 1).<sup>[2c]</sup> Der Grundzustand größerer Systeme ( $n \geq 8$ ) besitzt der Theorie nach indes eher polyradikali-

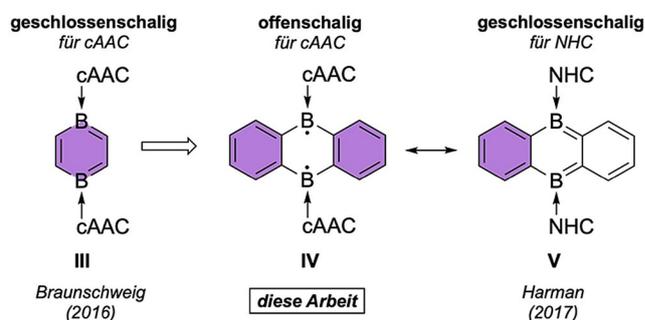
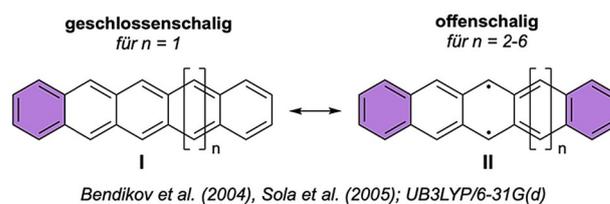
[\*] C. Saalfrank, Dr. F. Fantuzzi, Dr. T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, Dr. I. Krummenacher, Dr. R. Bertermann, R. Wirthensohn, Prof. Dr. M. Finze, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Anorganische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Germany)  
E-Mail: h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

C. Saalfrank, Dr. F. Fantuzzi, Dr. T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, Dr. I. Krummenacher, Dr. R. Bertermann, R. Wirthensohn, Prof. Dr. M. Finze, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor, Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Germany)

Dr. F. Fantuzzi, P. Schmid, Prof. Dr. V. Engel, Prof. Dr. B. Engels  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Emil-Fischer-Straße 42, 97074 Würzburg (Germany)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202008206> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



**Abbildung 1.** Geschlossenschalige und biradikalische Resonanzstrukturen von (Oligo)acenen (oben;  $n=1-6$ ) und neutraler Diboraacenen (unten). Clar-Sextetts sind in lila hervorgehoben. NHC = N-heterocyclisches Carben; cAAC = cyclisches (Alkyl)(amino)carben.

schen Singulett-Charakter,<sup>[4]</sup> weshalb ausgedehnte Acene voraussichtlich wie eindimensionale organische Leiter mit einer Bandlücke von Null zu beschreiben sind.<sup>[2,3]</sup> Genau dieses Verhalten macht Acene zu leistungsfähigen organischen p-Halbleitermaterialien mit hohem Anwendungspotential in der Organoelektronik,<sup>[1-5]</sup> beispielsweise als Feldeffekttransistoren,<sup>[6]</sup> Leuchtdioden,<sup>[7]</sup> organische Leiter,<sup>[5b,8]</sup> Solarzellen und Festkörper-Injektionslaser.<sup>[1,5]</sup> So eignen sich Pentacen<sup>[9]</sup> und Hexacen<sup>[10]</sup> aufgrund außergewöhnlich hoher Ladungsträgermobilitäten z. B. hervorragend für den Einsatz als Halbleitermaterialien in Feldeffekttransistoren.

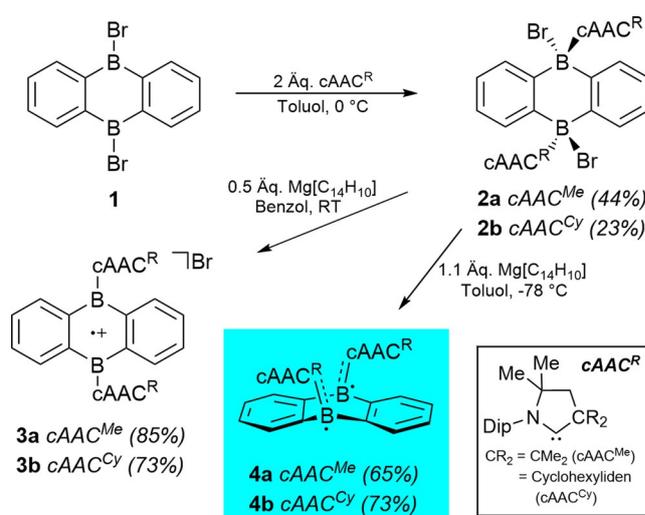
Die höheren Acene zeigen zudem eine strukturelle Verwandtschaft zu kohlenstoffbasierten Materialien wie Graphen<sup>[11]</sup> oder Kohlenstoffnanoröhrchen,<sup>[12]</sup> wodurch interessante Anwendungsmöglichkeiten in der Spintronik<sup>[13]</sup> und Plasmonik<sup>[14]</sup> denkbar werden. Der Entwicklung wirklich effizienter Prozesse und Materialien stehen momentan jedoch noch grundlegende experimentelle Probleme bei der Synthese von höheren Acenen entgegen (geringe Stabilität und Löslichkeit), welche mit steigender Kettenlänge immer weiter zunehmen. So wurden geeignete Methoden zur Darstellung größerer Mengen an Hexacen<sup>[10]</sup> und Heptacen<sup>[15]</sup> erst vor kurzem vorgestellt, während die nächsthöheren Analoga Octacen und Nonacen bislang sogar nur in Edelmetallmatrizes generiert werden konnten.<sup>[16]</sup> Trotz all dieser Fortschritte ist die elektronische Struktur von (Oligo)acenen immer noch nicht vollständig aufgeklärt und eindeutige experimentelle Belege für eine signifikante Beteiligung offenschaliger Resonanzstrukturen am elektronischen Grundzustand höherer Acene sind bisher kaum verfügbar.

Der Einbau von Boratomen in organische Moleküle hat sich als eine weitere effiziente Methode zur Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands erwiesen, welcher hauptsächlich auf der Erhöhung der relativen Energie des HOMO beruht.<sup>[17]</sup> Dieser Ansatz erscheint auch für Acene als vielversprechend, um den Zugang zu offenschaligen Systemen bereits bei einer kleineren Anzahl anellierter Benzolringe zu ermöglichen. Aus diesem Grund haben wir uns intensiv mit der Möglichkeit einer Erweiterung des neutralen, geschlossenschaligen Diborabenzolsystems (**III**)<sup>[18]</sup> auf das 9,10-Diboranthracen Grundgerüst (**IV**; DBA) beschäftigt (Abbildung 1; cAAC = cyclisches (Alkyl)(amino)carben). Ein verwandtes, NHC-stabilisiertes DBA-System wurde 2017 von Harman vorgestellt (**V**, NHC = *N*-Heterocyclisches Carben, Abbildung 1), welches jedoch eine geschlossene Elektronenkonfiguration aufweist.<sup>[19]</sup> Zur Realisierung stabiler, biradikalischer Systeme bedarf es demzufolge weiterer Modifikationen an der elektronischen Struktur des DBA-Rückgrats, wobei der stabilisierenden Lewis-Base eine besondere Bedeutung zukommt. Aufgrund ihrer herausragenden  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften haben sich in der Borchemie vor allem cAACs als leistungsfähige Lewis-Basen<sup>[20]</sup> für die Stabilisierung ungewöhnlicher, hochreaktiver neutraler<sup>[21]</sup> und radikalischer<sup>[22]</sup> Moleküle etabliert. Gleichzeitig kann deren Koordination die elektronischen Eigenschaften und die Struktur derartiger Borverbindungen massiv beeinflussen, vor allem im Vergleich zu anderen Lewis-Basen. So besitzen Diborene vom Typ (L)(ER)B=B(ER)(L) (ER = SBu, SPh, SePh) für L = NHC im Grundzustand eine geschlossene

Elektronenkonfiguration, während für L = cAAC ein Triplett-Grundzustand nachgewiesen wurde, was sich beispielsweise auch in deutlich unterschiedlichen Molekülstrukturen manifestiert hat.<sup>[22j]</sup> Neben sterischen Effekten scheinen hierbei Unterschiede in den Knotenstrukturen der HOMOs und LUMOs eine tragende Rolle zu spielen, welche vor allem die Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergien beeinflussen. Diese sind in den cAAC-stabilisierten Diborenen deutlich geringer, wodurch stabile Triplett-Grundzustände ermöglicht werden.<sup>[22k]</sup> Folglich waren wir zuversichtlich, dass mit der Synthese von cAAC-stabilisierten 9,10-DBA-Spezies vom Typ **IV** (Abbildung 1) auch offenschalige, biradikalische Acensysteme mit relativ kurzer Kettenlänge zugänglich werden könnten. Diese Strategie erwies sich als tragfähig und wir berichten hier über die Synthese von zwei 9,10-DBA-Derivaten sowie über unsere Studien zu deren elektronischen Struktur und Reaktivität. Durch ESR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen konnte für diese Moleküle erstmalig ein offenschaliger Singulettbiradikal-Grundzustand mit disjunktem Charakter eindeutig nachgewiesen werden, was die anwendungsorientierte Forschung auf dem Gebiet der Acene nachhaltig prägen dürfte.

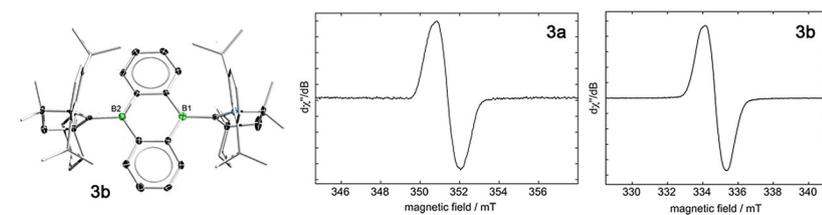
## Ergebnisse und Diskussion

Hierzu wird zunächst das literaturbekannte DBA-Vorläufermolekül **1** mit zwei Äquivalenten einer cAAC<sup>R</sup> Lewis-Base zu den beiden *trans*-konfigurierten Bis(addukten) **2a** (cAAC<sup>Me</sup>) und **2b** (cAAC<sup>Cy</sup>) umgesetzt, welche in mäßigen Ausbeuten als cremefarbene Feststoffe isoliert werden können (Schema 1). Die Identität von **2a** und **2b** wird durch Festkörper-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse eindeutig bestätigt; die <sup>11</sup>B-NMR-Signale liegen hierbei im typischen Bereich für vierfach-kordinierte Borzentren (**2a**  $\delta = -6.1$  ppm; **2b**  $\delta = -4.3$  ppm). Die Addukte erweisen sich in Lösung als unerwartet labil. Bereits innerhalb weniger Stunden wird in beiden Fällen bei Raumtemperatur vollstän-

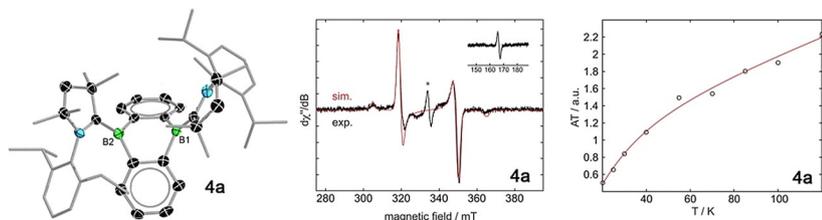


**Schema 1.** Darstellung der cAAC<sup>R</sup>-stabilisierten Monoradikale **3a/3b** und der Singulettbiradikale **4a/4b**.

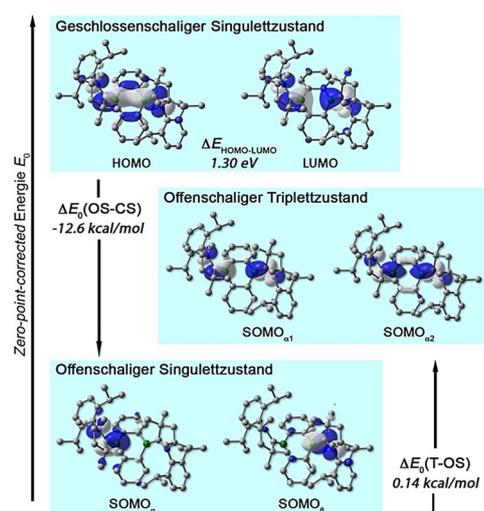
## A: 9,10-DBA-Radikalkationen



## B: Offenschalige 9,10-DBA-Singulettbiradikale



## C: Theoretische Studien an 4a



**Abbildung 2.** A) Molekülstruktur des Radikalkations **3b** im Festkörper als dessen  $\text{MgBr}_3^-$ -Salz (links). Wasserstoffatome, das  $(\text{thf})\text{MgBr}_3^-$ -Anion und einige der Ellipsoide des  $\text{cAAC}^{\text{Cy}}$ -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Experimentell bestimmtes CW-X-Band (9.85 GHz) ESR-Spektrum von **3a** (Mitte;  $g=2.0020$ ) und **3b** (rechts;  $g=2.0023$ ) bei Raumtemperatur. B) Molekülstruktur des Biradikals **4a** im Festkörper (links). Nur ein unabhängiges Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeigt. Wasserstoffatome und einige der Ellipsoide des  $\text{cAAC}^{\text{Me}}$ -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Experimentell bestimmtes CW-X-Band (9.85 GHz) ESR-Spektrum von **4a** in gefrorener Toluollösung bei 20 K (Mitte). Das Inset zeigt den verbotenen  $\Delta m_S = 2$  Halbfeldübergang. Das mit einem Stern markierte Signal ist auf eine monoradikalische Verunreinigung zurückzuführen. Simulationsparameter des Triplettzustands:  $g_1 = 2.005$ ,  $g_2 = 2.003$ ,  $g_3 = 2.002$ ,  $D = 0.0284 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = 0.0003 \text{ cm}^{-1}$ . Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Doppelintegral-ESR-Intensitäten ( $A$ ) von **4a** in gefrorener Toluollösung (rechts). Die Kreise beziehen sich auf die experimentellen Ergebnisse. Die rote Linie veranschaulicht den Fit zur Bleaney-Bowers-Gleichung. C) Ausgewählte Molekülorbitale von **4a** mit geschlossenschaliger Singulett- (oben), offenschaliger Triplett- (Mitte) und offenschaliger Singulett-Elektronenkonfiguration (unten) sowie relevante adiabatische Energieunterschiede  $\Delta E_0$  (UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP).

dige Zersetzung zu undefinierten Spezies beobachtet, was eine strukturelle Charakterisierung von **2a/2b** im Festkörper bislang verhinderte. Die Ursache für diese Labilität ist jedoch noch ungeklärt.

Ungeachtet dieser Problematik führt die Umsetzung von **2a/2b** mit 0.5 Äq. Bogdanovic-Magnesium,  $[\text{Mg}(\text{thf})_3][\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$ , zu deren selektiven Einelektronen-Reduktion unter Bildung der intensiv gefärbten 9,10-DBA-Radikalkationen **3a** und **3b** (Schema 1). Tiefgrüne Lösungen von **3a/3b** zeigen bei Raumtemperatur keine messbaren NMR-Signale, jedoch breite Singulett bei  $g=2.00$  (**3a**  $g=2.0020$ ; **3b**  $g=2.0023$ ) in den CW-X-Band (9.85 GHz) ESR-Spektren in 1,2-Difluorobenzol (Abbildung 2A). Das Fehlen jeglicher Art von Hyperfeinkopplung deutet eine ausgeprägte Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in **3a/3b** und somit die Gegenwart von symmetrischen, ionischen Strukturen an (vgl. Lewis-Darstellung in Schema 1). Dies geht auch aus der Festkörperstruktur des  $\text{cAAC}^{\text{Cy}}$ -substituierten Radikalkations **3b** hervor, welches als  $\text{MgBr}_3^-$ -Salz kristallisiert werden konnte (Abbildung 2A).<sup>[23]</sup> Demnach besitzt **3b** ein nahezu planares 9,10-DBA-Grundgerüst sowie dreifach-kordinierte Borzentren. Die delokalisierte Natur von **3b** wird durch Betrachtung der endocyclischen  $\text{B-C}_{\text{DBA}}$ -Bindungen des zentralen  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Rings verdeutlicht; die Abstände befinden sich in einem engen Bereich (1.538(5)–1.548(5) Å) und weisen  $\text{B-C}$ -Mehrfachbindungscharakter auf. Im Gegensatz dazu zeigen die exocyclischen  $\text{B-C}_{\text{AAC}}$ -Abstände (1.632(5), 1.638(5) Å) typische dative Wechselwirkungen an.<sup>[21a,22c,24]</sup> Es ist an dieser

Stelle anzumerken, dass das verwandte NHC-stabilisierte Radikalkation von Harman ähnliche strukturelle ( $\text{B-C}_{\text{DBA}}$  1.523–1.536 Å;  $\text{B-C}_{\text{AAC}}$  1.602, 1.605 Å) und spektroskopische ( $g=2.00$ ) Parameter besitzt.<sup>[19]</sup>

Die Zweielektronen-Reduktion der Bis(addukte) **2a/2b** mit 1.1 Äq.  $[\text{Mg}(\text{thf})_3][\text{C}_{14}\text{H}_{10}]$  ist mit der Bildung orangefarbener Lösungen verbunden, aus welchen die Moleküle **4a** und **4b** in Ausbeuten von 65 % bzw. 73 % zugänglich sind (Schema 1). Wie die Monoradikale **3a/3b** sind Lösungen von **4a/4b** NMR-inaktiv, können jedoch ESR-spektroskopisch charakterisiert werden. Temperaturabhängige ESR-Messungen in Toluol belegen hierbei die Gegenwart von zwei ungepaarten Elektronen und die Entstehung offenschaliger 9,10-DBA-Biradikale mit einer Triplett-Elektronenkonfiguration. Diese Befunde unterscheiden sich grundlegend von den Beobachtungen der Harman Gruppe, deren planare,  $\pi$ -konjugierte 9,10-DBA-Spezies eine geschlossenschalige Elektronenkonfiguration aufweisen (vgl. **V**, Abbildung 1).<sup>[19]</sup> Somit haben sich unsere Erwartungen an den Einsatz von  $\text{cAAC}$ s zur Generierung/Stabilisierung biradikalischer Resonanzstrukturen bei kleineren Acensystemen erfüllt. Tatsächlich deutet die Temperaturabhängigkeit der Doppelintegral-ESR-Intensitäten von **4a/4b** auf das Vorliegen von Singulett-Grundzuständen hin (Abbildung 2B). Der Fit der ESR-Daten zur Bleaney-Bowers-Gleichung liefert in diesem Zusammenhang sehr kleine Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergien von  $\Delta E(\text{T-S}) = 0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$  (**4a**) und  $2.43 \text{ kcal mol}^{-1}$  (**4b**), was im Einklang mit einer signifikanten Beset-

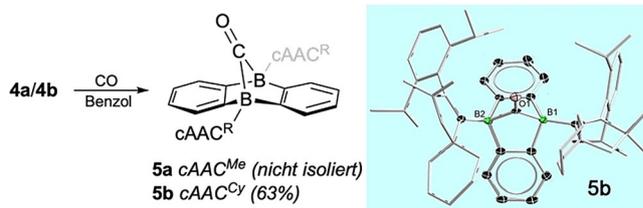
zung der Triplettzustände bei Raumtemperatur ist. Quantenchemische Berechnungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional in der *spin-unrestricted broken-symmetry* Variante (UB3LYP-D3(BJ)/def2-SVP) untermauern die experimentellen Ergebnisse; die Triplettzustände von **4a/4b** besitzen eine geringfügig höhere Energie als die offenschaligen Singulett-Elektronenkonfigurationen. Die adiabatischen ( $\Delta E_0(\text{T-OS})$ ) und vertikalen ( $\Delta E(\text{T-OS})$ ) Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergien von **4a/4b** betragen demnach  $\Delta E_0(\text{T-OS}) = 0.14$  (**4a**),  $0.15$  (**4b**)  $\text{kcal mol}^{-1}$  bzw.  $\Delta E(\text{T-OS}) = 0.11$  (**4a**),  $0.13$  (**4b**)  $\text{kcal mol}^{-1}$  und sind somit deutlich kleiner als die für (Oligo)acene berechneten Energien ( $n = 2-6$ ;  $\Delta E(\text{T-OS}) = 5.7-10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; UB3LYP/6-31G(d)).<sup>[3]</sup> Unsere theoretischen Studien belegen jedoch den für (Oligo)acene vorhergesagten disjunkten Charakter der biradikalischen Singulettkonfiguration auch für **4a/4b** (Abbildung 2C).<sup>[3]</sup>

Die Natur der offenschaligen Zustände haben wir für **4a** zusätzlich mit Hilfe von Multireferenzmethoden (CASSCF/NEVPT2) untersucht.<sup>[25]</sup> RI-NEVPT2/def2-SVP-Rechnungen basierend auf CASSCF-Referenzwellenfunktionen mit den aktiven Räumen (2,2) bzw. (6,6) zeichnen hierbei ein ähnliches Bild; der offenschalige Singulettzustand ist gegenüber dem Triplett um  $0.05$  bzw.  $0.07 \text{ kcal mol}^{-1}$  energetisch leicht begünstigt. An dieser Stelle möchten wir auch darauf hinweisen, dass die ESR-spektroskopische Analyse von **4b** stark durch dessen Labilität in Lösung beeinträchtigt wird, wobei die ESR-Spektren von **4b** stets vom Signal eines monoradikalischen Zersetzungsprodukts überlagert sind. Nach vollständiger Zersetzung von **4b** wird ein ESR-Spektrum erhalten, welches stark auf die Bildung eines  $\text{cAAC}^{\text{Cy}}$ -stabilisierten Borylradikals ( $g_{\text{iso}} = 2.0024$ ,  $a(\text{B}) = 2.9 \text{ MHz}$ ;  $a(\text{N}) = 16 \text{ MHz}$ ) hinweist (Abbildung S11).<sup>[23]</sup> Weiterführende DFT-Studien haben ferner gezeigt, dass die hypothetischen geschlossenschaligen Singulett-Elektronenkonfigurationen von **4a/4b** energetisch deutlich höher angesiedelt sind als deren offenschalige Singulettbiradikal-Grundzustände ( $\Delta E_0(\text{OS-CS}) = -12.59$  (**4a**),  $-12.26$  (**4b**)  $\text{kcal mol}^{-1}$ ;  $\Delta E(\text{OS-CS}) = -17.21$  (**4a**),  $-16.79$  (**4b**)  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). Die genaue Analyse der HOMO-LUMO-Abstände von **4a** und **4b** belegt zudem die hohe Effizienz unserer Strategie, wonach die Bor-Implementierung eine verlässliche Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von höheren Acenen bereits bei deutlich kürzerer Kettenlänge erlaubt. So sind die berechneten HOMO-LUMO-Abstände von **4a** und **4b** mit geschlossenschaliger Elektronenkonfiguration ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.30$  (**4a**),  $1.32$  (**4b**) eV; B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP) sehr viel kleiner als der des Kohlenstoffanalogons Anthracen ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 3.35 \text{ eV}$ )<sup>[4a,26]</sup> und sogar immer noch kleiner als in (Oligo)acenen bis hin zu Nonacene ( $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.43 \text{ eV}$ ).<sup>[16]</sup>

Wie bei den Diborenen  $(\text{L})(\text{ER})\text{B}=\text{B}(\text{ER})(\text{L})$ <sup>[22j,k]</sup> ist der Übergang von einer geschlossenen Elektronenkonfiguration in **V** ( $\text{L} = \text{NHC}$ ) zu einem offenschaligen Grundzustand in **4a/4b** ( $\text{L} = \text{cAAC}^{\text{R}}$ ) bei Austausch der stabilisierenden Lewis-Base von NHC zu  $\text{cAAC}^{\text{R}}$  mit weitreichenden strukturellen Veränderungen verbunden, wie aus den Festkörperstrukturen der Biradikale **4a/4b** hervorgeht (Abbildungen 2B und S18).<sup>[23]</sup> Im Gegensatz zu den planaren Geometrien der NHC-stabilisierten 9,10-DBA-Derivate **V** ist das Diboraan-

thracengrundgerüst von **4a** und **4b** mit spitzen Winkeln zwischen den Ebenen der beiden anellierten Benzolringe (**4a**  $68.4^\circ$ ,  $69.2^\circ$ ; **4b**  $73.0^\circ$ ) stark abgewinkelt. Folglich weist der zentrale  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Ring eine *butterfly*-artige Struktur auf, wobei die trigonal-planaren Borzentren (**4a**  $\Sigma\text{B}_{1,4}$  je  $359.4^\circ$ ; **4b**  $\Sigma\text{B} = 359.3$ ,  $359.7^\circ$ ) mit Winkeln von  $44.0-45.3^\circ$  deutlich aus der  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Ringebeine herausgedreht sind. Derartige Strukturmodelle sind in der Literatur nicht unbekannt und wurden bereits für verwandte quinoidale Anthracenderivate mit speziellem 9,10-Substitutionsmuster beschrieben.<sup>[27]</sup> Der starke elektronische Einfluss der  $\text{cAAC}^{\text{R}}$ -Liganden zeigt sich auch bei Betrachtung der exocyclischen  $\text{B-C}_{\text{cAAC}}$ -Bindungen von **4a/4b** ( $1.506(7)-1.531(2) \text{ \AA}$ ). Diese sind deutlich kürzer als die dativen Wechselwirkungen in den Radikalkationen **3a/3b** ( $1.632(5)$ ,  $1.638(5) \text{ \AA}$ ), was eine ausgeprägte Delokalisierung der beiden ungepaarten Elektronen in **4a/4b** sowie  $\text{B-C}_{\text{cAAC}}$ -Mehrfachbindungscharakter andeutet. Gleichzeitig erfahren die endocyclischen  $\text{B-C}_{\text{DBA}}$ -Bindungen ( $1.569(8)-1.595(7) \text{ \AA}$ ) durch die Biradikalbildung eine signifikante Verlängerung (vgl. **3a/3b**  $1.538(5)-1.548(5) \text{ \AA}$ ). Als Randbemerkung sollte zudem erwähnt werden, dass die Biradikale **4a/4b** ebenso durch Einelektronen-Reduktion der Radikalkationen **3a/3b** durch  $0.5 \text{ \AA}$ . Bogdanovic-Magnesium zugänglich sind, auch wenn sich diese Strategie nicht als Methode der Wahl etablieren konnte.

Frühere Arbeiten haben bereits eindrucksvoll gezeigt, dass die zentrale  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Einheit neutraler und dianionischer 9,10-DBA-Derivate (*i*) bereitwillig Cycloadditionsreaktionen mit ungesättigten organischen Substraten wie Ethylen eingeht und (*ii*) zur kooperativen Aktivierung kleiner Moleküle wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und Alkinen befähigt ist.<sup>[19,28]</sup> Wir haben nun versucht, diese Ergebnisse auf die Reaktivität der hier vorgestellten Biradikale **4a/4b** zu übertragen (Abbildung 3). Hierzu wurden entgaste Benzollösungen von **4a/4b** mit gasförmigen CO (1 atm) umgesetzt, was in dessen allmählicher Fixierung und letztendlich in der quantitativen Bildung der geschlossenschaligen Bicyclen **5a** und **5b** resultiert, in denen die Borzentren des  $\text{B}_2\text{C}_4$ -Rings nun vierfach-koordiniert (**5a**  $\delta_{11\text{B}} = -0.4 \text{ ppm}$ ; **5b**  $\delta_{11\text{B}} = -2.0 \text{ ppm}$ ) und über eine CO-Einheit verbrückt vorliegen. Die Gegenwart zweier Bor-Brückenatome sowie einer exocyclischen C=O-Gruppe wird weiterhin durch die Molekülstruktur von **5b** im Festkörper bestätigt (Abbildung 3).<sup>[23]</sup> Wie zu erwarten, zeigen die  $\text{B-C}_{\text{DBA}}$ - ( $1.609(3)-1.649(3) \text{ \AA}$ ) und  $\text{B-C}_{\text{cAAC}}$ -Bindungen ( $1.589(3)$ ,  $1.630(3) \text{ \AA}$ ) die typischen Abstände für derartige kovalente<sup>[29]</sup> bzw. dative<sup>[21a,22c,24]</sup> B-C-Wechselwirkungen. Im Ge-



**Abbildung 3.** Umsetzung der Biradikale **4a/4b** mit CO und Bildung der bicyclischen Moleküle **5** (links). Molekülstruktur von **5b** im Festkörper (rechts). Wasserstoffatome und einige der  $\text{cAAC}^{\text{Cy}}$ -Ellipsoide sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

gensatz dazu sind die B-C<sub>CO</sub>-Bindungen zur CO-Brücke deutlich länger (1.695(3), 1.755(3) Å), während der C=O-Abstand mit 1.205(2) Å signifikanten Doppelbindungscharakter andeutet.<sup>[30]</sup> Auch wenn das cAAC<sup>Me</sup>-basierte Biradikal **4a** bereitwillig mit CO zum bicyclischen Produkt **5a** reagiert, so verläuft diese Umsetzung weit weniger selektiv als für **4b**. Aus diesem Grund ist es uns bislang nicht gelungen, **5a** analytisch rein aus der Reaktionsmischung abzutrennen. Eine derartige Fixierung von CO ist in der Borchemie kein unbekanntes Reaktivitätsmuster und ist z.B. für B-B-Mehrfachbindungssysteme wie Diborene und Diborane dokumentiert.<sup>[22],31]</sup> Nichtsdestotrotz belegen die Reaktionen mit CO eindeutig das Vermögen von 9,10-DBA-Systemen, eher ungewöhnlichen Reaktionspfaden zu folgen.

## Zusammenfassung

Wir konnten somit belegen, dass die Implementierung von Boratomen eine äußerst leistungsfähige Methode zur effizienten Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands in Acen-artigen Molekülen ist. Beim Einsatz von cyclischen (Alkyl)(amino)carbenen als stabilisierende Lewis-Basen werden auf diese Weise bereits beim Übergang von 1,4-Diborabenzolen (**III**) zu 9,10-Diboraanthracenen (**IV**) Acensysteme mit offenschaligem Grundzustand generiert, d. h. bereits bei deutlich kürzerer Kettenlänge als bei (Oligo)acenen (theoretisch vorhergesagt für Hexacene bis Decacene). Unsere Untersuchungen haben zudem zweifelsfrei gezeigt, dass die cAAC-stabilisierten 9,10-Diboraanthracene **4a** und **4b** über einen offenschaligen Singulettbiradikal-Grundzustand mit disjunktem Charakter verfügen (ESR, X-Ray, QM). Dieser Ansatz könnte entscheidend dazu beitragen, (i) die experimentellen Probleme bei der Synthese höherer Acene effektiv zu umgehen und (ii) deren Dibor-Analoga letztendlich als alternative und leistungsstarke Materialien in der Organoelektronik zu etablieren. Aus diesem Grund wird der Fokus unserer Forschung zukünftig vor allem auf der Synthese größerer borbasierter Acene wie 9,10-Diborapentacene, auf Studien zur Aufklärung der zugrundeliegenden elektronischen Eigenschaften sowie der effizienten Implementierung derartiger Moleküle in relevante Anwendungen und Prozesse liegen.

## Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GRK2112) für die finanzielle Unterstützung. F.F. dankt dem Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (AvH) für ein Capes-Humboldt-Postdoktorandenstipendium. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Acene · Bindungsaktivierung · Biradikale · Bor · Heterocyclen

- [1] a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons, Bd. 1*, Academic Press, New York, **1964**; b) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891; c) F. Würthner, R. Schmidt, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 793; d) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028; e) J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460; f) Q. Miao, *Polycyclic Arenes and Heteroarenes: Synthesis Properties, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2016**.
- [2] a) M. Yoshida, J.-I. Aihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 227; b) P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643; c) M. Sola, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22; d) M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011; e) H. Chakraborty, A. Shukla, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 164301.
- [3] a) M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416; b) J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Sola, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10629.
- [4] a) K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5517; b) J. Hachmann, J. J. Dorando, M. Avilés, G. K.-L. Chan, *J. Phys. Chem.* **2007**, *127*, 134309; c) D. Jiang, S. Dai, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 332; d) Z. Qu, D. Zhang, C. Liu, Y. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7909.
- [5] a) A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577; b) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208; c) F. Ortmann, K. S. Radke, A. Günther, D. Kasemann, K. Leo, G. Cuniberti, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1933.
- [6] a) H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319; b) D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318; c) A. Naibi Lakshminarayana, A. Ong, C. Chi, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3551.
- [7] a) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821; b) J. Li, Y. Zhao, J. Lu, G. Li, J. Zhang, Y. Zhao, X. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 109.
- [8] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460.
- [9] a) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99; b) C. Goldmann, S. Haas, C. Krellner, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 2080; c) A. R. Murphy, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.
- [10] M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, Md. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574.
- [11] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666; b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [12] a) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**; b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes*, Springer, Berlin, **2001**.
- [13] a) Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **2006**, *444*, 347; b) Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857.
- [14] a) E. B. Guidez, C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21466; b) L. Bursi, A. Calzolari, S. Corni, E. Molinari, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 1049.

- [15] a) R. Einholz, T. Fang, R. Berger, P. Grüniger, A. Früh, T. Chassé, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435; b) A. Jancarik, G. Levett, A. Gourdon, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2366.
- [16] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4219.
- [17] a) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5689; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5797; b) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, I. Krummenacher, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 359; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 366.
- [18] M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441.
- [19] J. W. Taylor, A. McSkimming, C. F. Guzman, W. H. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11032.
- [20] a) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256; b) M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10180.
- [21] a) J. Böhnke, H. Braunschweig, W. C. Ewing, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9082; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9228; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, I. Krummenacher, A. Vargas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4469; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4551; c) M. Arrowsmith, D. Auerhammer, R. Bertermann, H. Braunschweig, G. Bringmann, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, M. Finze, M. Grüne, M. Hailmann, T. Hertle, I. Krummenacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14464; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14680; d) J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848; e) A. Hofmann, M.-A. Légaré, L. Wüst, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9776; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 9878; f) V. Paprocki, P. Hrobárik, K. L. M. Harriman, M. S. Luff, T. Kupfer, M. Kaupp, M. Murugesu, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13109–13115; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 13209–13216.
- [22] a) R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610; b) J. K. Mahoney, D. Martin, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18766; c) P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, I. Krummenacher, A. K. Phukan, K. Radacki, S. Sugawara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7488; d) J. K. Mahoney, D. Martin, F. Thomas, C. E. Moore, A. L. Rheingold, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7519; e) D. Munz, J. Chu, M. Melaimi, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12886; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13078; f) M. M. Hansmann, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15620; g) H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802; h) Y. Su, R. Kinjo, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 346; i) M. M. Hansmann, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2206; j) J. Böhnke, T. Dellermann, M. A. Celik, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, S. Demeshko, W. C. Ewing, K. Hammond, M. Heß, E. Bill, E. Welz, M. Röhr, R. Mitric, B. Engels, F. Meyer, H. Braunschweig, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1197; k) E. Welz, J. Böhnke, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12580; l) M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896; m) A. Deissenberger, E. Welz, R. Drescher, I. Krummenacher, R. D. Dewhurst, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1842; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1857.
- [23] Die Hinterlegungsnummern 2006615 (**3b**), 2006616 (**4a**), 2006614 (**4b**) und 2006613 (**5b**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.
- [24] a) G. D. Frey, J. D. Masuda, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9444; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9634; b) F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375; c) M. Arrowsmith, J. D. Mattock, J. Böhnke, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4669; d) K. K. Manar, V. K. Porwal, R. S. Kamte, M. Adhikari, S. K. Thakur, D. Bawari, A. R. Choudhury, S. Singh, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 17472.
- [25] Unsere DFT-Rechnungen lassen für **4a** (cAAC<sup>Me</sup>) und **4b** (cAAC<sup>Cy</sup>) vergleichbare Trends erkennen, weshalb wir die NEVPT2/CASSCF-Studien auf das kleinere System **4a** beschränken.
- [26] J. B. Birk, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York, **1970**.
- [27] a) Z. Zeng, Y. M. Sung, N. Bao, D. Tan, R. Lee, J. L. Zafra, B. S. Lee, M. Ishida, J. Ding, J. T. López Navarrete, Y. Li, W. Zeng, D. Kim, K. W. Huang, R. D. Webster, J. Casado, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513; b) Z. He, L. Shan, J. Mei, H. Wang, J. W. Y. Lam, H. H.-Y. Sung, I. D. Williams, X. Gu, Q. Miao, B. Z. Tang, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3538; c) X. Yin, J. Z. Low, K. J. Fallon, D. W. Paley, L. M. Campos, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10733.
- [28] a) A. Lorbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5762; b) E. von Grotthuss, S. E. Prey, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16491; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16729.
- [29] a) U. Englert, R. Finger, P. Paetzold, B. Redenz-Stormans, Z. Pawelec, W. Wojnowski, *Organometallics* **1995**, *14*, 1507; b) W. J. Grigsby, P. Power, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 368.
- [30] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [31] a) H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025; b) H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, T. Kramer, C. Schneider, S. Ullrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10271; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10409; c) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, J. O. C. Jimenez-Halla, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14006; d) H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, M. Hess, F. R. Knight, A. Rempel, C. Schneider, S. Ullrich, A. Vargas, J. D. Woollins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5606; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5697; e) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475.

Manuskript erhalten: 9. Juni 2020

Akzeptierte Fassung online: 14. Juli 2020

Endgültige Fassung online: 25. August 2020