

# Abbau von Nitridoeisen(V)-Komplexen durch N-N-Kupplung in Lösung: spektroskopische und theoretische Analyse\*\*

Oliver Krahe, Eckhard Bill und Frank Neese\*

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

**Abstract:** Kryogen abgefangene  $Fe^V$ -Nitrid-Komplexe mit Cyclam-basierten Liganden zerfallen in bimolekularen Reaktionen und bilden dabei ausschließlich  $Fe^{II}$ -Verbindungen. Die Charakterisierung der Ausgangsverbindungen und Produkte durch Mößbauer-Spektroskopie, Massenspektrometrie und DFT-Rechnungen ergab, dass die Reaktion über eine reduktive Nitrid-Kupplung und die Freisetzung von Distickstoff verläuft ( $2Fe^V\equiv N \rightarrow Fe^{II}-N=N-Fe^{II} \rightarrow 2Fe^{II} + N_2$ ). Der Reaktionspfad, der einer „inversen“ Haber-Bosch-Reaktion entspricht, wurde mit Computermethoden erforscht, auch um zu klären, ob die Umsetzung katalytisch aktives  $Fe^V(N)$  liefern könnte. Die Ergebnisse bieten Einblick in die photolytische Spaltung von  $Fe^{III}$ -Aziden, die zur Erzeugung von hochvalenten Fe-Nitriden genutzt wird.

Hochvalente Nitridoeisen-Zentren sind von hohem Interesse als Schlüsselintermediate in komplexen chemischen Reaktionen wie der natürlichen Stickstofffixierung<sup>[1]</sup> und in industriellen Prozessen.<sup>[2]</sup> Da die reaktiven Spezies kaum in ihren technischen oder biologischen Umgebungen zu studieren sind, stellen verschiedenartige Eisenkomplexe, die bisher in den Oxidationsstufen IV, V und VI synthetisiert werden konnten, wichtige Modellverbindungen für die atomare und elektronische Struktur sowie die Reaktivität dar.<sup>[3]</sup> Eine Vielzahl von Liganden wurde dafür erforscht, welche vier-, fünf- und sechsfach koordinierte Eisenzentren in trigonaler/tetraedrischer,<sup>[3b,c,e,h,4]</sup> quadratisch pyramidaler<sup>[3g]</sup> und oktaedrischer Koordination<sup>[3d,f,5]</sup> lieferten.

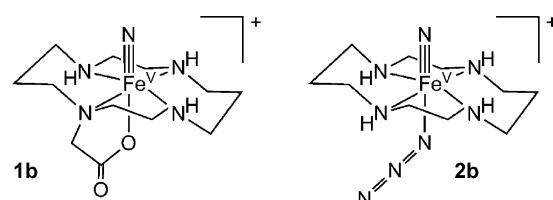
Tetraedrische Nitridoeisen(IV)-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen trigonalen Liganden konnten in Lösung synthetisiert und sogar isoliert werden.<sup>[3a,6]</sup> Dies ermöglichte es, ihre Reaktivität für verschiedene Umwandlungen systematisch zu studieren.<sup>[3h,6a,7]</sup> Dabei wurde auch beobachtet, dass die tetraedrischen Nitridoeisen(IV)-Komplexe durch intermolekulare reduktive N-N Kupplung zu  $Fe^{I}-NN-Fe^{I}$ -Di-

meren zerfallen können, wenn der sterische Anspruch der Liganden dies zulässt.<sup>[3e,8]</sup>

Die Reaktivität von Nitridoeisen(V)-Verbindungen ist wegen ihrer kurzen Lebensdauer schwerer zu studieren und weniger erforscht. Kürzlich gelang die strukturelle Charakterisierung des ersten Nitridoeisen(V)-Komplexes, der mit einem tripodalen N-heterocyclischen Carbenliganden synthetisiert wurde und z.B. mit Wasser zu Ammoniak reagiert.<sup>[3b]</sup> Tetragonale Nitridoeisen(V)-Komplexe dagegen lassen sich bisher nur bei tiefen Temperaturen in gefrorener Lösung durch Photolyse aus ihrer  $Fe^{III}$ -Vorstufen erzeugen, aber nicht isolieren. Spektroskopische Untersuchungen liefern Einblicke in die Elektronenstruktur,<sup>[3d,f,g,5b,6a]</sup> während Aussagen über die Reaktivität kaum getroffen werden konnten. Lediglich die Reaktion mit Phosphan wurde mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie studiert,<sup>[9]</sup> und das tetragonale  $[Fe^V(N)cyc-ac]^+$ -Kation (**1b**) (cyc-ac = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-1-acetat) wurde in der Gasphase untersucht. C-H-Bindungsaktivierung wurde in diesen Experimenten jedoch nicht beobachtet.<sup>[10]</sup>

Hier zeigen wir, dass Cyclam-basierte tetragonale Nitridoeisen(V)-Komplexe, die bei kryogenen Temperaturen in einer Lösungsmittelmatrix erzeugt werden, beim Auftauen der Matrix ausschließlich in bimolekularen Reaktionen zu  $Fe^{II}$ -Komplexen reagieren. Der zugrundeliegende Mechanismus ist eine reduktive Nitrid-Kupplung unter Freisetzung von Distickstoff ( $2Fe^V\equiv N \rightarrow Fe^{II}-N=N-Fe^{II} \rightarrow 2Fe^{II} + N_2$ ). Dieser Mechanismus ist von großem Interesse, nicht nur weil er eine „inverse“ Haber-Bosch-Reaktion darstellt, sondern auch weil die Umkehr des 6-Elektronen-Redoxprozesses katalytisch aktives  $Fe^V(N)$  ergeben würde. Die Möglichkeit dieser Reaktion lässt auch neue Rückschlüsse über die Photolyse von Azidoeisen(III)-Verbindungen zur Generierung der hochvalenten Nitridoeisen-Verbindungen zu.

Hochwertiges  $[Fe^V(N)cyc-ac]PF_6$  (**1b**) wurde wie schon zuvor beschrieben aus dem Azidoeisen(III)-Komplex  $[Fe^{III}(N_3)cyc-ac]PF_6$  (**1**) durch präparative Photolyse in gefrorener Lösung bei 77 K mit sichtbarem Licht erhalten (Schema 1).<sup>[3d,f,5b]</sup> Mößbauer-Messungen vor und nach der



Schema 1.  $Fe^V-N$ -Komplexe **1b**<sup>[3d,f]</sup> und **2b**.<sup>[5b]</sup>

[\*] O. Krahe, Dr. E. Bill, Prof. Dr. F. Neese

Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion  
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
E-Mail: Frank.Neese@cec.mpg.de  
Homepage: <http://www.cec.mpg.de>

[\*\*] Wir danken Petra Höfer für Hilfe bei den elektrochemischen Experimenten, Dr. Wolfgang Schrader für Unterstützung bei den MS-Messungen und der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Diese Arbeit entstand im Rahmen des SFB 813 (Universität Bonn).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403402> zu finden.

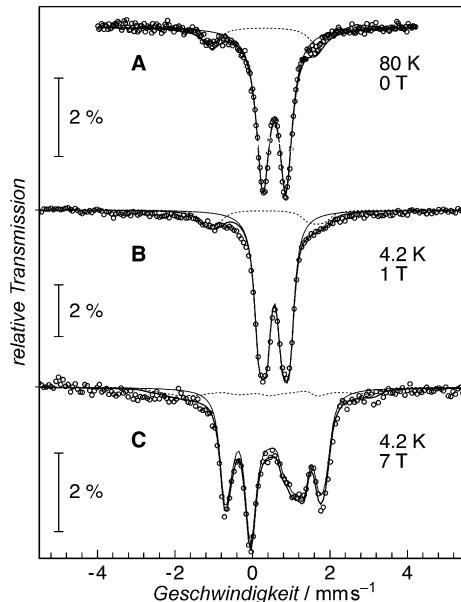
Bestrahlung belegen eine hohe Ausbeute der  $\text{Fe}^{\text{V}}\text{N}$ -Zielverbindung (87 % **1b**, Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Photoreduktion (z. B.  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3 + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{N}_3$ )<sup>[3f]</sup> ist vernachlässigbar, da denkbare Beiträge von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zum Mößbauer-Spektrum unter der Nachweisgrenze liegen. Die photolysierte Probe wurde anschließend in einer Argonatmosphäre aufgetaut und sofort wieder mit flüssigem Stickstoff eingefroren (Dauer ca. 5 min). Darauffolgende Mößbauer-Messungen (Abbildung 1A) belegten den vollständi-

Spin-Zustand ein starkes Ligandenfeld erfordert. DFT-Rechnungen stützen diesen Vorschlag, da die berechneten Mößbauer-Parameter für eine optimierte quasi-okaedrische  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Low-Spin-Struktur für **1d** (Tabelle 1) ausgezeichnet mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

**Tabelle 1:** Experimentelle und berechnete Mößbauer-Parameter.

	Experimentell			Berechnet		
	$\delta$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	$\Delta E_Q$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	$\eta$	$\delta$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	$\Delta E_Q$ [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	$\eta$
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3)\text{cyc-ac}]^+$ ( <b>1</b> )	0.27	-2.48	0.42	0.26	-2.36	0.27
$[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{N}_3)\text{cyc-ac}]^+$ ( <b>1b</b> )	-0.01	1.58		-0.11	-1.89	0.61
$(\text{N}_2)[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cyc-ac})]_2^{2+}$ ( <b>1c</b> )				0.44	+0.78	0.26
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})\text{cyc-ac}]^+$ ( <b>1d</b> )	0.57 0.56 <sup>[a]</sup>	0.59 0.54 <sup>[a]</sup>	0.4	0.54	+0.42	0.41
„ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3)\text{cyc-ac}]^+$ “	0.56 <sup>[a]</sup>	0.54 <sup>[a]</sup>		0.64	+0.66	0.29
$(\text{N}_2)[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cyc})(\text{N}_3)]_2^{2+}$ ( <b>2c</b> )				0.39	+0.73	0.21
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})(\text{N}_3)\text{cyc}]^+$ ( <b>2d</b> )	0.55 <sup>[b]</sup>	0.72 <sup>[b]</sup>		0.55	+0.66	0.12
„ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3)_2\text{cyc}]^+$ “	0.55 <sup>[b]</sup>	0.72 <sup>[b]</sup>		0.65	+0.84	0.19

[a] Elektrochemisch reduziertes **2**; Daten aus *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5306. [b] Daten aus *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4859.



**Abbildung 1.** Mößbauer-Spektren des Abbauprodukts von  $\text{Fe}^{\text{V}}\text{N}$  **1b**, aufgenommen bei A) 80 K ohne angelegtes Feld, B) 4.2 K und 1 T und C) 4.2 K und 7 T. Die durchgezogenen Linien markieren Simulationen für  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cyclam-ac})(\text{MeCN})]^+$  (**1d**) mit  $S=0$  (87%, Tabelle 1). Die gestrichelte Linie markiert eine Spin-Hamiltonian-Simulation mit  $S=1/2$  für den verbleibenden Rest nicht-photolysierter  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexes **1** mit Parametern aus Lit [3f]. Details in Tabelle S1.

gen Abbau der Nitridoeisen(V)-Verbindung **1b** und die quantitative Bildung einer einzigen neuen Spezies (**1d**) mit den Mößbauer-Parametern  $\delta = 0.57 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.59 \text{ mm s}^{-1}$ . Bemerkenswerterweise hat sich der Anteil des durch unvollständige Photolyse verbleibenden  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3$ -Startmaterials (13 %) durch die Auftau-Einfrier-Prozedur nicht geändert. Wir schließen daraus, dass der  $\text{Fe}^{\text{V}}\text{N}$ -Komplex **1b** die  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ausgangsverbindung **1** weder oxidiert noch eine andere Reaktion mit ihr eingehet.

Die geringe Quadrupolaufspaltung und moderate Isomerieverschiebung des Abbauproduktes **1d** weist entweder auf High-Spin-Eisen(III) oder Low-Spin-Eisen(II) hin.<sup>[3f, 5b]</sup> Da magnetische Mößbauer-Messungen (Abbildung 1B,C) aber diamagnetisches Verhalten zeigen und deshalb  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ausschließen, ist **1d** offenbar ein  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Low-Spin-Komplex. Nahezu identische Mößbauer-Spektren wurden durch elektrochemische Reduktion der Verbindungen **1**<sup>[3f]</sup> und **2**<sup>[5b]</sup> ( $\delta = 0.55 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.72 \text{ mm s}^{-1}$ ) erhalten. Wir schlagen deshalb vor, **1d** als sechsfach koordinierten  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{cyc-ac})(\text{MeCN})]^+$ -Komplex mit einem in axialer Position gebundenen Acetonitrilmolekül (MeCN) zu beschreiben, da der Low-

Die Mößbauer- und DFT-Resultate belegen auch, dass der Abbau der Nitridoeisen(V)-Verbindung **1b** in Lösung auf anderem Wege erfolgt als in der Gasphase. Für letzteres wurde nur die Bildung von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Produkten beobachtet, was mit dem Zerfall und Abbau des Liganden erklärt wurde.<sup>[10]</sup> In Lösung (1 mM) müssen die Kationen viel häufiger kollidieren als in der verdünnten Gasphase. Daher ist in Lösung die intermolekulare Reaktion der hochvalenten Verbindungen gegenüber dem intramolekularen Zerfall bevorzugt. Nachfolgend zeigen wir, dass der zugrundeliegende Mechanismus eine Nitridkupplung ist.

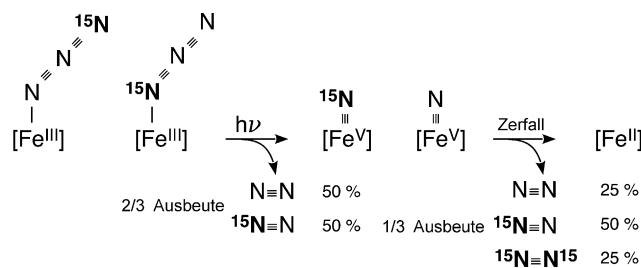
Der Nitridoeisen(V)-Komplex **2b**, erhalten aus dem Bis(azid)  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_2\text{cyc}]^+$  (**2**), bildet beim Auftauen ebenfalls eine  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies (**2d**,  $\delta = 0.55 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.72 \text{ mm s}^{-1}$ ).<sup>[5b]</sup> Die Natur des sechsten axialen Liganden, MeCN oder  $\text{N}_3^-$  in diesem Fall, wurde in der Literatur kontrovers diskutiert.<sup>[3f, 5b]</sup> Berechnete Mößbauer-Parameter, aufgeführt in Tabelle 1, stützen die Formulierung als  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3)(\text{MeCN})\text{cyc}]^+$  mit einem koordinierten Acetonitrilmolekül. Daher können für **1b** und **2b** ähnliche Abbauprozesse angenommen werden, die beide zu den beobachteten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Low-Spin-Komplexen mit einem axial koordinierten Acetonitrilmolekül als sechsten Liganden führen.

Der entsprechende Austausch eines apikalen Azidanions durch ein neutrales Lösungsmittelmolekül bei oder nach Reduktion der Eisen(III)-Komplexe **1** und **2** wurde durch IR-spektroelektrochemische Messungen nachgewiesen. Komplex **1** in Acetonitril weist eine unsymmetrische Azid-Streckschwingung bei  $2053 \text{ cm}^{-1}$  auf, die bei reversibler Ein-Elektron-Reduktion verschwindet, während sich eine neue Bande bei  $2006 \text{ cm}^{-1}$  ausbildet (Details in den Hintergrundinformationen). Parallel hierzu verschiebt sich die Carbonyl-Streckschwingung von  $1688 \text{ cm}^{-1}$  zu  $1636 \text{ cm}^{-1}$ , was in hervorragender Übereinstimmung mit unserer früheren theore-

tischen Bandenzuordnung für den  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})\text{cyc-ac}]^+$ -Komplex ist, die bei zeitaufgelösten IR-Messungen an **1** beobachtet wurden.<sup>[11]</sup> Die Intensität der Azidbande des Bis-azido-Komplexes **2**, beobachtet bei  $2042\text{ cm}^{-1}$ , verringert sich bei Reduktion interessanterweise nur um ca. 50%, während sich wie für Komplex **1** eine neue Bande bei  $2006\text{ cm}^{-1}$  ausbildet (Abbildungen S3 und S4). Da bei  $2006\text{ cm}^{-1}$  auch die Strettschwingung des freien Azidions in Acetonitril beobachtet wird (IR-Spektrum in den Hintergrundinformationen) schließen wir, dass sowohl **1** wie auch **2** bei der Reduktion ein Azidion abspaltet, während bei **2** das zweite Azidion als fünfter Ligand gebunden bleibt. DFT-Rechnungen stützen diese Interpretation, da eine Azid-Strettschwingung bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  für den  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex hervorgesagt wird (ebenfalls  $2053\text{ cm}^{-1}$  für **1**). Dies ist in angemessener Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, während die Bande für den reduzierten Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3)\text{-}(\text{MeCN})\text{cyc}]^+$  (**2d**) theoretisch um  $9\text{ cm}^{-1}$  zu  $2062\text{ cm}^{-1}$  verschoben sein sollte, was im Experiment nicht auflösbar war (Linienbreite  $>20\text{ cm}^{-1}$ ).

Zusammenfassend zeigen die Mößbauer-, DFT- und IR-Daten, dass die  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zerfallsprodukte **1d** und **2d** der Nitridoeisen(V)-Komplexe **1b** und **2b** die wohldefinierten Verbindungen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeCN})\text{cyc-ac}]^+$  bzw.  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N}_3)\text{cyc}]^+$  sind.

Massenspektrometrie an  $^{15}\text{N}$ -isotopenmarkierten Verbindungen stützt die Interpretation, dass sich diese Spezies durch intermolekulare Nitrid-Kupplung bilden, gefolgt vom Zerfall der kurzlebigen zweikernigen  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NN-Fe}^{\text{II}}$ -Intermediate. Da kommerziell erhältliches isotopenmarkiertes Azid zu 100% nur endständig an einem Stickstoffatom  $^{15}\text{N}$ -markiert ist, weist das  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Startmaterial, wie in Schema 2 gezeigt, zwei unterschiedlich markierte Isomere auf. Oxidative Photodissoziation der gebundenen Azide liefert deshalb in gleichen Mengen  $\text{Fe}^{\text{V}}(^{14}\text{N})$  und  $\text{Fe}^{\text{V}}(^{15}\text{N})$  sowie  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ .



Schema 2. Postulierter Abbaupfad mit  $^{15}\text{N}$ -Markierung.

Anschließende Nitrid-Kupplung und Zerfall der resultierenden  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NN-Fe}^{\text{II}}$ -Intermediate während des Schmelzprozesses führen ebenfalls zu den  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ -Isotopen, jedoch in anderen Ausbeuten. Darüber hinaus wird auch doppelt markiertes  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$  gebildet, wenn zwei  $\text{Fe}^{\text{V}}(^{15}\text{N})$ -Gruppen dimerisieren (Schema 2). In den untersuchten Reaktionen ist dies der einzige denkbare Weg, um zwei  $^{15}\text{N}$ -Atome aneinander zu kuppeln. Der alternative Pfad über  $\text{N}_3^{\cdot}$ -Radikale ( $2\text{N}_3^{\cdot} \rightarrow 3\text{N}_2$ ) ist ausgeschlossen, da  $\text{Fe}^{\text{II}}$  als Produkt der reduktiven  $\text{N}_3^{\cdot}$ -Abspaltung von  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3$  ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_3 \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{N}_3^{\cdot}$ ) nicht beobachtet wurde.

Wir führten EI-MS-Messungen durch, um die Freisetzung von  $^{15}\text{N}$ -markiertem Gas beim Tauen von bei  $80\text{ K}$  photolysierten gefrorenen und  $^{15}\text{N}$ -markierten Lösungen von **1** und **2** zu überprüfen. Obwohl das Spektrometer nicht vollständig von  $\text{N}_2$  aus der Atmosphäre befreit werden konnte, ist der verbleibende Hintergrund der natürlich vorkommenden  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ - (0.7%) und  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ -Isotopen (0.001%) vernachlässigbar im Vergleich zum relativ großen Anteil von 50%  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ , 41.7%  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  und 8.3%  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$  (die Prozentzahlen beziehen sich auf berechnete Gesamtausbeuten aus Photolyse und Nitrid-Kupplung).

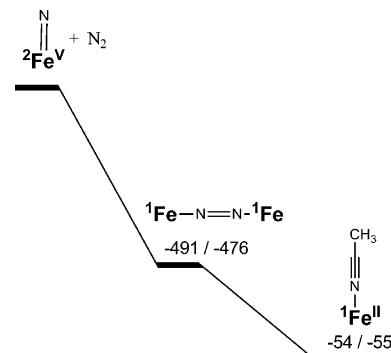
Obwohl die Verdünnung mit atmosphärischem  $\text{N}_2$  die eigentlichen Ausbeuten an isotopenmarkiertem  $\text{N}_2$  aus den bestrahlten Proben von **1** und **2** (Tabelle 2) verringert, über-

Tabelle 2: Isotopenverteilung von Distickstoff aus den photolysierten und geschmolzenen Proben von **1** und **2** aus EI-MS-Messungen.

Natürliche Häufigkeit [%]	Ber. [%]	Beob. für <b>1</b> [%]	Beob. für <b>2</b> [%]
		$[\text{Fe}(\text{N})\text{cycl-ac}]^+$	$[\text{Fe}(\text{N})\text{(N}_3\text{)}\text{cycl}]^+$
$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	99.2813	41.7	73.9
$^{15}\text{N}^{14}\text{N}$	0.7174	50.0	22.2
$^{15}\text{N}^{15}\text{N}$	0.0013	8.3	3.9

schreiten die hohen Anteile von 3.9%  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$  für **1b** (2.5% für **2b**) deutlich die Nachweigrenze des Instrumentes (Details in den Hintergrundinformationen). Dies bestätigt die vermutete Nitrid-Kupplung als Abbaumechanismus für Cyclam- $\text{Fe}^{\text{V}}\text{N}$ -Komplexe.

Für ein tieferes Verständnis des Nitrid-Abbaupfades und seiner Triebkraft führten wir DFT-Rechnungen durch. Die berechneten Energieprofile für **1b** und **2b** (Schema 3) sind



Schema 3. Berechneter Reaktionspfad für **1b/2b**, Multiplizität als "Fe-Index, Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

sehr ähnlich. Um zu zeigen, dass der dargestellte Abbaupfad energetisch bevorzugt ist, haben wir auch andere denkbare Reaktionen mit dem Lösungsmittel (Acetonitril) theoretisch untersucht.

Die Berechnungen ergeben, dass die Dimerisierung der Nitridoeisen-Komplexe durch Nitrid-Kupplung sehr exergisch ist ( $-491\text{ kJ mol}^{-1}$  für **1b** und  $-476\text{ kJ mol}^{-1}$  für **2b**). Wegen der Änderung des Spinzustandes (von Triplet zu Singulett) war es uns nicht möglich, den Übergangszustand zu

berechnen; Die Energie von  $S=1$  relativ zu  $S=0$  beträgt  $66 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **1c** und  $89 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **2c**. Berechnungen der relaxierten Singulett- und Tripletts-Potentialflächen, bei denen der N-N-Abstand variiert wurde, zeigen eine starke Abnahme der Energie ohne erkennbare Barriere (Abbildungen S6 und S7). Das  $\text{N}_2$ -verbrückte  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Dimer weist für **1c** eine N-N-Bindungslänge von  $1.158 \text{ \AA}$  und für **2c** von  $1.161 \text{ \AA}$  auf. Die für ein freies  $\text{N}_2$ -Molekül berechnete Bindungslänge ist  $1.102 \text{ \AA}$ , die N-N Bindung ist im Intermediat also leicht gestreckt.

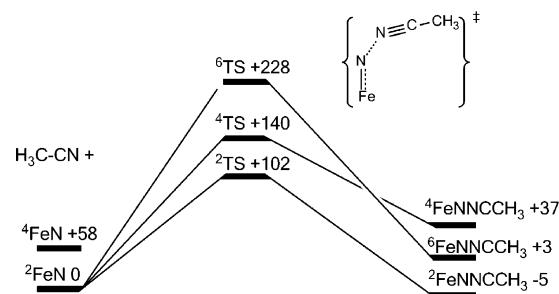
Verständlich wird die große Triebkraft der Dimerisierung, wenn die Fe-N-Bindung als Resonanz der beiden Strukturformeln  $\text{Fe}^{\text{V}}(S_{\text{Fe}}=1/2)\text{N}^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}(S_{\text{Fe}}=0)\text{N}^{\text{+}}(S_{\text{N}}=1/2)$  betrachtet wird.<sup>[3d]</sup> Begründet durch die Nitridradikal-Strukturformel kann die Dimerisierung auch als eine Radikalkupplung verstanden werden, die barrierefrei abläuft. Obwohl die Stabilität des  $\text{N}_2$ -verbrückten, dimeren  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Intermediats die Triebkraft des  $\text{Fe}^{\text{V}}\text{N}$ -Zerfalls darstellt, ist anzunehmen, dass dieser Komplex in koordinierenden Lösungsmitteln wie dem verwendeten Acetonitril nicht stabil ist. Dissoziation und Koordination eines Acetonitrilmoleküls sollte schnell sein, und die Rechnungen ergeben, dass diese Reaktionen  $-54 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**1d**) und  $-55 \text{ kJ mol}^{-1}$  (**2d**) exotherm sind.

Da die beschriebenen Reaktionen offenbar tatsächlich ohne Barriere verlaufen und sehr exotherm sind, sind konkurrierende Reaktionen unwahrscheinlich. Dies ist in Übereinstimmung mit der sehr sauberen Bildung der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe ohne nachweisbare Nebenprodukte im Mößbauer-Spektrum. Um das Ergebnis weiter zu verifizieren, betrachteten wir auch mögliche Reaktionen mit dem Lösungsmittel in unseren Berechnungen.

Schema 4 zeigt das Reaktionsschema der Wasserstoffabstraktion von Acetonitril. Die Berechnungen wurden für alle denkbaren Spinzustände durchgeführt (Dublett, Quartett, Sextett). Der Dublett-Übergangszustand stellt sich als energetisch am günstigsten heraus. Eine Barriere von  $133 \text{ kJ mol}^{-1}$  scheint jedoch zu hoch, um eine H-Abstraktion bei Raumtemperatur als wahrscheinlich anzunehmen. Die Gesamtreaktion ist um  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  endergonisch für den Imid-Komplex im Triplett-Grundzustand. Alle Versuche, einen Übergangszustand zur Stickstoffinsertion in die C-H-Bindung zu finden, scheiterten für alle Spinzustände.

Eine andere mögliche Reaktion ist der Angriff des Acetonitril-Stickstoffatoms am Nitrido-Stickstoffatom

(Schema 5). Obwohl die Reaktion leicht exotherm ist ( $-5 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Dublett-Grundzustand), erscheint eine Reaktionsbarriere von  $102 \text{ kJ mol}^{-1}$  als zu hoch, um thermisch überwindbar zu sein.



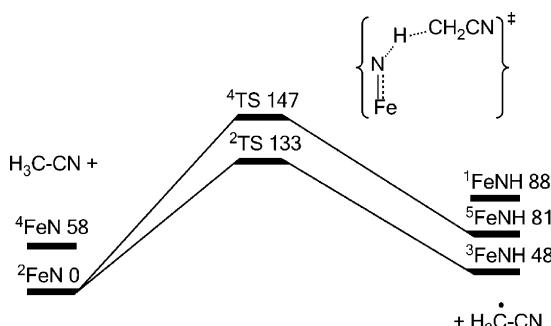
Schema 5. Berechnete Koordination von Acetonitril an **1b**, Multiplizität als "Fe-Index, Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Obwohl die beiden betrachteten Reaktionen von **1b** mit Acetonitril sehr hohe Aktivierungsbarrieren aufweisen, wären sie im Prinzip kinetisch möglich, da Acetonitril als Lösungsmittel in sehr großem Überschuss vorliegt. Für die betrachteten Reaktionen kann dies aber ausgeschlossen werden, da der Zerfall von **1b** bereits am Schmelzpunkt der Reaktionslösung abläuft ( $< -45^\circ\text{C}$ ).

In der Vergangenheit wurde diskutiert, dass alternativ zur Photooxidation von **1** bei  $419 \text{ nm}$ , welche zu  $\text{Fe}^{\text{V}}\text{N}$  durch  $\text{N}_2$ -Eliminierung führt, eine wellenlängenabhängige Photoreduktion möglich sein sollte, bei der  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (**1d**) direkt durch Abspaltung eines  $\text{N}_3^{\cdot}$ -Radikals gebildet wird. Diese Vermutung wurde getroffen, weil nach Bestrahlung mit sichtbarem oder  $300\text{-nm}$ -Licht in Acetonitril Low-Spin- $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $\delta = 0.56 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.54 \text{ mm s}^{-1}$ , 52 % Ausbeute) detektiert wurde.<sup>[3f]</sup> Photolyse unseres Komplexes **1**, durchgeführt unter Argon mit blauem  $470\text{-nm}$ -Licht in flüssigem Butyronitril bei  $-65^\circ\text{C}$ , lieferte ebenfalls eine (vollständige) Umsetzung zur reduzierten Form **1d** ( $\delta = 0.57 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.57 \text{ mm s}^{-1}$ , siehe Abbildung S8). Die Schmelzexperimente mit abgefangenem Nitridoeisen(V) in gefrorener Lösung zeigen hingegen, dass Photoreduktion nicht notwendigerweise der Ursprung dieser Umsetzung sein muss, da die  $\text{Fe}^{\text{V}}\text{N}$ -Spezies der Photooxidation dasselbe  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Produkt bilden können.

Wir untersuchten nochmals die Wellenlängenabhängigkeit der Photolyse im gefrorenen Zustand, sodass Folgereaktionen des primären Photoprodukts verhindert sein sollten. Dafür wurden bei  $80 \text{ K}$  identische Proben von **1** nicht wie zuvor mit  $470 \text{ nm}$ , sondern mit  $304\text{-nm}$ -Licht bestrahlt. Bemerkenswerterweise änderte die Blauverschiebung qualitativ nichts am Mößbauer-Spektrum. Lediglich die Umsetzung von **1** war geringer, was vermutlich am geringeren Photonenfluss liegt (Abbildungen S1 und S2). Im Besonderen wurde keine Photoreduktion und Bildung von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (**1d**) beobachtet, wie auch schon bei Bestrahlung mit  $470 \text{ nm}$ . Daher ist eine Wellenlängenabhängigkeit der Photolyseprodukte in gefrorener Lösung nicht gegeben.

Dennoch zeigten kürzlich durchgeführte, zeitaufgelöste IR-Studien die Bildung von kurzlebigen Azid-Radikalen in



Schema 4. Berechnete C-H-Aktivierung an Acetonitril durch **1b**, Multiplizität als "Fe-Index, Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

flüssiger Lösung durch Photolyse bei 266 nm.<sup>[11]</sup> Dies belegt, dass primäre Photoreduktion auftreten kann, die entsprechende Fe<sup>II</sup>-Spezies sich jedoch in gefrorener Lösung nicht über einen längeren Zeitraum anreichert. Eine mögliche Erklärung wäre die reversible, reduktive N<sub>3</sub><sup>·</sup>-Eliminierung aus Fe<sup>III</sup>N<sub>3</sub>, während die oxidative N<sub>2</sub>-Abspaltung irreversibel verläuft. Durch anhaltende Bestrahlung in gefrorener Lösung würde der irreversible, oxidative Vorgang daher dominieren, da entstehende N<sub>3</sub><sup>·</sup>-Radikale nicht diffundieren können, die Reaktion 2N<sub>3</sub><sup>·</sup>→3N<sub>2</sub> somit unterbunden wird, aber N<sub>3</sub><sup>·</sup> und Fe<sup>II</sup> wieder zu Fe<sup>III</sup>-Azid rekombinieren können. Die Situation kann in Lösung anders sein, doch allgemeingültige Schlussfolgerungen können aus den vorliegenden Daten nicht getroffen werden. Die Bedingungen, unter denen sich Fe<sup>II</sup> (**1d**) oder Fe<sup>V</sup>N (**1b**) bildet, scheinen komplizierter zu sein als nur durch eine Wellenlängenabhängigkeit des primären Photoprozess bestimmt. In der Praxis ist der Aggregatzustand (flüssige Lösung vs. gefrorene Lösung) ausschlaggebend dafür, welches Produkt präparativ erhalten wird.

Zusammenfassen lässt sich sagen, dass oktaedrische Fe<sup>V</sup>N-Spezies äußerst schnell und exotherm eine Nitrid-Kupplung unter Bildung von molekularem Stickstoff eingehen, ohne dabei mit dem Lösungsmittel zu reagieren. Die Triebkraft der Nitrid-Kupplung ist die Bildung der Fe<sup>II</sup>-NN-Fe<sup>II</sup>-Intermediate, welche ohne Reaktionsbarriere abläuft. Das Reaktionsgleichgewicht liegt hierbei stark auf der Seite des Distickstoffs. Daher wird es schwierig sein, dieses auf die Nitridseite umzukehren und aus Stickstoff Ammoniak zu bilden oder eine N-Funktionalisierung anderer Substrate durchzuführen. Des Weiteren revidiert die durchgeführte Studie die zuvor berichtete Wellenlängenabhängigkeit der Photolyse des Azidoeisen(III)-Komplexes [Fe<sup>III</sup>(N<sub>3</sub>)cyc-ac]<sup>+</sup> (**1**). Die Ausbeute an hoch- oder niedervalenten Produkten hängt vielmehr von möglichen Folgereaktionen ab. Schlussendlich zeigen die Daten, dass ähnliche sechsfach koordinierte Strukturen für die reduzierten Verbindungen **1d** und **2d** erhalten werden, bei denen ein Lösungsmittelmolekül in axialer Position gebunden ist. Dies ist unabhängig davon, wie die Komplexe gebildet wurden, ob (elektro)chemisch, durch Photoreduktion oder aus Fe<sup>V</sup>N-Einheiten durch Nitrid-Kupplung.

Eingegangen am 20. März 2014

Online veröffentlicht am 18. Mai 2014

**Stichwörter:** Eisen · Fe<sup>V</sup>-Nitride · Massenspektrometrie · Mößbauer-Spektroskopie · Nitrid-Kupplung

- [1] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 609–619.
- [2] a) G. Ertl, *Chem. Rec.* **2001**, *1*, 33–45; b) G. Ertl, *Angew. Chem. 1990*, *102*, 1258–1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1219–1227.
- [3] a) J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 720; b) J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science* **2011**, *331*, 1049–1052; c) 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; d) N. Aliaga-Alcalde, S. DeBee George, B. Mienert, E. Bill, K. Wieghardt, F. Neese, *Angew. Chem. 2005*, *117*, 2968–2972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2908–2912; e) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252–6254; f) C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306–5317; g) W. D. Wagner, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1590–1598; h) J. J. Scepaniak, J. A. Young, R. P. Bontchev, J. M. Smith, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3204–3206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3158–3160.
- [4] 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.
- [5] a) J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. D. George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, *312*, 1937–1941; b) K. Meyer, E. Bill, B. Mienert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4859–4876.
- [6] a) J. M. Smith, D. Subedi, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1423–1429; b) J. F. Berry, *Comments Inorg. Chem.* **2009**, *30*, 28–66; c) C. T. Saouma, J. C. Peters, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 920–937.
- [7] J. J. Scepaniak, R. P. Bontchev, D. L. Johnson, J. M. Smith, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6760–6763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6630–6633.
- [8] M. P. Hendrich, W. Gunderson, R. K. Behan, M. T. Green, M. P. Mehn, T. a. Betley, C. C. Lu, J. C. Peters, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 17107–17112.
- [9] J. Torres-Alacan, U. Das, A. C. Filippou, P. Vöhringer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13067–13071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12833–12837.
- [10] D. Schröder, H. Schwarz, N. Aliaga-Alcalde, F. Neese, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 816–821.
- [11] 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.
- [12] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73. The ORCA program is available free of charge at <http://www.cec.mpg.de/downloads.html>.
- [13] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406–7406; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [14] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514–518.
- [15] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [16] a) A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805; b) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [17] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4398–4401.
- [18] a) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [19] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109.
- [20] F. Neese, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 181–192.
- [21] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.