

**Synthesen, Strukturen und Reaktivität von
Imidazolyl- und Imidazol-boranen
sowie von Diboryl- und Diboranyl(4)-porphyrinen**

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER ANDRE WEIß
AUS BUCHEN
2002

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM-CHEMIKER ANDRE WEIß
AUS BUCHEN
2002

**Synthesen, Strukturen und Reaktivität von
Imidazolyl- und Imidazol-boranen
sowie von Diboryl- und Diboranyl(4)-porphyrinen**

Gutachter: Prof. Dr. Walter Siebert
Prof. Dr. Peter Comba

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2002

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Walter Siebert, danke ich sehr herzlich für die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Themas, sowie für seine stete Unterstützung, seine Diskussionsbereitschaft und das entgegengebrachte Vertrauen.

Mein besonderer Dank gilt ihm für die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes in Auckland (NZ) sowie Professor Dr. Penelope Brothers für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis.

„Die eitle Einbildung, man verstehe alles, kann ja nur daher kommen, dass man nie etwas verstanden hat. Denn wer nur ein einziges Mal das Verständnis einer Sache erlebt hat, wer wirklich geschmeckt hat, wie man zum Wissen gelangt, der weiß auch, dass er von der Unendlichkeit der übrigen Wahrheiten nichts weiß.“

Galileo Galilei

Für meine Eltern

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

„Makrozyklische Imidazolylborane“, A. Weiß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 547

„Koordinierte B₂-Brücken in Porphyrinen – unerwartete Bildung eines Diboran(4)- aus einem Diborylporphyrin“, A. Weiß, H. Pritzkow, P.J. Brothers, W. Siebert, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4182

„Synthesis, Structures and Reactivity of N-Borane-Protected 1,1'-Bisimidazoles with Different Bridging Functions“, A. Weiß, H. Pritzkow, W. Siebert
Eur. J. Inorg. Chem **2002**, 1607

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Heterocyclische Carbene	1
1.2	Porphyrine	4
2	Aufgabenstellung	8
3	Beschreibung der Ergebnisse	9
3.1	Makrocyclische Donor-Akzeptor-Imidazolyborane	9
3.1.1	Aufbau und Kristallstrukturanalysen von tetramerem (1) und pentamerem 1-Imidazolyboran (2)	10
3.1.2	Tetrameres 4,5-Dimethyl-1-imidazolyboran (5) und Kristallstrukturanalyse ..	14
3.1.3	Polymeres 4,5-Dimethyl-1-imidazoly-dimethylboran (6)	17
3.1.4	Verbrückung von Bis(4,5-dimethyl-1-imidazoly)methan (7) mit BBr ₃ zur cyclischen Diboroniumverbindung 8	18
3.2	N-Boran-geschützte Bisimidazole	21
3.2.1	Darstellung und Kristallstrukturanalyse von Bis(3-boran-1-imidazoly)-dimethylsilan (10)	21
3.2.2	Synthese des monomeren Bis(1-imidazoly)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidylborans (11) und des Bis(4,5-dimethyl-1-imidazoly)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidylborans (12)	25
3.2.3	Bildung von Bis(3-triethylboran-1-imidazoly)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidylboran (13) und Bis(3-triethylboran-4,5-dimethyl-1-imidazoly)-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidylboran (14)	29
3.2.4	Reaktivität der C2-Position von 13 und 14	34
3.2.5	Bis(3-triethylboran-1-imidazoly)methan (16) und Kristallstrukturanalyse	36
3.2.6	Bis(3-boran-1-imidazoly)methan (17) und Bis(3-boran-4,5-dimethyl-1-imidazoly)methan (18), Kristallstrukturanalyse von 18	40

3.2.7	Deprotonierung von 18 zum Dicarben 20 und Komplexbildung mit Titanocen- und Zirkonocendichlorid zu 21 und 22	48
3.2.8	Kristallstrukturanalysen und Diskussion der Bindungsverhältnisse von 21 und 22	52
3.3	Diboryl- und Diboranyl(4)-porphyrine	57
3.3.1	Umsetzung von 5,10,15,20-Tetra- <i>para</i> -tolyl-porphyrin (H ₂ TTP), Li ₂ TTP und 5,10,15,20-Tetra- <i>para</i> -chlorphenyl-porphyrin (H ₂ TpCIPP) mit Dibortetrachlorid zu Cl ₂ B ₂ TTP (23a) und Cl ₂ B ₂ TpCIPP (23b)	58
3.3.2	Reaktivität von Cl ₂ B ₂ TTP (23a), Halogenaustausch zu F ₂ B ₂ TTP (24) und Darstellung der Catecholverbindung C ₆ H ₄ O ₂ B ₂ TTP (25)	62
3.3.3	Synthese und Kristallstrukturanalyse von <i>n</i> Bu ₂ B ₂ TTP (26).....	68
3.3.4	Umsetzung von H ₂ TTP und Li ₂ TTP mit Trihalogenboranen.....	73
3.3.5	Alternative Synthese von 23a durch Dechlorierung von (Cl ₂ B) ₂ TTP (28).....	77
3.3.6	Spontane Bildung einer Diboranyl(4)-Brücke bei der Umsetzung von (Cl ₂ B) ₂ TTP (28) mit <i>n</i> Butyllithium.....	79
3.3.7	Partielle Hydrolyse von (Cl ₂ B) ₂ TTP (28) und (Br ₂ B) ₂ TTP (29)	80
3.3.8	Diborenyl(4)-porphyrin oder Diboranyl(4)-isophlorin: Theoretische Betrachtungen zu B ₂ (Porphyrin) und zum Dikation [B ₂ (Porphyrin)] ²⁺	82
3.3.9	Reduktive Dehalogenierung von Cl ₂ B ₂ TTP (23a) zu B ₂ TTP (35).....	86
3.3.10	Enthalogenierung von 23a mit NaB(Ar _F) ₄ zum dikationischen Diboranyl(4)-Porphyrin B ₂ TTP ²⁺ (36).....	88
4	Zusammenfassung	92
5	Experimentalteil	99
5.1	Allgemeines	99
5.2	Ausgangsverbindungen	101
5.3	Beschreibung der Versuche	102

6	Verwendete Abkürzungen	133
7	Literaturverzeichnis	135
8	Spektrenanhang	142
9	Kristallstrukturdaten.....	155