

Ein zweikerniges, molekulares Eisen(II)-silicat mit zwei quadratisch-planaren High-Spin- FeO_4 -Einheiten**

Denise Pinkert, Serhiy Demeshko, Fabian Schax, Beatrice Braun, Franc Meyer und Christian Limberg*

Professor Klaus Rademann zum 60. Geburtstag gewidmet

Für ein gegebenes d^x -Metallion, das von einer definierten Zahl von Liganden umgeben wird, sind im Hinblick auf die relative energetische Lage der d-Grenzorbitale unterschiedliche Situationen denkbar, abhängig von der Natur der Liganden und deren geometrischer Anordnung. Werden die x zur Verfügung stehenden Elektronen nun innerhalb der verschiedenen Orbitalschemata, unter Berücksichtigung von High-Spin- wie Low-Spin-Konfigurationen, verteilt, so ergeben sich Ligandenfeldstabilisierungsenergien, deren Vergleich plausibel macht, warum bestimmte Strukturen und Elektronenkonfigurationen stabil sind und andere nicht.

Für die Koordinationszahl 4 in Übergangsmetallkomplexen sind vor allem zwei Strukturmotive zu unterscheiden: tetraedrische und quadratisch-planare Ligandengeometrien. Eine quadratisch-planare Anordnung der Liganden trennt das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch von den restlichen d-Orbitalen, was von Vorteil ist, wenn nur diese gefüllt sind, besonders bei starkem Ligandenfeld. Folglich findet man bei d-Elektronenzahlen > 4 quadratisch-planare Strukturen zumeist in Kombination mit Low-Spin-Konfigurationen; entsprechende Verbindungen mit High-Spin-Konfigurationen sind sehr selten. Bis 2011 waren nur vier High-Spin- d^6 - Fe^{II} -Komplexe mit planaren N_4 ^[1-3] und O_4 -Koordinationsspären^[4] – bereitgestellt durch chelatisierende oder makrocyclische Liganden – bekannt. Hinzu kommen einige wenige Beispiele aus dem Bereich der Festkörperchemie;^[5-12] dazu gehört interessanterweise auch das seltene Mineral Gillespit ($\text{BaFe}^{II}\text{Si}_4\text{O}_{10}$),^[11] das einen isolierten, quadratisch-planaren High-Spin- Fe^{II}O_4 -Chromophor aufweist, dessen O-Atome von erweiterten Cyclotetrasilicat-Anionen herühren (Abbildung 1). Keramiken^[6,8] wie $\text{SrFe}^{II}\text{O}_2$ enthalten ebenfalls solche FeO_4 -Einheiten, die dort über Ecken verknüpft sind. Über Beispiele

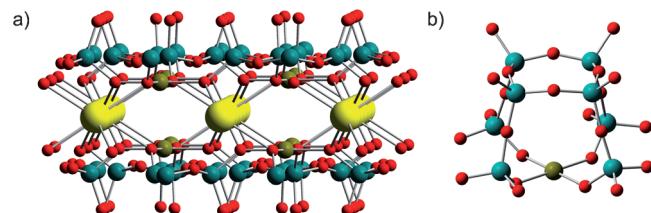
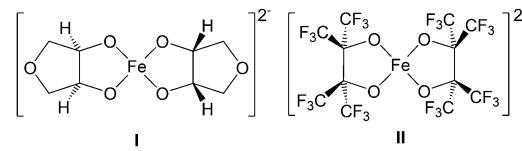


Abbildung 1. Zwei verschiedene Ausschnitte von Gillespit [Ba hellgelb, Si türkis, Fe grünlich und O rot]. a) Blick entlang der Schichten, die FeO_4 -Einheiten enthalten; b) Verdeutlichung der Silicat-Ligandumgebung eines Fe^{II} -Ions.

für Verbindungen mit kantenverknüpften FeO_4 -Struktureinheiten ist bislang nicht berichtet worden.

Erst vor kurzem stellten Klüfers et al. und Doerr et al. die ersten beiden molekularen Verbindungen vor, in denen quadratisch-planare High-Spin- FeO_4 -Anordnungen nicht von makrocyclischen Liganden vorgegeben werden (Schema 1).^[13,14] Die Bildung dieser ungewöhnlichen Struk-



Schema 1. Zwei Präzedenzfälle für molekulare, quadratisch-planare High-Spin- Fe^{II}O_4 -Komplexe.

turen wurde zum einen durch eine Jahn-Teller-Abflachung, hervorgerufen durch die Abstoßung zwischen dem d_{z^2} - β -Spin-Elektron und den freien Elektronenpaaren an den O-Atomen erklärt,^[13] zum anderen durch Ligandspezifika, die durch π -Donierung zu fünf nichtentarteten d-Orbitalen führen.^[14] Ein Schwachfeldcharakter der beteiligten Ligand-Donoratome, die demzufolge die High-Spin-Konfiguration sicherstellen, ist zweifellos eine Grundvoraussetzung; darüber hinaus wurde gezeigt, dass eine hohe Ladung und π -Basitität der Liganden zuträglich sind.

Die hier vorgestellte Arbeit erweitert das bisher Erreichte durch drei weitere, neuartige Aspekte: 1) Die erste zweikernige Molekülverbindung dieser Art wird vorgestellt, 2) die entsprechenden FeO_4 -Einheiten sind kantenverknüpft und 3) die Ligandsphären sind aus Silanolat-Funktionen aufgebaut, sodass die Verbindung sich in ihrer Konstitution Gillespit weiter annähert.

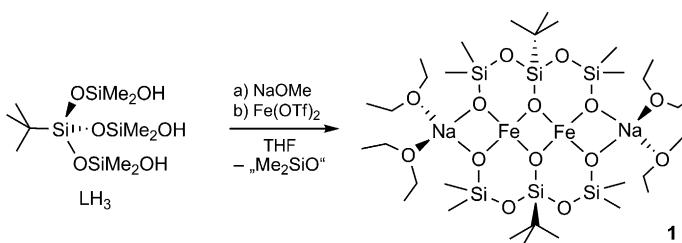
[*] Dipl.-Chem. D. Pinkert, Dipl.-Chem. F. Schax, Dr. B. Braun, Prof. Dr. C. Limberg
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: christian.limberg@chemie.hu-berlin.de
Homepage: <http://www.chemie.hu-berlin.de/aglimberg>

Dr. S. Demeshko, Prof. Dr. F. Meyer
Georg-August-Universität Göttingen,
Institut für Anorganische Chemie
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Wir sind dem Fonds der Chemischen Industrie, dem BMBF, der Humboldt-Universität zu Berlin und der Georg-August-Universität für finanzielle Unterstützung dankbar.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209650> zu finden.

Als Ligandvorstufen setzten wir das bekannte, tripodale Organotrisilanol LH_3 ^[15] ein, das zur Deprotonierung der Silanol-Funktionen zunächst mit Natriummethanolat und anschließend mit Eisen(II)-triflat umgesetzt wurde (Schema 2);



Schema 2. Synthese des zweikernigen Fe^{II} -Komplexes, **1**. OTf^- = Triflat.

letzteres resultierte unmittelbar in einer intensiven Blaufärbung. Langsames Abdampfen der flüchtigen Bestandteile von einer konzentrierten Lösung des aufgearbeiteten Produktes in Diethylether führte in guten Ausbeuten zu blauen Einkristallen, die mithilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 2 gezeigt.^[18]

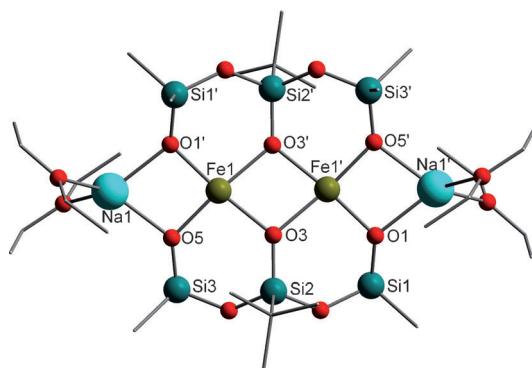


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1**. H-Atome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Fe1-O1}'$ 1.959(2), Fe1-O5 1.9596(18), Fe1-O3 2.025(2), $\text{Fe1-O3}'$ 2.0275(19); $\text{O1'-Fe1-O3}'$ 95.59(8), O5-Fe1-O3 96.44(8), $\text{O5-Fe1-O1}'$ 91.96(8), O1'-Fe1-O3 164.29(8), $\text{O5-Fe1-O3}'$ 165.56(9).

Das Produkt enthält zwei Trisiloxan-Liganden, die jedoch nicht L^{3-} entsprechen: Sie leiten sich von L^{3-} durch Eliminierung eines Äquivalents „ Me_2SiO^- “ ab ($\rightarrow \text{L}^{3-}$), die offenbar durch den Kontakt mit den Eisen-Ionen ausgelöst wurde, und sie spannen zwei Fe^{II} -Zentren in quadratisch-planaren Koordinationsgeometrien auf. Die verbleibenden zwei negativen Ladungen werden durch Natrium-Ionen kompensiert, an denen jeweils zwei Et_2O -Moleküle komplexiert sind.

Die Fe-O-Bindungslängen betragen für die verbrückenden O-Atome 2.0275(19) und 2.025(2) \AA sowie für die terminalen 1.9596(18) und 1.959(2) \AA . Die Abstände der Fe-Atome zu den terminalen O-Atomen sind damit mit denjenigen innerhalb der Fe-Komplexe **I** (1.997(21) \AA) und **II** (1.969(21) \AA) vergleichbar. Die O-Fe-O-Chelatwinkel sind

mit 95.59(8) und 96.44(8) $^\circ$ größer als die entsprechenden Winkel der Komplexe **I** (84.41(5) $^\circ$) und **II** (83.34(5) $^\circ$), was nicht überraschend ist, wenn man berücksichtigt, dass **1** – anders als **I** und **II** – sechsgliedrige Chelatringe aufweist. Aus

dem gleichen Grunde weichen in **1** die *trans*-O-Fe-O-Winkel mit 165.56(9) und 164.29(8) $^\circ$ etwas von 180 $^\circ$ ab: Die sechsgliedrigen Chelatringe mit L^{3-} erfordern eine gewisse Wellung, die der Bildung von perfekt linearen O-Fe-O-Einheiten, wie in **I** und **II**, entgegensteht. Folglich ist die quadratisch-planare Koordination der Fe^{II} -Ionen in **1** geringfügig verzerrt; der Verzerrungswinkel (gemessen als der Diederwinkel δ zweier FeO_2^- -Dreiecke) beträgt $\delta = 20.2^\circ$. Eine solche Verzerrung in Richtung eines Tetraeders wird auch in wasserreichen Salzen von **I** ($\delta = 19.1^\circ$),^[13] in der Keramik CaFeO_2 ($\delta = 25.8^\circ$),^[8] sowie in der blauen Hochdruckform von Gille-spit ($\delta = 33.6^\circ$)^[16] beobachtet, und eine Korrelation zwischen δ und der Farbe der jeweiligen Verbindung wurde aufgezeigt.^[13] Natürlich fügt sich **1**, dessen blaue Farbe sich in einem Absorptionsmaximum bei 624 nm widerspiegelt (siehe Hintergrundinformationen), nicht in diese Korrelation ein, da sich seine elektronische Struktur durch die Kopplung der beiden Eisen-Zentren deutlich unterscheidet.

Um weitere Einblicke in die elektronische Struktur der Fe_2O_6 Einheit in **1** zu erhalten, wurden SQUID- und Mößbauer-Messungen durchgeführt. Der μ_{eff} -Wert von 8.28 μ_{B} bei Raumtemperatur (Abbildung 3, oben) ist etwas größer als der Spin-only-Wert, den man für zwei $S = 2$ -Zentren erwarten sollte (6.93 μ_{B}), und belegt klar einen High-Spin-Zustand für die Eisen(II)-Ionen in **1** mit signifikanten Orbitalbeiträgen. Der Anstieg der μ_{eff} -Kurve unterhalb von 100 K ist ein Indiz

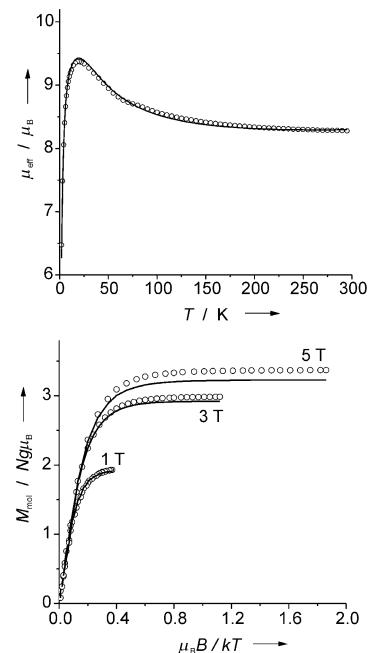


Abbildung 3. μ_{eff} -T-Auftragung (oben) und Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Feldern in Abhängigkeit von der Temperatur (VT) als M_{mol} gegen B/T (unten) für **1**. Durchgezogene Linien stellen die berechneten Kurvenanpassungen dar (siehe Text).

für ferromagnetische Kopplung. Bei sehr niedrigen Temperaturen fällt μ_{eff} rapide ab, was auf die Nullfeldaufspaltung und/oder intermolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen sein könnte. Tatsächlich führt die Analyse der Magnetdaten mithilfe des isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck(HDvV)-Austausch-Hamilton-Operators, der zusätzliche Terme für Nullfeld- und Zeeman-Aufspaltung aufweist [Gl. (1)], zu einer guten Anpassung mit Werten von $g=2.24$, $J=+3.5 \text{ cm}^{-1}$, $|D|=12.2 \text{ cm}^{-1}$ (Details siehe Hintergrundinformationen).

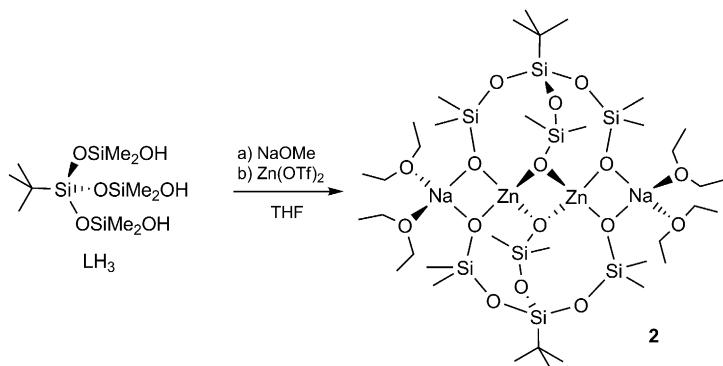
$$\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 + \sum_{i=1}^2 \left(D(\hat{S}_{zi}^2 - 1/3S_i(S_i + 1)) + g\mu_B\bar{B} \cdot \bar{S}_i \right) \quad (1)$$

Um das Vorzeichen des D -Wertes zu bestimmen (der hier notabene als phänomenologischer Parameter für ein einzelnes Ion betrachtet wird), wurden Magnetisierungsmessungen bei variablen Temperaturen und variablem Feld durchgeführt (VTVH; Abbildung 3, unten). Die Werte $g=2.24$, $J=+3.3 \text{ cm}^{-1}$ und $D=+11.6 \text{ cm}^{-1}$ sind in sehr guter Übereinstimmung mit denjenigen, die aus den Suszeptibilitätsmessungen abgeleitet wurden und weisen auf ein positives Vorzeichen der beträchtlichen Nullfeldaufspaltung hin.

Das Mößbauer-Spektrum von **1** bei 80 K (siehe Hintergrundinformationen) zeigt ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta=0.91 \text{ mm s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q=0.37 \text{ mm s}^{-1}$, was wiederum bestätigt, dass sich die Eisen(II)-Ionen in einer High-Spin-d⁶-Konfiguration befinden. Bemerkenswerterweise ist die Isomerieverschiebung des molekularen Komplexes **1** deutlich größer als Isomerieverschiebungen, die man in der Festkörperchemie für leiterartige Strukturen oder Schichtstrukturen MFeO₂ (M = Ca, Sr; $\delta \approx 0.6 \text{ mm s}^{-1}$) findet, während die Quadrupolaufspaltung für **1** vergleichsweise gering ausfällt ($\Delta E_Q > 1.0 \text{ mm s}^{-1}$ für MFeO₂).^[6-8] Detaillierte Elektronenstrukturberechnungen sind erforderlich, um diese Unterschiede zu verstehen.

Eine interessante Frage im Hinblick auf die Bildung des Komplexes **1** betrifft die Entstehung seines Liganden L³⁻. Da die Koordinationschemie der Vorstufe LH₃ nahezu unerforscht ist, kam der Verdacht auf, dass diese vielleicht in der Gegenwart Lewis-acider Metallionen intrinsisch instabil ist. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, inwieweit die „Me₂SiO“-Eliminierung ein typisches Verhalten solcher Triole ist, wurde LH₃ – unter vergleichbaren Bedingungen wie im Falle von Fe(OTf)₂ – auch mit Zn(OTf)₂ umgesetzt (Schema 3). Dies führte jedoch quantitativ zum zweikernigen Zink-Komplex [L₂Zn]₂[Na(OEt₂)₂]₂, **2**, der intakte L³⁻-Liganden und somit tetraedrisch koordinierte Zink-Ionen enthält (Abbildung 4).^[18] Die O-Zn-O-Winkel variieren zwischen 87 und 122°, wie man es für verzerrte Tetraeder erwarten sollte.

Zwar sind Umlagerungsreaktionen von Siloxanen/Silanoln im Kontakt mit Metallionen nicht ungewöhnlich,^[17] doch die Bildung von **2** zeigt, dass LH₃ in dieser Hinsicht nicht in besonderer Weise empfindlich ist. In Anbetracht der zur Verfügung stehenden Donor-Funktionen scheint es sogar eine thermodynamische Triebkraft für die Bildung quadra-



Schema 3. Synthese des zweikernigen Zn^{II}-Komplexes **2**.

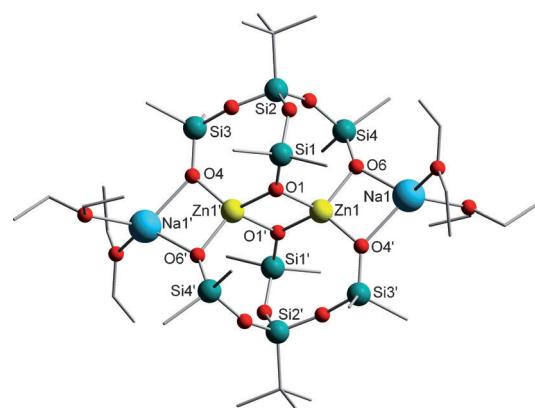


Abbildung 4. Molekülstruktur von **2**. H-Atome und fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1-O1 2.0044(11), Zn1-O1' 1.9704(11), Zn1-O4' 1.9152(12), Zn1-O6 1.9279(11), O4'-Zn1-O6 99.37(5), O1'-Zn1-O1 86.71(5), O4'-Zn1-O1' 122.21(5), O6-Zn1-O1' 121.29(5).

tisch-planarer FeO₄-Einheiten zu geben: Nimmt man an, dass sich auch im Falle von Fe^{II} zunächst ein Komplex bildet, der zu **2** analog ist, ist die Eliminierung von „Me₂SiO“, dessen weiteres Schicksal noch unklar ist, offenbar exotherm. Aufgrund der Komplexität der Ereignisse wären jedoch jedwede mechanistischen Diskussionen rein spekulativ.

Die Bildung von **1** bestätigt die Theorie, dass geladene π-basische Schwachfeldliganden die Bildung von quadratisch-planaren High-Spin-FeO₄-Komplexen begünstigen, weil dies zu einer Jahn-Teller-Abflachung führt. **1** bereichert somit die wenigen bisher bekannten FeO₄-Molekülverbindungen (und das daraus abgeleitete Wissen) um einen Vertreter, der 1) zweikernig ist, 2) durch Silanolat-Liganden aufgebaut ist und 3) sechsgliedrige Chelatringe aufweist. Überhaupt wurden zum ersten Mal kantenverknüpfte FeO₄-Einheiten beobachtet. Man darf gespannt sein, ob sich derartige Strukturmotive in Zukunft auch in Keramiken offenbaren; in jedem Fall stimuliert die hier präsentierte Arbeit Forschung in dieser Richtung. Unsere aktuellen Arbeiten befassen sich mit der Untersuchung des Verhaltens dieser hochreaktiven Verbindungen.

Eingegangen am 3. Dezember 2012,
veränderte Fassung am 25. Januar 2013
Online veröffentlicht am 19. März 2013

Stichwörter: Eisen · Elektronische Struktur ·
Koordinationschemie · Silicate · Zink

- [1] J. Jubb, D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1306–1308.
- [2] C. A. Nijhuis, E. Jellema, T. J. J. Sciarone, A. Meetsma, P. H. M. Budzelaar, B. Hessen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2089–2099.
- [3] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5702–5713.
- [4] V. Esposito, E. Solari, C. Floriani, N. Re, C. Rizzoli, A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2604–2613.
- [5] R. M. Hazen, C. W. Burnham, *Am. Mineral.* **1974**, *59*, 1166–1176.
- [6] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* **2007**, *450*, 1062–1065.
- [7] H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, M. Ceretti, W. Paulus, C. Ritter, G. André, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5824–5829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5740–5745.
- [8] C. Tassel, J. M. Pruneda, N. Hayashi, T. Watanabe, A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Nishi, K. Ohoyama, M. Mizumaki, N. Kawamura, J. Íñiguez, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 221–229.
- [9] R. K. Rastsvetaeva, *Crystallogr. Rep.* **2007**, *52*, 47–64.
- [10] E. Dixon, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9649–9654.
- [11] A. Pabst, *Am. Mineral.* **1943**, *28*, 372–390.
- [12] O. Johnsen, J. D. Grice, *Can. Mineral.* **1999**, *37*, 865–891.
- [13] X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5078–5082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4974–4978; X. Wurzenberger, C. Neumann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5264–5266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5159–5161.
- [14] S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerr, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1024–1029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1000–1005.
- [15] M. Veith, A. Rammo, O. Schütt, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1212–1221.
- [16] R. M. Hazen, L. W. Finger, *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 595–603.
- [17] Vgl.: F. Schax, C. Limberg, C. Mügge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4661–4668, zit. Lit.
- [18] CCDC 910101 (**1**) und 910102 (**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.