



Aktivierung von Diorganyl-bis(pyridylimino)isoindolid-Aluminiumkomplexen mit sichtbarem Licht und deren organometallische Radikalreaktivität

Jonas O. Wenzel, Johannes Werner, Alexander Allgaier, Joris van Slageren, Israel Fernández, Andreas-Neil Unterreiner,* und Frank Breher*

Abstract: Wir berichten über die Synthese und Charakterisierung einer Reihe von weitgehend luftstabilen Diorganyl-bis(pyridylimino)isoindolid(BPI)-Aluminiumkomplexen und deren Reaktivität durch elektronische Anregung mittels sichtbarem Licht. Der redoxaktive, "nicht-unschuldige" BPI-Pinzettenligand ermöglicht eine effiziente Charge-Transfer-Homolyse der Al-C-Bindung. Dadurch dienen die vorgestellten Verbindungen als Ausgangsmaterialien für die Generierung von kohlenstoffzentrierten Radikalen. Die photo-induzierte homolytische Spaltung der Al-C-Bindung wurde mittels stationärer und transients UV/Vis-Spektroskopie, Abfangexperimenten der entsprechenden Radikale, sowie EPR- und NMR-Spektroskopie analysiert und zudem mithilfe von quantenchemischen Rechnungen untersucht. Studien zur Reaktivität der entsprechenden Aluminiumkomplexe ermöglichten deren Nutzung als Reagenzien in Giese-artigen Reaktionen und der Alkylierung von organischen Carbonylverbindungen, wobei Hinweise auf einen Wechsel von radikalischen zu polaren Mechanismen (radical-polar-crossover) gefunden wurden. Durch diese Arbeit wurde ein vertieftes Verständnis der physikalischen Hintergründe und der ablaufenden photochemischen Prozesse generiert, wodurch eine neue Strategie der Reaktionskontrolle von luftstabilen Organometallverbindungen des Aluminiums etabliert wurde.

Einleitung

Jährlich werden etwa 69 Megatonnen Aluminium gefördert.^[1] Es ist das dritthäufigste Element (8 %) und somit das häufigste Metall in der Erdkruste.^[2] Diese Tatsache macht Aluminium besonders attraktiv, wenn metallinduzierte Reaktivität gefordert ist. Die Substitution von Übergangsmetallen durch Aluminium ist für viele Anwendungen erstrebenswert und adressiert die Prinzipien der Grünen Chemie.^[3] Unglücklicherweise können Reaktivitätsmuster aus der d-Blockchemie oftmals nicht auf Aluminium übertragen werden, was in dessen unedlen Charakter begründet ist. Folglich ist es ein aktuelles Forschungsziel, übergangsmetallartige Reaktivität mit Aluminiumverbindungen nachzuahmen, meist im Hinblick auf potentielle Anwendungen in der Katalyse.^[4,5] Während Aluminium-basierte Lewis-Säurekatalysatoren schon lange bekannt sind,^[6] sind redoxvermittelte Katalysen mit Aluminium seltener. Dies ist auf den großen energetischen Unterschied zwischen den Oxidationsstufen +1 und +3 zurückzuführen.^[7] Redoxchemie an Hauptgruppen-elementen im Allgemeinen,^[7,8] und subvalente Aluminiumchemie im Speziellen, stellen lebhaftere Forschungsfelder dar, was durch das Interesse an zukünftigen Redozyklen an Aluminiumverbindungen verdeutlicht wird.^[9,10-13] Dies wird weiterhin ersichtlich durch aktuelle Fortschritte in der Aluminium-basierten Photo-^[14] oder Elektrochemie.^[15]

Ein aktiv diskutierter Reaktionstyp in der Übergangsmetallchemie ist die homolytische Generierung von Radikalen durch Ligand-zu-Metall- (LMCT) oder Ligand-zu-Ligand-Charge-Transfer (LLCT).^[16] Hierdurch können beispielsweise C-H-Aktivierungsschemie oder Reaktionen mit Kreuzungen zwischen radikalischen und ionischen Mechanismen

[*] J. O. Wenzel, Prof. Dr. F. Breher
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Anorganische Chemie (AOC)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-mail: breher@kit.edu
Homepage: <https://www.aoc.kit.edu/breher/>

J. Werner, Prof. Dr. A.-N. Unterreiner
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Physikalische Chemie (IPC)
Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-mail: andreas.unterreiner@kit.edu

A. Allgaier, Prof. Dr. J. van Slageren
Universität Stuttgart
Institut für Physikalische Chemie
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

Prof. Dr. I. Fernández
Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas, 28040 Madrid (Spain)

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

(‘radical-polar-crossover’) initiiert werden (Schema 1a).^[17] CT-Homolysen stellen ebenso für p-Blockelemente einen vielversprechenden Reaktionstyp dar, vor allem für schwere Vertreter wie Zinn^[18] oder Bismut.^[19] Für Verbindungen leichter p-Blockelemente ist aufgrund der hohen Energie der Akzeptororbitale beziehungsweise der subvalenten Spezies für solche photoreduktiven Prozesse meist harte UV-Strahlung nötig.^[20] Diese Hürde kann durch die Verwendung von redox-aktiven, „nicht-unschuldigen“ Liganden (NILs: non-innocent ligands) umgangen werden, da auf diese Weise LLCTs auch mit niederenergetischem Licht realisiert werden können.^[4,21] Weitgehend bekannt sind vor allem Homolysen von Element-Kohlenstoff-Bindungen in porphyrinoiden Systemen von Elementen der Gruppe 14,^[22] oder NIL-koordinierten Borverbindungen,^[23] wie die jüngst von Page und Mitarbeitern publizierten Dipyrromethenkomplexe (Schema 1b).^[24]

Bindungshomolysen in Aluminiumorganylen (AlR_3) benötigen kurzwellige UV-Strahlung, wodurch meistens komplexe Mischungen von organischen Verbindungen und elementarem Metall erhalten werden.^[25] Kaim zeigte, dass thermisch oder lichtinduziert Radikale entstehen können, wenn Aluminiumorganyle mit NILs wie Pyrazin der Bipyridin als Lewis-Säure/Base-Addukt kombiniert werden.^[26] Mit redoxaktiven Pinzettenliganden, wie beispielsweise Bis(imino)pyridinen (BIP), reagieren die stark nukleophilen

Aluminiumorganyle auch oftmals schon thermisch, meist unter Ligandenalkylierung.^[27,28] Dahingegen zeigen Aluminiumporphyrinkomplexe eine ausgeprägte Stabilität, aber auch lichtinduzierte Reaktivität, was zu Studien möglicher Anwendungen als Photoinitiatoren führte.^[29,30] Nichtsdestotrotz sind Beispiele für kontrollierte Photoreduktionen an Aluminiumkomplexen selten. Daher waren wir interessiert an den nötigen Faktoren, die es braucht, um solche CT-Homolysen zu ermöglichen und zu verstehen. Wir begannen nach einem photoaktiven System zu suchen, welches stabile Aluminiumkomplexe bildet, aber immer noch möglichst viel organometallischen Charakter trägt, um anschließend eine breite Untersuchung mittels unterschiedlicher Methoden durchzuführen. Pinzettenliganden erlauben meist mehr strukturelle Flexibilität am Metallatom als Porphyrine, während der Chelateffekt und eventuell Redoxaktivität erhalten bleiben.^[31] Wir fokussierten uns daher auf das tridentate, monoanionische Bis(pyridylimino)isoindolid (BPI)–Ligandensystem, welches Porphyrine in Bezug auf Donoratome und Redoxaktivität nachahmt.^[32] Übergangsmetallkomplexe von BPI-Liganden wurden bereits ausgiebig untersucht, beispielsweise im Rahmen asymmetrischer homogener Katalyse,^[33] oder künstlicher Photosynthese.^[34] Unsere Arbeitsgruppe berichtete jüngst von den π -Akzeptoreigenschaften von BPI-Liganden.^[35] Zwei BPI-Aluminiumkomplexe wurden bereits von Reddy^[36] und Bender^[37] synthetisiert und untersucht, jedoch nicht im Hinblick auf synthetische Photochemie.

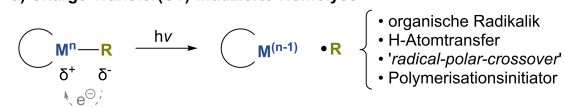
In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese, Charakterisierung und lichtinduzierte Reaktivität von neuen BPI-Aluminiumkomplexen sowie detaillierte Einblicke in die physikalischen Hintergründe der Radikalbildung und der beobachteten Radikalreaktivität. (Schema 1c).

Ergebnisse und Diskussion

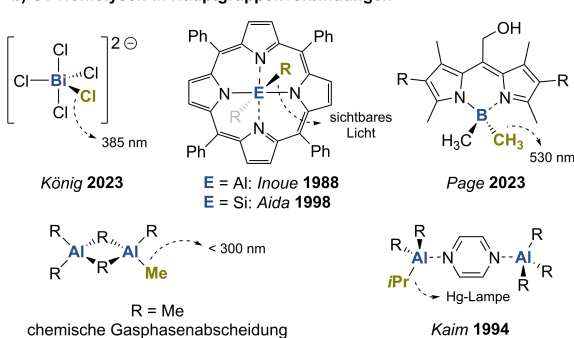
UV/Vis-Spektroskopie

Wir begannen unsere Untersuchungen mit der Reproduzierung der von Reddy publizierten Synthese von **1-AlMe₂** aus Bis(pyridylimino)isoindolin (**1-H**) und AlMe_3 . Die Synthesestrategie wurde auch auf die besser löslichen Ligandensysteme **2-H** (zwei zusätzliche Methylgruppen) und **3-H** (zwei zusätzliche Methyl- und Mesitylgruppen, Schema 1c) übertragen. BPI-Verbindungen sind meist intensiv gelb, was hauptsächlich durch π - π^* -Übergänge im nahen UV-Bereich bis hin zu ~ 400 nm hervorgerufen wird.^[38] Interessanterweise zeigt **1-AlMe₂** dagegen ein bathochrom verschobenes Absorptionsspektrum (Abbildung 1). Dies gründet auf dem elektronenziehenden Effekt des Lewis-sauren Aluminiumfragments und einem starken Beitrag der nukleophilen Al–C-Bindungen zu energetisch niedrig liegenden Übergängen durch Hyperkonjugation mit dem π -System des Liganden. Für die substituierten Liganden **2-H** und **3-H** (Schema 1) wurde dieselbe bathochrome Verschiebung beobachtet. Aber im Allgemeinen führte weitere Substitution des Liganden zu weiterer Rotverschiebung aller Absorp-

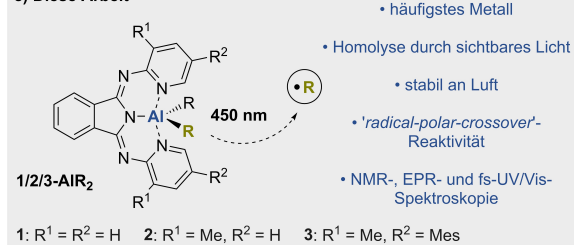
a) Charge-Transfer(CT)-induzierte Homolyse



b) CT-Homolysen in Hauptgruppenverbindungen



c) Diese Arbeit



Schema 1. a) Schematische Darstellung von Charge-Transfer (CT)-induzierten Homolysen von M–R-Bindungen, vor allem bekannt aus der Übergangsmetallchemie. b) Beispiele für CT-Homolysen in Hauptgruppenelementverbindungen. c) Schematischer Überblick der CT-Homolyse, welches Thema dieser Arbeit ist.

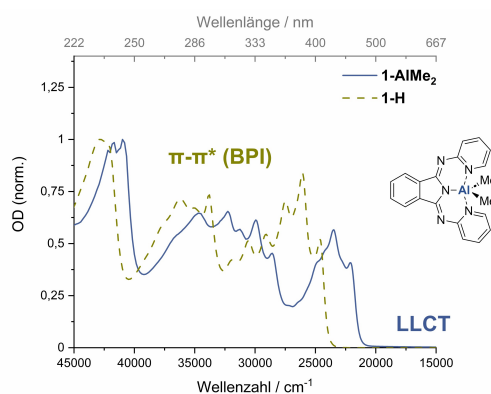
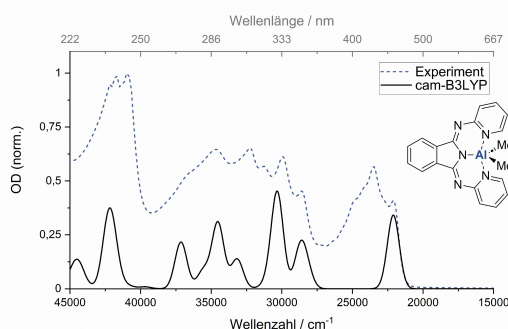


Abbildung 1. UV/Vis-Spektrum von **1-H** und **1-AlMe₂** in *n*-Hexan (1 mmol/L). Abgebildet sind normierte optische Dichten (OD).

tionsbanden (siehe Abschnitt 7 in den Hintergrundinformationen).

Das UV/Vis-Spektrum von **1-AlMe₂**, welches mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) unter der Verwendung des abstandsseparierenden Hybridfunktional *cam-B3LYP* berechnet wurde, ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum (Abbildung 2a). Die erste elektronische Anregung (452 nm) zeigt einen ausgeprägten Charge-Transfer-Beitrag, wodurch Elektro-

a) Berechnetes UV/Vis-Spektrum von 1-AlMe₂



b) Differenzdichte (links) und optimierte S₁-Struktur (rechts)

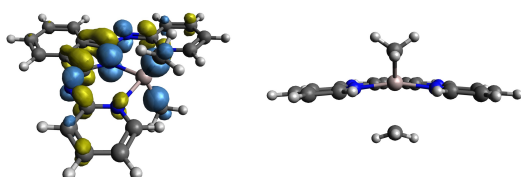


Abbildung 2. a) Experimentelles UV/Vis-Spektrum von **1-AlMe₂** (blau gestrichelt) und das Spektrum, welches berechnet wurde mittels folgender Methode: TD-DFT, *cam-B3LYP/def2-TZVPD/D4* (schwarz, angewendete Gauß-Linienbreite 1000 cm⁻¹, absolute Energiewerte wurden um 5850 cm⁻¹ (0,73 eV) korrigiert und an das experimentelle Spektrum angepasst). b) Links: Visualisierte Differenzdichte der ersten elektronischen Anregung in **1-AlMe₂** (blau: Abnahme; gelb: Zunahme; Iso-Wert 0,003). Rechts: Seitenansicht der S₁^{min}-Struktur von **1-AlMe₂** optimiert mittels folgender Methode: TD-DFT, *cam-B3LYP/def2-TZVPD/D4*.

nendichte aus den Al–C-Bindungen in π*-Orbitale des BPI-Liganden übergeht, wie in der Visualisierung der Differenzdichte deutlich wird (Abbildung 2b). Aus den quantenchemischen Rechnungen geht weiterhin hervor, dass dieser Ligand-zu-Ligand-Charge-Transfer (LLCT) ebenso zu manchen der höher energetischen Absorptionen beiträgt. Jedoch ist die erste Absorption bei ~22500 cm⁻¹ jene mit dem höchsten CT-Charakter. Der Vergleich von empirischem und berechnetem UV/Vis-Spektrum verdeutlicht, dass in **1-AlMe₂** die elektronische Anregung mit einer ausgeprägten Schwingungsprogression mit Wellenzahlen zwischen 1400 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹ verknüpft ist. Diese Schwingungsfrequenzen sind typisch für Skelett-Vibrationen des BPI-Systems, was in Übereinstimmung mit der Literatur und unseren DFT-Rechnungen steht.^[39] Mittels TD-DFT fanden wir eine mögliche optimierte Struktur für den ersten elektronisch angeregten Zustand von **1-AlMe₂** in der Gasphase (Abbildung 2b). Interessanterweise ist hierin eine der beiden Al–C-Bindungen bereits stark verlängert, und zwar von 1,994 Å im Grundzustand auf 2,429 Å im S₁-Zustand. Dies legt nahe, dass eine homolytische Spaltung der Al–C-Bindung ausgehend vom S₁-Zustand möglicherweise nahezu barrierefrei stattfinden kann. Weiterhin zeigt der elektronisch angeregte Zustand eine Verlängerung der ursprünglichen Doppelbindungen des BPI-Liganden von ~30 pm, während die Einfachbindungen gleichermaßen verkürzt sind. Solche Bindungslängenänderungen sind eine Konsequenz erhöhter Elektronendichte im Ligandensystem, da antibindenden π*-Orbitale populierte werden.^[35]

Initiale Photoreaktivität

Die Belichtung von **1-AlMe₂** in C₆D₆ mit 450 nm LEDs (500 mW) führte tatsächlich zu einer starken Dunkelfärbung der Lösung. Die Absorptionsbande um 450 nm, welche von hyperkonjugierten Al–C-Bindungen zeugt, nahm innerhalb einiger Sekunden nahezu vollständig ab (Abbildung 3). In Benzol deuteten zunehmende Absorptionen um 350 nm und ein isosbestischer Punkt bei 377 nm die Bildung von Photo-

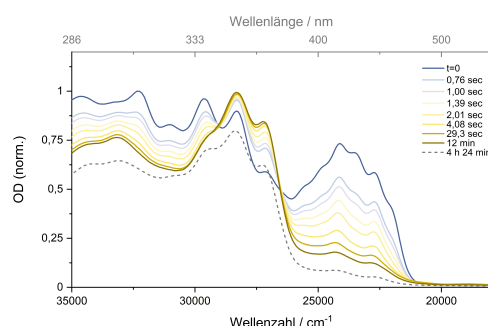
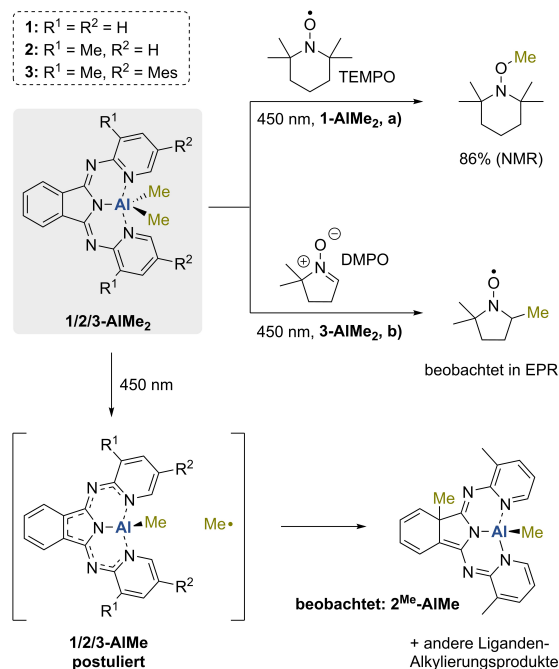


Abbildung 3. Serie an stationären UV/Vis-Spektren von **1-AlMe₂** in C₆H₆ nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mit einer 450 nm LED (500 mW).

Linie in Abbildung 3). $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten das vollständige Verschwinden der Signale des Ausgangsmaterials und eine nicht zu identifizierende Mischung an verschiedenen Photoprodukten. Es sei zu bemerken, dass die gleiche Dunkelfärbung der Lösungen beobachtet wurde, wenn diese unter Umgebungslicht gelagert wurden. Dennoch schien die Photoreaktion hierbei viel langsamer zu sein, da die Intensität des Umgebungslichts im Vergleich zu den verwendeten LEDs um ein Vielfaches niedriger ist.

Wurden die belichteten Reaktionsmischungen von **1-AIme₂** der Umgebungsluft ausgesetzt, so verschwand die dunkle Färbung unter Rückgewinnung der hellgelben BPI-typischen Farbe, was auf die Bildung von hochsensitiven Verbindungen während der Photoreaktion hindeutet. Erhitzen von **1-AIme₂** unter Rückfluss in Toluol über Nacht bestätigte einerseits die thermische Stabilität der Verbindung und andererseits die photochemische Natur der oben beschriebenen Phänomene. Eine Wiederholung der Photoreaktion in Anwesenheit von TEMPO führte zur Bildung von Me-TEMPO und einer neuen BPI-Spezies, höchstwahrscheinlich **1-Al(tempo)₂** (Schema 2). Abfangexperimente mit 5,5-Dimethyl-pyrrolin-N-oxid (DMPO) unter Verwendung des sterisch anspruchsvolleren **3-AIme₂** führte zur Bildung des entsprechenden Methyl-substituierten Nitroxid-Radikals von DMPO. Dies wurde durch cw-EPR-Spektroskopie bestätigt und unterstreicht die Anwesenheit von Methylradikalen (Schema 2).



Schema 2. Abfangexperimente der Methylradikale, welche durch Homolyse von **1-AIme₂** oder **3-AIme₂** entstanden, mit Tetramethylpiperidin-N-oxid (TEMPO) und 5,5-Dimethyl-pyrrolin-N-oxid (DMPO). a) 5,00 Äquiv. TEMPO, C₆D₆, nicht gerührt, 450 nm, RT, über Nacht. b) 10,0 Äquiv. DMPO, C₆D₆, 450 nm, RT, 4 h.

Nach unserem Verständnis ist Ligandenalkylierung der typische Reaktionskanal, dem die entstehenden Radikale folgen. Alkylierung „nicht-unschuldiger“ Liganden durch Aluminiumorganyle tritt oftmals schon ohne photochemische Anregung auf.^[27,28,40] In unserem System scheint sich jedoch die Kombination aus elektronenreichen Al–C-Bindungen und guten π -Akzeptoreigenschaften des BPI-Liganden auf einem schmalen Grat zu befinden, auf dem thermisch zwar keine Reaktionen stattfindet, aber photochemische Prozesse zugänglich werden. Durch Zufall beobachteten wir, dass die Belichtung von **2-AIme₂** als Suspension in Dimethylsulfoxid (DMSO) für zehn Minuten selektiv zu einem Produkt führt, bei welchem das quartäre Kohlenstoffatom des Phthalolyl-Rückgrats methyliert wurde (Schema 2). Diese Reaktion ergab das Photoprodukt **2^{Me}-AIme** ausreichend selektiv, um eine zweifelsfreie Charakterisierung aus dem Rohprodukt der Reaktionsmischung mittels NMR-Spektroskopie zu ermöglichen, wodurch unser Postulat der Ligandenalkylierung gestützt wird (mittels DFT-Rechnungen erhaltene thermodynamische und kinetische Details finden sich in Abschnitt 11 der Hintergrundinformationen).

cw-X-Band EPR-Spektroskopie

Nach einer Sekunde Belichtung ($\lambda_{\text{anr}} = 450 \text{ nm}$) von EPR-inaktivem **1-AIme₂** in Toluol-Lösung innerhalb der EPR-Kavität bei Zimmertemperatur unter Argon wurde ein schwaches EPR-Signal detektiert. Während weiterer Belichtung wurde das Signal erst intensiver, um dann ein stabiles Intensitätsmaximum zu erreichen. Das Signal ist beständig auf einer Zeitskala von Minuten. Das Spektrum in Abbildung 4 ist um einen g -Wert von 2,0033 zentriert und offenbart eine deutliche Aufspaltung in mehrere Linien, wobei die mittlere Linie deutlich intensiver erscheint als die restlichen vier.

Ein solches Spektrum ist nicht durch die Anwesenheit nur einer EPR-aktiven Spezies zu erklären. Wir schlagen die

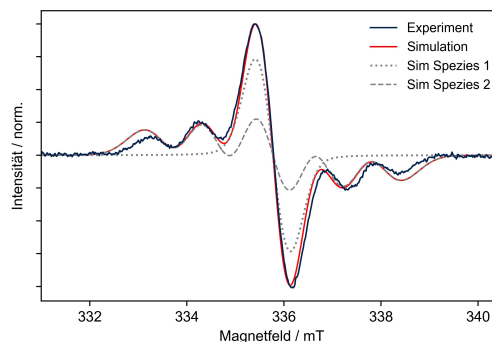


Abbildung 4. X-Band cw-EPR-Spektrum von **1-AIme₂** in Toluol (10^{-3} M) aufgenommen nach 8 s Belichtung (450 nm). $g_{\text{iso}} = 2,0033$, 9,415 GHz, Modulationsamplitude 5,00 G, 40 ms Konversionszeit, 5 mW Mikrowellenleistung, 2 Scans. Die Simulation zeigt zwei Spezies, die in Lösung koexistieren.

Anwesenheit mindestens zwei oder mehr paramagnetischen transienten Spezies vor, wobei die erste Spezies ein nicht-vollständig aufgelöstes Einlinienspektrum ergibt und die zweite Spezies beobachtbare Hyperfeinkopplungen zeigt. Wir ordnen das Einlinienspektrum einem ligandenzentrierten Radikal ohne signifikanten Beitrag des Aluminiumatoms zum einfach besetzten Molekülorbital (SOMO) zu. Diese Zuordnung gründet auf dem kürzlich veröffentlichten EPR-Spektrum des Radikaldianions des Methyl-substituierten BPI-Liganden (**2-K₂**),^[35] welches lediglich kleine Hyperfeinkopplungen aufzeigt, die aufgrund der experimentellen Linienbreite hier nicht aufgelöst wären. Eine mögliche Spezies stellt **1-AlMe[•]** dar, welches als Fluchtprodukt nach homolytischer Al–Me-Bindungsspaltung entsteht, sofern das entsprechende [•]CH₃-Radikal von einem Lösungsmittelmolekül oder einer zweiten BPI-Spezies abgefangen wird. Theoretische Berechnungen mittels DFT (PBE0/IGLO-III) an **1-AlMe[•]** (Tabelle S9, Abbildung S179) unterstützen diese These, da hierbei eine stark über den BPI-Liganden delokalisierte Spindichte zu erkennen ist. Dies führt zu kleinen Hyperfeinkopplungskonstanten (*hfc*, ~2 MHz) und sehr niedriger Spindichte am Aluminiumatom. Unter Verwendung der berechneten *hfc* und minimaler Lorentz-Verbreiterung wurde die Einzellinie des experimentellen Spektrums perfekt reproduziert (Abbildung 4, Sim Spezies 1).

Die zweite Spezies zeigt eine deutlich größere Hyperfeinaufspaltung, welche durch unterschiedliche Szenarien erklärbar sein könnte. Zum Ersten könnte es sich um eine Spezies mit signifikanter Spindichte am Aluminiumatom (*I*=5/2, 100 % natürliche Häufigkeit) handeln, wodurch ein 1:1:1:1:1 Sextett entstünde. In diesem Fall wäre eine *hfc* von 27,8 MHz (extrahiert aus Simulationen) plausibel für ein ligandenzentriertes Radikal mit ein wenig Spindichte am Aluminiumatom, wie beispielsweise von Carben-stabilisierten Aluminiumradikalen bekannt.^[10] Eine hohe Spindichte am Aluminium würde sich in einer deutlich größeren *hfc* äußern, wie es für [AlH₃][•] mit hohem σ -Charakter (*A*=432 MHz)^[41] oder reduzierte Dialane mit hohem π -Charakter des SOMOs (*A*=174 MHz) bereits berichtet wurde.^[11,13] Zum Zweiten könnte es sich um eine Spezies handeln, bei dem der Elektronenspin zu zwei äquivalenten *I*=1 ¹⁴N-Kernspins koppelt, was zu einem Quintett-Spektrum mit einem 1:2:3:2:1 Intensitätsverhältnis führt. Eine solche Spezies könnte das Resultat einer erhöhten Spindichte auf den koordinierenden Stickstoffatomen darstellen. Die relativ große *hfc* (*A*=31 MHz) könnte einem substantiellen σ -Charakter des SOMOs der transienten Spezies zuzuschreiben sein und fällt in den typischen Bereich für Aluminiumverbindungen in der Literatur.^[42] Wir konnten die Kopplungskonstanten nicht mittels quantenchemischer Rechnungen reproduzieren, da die exakte molekulare Struktur der transienten Spezies nicht bekannt ist. Dies erschwert die Simulation enorm, wie es auch erst kürzlich für Aluminiumradikale diskutiert wurde.^[12] Die in Abbildung 4 (rote Linie) gezeigte Simulation stellt die beste erhaltene Anpassung dar und setzt sich aus der berechneten Spezies **1-AlMe[•]** und einer Spezies mit großer Kopplung zu zwei Stickstoffatomen zusammen (Abbildung 4, Sim Spezies 2, Details siehe Abschnitt 8 in den Hintergrundinformationen). Unse-

re Beobachtungen unterstützen aber zweifelsfrei das Auftreten von Einelektronenprozessen und BPI-Radikalen als transiente Spezies.

Transiente UV/Vis-Spektroskopie

Wir untersuchten weitergehend **1-AlMe₂** und den Liganden **1-H** als Referenzsystem mittels transientser UV/Vis-Laserspektroskopie auf der Femtosekunden(fs)- bis Nanosekunden(ns)-Zeitskala. Hierdurch sollten vertiefte Einblicke in die elementaren Schritte der Al–C-Bindungsspaltung erhalten werden. Dementsprechend wurde **1-AlMe₂** mit 400 nm (siehe Abbildung S123) und 340 nm fs-Laserpulsen angeregt. Beide transienten Spektren zeigen die Entwicklung einer breiten Absorptionsbande mit einem positiven Wert für die optische Differenzdichte (ΔmOD), wie es beispielhaft in Abbildung 5 dargestellt ist. Diese Bande reicht von circa 450 bis hin zu 580 nm mit einem flachen Ausläufer in Richtung längerer Wellenlängen und entsteht innerhalb von ungefähr 500 fs. Der ‘Cut-off’ unter 450 nm rührt von einer ausgeprägten Grundzustandsabsorption von **1-AlMe₂** her. Als Folge erreicht in diesem Bereich kein Licht den Detektor, wodurch kein Grundzustandsbleichen beobachtet werden konnte.

Die breite Absorptionsbande im transienten Spektrum entsteht durch Absorption des angeregten Zustands (ESA: excited state absorption). Im Prinzip könnte stimulierte Emission (SE) einen weiteren Anteil dieser Bande darstellen, was sich als negativer Beitrag zur ESA-Bande äußern würde. Dieser Beitrag der SE ist zwar nur indirekt in den transienten Messungen, aber dahingegen deutlich in den stationären Fluoreszenzspektren zu erkennen (Abbildung S121). Die insgesamt schwache SE ist konsistent mit der sehr niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute von **1-AlMe₂** ($\Phi=3,9\cdot 10^{-4}$). In den transienten Spektren entsteht die ESA-Bande innerhalb der Zeitauflösung des Experiments (100 fs), was ultraschnelle Schwingungsprozesse im angeregten Zustand nahelegt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die vertikale Anregung von **1-AlMe₂** in einen stark schwingungsangeregten (‘heißen’) elektronischen Singulett-Franck-Condon-Zustand, gefolgt von einer schnellen Restrukturierung. Solch eine Reorganisation kann auf der Subpikosekunden(ps)-Zeitskala stattfinden,^[43] und ermöglicht einen Weg zum Photoabbau, was für stark fluoreszierende Komplexe mit AlMe₂-Fragment zwar als möglich, aber unwahrscheinlich postuliert wurde.^[44] Weiterhin ist dies konsistent mit der starken Schwingungsprogression, welche wir in stationären UV/Vis-Spektren beobachtet haben und mit der strukturell stark veränderten S₁^{min}-Geometrie, welche wir mittels TD-DFT-Berechnungen fanden (vide supra). Die Tatsache, dass die transienten Spektren, welche durch Anregung mit 340 nm (S₂ ← S₀) und 400 nm (S₁ ← S₀) Laserpulsen erhalten wurden, nahezu identisch sind, spricht für eine ultraschnelle innere Konversion zwischen angeregten Singulettzuständen, schneller als die Zeitauflösung unseres experimentellen Aufbaus. Dieser Konversion folgt die diskutierte strukturelle Relaxation in den S₁^{min}-Zustand. Der freie Ligand **1-H** zeigt ebenso die schnelle Bildung einer

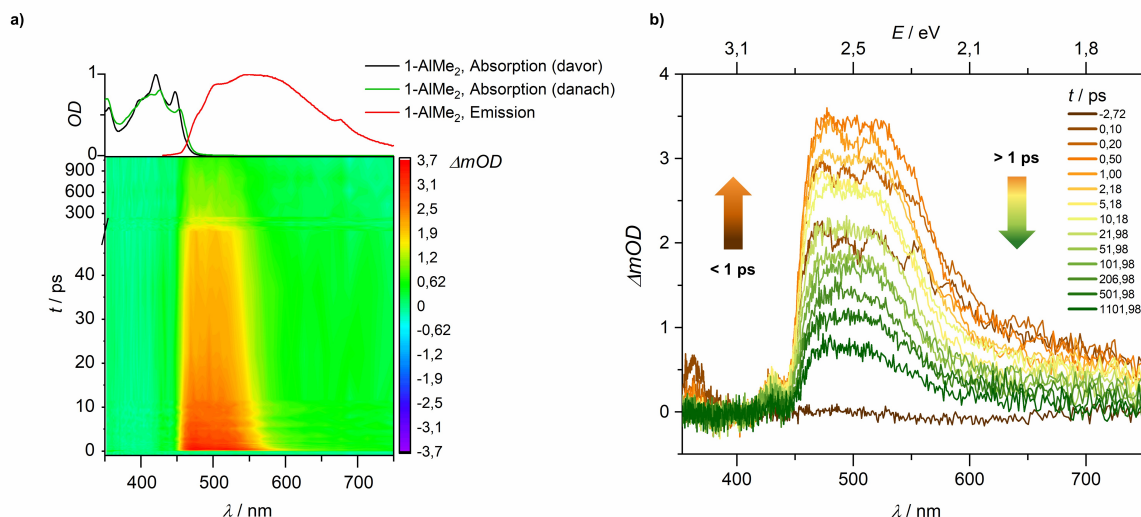


Abbildung 5. a) Unten: Konturdiagramm ($\lambda_{\text{exc}}=340$ nm, $E_{\text{exc}}=0,62$ μJ , $OD_{340}=0,87$), Oben: Stationäre Absorption (vor und nach transienter Messung) und Emissionsspektrum von **1-AlMe₂**. b) Transiente Absorptionsspektren von **1-AlMe₂** erhalten vom Profil des Konturdiagramms bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten.

ESA-Bande innerhalb einiger hundert fs, überlagert mit einer schwachen SE-Bande. Allerdings nahm ihre Intensität innerhalb von 50 ps nahezu vollständig ab (Abbildung S122). Die Fluoreszenzquantenausbeute für **1-H** ist ebenso niedrig ($\Phi=6,7 \cdot 10^{-6}$), was demnach eine ultraschnelle innere Konversion durch eine konische Überschneidung nahelegt. **1-AlMe₂** zeigte hingegen eine viel langsamere Rückkehr in den elektronischen Grundzustand, was durch die Detektierbarkeit der Absorptionsbande auch nach ~ 1 ns verdeutlicht wird (Abbildung 5).

Um mehr Informationen über die unterschiedlichen Kanäle zu bekommen, mit der die ESA-Bande abklingt, wurde eine globale Analyse der Hauptabsorptionen zwischen 450 und 580 nm durchgeführt (siehe Abschnitt 5 der Hintergrundinformationen). Drei Zeitkonstanten wurden benötigt um eine ausreichende Anpassung zu erhalten. Dies spricht für mindestens drei Prozesse, durch die der S_1^{min} -Zustand depopuliert wird. Die erste Zeitkonstante τ_1 war in der Größenordnung von 1 ps. Wir nehmen an, dass dies zu strahlungsloser $S_0 \leftarrow S_1$ Konversion zugeordnet werden kann, da ein ähnlich schneller Prozess für die photostabile Vergleichsverbindung **1-H** beobachtet wurde (Abbildung S122). Die Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 wurden zu circa 30 ps bzw. > 100 ps bestimmt und besitzen kein äquivalentes Pendant in **1-H**, was auf eine Kanalverzweigung im angeregten Zustand hindeutet. Wir vermuten, dass mindestens eine dieser beiden Zeitkonstanten Teil des photoaktiven Reaktionspfades ist. Auch Interkombination (ISC: Intersystem Crossing) zur Triplett-Potentialhyperfläche – wie es theoretisch vorhergesagt wurde für freies Isoindolin^[45] und diverse Hydroxychinolinato^[46] oder Phthalocyaninaluminiumkomplexe^[47] – sollte als Möglichkeit in Betracht gezogen werden. Wir haben die Spektren weiterhin verarbeitet, indem wir Zerfalls-assoziierte Differenzspektren und wellenlängenabhängige relative Amplitudenverhältnisse berechneten, um die relativen Wahrscheinlichkeiten abzuschätzen, mit denen

die unterschiedlichen Kanäle populierte werden. Demzufolge variierten A_1^{rel} sowie A_3^{rel} zwischen 35 % und 45 % während A_2^{rel} zwischen 20 % und 25 % lag (Tabelle S6, Abbildung S127). Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, dass **1-AlMe₂** nach elektronischer Anregung zum S_1 -Zustand dem photoaktiven Kanal folgt, hoch ist (mindestens 20 %). Dies ist konsistent mit der extrem schnellen Homolyse, die experimentell beobachtet wird. Zusammenfassend führt die Anregung von **1-AlMe₂** mit unterschiedlichen Wellenlängen zum S_1^{min} -Zustand, welcher entweder strahlungslos zurück in den Grundzustand relaxieren oder eine Photoreaktion eingehen kann. Auf Basis aller vorangegangenen Erkenntnisse postulieren wir, dass die schwache Fluoreszenz von **1-AlMe₂** die Konsequenz einer sehr effizienten Umwandlung von Licht in eine dissoziative Schwingungsmoden ist. Dies führt teilweise zum kritischen Bindungsbruch der Al–C-Bindung, wodurch ein Methylradikal und das “maskierte” Al(II)–Radikal **1-AlMe[•]** entsteht.

Synthese

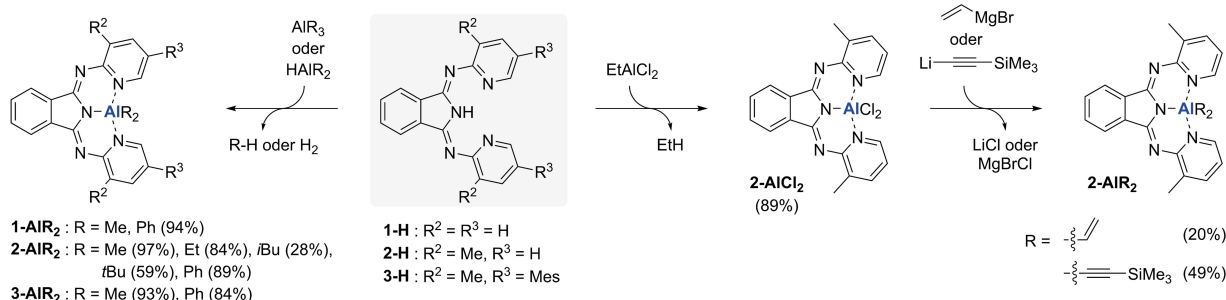
Nachdem unsere orientierenden Ergebnisse die Idee eines homolytischen LLCTs an BPI-Aluminiumkomplexen bestätigten, untersuchten wir die Anwendbarkeit dieses Konzepts in Bezug auf die Generierung unterschiedlicher Kohlenstoffradikale. Die isostrukturellen, phenylsubstituierten Komplexe **1-AlPh₂**, **2-AlPh₂** und **3-AlPh₂** wurden synthetisiert, indem die freien Liganden mit einfach zugänglichem $\text{AlPh}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ deprotoniert wurden. Zur weiteren Untersuchung möglicher Substituenten wurde hauptsächlich Ligand **2** eingesetzt. Dessen Verbindungen zeigen, im Vergleich zu denen des Liganden **1**, in vielen Fällen bessere Löslichkeitseigenschaften, eine hilfreiche ^1H -NMR-Sonde aufgrund der Methylgruppen und trotzdem einfach synthetische Zugänglichkeit. Die Komplexe **2-AlEt₂**, **2-Al*i*Bu₂**, **2-AlMe₂**, **2-AlMe**

eCl, **2-AlCl₂** wurden synthetisiert, indem **2-H** entsprechend mit AlEt₃, *i*Bu₂AlH (DIBAL), Al*t*Bu₃, Me₂AlCl, und EtAlCl₂ deprotoniert wurde. Außer Al*t*Bu₃ sind all diese Reagenzien kommerziell erhältlich und wie gekauft zum Einsatz gekommen. Die erhaltenen Aluminiumkomplexe sind somit einfach in zwei Reaktionsschritten aus käuflichen Chemikalien zugänglich. Um auch einen nicht-aromatischen, sp²-hybridisierten und einen sp-hybridisierten Kohlenstoffsubstituenten zu untersuchen, wurden **2-Al(CH=CH₂)₂** und **2-Al(C≡C-TMS)₂** mittels Salzmetathese aus **2-AlCl₂** hergestellt (Abbildung 6a). Alle BPI-Aluminiumkomplexe konnten problemlos durch Umkristallisation aufgereinigt werden, wofür sich in den meisten Fällen Toluol als geeignetes Lösungsmittel herausstellte. Demzufolge konnten die synthetisierten Komplexe mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse (SC-XRD) untersucht werden. Den beiden bereits bekannten Festkörperstrukturen von Reddy gleichend,^[36] zeigen die Molekülstrukturen im Festkörper eine trigonal-bipyramidale Koordination des Aluminiumatoms (Abbildung 6b) mit Al–C-Bindungslängen von ~200 pm unabhängig von der Art des Substituenten. **2-Al*t*Bu₂** repräsentiert das einzige Derivat, welches eine veränderte Struktur aufweist, da einer der flankierenden Pyridindonoren nicht an das sterisch stark abgeschirmte Aluminiumatom koordiniert und dieses daher in einer tetraedrischen Koordination vorliegt.

Für die meisten der Verbindungen beobachteten wir überraschende Stabilität in Umgebungsluft. Beispielsweise konnten wir **2-AlMe₂** für mehrere Monate an Luft lagern ohne Zersetzung zu beobachten. Sogar in Lösung vernahmen wir ausgeprägte Stabilität und nur dann geringfügige Zersetzung, wenn größere Mengen an Feuchtigkeit zugegen waren, wie beispielsweise in nicht-getrocknetem THF oder Aceton. Das Versetzen von Lösungen von **1-AlMe₂** mit einer Atmosphäre reinem und trockenem O₂ führte zu keinerlei Reaktion. Obwohl das Experimentieren mit **2-AlMe₂** einwandfrei unter Nicht-Schlenkbedingungen durchgeführt werden kann, empfehlen wir die Verwendung frischer Gebinde an Lösungsmitteln oder Molekularsieb lediglich zum Zweck der Feuchtigkeitsminimierung.

Ferner korreliert die Luftsensitivität deutlich mit dem Hybridisierungsgrad des Kohlenstoffsubstituenten. Während sp³-hybridisierte und aromatische Derivate nur eine geringe Empfindlichkeit zeigen, zersetzt sich **2-Al(CH=CH₂)₂** im Festkörper an Luft innerhalb weniger Tage. Das sp-hybridisierte Derivat **2-Al(C≡C-TMS)₂** reagiert instantan an Luft auf einer Zeitskala von Minuten. Wir schlussfolgern daher, dass BPI als palindromischer NNN-Pinzettenligand das Aluminiumorganylfragment stabilisiert, indem es dessen Koordinationssphäre vollständig absättigt. Hierdurch wird die Lewis-Azidität am Aluminiumatom herabgesetzt, was augenscheinlich die Hydrolysegeschwindigkeit minimiert.

a) Synthese von Bis(pyridylimino)isoindolid-Aluminiumkomplexen



b) Molekülstrukturen im Festkörper von Bis(pyridylimino)isoindolid-Aluminiumkomplexen

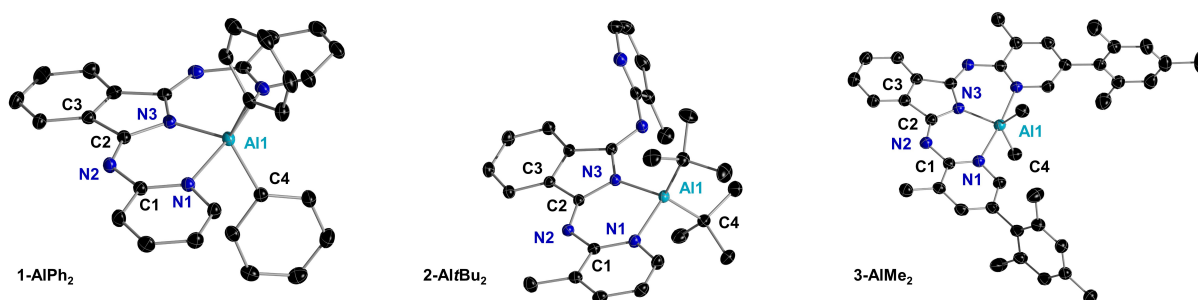


Abbildung 6. a) Synthese unterschiedlicher Bis(pyridylimino)isoindolid-Aluminiumkomplexe. b) Molekülstrukturen ausgewählter BPI-Aluminiumkomplexe (siehe auch Hintergrundinformationen). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 30% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **1-AlPh₂**: Al1–N3 191,30(14), Al1–C4 200,00(17), C2–N2 128,8(2); N3–Al1–C4 117,78(7), N3–Al1–N1 87,49(6). **2-Al*t*Bu₂**: Al1–N3 190,06(11), Al1–C4 199,74(14), C2–N2 129,76(16); N3–Al1–C4 111,18(6), N3–Al1–N1 91,44(5). **3-AlMe₂**: Al1–N3 191,97(18), Al1–C4 198,4(2), C2–N2 130,2(2); N3–Al1–C4 116,18(9), N3–Al1–N1 87,00(7).

Der Umsatz von **2-AIR₂** während Belichtung mit 450 nm LEDs wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 7). Die Photolysen der Verbindungen mit sp³-hybridisierten Substituenten scheinen einer Kinetik erster Ordnung zu folgen und zeigen vollständigen Umsatz in einem Zeitraum von maximal fünf Minuten (einzige Ausnahme war **2-Al*i*Bu₂**, höchstwahrscheinlich aufgrund der deutlich unterschiedlichen molekularen Struktur). Die sp²-hybridisierte Vinylfunktion führt zu einer deutlich langsameren Photolyse des entsprechenden Aluminiumkomplexes, da in unseren Experimenten ungefähr 30 Minuten benötigt wurden, um alles Ausgangsmaterial umzusetzen. Der Phenylsubstituent liefert sogar eine noch langsamere Photolyse, während **2-Al(C≡C-TMS)₂** fast schon photostabil erscheint mit nur 10 % Umsatz nach 16 Stunden Belichtungszeit. Diese Ergebnisse zeigen also, dass die Tendenz zur Al–C-Bindungshomolyse in Bezug auf die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms den beobachteten Trend der Luftsensitivität entgegengerichtet ist.

Es ist zu erwarten, dass eine stärker polarisierte Bindung zwischen Aluminiumatom und beispielsweise sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen zu einer höheren Bindungsenthalpie führt aufgrund einer ausgeprägteren Coloumb-Wechselwirkung. Hierdurch ist eine homolytische Bindungsspaltung zwar schwieriger zu realisieren, aber die Reaktivität in ionischen Reaktionen wie beispielsweise Hydrolysen gegebenenfalls erhöht. Um diese Vermutung zu untermauern, analysierten wir die Bindungssituation in **1-AIR₂** mit den

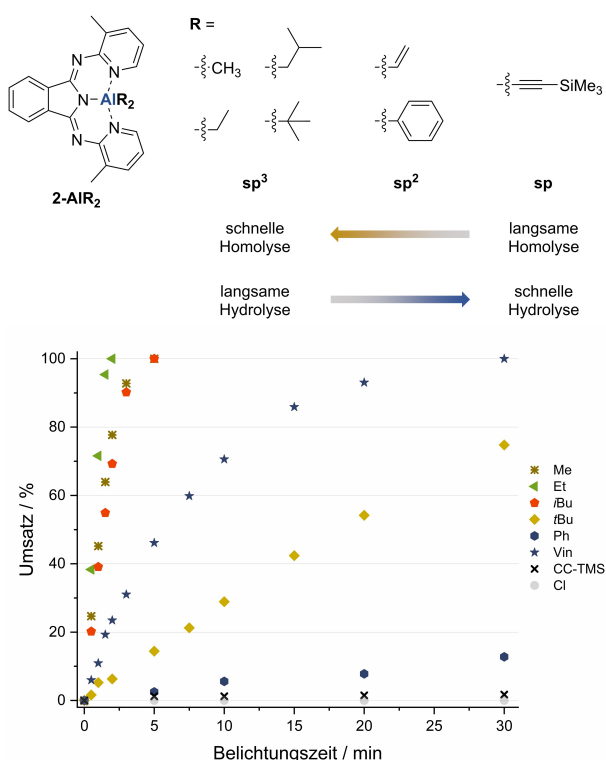


Abbildung 7. Umsatz von **2-AIR₂** nach unterschiedlichen Belichtungszeiten mit einer 450 nm LED (500 mW) bei Zimmertemperatur in nicht-gerührter CD₂Cl₂-Lösung verfolgt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

sp³-Methyl-, sp²-Vinyl- und sp-C≡C-SiH₃-Substituenten mithilfe der Energiedekompositionsanalyse (EDA: Energy Decomposition Analysis).^[48] Die Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst und legen nahe, dass die Wechselwirkung zwischen den Radikalen [AIR][•] und R[•] von sp³- zu sp²- und zu sp-hybridisierten Substituenten immer stärker wird, was in guter Übereinstimmung mit der Tendenz der Al–C-Bindungshomolyse ist. Der Trend der Werte für Δ*E*_{int} korreliert mit den berechneten Al–C Wiberg Bindungsindizes (WBIs), die von C_{sp³} zu C_{sp} zunehmen. Wenig überraschend ist, dass die Orbitalwechselwirkung, welche den dominierenden Beitrag zur Bindung zwischen [AIR][•]- und R[•]-Fragmenten darstellt, denselben Trend aufzeigt. Wir fanden weiterhin, dass die elektrostatische Anziehung, repräsentiert durch den Δ*E*_{elstat}-Term, circa ein Drittel der gesamten attraktiven Wechselwirkung ausmacht und stärker wird, wenn man von der Methylgruppe (–83,6 kcal/mol) zur Alkynylgruppe (–91,0 kcal/mol) geht. Schlussfolgernd unterstützen unsere EDA-Berechnungen eine zunehmende Bindungsstärke der Al–C-Bindung mit sinkendem Hybridisierungsgrad, aber ebenso eine erhöhte Bindungspolarisierung mit ausgeprägterem ionischen (bzw. elektrostatischen) Charakter.

Interessanterweise beobachteten wir während der kinetischen Messung der Homolyse von **2-AlMe₂** in CDCl₃ eine saubere und nahezu quantitative Konversion der Ausgangsverbindung zu **2-AlCl₂**, während **2-AlMeCl** als transiente Spezies in Erscheinung trat (Abbildung S22). Hierdurch wird ersichtlich, dass in erster Linie das BPI-Aluminium-Strukturmotiv während der Homolyse intakt bleibt und für Folgechemie zugänglich ist. Außerdem beleuchtet dieser Umstand einmal mehr das “maskierte” Al(II)-Radikal **2-AlMe[•]** als belastbares Postulat des primären Homolyseproduktes.

Radikalchemie

Die Abfangexperimente des Methylradikals und die Bildung von **2-AlCl₂** während Belichtung in Chloroform zeugen von einer prinzipiell möglichen Folgechemie beider primären Homolyseprodukte, alternativ zum Reaktionskanal der Ligandenalkylierung (vide supra). Wir untersuchten daher, ob gewisse Substrate, wie elektronenarme Alkene, gegebenen-

Tabelle 1: EDA-Werte (in kcal/mol)^[a] für die Al–C-Bindung in **1-AIR₂**-Systemen unter Verwendung der Fragmente [1-AIR][•] und R[•].

	1-AIR₂		
	R = CH ₃	R = CH=CH ₂	R = C≡C–SiH ₃
Δ <i>E</i> _{int}	–99,9	–106,7	–145,2
Δ <i>E</i> _{Pauli}	120,8	122,4	131,1
Δ <i>E</i> _{elstat}	–83,6	–86,1	–91,0
Δ <i>E</i> _{orb}	–132,4	–136,7	–180,3
Δ <i>E</i> _{disp}	–4,7	–6,2	–5,0
WBI	0,556	0,57	0,59

[a] Alle Daten wurden berechnet mithilfe der folgenden Methode: ZORA–B3LYP–D3/TZ2P//B3LYP–D3/def2-TZVP.

falls schneller mit dem entstehenden Radikal reagieren als das Ligandensystem, wodurch Giese-artige Reaktionen möglich würden.^[49] Daher versetzten wir **2-AlMe₂** mit 1,00 Äquivalent Acrylnitril bei Zimmertemperatur unter nicht-trockenen Bedingungen. Bei Umgebungslicht wurde keine Reaktion beobachtet. Nach Belichtung mit einer 450 nm LED für 30 Minuten zeigte sich jedoch voller Umsatz des Substrats und 22 % NMR-Ausbeute an Propionitril. Wir vermuteten, dass der große Unterschied von vollem Umsatz aber niedriger Ausbeute durch einen ineffizienten Wasserstoffatomtransfer (HAT: Hydrogen Atom Transfer) auf das initial entstehende Cyanopropylradikal hervorgerufen wird. Daher wiederholten wir die Reaktion mit zusätzlicher Zugabe von einem Äquivalent diverser H-Atomdonorreaktionen zu der oben beschriebenen Photoreaktion (Abbildung 8).

Zu unserem Erstaunen beobachteten wir für Bu₃SnH zwar vollen Umsatz des Acrylnitrils, aber gleichzeitig die schlechteste Ausbeute, und dass, obwohl Bu₃SnH das typische Reagenz für Giese-Reaktionen darstellt. Generell war ein klarer Trend zu erkennen, dass Protonenquellen bessere Reaktionsverläufe zeigten, wobei Methanol das beste Ergebnis erbrachte mit 59–61 % Ausbeute an Propionitril. Chlorierte Lösungsmittel lieferten die besten Ausbeuten, wobei im Allgemeinen das Lösungsmittel nur einen untergeordneten Einfluss auf die Reaktion hatte. Es sei angemerkt, dass größere Mengen an Methanol wieder zu niedrigeren Ausbeuten führten, höchstwahrscheinlich aufgrund einer partiellen Zersetzung von **2-AlMe₂**. Neben Acrylnitril wurden auch andere Alkene erfolgreich durch das System **2-AlMe₂**/MeOH hydromethyliert. Hierbei wurden Ausbeuten

von 18–59 % erreicht (Schema 3a). Weiterhin wurde das entsprechende Et-, *i*Bu-, *t*Bu-, Vinyl- und Phenylradikal erfolgreich auf Acrylnitril übertragen, wobei hohe Ausbeuten von 72–88 % für sp³-hybridisierte Radikale und niedrige Ausbeuten von <5 % (Ph) und 19 % (Vinyl) für sp²-hybridisierte Radikale beobachtet wurden (Schema 3b). Diese Beobachtungen stehen eher mit dem Cyanopropyl-Anion als transiente Spezies im Einklang, was durch die H-Atomquelle abgefangen wird, und nicht das entsprechende Cyanopropyl-Radikal. Allerdings sprechen alle vorangegangenen Erkenntnisse eindeutig für den initialen Angriff eines C-Radikals an die C=C-Doppelbindung. Dies ist auch konsistent mit den niedrigeren beobachteten Ausbeuten für den Fall von sp²-hybridisierten Radikalen, da diese typischerweise weniger nukleophil reagieren als sp³-Radikale.^[50]

Ebenso beobachteten wir die Bildung von halbdeutrierem Biphenyl in 38 % NMR-Ausbeute, als **1-AlPh₂** in C₆D₆ belichtet wurde (Schema 3d). Diese CH-aktivierende Aryl-Aryl-Kupplung ist ebenfalls nur plausibel erklärbar mit einem radikalischen Reaktionsmechanismus zwischen dem Phenylradikal und dem Lösungsmittel.^[51] Wir vermuten also, dass auch bei den Giese-artigen Reaktionen die initial angreifende Spezies radikalischer Natur sein muss. In Übereinstimmung mit allen beschriebenen Beobachtungen wäre ein Reaktionsmechanismus mit zunächst radikalischem und später ionischem Charakter ('radical-polar-crossover'). Zuerst wird das primär gebildete Cyanopropylradikal via Elektronentransfer (SET) zum Cyanopropylanion reduziert und anschließend vom Proton des Methanols abgefangen (Schema 3c). Akzeptor-substituierte Alkylradikale werden

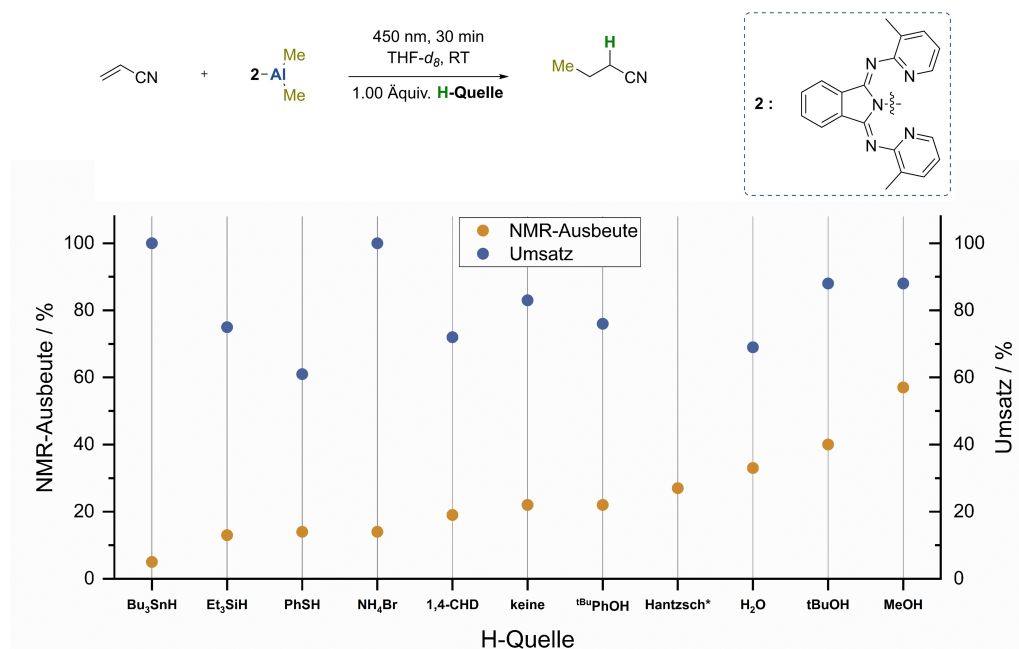
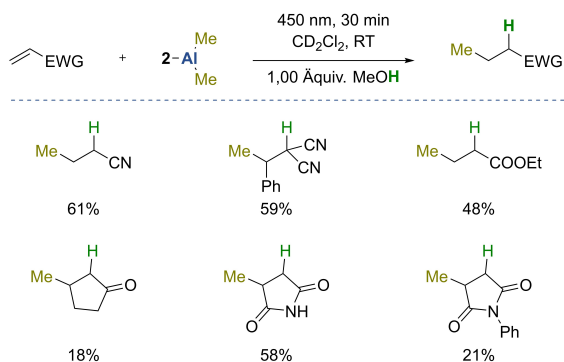
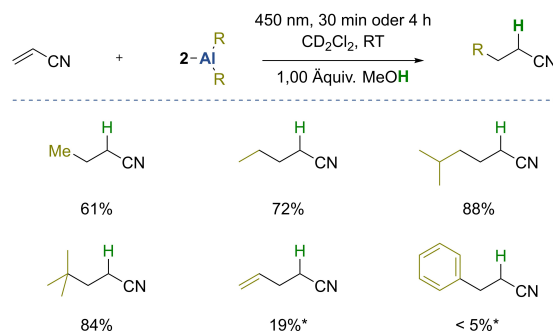


Abbildung 8. Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Wasserstoffatomdonoren auf die Giese-artige Reaktion zur Hydromethylierung von elektronenarmen Alkenen mit **2-AlMe₂** an Luft. Ausbeuten wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Reaktionsbedingungen: 0,1 M in THF-d₈, RT, 450 nm (500 mW), 30 min, 1,00 Äquiv. Der Wasserstoffatomquelle, 1,00 Äquiv. **2-AlMe₂**. 1,4-CHD: 1,4-Cyclohexadien. Hantzsch: 1,4-Dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridindicarbonsäurediethylester. * Es ist kein Umsatz für die Reaktion mit dem Hantzsch-Ester angegeben, da dieser aufgrund überlappender Signale in ¹H-NMR-Spektren nicht akkurat bestimmt werden konnte. Er beträgt schätzungsweise < 50 %.

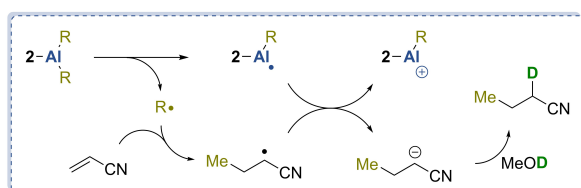
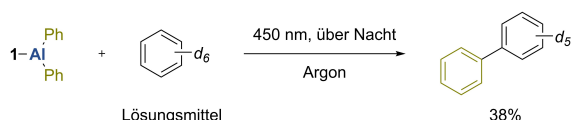
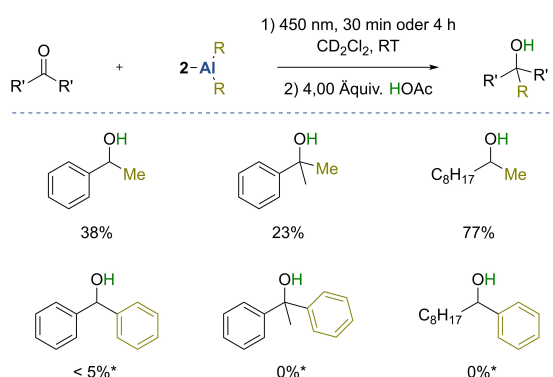
a) Giese-artige Hydromethylierung von elektronenarmen Alkenen



b) Giese-artige Hydroalkylierung von Acrylnitril



c) Postulierter 'radical-polar-crossover'-Mechanismus

d) Beobachtete Aryl-Aryl-Kupplung von 1-AlPh₂ und Benzole) Photoreaktion von 2-AIR₂ mit Carbonylen

Schema 3. a) Giese-artige Hydromethylierung von elektronenarmen Alkenen mit 1,00 Äquiv. **2-AlMe₂**. b) Giese-artige Hydroalkylierung von Acrylnitril mit 1,00 Äquiv. **2-AIR₂**. c) Postulierter Mechanismus der Giese-artigen Reaktionen mit 'radical-polar-crossover'-Charakter. d) Bildung von Biphenyl durch Reaktion von **1-AlPh₂** mit C₆D₆. e) Alkylierung und Arylierung von C=O-Bindungen durch **2-AIR₂**. * 4 Stunden Reaktionszeit. Alle Reaktionen außer d) wurden an Luft bei Zimmertemperatur durchgeführt und es wurde eine Konzentration von 0,1 mol/L verwendet. Produktbildung wurde durch GC-MS-Messungen bestätigt und Ausbeuten wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

bei Potentialen von ungefähr $-0,80 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+) reduziert.^[52] Auch wenn wir das exakte Reduktionspotential des relevanten BPI-Aluminiumradikals nicht kennen, halten wir es für ein durchaus plausibles Reduktionsmittel für diese Reaktion, da wir für die Radikale von BPI und dessen Natriumkomplex bereits Potentiale von circa $-2,00 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+) beobachtet haben.^[35] Eine Bindungsbildung zwischen dem Cyanopropylfragment und dem Aluminiumatom nach der Redoxreaktion in einer Carboaluminierungs-artigen Weise, ähnlich zur Reaktion von Aluminiumporphyrinen mit Acrylaten,^[29] kann nicht ausgeschlossen werden. Allerdings wäre eine solche Bindung deutlich hydrolyseempfindlicher als die vorherige Al-Me-Bindung aufgrund des stabilisierten Carbanions (vide supra). Dementsprechend sollte die Reaktion mit MeOH schnell sein und Propionitril freisetzen, so wie es experimentell beobachtet wird. Durch Deuterierungsexperimente mit MeOH-*d*₄ wurde bestätigt, dass der Großteil der Protonen im gebildeten Propionitril vom Methanol stammt. In der hier vorgestellten konjugierten Addition führte die Kreuzung von radikalischem zu ionischem Reaktionsmechanismus direkt zur Vermeidung von toxischen Zinnreagenzien. Diese Reagenzien

stellen typischerweise den größten Nachteil der klassischen Giese-Reaktion dar.^[53]

Um unseren Vorschlag zum 'radical-polar-crossover'-Mechanismus weiter zu untermauern, untersuchten wir die Reaktivität von **2-AlMe₂** gegenüber Benzaldehyd. Die Addition von Radikalen an C=O-Doppelbindungen ist reversibel und thermodynamisch nicht begünstigt.^[54] Unterschiedliche Studien zeigten bereits, dass solch eine radikalische Alkylierung von Carbonylen nur möglich ist, wenn der initiale Angriff direkt von einem SET gefolgt wird oder das Produkt durch Wasserstoffbrückenbindungen schon präformiert wurde.^[55] Als wir die Reaktion analog zu oben beschriebener Giese-Reaktion durchführten, beobachteten wir zunächst vollen Umsatz des Aldehyds aber keinerlei Produktbildung. Wurde das Reaktionsgemisch anschließend jedoch mit Essigsäure versetzt, so offenbarte sich die Bildung von 1-Phenylethanol. Dies führte zu der Annahme, dass das Methylradikal an den Aldehyd addiert und direkt ein schneller SET vom BPI-Aluminiumradikal folgt. Ein hierbei möglicherweise intermediär entstehendes Aluminiumalkoxid würde harschere Reagenzien, wie beispielsweise Essigsäure, für die Solvolyse erfordern, um das entsprechende Produkt freizusetzen. GC-MS-Messungen zeigten außerdem

die Entstehung von Derivaten des Benzaldehyds und des 1-Phenylethanols mit zusätzlichen Methylfunktionen am aromatischen Ring, was eindeutig auf radikalische Reaktionspfade hindeutet. Folglich war die Ausbeute für die Methylierung von Nonanal höher und die Ausbeuten für die Arylierung waren enorm niedrig aufgrund der eher elektrophilen Natur von Phenylradikalen (Schema 3e).

Fazit

Die vorliegende Arbeit adressiert die Entwicklung einer kontrollierten Charge-Transfer (CT)–Homolyse von Metall-Kohlenstoffbindungen, initiiert durch sichtbares Licht, als wichtigen redox-vermittelten Reaktionstyp an Aluminiumorganen. Die Koordination des monoanionischen, redox-aktiven Bis(pyridylimino)-isoindolid-Liganden an AlR_2 -Fragmente ergab Koordinationsverbindungen, die deutlich stabiler gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind als gewöhnliche Organometallverbindungen. Wie Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie untermauern, führt die elektronische Anregung zur Reorganisation von Elektronendichte aus den nukleophilen Al–C-Bindungen in die π^* -Niveaus des BPI-Liganden, was zum Bindungsbruch der Al–C-Bindung und der Bildung eines reduzierten BPI-Aluminiumradikals führt. Dies wurde weiterhin mittels Abfangexperimenten sowie EPR- und Femtosekunden-UV/Vis-Spektroskopie unterstützt. Werden die primären Homolyseprodukte nicht abgefangen, so ist Ligandenalkylierung der dominierende Reaktionspfad. Wir zeigten in der Form von Giese-artigen konjugierten Additionen oder C=O-Alkylierungen, dass auf diese Weise gebildete Radikale alternativ auch synthetisch unter Nicht-Schutzgasbedingungen genutzt werden können und dass solche Reaktionen ‘radical-polar-crossover’-Mechanismen aufzeigen. Unter Anwendung eines breiten Methodenportfolios haben wir hiermit fundamentale Informationen über die Photochemie von Hauptgruppenelementen erhalten. Wir schlussfolgern, dass die Polarität der Metall-Kohlenstoffbindung und die Effizienz des Energieübertrags des Lichts in kritische Schwingungsmoden die entscheidenden Faktoren für erfolgreiche photoreduktive CT-Homolysen sind. Weitere Details des Homolysemechanismus, Substitutionseffekte sowie Radikalchemie des vorgestellten Systems werden aktuell weiterhin in unseren Laboratorien untersucht.

Hintergrundinformationen

Die Autoren zitierten weitere Referenzen innerhalb der Hintergrundinformationen.^[56–108] Ablagennummern: (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/services/structures?id=doi:10.1002/anie.202402885>) 2313487 (für 2-Amino-5-mesityl-3-methylpyridin), 2313446 (für **1-AlPh₂**), 2313488 (für **2-AlMe₂**), 2313489 (für **2-AlEt₂**), 2313490 (für **2-AlⁱBu₂**), 2313491 (für **2-AlⁱBu₂**), 2313492 (für **2-AlPh₂**), 2313493 (für **2-AlCl₂**), 2313485 (für **2-Al(CH=CH₂)₂**), 2313494 (für **2-Al(C≡C-TMS)₂**), 2313495 (für **3-AlMe₂**), 2313496 (für **3-AlPh₂**) enthält zusätzliche kristallographische Daten für diesen

Artikel. Diese Daten werden kostenfrei zu Verfügung gestellt gemeinsam durch das Cambridge Crystallographic Data Centre und das Fachinformationszentrum Karlsruhe <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures> Access Structures service.

Autorbeiträge

Jonas Oliver Wenzel: Konzeptualisierung, Untersuchungen (Synthese, Quantenchemie), Validierung, Visualisierung, Schreiben – Verfassung des Originalmanuskripts. Johannes Werner: Untersuchungen (optische Spektroskopie, Quantenchemie), Schreiben – Überprüfung und Überarbeitung. Alexander Allgaier: Untersuchungen (EPR-Spektroskopie), Schreiben – Überprüfung und Überarbeitung. Joris van Slageren: Untersuchungen (EPR-Spektroskopie), Schreiben – Überprüfung und Überarbeitung. Israel Fernández: Untersuchungen (Quantenchemie). Andreas-Neil Unterreiner: Projektbetreuung, Ressourcen, Schreiben – Überprüfung und Überarbeitung. Frank Breher: Projektbetreuung, Administration, Ressourcen, Schreiben – Überprüfung und Überarbeitung.

Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch den *Fonds der Chemischen Industrie* durch Kekulé-Stipendien für J.O.W und J.W. Diese Arbeit wurde teilweise ausgeführt mit der Hilfe der *Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF)*, einer Helmholtz Research Infrastructure am *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* und wir danken Prof. Dr. Dieter Fenske, Dr. Olaf Fuhr, Dr. Alexander Hinz, Dr. Felix Krämer, Melina Dilanas und Dr. Christopher Anson für Hilfe mit SC-XRD-Daten. Die Autoren bedanken sich weiterhin für Unterstützung beim Land Baden-Württemberg durch bwHPC und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) durch die Grants mit den Nummern INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2 Cluster), INST 121384/133-1 FUGG (Femtosekunden-Lasersystem) und 358283783 – CRC 1333/2 2022. I. F. bedankt sich für finanzielle Unterstützung durch die Spanische MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2022-139318NB-I00 und RED2022-134287-T). Die Autoren danken Prof. Dr. M. A. R. Meier und Prof. Dr. H. A. Wagenknecht für Zugang zu Infrastruktur und außerdem Luis Santos Correa, Mathis Mitha, Christian Pacht und Pascal Rauthe für wertvolle wissenschaftliche Diskussionen. Zuletzt bedanken sich die Autoren ausdrücklich bei Nicole Klaassen für elementaranalytische Messungen, bei Helga Berberich für NMR-spektroskopische Messungen und bei Lara Hirsch für massenspektrometrische Messungen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenskonflikt

Die Autoren deklarieren keinen Interessenskonflikt

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Aluminium • Hauptgruppenchemie • Nicht-unschuldige Liganden • Organoaluminiumchemie • Photochemie

- [1] International Aluminium, "Primary Aluminium Production, Annually total for 2022", can be found under <https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>; aufgerufen am 3. Oktober 2023.
- [2] A. A. Yaroshevsky, *Geochem. Int.* **2006**, *44*, 48.
- [3] a) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**; b) P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301.
- [4] P. S. Gahlaut, K. Yadav, D. Gautam, B. Jana, *J. Organomet. Chem.* **2022**, *963*, 122298.
- [5] C. Knüpfer, C. Färber, J. Langer, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, *62*, e202219016.
- [6] a) C. Ni, X. Ma, Z. Yang, H. W. Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*; b) G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7257; c) E. Fazekas, P. A. Lowy, M. Abdul Rahman, A. Lykkeberg, Y. Zhou, R. Chamenahalli, J. A. Garden, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 8793; d) M. E. Z. Velthoen, A. Muñoz-Murillo, A. Bouh-madi, M. Cecius, S. Diefenbach, B. M. Weckhuysen, *Macromolecules* **2018**, *51*, 343.
- [7] T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3608.
- [8] a) Z. Feng, S. Tang, Y. Su, X. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5930; b) L. Greb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202100871; c) H. W. Moon, J. Cornella, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 1382; d) J. M. Lipshultz, G. Li, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1699.
- [9] a) X. Zhang, Y. Mei, L. L. Liu, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202102; b) C. Bakewell, K. Hobson, C. J. Carmalt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2022**, *61*, e202205901; c) J. Hicks, P. Vasko, J. M. Goicoechea, S. Aldridge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 1702; d) K. Hobson, C. J. Carmalt, C. Bakewell, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6942; e) H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Comm. (Camb)* **2005**, 4027.
- [10] B. Li, S. Kundu, A. C. Stückl, H. Zhu, H. Keil, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, B. Schwederski, W. Kaim, D. M. Andrada, G. Frenking, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 397.
- [11] M. Nakamoto, T. Yamasaki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6954.
- [12] D. Mandal, T. I. Demirev, T. Sergeieva, B. Morgenstern, H. T. A. Wiedemann, C. W. M. Kay, D. M. Andrada, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, *62*, e202217184.
- [13] W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *454*, 9.
- [14] a) C. Onneken, T. Morack, J. Soika, O. Sokolova, N. Niemeyer, C. Mück-Lichtenfeld, C. G. Daniliuc, J. Neugebauer, R. Gilmour, *Nature* **2023**, *621*, 753; b) J.-W. Wang, F. Ma, T. Jin, P. He, Z.-M. Luo, S. Kupfer, M. Karnahl, F. Zhao, Z. Xu, T. Lian, Y.-L. Huang, L. Jiang, L.-Z. Fu, G. Ouyang, X.-Y. Yi, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 676; c) A. Gualandi, M. Marchini, L. Mengozzi, H. T. Kidanu, A. Franc, P. Ceroni, P. G. Cozzi, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1486.
- [15] T. J. Sherbow, E. J. Thompson, A. Arnold, R. I. Sayler, R. D. Britt, L. A. Berben, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 454.
- [16] a) F. Juliá, *ChemCatChem* **2022**, *14*; b) R. Zhao, L. Shi, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3018; c) L. H. M. de Groot, A. Ilic, J. Schwarz, K. Wärnmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 9369; d) J. Liu, L. Lu, D. Wood, S. Lin, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1317; e) A. Reichle, O. Reiser, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 4449.
- [17] a) M. I. Gonzalez, D. Gygi, Y. Qin, Q. Zhu, E. J. Johnson, Y.-S. Chen, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1464; b) B. Maity, S. Dutta, L. Cavallo, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 5373; c) Z. Zhang, X. Li, D. Zhou, S. Ding, M. Wang, R. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7612; d) Á. Velasco-Rubio, P. Martínez-Balart, A. M. Álvarez-Constantino, M. Fañanás-Mastral, *Chem. Comm. (Camb)* **2023**, *59*, 9424; e) J. T. Gavin, R. G. Belli, C. C. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 21431; f) S. Sharma, J. Singh, A. Sharma, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 3146; g) L. Capaldo, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1875; h) J.-M. Mörsdorf, J. Ballmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23452.
- [18] a) J. J. Zuckerman (Ed.) *Advances in Chemistry Series, Vol. 157*, American Chemical Society, Washington, DC, **1976**; b) W. Zou, K. L. Mears, J. C. Fetting, P. P. Power, *Chem. Comm. (Camb)* **2023**, *59*, 13203.
- [19] a) D. Birnthal, R. Narobe, E. Lopez-Berguno, C. Haag, B. König, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 1125; b) S. Martinez, C. Lichtenberg, *Synlett* **2023**; c) M. Mato, J. Cornella, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2023**, e202315046.
- [20] a) A. Vogler, A. Paukner, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 285; b) A. Vogler, H. Nikol, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1311.
- [21] a) A. Nakada, T. Matsumoto, H.-C. Chang, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214804; b) C. M. Lemon, S. J. Hwang, A. G. Maher, D. C. Powers, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5333; c) E. I. Carrera, T. M. McCormick, M. J. Kapp, A. J. Lough, D. S. Seferos, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13779.
- [22] a) J. E. Pia, B. A. Hussein, V. Skrypai, O. Sarycheva, M. J. Adler, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *449*, 214183; b) P. J. Brothers, in *Advances in Organometallic Chemistry*, v.48 (Eds.: R. West, A. F. Hill), Elsevier textbooks, s.l., **2001**; c) B. Maiti, A. K. Manna, C. McCleese, T. L. Doane, S. Chakrapani, C. Burda, B. D. Dunietz, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 7634; d) J.-Y. Zheng, K. Konishi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9838.
- [23] a) S. Pillitteri, P. Ranjan, E. V. van der Eycken, U. K. Sharma, *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 1643; b) Y. Miyamoto, Y. Sumida, H. Ohmiya, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5865; c) M. Kemmochi, Y. Miyamoto, Y. Sumida, H. Ohmiya, *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*; d) Y. Sato, Y. Miyamoto, Y. Sumida, T. Hosoya, H. Ohmiya, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 6598; e) Y. Sato, K. Nakamura, Y. Sumida, D. Hashizume, T. Hosoya, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9938.
- [24] K.-Y. Chung, Z. A. Page, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 17912.
- [25] a) G. S. Higashi, C. G. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1963; b) J. J. Eisch, J. L. Considine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6257; c) H. Hoberg, E. Ziegler, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 411; d) J. J. Eisch, J. L. Considine, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, C1–C3.
- [26] S. Hasenzahl, W. Kaim, T. Stahl, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *225*, 23.
- [27] Q. Knijnenburg, J. M. M. Smits, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2006**, *25*, 1036.
- [28] M. Gallardo-Villagrán, F. Vidal, P. Palma, E. Álvarez, E. Y.-X. Chen, J. Cámpora, A. Rodríguez-Delgado, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 9104.
- [29] H. Murayama, S. Inoue, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1377.
- [30] a) Y. Hirai, H. Murayama, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7387; b) M. Komatsu, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8492; c) M. Kuroki, T. Watanabe,

- T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5903; d) T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 39.
- [31] G. G. Briand, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 17666.
- [32] R. Csonka, G. Speier, J. Kaizer, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 18401.
- [33] B. K. Langlotz, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 4670.
- [34] S. Saha, S. T. Sahil, M. M. R. Mazumder, A. M. Stephens, B. Cronin, E. C. Duin, J. W. Jurss, B. H. Farnum, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 926.
- [35] J. O. Wenzel, I. Fernández, F. Breher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, 26.
- [36] K. Bakthavachalam, N. D. Reddy, *Organometallics* **2013**, *32*, 3174.
- [37] J. D. Dang, T. P. Bender, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *30*, 147.
- [38] D. C. Sauer, R. L. Melen, M. Kruck, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 4715.
- [39] a) W. O. Siegl, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1872; b) Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *67*, 1232.
- [40] a) Q. Knijnenburg, S. Gambarotta, P. H. M. Budzelaar, *Dalton Trans.* **2006**, 5442; b) L. W. T. Parsons, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 8234; c) M.-R. Ke, Z. Chen, J. Shi, Y. Wei, H. Liu, S. Huang, X. Li, B.-Y. Zheng, J.-D. Huang, *Chem. Comm. (Camb)* **2023**, 59, 9832.
- [41] J. R. M. Giles, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1167.
- [42] a) C. T. Farrar, J. T. Leman, S. C. Larsen, J. Braddock-Wilking, D. J. Singel, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1746; b) W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1712.
- [43] a) M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5248; b) N. P. Ernstring, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, V. Farztdinov, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3443.
- [44] F. L. Portwich, Y. Carstensen, A. Dasgupta, S. Kupfer, R. Wyrwa, H. Görls, C. Eggeling, B. Dietzek, S. Gräfe, M. Wächter, R. Kretschmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2022**, *61*, e202117499.
- [45] Y. Harabuchi, K. Saita, S. Maeda, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 315.
- [46] R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 6121.
- [47] T. Nyokong, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1707.
- [48] a) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, in *Reviews in Computational Chemistry* (Eds.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley, **2000**, pp. 1–86; b) M. von Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43; c) I. Fernández, in *Applied theoretical organic chemistry* (Ed.: D. J. Tantillo), World Scientific, New Jersey, **2018**, pp. 191–226.
- [49] B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 753.
- [50] P. Renaud, M. P. Sibi, *Radicals in Organic Synthesis*, Wiley, Weinheim, **2001**.
- [51] A. Wetzel, G. Pratsch, R. Kolb, M. R. Heinrich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2547.
- [52] T. van Leeuwen, L. Buzzetti, L. A. Perego, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 4953.
- [53] A. L. Gant Kanegusuku, J. L. Roizen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 21116.
- [54] M. Salamone, M. Bietti, *Synlett* **2014**, 25, 1803.
- [55] L. Pitzer, F. Sandfort, F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13652.
- [56] S. Kriek, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2008**, *27*, 5052.
- [57] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 37.
- [58] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [59] L. van Gerven, J. Talpe, A. van Itterbeek, *Physica* **1967**, *33*, 207.
- [60] J. Koziskova, F. Hahn, J. Richter, J. Kožíšek, *Acta Chim. Slov.* **2016**, *9*, 136.
- [61] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [62] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3.
- [63] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3.
- [64] C. Schweigert, O. Babii, S. Afonin, T. Schober, J. Leier, N. C. Michenfelder, I. V. Komarov, A. S. Ulrich, A. N. Unterreiner, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 403.
- [65] V. R. Naina, A. K. Singh, P. Rauthe, S. Lebedkin, M. T. Gamer, M. M. Kappes, A.-N. Unterreiner, P. W. Roesky, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2023**, *29*, e202300497.
- [66] I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, 1657, 82.
- [67] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, P. E. Wright, *SIAM J. Optim.* **1998**, *9*, 112.
- [68] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73.
- [69] F. Neese, F. Wennmo, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [70] S. Kossmann, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2325.
- [71] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [72] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 154122.
- [73] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [74] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [75] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 34112.
- [76] W. Kutzelnigg, C. Wüllen, U. Fleischer, R. Franke, T. Mourik, in *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure* (Ed.: J. A. Tossell), Springer Netherlands, Dordrecht, **1993**, pp. 141–161.
- [77] V. Ásgeirsson, B. O. Birgisson, R. Björnsson, U. Becker, F. Neese, C. Riplinger, H. Jónsson, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4929.
- [78] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [79] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.
- [80] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [81] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [82] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical review. B, Condensed matter* **1988**, *37*, 785.
- [83] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

- [84] ADF2023, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [85] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
- [86] J. G. Snijders, P. Vernooijs, E. J. Baerends, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, 26, 483.
- [87] J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS-Method. Internal Report (in Dutch)*, Vrije Universiteit Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands, **1984**.
- [88] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783.
- [89] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
- [90] R. E. H. Kuveke, L. Barwise, Y. van Ingen, K. Vashisth, N. Roberts, S. S. Chitnis, J. L. Dutton, C. D. Martin, R. L. Melen, *ACS Cent. Sci.* **2022**, 8, 855.
- [91] J. S. Kim, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4115.
- [92] N. Bandopadhyay, K. Paramanik, G. Sarkar, S. Chatterjee, S. Roy, S. J. Panda, C. S. Purohit, B. Biswas, H. S. Das, *New J. Chem.* **2023**, 47, 9414.
- [93] Y. Wang, W. Ren, J. Li, H. Wang, Y. Shi, *Org. Lett.* **2014**, 16, 5960.
- [94] T. Morofuji, Y. Matsui, M. Ohno, G. Ikarashi, N. Kano, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2021**, 27, 6713.
- [95] T. Kato, S. Matsuoka, M. Suzuki, *Chem. Commun. (Camb.)* **2015**, 51, 13906.
- [96] H. van Mai, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2016**, 35, 943.
- [97] W. Li, X.-F. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 331.
- [98] M. Fagnoni, M. Mella, A. Albini, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7877.
- [99] P. P. Rao, S. Nowshuddin, A. Jha, B. L. M. Rao, M. K. Divi, M. N. A. Rao, *IJC* **2022**, 61.
- [100] X. Shu, Y.-Y. Jiang, L. Kang, L. Yang, *Green Chem.* **2020**, 22, 2734.
- [101] S. Alaux, M. Kusk, E. Sagot, J. Bolte, A. A. Jensen, H. Bräuner-Osborne, T. Gefflaut, L. Bunch, *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 7980.
- [102] I. Kisets, S. Zabelinskaya, D. Gelman, *Organometallics* **2022**, 41, 76.
- [103] J. Wang, Y. Peng, J. Xu, Q. Wu, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, 20, 7765.
- [104] D. Arnodo, M. Ramos-Martín, L. Cicco, V. Capriati, N. Ríos-Lombardía, J. González-Sabín, A. Presa Soto, J. García-Álvarez, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 4414.
- [105] M. Magre, E. Paffenholz, B. Maity, L. Cavallo, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14286.
- [106] Q. Yu, D. Zhou, Y. Liu, X. Huang, C. Song, J. Ma, J. Li, *Org. Lett.* **2023**, 25, 47.
- [107] H. Wang, Z. Wang, G. Zhao, V. Ramadoss, L. Tian, Y. Wang, *Org. Lett.* **2022**, 24, 3668.
- [108] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 134105.

Manuskript erhalten: 8. Februar 2024
Akzeptierte Fassung online: 21. März 2024
Endgültige Fassung online: 4. April 2024