

Bismut-Undekahydro-*closo*-Dodekaboran: ein abfangbares Zwischenprodukt der B-H-Bindungsaktivierung durch Bismut(III)-Kationen

Lucas W. Zimmermann, Nguyen-Duc Van, Dietrich Gudat und Thomas Schleid*

Abstract: Das $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion mit seiner dreidimensional aromatischen Elektronenstruktur weist eine variantenreiche Substitutionschemie auf. Dabei wird häufig der Austausch der funktionellen Gruppen durch eine elektrophil-induzierte Substitution erreicht. Als Elektrophile kommen Brønsted- oder Lewis-Säuren (z. B. Pr^{2+}) infrage. Durch Erwärmen einer Bi^{3+} - und $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Ionen enthaltenden wässrigen Reaktionslösung konnte das neutrale Bismut-Undekahydro-*closo*-Dodekaboran $BiB_{12}H_{11}$ gewonnen und als erstes Derivat eines metallierten $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Clusters durch Einkristall-Röntgenbeugung und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die kurze B-Bi-Einfachbindung (230 pm) zeigt eine im Vergleich zu den B-H-Bindungen umgekehrte Polarisierung.

Derivate von Benzol und weiteren Aromaten, bei denen ein Wasserstoffatom gegen ein Metallatom ausgetauscht wurde, kennt man bereits seit vielen Jahren.^[1] Vom Dodekahydro-*closo*-Dodekaborat-Dianion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, das sich aufgrund seiner dreidimensionalen Aromatizität oft ähnlich dem Benzol verhält, sind Derivate mit Metallsubstituenten jedoch weitgehend unbekannt.^[2] Die einzige Ausnahme bilden Berichte über Mercurierungen, in denen Substitutionen bis zum vollständigen Ersatz aller Wasserstoffatome durch Quecksilber postuliert wurden.^[3] Diese Ergebnisse sollten allerdings kritisch gesehen werden, da die Verbindungen nur unvollständig durch NMR-Untersuchungen charakterisiert werden konnten und eine Substitution von vier oder mehr Wasserstoffatomen, bei der notwendigerweise wenigstens zwei Metallatome eine *ortho*-Stellung aufweisen müssen, allein aus geometrischen Gründen schwer realisierbar sein dürfte.

Bereits 1960 wurde erkannt, dass gut polarisierbare Kationen wie Cu^+ , Ag^+ oder Hg^{2+} mit dem weichen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Anion wechselwirken können, wodurch die Salze unter anderem eine geringe Wasserlöslichkeit zeigen.^[4] Für das homologe $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ -Anion wurden demgemäß bei der Strukturaufklärung des Kupfer(I)-Salzes $Cu_2[B_{10}H_{10}]$ sehr kleine $Cu\cdots H-B$ -Abstände gefunden, die auf eine signifikante Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit den Kupferkationen schließen lassen.^[5]

Für das Isotyp zu den Alkalimetallsalzen $A_2[B_{12}H_{12}]$ ($A = K-Cs$)^[6] kristallisierende Thalliumsalz $Tl_2[B_{12}H_{12}]$ wurde ein

signifikanter kovalenter Bindungsanteil zwischen den Tl^+ -Kationen und den negativ polarisierten Wasserstoffatomen durch die Rotverschiebung der metallzentrierten Thalliumlumineszenz nachgewiesen.^[7] Auch für andere Salze von Kationen mit einem freien $6s^2$ -Elektronenpaar wie $[Pb(H_2O)_3][B_{12}H_{12}] \cdot 3H_2O$ und $[Bi_6O_4(OH)_4][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 10H_2O$ wurden enge Kontakte zwischen den Wasserstoffatomen und den Kationen gefunden.^[8,9]

Geht man davon aus, dass die Bildung solcher Wechselwirkungen (die auch im Sinn einer Koordination von B-H-Bindungen an die Metallionen aufgefasst werden können) einen ersten Schritt auf dem Weg zur Aktivierung einer B-H-Bindung darstellt, dann sollten derartige Salze potenzielle Vorstufen für die Synthese definierter metallierter Borcluster sein.^[10]

Im Einklang mit dieser Hypothese fanden wir, dass bei der thermischen Entwässerung des basischen Bismutsalzes $[Bi_6O_4(OH)_4][B_{12}H_{12}]_3 \cdot 10H_2O$ oder durch Umsetzung einer wässrigen Lösung der freien Säure $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$ mit einer äquimolaren Menge Bismut(III)-Oxidcarbonat bei Temperaturen von 40 °C die Neutralverbindung $BiB_{12}H_{11}$ (**1**) entsteht (Abbildung 1), die in Form verschiedener kristalliner Solvate ($1 \cdot 6H_2O$, $1 \cdot 3H_2O$ und $1 \cdot 4CH_3OH$) isoliert werden konnte. Jedes dieser Solvate weist eine gelbe Färbung auf, deren Intensität mit zunehmendem Solvatisierungsgrad abnimmt.

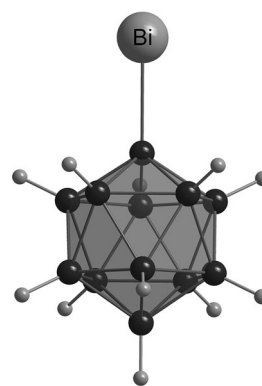


Abbildung 1. Struktur des neutralen $BiB_{12}H_{11}$ -Moleküls (**1**).

Die Röntgenstrukturbestimmung (siehe die Hintergrundinformationen) liefert für alle drei Verbindungen ein kaum verzerrtes Borikosaeder. Die Bor-Bor-Abstände von 177–180 pm entsprechen den Abständen in salzartigen Dodekahydro-*closo*-Dodekaboraten.^[6] Jeweils eines der Boratome der B_{12} -Cluster ist an ein Bismutatom gebunden. Die

[*] Dr. L. W. Zimmermann, Dr. N.-D. Van, Prof. Dr. D. Gudat, Prof. Dr. T. Schleid
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Paffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509629> zu finden.

Bi-B-Abstände von 231 pm in den Hydraten und 224 pm im Methanol-Solvat entsprechen gut der einzigen publizierten Bi-B-Bindungslänge (232 pm in einem Boryl-substituierten Dibismuthen^[11]) sowie der Summe der Kovalenzradien (232 pm^[12]) und legen daher eine Formulierung als Bi-B-Einfachbindung nahe.

Während das neutrale Molekül **1** in allen drei Strukturen etwa die gleiche Struktur aufweist, ist das Bismutatom jeweils unterschiedlich koordiniert. In der Verbindung **1**·6H₂O wird die Koordinationssphäre durch das kovalent gebundene Boratom und fünf in einer Ebene liegende Sauerstoffatome von Wassermolekülen mit Abständen von 238 bis 266 pm gebildet. Die O-Bi-O-Winkel betragen zwischen 67 und 78°, sodass sich ein leicht verzerrtes Fünfeck und als Gesamtkoordinationspolyeder eine pentagonale Pyramide ergibt (Abbildung 2a). Diese Koordination lässt sich auch in der Verbindung **1**·3H₂O wiederfinden (Abbildung 2b). Hier werden jedoch zwei Ecken des Pentagons durch hydridische Wasserstoffatome zweier benachbarter BiB₁₂H₁₁-Moleküle besetzt, die nur um 27 pm aus der von den Sauerstoffatomen aufgespannten Ebene ausgelenkt sind. Die Bi-O-Abstände betragen 251 (2×) und 258 pm und die Bi-H-Abstände 228 pm (2×). Im Methanol-Solvat **1**·4CH₃OH ist das Bismutatom durch drei Sauerstoffatome von Methanolmolekülen mit Abständen von 239 bis 246 pm koordiniert und unterhält zusätzlich Kontakte zu drei hydridischen Wasserstoffatomen eines einzigen benachbarten BiB₁₂H₁₁-Moleküls (Abbildung 2c). Zwei dieser Wasserstoffatome mit Abständen von 260 und 306 pm liegen annähernd in einer Ebene mit den Sauerstoffatomen, sodass sich auch hier als Koordinationspolyeder eine pentagonale Pyramide ergibt. Der Kontakt mit dem dritten Wasserstoffatom in einem Abstand von 317 pm ist wohl nur durch die starre Struktur des ikosaedrischen Moleküls **1** bedingt.

Der aus den Röntgenstrukturanalysen erhaltene Bi-B-Abstand lässt sich gut mit dem nach Energieoptimierung der Molekülstruktur von BiB₁₂H₁₁Bi(H₂O)₅ (**1**·5H₂O) auf B3LYP/def2-SVP-Niveau^[13,14] berechneten Wert von 234 pm vergleichen. Die Ergebnisse einer NBO-Analyse^[15,16] geben Hinweise auf das Vorliegen einer lokalisierten Bi-B-Bindung mit erheblichem kovalenten Anteil sowie eines stereochemisch aktiven freien Elektronenpaares am Bismut (Abbildung 3), dessen Bildung über eine durch Wechselwirkung mit einem Ligandenorbital induzierte Mischung von Bi-s- und Bi-p-Atomorbitalen erklärt werden kann. Letzteres ist ein für viele Bismut(III)-Verbindungen typisches Charakteristikum^[17] und bietet eine zwanglose Erklärung für die auch in den Rechnungen reproduzierte pentagonal-pyramidale Koordinationsgeometrie. Die berechneten NBO-Ladungen ($q(\text{Bi}) = 1.53$, $q(\text{B}) = -0.48$) bestätigen, dass die Bi-B-Bindung erwartungsgemäß eine umgekehrte Polarität wie die B-H-Bindungen zeigt.

In den ¹¹B- und ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren von **1** treten jeweils drei unterscheidbare Signale auf, deren eindeutige Zuordnung mithilfe von 2D-¹H, ¹¹B-HMQC- und ¹¹B- bzw. ¹H{¹¹B}-COSY- oder TOCSY-Spektren (siehe die Hintergrundinformationen) gelang. Neben diesen Signalen enthalten die Spektren stets Signale der Anionen [B₁₂H₁₂]²⁻ und [B₁₂H₁₁(OH)]²⁻, das bereits als Produkt der thermischen Entwässe-

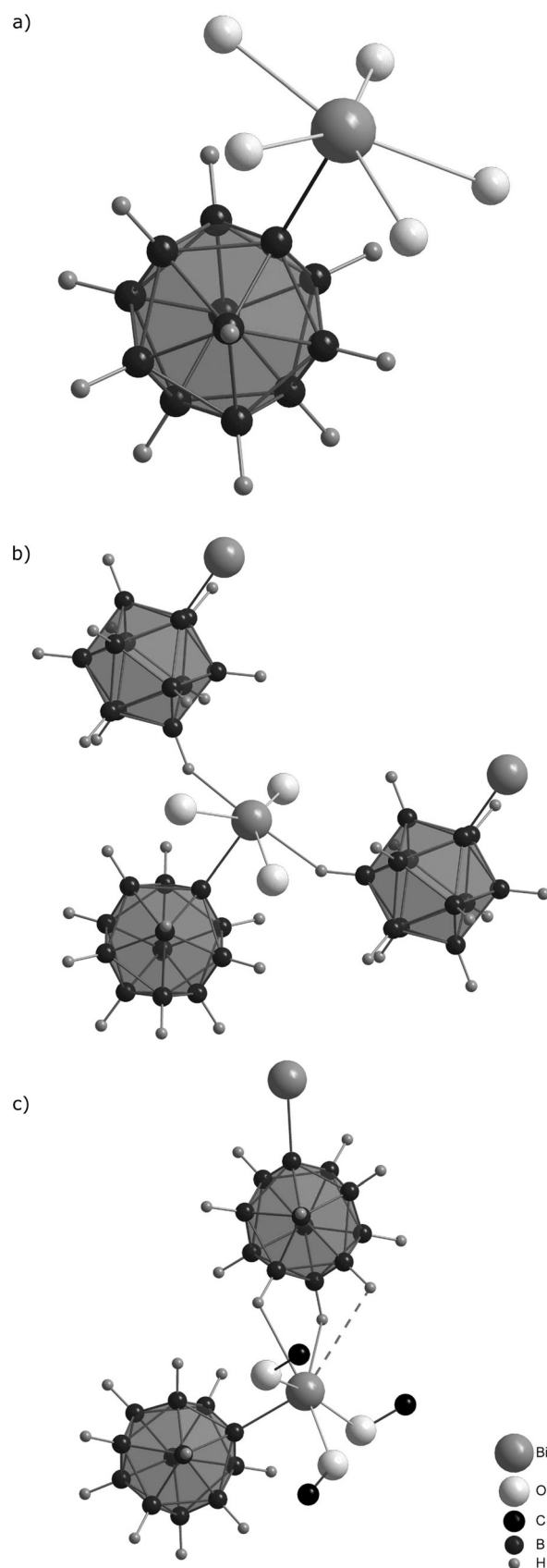


Abbildung 2. Koordinationsumgebung des Bismutatoms in **1**·6H₂O (a), **1**·3H₂O (b) und **1**·4CH₃OH (c).

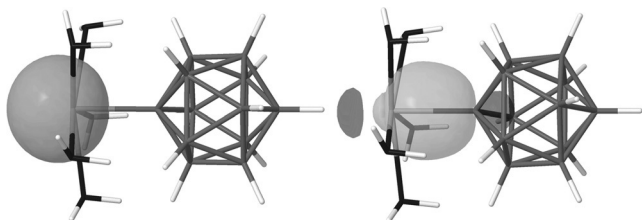


Abbildung 3. Visualisierung der auf B3LYP/def2-SVP-Niveau berechneten NBOs für das freie Elektronenpaar an Bi (links) und die Bi-B-Bindung (43% Bi, 57% B, rechts) in $\text{Bi}_{12}\text{H}_{11}\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_5$ ($1.5\text{H}_2\text{O}$).^[11,12]

rung der freien Säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ bekannt ist.^[4] Das ^{11}B -NMR-Signal des metallgebundenen Boratoms ($\delta^{11}\text{B}$: +72.1 ppm) von **1** ist ungewöhnlich stark tieffeldverschoben, während die der jeweils äquivalenten *ortho*- und *meta*-ständigen Boratome ($\delta^{11}\text{B}$: –13.8 bzw. –12.3 ppm) in dem für *closo*-Boranate üblichen Bereich liegen. Das Signal des *para*-ständigen Boratoms ($\delta^{11}\text{B}$: –13.9 ppm) ist durch das der *ortho*-Boratome überlagert und nur mithilfe von 2D-Techniken zu identifizieren. Die starke Entschirmung des Bi-gebundenen B-Atoms in **1** kontrastiert mit den Verhältnissen in mercurierten Carboranen, in denen die Metallierung nur sehr geringe Erhöhungen der chemischen Verschiebungen induziert.^[10] Vergleichbare Tieffeldverschiebungen sind allerdings für Boryl- und Borylen-Metallkomplexe bekannt.^[18,19] Ersten Hinweisen, dass die Entschirmung des Bi-tragenden B-Atoms in **1** auf die Wirkung relativistischer Effekte zurückgeht, wird derzeit nachgegangen.

Die Bildung des Bismut-Undekahydro-*closo*-Dodekaboran $\text{BiB}_{12}\text{H}_{11}$ (**1**) zeigt Parallelen zur Aktivierung von C-H-Bindungen durch schwere (und weiche) Metallionen wie Hg^{2+} oder Pt^{2+} .^[20] Die umgekehrte Polarität der Bi-B- gegenüber der H-B-Bindung eröffnet neue Reaktionswege zu substituierten *closo*-Dodekaboraten. Neben der höheren Reaktivität der Bi-B-Bindung bietet **1** durch die Elektroneutralität gleichzeitig die Kompensation der sonst negativ geladenen *closo*-Borate, wodurch die Substitution noch einfacher durchführbar werden sollte.

Experimentelles

$\text{BiB}_{12}\text{H}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3$ und 6): Die Hydrate von **1** wurden durch Dehydratisierung einer Mischung von Bismut(III)-Kationen aus Bismutoxidcarbonat ($\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{CO}_3)$; 255 mg, 0.5 mmol) und einer Lösung der freien Säure des Dodekahydro-*closo*-Dodekaborats ($(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$; 180 mg, 1 mmol) in 25 mL Wasser bei 40°C erhalten. Der sich bildende gelbe Feststoff ließ sich anschließend in Wasser lösen und nach Filtration durch isothermes Eindampfen bei Zimmertemperatur als Hexahydrat in Form von blassgelben, nadelförmigen Kristallen zurückzugewinnen. Diese verwittern bei weiterem Kontakt mit trockener Raumluft zu gelben, lattenförmigen Einkristallen des Trihydrats.

$\text{BiB}_{12}\text{H}_{11} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$: Die methanolhaltige Verbindung konnte durch Trocknen von $1:3\text{H}_2\text{O}$ (300 mg, 0.74 mmol) bei 40°C unter Argonatmosphäre, anschließendes Lösen des entstandenen orangebraunen Feststoffs in 5 mL absolutem Methanol und Abdampfen des überschüssigen Lösungsmittels im Argonstrom bei Zimmertemperatur in Form von schwach gelben Einkristallen erhalten werden.

Stichwörter: B-H-Aktivierung · Bismut · Borane · Borate · Umpolung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1909–1911
Angew. Chem. **2016**, 128, 1942–1945

- [1] a) R. Taube, G. Honymus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, 14, 261–262; *Angew. Chem.* **1975**, 87, 291–291.
- [2] J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3339–3342.
- [3] a) A. B. Yakushev, I. B. Sivaev, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 594–599; b) A. B. Yakushev, I. B. Sivaev, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 867–873.
- [4] E. L. Muetterties, J. H. Balthis, Y. T. Chia, W. H. Knoth, H. C. Miller, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 444–451.
- [5] R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Phys. Chem.* **1962**, 37, 1779–1784.
- [6] Ng.-D. Van, I. Tiritiris, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1764–1764.
- [7] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 679–680.
- [8] I. Tiritiris, Ng.-D. Van, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 682–688.
- [9] L. W. Zimmermann, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1903–1908.
- [10] a) T. Jelinek, P. Baldwin, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1982–1990; b) I. A. Lobanova, V. I. Bregadze, S. V. Timofeev, P. V. Petrovskii, Z. A. Starikova, F. M. Dolgushin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 48–53; c) Z. A. Starikova, I. A. Lobanova, S. V. Timofeev, V. I. Bregadze, *J. Mol. Struct.* **2009**, 937, 61–64.
- [11] D. Dange, A. Davey, J. A. B. Abdalla, S. Aldridge, C. Jones, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7128–7131.
- [12] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- [13] DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03 auf B3LYP/def2-SVP-Niveau durchgeführt: Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc. Wallingford, CT, USA **2004**. Die optimierte Struktur ist ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche (0 imaginäre Eigenwerte).
- [14] def2-SVP-Basisätze mit skalar-relativistischen Pseudopotentialen zur Beschreibung der inneren Schalen am Bi-Atom wurden über die „Basis Set Exchange Home Page“ erhalten: D. J. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 1571–1586; K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, 47, 1045–1052.
- [15] a) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 4066–4073; b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735–746.

- [16] Die NBO-Analyse wurde mit dem Programmpaket NBO 5.0 durchgeführt: E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, USA **2001**. Zur Visualisierung wurde Jmol eingesetzt: Jmol—an open-source Java viewer for chemical structures in 3D; <http://www.jmol.org/>.
- [17] A. Walsh, D. J. Payne, R. G. Egdell, G. W. Watson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4455–4463.
- [18] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1–51; H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [19] L. M. A. Saleh, K. H. Birjkumar, A. V. Protchenko, A. D. Schwarz, S. Aldridge, C. Jones, N. Kaltsoyannis, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3836–3839.
- [20] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, *259*, 340–343; R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564; A. E. Shilov, G. B. Shulpin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.

Eingegangen am 14. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 16. Dezember 2015