

Beobachtung der Bildung und Reaktivität eines oktaedrischen Nitrido-eisen(V)-Komplexes in Echtzeit**

Joel Torres-Alacan, Ujjal Das, Alexander C. Filippou und Peter Vöhringer*

Molekulare Verbindungen, die Eisen in außergewöhnlich hohen Oxidationsstufen enthalten, werden als Modellsysteme für katalytische Zentren einer Vielzahl wichtiger chemischer und biochemischer Transformationen betrachtet. So steht beispielsweise eine Oxo-ferryl-Spezies $\{\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ im Zentrum der Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoff-aktivierende Häm-Enzyme wie Cytochrom P450.^[1] Gleichmaßen beruft man sich auf Oxoeisen(IV)- und Oxoeisen(V)-Intermediate in den Katalysekreisläufen verschiedener Nicht-Häm-Enzyme,^[2] einschließlich derer, die Methan zu Methanol umwandeln^[3] oder die für die Dihydroxylierung aromatischer Verbindungen verantwortlich sind.^[4] Diese herausragende Bedeutung für die Beantwortung fundamentaler Fragen zur enzymatischen Oxidation hat intensive Forschungsarbeiten vorangetrieben, die sich der Präparation und Isolierung von Verbindungen mit hochoxidierten Eisenzentren, dem Studium ihrer chemischen Reaktivitäten und der Aufklärung ihrer elektronischen Struktur durch fortgeschrittene spektroskopische und quantenchemische Verfahren widmen. Besonders faszinierende hochvalente Eisenverbindungen sind solche, in denen das Metallzentrum Mehrfachbindungen zu Stickstoff bildet, weil Übergangsmetallnitride bei der katalytischen Reduktion von N_2 zu Ammoniak eine Rolle spielen können.^[5]

Solche Nitrido-eisen-Komplexe, $[\text{L}_n\text{Fe}\equiv\text{N}]$, können formal in zwei Klassen eingeteilt werden. Diese unterscheiden sich in der Zahl bzw. der Zähigkeit n des/der Liganden L, welche die Eisen-Stickstoff-Mehrfachbindung durch Besetzung der übrigen Koordinationsstellen am Metallzentrum stabilisieren.^[6] Mit $n=3$ erhält man ein Koordinationsmotiv mit dreizähliger Symmetrie, in dem das hochoxidierte Eisen im Zentrum einer trigonalen Pyramide eingebettet ist. Deren Apex wird durch den terminalen Nitrido-Liganden und die Basis durch die Auxiliar-Liganden eingenommen. Es stellt sich heraus, dass solche pseudo-tetraedrischen Komplexe sogar noch bei Raumtemperatur bemerkenswert stabil sind,

wenn Eisen in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Sie konnten zunächst als transiente Spezies mithilfe von Tris(phosphin)borat-Liganden^[7] hergestellt werden und anschließend auch unter Verwendung eines Tris(carben)-Liganden und einer Schutzgasatmosphäre isoliert werden.^[8] Schließlich gelang sogar die Isolierung eines luftstabilen Produkts mithilfe eines Tris(carben)amin-Liganden.^[9] Wegen dieser beachtlichen Stabilität konnte unlängst in einer simplen Einelektronenoxidation ein $[\text{L}_3\text{Fe}^{\text{IV}}\equiv\text{N}]$ -Komplex als Vorstufe für eine Spezies genutzt werden, die Eisen in der Oxidationsstufe +5 enthielt.^[10] Letztgenannte war wiederum hinreichend stabil, was die detaillierte Untersuchung der molekularen und elektronischen Struktur des Komplexes durch Röntgenbeugung sowie Mößbauer-, EPR- und optische Spektroskopie ermöglichte.

Mit $n=4$ oder 5 wird eine Koordinationsumgebung mit vierzähliger Symmetrie erzwungen. Aus Resonanz-Raman-Spektren konnte die Bildung einer quadratisch-pyramidalen Nitrido-eisen(V)-Spezies durch Bestrahlung von dünnen Schichten eines Azido-eisen(III)-porphyrin-Komplexes unter kryostatischen Bedingungen abgeleitet werden.^[11] Die photochemische Distickstoff-Abspaltung durch heterolytischen Bruch der N-N-Bindung einer Azido-eisen(III)-Vorstufe wurde genutzt, um eine pseudo-oktaedrische Nitrido-eisen(V)-Spezies $[\text{L}_5\text{Fe}^{\text{V}}\equiv\text{N}]$ zugänglich zu machen, die einen Acetat-funktionalisierten Cyclam-Baustein als fünfzähligen Liganden L_5 aufweist.^[12]

Die Erforschung der Chemie von hochvalenten oktaedrischen Eisenverbindungen erreichte ihren Höhepunkt mit der Präparation einer Spezies, die mit Ausnahme des bekannten Ferrat-Dianions erstmals das Metallzentrum in der Oxidationsstufe +6 enthielt.^[13] Dies wurde ermöglicht durch einleitende elektrochemische Einelektronenoxidation eines $[\text{L}_5\text{Fe}^{\text{III}}-\text{N}_3]$ -Komplexes bei tiefer Temperatur mit anschließender Photolyse des resultierenden $[\text{L}_5\text{Fe}^{\text{IV}}-\text{N}_3]$ -Intermediats in einer gefrorenen Acetonitril-Matrix bei 77 K. Der $[\text{L}_5\text{Fe}^{\text{VI}}\equiv\text{N}]$ -Komplex konnte unter kryostatischen Bedingungen durch EXAFS und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert und die genuine Sechswertigkeit seines Eisenzentrums durch Dichtefunktionaltheorie verifiziert werden.^[13]

Im Unterschied zu ihren pseudo-tetraedrischen Gegenstücken sind jedoch alle bislang bekannten Nitrido-eisen-Komplexe mit vierzähliger Symmetrie thermisch hochgradig instabil. Deshalb konnte bis heute noch keine Röntgenbeugungsanalyse von quadratisch-planaren oder oktaedrischen Komplexen der Typen $[\text{L}_n\text{Fe}^{\text{V}}\equiv\text{N}]$ und $[\text{L}_n\text{Fe}^{\text{VI}}\equiv\text{N}]$ durchgeführt werden. Es ist an dieser Stelle besonders wichtig darauf hinzuweisen, dass alle spektroskopischen Studien an diesen Systemen ausschließlich unter kryostatischen Bedingungen

[*] Dr. J. Torres-Alacan, Prof. Dr. P. Vöhringer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Wegelerstraße 12, 53117 Bonn (Deutschland)
E-Mail: p.voehringer@uni-bonn.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/voehringer>
U. Das, Prof. Dr. A. C. Filippou
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 813.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306621> zu finden.

durchgeführt werden mussten. Daher steht der zweifelsfreie experimentelle Nachweis der wirklichen Existenz eines hochvalenten Eisennitrids mit vierzähliger Symmetrie bei physiologisch oder technisch relevanten Temperaturen immer noch aus.

Um einen solchen Nachweis zu erbringen, haben wir uns der photoinduzierten Bildung einer $[L_5Fe^V \equiv N]$ -Spezies aus einem $[L_5Fe^{III}-N_3]$ -Vorstufenkomplex in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur gewidmet und die Lösung mit Laser-Blitzlichtphotolyse in Kombination mit zeitaufgelöster Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (TR-FTIR) untersucht. Dieser experimentelle Ansatz ist in der Lage, Strukturänderungen in Echtzeit mit sehr hoher Zeit- und Frequenzauflösung zu verfolgen. Als Vorstufe haben wir den Komplex *trans*-[(Cyclam)Fe^{III}(N₃)₂]PF₆ (**1**-PF₆, Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan; Abbildung 1) gewählt, der über zwei axiale

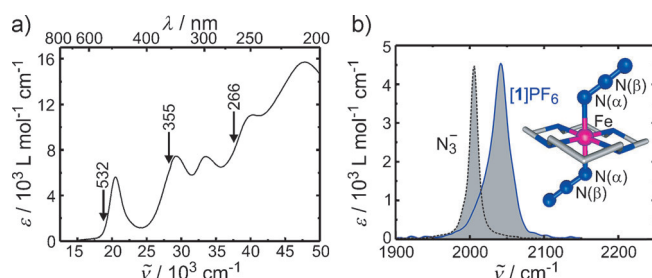


Abbildung 1. a) UV/Vis-Absorptionsspektrum einer Lösung von **1**-PF₆ in Acetonitril bei Raumtemperatur. Die spektralen Lagen der in dieser Arbeit verwendeten Photolyse-Wellenlängen sind durch vertikale Pfeile gekennzeichnet. b) FTIR-Spektren im N₃-Streckschwingungsbereich von **1**-PF₆ (blau) und von freien Azid-Ionen (schwarz) in CH₃CN bei T = 298 K. Die Molekülstruktur von **1**-PF₆ ist ebenfalls gezeigt (Farbgebung: Fe magenta, N blau, C grau). Alle H-Atome wurden weggelassen.

Azid-Liganden verfügt.^[14] Dieses Ligandenmuster hat den großen Vorteil, dass nach der gewünschten lichtgetriebenen Eliminierung eines N₂-Moleküls der resultierende hochvalente Eisenkomplex einen Azid-Liganden beibehält. Diese verbliebene Azid-Gruppe kann wiederum als interne Sonde für die elektronischen und strukturellen Änderungen genutzt werden, die mit der photochemischen Konversion am Metallzentrum einhergehen. Wir betonen, dass alle Spektraldaten, die hier gezeigt werden, in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur erhalten wurden; Lösungsmittel war dabei Acetonitril.

Das elektronische Absorptionsspektrum von **1**-PF₆ (Abbildung 1) besteht aus mehreren Banden im sichtbaren und ultravioletten Bereich, die unmittelbar mit den Lichtimpulsen der zweiten, dritten und vierten Harmonischen eines gütegeschalteten Nd:YAG-Lasers bei 532, 355 und 266 nm angeregt werden können. Darüber hinaus zeigt das stationäre FTIR-Spektrum (siehe Abbildung 1 b) eine charakteristische Absorptionsbande bei 2042 cm⁻¹, die auf die gleich- und gegenphasigen Linearkombinationen der beiden asymmetrischen N₃-Streckschwingungen des kationischen Komplexes zurückgeführt werden kann. Die asymmetrische Streckschwingungsresonanz freier Azid-Ionen liegt im gleichen

Lösungsmittel bei 2006 cm⁻¹, d.h. gegenüber dem Wert für den Mutterkomplex signifikant zu niedrigen Frequenzen verschoben. Weil **1** über zwei Azid-Liganden verfügt, ist das Bandenintegral über seine N₃-Resonanz genau doppelt so groß wie das über die freie Azid-Bande. Trotzdem sind die Extinktionskoeffizienten in den jeweiligen Bandenmaxima nahezu identisch. Diese beiden Umstände machen die N₃-Resonanz nicht nur zu einer empfindlichen Struktursonde, sondern auch zu einem internen Kalibrierungsstandard zur raschen und zuverlässigen Bestimmung von photochemischen Quantenausbeuten (siehe unten).

Repräsentative TR-FTIR-Spektren einer mit Argon gespülten Lösung von **1**-PF₆ in CH₃CN sind für die Anregungswellenlängen 355 und 266 nm in Abbildung 2 darge-

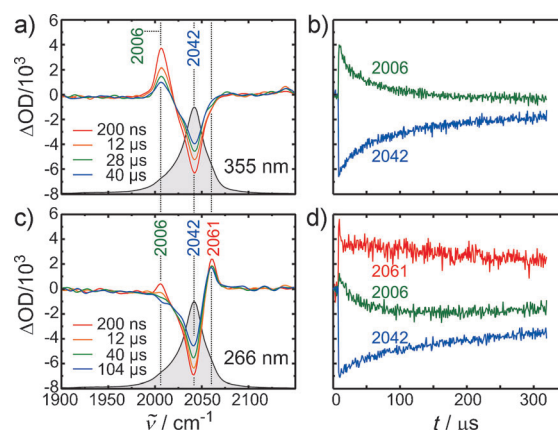
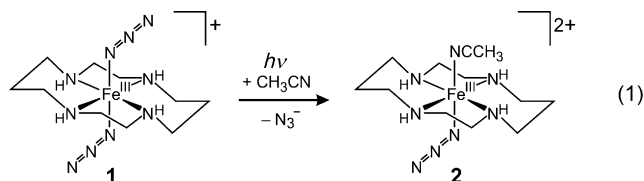


Abbildung 2. TR-FTIR-Spektren (linke Spalte) und kinetische Spuren (rechts) nach Laser-Photolyse von **1**-PF₆ in CH₃CN bei T = 298 K mit Pulsen der Wellenlänge 355 (a, b) und 266 nm (c, d). Die kinetischen Spuren wurden aufgezeichnet im Zentrum des Ausbleichens des Mutterkomplexes (blau, 2042 cm⁻¹), im Zentrum der Absorption freier Azid-Ionen (grün, 2006 cm⁻¹) und im Zentrum der Absorption des vermeintlichen Eisen(V)-nitrids (rot, 2061 cm⁻¹). Zum Vergleich ist das stationäre FTIR-Spektrum von **1**-PF₆ ebenfalls dargestellt (graues Spektrum).

stellt. Innerhalb des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sind die Daten, die mit einer Photolysewellenlänge von 532 nm erhalten wurden, identisch mit denen aus der 355-nm-Photolyse. Die Observable in diesen Spektren ist die differentielle optische Dichte (ΔOD als Funktion der Zeit und der Wellenzahl), d.h. die Änderung der Absorbanz der Messlösung, die durch den Photolysepuls herbeigeführt wird. Betrachten wir zunächst die Daten der 355-nm-Photolyse, stellen wir eine negative differentielle optische Dichte bei 2042 cm⁻¹ fest, die exakt bei der Frequenz der asymmetrischen Azid-Streckschwingung von **1** auftritt. Ein negatives Signal kennzeichnet ein Ausbleichen, d.h. eine Zunahme der Transmission der Probe wegen des Verlusts von Absorberteilchen und deshalb von Mutterkomplex-Ionen **1** als Folge ihrer durch den Photolysepuls induzierten chemischen Konversion. Gleichzeitig beobachtet man eine ΔOD mit positivem Vorzeichen bei 2006 cm⁻¹, d.h. bei exakt der gleichen Frequenz der asymmetrischen Streckschwingung von freien Azid-Anionen. Eine positive differentielle optische Dichte kennzeichnet eine ab-

nehmende Transmission der Probe wegen einer Zunahme von Absorbiereteilchen und deshalb von N_3^- -Ionen, die durch die Bestrahlung von **1** mit 355-nm-Licht gemäß Gleichung (1) herbeigeführt wird.



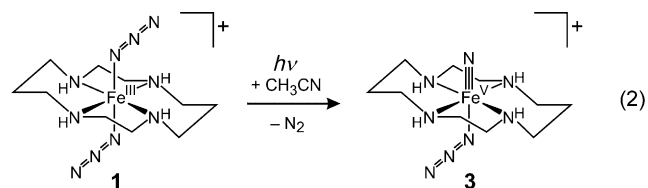
Ein N_3^- -Ion, das sich vom Mutterkomplex trennt, hinterlässt am Metallzentrum eine vakante Koordinationsstelle, die wahrscheinlich (aber nicht zwingend) durch ein Lösungsmittelmolekül unter Bildung des Acetonitril-Komplexes **2** aufgefüllt wird. Wie wir kürzlich in Lit. [15] diskutierten, ist der Mechanismus einer solchen Reaktion entweder direkter Natur, oder er kann über eine primäre Photoreduktion von Fe^{III} nach Fe^{II} unter Bildung von Azid-Radikalen ablaufen, die durch einen Elektronentransfer von Fe^{II} zu N_3^\cdot unter Bildung von **2** und N_3^- abgeschlossen wird. Allerdings konnten in dieser Studie Azid-Radikale, deren asymmetrische Streckschwingung bekanntermaßen bei 1660 cm^{-1} absorbiert, auf einer Zeitskala von 200 ns bis zu mehreren Millisekunden nicht nachgewiesen werden.

Betrachtet man die kinetischen Spuren (Abbildung 2b), stellt man fest, dass die Absorption der Azid-Anionen innerhalb von ca. 200 μs abklingt, während sich hierzu spiegelbildlich das Ausbleichen von **1** erholt. Dies lässt darauf schließen, dass der Mutterkomplex durch direkte Rekombination von N_3^- mit **2** wieder hergestellt wird. Da **2** noch einen axialen N_3^- -Liganden trägt, muss es ebenfalls im Azid-Streckschwingungsbereich des FTIR-Spektrums zu erkennen sein. Es stellt sich daher die Frage, bei welcher Wellenzahl der Produktkomplex **2** nun absorbiert.

Bereits eine grobe Prüfung der Spektren in Abbildung 2a deutet an, dass die induzierte Absorption spektral etwa so breit ist wie das induzierte Ausbleichen. Aus den linearen FTIR-Spektren der Abbildung 1 haben wir jedoch gelernt, dass die Bande des freien Azid-Ions etwa halb so breit ist wie die des Mutterkomplexes (siehe unten). Dies lässt uns vermuten, dass die induzierte Absorption bei 2006 cm^{-1} mehr Komponenten enthält als nur die asymmetrische Streckschwingung von freiem N_3^- . Um dieser Idee auf den Grund zu gehen, wurde eine sorgfältige spektrale Zerlegung der Daten aus Abbildung 2a durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen, SI). Diese offenbart, dass die hohe Bandbreite der induzierten Absorption bei 2006 cm^{-1} tatsächlich aus zwei einzelnen, stark überlappenden Resonanzen resultiert, von denen eine der Resonanz der freien Azid-Ionen entspricht. Die zweite Komponente ist um 2013 cm^{-1} zentriert, und diese ordnen wir der N_3^- -Streckschwingung des Produktkomplexes **2** zu. Die spektrale Zerlegung ergab eine photochemische Quantenausbeute für die oben genannte Reaktion von 70 % bei der Photolyse-Wellenlänge von 355 nm. Das Schicksal der restlichen 30 % der durch Licht angeregten Moleküle des Mutterkomplexes bleibt an dieser Stelle noch ungeklärt. Allerdings zeigt bereits die Spektralanalyse (siehe SI), dass durch Bestrahlung mit 355-nm-Licht ein weiteres Nebenpro-

dukt entsteht, das bei 2061 cm^{-1} – also zum Mutterkomplex hochfrequent verschoben – absorbiert.

Wendet man sich nun den in Abbildung 2c,d dargestellten Daten zu, erkennt man, dass bei der Photolyse mit 266-nm-Pulsen dieses hochfrequent verschobene Signal bei 2061 cm^{-1} nun die dominante absorptive Komponente zum TR-FTIR-Spektrum ist und dass das niederfrequent verschobene Signal der Azid-Anionen nur noch zu frühesten Zeiten beobachtbar ist. Deshalb muss es einen weiteren Reaktionspfad geben, der sehr effizient mit der bislang diskutierten Dissoziation von Azid-Ionen konkurriert. Berechnungen der Bandenintegrale aus den 200-ns-Daten der Abbildung 2c deuten an, dass die Fläche unter dem Ausbleichen mehr als viermal so groß ist wie die Summe der Flächen unter den beiden (hoch- und niederfrequenten) Absorptionssignalen. Deshalb muss man schlussfolgern, dass die Gesamtzahl der Azid-Absorber im konkurrierenden Zerfallskanal nicht erhalten bleibt. Da jedoch ein Komplex gebildet wird, der weiterhin im Azid-Streckschwingungsbereich absorbiert (nämlich bei 2061 cm^{-1}), leiten wir ab, dass in diesem Kanal das Metallzentrum nur einen seiner beiden N_3^- -Liganden verliert. Da wiederum Azid-Radikale nicht detektiert werden konnten, müssen wir annehmen, dass der gewünschte hochvalente Nitrido-eisen(V)-Komplex **3** tatsächlich durch heterolytischen N-N-Bindungsbruch bei gleichzeitiger Oxidation des Metallzentrums gebildet wird [Gl. (2)].

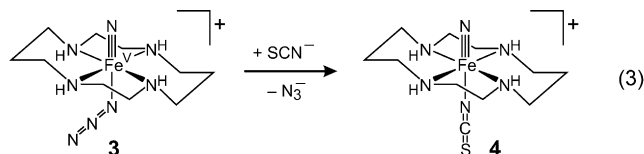


Wir ordnen daher das Signal bei 2061 cm^{-1} der asymmetrischen Streckschwingung des hochoxidierten Produkts zu. Um diese Interpretation zusätzlich zu erhärten, wurden Elektronenstrukturrechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt (siehe SI). Diese Studien offenbaren, dass der Nitrido-eisen(V)-Komplex **3** in der Tat einer lokalen Minimumstruktur entspricht, dass seine elektronische Grundzustandskonfiguration einem Dublett-Zustand gleicht und dass die Dublett-Quartett- und Dublett-Sextett-Energielücken etwa 4800 cm^{-1} (58 kJ mol^{-1}) bzw. 9700 cm^{-1} (116 kJ mol^{-1}) groß sind. Die thermische Reaktion **1**→**3** auf der Dublett-Potentialfläche ist um etwa 5400 cm^{-1} entsprechend einem Energiebetrag von nur 65 kJ mol^{-1} endoenergetisch. Eine relaxierte Abtastung der Dublett-Fläche des Mutterkomplexes entlang seiner N(α)-N(β)-Bindung lässt darauf schließen, dass der thermische Zerfall zum Nitrido-Komplex **3** und zu Distickstoff zusätzlich noch durch eine recht hohe Energiebarriere von 16130 cm^{-1} (bzw. 193 kJ mol^{-1}) kinetisch gehemmt ist. Dennoch sind die Energien der einzelnen 532-, 355- und 266-nm-Photonen mehr als genug, um die Photooxidation des Mutterkomplexes zu initiieren. Die spektrale Zerlegung der Daten liefert eine photochemische Quantenausbeute für die Bildung des Komplexes **3** von ca. 80 %. Man beachte, dass der Nitrido-eisen(V)-Komplex bereits durch EPR- und Mößbauer-Spektroskopie identifiziert wurde, allerdings nur in einer gefrorenen Tief-

temperaturmatrix bei 77 K, die ihn angeblich in seinem Quartett-Zustand einfängt.^[14]

Nachdem nun verifiziert wurde, dass die Photooxidation energetisch möglich ist, sieht man sich mit der Aufgabe konfrontiert, die hochoxidierte Natur des Metallzentrums im Produkt der 266-nm-Photolyse zweifelsfrei nachzuweisen. Prinzipiell könnte dieser Nachweis durch direkte Beobachtung der Fe-N-Streckschwingung im TR-FTIR-Spektrum erfolgen. Allerdings erwartet man die Frequenz dieser Mode^[6a,9,11,16] unterhalb von 1000 cm⁻¹, d.h. in einem Spektralbereich, wo die Messlösungen nicht mehr transparent sind. Um dieses Problem zu umgehen, kann man die Reaktivität des vermeintlichen Nitridoisen(V)-Komplexes erforschen. Die kinetische Spur, die im Maximum der Absorption bei 2061 cm⁻¹ aufgezeichnet wurde, offenbart, dass dieser Komplex eine Lebensdauer von etwa 350 μs unter unseren experimentellen Bedingungen aufweist. In Übereinstimmung mit Folgerungen aus früheren Arbeiten zu [L₅Fe^V≡N]-Komplexen mit vierzähliger Symmetrie in Kryomatrizes stellen wir fest, dass der oktaedrische Komplex **3** ebenfalls eine vergängliche Natur hat. Er überlebt jedoch einen Zeitraum, der für seinen Nachweis und für das Studium seiner Reaktivität hinreichend lang ist.

In diesem Sinne wurden Abfangreaktionen („Quenching“) mit verschiedenen Reaktanten durchgeführt (siehe SI für weitere Details). Photolysiert man beispielsweise eine mit Argon gespülte Lösung von **1**-PF₆ mit 266-nm-Licht in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Kaliumthiocyanat, beobachtet man ausgeprägte Änderungen der TR-FTIR-Spektren (Abbildung 3a,b). Man kann erkennen, dass die Absorptionsbande des Komplexes **3** bei 2061 cm⁻¹ innerhalb von 150 μs abklingt und sich allmählich in ein negatives Ausbleichsignal umwandelt. Dieses Verhalten belegt eindeutig einen simultanen Verbrauch von **3**- und SCN⁻-Ionen, deren Streckschwingung zufälligerweise bei der naheliegenden Wellenzahl von 2059 cm⁻¹ absorbiert. Gleichzeitig wächst eine zusätzliche Absorption von freien Azid-Ionen bei 2006 cm⁻¹ hinein, was als zweifelsfreier Hinweis für den Verlust des verbliebenen axialen Azid-Liganden von **3** ge- deutet werden muss [Gl. (3)].



Die TR-FTIR-Spektren zeigen durch das Anwachsen einer neuen, ganz charakteristischen und um 2093 cm⁻¹ zentrierten Schwingungsbande präzise die Bildung des Isothiocyanatoisen(V)-Produkts **4** an, dessen Kinetik sehr gut mit dem kombinierten Zerfall von Komplex **3** und SCN⁻ übereinstimmt, der wiederum bei 2061 cm⁻¹ beobachtet wird (Abbildung 3b).

Die stabilen Nitridoisen(IV)-Komplexe mit dreizähliger Symmetrie sind als Elektrophile bekannt, die ihr Stickstoffatom auf Phosphor(III)-Nucleophile unter Bildung von Eisen(II)-phosphoraniminato-Verbindungen transferieren können.^[6c,8,10] Um zu überprüfen, ob diese Reaktivität gemäß

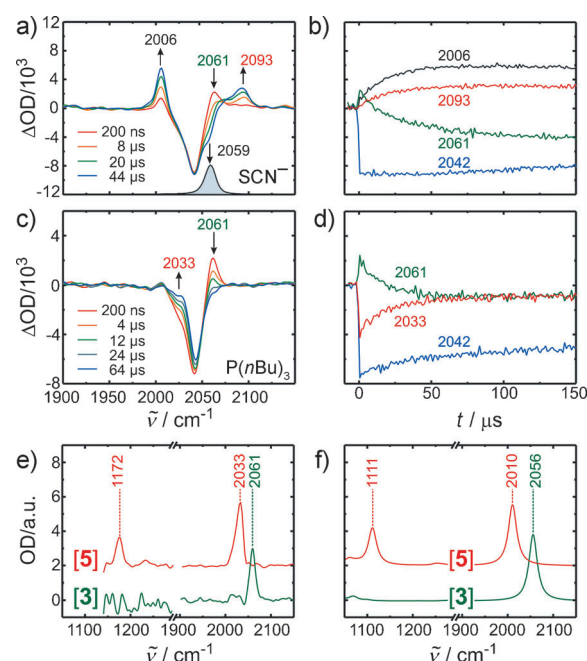
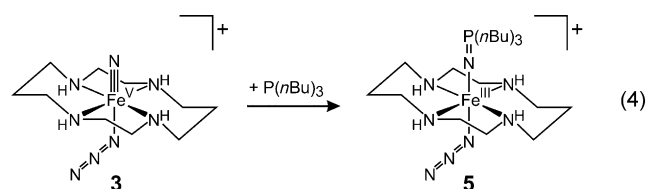


Abbildung 3. TR-FTIR-Spektren (a,c) und kinetische Spuren (b,d) nach 266-nm-Laser-Photolyse von **1**-PF₆ in CH₃CN bei T = 298 K in Gegenwart von SCN⁻-Ionen (a,b) und von P(nBu)₃ (c,d). Das stationäre FTIR-Spektrum von SCN⁻ ist ebenfalls in (a) als graues Spektrum dargestellt. e) Experimentelles IR-Spektrum des Nitridoisen(V)-Komplexes **3** (grün) und des Eisen(III)-phosphoraniminato-Komplexes **5** (rot). f) Entsprechende (DFT-)berechnete Spektren von **3** (S = 1/2) und des analogen Trimethylphosphoraniminato-Komplexes von **5** (S = 3/2).

Gleichung (4) auch auf die schwer zu fassenden oktaedrischen Nitridoisen(V)-Spezies zutrifft, wurde die 266-nm-Photolyse von **1**-PF₆ in Gegenwart von 0.5 Äquivalenten Tri-*n*-butylphosphan durchgeführt (Abbildung 3c,d).



Wie zuvor bestätigen die TR-FTIR-Spektren, dass die vermeintliche {Fe^V≡N}-Spezies **3** umgesetzt wurde, da ihre charakteristische Bande bei 2061 cm⁻¹ innerhalb von 50 μs vollständig verschwindet. Simultan hierzu erholt sich das Ausbleichen des Mutterkomplexes **1** partiell auf seiner niederfrequenten Flanke. Dieser Befund kann nur durch das Entstehen einer neuen Azid-Streckschwingungsabsorption erklärt werden, die von einem Produkt herrühren muss, das den N₃-Liganden von Komplex **3** durch dessen Reaktion mit P(nBu)₃ übernommen hat. Quantitative Informationen über die IR-Spektren der Reaktanten und Produkte können wieder aus einer spektralen Zerlegung der zeitaufgelösten Daten erhalten werden (Abbildung 3e). Man erkennt, dass das Produkt zwei eindeutige Schwingungsbanden aufweist,

von denen eine bei 2033 cm^{-1} zu finden und für die partielle Regenerierung des für den Mutterkomplex typischen Ausbleichens verantwortlich ist. Eine zweite Bande befindet sich weit im Fingerprint-Bereich bei 1172 cm^{-1} . Dieses spektrale Merkmal zeigt die gleiche Kinetik wie die Bande bei 2033 cm^{-1} und kann eindeutig der Streckschwingung einer $\text{P}=\text{N}$ -Bindung zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist zudem in voller Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen zu den Komplexen **3** und **5** (Abbildung 3 f). Aus diesem Grund ist die Beobachtung einer $\text{P}=\text{N}$ -Streckschwingung im Verlauf der Abfangreaktion mit $\text{P}(\text{nBu})_3$ ein unstrittiger Beleg dafür, dass das mutmaßliche oktaedrische Azido-eisen(V)-nitrid **3** auch tatsächlich bei der 266-nm-Photolyse der Azido-eisen(III)-Vorstufe **1** entsteht.

Eine kinetische Analyse der zeitaufgelösten IR-Daten demonstriert, dass die Reaktivität des oktaedrischen Eisen(V)-nitrids enorm ist. Die Geschwindigkeitskonstanten liegen in der Größenordnung von $10^7\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (für den Ligandenaustausch) bis hinauf zum Diffusionslimit von ca. $10^9\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (für den N-Atomtransfer, siehe SI für weitere Details). Wir können deshalb schlussfolgern: Nitrido-eisen(V)-Verbindungen mit vierzähliger Symmetrie existieren tatsächlich in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur, wenn auch nur als transiente Spezies auf einer Zeitskala von mehreren hundert Mikrosekunden. Darüber hinaus zeigt das hier beobachtete oktaedrische Eisen(V)-nitrid eine hohe Neigung zum Ligandenaustausch mit anionischen Nucleophilen. Es kann aber auch Zwei-Elektronen-N-Atom-Transferreaktionen wie die thermisch stabilen Eisen(IV)-Verbindungen mit dreizähliger Symmetrie eingehen. Wir beabsichtigen nun, die Reaktivität dieser hochoxidierten oktaedrischen Eisenspezies eingehender zu studieren und dabei eine Vielzahl weiterer Abfangreagentien, wie Alkene und Carbene, zu verwenden.

Eingegangen am 29. Juli 2013,

veränderte Fassung am 11. September 2013

Online veröffentlicht am 14. Oktober 2013

Stichwörter: Hochvalentes Eisen · Nitride · Photochemie · IR-Spektroskopie · Zeitaufgelöste Spektroskopie

- [1] a) S. Shaik, S. P. de Visser, D. Kumar, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, 9, 661–668; b) I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlichting, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2253–2277; c) S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2279–2328.
- [2] a) M. Costas, K. Chen, L. Que, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 517–544; b) M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 939–986.
- [3] M. Merckx, D. A. Kopp, M. H. Sazinsky, J. L. Blazyk, J. Muller, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2860–2888; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2782–2807.
- [4] D. J. Ferraro, L. Gakhar, S. Ramaswamy, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, 338, 175–190.
- [5] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, 301, 76–78.
- [6] a) K. Nakamoto, *J. Mol. Struct.* **1997**, 408, 11–16; b) C. T. Saouma, J. C. Peters, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 920–937; c) J. M. Smith, D. Subedi, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 1423–1429.
- [7] a) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6252–6254; b) J. U. Rohde, T. A. Betley, T. A. Jackson, C. T. Saouma, J. C. Peters, L. Que, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5720–5726.
- [8] J. J. Scepaniak, M. D. Fulton, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, M. L. Kirk, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10515–10517.
- [9] C. Vogel, F. W. Heinemann, J. Sutter, C. Anthon, K. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2721–2724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2681–2684.
- [10] J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science* **2011**, 331, 1049–1052.
- [11] W. D. Wagner, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1590–1598.
- [12] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5306–5317.
- [13] J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. D. George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, 312, 1937–1941.
- [14] K. Meyer, E. Bill, B. Mienert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4859–4876.
- [15] a) J. Torres-Alacan, O. Krahe, A. C. Filippou, F. Neese, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3043–3055; b) H. Vennekate, D. Schwarzer, J. Torres-Alacan, O. Krahe, A. C. Filippou, F. Neese, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6165–6172.
- [16] T. Petrenko, S. D. George, N. Aliaga-Alcalde, E. Bill, B. Mienert, Y. Xiao, Y. Guo, W. Sturhahn, S. P. Cramer, K. Wieghardt, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11053–11060.