

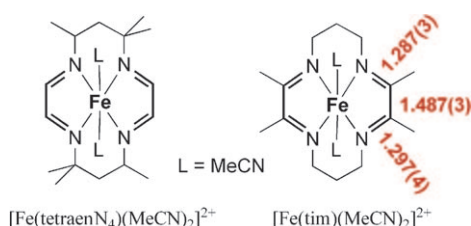
[{Fe(tim)}₂]: ein Fe-Fe-Dimer mit einer unverbrückten Metall-Metall-Bindung und redoxaktiven N₄-makrocyclischen Liganden**

Corinna R. Hess, Thomas Weyhermüller, Eckhard Bill und Karl Wieghardt*

Professor Daryle H. Busch gewidmet

Die Entwicklung niedrigvalenter Eisenverbindungen ist sowohl durch die Mitwirkung solcher Spezies im katalytischen Zyklus der Kohlenmonoxiddehydrogenase als auch durch ihr Potenzial für die Stickstofffixierung neu angeregt worden.^[1,2] Neueste Synthesestrategien zur Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen konzentrieren sich auf die Verwendung von P-, N- und S-Donorliganden mit niedriger Koordinationszahl.^[3–6] Insbesondere wurde über einige Fe^I- und Fe⁰-Komplexe mit vierzähligen, makrocyclischen N₄-Liganden berichtet; die am besten charakterisierten Beispiele finden sich dabei in der Porphyrinfamilie.^[7,8] Die nachgewiesene Fähigkeit von Porphyrinliganden, an Redoxprozessen teilzunehmen, erschwert jedoch die eindeutige Zuordnung niedriger Oxidationsstufen für das Metall in diesen Systemen.^[7]

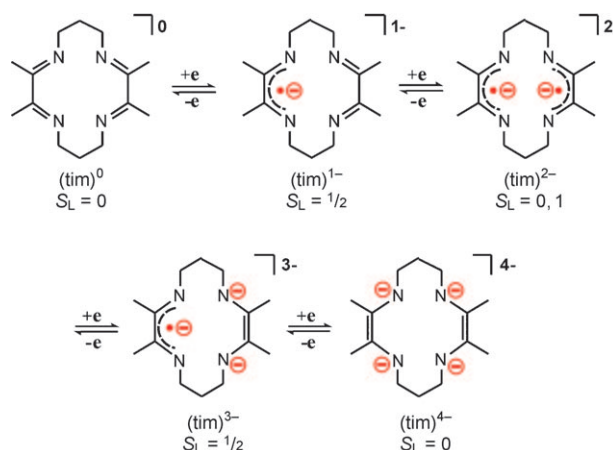
Ein Low-Spin-Fe^I-Komplex mit einem makrocyclischen tetraenN₄-Liganden wurde von Busch et al. beschrieben (Schema 1, links); darüber hinaus wurde die Bildung einer



Schema 1. Fe^{II}-Verbindungen mit tetraenN₄- (links) und tim-Liganden (rechts). Bindungslängen in Rot mit Standardabweichungen.

Fe⁰-Spezies vorgeschlagen.^[9] Die Redox Eigenschaften des Makrocyclus wurden für dieses System nicht berücksichtigt. Neuere Arbeiten unserer Gruppe haben gezeigt, dass α-Diimine redoxchemisch „nicht-unschuldige“ Liganden sind, und legen nahe, dass auch erweiterte, auf α-Diimininen basierende Makrocyclen, wie z.B. der tetraenN₄-Ligand, an Redukti-

onsprozessen teilnehmen können. Tatsächlich spekulierten auch Rose et al. schon darüber, dass die Beteiligung tiefliegender α-Diimin-π*-Orbitale eines strukturell analogen [Fe^{II}(tim)(NCS)₂]-Komplexes^[10] (Schema 1, rechts (L = NCS)) die Bildung von Ligandradikalen bei der Reduktion bevorzugen könnte.^[11] Die für beide makrocyclischen N₄-Liganden verfügbare, hypothetische 4e-Redoxserie (Schema 2) ermöglicht eine ebenso gültige, alternative Beschreibung von Buschs [Fe^I(tetraenN₄)]⁺-Komplex als [Fe^{II}(L^{•−})]⁺ mit einem makrocyclischen Radikalanion.^[12–14]



Schema 2. Vierelektronen-Redoxreihe des tim-Liganden. S_L = Spinzustände von L.

Um die genaue elektronische Struktur reduzierter Fe-Komplexe mit ungesättigten N₄-Makrocyclen aufzuklären, haben wir die Redoxchemie des Komplexes [Fe^{II}(tim)(MeCN)₂](PF₆)₂ untersucht (Schema 1, rechts).^[15a] Die Kristallstruktur von [Fe^{II}(tim)(MeCN)₂](PF₆)₂ wurde bei 100 K neu bestimmt. Die durchschnittliche C–C-Bindungslänge des Diimins entspricht mit 1.487(3) Å dem Wert einer Einfachbindung, wogegen die gemittelte C–N-Bindungslänge mit 1.292(4) Å typisch für eine Doppelbindung ist, wie es für den vollständig oxidierten, neutralen Liganden (tim⁰) in einem diamagnetischen Eisen(II)-Komplex zu erwarten ist. Das Cyclovoltammogramm von [Fe^{II}(tim)(MeCN)₂](PF₆)₂ zeigt zwei quasi-reversible Einelektronenreduktionsprozesse bei E_{1/2} = −1.16 und −1.64 V gegenüber Ferrocenium/Ferrocen. Die Potentiale liegen etwas weiter im negativen Bereich als die analogen Elektronentransferprozesse in [Fe^{II}(tetraenN₄)(MeCN)₂]²⁺, die zuvor metallzentrierten Reduktionen zu Fe^I- und Fe⁰-Spezies zugeordnet wurden.^[9] Die chemische Re-

[*] Dr. C. R. Hess, Dr. T. Weyhermüller, Dr. E. Bill, Prof. K. Wieghardt
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Stiftstraße 34-36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-3951
E-Mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de

[**] C.R.H. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Stipendium. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900725> zu finden.

duktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tim})(\text{MeCN})_2]^{2+}$ benötigte einen mehr als zweifachen Überschuss an Na in THF und ergab bronze-violette Kristalle des reduzierten Produkts, $[\text{Fe}(\text{tim})]_2$.

Zu unserer Überraschung zeigte die Kristallstruktur des Produkts, dass die reduzierte Eisenverbindung zu $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]^{[15b]}$ dimerisiert (Abbildung 1). Die Metall-Metall-

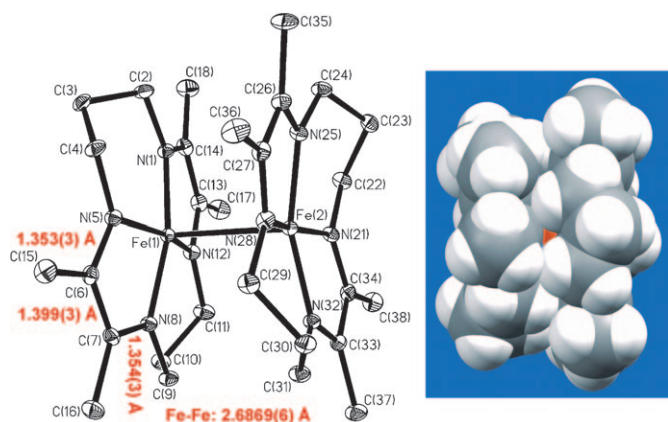


Abbildung 1. Kristallstruktur von $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ (links) und Van-der-Waals-Darstellung des Moleküls (rechts). Charakteristische Bindungslängen: C(6)–N(5) 1.353(3) Å; C(6)–C(7) 1.399(3) Å.

Bindung im Dimer $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ wird nicht durch weitere Brückenliganden unterstützt.^[15c] Die einzigen anderen Beispiele für Fe-Fe-Bindungen in Abwesenheit von verbrückenden Liganden finden sich unter Fe-Carbonylverbindungen mit niedrigvalentem Fe^{I} oder Fe^0 .^[16–19] Unseres Wissens ist $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ somit das einzige Beispiel eines Eisenkomplexes vom Werner-Typ mit einer nicht unterstützten Metall-Metall-Bindung.^[20,21] Die Fe-Fe-Bindung in $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ ist relativ schwach; die beiden Metallzentren befinden sich in einem Abstand von 2.69 Å.^[22] Jedes der beiden quadratisch-pyramidalen Fe-Ionen ist um 0.26 Å aus der N_4 -Ebene herausgehoben. Bezogen auf die α -Diimineinheit besitzen die zwei koordinierten Makrocyclen eine gestaffelte Anordnung, wobei der Torsionswinkel um ca. 15° vom rechten Winkel abweicht. Alle vier C-C-Bindungen der Diimineinheit sind signifikant kürzer ($\text{C-C}_{\text{avg}} = 1.398(3)$ Å) als die analogen Bindungen in $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tim})(\text{MeCN})_2]^{2+}$. Die gemittelten C-N-Bindungen der Diimine sind mit 1.355(3) Å dementsprechend länger als in der Ausgangsverbindung. Diese Veränderungen belegen eindeutig, dass alle vier Diimineinheiten reduziert wurden, in Einklang mit einem tim^{2-} - oder tim^{3-} -Liganden. Dies bedeutet gleichzeitig, dass entweder ein Fe^{II} - oder ein Fe^{III} -Komplex vorliegen muss, bei dem die Metallzentren in quadratisch-planarer N_4 -Donorumgebung einen Intermediate-Spin-Grundzustand ($S_{\text{Fe}} = 1$ bzw. $3/2$) einnehmen.

In Übereinstimmung mit einem $S = 1$ -Grundzustand ergeben Messungen der magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 2) für das Fe-Fe-Dimer einen Wert $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_{\text{B}}$ (1 T, 2–300 K). Die feldabhängigen Mößbauer-Spektren (Abbildung 3) sind ebenfalls in Einklang mit einem $S = 1$ -Spinzustand des Moleküls und ergeben eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0.18 \text{ mm s}^{-1}$ sowie eine Quadrupolaufspaltung ΔE_{Q}

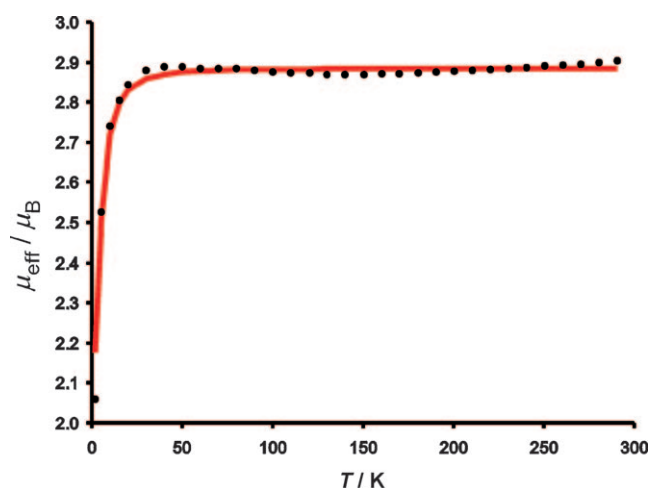


Abbildung 2. Messung der magnetischen Suszeptibilität μ_{eff} von $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ im Festkörper bei 1 T und 2–300 K (●). Simulation (—) mit $S = 1$, $g = 2.04$, $|D| = 12.4 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TIP} = 141 \times 10^{-6} \text{ emu}$ (temperaturunabhängiger Paramagnetismus).

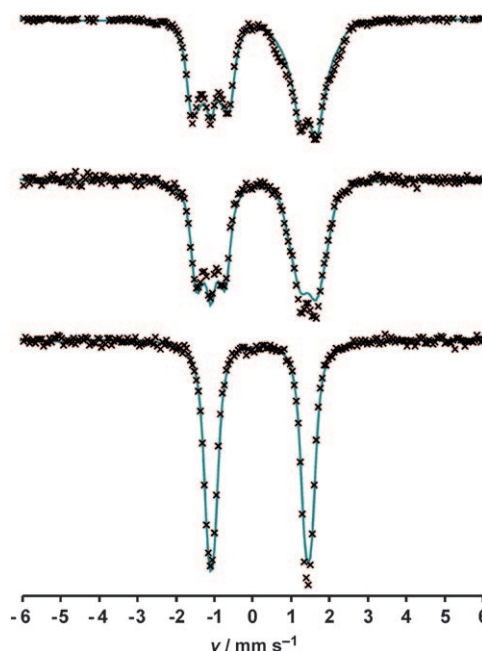


Abbildung 3. Feldabhängige Mößbauer-Spektren von $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ bei 4 K und 1 T (unten), 4 T (Mitte) und 6 T (oben). Die blauen Linien sind Simulationen mit $S_T = 1$ (Gesamtspinzustand), $\delta = 0.18 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_{\text{Q}} = +2.54 \text{ mm s}^{-1}$, $\eta = 0.3$, $D = +13.01 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.08$, $g_x = g_y = g_z = 2.00$, $[A/g_N \beta_N]$: $A_{xx} = -7.69 \text{ T}$, $A_{yy} = -14.48 \text{ T}$, $A_{zz} = -44.11 \text{ T}$. Die Isomerieverschiebung ist relativ zu $\alpha\text{-Fe}$ bei 298 K angegeben.

von $+2.54 \text{ mm s}^{-1}$. Die Mößbauer-Spektren belegen außerdem die elektronische Äquivalenz der beiden Eisenzentren. Die Isomerieverschiebung und die Werte des Hyperfeinkopplungstensors (A) weisen auf eine Intermediate-Spin- Fe^{III} -Verbindung mit einem π -Radikalliganden hin.^[23] Das Absorptionsspektrum von $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ zeigt eine Absorptionsbande bei 598 nm ($\epsilon \approx 7000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die dem charak-

teristischen Chromophor eines an Eisen koordinierten α -Diiminradikalsystem entspricht.^[14]

Auf Grundlage der spektroskopischen Daten alleine kann jedoch nicht zwischen den zuvor erwähnten Resonanzstrukturen $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tim}^{2-})\}_2]$ und $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tim}^{3-})\}_2]$ unterschieden werden. Eine gültige elektronische Konfiguration, die in Einklang mit einer Metall-Metall-Bindung ist, ist sowohl für eine Intermediate-Spin- Fe^{II} - als auch für eine Intermediate-Spin- Fe^{III} -Verbindung denkbar (siehe Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen). Allerdings liefert keine der beiden Möglichkeiten ein überzeugendes Argument für die ausgeprägte energetische Bevorzugung des $S=1$ -Grundzustands des Dimers gegenüber dem diamagnetischen $S=0$ -Zustand ($\Delta E > 50 \text{ kcal mol}^{-1}$, gemäß DFT-Rechnungen).

Die Analyse der DFT-Rechnungen an $[\{\text{Fe}(\text{TIM})\}_2]$ zeigt exzellente Übereinstimmungen zwischen der geometrieoptimierten und der röntgenkristallographisch bestimmten Struktur (Tabelle S2). Die berechneten Mößbauer-Parameter sind ebenfalls in Einklang mit den experimentellen Werten (berechnet: $\delta = 0.19 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_{\text{O}} = 1.76$). Die DFT-Rechnungen legen nahe, dass die elektronische Struktur des Dimers durch eine gemischtvalente Formulierung – bezüglich der Metallzentren und der Liganden – als $[\{\text{Fe}^{2.5}(\text{tim}^{2.5-})\}_2]$ besser beschrieben wird. Das aus den DFT-Rechnungen abgeleitete, qualitative MO-Schema (Abbildung 4) zeigt ein doppelt besetztes σ -Orbital, das aus der d_{z^2} - d_{z^2} -Wechselwirkung zwischen den beiden Eisenionen hervorgeht und für die Metall-Metall-Bindung maßgeblich ist. Ein völlig liganden-zentriertes Orbital (L_{AB}) repräsentiert den teilweise geschlossenschaligen, zweielektronenreduzierten α -Diimin-Charakter. Zusätzlich können drei weitere ligandenzentrierte SOMOs gefunden werden, die jeweils antiferromagnetisch mit einem metallzentrierten SOMO ($d_{xz(1)}$, $d_{xz(2)}$ und σ^*) koppeln. Die verbleibenden beiden ungepaarten Elektronen auf den Metallzentren besetzen zwei entartete, beinahe or-

thogonale $\text{Fe}-d_{yz}$ -Orbitale und sind für den Triplettgrundzustand des Moleküls maßgeblich.

Die drei Paare metallzentrierter und ligandenzentrierter SOMOs zeigen eine große räumliche Überlappung ($s \approx 0.7$), sodass sich ein Gesamtspinzustand von $S_{\text{T}}=1$ ergibt. Das einfach besetzte σ^* -Orbital führt zu einer formalen Bindungsordnung von 0.5 und erklärt somit die große Fe-Fe-Bindungs-länge. Von noch größerer Bedeutung ist, dass die Anwesenheit eines über beide Metallzentren delokalisierten, ungepaarten Elektrons in diesem σ^* -Orbital eine starke Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Eisenzentren bewirkt und somit die parallele Ausrichtung der Spins am Metall erzwingt. Infolgedessen wird der $S=1$ -Grundzustand durch die zwei ungepaarten, parallelen Spins in den $\text{Fe}-d_{yz}$ -Orbitalen erreicht. Die DFT-Rechnungen zeigen weiterhin, dass sich die Schwierigkeiten bei der Zuordnung konkreter Oxidationszahlen für Fe und tim aus der Delokalisation über metall- und ligandenzentrierte Orbitale sowie aus erheblichen kovalenten Wechselwirkungen ergeben. Obwohl die Formulierung als $[\{\text{Fe}^{2.5}(\text{tim}^{2.5-})\}_2]$ sowohl die Bindungsverhältnisse als auch die magnetischen Eigenschaften des Dimers zufriedenstellend erklärt, können wir zum jetzigen Zeitpunkt keine der beiden alternativen Elektronenstrukturen $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tim}^{2-})\}_2]$ oder $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tim}^{3-})\}_2]$ eindeutig ausschließen.

Die nachgewiesene Redoxaktivität des tim-Liganden im Komplex $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$ ist von Bedeutung für die Chemie ähnlicher, auf α -Diiminin basierender Makrocyclen. Die Teilnahme solcher Liganden an Redoxprozessen hat große Auswirkungen auf die Reaktivität von Metallkomplexen mit vergleichbaren ungesättigten N_4 -Makrocyclen. Dies gilt insbesondere, da bereits eine Vielzahl von Redox- und Katalysestudien über die Reaktionen dieser Systeme zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff und Wasserstoff durchgeführt wurden.^[24,25]

Experimentelles

Alle Synthesen wurden in inerter Atmosphäre mithilfe von Standardschutzgastechiken oder im Handschuhkasten durchgeführt. Die Details der physikalischen Messungen können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

$[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2](\text{MeCN})_2(\text{PF}_6)_2$ wurde gemäß der Literaturvorschrift synthetisiert.^[15a]

$[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$: In einer typischen Synthese wurde eine Suspension von $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2](\text{MeCN})_2(\text{PF}_6)_2$ (0.154 g, 0.228 mmol) in 10 mL wasserfreiem THF mit 2–3 Äquivalenten Na (als 5% oder 10% Na/Hg-Perlen, 0.63 mmol Na) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei eine indigofarbene Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde anschließend durch Celite filtriert und das Produkt durch Diffusion von Diethylether in die THF-Lösung umkristallisiert (Ausbeute = 0.05 g, 72%). Auf diese Weise konnten auch Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{Fe}_2$: C 55.27, H 7.95, N 18.42; gef.: C 55.31, H 7.93, N 18.40. UV/Vis: λ_{max} (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in THF: 578 (7000), 724 nm sh (2000).

Eingegangen am 6. Februar 2009

Online veröffentlicht am 17. April 2009

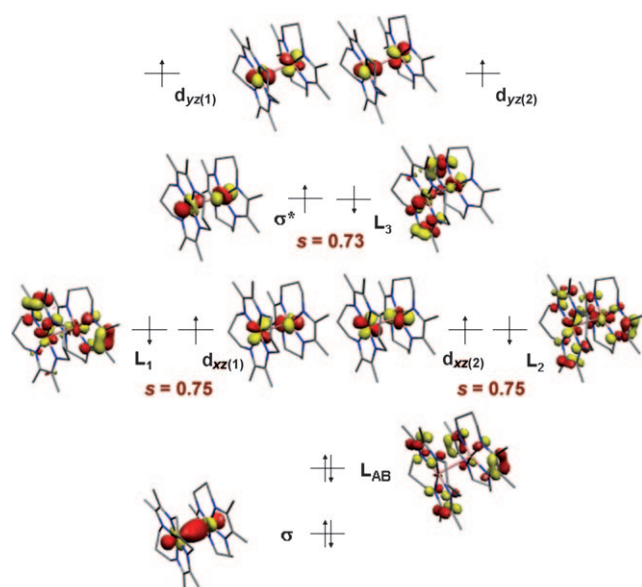


Abbildung 4. Aus DFT-Rechnungen (B3LYP) erhaltenes qualitatives MO-Diagramm für $[\{\text{Fe}(\text{tim})\}_2]$, s ist die räumliche Überlappung, die z-Achse liegt entlang der Fe-Fe-Bindung.

Stichwörter: Dimere Komplexe · Fe-Fe-Bindung · Makrocyclische Liganden · N_4 -Liganden · Radikale

- [1] D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* **2002**, *71*, 221.
- [2] M. P. Hendrich, W. Gunderson, R. Behan, M. T. Green, M. P. Mehn, T. A. Betley, C. C. Lu, J. C. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 17107.
- [3] N. P. Mankad, M. T. Whited, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5768.
- [4] C. C. Lu, C. T. Saouma, M. W. Day, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4.
- [5] S. Stoian, Y. Yu, J. M. Smith, P. L. Holland, E. L. Bominaar, E. Münck, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4915.
- [6] J. L. Kisko, T. Hascall, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10561.
- [7] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3192.
- [8] G. S. Srivatsa, D. T. Sawyer, N. J. Boldt, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2123.
- [9] M. C. Rakowski, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2570.
- [10] tim = 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen.
- [11] J. G. J. Norman, L. M. Chen, C. M. Perkins, N. J. Rose, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1403.
- [12] C. C. Lu, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3181.
- [13] N. Muresan, K. Chlopek, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5327.
- [14] K. Chlopek, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7087.
- [15] a) D. A. Baldwin, R. M. Pfeiffer, D. W. Reichgott, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5152; b) CCDC 719467 ([{Fe(TIM)}₂]) und 719468 ([Fe(tim)(MeCN)₂](PF₆)₂) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich; c) Die Restelektronendichte in der Kristallstruktur wurde sorgfältig überprüft. Es konnte jedoch keine nennenswerte Dichte zwischen den Eisenzentren gefunden werden.
- [16] C. F. Putnik, J. J. Welter, G. D. Stucky, M. J. J. D'Aniello, B. A. Sosinsky, J. F. Kirner, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4107.
- [17] H. Deng, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2289.
- [18] D. Luart, M. Sellin, P. Laurent, J.-Y. Salauen, R. Pichon, L. Toupet, H. Des Abbayes, *Organometallics* **1995**, *14*, 4989.
- [19] T. M. Bockman, H.-C. Cho, J. K. Koch, *Organometallics* **1995**, *14*, 5221.
- [20] F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 277.
- [21] C. A. Murillo, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3. Aufl., Springer, New York, **2005**.
- [22] Die Fe-Fe-Bindungslängen in Fe-Carbonylverbindungen (in Abwesenheit verbrückender Liganden) variieren von 2.78 bis 3.14 Å (siehe Lit. [16–19]). Fe-Fe-Einfachbindungslängen von 2.2 bis 3.12 Å wurden für zweikernige Komplexe mit verbrückenden N-Donor- und Carbonylliganden gefunden (siehe Lit. [20,21]).
- [23] K. Chlopek, N. Muresan, F. Neese, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8390.
- [24] X. Hu, B. S. Brunshwig, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8988.
- [25] J. F. Endicott, B. Durham in *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: G. A. Melson), Plenum, New York, **1979**, S. 393.