



Treffpunkt Bor**

Holger Braunschweig* und Daniela Rais

Seit 1971 treffen sich auf den IME-BORON-Konferenzen alle drei Jahre Borchemiker aus der ganzen Welt. Das zwölfte Treffen dieser Art wurde im September 2005 von Y. Yamamoto in Sendai, Japan, organisiert. Das wissenschaftliche Programm umfasste 22 Vorträge und 75 Kurzreferate, und 300 Wissenschaftler aus mehr als 20 Ländern nahmen teil, ein Beleg für die große Bedeutung der IMEBORON-Tagungen zur Förderung der internationalen Zusammenarbeit in der Borchemie. Die Konferenz 2005, die noch unter dem Eindruck des Todes des 92-jährigen Nobelpreisträgers H. C. Brown im Jahr zuvor stand, bot Beiträge aus allen modernen Forschungsbereichen der Borchemie, insbesondere zu Anwendungen von Borverbindungen in der Katalyse, der organischen Synthese, der pharmazeutischen Chemie, den Materialwissenschaften und der Clusterchemie.

Die herausragenden Beiträge zum Gebiet der Katalyse kamen von N. Miyaura (Universität Hokkaido), T. B. Marder (University of Durham) und M. R. Smith III (Michigan State University). Nach einem kurzen Abriss über die Entwicklung der Übergangsmetall-katalysierten Borierung von Kohlenwasserstoffen, in der N. Miyaura [(Ir-

(cod)(OMe)₂] (cod = 1,5-Cyclooctadien) als optimale Katalysatorvorstufe für die Borierung von Aromaten herausstellte (Schema 1), beschrieb er hochselektive Synthesen von Aryl-, Heteroaryl- und Alkenylboronaten, in denen eine Ir-katalysierte Funktionalisierung der C-H-Bindung mit Pinakolboran und Bis(pinakolato)diboran(4) stattfindet.

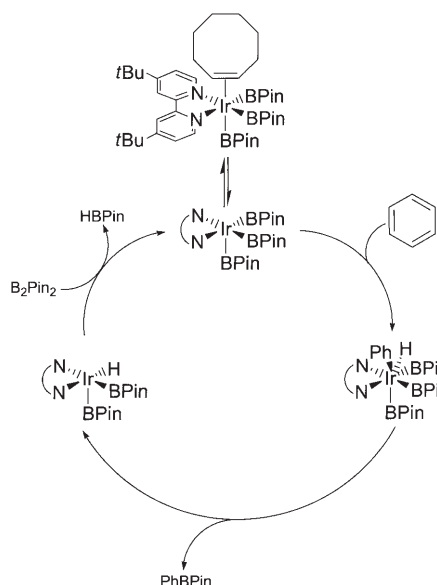
Um die bevorzugte Borierung an Positionen ohne benachbarte Substituenten oder Ringverknüpfungen ging es im Vortrag von T. B. Marder. Marders Arbeitsgruppe beschäftigte sich mit selektiven Funktionalisierungen von polycyclischen Kohlenwasserstoffen wie Perylenen an Positionen, in die Substituenten durch alternative elektrophile Substitutionen nur schwer einzuführen sind. Aktuelle Ergebnisse von Arbeiten über die Borierung von Pyridinen und 2,2'-Bipyridinen wurden ebenfalls präsentiert, darunter seltene Beispiele von Funktionalisierungen in *ortho*-Stellung zum Pyridin-N-Atom oder zu einem Substituenten am Pyridinring.

M. R. Smith III berichtete über die bemerkenswerte Chemo Selektivität der Ir-katalysierten Borierung von C-H-Bindungen in Arenen in Gegenwart anderer reaktiver C-X-Bindungen (X = Cl, Br, I etc.).^[1] Die so generierten

Borverbindungen können in einer Eintopf-Kaskadenreaktion, in der die Borierung z.B. mit Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen verknüpft ist, zu vielfältig substituierten Biarylen umgesetzt werden.

Berichte über die Verwendung von Borverbindungen als Reagentien oder Intermediate in organischen Synthesen waren ein wichtiger Teil des Tagungsprogramms. Asymmetrische Synthesen von sekundären Homoallylalkylaminen und Propargylaminen wurden von J. A. Soderquist (University of Puerto Rico) besprochen. Dabei werden B-Allyl- und B-Alkynyl-10-trimethylsilyl-9-bora-[3.3.2]bicyclodecane in Allylborationen von *N*-Trimethylsilyl-substituierten aromatischen Aldiminen oder in 1,4-Additionen an deren *N*-Acyl-substituierten Analogen eingesetzt.

P. V. Ramachandran (Purdue University) informierte über die asymmetrische Synthese von Homoallylaminen durch Allylboration von *N*-Metalloimininen mit α -Pinen-basierten Organoborreagentien. Allylborane und ihre Anwendung in der Synthese zahlreicher Stickstoffhaltiger Bicyclen und Käfigverbindungen standen im Mittelpunkt des Vortrags von Y. N. Bubnov (Russische Akademie der Wissenschaften,



Schema 1. Katalysezyklus der Ir-katalysierten aromatischen Borierung. Pin = Pinakolat.

[*] Prof. Dr. H. Braunschweig, Dr. D. Rais
Bayerische Julius-Maximilians-Universität
Würzburg
Institut für Anorganische Chemie
Am Hubland
97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
Tel.: (+49) 931-888-5260
E-mail:
h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

[**] 12th International Conference on Boron
Chemistry in Sendai, Japan, vom 11. bis
15. September 2005.

Moskau). Über die Synthese von N-Heterocyclen und einer Reihe von Aminderivaten durch eine einstufige Dreikomponentenreaktion von Organoborverbindungen mit Aminen und Carbonylverbindungen berichtete N. A. Petasis (University of Southern California).

M. Sugimoto (Universität Kyoto) erläuterte die Arbeiten seiner Gruppe zur Verwendung von Aminoborane als „Iminiumion-Erzeuger“ in Aminierungen. Dabei wurden Diaminoborane mit nucleophilen Gruppen wie der Cyangruppe und der „universelle Iminiumion-Erzeuger“ *N,N*-Diisopropyl-4H-benzo[d][1,3,2]-dioxaboririn-2-amin, der die Reaktionen in Gegenwart von externen Nucleophilen und freiem Amin als Aminoquelle unterstützen soll, in Mannich-Reaktionen eingesetzt.

Die $p_\pi-p_\pi$ -Konjugation zwischen einem π -konjugierten System und dem unbesetzten p-Orbital eines sp^2 -hybridisierten Boratoms verleiht den Borverbindungen interessante elektronische und photophysikalische Eigenschaften. Die Vorträge von Y. Chujo (Universität Kyoto), S. O. Kang (Universität Korea) und S. Yamaguchi (Universität Nagoya) beschäftigten sich mit diesem Forschungsgebiet. Y. Chujo referierte über die optischen Eigenschaften konjugierter Polymere mit Pyrazaboleinheiten und dreifach verbrückten Polypyrazabolen in der Hauptkette.

Das Thema des Vortrags von S. O. Kang war die Synthese von Fluoreszenzfarbstoffen und lichtemittierenden Polymeren durch die stereoselektive Hydroborierung di- und triethinylsubstituierter aromatischer Systeme und die Umsetzung der resultierenden Vinylboronate mit Chromophor-haltigen Verbindungen in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen. Außerdem schilderte er kurz die Herstellung vollständig konjugierter elektronenreicher Borolsysteme sowie grün und blau lumineszierender Materialien auf Phenoxy-oxazolyborbasis.

S. Yamaguchi präsentierte eine Reihe von faszinierenden, hochkonjugierten Systemen mit Dibenzoboroleinheiten sowie ihre photophysikalischen Eigenschaften. Das Konzept der π -konjugierten Molekülbündel, die aus einer sechsfachen Funktionalisierung

eines Borazinsechsrings mit π -konjugierten Substituenten resultieren, wurde ebenfalls erläutert, wobei Yamaguchi das Potenzial dieses molekularen Motivs für die Herstellung neuer, π -elektronenreicher Materialien hervorhob (Abbildung 1).^[2] Die Neigung des Borzentrums zur reversiblen Reaktion mit Lewis-Basen, wodurch sich die Hybridisierung ändert und die π -Konjugation mit dem organischen Gerüst unterbrochen wird, wurde z. B. zur Entwicklung Bor-basierter Sensoren für die colorimetrische Analyse von F^- -Ionen genutzt. Über ähnliche Chemosensoren für den quantitativen Nachweis von Glucose und anderen Sacchariden trug S. Shinkai von der Universität Kyushu vor.

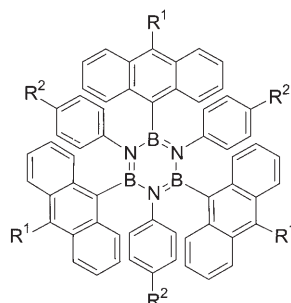


Abbildung 1. Borazin-basiertes π -konjugiertes Molekülbündel.

In seinem Vortrag über fluoreszierende konjugierte Verbindungen mit Bor-Stickstoff-Einheiten beschrieb W. E. Piers (University of Calgary) Cyclisierungen von 2,6-Dialkylpyridin-Addukten von Borabenzolen, die zu lumineszierenden B-N-Analogen von Pyren führten. Ferner ging er auf die photophysikalischen Eigenschaften verschiedener Pyridazin-2,2'-diborabiphenyl-Addukte und ihrer Reduktionsprodukte näher ein.

Viele Vorträge über die Carboranchemie betrafen die Grundlagenforschung, aber auch Berichte über neue und anwendungsorientierte Entwicklungen auf diesem facettenreichen, stets interessanten Forschungsgebiet waren zu hören. Besonders einruckschlagend waren die Ausführungen von M. F. Hawthorne (University of California, Los Angeles) und L. G. Sneddon (University of Pennsylvania). M. F. Hawthorne schilderte die Arbeiten seiner Gruppe, die

aufbauend auf der bekannten Chemie von Ni^{III} - und Ni^{IV} -*commo*-Bis-7,8-dicarbolylmetallacarboranen einen durch einen Redoxprozess angetriebenen molekularen Rotationsmotor synthetisierte.^[3] Die Oxidation von Ni^{III} zu Ni^{IV} ist mit einem Wechsel der *transoid*-Anordnung, d. h. einer Anordnung, in der sich zwischen den beiden C-Atomen auf den Käfigen ein Inversionszentrum befindet, in die *cisoid*-Anordnung verbunden. Eine derartige, durch einen Redoxprozess angetriebene Umwandlung bildet die Grundlage für eine Rotationsbewegung, die chemisch, elektrochemisch oder photochemisch induziert werden kann (Abbildung 2).

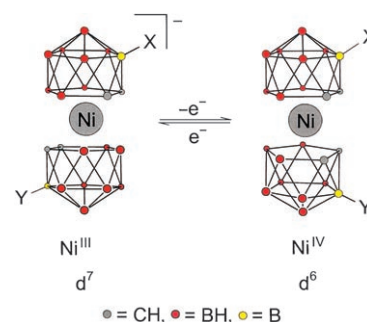


Abbildung 2. Ein Nickelacarboran als molekularer Rotationsmotor.

L. G. Sneddon's Vortrag handelte von Reaktionen ungesättigter organischer Verbindungen mit Polyboranen in ionischen Flüssigkeiten. Funktionalisierte Decaborane wurden in hohen Ausbeuten durch metallfreie Polyboran-Olefin-Hydroborierung erhalten. Mit einer Reihe von Alkinen findet eine Insertion anstatt einer Hydroborierung statt, was einen einstufigen Zugang zu funktionalisierten *ortho*-Carboranclustern eröffnet. Einen Überblick über die Reaktivität von Metallacarboranen, die Metalle der Gruppen VI–IX enthalten, gegenüber Alkinen lieferte T. P. Fehlner (Universität Notre Dame). S. Shore (Ohio State University) erörterte die Chemie der Bis- und Trismercaptopborate, und N. S. Hosmane (Northern Illinois University) berichtete über Lanthanacarborane.

Ein weiteres Thema waren biologisch aktive Borverbindungen. Nach interessanten Ausführungen über Mechanismen und die Bedeutung der Bio-

filmbildung kam M. Srebnik (Hebrew University) auf die Synthese substituierter Oxaborolidine und ihre antimikrobielle Aktivität zu sprechen. Die Entwicklung poröser supramolekularer Netzwerke, deren Grundgerüst durch Wasserstoffbrücken verknüpfte Boronsäuren bilden, wurde von J. D. Wuest (Université de Montréal) geschildert. N. C. Norman (University of Bristol) beschrieb die erste Strukturbestimmung von Diborsäure, $B_2(OH)_4$, Details einer Synthesemethode für reines Bor(II)-oxid

sowie die spektroskopischen und analytischen Eigenschaften dieser schwer herstellbaren Verbindung.

Insgesamt gesehen wurden alle aktuellen Aspekte der Borchemie umfassend beleuchtet, wobei die Bedeutung von Borverbindungen in Forschungsbereichen wie der Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen und den Materialwissenschaften klar zu erkennen war. Wer sich der Borchemie verschrieben hat, blickt nun mit großen Interesse der 13. IMEBORON-Konferenz entgegen,

die 2008 in Barcelona-Girona von F. Teixidor organisiert werden wird.

-
- [1] J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, Jr, M. R. Smith III, *Science* **2002**, 295, 305.
 - [2] A. Wakamiya, T. Ide, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14 859.
 - [3] M. F. Hawthorne, J. I. Zink, J. M. Skelton, M. J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer, D. Neuhauser, *Science* **2004**, 303, 1849.

DOI: 10.1002/ange.200503703