

Die formalen Oxidationszahlen des Iridiums reichen nun von $-III$ bis $+IX^{**}$

Pekka Pyykkö* und Wen-Hua Xu

Ab-initio-Rechnungen · IR-Spektroskopie ·
Massenspektrometrie · Oxidationszahlen

Nach langer Anstrengung konnten Wang et al.^[1] das Ion $[\text{Ir}^{+IX}\text{O}_4]^+$ und dessen Argonkomplexe durch Infrarotspektroskopie in der Gasphase beobachten, wodurch erstmals eine Ir^{+IX} -Spezies nachgewiesen werden konnte. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Festkörper dargestellt werden konnten, in denen Iridium formal als Ir^{-III} vorliegt,^[2] existieren somit nun 13 formale Oxidationszahlen für Iridium. Belege für neue Oxidationszahlen sind in der Chemie seltener als neue Elemente. Beispielweise wurde bald nach der Erzeugung von Element 118 auch über Element 117 berichtet,^[3] während Verbindungen mit der bisher höchsten Oxidationszahl $+VIII$, z. B. OsO_4 und XeO_4 , schon seit Jahrzehnten bekannt sind. Die nächsthöhere Oxidationszahl $+IX$ war bis zu der Arbeit von Wang et al.^[1] unerreichbar.

Im Hinblick auf Iridium-Anionen sind Systeme von Interesse, die formal eine $5d^{10}6s^2$ -Elektronenkonfiguration aufweisen. Beispiele hierfür sind Caesiumaurid CsAu sowie Cs_2Pt , über das die Gruppe von Jansen berichtete.^[4] Auf die Möglichkeit von Pt^{-II} war schon vorher hingewiesen worden.^[5,6] Tatsächlich geht bei vielen neuen exotischen Systemen die theoretische Vorhersage der Synthese voraus.^[7] Die logischen nächsten Schritte nach Au^{-I} und Pt^{-II} wären Ir^{-III} und Os^{-IV} , und in der Tat wurde über den Feststoff $\text{Na}_3[\text{Ir}^{-III}(\text{CO})_3]$ berichtet.^[2] Man beachte, dass dieser Komplex der 18-Elektronen-Regel folgt. (Eine Interpretation dieser Regel findet sich in Lit. [8].) Aktuelle Übersichtsartikel besprechen weitere Metalle mit negativen Oxidationszahlen.^[9,10] Auch relativistische Aspekte müssen berücksichtigt werden, da beispielsweise die Elektronenaffinität des Goldes etwa zur Hälfte aus relativistischen Effekten resultiert.^[11]

Die formalen Oxidationszahlen, welche den ionischen Grenzfall beschreiben, sind wichtige Hilfsmittel zur Erklärung von Redoxreaktionen. In der IUPAC-Definition der formalen Oxidationszahlen werden Fluor und Sauerstoff dabei die Oxidationszahlen $-I$ bzw. $-II$ zugewiesen; die Oxidationszahlen aller anderen Elemente folgen daraus durch simple Arithmetik. Unter der Annahme des ionischen Grenzfalles werden bindende Elektronenpaare dem elektropositiveren Element zugeschlagen. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die tatsächliche Ladung eines Atoms, die durch Populationsanalyse bestimmt werden kann, sich von der formalen Oxidationszahl stark unterscheiden kann. Tatsächlich finden Wang et al. in ihrer Arbeit durch Populationsanalyse eine natürliche Atomladung von $+1.47$ für Ir, obwohl dessen Oxidationszahl im $[\text{Ir}^{+IX}\text{O}_4]^+$ -Ion $+IX$ beträgt.

Worin besteht der Nachweis für $[\text{Ir}^{+IX}\text{O}_4]^+$? In einem vorbereitenden Schritt erzeugten Gong et al.^[12] in einer Matrix IrO_4 und zeigten, dass es sich dabei um ein tetraedrisches System mit einer $5d^1$ -Elektronenkonfiguration handelt. Sowohl für dieses neutrale als auch für das ionische System wäre eine Alternativstruktur denkbar, in der Peroxide seitlich koordiniert sind. Die Strukturen konnten identifiziert werden, indem man die beobachteten IR-Frequenzen mit Ergebnissen von Ab-initio-Rechnungen verglich.

Das schon von Himmel et al.^[13] vorhergesagte $[\text{IrO}_4]^+$ -Ion wurde von Wang et al. durch gepulste Laserverdampfung mit anschließender Ultraschallexpansion erzeugt und durch Photodissoziationsspektroskopie im Bereich von $850\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Sowohl das „nackte“ Kation als auch Argon-komplexierte Spezies $[\text{IrO}_4]^+\text{Ar}_n$ wurden massenspektrometrisch nachgewiesen (Abbildung 1). Diese Komplexe konnten durch Photodissoziationsspektroskopie analysiert werden; dabei waren Untersuchungen zum Sauerstoff-Isotopenaustausch eingeschlossen. Es zeigten sich Hinweise sowohl auf Komplexe mit seitlich koordiniertem O_2 als auch auf den tetraedrischen $[\text{IrO}_4]^+$ -Komplex, wobei letztgenannter stabiler ist. Zusätzlich ist dem Mischkomplex $[(\eta^2\text{-O}_2)\text{Ir}^{+VII}\text{O}_2]^+$ die fehlende Oxidationszahl $+VII$ zuzuordnen. Das Isomer mit der höchsten berechneten Energie war $[(\eta^1\text{-O}_2)\text{Ir}^{+VI}\text{O}_2]^+$. Zur Untersuchung der Molekülenergie wurden hochwertige Ab-initio-Rechnungen auf CCSDT- und CASPT2-Niveau verwendet. Abbildung 1 zeigt Massenspektren der Argon-Komplexe.

Die betrachtete Arbeit ist ein Ergebnis des engen Zusammenspiels von Experiment und Theorie, das belegt, wie

[*] Prof. Dr. P. Pyykkö, Dr. W.-H. Xu
Department of Chemistry, University of Helsinki
P.O. Box 55 (A.I. Virtasen aukio 1)
FIN-00014 Helsinki (Finnland)
E-Mail: Pekka.Pyykko@helsinki.fi

Dr. W.-H. Xu
Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule
Chemistry of the Ministry of Education
College of Chemistry & Materials Science
Northwest University, 710127 Xi'an (China)

[**] Wir danken Prof. Dage Sundholm für die Organisation der Unterstützung durch die Academy of Finland (Project 275845) sowie der Northwest University, Xi'an für die Freistellung von W.-H.X. für einen Forschungsaufenthalt in Helsinki.

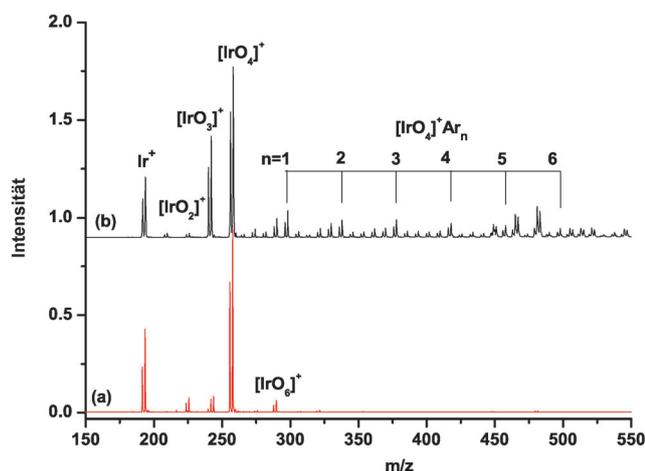


Abbildung 1. Massenspektren der Argon-komplexierten Iridiumkomplexe. Wiedergabe nach Lit. [1] mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd.

sehr beide Seiten von einer Zusammenarbeit profitieren. Die Experimente bestätigten theoretische Vorhersagen.^[13] Moderne quantenchemische Methoden können IR-Frequenzen mit Fehlern von nur 20–30 cm⁻¹ berechnen, was bei der Zuordnung der experimentellen Frequenzen hilfreich war. Weiterhin führten die Rechnungen zu Vorhersagen über die Position der Argonatome am [(Ir^{+IX})O₄]⁺-Ion, die bisher noch nicht durch Experimente bestimmt werden konnte. Weiterhin wurde versucht, Ir^{IX}-Spezies als Fluoroantimonate herzustellen,^[1] was aber bisher erfolglos blieb.

Iridium stehen somit nun 13 Oxidationszahlen offen: von –III bis +IX. Allein Beispiele für die Oxidationszahl –II konnten bisher nicht beobachtet werden.^[14]

Eingegangen am 31. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 16. Dezember 2014

- [1] G.-J. Wang, M.-F. Zhou, J. T. Goettel, G. J. Schrobilgen, J. Su, J. Li, T. Schlöder, S. Riedel, *Nature* **2014**, *514*, 475–478.
- [2] J. M. Allen, W. W. Brennessel, C. E. Buss, J. E. Ellis, M. E. Minyaev, M. Pink, G. F. Warnock, M. L. Winzenburg, V. G. Young, Jr., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5279–5284.
- [3] Y. T. Oganessian, F. S. Abdullin, P. D. Bailey, D. E. Benker, M. E. Bennett, S. N. Dmitriev, J. G. Ezold, J. H. Hamilton, R. A. Henderson, M. G. Itkis, Y. V. Lobanov, A. N. Mezentsev, K. J. Moody, S. L. Nelson, A. N. Polyakov, C. E. Porter, A. Ramayya, F. D. Riley, J. B. Roberto, M. A. Ryabinin, K. P. Rykaczewski, R. N. Sagaidak, D. A. Shaughnessy, I. Shirokovsky, M. A. Stoyer, V. G. Subbotin, R. Sudowe, A. M. Sukhov, Y. S. Tsyganov, V. K. Utyonkov, A. A. Voinov, G. K. Vostokin, P. A. Wilk, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 142502.
- [4] A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4818–4821; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4966–4969.
- [5] C. H. L. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 305–314.
- [6] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573–3578; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3723–3728.
- [7] P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14734–14742.
- [8] P. Pyykkö, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4336–4340.
- [9] J. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3167–3186.
- [10] W. T. K. Chan, W. T. Wong, *Polyhedron* **2013**, *52*, 43–61.
- [11] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557.
- [12] Y. Gong, M.-F. Zhou, M. Kaupp, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7879–7883; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8019–8023.
- [13] D. Himmel, C. Knapp, M. Patzschke, S. Riedel, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 865–869. Siehe auch Lit. [15].
- [14] S. Ritter, *Chem. Eng. News* **2014**, *92*(43), 7.
- [15] A. I. Dement'ev, M. L. Kuznetsov, Y. M. Kiselev, *Russian J. Inorg. Chem.* **1997**, *42*, 1052–1057; A. I. Dement'ev, M. L. Kuznetsov, Y. M. Kiselev, *Zh. Neorg. Khim.* **1997**, *42*, 1167–1172.