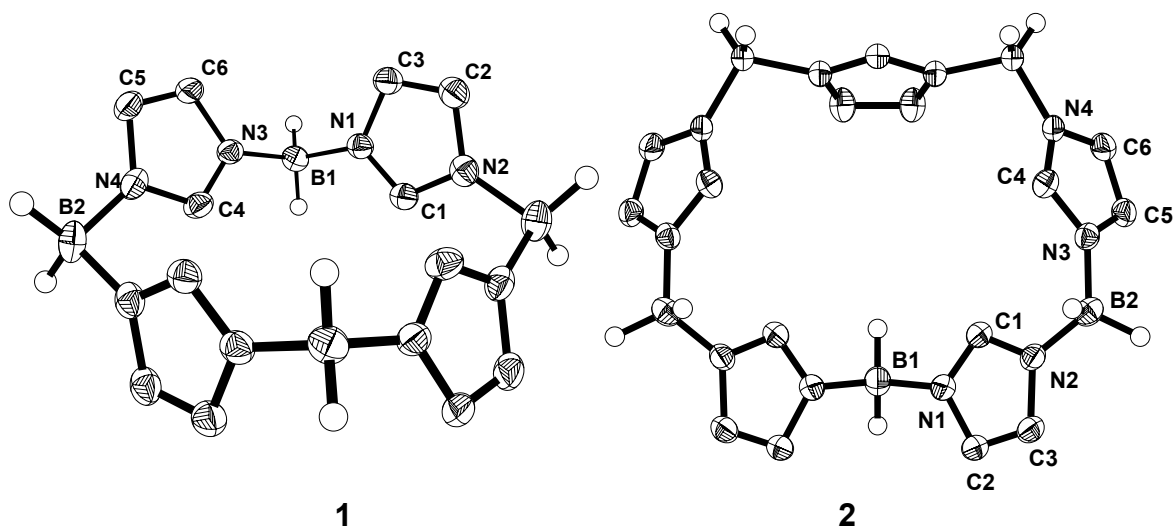
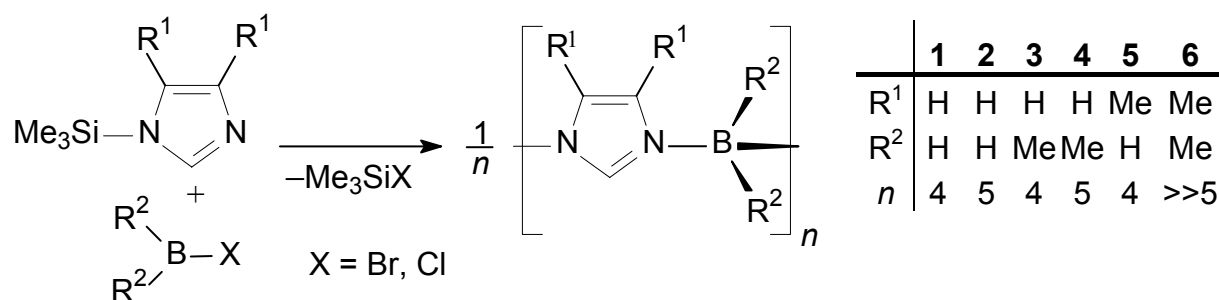


4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit makrocyclischen Imidazolyllboranen, Boran-geschützten Bisimidazolen und borhaltigen Porphyrinen.

Im ersten Themenbereich werden die Darstellung makrocyclischer Imidazolyllborane sowie deren Strukturen beschrieben.

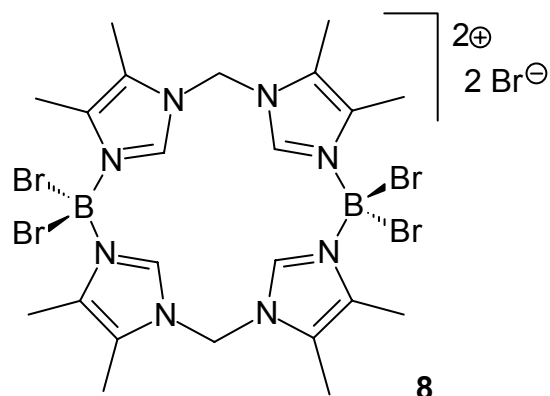
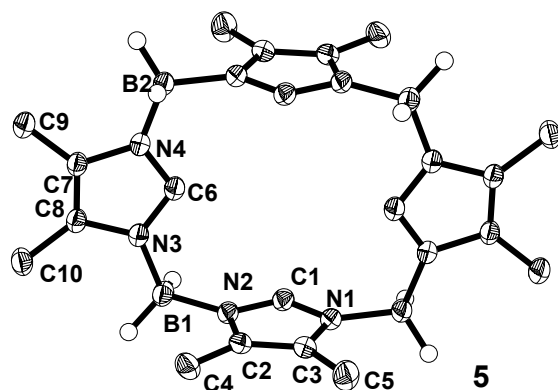
Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen sind tetrameres (**1**) und pentameres Imidazolyllboran (**2**) durch eine [4+4]-Cyclisierung in hohen Ausbeuten zugänglich. Kristallstrukturanalysen bestätigen die Konstitution beider Verbindungen.



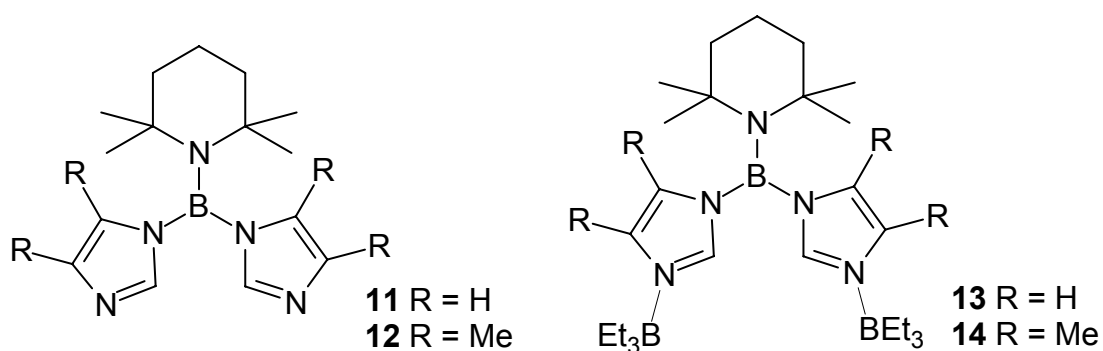
Die Umsetzung mit Dimethylbromboran liefert ebenfalls ein Gemisch von vier- und (in geringer Ausbeute) fünfgliedrigen Ringen (**3**, **4**). Durch eine analoge Reaktion von Chlorboran mit 4,5-Dimethyl-1-trimethylsilylimidazol entsteht die tetramere Verbindung **5**, höhermolekulare Aggregate werden nicht detektiert.

Die bevorzugte Ringgröße ist somit stark von den Substituenten am Boratom und in 4,5-Stellung der Imidazolringe abhängig. Tragen beide Positionen Methylsubstituenten, werden nur polymere Produkte (**6**) erhalten.

Durch eine [2+2]-Cyclisierung gelingt die Darstellung des dikationischen Tetraimidazolyl-Makrocyclus **8**, der durch Methylen- und Dibromboryleinheiten verbrückt ist. Die Imidazolringe sind stark positiv polarisiert.

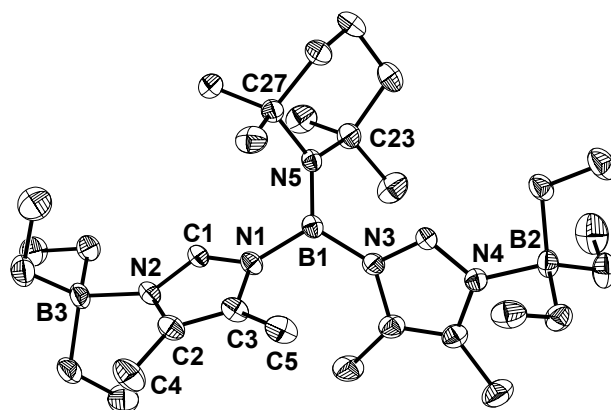


Der zweite Teil beschreibt die Unterdrückung des für makrocyclische Imidazolylborane genutzte Oligomerisationsbestrebens bei der Darstellung von Bisimidazolylboranen durch den Einsatz der sterisch anspruchsvollen Schutzgruppe TMP. Es gelingt die Synthese der ersten monomeren Bisimidazolylborane **11** und **12**, deren Donorfunktionen sich durch Triethylboran-Adduktbildung (**13,14**) blockieren lassen.

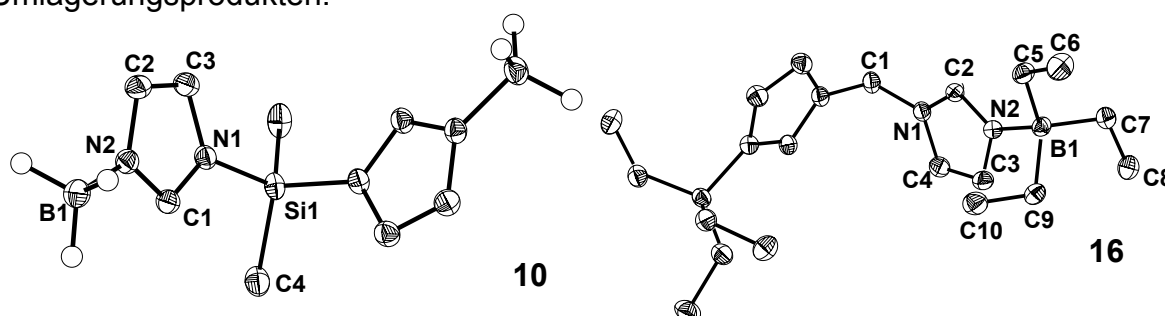


Bei den Verbindungen **12** und **14** ist die Rotation um die B-N-Achsen bei R.T. aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Substituenten eingeschränkt. Für **12** wird eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 64.4$ kJ/mol ermittelt. Die

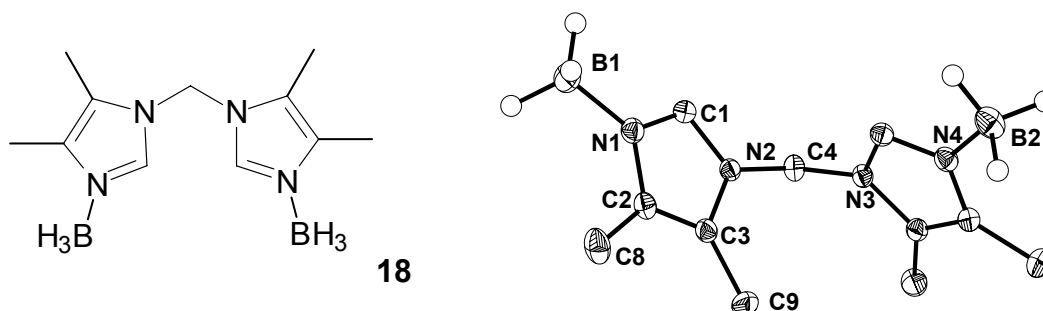
Kristallstrukturanalyse von **14** ergibt, dass trotz eines Diederwinkels von fast 51° eine effektive Überlappung der p_z -Orbitale von B1 und N5 erfolgt, da der Abstand mit 1.41 \AA deutlich kürzer als der einer B-N-Einfachbindung ist.

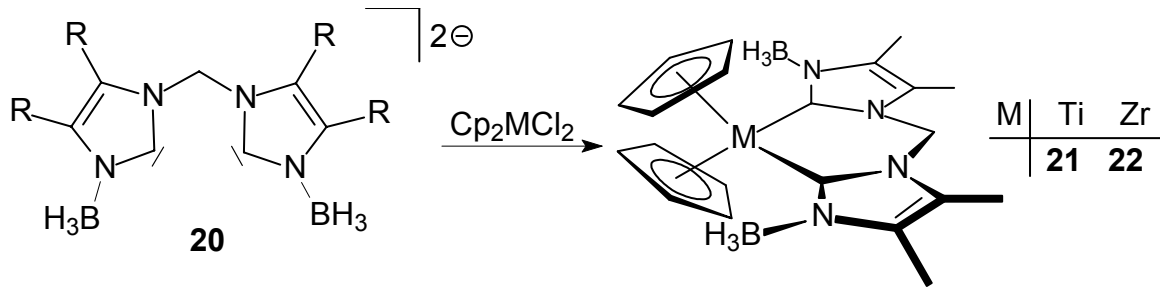
**14**

Analog zu **11-14** gelangen die Darstellung und Strukturaufklärung des Boran-geschützten Bisimidazolyldimethylsilans **10** und des Triethylboran-geschützten Bisimidazolymethans **16**. Versuche der Deprotonierung von **10**, **13**, **14** und **16** in 2,2'-Position zu Aufbau von Dicarbenen führten zu Zersetzungs- und Umlagerungsprodukten.

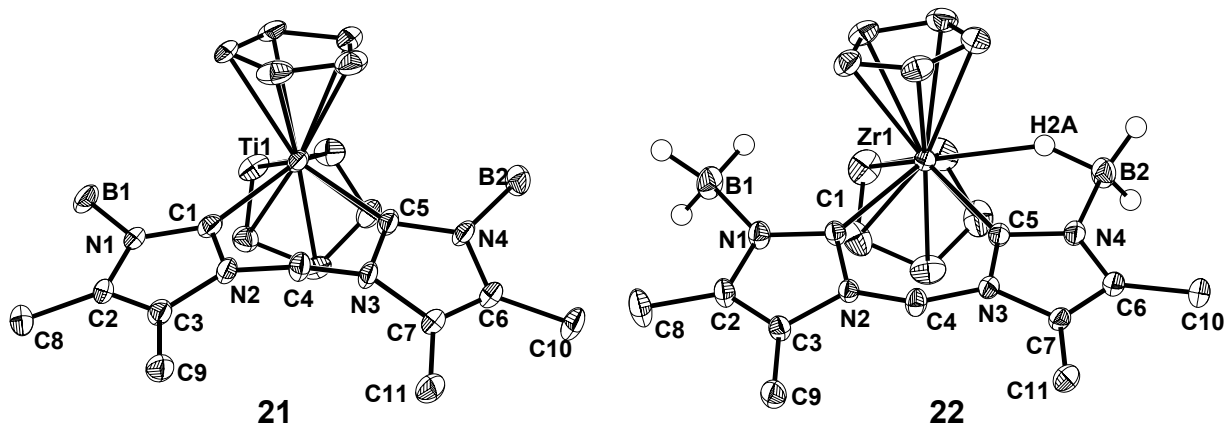


Mit dem strukturell untersuchten Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazolyl)methan (**18**) liegt ein gut zugängliches Edukt zur Darstellung eines ersten dianionischen Dicarbens **20** vor, dessen Struktur noch nicht bekannt ist. Seine Umsetzungen mit Metallocendichloriden ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) liefern die Neutralkomplexe **21** und **22**, die unterschiedliche spektroskopische und strukturelle Eigenschaften aufweisen.

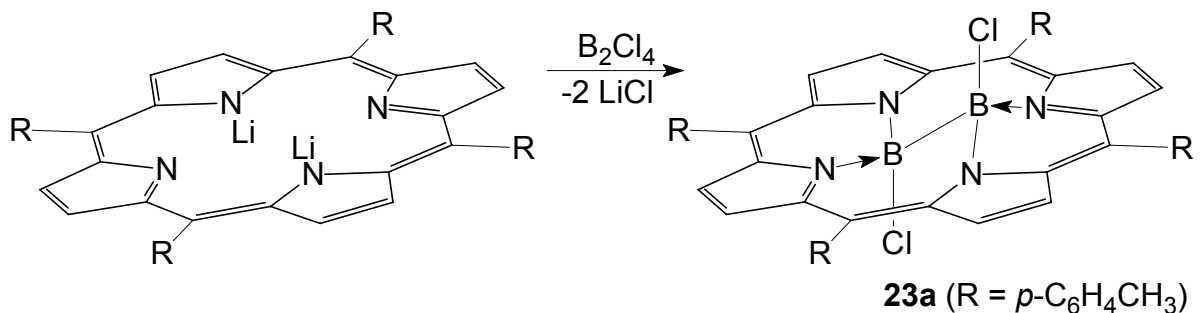




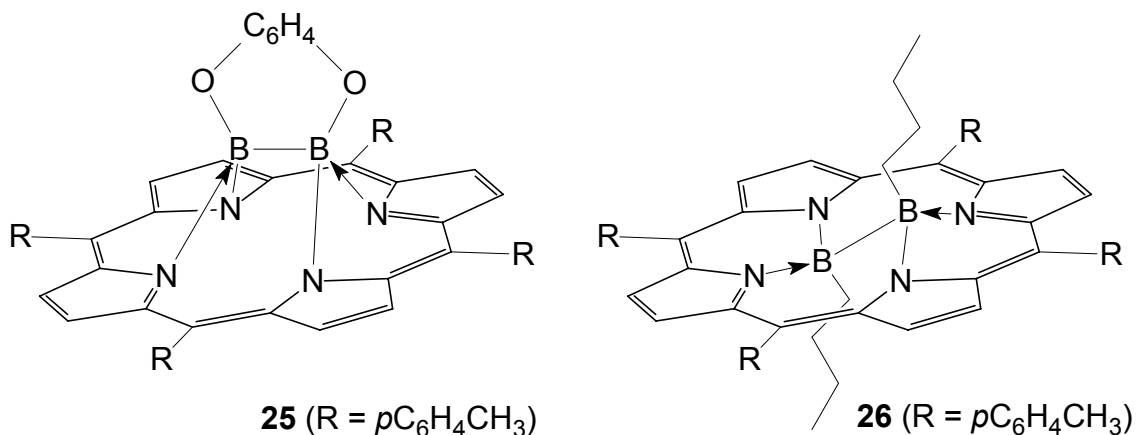
Die Rigidität des Titanacyclohexanringes in **21** führt zu einer Signalaufspaltung der Methylenprotonen in ein axiales und ein äquatoriales Proton sowie zur Inäquivalenz der Cp-Ringe. Der Zirkonkomplex **22** ist stabiler als die Titanverbindung **21**, da durch die Ausbildung einer B-H-Zr 3z-2e-Bindung 18 Valenzelektronen vorliegen.



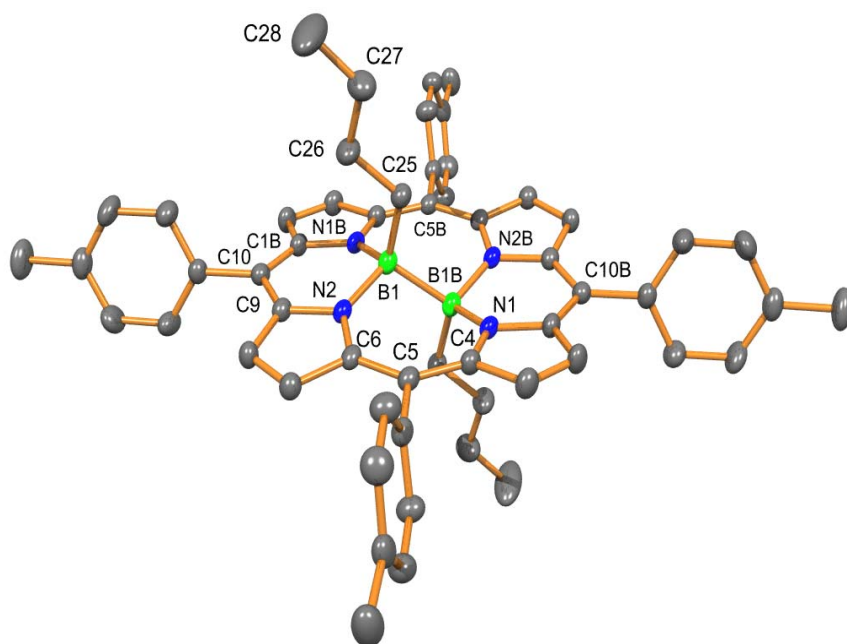
Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Ein- und Aufbau von Diboranyl(4)-Brücken in Porphyrinen. Ausgehend von B_2Cl_4 gelingt auf zwei verschiedenen Wegen die Synthese von $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (**23a**) und dessen spektroskopische Charakterisierung. Es wird erstmals gezeigt, dass unter rechtwinkliger Verzerrung des Porphyringerüsts die Koordination zweier direkt miteinander verbundenen Atome in dem Makrocyclus möglich ist.



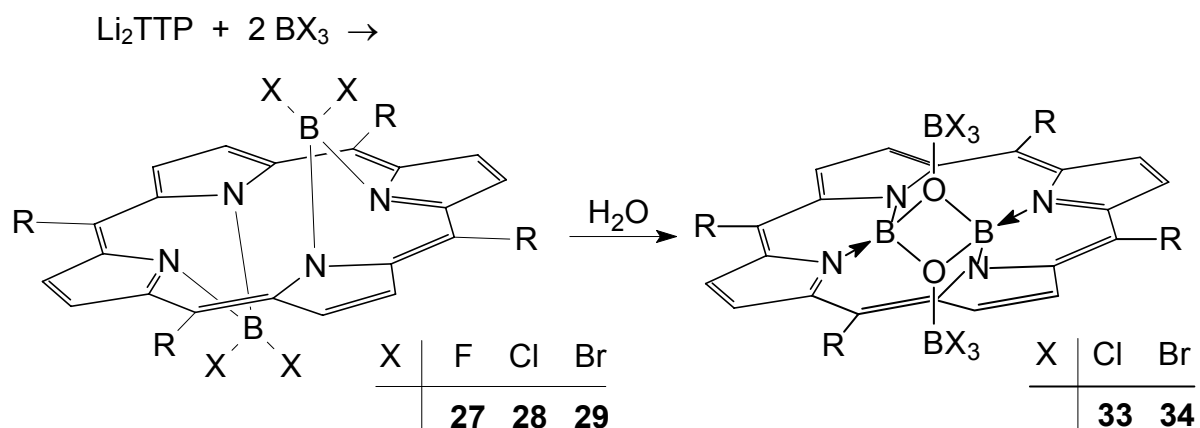
Substitution der Chloratome in **23a** führt zur Synthese von interessanten Folgeprodukten. Neben einem Halogenaustausch zu F_2B_2TTP gelingt die Bildung des Catecholderivates **25** mit synfacialer Anordnung, während in der durch Umsetzung mit $nBuLi$ erhaltenen Dibutylverbindung **26** eine antarafaciale Ausrichtung auftritt.



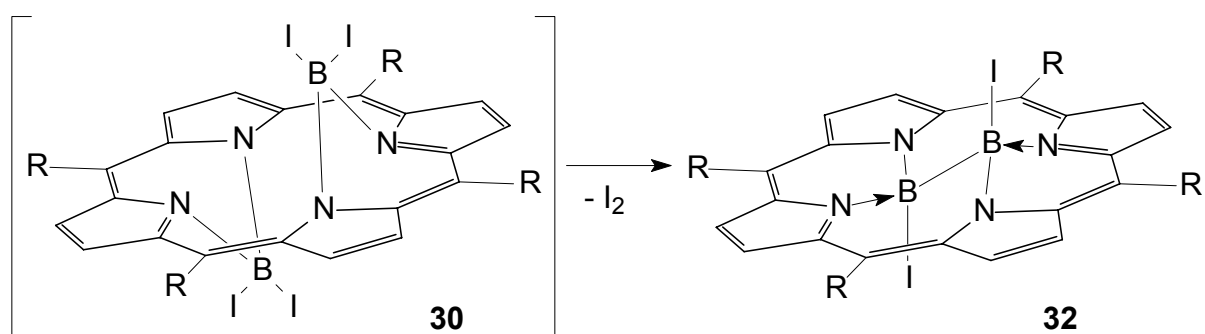
Im 1H -NMR-Spektrum werden die Protonen der n Butylgruppen in **26** in Abhängigkeit ihrer Entfernung vom Porphyrinzentrum verschieden stark vom diamagnetischen Ringstrom beeinflusst, was zu charakteristischen Hochfeldverschiebungen führt, die durch Rechnungen bestätigt werden. Die Strukturanalyse von **26** zeigt, dass das Porphyringerüst durch die Koordination der B_2 -Einheit entlang der B-B-Achse um 0.8 \AA aufgeweitet wird. Der B-B-Abstand beträgt 1.77 \AA .



Durch die Umsetzung von Li_2TTP mit Halogenboranen sind die Diborylporphyrine **27-29** zugänglich.

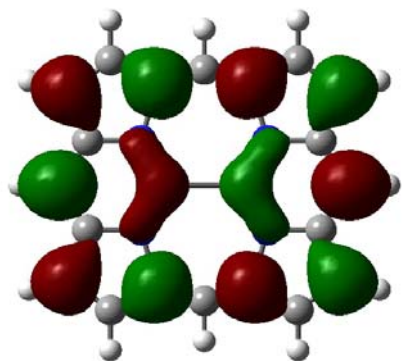


Durch reduktive Eliminierung von Chlorid in **28** mit $\text{NaK}_{2.8}$ gelingt der dritte Zugang zu $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{TTP}$ (**23a**). Überraschenderweise liefert die Umsetzung von **28** mit vier Äquivalenten *n*Butyllithium nicht das erwartete Bis(di-*n*butylboryl)-porphyrin sondern das Di-*n*butyl-diboranyl(4)-porphyrin **26** durch formale Eliminierung zweier Butylradikale. Ebenso kommt es bei der Umsetzung von Li_2TTP mit BBr_3 zur partiellen und mit BI_3 zur vollständigen reduktiven Eliminierung des Halogens. Statt des erwarteten **30** entsteht die Diboranyl(4)-Verbindungen **32**.

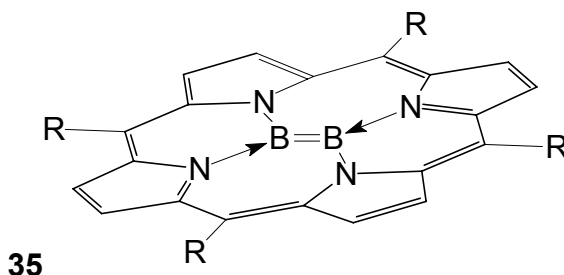


Überschüssige Feuchtigkeit führt zur Zersetzung der Verbindungen **23a** und **25-29**, durch die gezielte Hydrolyse von **28** und **29** mit zwei Äquivalenten Wasser werden die Verbindungen **33** und **34** erhalten, in denen der B_2O_2 -Vierring in das Porphyrin koordiniert und durch zwei BX_3 -Gruppen stabilisiert ist.

Die vollständige Dehalogenierung von **23a** sollte neutrales Diborporphyrin (B_2TTP , **35**) liefern. *Ab initio* Berechnungen zeigen, dass nicht die Diborenyl(4)-Form vorliegt, da die π -Elektronendichte (HOMO) über den Porphyrinring delokalisiert ist, wodurch ein Diboranyl(4)-isophlorin als antiaromatisches 20π -Elektronensystem resultiert.



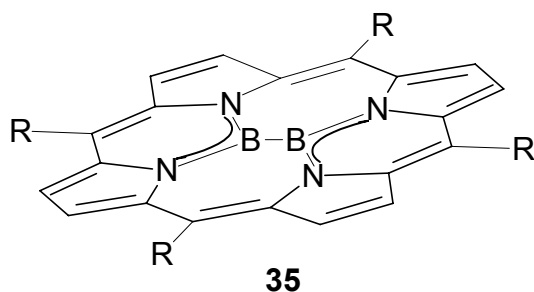
„Diboranyl(4)-isophlorin“(HOMO)



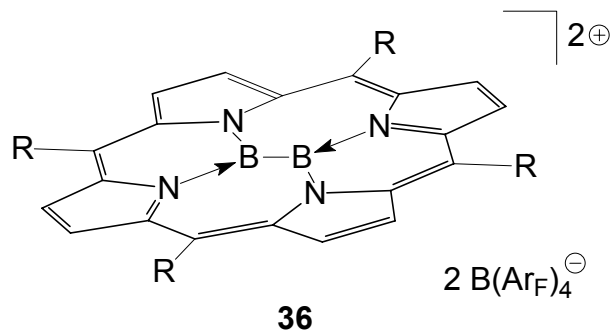
35

Diborenyl(4)-porphyrin

Das Reduktionsprodukt von **23a** mit aktiviertem Magnesium zu **35** bestätigt die Berechnungen. Der antiaromatische Charakter von **35** äußert sich in einem drastischen Hochfeldshift der Signale der Pyrrolprotonen um über 8 ppm. In **35** liegt somit keine B-B- π -Wechselwirkung sondern nur eine B-B σ -Bindung vor.



35



36

Durch Chloridionen-Abstraktion entsteht aus **23a** das Dikation $(B_2TTP)^{2+}$, das formale Oxidationsprodukt von **35**. Die Verbindung **36** wird durch zwei Tetrakis[3,5-(bistrifluormethyl)phenyl]borat-Anionen stabilisiert, das Dikation liegt als aromatisches 18π -Elektronensystem vor. Durch elektrochemische Reduktion lässt sich **36** reversibel in **35** überführen.