

Blauviolette Pentamethylbismut

Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Fünfwertiges Bismut hat in saurer Lösung ein so hohes Oxidationspotential, daß Manganmetall zu Manganat(VII) und Wasser zu Sauerstoff oxidiert werden. Lange Zeit galten daher nur Bismut(V)-Verbindungen mit stark elektronegativen Partner wie Fluor und Sauerstoff als isolierbare Substanzen. Beispiele sind BiF_5 , das lineare Ketten eckenverknüpfter Oktaeder bildet^[1], und davon abgeleitete Hexafluorobismutate wie NaBiF_6 ^[2]. Weitaus schwieriger ist bereits die Synthese definierter Oxoverbindungen des fünfwertigen Bismuts. Das lange bekannte „ Bi_2O_5 “ konnte bis heute nicht in reiner Form hergestellt werden. Einige gemischtvalerente Bismutate(III)/(V) wie $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$ ^[3] oder die Hochtemperatursupraleiter der Kupfer-Bismut-Familie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ^[4] dagegen ließen sich als stöchiometrische Verbindungen erhalten, jedoch konnten die Lagen von Bi^{III} und Bi^V weder kristallchemisch noch spektroskopisch identifiziert werden. Erst unlängst konnten erstmalig in dem durch Hochdrucksynthese aus Ag_2O , „ Bi_2O_5 “ und Sauerstoff zugänglichen gemischtvalenten Silberbismutat $\text{Ag}_{25}\text{Bi}_3\text{O}_{18}$ die Plätze von Bi^{3+} und Bi^{5+} im Kristallgitter anhand der Bi-O-Abstände eindeutig zugeordnet werden^[5].

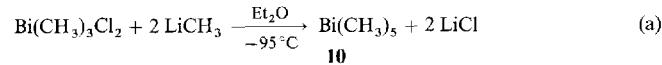
Unter diesen Umständen war es schon eine kleine Sensation, daß sich Pentaphenylbismut **1**^[6] und die davon abgeleiteten komplexen Ionen Tetraphenylbismutonium^[6] und Hexaphenylbismutat^[7, 8] problemlos herstellen ließen. Hexaphenylbismutat wurde kürzlich in $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{BiPh}_6] \cdot 2\text{THF}$ kristallographisch charakterisiert^[9]. Wegen der relativ großen Gruppenelektronegativitäten von Phenylresten und ihrer substituierten Derivate^[10] erscheinen diese allerdings unter den organischen Liganden als besonders gut zur Stabilisierung von Bi^V geeignet. Inzwischen sind mehrere weitere Pentaaryl-bismut-(V)-Verbindungen hergestellt und kristallographisch charakterisiert worden (Tabelle 1). Alle haben monomere Molekülstrukturen, wobei die quadratisch-pyramidalen Anordnungen (lokale Symmetrie C_{4v}) überwiegt. Ausnahmen sind **9**, dessen Bi-Atom trigonal-bipyramidal umgeben ist (lokale Symmetrie D_{3h}), und **5** mit einer zwischen C_{4v} und D_{3h} liegenden lokalen Symmetrie.

Nach all diesen Befunden mußte es als höchst unwahrscheinlich gelten, Methylbismut(V)-Verbindungen herstellen zu können, hat doch die CH_3 -Gruppe mit 2.472 die geringste Gruppen-elektronegativität aller organischen Reste (zum Vergleich Phenyl: 2.717)^[10]. Dennoch gelang es jüngst Seppelt et al., ausgehend von Dichlortrimethylbismut, das seinerseits aus Trime-

Tabelle 1. Strukturanalytisch charakterisierte Pentaorganobismut-Verbindungen.

Verbindung	Nr.	Farbe Lösung	Farbe Festkörper	lokale Symmetrie im Festkörper	Lit.
BiPh_5	1	violett	violett	C_{4v}	[11]
$(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	2	gelb	gelb	C_{4v}	[12]
$(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	3	gelb	gelb	C_{4v}	[12]
$\text{Ph}_3\text{Bi}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$	4	orangerot	orangerot	C_{4v}	[12]
$\text{Bi}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{Li}(\text{THF})_2\text{Cl}$	5	violettrot	violettrot	D_{3h}/C_{4v}	[13]
$(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}(2,6\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$	6	orangerot	orangerot	C_{4v}	[13]
$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{C}_1\text{H}_8)$	7	orangerot	orangerot	C_{4v}	[13]
$\text{Ph}_3\text{Bi}(2\text{-FC}_6\text{H}_4)_2$	8	rot	violett	C_{4v}	[14]
$(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}(2\text{-FC}_6\text{H}_4)_2$	9	rot	orange	D_{3h}	[14]
BiMe_5	10	blauviolett	violett	D_{3h}	[15]

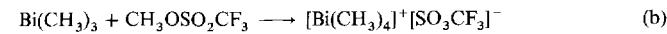
thylbismut und Sulfurylchlorid zugänglich war, gemäß Gleichung (a) mit Methylolithium Pentamethylbismut **10** bei -95°C in Diethylether zu synthetisieren^[15].



Aus der blauvioletten Lösung ließen sich bei -100°C violette Kristalle isolieren, die bei -163°C kristallstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Danach hat **10** die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit Bi-C-Abständen, die mit 227 und 230(2) pm innerhalb der Standardabweichungen gleichlang sind. Dieser Befund paßt zu dem großen Atomradius des Bi-Atoms, der zu nur geringen Ligand-Ligand-Wechselwirkungen führt, so daß es keine meßbaren Unterschiede zwischen axialer und äquatorialer Position gibt^[16].

10 ist recht instabil, in Lösung zersetzt es sich vermutlich unter Ethanentwicklung zu Trimethylbismut, bei Erwärmung auf Raumtemperatur zerfällt es explosionsartig. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind selbst bei -90°C alle Methylgruppen äquivalent, was einen Platzwechsel der CH_3 -Gruppen nach dem Berry-Mechanismus nahelegt, bei dem die tetragonale Pyramide als Zwischenzustand durchlaufen wird^[17].

Demgegenüber ist das Salz mit dem Kation Tetramethylbismutonium, welches durch eine Quarternierungsreaktion aus Trimethylbismut und Methyltriflat hergestellt werden konnte [Gl. (b)], bis 150°C thermisch belastbar^[15]. Die Struktur des



Kations reiht sich nahtlos in die Reihe der ebenfalls tetraedrisch aufgebauten Tetramethylelement-Verbindungen von N bis Sb

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. B. Neumüller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

ein. Hinweise auf die Existenz des $[Bi(CH_3)_4]^+$ -Ions gab es allerdings schon beim β -Zerfall von $^{210}Pb(CH_3)_4$ ^[18].

Wurde Reaktion (a) mit Methylolithium im Überschuß ausgeführt, so ließ sich in Gegenwart von Tetrahydrofuran bei $-78^\circ C$ das mit Hexamethyltellur^[19] isoelektronische Hexamethylbismutat als gelbe Kristalle isolieren^[15] [Gl. (c)]. Das okta-



edrisch aufgebaute Hexamethylbismutat ist erwartungsgemäß nur bei tiefen Temperaturen stabil. Seine Bi-C-Bindungen sind mit 230 bis 236(2) pm etwas länger als die in **10**.

Eine reizvolle, jedoch bis heute nicht abschließend geklärte Frage ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen Farbe und Struktur der Pentaorganobismut-Verbindungen. Aus ab-initio-Rechnungen am hypothetischen BiH_5 folgt unter Berücksichtigung relativistischer Effekte eine HOMO-LUMO-Aufspaltung, die für tetragonale Symmetrie nur etwa halb so groß ist wie für trigonal-bipyramidal Symmetrie^[14]. Ein die blaue Farbe von Pentaphenylbismut erklärender Charge-Transfer-Übergang ließe sich damit zwangsläufig aus dessen tetragonal-pyramidaler Struktur herleiten. Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt aber, daß dies nur noch für **5** gilt, während alle übrigen

Arylbismut(v)-Derivate trotz tetragonal-pyramidaler Struktur gelb bis orangerot sind. Als Erklärung wurden neben Einflüssen der Packungsverhältnisse im Gitter^[14] auch der Elektronenzug genannt, der vor allem bei den Derivaten mit fluorsubstituierten Phenylgruppen wirksam ist^[12]. Die blaue Farbe von **10** wird dagegen mit dem +I-Effekt der Methylgruppen erklärt, welcher den Charge-Transfer-Übergang trotz trigonal-bipyramidaler Struktur erleichtern soll^[15].

Um den möglichen Einfluß von Besonderheiten der Packungsverhältnisse auf die blauviolette Farbe von Pentamethylbismut zu beurteilen, haben wir mit den uns zugänglichen Atomkoordinaten^[20] die Elementarzelle gezeichnet. In Abbildung 1 ist die Blickrichtung entlang der kristallographischen

b-Achse wiedergegeben. Die Atome Bi und C1 liegen dabei auf den Schnittgeraden sich kreuzender Spiegelebenen (vgl. hierzu auch Abb. 2). Die gewählte Darstellung der Elementarzelle von **10** erweckt den Eindruck einer tetragonalen Symmetrie der einzelnen Moleküle, wie er in der Struktur von BiF_5 entlang der Nadelachse tatsächlich realisiert ist^[11]. Anders als dort wird in **10** dieser Eindruck durch eine Fehlordnung der $Bi(CH_3)_5$ -Moleküle vorgefälscht, wie sie durch die Überlagerung zweier trigonal-bipyramidaler Individuen (**B** und **C** in Abb. 2) resultiert (Form **A**). Für einen denkbaren dynamischen Prozeß einer Pseudorotation nach dem Berry-Mechanismus, wie er in Lösung für **10** selbst bei $-90^\circ C$ bewiesen ist^[15], ergeben sich für den festen Zustand bei $-163^\circ C$ keinerlei Anhaltspunkte, die sich in Auffälligkeiten der thermischen Schwingungsellipsoide

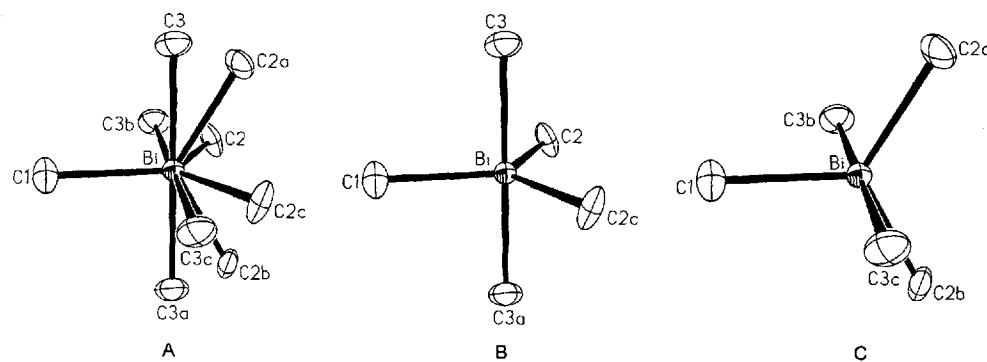


Abb. 2. Struktur des Moleküls **10** mit **A** als Resultierender der beiden fehlgeordneten Individuen **B** und **C**. An der Fehlordnung sind nur die C-Atome 2 und 3 beteiligt. (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide; in der Originalpublikation^[15] sind zwei Schwingungsellipsoide ((3a) oder (3b), (2a) oder (2b)) mit falscher räumlicher Orientierung gezeichnet.)

von C2 und C3 äußern müßten. An der trigonal-bipyramidalen Struktur von **10** ist daher nicht zu zweifeln.

Die Elementarzelle ließe aber den Einbau einzelner $Bi(CH_3)_5$ -Moleküle mit tetragonaler Symmetrie entlang der *b*-Achse durchaus zu, die dann als „farbgebende Zentren“ die blauviolette Farbe verursachen könnten. Ein solches gelegentliches Einfreren von tetragonalen Individuen aus der Dynamik der Pseudorotation heraus ist angesichts des Schmelzpunktes von **10** bei $-110^\circ C$, bei dem noch mit Pseudorotation zu rechnen ist, nicht ohne weiteres auszuschließen^[21]. Eine endgültige Klärung der Korrelation von Farbe und Struktur von Pentamethylbismut ist letztlich nur von einer ab-initio-Rechnung auf sehr hohem theoretischem Niveau zu erwarten.

- [1] C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *384*, 111.
- [2] C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *376*, 236.
- [3] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. C. Farrow, L. W. Rupp, Jr., A. E. White, K. T. Short, W. F. Peck, Jr., T. Y. Kometani, *Nature* **1988**, *332*, 814.
- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **1988**, *27*, 209.
- [5] M. Bortz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *612*, 113.
- [6] G. Wittig, K. Clauss, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, *578*, 136.
- [7] D. Hellwinkel, G. Kilthau, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *705*, 66.
- [8] D. Hellwinkel, M. Bach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *720*, 198.
- [9] S. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3948.
- [10] P. R. Wells, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1968**, *6*, 111.
- [11] A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1180.
- [12] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 803.
- [13] A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 761.

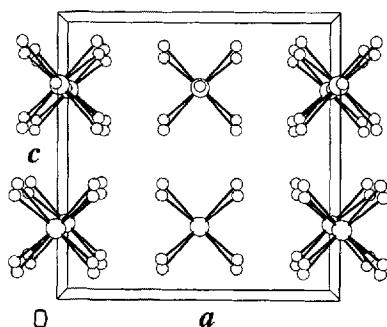


Abb. 1. Wiedergabe der Elementarzelle von **10** mit der Darstellung des Fehlordnungsverhaltens. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

- [14] A. Schmuck, P. Pykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 213.
 [15] S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 976.
 [16] Dagegen sind in der Struktur von Pentamethylantimon, das in derselben Raumgruppe *Cmcm* kristallisiert, die Sb-C-Abstände der axial angeordneten Methylgruppen um 7 pm länger als die Sb-C-Bindungen der äquatorial angeordneten Methylgruppen. C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1464; S. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Inorg. Chem.*, im Druck.
 [17] T. Auf der Heyde, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 823.
- [18] J. C. Duncan, F. G. Thomas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 869.
 [19] L. Ahmed, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7911.
 [20] Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Seppelt für die Überlassung von Strukturunterlagen. Die Berechnung der Struktur von **10** wurde von den Autoren [15] in der nichtkonventionellen Aufstellung *Cmm* vorgenommen. Unseren Abbildungen liegt die konventionelle Aufstellung *Cmcm* zugrunde.
 [21] Eine Verzwilligung der Kristalle an **10** ist nach den uns vorliegenden Strukturdaten nur schwer vorstellbar. Anders verhält es sich bei einer Überstruktur, die z.B. zur Verdopplung einer der Gitterkonstanten führen würde. Betroffen wären davon aber in der Hauptsache die Positionen der C-Atome. Aufgrund des hohen Streuvermögens der Bi-Atome ließen sich eventuell auftretende Überstrukturen nur mit Tieftemperaturaufnahmen detektieren.

Detektion und Abbildung einzelner Moleküle mit optischer Nahfeldmikroskopie

Thomas Basché*

....we never experiment with just one electron or atom or molecule. In thought experiments we sometimes assume we do; this invariably entails ridiculous consequences."

Erwin Schrödinger, 1952

Die erfolgreiche Speicherung und spektroskopische Charakterisierung einzelner Atome in elektromagnetischen Fallen oder die Entwicklung von Mikroskopietechniken mit atomarer Auflösung wie der Rastertunnel-(STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) sind nur zwei Beispiele dafür, daß diese Aussage Schrödingers inzwischen von der Realität überholt worden ist. Man sollte jedoch nicht vergessen, daß die Beobachtung einzelner Teilchen, die heutzutage schon fast selbstverständlich scheint, unabhängig von der jeweiligen Methode erst seit ca. 10–15 Jahren möglich ist. Dieses Highlight befaßt sich mit neuen Entwicklungen bei der optischen Detektion einzelner Moleküle, andere Verfahren zur Detektion einzelner Teilchen müssen daher unberücksichtigt bleiben. Die optische Detektion eines einzelnen Moleküls in der kondensierten Phase gelang erstmals 1989, als ein einzelnes Pentacenmolekül in einem organischen Mischkristall bei tiefen Temperaturen ($T = 1.5\text{ K}$) spektroskopisch nachgewiesen werden konnte^[1]. Kurz darauf und völlig unabhängig von den Arbeiten mit Festkörpern führten auch Bemühungen, einzelne Farbstoffmoleküle in einer Flüssigkeit nachzuweisen, zum Erfolg^[2]. Während bei tiefen Temperaturen im Festkörper das einzelne Molekül wegen der extrem schmalen optischen Linienbreite eine äußerst empfindliche spektroskopische Sonde für die Eigenschaften seiner lokalen Umgebung ist, stehen bei der Einzelmoleküldetektion (Single Molecule Detection, SMD) in Flüssigkeiten oder generell bei allen Techniken, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden können, neben spektroskopischen primär analytische Fragestellungen im Vordergrund. SMD ist das Limit in der chemischen Spurenanalyse

und wurde als realistische Methode vorgeschlagen, um die DNA des menschlichen Genoms in vertretbarer Zeit zu sequenzieren. Es ist abzusehen, daß in der Molekularbiologie die Detektion einzelner, mit Fluoreszenzfarbstoffen markierter Partikel (Proteine, Viren) immer größere Bedeutung erlangen wird.

Die optische Spektroskopie einzelner Moleküle hat bereits eine Fülle neuartiger experimenteller Resultate hervorgebracht. Dazu gehört auch die Entwicklung von Techniken, um einzelne Moleküle mit immer höherer Empfindlichkeit optisch charakterisieren zu können. Die sehr empfindliche Fluoreszenzdetektion ist ideal geeignet zur optischen Beobachtung einzelner Moleküle. Die experimentelle Herausforderung besteht dabei darin, das schwache Fluoreszenzlicht eines einzelnen Moleküls noch vom Streulichtuntergrund der Matrix (Rayleigh- und Raman-Streuung, Matrixlumineszenz) unterscheiden zu können. Da das Signal proportional zur Bestrahlungsintensität (Leistung/Fläche) ist und das Untergrundlicht und der damit verbundene Rauschpegel mit zunehmender Leistung ansteigen, ist die Empfindlichkeit um so größer, je kleiner die beleuchtete Fläche ist. Das Laseranregungslicht muß demzufolge so gut wie möglich fokussiert werden. Bei der Fokussierung mit Linsen tritt jedoch das fundamentale Abbesche Beugungslimit auf, d.h. es können keine Lichtfoki kleiner als die Lichtwellenlänge erzeugt werden. Mit der optischen Raster-Nahfeldmikroskopie (Near Field Scanning Optical Microscopy, NSOM) wurde jedoch in den letzten Jahren eine Methode entwickelt, deren Basis die Überwindung dieses Limits ist und die sich deshalb ideal zur Fluoreszenzdetektion einzelner Moleküle eignet. Kürzlich ist nun unabhängig voneinander E. Betzig et al.^[3] und W. P. Ambrose et al.^[4] gelungen, mit dieser neuen Mikroskopietechnik einzelne Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche eines Substrats bei Raumtemperatur abzubilden. Bevor im folgenden diese Experimente beschrieben werden, sollen das Prinzip und potentielle Anwendungsmöglichkeiten der optischen Nahfeldmikroskopie dargestellt werden.

Konventionelle optische Mikroskopie ist in ihrer Auflösung limitiert auf ca. $\lambda/2$ der verwendeten Lichtwellenlänge λ . Dieses

[*] Dr. T. Basché
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Sophienstraße 11, D-80333 München
 Telefax: Int. + 89/590-2602