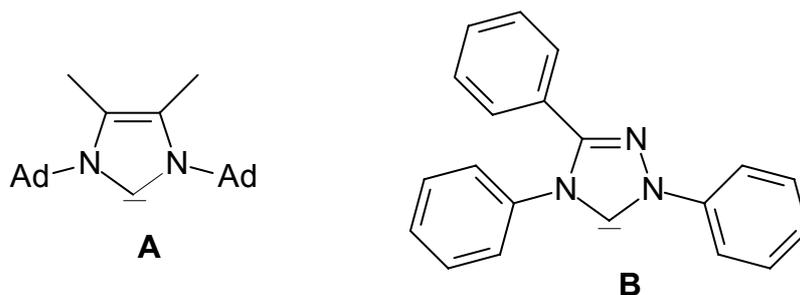


1 Einleitung

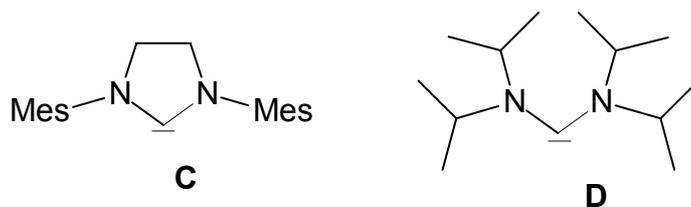
1.1 Heterocyclische Carbene

Seit der Postulierung N-heterocyclischer Carbene durch H.-W. Wanzlick *et al.*^[1] sowie der Synthese und Strukturaufklärung des ersten Imidazol-2-ylidens **A** durch A. J. Arduengo *et al.*^[2] entstand ein stürmisches Interesse unter Chemikern, woraus eine Vielzahl neuer Liganden sowie deren Metallkomplexe resultierten.^[3,4]

Die am weitesten verbreitete Methode der Darstellung ist die Deprotonierung von Imidazoliumsalzen mit NaH/KOtBu^[5], *n*BuLi^[6,7] oder NaH/NH_{3(l)}^[8], jedoch sind auch die Thermolyse im Falle von Triazolderivaten^[9] sowie die Reduktion von Benzimidazol-2-thionen mit Na/K-Legierung^[10] bekannt.



Die nach diesen Methoden erzeugten Carbene weisen im Vergleich mit den bis dahin bekannten Carbenvertretern wie CCl₂ eine sehr hohe Stabilität auf: Sie können isoliert und kristallisiert werden und sind zum Teil luftstabil^[11] Das Triazolderivat (**B**) ist als erstes Carben kommerziell^[12] erhältlich. Sowohl präparative Arbeiten als auch theoretische^[13,14] Studien zeigen, dass die Stabilität zwar durch eine Ringstruktur (aromatische Stabilisierung) und durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erhöht wird, aber hauptsächlich durch an das Carbenzentrum gebundenen Heteroatome bedingt ist. Diese sind in der Lage, π -Elektronendichte in das leere p-Orbital zu übertragen, während sie σ -Elektronendichte aus dem besetzten sp²-Carben-Orbital abziehen. Die Synthese eines Imidazolin-2-ylidens (**C**)^[15] sowie der offenkettigen Verbindung (**D**)^[16] zeigt, dass ein aromatisches System für die Stabilisierung der Carbene nicht zwingend notwendig ist.

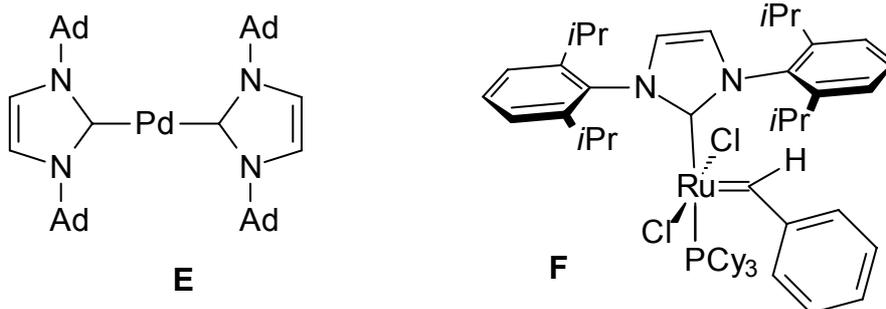


N-heterocyclische Carbene liegen im Singulett-Zustand vor. Für den einfachsten Vertreter, Imidazol-2-yliden, wurde eine Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett-Zustand von 79.4 kcal/mol berechnet.^[17]

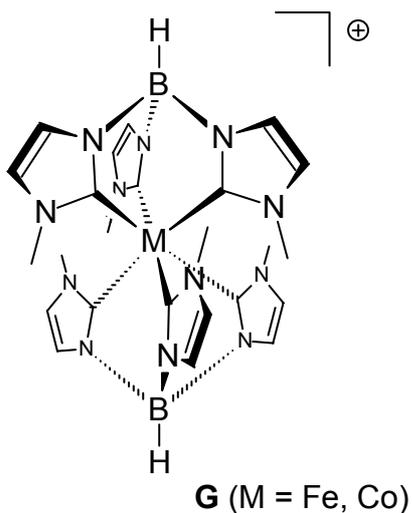
Carbenkomplexe sind mittlerweile von fast allen Metallen bekannt. Die Synthese erfolgt in der Regel durch Umsetzung des freien Carbens mit einer Metall-halogen oder -carbonylverbindung, eine direkte Darstellung ist aber auch durch Umsetzung von Imidazoliumsalzen mit basischen Metallverbindungen wie $M(\text{OAc})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}$) möglich.^[18] F. E. Hahn *et al.*^[19] berichteten von einer aufwendigen Synthese über 2-Aminophenylisocyanid-Komplexe, die eine nachträgliche Funktionalisierung der Stickstoffatome ermöglicht.

Verwendung finden Metallcarbenkomplexe mittlerweile in einer Vielzahl katalytischer Schlüsselschritte in der organischen Synthese. In vielen Bereichen sind sie mit den entsprechenden etablierten Phosphankomplexen vergleichbar oder übertreffen diese sogar.^[20] Wie der Phosphanligand fungiert das Carben als reiner σ -Donorligand und wirkt auf das Metallzentrum sowohl stabilisierend als auch aktivierend.

Der Palladiumkomplex **E** stellt den bislang aktivsten Katalysator für die Umsetzung von Chlorarenen und Phenylboronsäuren zu substituierten Biphenylen in der Suzuki-Kreuzkupplung dar.^[21,22] Weitere Anwendung finden N-heterocyclische Carbenkomplexe in der Heck-Reaktion^[23], bei Arylaminierungen^[24], bei der Hydroformylierung^[25] und in der Olefinmetathese.

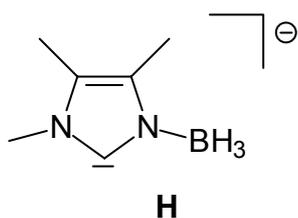


Als Beispiel seien hier die von P. Nolan *et al.*^[26a,b] durchgeführten Untersuchungen zur Aktivität des Katalysators **F** in der Ringschlussmetathese erwähnt. Es wurde gezeigt, dass die Verbindung sowohl eine höhere Aktivität in der Katalyse als auch eine höhere thermische Stabilität aufweist als der von Grubbs *et al.*^[26c] entwickelte Katalysator $\text{RuCl}_2(=\text{C}(\text{H})\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2$, der einen zweiten Phosphinliganden anstelle des Carbenliganden trägt.

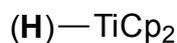


Als gemeinsames Merkmal besitzen die beschriebenen Carbenliganden Alkyl- oder Arylgruppen an den Stickstoffatomen. Nur wenige Arbeitsgruppen beschäftigten sich bislang mit der Synthese andersartig substituierter Imidazol-2-ylidene. Durch Deprotonierung von Tris(3-methylimidazolyl)borat und Umsetzung mit Metallhalogeniden gelangen W. P. Fehlhammer *et al.*^[7,27] die Darstellung von Hexacarbonylkomplexen **G** (M = Fe, Co).

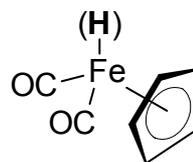
Mit dem Boran-substituierten anionischen Imidazol-2-ylidengliedern **H** konnte A. Wacker^[6] Mangan-, Titan- und Eisen-Komplexe (**I-M**) herstellen, sowie homoleptische Carbenkomplexe von Vanadium (**N**) und Scandium (**O**) aufbauen.^[28]



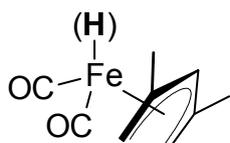
I



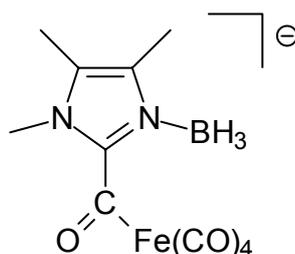
J



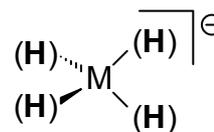
K



L



M

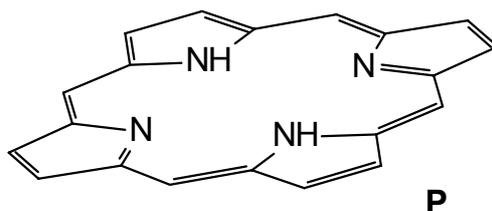


N (M = V)

O (M = Sc)

1.2 Porphyrine

Aus Sicht der Evolutionstheorie betrachtet, handelt es sich bei Porphyrinen und Porphyrinoiden um außergewöhnliche Moleküle. Anaerobe Bakterien sind in der Lage, Cobalamin (Vitamin B₁₂) zu synthetisieren, in dessen Zentrum Cobalt(I) an ein Corrin koordiniert ist.^[29] In Grünpflanzen, entwicklungsgeschichtlich viel jüngere Organismen, besitzen Porphyrine als photoaktives Zentrum im Chlorophyll eine zentrale Rolle in der Photosynthese, während sie im Tierreich neben ihrer Funktion in Enzymen als Sauerstofftransport- und Speichermedium im Häm essentiell sind.^[29] Trotz seiner vielfältigen Anwendungen in verschiedenen Organismen wurde der Porphyrin-Grundkörper im Laufe von Jahrtausenden nicht modifiziert: Ein aus vier methinverbrückten Pyrroleinheiten bestehender Makrocyclus (**P**), der aufgrund seiner Elektronenzahl und planaren Struktur Aromatizität aufweist.



Die Natur liefert uns dabei Beispiele, in denen das Porphyrin als vierzähliger Ligand fungiert, in dessen Zentrum ein Metallatom koordiniert ist, beispielsweise Magnesium im Chlorophyll und Eisen im Hämoglobin.^[29] Mittlerweile gelang es, eine große Anzahl ähnlich strukturierter Komplexe darzustellen, die in vielen Fällen eine hohe Symmetrie gemeinsam haben. Sind keine axialen Liganden vorhanden oder sind beide axialen Koordinationsstellen mit identischen weiteren Liganden (mit mindestens vierzähliger Rotationssymmetrie) besetzt, besitzen diese Komplexe D_{4h} -Symmetrie. Diese Betrachtung gilt für Zentralatome, deren Radius nicht wesentlich von der Dimension der Öffnung im Zentrum des Porphyrins abweicht. Der ideale M-N-Bindungsabstand beträgt 2.035Å.^[30]

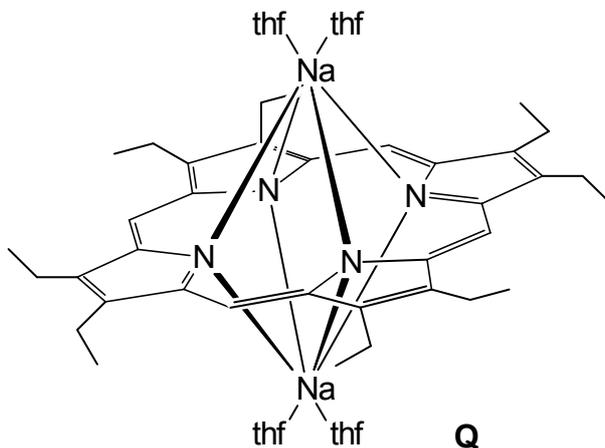
Bei dem Versuch, besonders große oder kleine Atome in ein Porphyrin zu koordinieren, kann eine Erniedrigung der Symmetrie beobachtet werden. Unter Verlust der Planarität des Komplexes umgeht das System sehr lange oder kurze Bindungsabstände, wie es im $[Ti(TPP)(OSO_2CF_3)(thf)]$ (TPP = Dianion des

5,10,15,20-Tetra-*para*-phenylporphyrin) der Fall ist.^[31] Der große Thallium-Ionenradius führt zu einer kuppelartigen Verzerrung (doming), wobei sich das Thallium(III)-Ion 0.29 Å oberhalb der N₄-Ebene befindet und dadurch lange N-Tl-Abstände von 2.15 Å ermöglicht werden. Die Symmetrie des Grundkörpers reduziert sich dadurch auf C_{4v}.

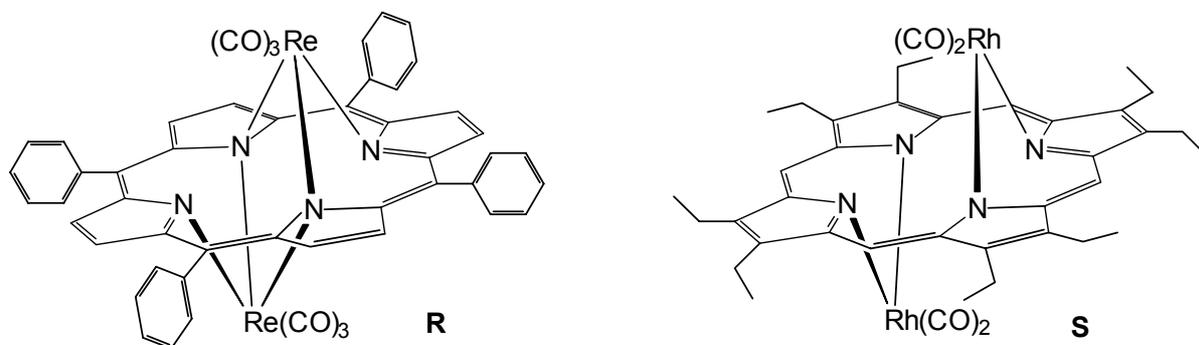
Die Verbindung Ni(OEP) (OEP = Dianion des 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrins) stellt ein Beispiel eines Porphyrinkomplexes mit zu kleinem Metallatom dar.^[32] Die energetisch bevorzugte Konformation ist dabei eine Sattelform des Porphyrinrings (ruffling), in der jeweils zwei Kohlenstoffatome in *meso*-Position oberhalb und unterhalb der N₄-Ebene liegen. Ein solches Verhalten wird ebenfalls bei der Koordination des sehr kleinen P(V)-Ions beobachtet.^[33]

Verzerrungen des Porphyringerüsts können nicht nur durch ein koordiniertes Teilchen im Zentrum des Makrocyclus, sondern auch durch Substituenten in der Peripherie hervorgerufen werden. So tritt bei dem zehnfach substituierten 2,8,12,18-Tetramethyl-3,7,13,17-tetraethyl-10,20-diphenylporphyrin^[34] eine rechtwinklige Verzerrung auf, wobei eine Seite des durch die Stickstoffatome aufgespannten Rechtecks um 0.4 Å länger ist als die dazu orthogonale Seite. Basierend auf Kraftfeldberechnungen lieferten R. D. Hancock H. M. Marques *et al.*^[30] einen theoretischen Überblick über die Zusammenhänge von Art und Größe des koordinierten Metallions und Verzerrungen im Porphyringerüst.

Neben den klassischen Porphyrinkomplexen, in denen ein Metallion von einem Liganden koordiniert wird, konnte inzwischen eine Vielzahl von Komplexen synthetisiert werden, deren Stöchiometrie nicht dem 1:1-Verhältnis entspricht. Unter den M₂[Porphyrin]-Verbindungen treten Unterschiede in der Zähigkeit des Liganden auf: Bei der Deprotonierung des freien Porphyrins mit NaN(SiMe₃)₂ werden beide Natriumionen von jeweils vier Stickstoffatomen koordiniert (**Q**).^[35]



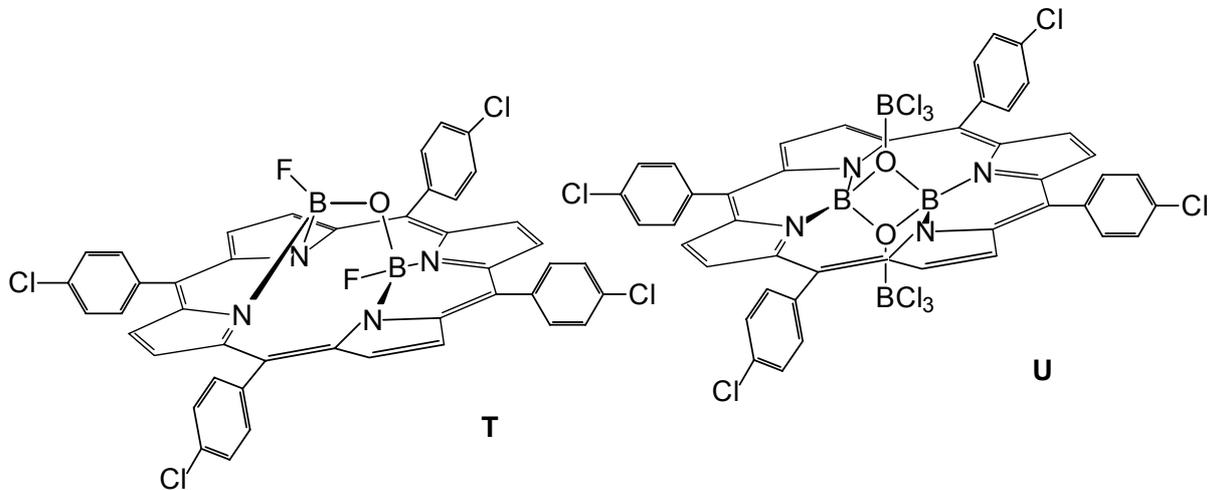
In den Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3]_2\text{OEP}^{[36]}$ (**R**) und $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2\text{TPP}^{[37]}$ (**S**) hingegen fungiert das Porphyrin als drei- beziehungsweise zweizähliger Ligand. Als einzähliger Donor lässt sich freies Porphyrin selbst (**P**) oder dessen zweifach protonierte Form $[\text{H}_2(\text{P})]^{2+}$ betrachten.



Lange Zeit war das Hauptinteresse auf die Synthese von Übergangsmetallporphyrinen gerichtet. Mit Ausnahme von Zinnporphyrinen ist die Koordinationschemie der Hauptgruppenelemente erst in jüngerer Vergangenheit ins Blickfeld der Chemiker gelangt. Seitdem wurde über eine Vielzahl von Porphyrinkomplexen der Elemente der dritten Hauptgruppe berichtet. Im Allgemeinen besitzen die Verbindungen der Elemente Aluminium bis Thallium dieselben Strukturmerkmale: Die Methylelement- und Halogenelement-Fragmente bilden mit Porphyrinen quadratisch-pyramidale Komplexe, in denen das Metall in seiner Oxidationsstufe +3 in Abhängigkeit von seinem Ionenradius verschieden weit oberhalb der N_4 -Ebene koordiniert wird. ^[38-42]

Als Element mit dem kleinsten Ionenradius innerhalb der dritten Hauptgruppe sind vom Bor anders strukturierte Porphyrinkomplexe zu erwarten. Erstmals wurde über borhaltige Porphyrine 1977 von C. J. Carrano und M. Tsutsui^[43] berichtet, wobei eine Verbindung $[(\text{HO})_2\text{B}]_2\text{TPP}$ beschrieben wird, deren Struktur jedoch nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte. Die erste Röntgenstrukturanalyse gelang P. J. Brothers *et al.*^[44] 1994. Durch Umsetzung von H_2TpCIPP (TpCIPP = Dianion des 5,10,15,20-Tetra-*para*-chlorphenylporphyrins) mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in feuchtem Chlorbenzol wurde die Verbindung **T** erhalten, in der die Boratome einer (F-B-O-B-F)-Einheit von jeweils zwei benachbarten Stickstoffatomen koordiniert werden. Ein weiterer Strukturtyp wurde 1998 ebenfalls von P. J. Brothers *et al.*^[45] publiziert. Durch eine analoge Reaktionsführung mit $\text{BCl}_3 \cdot \text{NMe}$ anstelle des Bortrifluorids gelang die Synthese und Strukturaufklärung der Verbindung $(\text{Cl}_3\text{B} \leftarrow \text{O}-\text{B})_2\text{TpCIPP}$ (**U**). Der Komplex enthält

einen B_2O_2 -Ring, dessen Boratome coplanar von jeweils zwei benachbarten Stickstoffatomen koordiniert werden. Der Ring steht senkrecht zur N_4 -Ebene, jedes Sauerstoffatom koordiniert ein BCl_3 -Molekül.



Sowohl bei **T** als auch bei **U** wird eine rechtwinklige Aufweitung der Koordinationskavität beobachtet. Die Abstandsdifferenz jeweils zweier orthogonal zueinander stehenden Stickstoffatome beträgt bei **U** ungewöhnliche 1.1 Å.

Borhaltige Verbindungen finden ein zunehmendes Interesse für die BNCT ($^{10}\text{Boron Neutron Capture Therapy}$). Dabei wird ein am Tumorgewebe lokalisierter Wirkstoff mit thermischen Neutronen bestrahlt. Der hohe Neutroneneinfangquerschnitt der Boratome führt zu deren Spaltung in die cytotoxischen Ionen $^4\text{He}^{2+}$ und $^7\text{Li}^{3+}$. Diese Ionen haben im Körpergewebe eine maximale freie Weglänge von etwa einem Zelldurchmesser und bewirken somit eine räumlich eng eingegrenzte Zerstörung des Tumorgewebes.^[46,47] Derzeit befinden sich zwei Substanzen in der klinischen Testphase (boroniertes Phenylalanin, BPA und ein Carborancluster, BSH), deren Tumorselektivität jedoch begrenzt ist.^[46] Da für Porphyrine im Allgemeinen eine Anreicherung in Tumorgewebe festgestellt werden konnte,^[48, 49] handelt es sich bei borhaltigen Porphyrinen um vielversprechende Wirkstoffe für die Anwendung in der BNCT.