

Ein Eisen-Komplex mit unverbrückter Fe-Fe-Bindung

Carlos A. Murillo*

Eisen · Metall-Metall-Wechselwirkungen ·
Strukturaufklärung · Synthesemethoden ·
Unverbrückte Bindungen

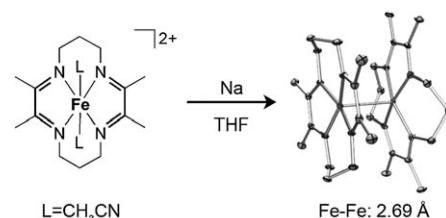
Seit Linus Paulings klassischem Lehrbuch^[1] ist viel über die chemische Bindung geschrieben worden, und selbstverständlich wusste man auch schon vor Pauling, dass kovalente Bindungen entstehen, wenn Atome gemeinsame Elektronen unter sich aufteilen. Im einfachsten Beispiel teilen sich zwei Wasserstoffatome zwei Elektronen, und man erhält eine Bindungsordnung von eins. Genauso vertraut sind uns die Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Ethan. Wir kennen außerdem höhere Bindungsordnungen in Molekülen wie Ethylen (Doppelbindung) oder Acetylen (Dreifachbindung). All diesen Molekülen ist gemeinsam, dass sich die Kohlenstoffatome eine gerade Zahl von Elektronen teilen. Ein weniger eingängiges Konzept ist das der gebrochenen Bindungsordnung: In diesem Fall teilen sich die Atome eine ungerade Zahl von Elektronen. Das einfachste Beispiel ist das ionisierte Wasserstoffmolekül – das einfach positiv geladene Kation H₂⁺ – mit der formalen Bindungsordnung 1/2. In kovalenten Spezies dienen die Elektronen als „Klebstoff“ für Atome und ermöglichen so die Entstehung komplexerer Einheiten. Aus Kohlenstoffatomen aufgebaute Einheiten sind das Fundament der organischen Chemie, wo Bindungsordnungen von eins bis drei vorherrschen.

Besondere Situationen können entstehen, wenn Übergangsmetalle vorhanden sind, beispielsweise haben gasförmige Dimolybdänmoleküle (Mo₂) die Bindungsordnung sechs.^[2] Solche Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen finden sich heute in jedem Lehrbuch der anorganischen Chemie.^[3] Komplexe, in denen zwei Metallatome durch Brückenliganden verbunden sind, kommen in besonders großer Zahl vor und sind für viele Anwendungen von Nutzen.^[4] Dagegen sind Spezies mit freien, nicht unterstützten Dimetalleinheiten relativ selten. Ein bekanntes Beispiel ist das [Co₂(CN)₁₀]⁶⁻-Ion, in dem die beiden Cobaltatome einen relativ großen Abstand von 2.798(2) Å einnehmen, jedes Metallatom einen axialen und vier äquatoriale CN-Liganden trägt und keine Brückenliganden zwischen den Cobaltatomen existieren.^[5] Im Bereich der Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe ist dieses Strukturmotiv ebenfalls recht verbreitet. Die vielleicht bekanntesten Spezies mit nicht unterstützten Metall-Metall-Bindungen enthalten das vierfach gebundene [Re₂Cl₈]²⁻-Ion (D_{4h} -Symmetrie), das eine ekliptische Konfi-

guration einnehmen muss, und weisen Re-Re-Abstände im Bereich von 2.21 bis 2.25 Å auf.^[4] Die ursprüngliche Entdeckung dieses Anions^[6] löste eine Revolution aus, die zur Synthese und Charakterisierung von mehreren Tausend Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen geführt hat. Besonders zahlreich sind Verbindungen mit Schaufelradstruktur, während andere Arten von [M₂X₈]ⁿ⁻-Strukturen (M = Mo, W, Tc, Re, Os und X = ein Halogen oder Pseudo-halogen) seltener sind. Einige Beispiele für nicht unterstützte Metall-Metall-Bindungen finden sich bei Komplexen makrocyclischer Liganden mit Mo-Mo-Abständen von 2.23–2.24 Å.^[7]

Es sind nur zwei Fälle von Carbonyl-freien Eisenkomplexen mit Fe-Fe-Bindung bekannt. Es handelt sich um zwei ungewöhnliche trigonal-pyramidalen Schaufelradstrukturen mit einem Fe³⁺-Kern und der Formel [Fe₂(Amidinat)₃]. Die Fe-Fe-Abstände in diesen Komplexen liegen im Bereich von 2.198(2) bis 2.2318(8) Å.^[8] Intensive Bemühungen mehrerer Arbeitsgruppen, Komplexe mit Fe-Fe-Bindungen zu synthetisieren, hatten vorerst keine weiteren Erfolge gebracht.

Wieghardt und Mitarbeiter^[9] berichteten nun über die zufällige, aber äußerst wichtige Entdeckung einer Verbindung mit einer nicht unterstützten Fe-Fe-Bindung (Schema 1).



Schema 1. Die Reduktion von [Fe(tim)(Acetonitril)₂]²⁺ liefert den zweikernigen Komplex [Fe₂(tim)₂] mit unverbrückter Fe-Fe-Bindung.

Diese Verbindung, [Fe₂(tim)₂] (tim = 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen), wurde durch Reduktion des sechsfach koordinierten, einkernigen Werner-Komplexes [Fe(tim)(Acetonitril)₂]²⁺ mit Natriumamalgam in THF synthetisiert. Der Komplex entsteht in Form eines indigoblauen kristallinen Materials, das in Ausbeuten von rund 70 % isoliert werden kann. Die Fe-Fe-Bindung in [Fe₂(tim)₂] ist mit 2.6869(6) Å relativ lang.

Die Entdeckung ist nicht nur deshalb bemerkenswert, weil nicht unterstützte Metallbindungen sehr selten sind,

[*] Prof. C. A. Murillo
Department of Chemistry, Texas A&M University
College Station, TX 77842-3255 (USA)
E-Mail: murillo@tamu.edu

sondern auch, weil man nur wenige Komplexe ohne Carbonylliganden kennt, die Fe-Fe-Bindungen enthalten.

Bei der Charakterisierung einer nicht unterstützten Metall-Metall-Bindung, die gewöhnlich durch Röntgenkristallographie vorgenommen wird, besteht eine generelle Herausforderung darin, sicherzustellen, dass die Metallatome nicht durch Hydridspezies verbrückt werden, wie es in einigen Fällen gezeigt wurde.^[10] Diesbezüglich weisen Wieghardt und Mitarbeiter explizit darauf hin, dass sie sorgfältig überprüft haben, dass die Verbindung keine verbrückenden Wasserstoffatome aufweist.

Die zweikernige Verbindung wurde durch Röntgenkristallographie, Mößbauer- und Elektronen-Spektroskopie, magnetische Messungen und DFT-Rechnungen charakterisiert. Der „nicht-unschuldige“ Charakter des Liganden, der auch die ursprüngliche Motivation dieser Studie war, machte es den Autoren unmöglich, den Oxidationszustand der Metallatome zweifelsfrei anzugeben. Zumaldest wurde jedoch vorgeschlagen, dass es sich um eine gemischvalente Spezies handelt und der Ligand und der Dimetallkern formal als $[\text{tim}]^{2.5-}$ bzw. $[\text{Fe}_2]^{2.5+}$, entsprechend $[\{\text{Fe}^{2.5+}(\text{tim}^{2.5-})\}_2]$, zu beschreiben sind. Rechnungen legen nahe, dass die Wechselwirkung zwischen Elektronen in den d_{z^2} -Orbitalen zur Metall-Metall-Bindung beiträgt. Das σ^* -Orbital ist einfach besetzt, was zu einer formalen Bindungsordnung zwischen den Metallatomen von $\frac{1}{2}$ führt und die relativ lange Metall-Metall-Bindung erklärt. Bindungsordnungen von $\frac{1}{2}$ sind in Komplexen mit Dimetallkern eindeutig nachgewiesen worden, beispielsweise in Schaufelradkomplexen mit dem $[\text{Ni}_2]^{5+}$ - und $[\text{Pd}_2]^{5+}$ -Kern, die Metall-Metall-Abstände von 2.3 Å bzw. 2.6 Å aufweisen.^[11]

Abermals werden wir Zeuge, wie der Zufall ein außerordentliches Ergebnis in Form einer seltenen und hoch inter-

essanten Verbindung hervorgebracht hat – in diesem Fall eine zweikernige Spezies mit einer nicht unterstützten Fe-Fe-Bindung.

Eingegangen am 3. April 2009
Online veröffentlicht am 18. Mai 2009

-
- [1] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, New York, **1939**.
 - [2] B. E. Bursten, F. A. Cotton, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6348.
 - [3] Siehe z.B.: F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**.
 - [4] *Multiple Bonds Between Metal Atoms* (Hrsg.: F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton), 3. Aufl., Springer, New York, **2005**.
 - [5] a) G. L. Simon, A. W. Adamson, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7654; b) L. D. Brown, K. N. Raymond, S. Z. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7664.
 - [6] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, *145*, 1305.
 - [7] Siehe Tabelle 4.12 in Lit. [1].
 - [8] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 269.
 - [9] C. R. Hess, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3703.
 - [10] Siehe z.B.: F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12449.
 - [11] a) J. F. Berry, E. Bothe, F. A. Cotton, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, D. Villagrán, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4396; b) J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, F. A. Cotton, N. S. Dalal, S. A. Ibragimov, N. Kaur, C. Y. Liu, C. A. Murillo, S. Nellutla, J. M. North, D. Villagrán, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1393.
-