

Einkernige Bismutverbindungen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509234
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509234

Definierte, einkernige Bi^I- und Bi^{II}-Verbindungen: auf dem Weg zu Übergangsmetall-ähnlichem Verhalten

Crispin Lichtenberg*

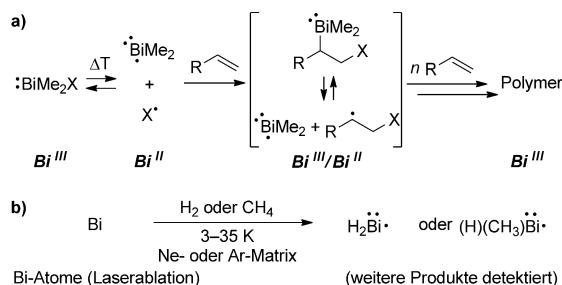
Bismut · Einkernige Verbindungen · Niedervalente Verbindungen · Radikale · Reaktivitätsmuster

Schwere Hauptgruppenelemente in einkernigen Komplexen zeigen gewöhnlich die Oxidationszahlen n oder $n + 2$ ($n = 1, 2$ bzw. 3 für die Gruppen 13, 14 bzw. 15 des Periodensystems). In den vergangenen Jahren wurden jedoch zunehmend Spezies bekannt, die diesem Prinzip widersprechen, was erste Einblicke in neue Verbindungsklassen erlaubte.^[1] Wie zu erwarten unterscheiden sich deren (physiko)chemischen Eigenschaften deutlich von jenen klassischer Hauptgruppenverbindungen, aber zum Teil steht eine vollständige Beschreibung noch aus. Eigenschaften wie radikalische Grundzustände, die Zugänglichkeit mehrerer Oxidationsstufen oder energetisch nah beieinander liegende Valenzorbitale bieten neue Perspektiven für Syntheseapplikationen.^[2]

Eine mögliche Route zu Hauptgruppenkomplexen mit dem Metallatom in Oxidationsstufen $< n$ ist die homolytische Spaltung einer oder mehrerer M-X-Bindungen (X = anionischer Ligand). Dies ist besonders für schwere Hauptgruppenelemente von Interesse: Generell sinkt die Bindungsdissoziationsenergie mit zunehmender Ordnungszahl, was niedrigerenergetische Reaktionspfade für homolytische Bindungssplittungen schafft. Zugleich ermöglichen solch niedrigerenergetische Reaktionspfade reversible Bindungsknüpfungen oder -spaltungen, womit grundsätzlich eine Voraussetzung für katalytische Anwendungen erfüllt wäre.

Unter den schwersten Hauptgruppenelementen ist Bismut interessant für die Synthesechemie, da es eine geringe Toxizität zeigt und deutlich weniger giftig ist als die Elemente in direkter Nachbarschaft (Pb, Sn, Sb, Te, Po). Zudem können für das Gruppe-15-Element theoretisch sechs verschiedene Oxidationsstufen realisiert werden. Der präparative Zugang zu einkernigen Verbindungen mit Bismut in Oxidationsstufen < 3 hat sich jedoch als schwierig erwiesen.^[3] Probleme bei der Reduktion von Bismutspezies sind z.B. Überreduktion, Disproportionierung (z.B.: $3 \text{Bi}^{\text{II}}\text{X}_2 \rightarrow \text{Bi}^0 + 2 \text{Bi}^{\text{III}}\text{X}_3$) und Oligomerisierung (z.B.: $n \text{Bi}^{\text{I}}\text{X} \rightarrow (\text{Bi}^{\text{I}}\text{X})_n$).

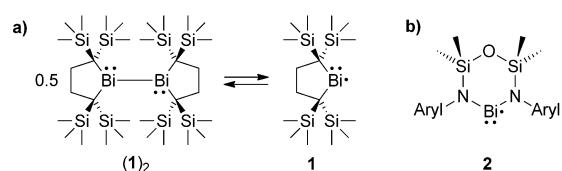
Kürzlich wurde von ersten Beispielen mutmaßlicher Bi^{II}-Radikale als transiente Spezies in der Synthesechemie berichtet: Thermisch aktivierte Bi^{III}-Verbindungen wie Bi-Me₂(CMe₂CO₂Me) oder [Bi(C₃H₅)₂(thf)₂]⁺ fungieren als In-



Schema 1. Transiente Bi^{II}-Spezies: a) vorgeschlagener Mechanismus für die Organobismut-vermittelte radikalische Olefinpolymerisation ($X = \text{CMe}_2\text{CO}_2\text{Me}$, $R = \text{elektronenziehende Gruppe}$, $\Delta T \geq 333 \text{ K}$); b) Matrixisolierung von Bi^{II}-Radikalen (vgl. Schema 3 b).

itiatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation aktivierter Olefine (Schema 1 a).^[4] Bi^{II}-Radikale wurden basierend auf Reaktivitätsstudien mit Abfangreagentien und substöchiometrischen Mengen an Radikalinhibitoren als aktive Spezies vorgeschlagen. Ein direkter, IR-spektroskopischer Nachweis für die Existenz der kurzlebigen, in situ generierten Bi^{II}-Radikale H₂Bi[·] und HMeBi[·] gelang mithilfe von Matrixisolationsmethoden (Schema 1 b).^[5]

Nach diesen ersten Studien über transiente Bi^{II}-Radikale berichteten Ishida, Iwamoto et al. über das erste persistente Bismutradikal. Es wurde gezeigt, dass solche Spezies mithilfe sterisch anspruchsvoller Liganden unter Inertatmosphäre in der Tat bei Raumtemperatur in Lösung gehandhabt werden können.^[6] Die Radikalspezies **1** liegt in einem temperatur-abhängigen Gleichgewicht mit ihrem Dimer, dem Dibismutan (**1**)₂, vor (Schema 2 a). Das Gleichgewicht liegt bei 298 K in verdünnter Lösung ($c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) zu > 99 % auf der Seite der Radikalspezies. Erhöhte Temperaturen bevorzugen



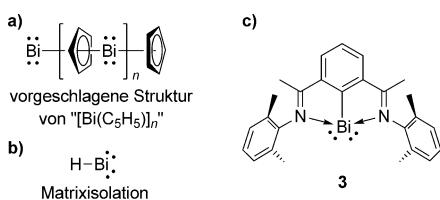
Schema 2. a) Persistentes Bi^{II}-Radikal **1** im Gleichgewicht mit seinem Dimer, dem Dibismutan (**1**)₂; b) isoliertes Bi^{II}-Radikal **2** (Aryl = 2,6-Di-isopropylphenyl).

[*] Dr. C. Lichtenberg

Institut für Anorganische Chemie
 Julius-Maximilians-Universität Würzburg
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
 E-Mail: crispin.lichtenberg@uni-wuerzburg.de

die Bildung von **1** aufgrund eines großen entropischen Beitrags bei der Dissoziation von **(1)₂** ($\Delta H = 55 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 156 \text{ J mol}^{-1}$). Zwei Faktoren limitieren die Möglichkeiten zur Charakterisierung der Radikalspezies **1**: Es konnte kein EPR-Signal in (gefrorener) Lösung detektiert werden (114–298 K), was auf eine starke Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt wurde, und es konnte lediglich das Dimer **(1)₂** aus Lösungen isoliert werden, die die Verbindungen **1** und **(1)₂** enthielten. Weitere wertvolle Erkenntnisse über die (physiko)chemischen Eigenschaften von Bi^{II}-Radikalen wurden anhand der ersten isolierten und vollständig charakterisierten Spezies dieser Art erhalten, der von Coles et al. vorgestellten, tiefroten, kristallinen Verbindung **2** (Schema 2b).^[7] **2** ist im Festkörper stabil, zeigt aber in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h erste Anzeichen von Zersetzung. Messungen der magnetischen Suszeptibilität ergaben einen Spinzustand von $S = 1/2$ im Festkörper und in Lösung, d.h., **2** dimerisiert nicht. EPR-spektroskopische Studien rechtfertigen die Beschreibung von **2** als Bi^{II}-Radikal mit einer Spindichte von $\rho \approx 94\%$ am Metallzentrum.

Für Organobismut(I)-Spezies ist eine Stabilisierung durch relativistische Effekte vorgeschlagen worden.^[8] Solche Verbindungen ohne kovalente Bi-Bi-Bindung waren jedoch über Jahrzehnte nicht fassbar. Eine dieser Klasse zugehörige Bi^I-Verbindung „[Bi(C₅H₅)_n]“ wurde als Produkt einer reduktiven Eliminierung von (C₅H₅)₂ aus [Bi(C₅H₅)₃] vorgeschlagen, konnte aber nicht zufriedenstellend charakterisiert werden (Schema 3a).^[9] Mittels Matrixisolationstechniken konnte

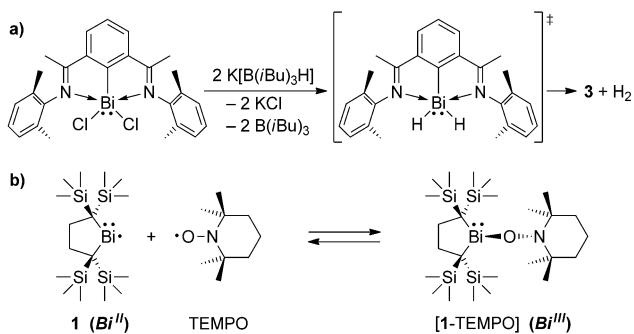


Schema 3. a) Vorgeschlagene Struktur des undefinierten „[Bi(C₅H₅)_n]“; b) BiH, isoliert in Ne- oder Ar-Matrix bei 3–28 K (vgl. Schema 1b); c) vollständig charakterisierte, einkernige Bi^I-Verbindung **3**.

das monomere BiH IR-spektroskopisch charakterisiert werden (Schema 3b).^[5] Erst kürzlich gelang Dostál et al. die Isolierung der ersten stabilen einkernigen Bi^I-Spezies in Form tiefblauer Kristalle (Schema 3c).^[10] Der in dieser Studie genutzte Aryldiiminligand stabilisiert das Bi^I-Atom sterisch (Abschirmung zweifach besetzter, Bi-zentrierter Orbitale mit p- bzw. s-Charakter) und elektronisch (dative Wechselwirkungen der Iminfunktionalitäten mit einem leeren Bi-zentrierten Orbital mit p-Charakter).

In den Händen engagierter Wissenschaftler wurden einkernige Bi^I- und Bi^{II}-Verbindungen von reaktiven Intermediaten^[4] und transienten, mithilfe von Matrixisolationstechniken detektierten Spezies^[5] zu wohldefinierten, isolierbaren Komplexen.^[6,7,10] Diese Verbindungen zeigen einige Eigenschaften, die für einkernige Bi-Spezies im Speziellen und für klassische, einkernige Hauptgruppenverbindungen im Allgemeinen außergewöhnlich sind. Zum Beispiel:

- 1) **1**, **2** und **3** sind intensiv farbig. Die Radikalspezies **1** und **2** zeigen UV/Vis-Übergänge, an denen das metallzentrierte SOMO beteiligt ist ($n(\text{Bi}) \rightarrow p(\text{Bi})$ bei **1** sowie Metall-Ligand- und Ligand-Metall-Übergänge bei **2**). Dies erfordert energetisch relativ nah beieinander liegende Valenzorbitale.
- 2) In der Reihe der Bi^I-Verbindung **3**, der Bi^{II}-Verbindungen **1/2** und einer gewöhnlichen Bi^{III}-Verbindung ändert sich die Oxidationsstufe am Metallatom jeweils um eins.
- 3) **3** ist das Produkt einer definierten reduktiven Eliminierung mit H₂ als Koppelprodukt (Schema 4a).
- 4) **1** zeigt eine reversible Radikalkombination/homolytische Bindungsspaltung mit dem stabilen Radikal Tetramethylpiperidin-N-oxid (TEMPO; Schema 4b). Dies geht einher mit einem Wechsel der Oxidationsstufe am Bismutatom zwischen Bi^{II} und Bi^{III} in den Verbindungen **1** und [1-TEMPO].
- 5) **1** und **2** sind paramagnetische, metallzentrierte Radikalspezies, die isoliert bzw. bei Raumtemperatur in Lösung gehandhabt werden können.



Schema 4. a) Reduktive Eliminierung zur Bildung von **3** und H₂; b) reversible Reaktion der Bi^{II}-Verbindung **1** mit TEMPO zur Bi^{III}-Verbindung [1-TEMPO].

Die unter (1)–(5) aufgeführten Eigenschaften werden traditionell nicht mit klassischen Hauptgruppenverbindungen assoziiert, sondern mit Übergangsmetallkomplexen. Kürzlich wurde dargelegt, dass die neueren Entwicklungen im Bereich der Hauptgruppenchemie die Gültigkeit der klassischen Einteilung in Eigenschaften von Haupt- und Nebengruppenverbindungen infrage stellen.^[2] Der Schwerpunkt dieser Betrachtungen lag auf Verbindungen mit E-E-Mehrfachbindung (E=schweres Hauptgruppenelement), schweren Carbanaloga und frustrierten Lewis-Paaren. Die neuen Entwicklungen in der Chemie niedervalenter Organobismutspezies zeigen, dass auch zwischen den Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen und wohldefinierten, einkernigen Bismutkomplexen Analogien erkennbar sind.

Es besteht Grund zur Annahme, dass die Berichte über die Verbindungen **1–3** ein Startpunkt für die Synthese einer größeren Bandbreite niedervalenter, einkerniger Bismutspezies sein werden.^[11] Detaillierte Untersuchungen grundlegender Reaktivitätsmuster dieser Verbindungsklasse werden eine Herausforderung für die zukünftige Forschung sein. Dies beinhaltet Einelektronenübergänge (Bi^I↔Bi^{II}↔Bi^{III}), die

Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen (CO , C_2H_4 , H_2 , ...) und oxidative Additionen. Die Reversibilität solcher Reaktionen (wie prinzipiell anhand der Reaktion in Schema 4b gezeigt) würde die Grundlage für katalytische Prozesse liefern. Unabhängig vom Vergleich mit Übergangsmetallkomplexen ist zu erwarten, dass diese Studien neue Reaktivitätsmuster aufdecken und neue katalytische Anwendungen basierend auf schweren Hauptgruppenelementen ermöglichen werden.

Danksagung

Ich danke Prof. Holger Braunschweig für seine Unterstützung, Dr. Rian Dewhurst für hilfreiche Diskussionen und der Alexander von Humboldt-Gesellschaft für die Finanzierung durch ein Rückkehrstipendium.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 484–486
Angew. Chem. **2016**, *128*, 494–496

[1] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809.

[2] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.

[3] Die Oxidationsstufe +4 ist für Bi-Verbindungen auch ungewöhnlich, wird in diesem Highlight aber nicht näher thematisiert.

- [4] a) S. Yamago, E. Kayahara, M. Kotani, B. Ray, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1304–1306; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1326–1328; b) E. Kayahara, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2508–2513; c) C. Lichtenberg, F. Pan, T. P. Spaniol, U. Englert, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13011–13015; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13186–13190.
- [5] a) X. Wang, P. F. Souter, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4244–4249; b) H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8500–8506.
- [6] S. Ishida, F. Hirakawa, K. Furukawa, K. Yoza, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11172–11176; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11354–11358.
- [7] R. J. Schwamm, J. R. Harmer, M. Lein, C. M. Fitchett, S. Granville, M. P. Coles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10630–10633; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10776–10779.
- [8] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [9] J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, I. Sarraje, S.-H. Shin, X.-W. Li, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 149–152.
- [10] a) P. Šimon, F. de Proft, R. Jambor, A. Růžička, L. Dostál, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5468–5471; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5600–5603; b) siehe auch Literaturverweis in Lit. [11].
- [11] Dies wird durch die Synthese neuer einkerniger Bi^{I} -Verbindungen untermauert, über die während der Revision dieses Manuskripts berichtet wurde: I. Vránová, M. Alonso, R. Lo, R. Sedláček, R. Jambor, A. Růžička, F. De Proft, P. Hobza, L. Dostál, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16917–16928.

Eingegangen am 2. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 2. Dezember 2015