

P₄-AktivierungDeutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201510716
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201510716Der Einfluss des nacnac-Liganden in der Eisen(I)-vermittelten P₄-Umwandlung

Fabian Spitzer, Christian Graßl, Gábor Balázs, Eva M. Zolnhofer, Karsten Meyer und Manfred Scheer*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 75. Geburtstag gewidmet

Abstract: Eine Studie zur P₄-Umwandlung an niedervalenten Eisenkomplexen wird vorgestellt, bei der β-Diketiminato(L)-Fe^I-Komplexe vom Typ [LFe(tol)] (tol = Toluol; L = L¹ (**1a**), L² (**1b**), L³ (**1c**)) mit unterschiedlichen Kombinationen von aromatischen und Rückgrat-Substituenten am Liganden genutzt werden. Die Produkte [(LFe)₄(μ₄-η²:η²:η²:η²-P₈)] (L = L¹ (**2a**), L² (**2b**)), die ein P₈-Gerüst enthalten, werden durch die Reaktion von **1a,b** mit P₄ in Toluol bei Raumtemperatur erhalten. Bei Verwendung eines etwas sperrigeren Liganden in **1c** wird [(L³Fe)₂(μ-η⁴:η⁴-P₄)] (**2c**) gebildet, welches eine cyclo-P₄-Einheit enthält. Die Verbindungen **2a–c** wurden umfassend charakterisiert und ihre elektronische Struktur durch SQUID-Magnetisierung und ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie sowie mittels DFT-Methoden untersucht.

Die Aktivierung von weißem Phosphor (P₄) mit Hauptgruppen^[1] und Übergangsmetallverbindungen^[2] ist eine aktuelle Forschungsrichtung. Letzteres Gebiet wird durch Cp^R-Übergangsmetallkomplexe dominiert.^[2] Unlängst wurden auch Komplexe mit dem β-Diketiminato-Liganden (nacnac = L) zur P₄-Aktivierung verwendet. Unter den frühen Übergangsmetallen wurden bisher ausschließlich Komplexe der 5. Gruppe genutzt,^[3] während für elektronenreiche Metalle Komplexe der Gruppen 8–10 verwendet wurden.^[4] Ausgewählte Beispiele der P_n-Komplexe **A–D** mit β-Diketiminato-Liganden der späten Übergangsmetalle sind in Abbildung 1 gezeigt. Unlängst haben wir über die Cu^I-Verbindungen

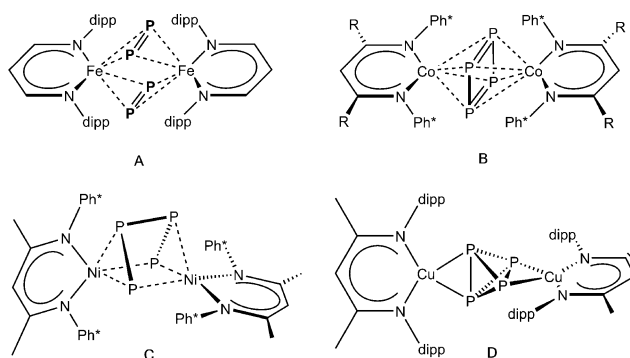


Abbildung 1. Ausgewählte Beispiele von P_n-Komplexen mit den späten Übergangsmetallen Fe, Co, Ni und Cu und β-Diketiminato-Liganden.^[4,5]

[(LCu)₂(μ-η²:η²-E₄)] (E = P (**D**), As) bzw. [LCu(η²-P₄)] berichtet, die intakte E₄-Einheiten aufweisen,^[5] während alle anderen Beispiele (**A–C**) umgewandelte P₄-Einheiten enthalten. Wir untersuchten außerdem die Reaktion der Fe^I-Komplexe [LFe(tol)] mit P₄. Als die Gruppe von Driess vor kurzem über die Bildung des Fe^{III}-Komplexes [(L⁰Fe)₂(μ-η²:η²-P₂)] (**A**) berichtete, der zwei dianionische P₂-Liganden enthält,^[4a] waren wir überrascht, da unsere Untersuchungen recht unterschiedliche Ergebnisse zeigten. Da die Reaktionsbedingungen identisch waren, vermuteten wir, dass die Ursache für die unterschiedlichen P₄-Aktivierungswege (und Produkte) an den etwas unterschiedlichen aromatischen, seitlich abschirmenden Gruppen und den α-Rückgrat-Substituenten unserer [LFe(tol)]-Startverbindungen liegt. Deshalb untersuchten wir die Triebkräfte für die unterschiedlichen Produkte der P₄-Aktivierung durch Fe^I-Komplexe systematisch.

Hier präsentieren wir eine vergleichende Studie der P₄-Aktivierung durch Fe^I-β-Diketiminato(L)-Komplexe [LFe(tol)] (L = L¹ (**1a**), L² (**1b**), L³ (**1c**)) mit Toluol (tol) als labiler Abgangsgruppe. Die Ausgangsstoffe [LFe(tol)] (L = L¹ (**1a**), L² (**1b**), L³ (**1c**)) wurden in einer Eintopfsynthese dargestellt und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (**1b** und **1c**, siehe die Hintergrundinformationen).

Die Reaktion von [L¹Fe(tol)] (**1a**) mit 0.5 Äquivalenten P₄ in Toluol bei Raumtemperatur führt zur Bildung des vierkernigen Komplexes [(L¹Fe)₄(μ₄-η²:η²:η²:η²-P₈)] (**2a**), der eine Realgar-artige^[6] P₈-Einheit enthält. Die Variation des stöchiometrischen Verhältnisses beeinflusst die Produktbil-

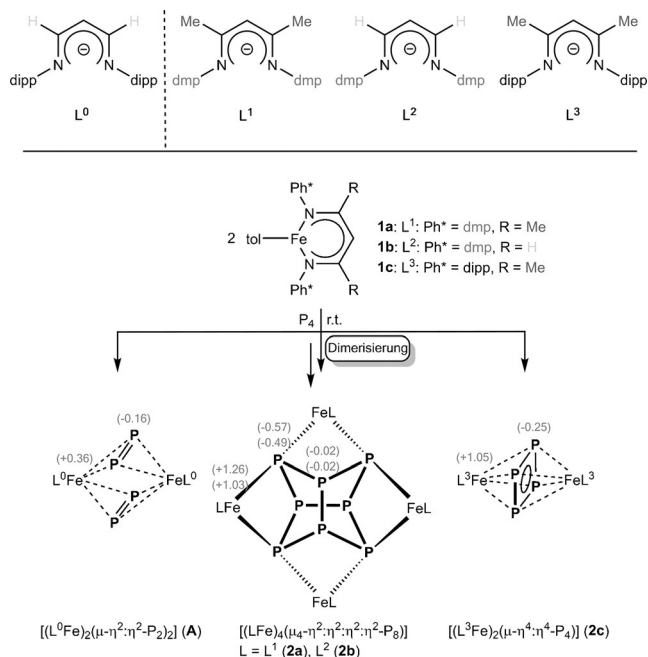
[*] M. Sc. F. Spitzer, Dr. C. Graßl, Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Homepage: <http://www.uni-regensburg.de/chemie-pharmazie/anorganische-chemie-scheer/>

M. Sc. E. M. Zolnhofer, Prof. Dr. K. Meyer
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Department für Chemie und Pharmazie, Anorganische Chemie
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510716> zu finden.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

dung nicht $[(L^1Fe(tol))/P_4]=2:1$ und $1:2$). Die Bildung einer P_8 -Einheit in **2a** steht im Gegensatz zum Produkt $[(L^0Fe)_2(\mu-\eta^2:\eta^2-P_2)_2]$ (**A**),^[4a] mit zwei $[P_2]^{2-}$ -Liganden, das die Gruppe von Driess kürzlich publizierte (Schema 1). Ein Vergleich des



Schema 1. Oben: Vergleich von L^0 mit den Liganden L^1 , L^2 und L^3 , die unterschiedliche Substituenten enthalten. Unten: koordinierte P_n -Einheiten, die durch die P_4 -Umwandlung mit unterschiedlichen Fe^I -Startverbindungen erhalten wurden. Die grauen Zahlen in Klammern sind die NPA-Ladungen an den entsprechenden Atomen.^[7] Für **2a,b**: Die oberen Werte beziehen sich auf **2a**.

Liganden L^0 mit L^1 zeigt jedoch nur geringe Unterschiede in den aromatischen ($Ph^* = 2,6$ -Diisopropylphenyl (dipp) oder 2,6-Dimethylphenyl (dmp)) und in den Rückgratsubstituenten (R). In beiden Fällen waren die Reaktionsbedingungen identisch. Deshalb waren wir daran interessiert zu verstehen, ob der Raumbedarf oder die elektronischen Eigenschaften der seitlich abschirmenden Gruppen Ph^* und der Rückgrat- α -Substituenten R die unterschiedliche Reaktivität der Eisen(I)-Startverbindungen gegenüber P_4 bewirken. Gemäß DFT-Rechnungen auf dem BP86/def2-SVP/def2-TZVP-(N,Fe,P)-Niveau ist die Dimerisierung des hypothetischen Komplexes $[(L^1Fe)_2(\mu-\eta^4:\eta^4-P_4)]$ (Quintett-Spinzustand) zu **2a** (Nonett-Spinzustand) mit 91.5 kJ mol^{-1} endotherm. Hier scheint ein Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen vorzuliegen. Wenn man jedoch betrachtet, dass der offenschalige Singulett-Spinzustand von **2a** mit $102.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler ist als der Nonett-Spinzustand, wird die Reaktion exotherm. Weiterhin zeigt die NPA („natural population analysis“) klar die Anwesenheit von Fe^{II} -Zentralatomen und eines $[P_8]^{4-}$ -Liganden in **2a**.

Entsprechend entschieden wir uns, zusätzlich den Liganden L^2 (Schema 1, oben) zu synthetisieren, der die fehlende Kombination zwischen den Liganden L^0 und L^1 repräsentiert, um sterische und elektronische Effekte durch die unter-

schiedliche Substitution an den chelatisierenden N-Atomen und dem Ligandrückgrat zu untersuchen. Bei der Reaktion von $[L^2Fe(tol)]$ (**1b**) mit P_4 unter identischen Bedingungen (RT, Toluol) und mit gleichem stöchiometrischen Verhältnis ($2:1$ und $1:2$) wird selektiv der Komplex $[(L^2Fe)_4(\mu_4-\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2-P_8)]$ (**2b**; Abbildung 2) mit einer P_8 -Einheit gebildet. Selbst wenn eine höhere lokale Konzentration von P_4

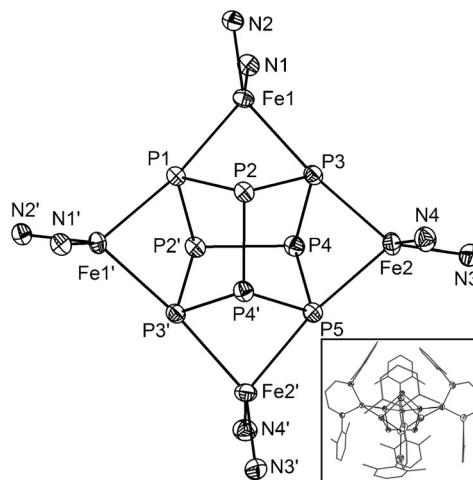


Abbildung 2. Gerüststruktur von **2b** im Kristall von **2b**·1 Toluol (Wasserstoff- und Kohlenstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen; thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet). Ein Bild von **2b** mit seinen kompletten Liganden ist im Einschub zu sehen.

bei der tropfenweisen Zugabe eines Äquivalentes von **1b** zu einer Lösung zweier Äquivalente P_4 in Toluol verwendet wird, ist **2b** das einzige Produkt der Reaktion. Beim Vergleich von **2a** und **2b** vermuteten wir, dass die Methyl-Seitengruppen in dmp nicht in der Lage sind, die Dimerisierung zur P_8 -Einheit zu verhindern, wie die dipp-Substituenten in $[(L^0Fe)_2(\mu-\eta^2:\eta^2-P_2)_2]$ (**A**) es taten. Gemeinsam mit **A**,^[4a] welches zwei separate P_2 -Einheiten enthält, repräsentieren **2a,b** unterschiedliche Aktivierungsstufen von P_4 (Schema 1).

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **2a**·2 Toluol und **2b**·1 Toluol zeigen, dass beide Verbindungen isostruktural sind (siehe Abbildung 2 für **2b**). Sie enthalten einen Realgar-artigen P_8 -Liganden, der von vier $[LFe]$ -Fragmenten ($L = L^1$ (**2a**), $L = L^2$ (**2b**)) koordiniert wird. Alle P-P-Abstände liegen in den Bereichen $2.191(8)$ – $2.281(7) \text{ \AA}$ (für **2a**) und $2.211(6)$ – $2.279(6) \text{ \AA}$ (für **2b**) und entsprechen deshalb P-P-Einfachbindungen (zum Vergleich: P-P-Einfachbindung in weißem Phosphor, bestimmt durch Elektronbeugung: $2.1994(3) \text{ \AA}$,^[8] durch Raman-Spektroskopie: $2.2228(5) \text{ \AA}$ ^[9] und durch DFT-Rechnungen: $2.1994(3) \text{ \AA}$ ^[8]). Die Koordinationsgeometrie der Fe-Atome in **2a** bzw. **2b** wird am besten als verzerrt tetraedrisch beschrieben. Die Torsionswinkel zwischen den Fe-P-P- und den Fe-N-N-Ebenen liegen zwischen $74.66(6)^\circ$ und $84.74(5)^\circ$ in **2a** und $83.45(4)^\circ$ und $84.91(6)^\circ$ in **2b**. Es bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen den P-P-Bindungslängen in **2a,b** und in früher berichteten verwandten Komplexen mit P_8 -Liganden: $[(NN^tSc)_4P_8]$, $[(Cp^*Sm)_4P_8]$ ($Cp^* = C_5Me_5$),

$[\text{Cp}^{\text{Me}}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_6\text{P}_8]$ ($\text{Cp}^{\text{Me}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), $[(\text{Cp}^{\text{Me}}_4\text{Fe}_6(\text{CO})_{13}\text{P}_8)]$, $[\text{Cp}^*_2\text{Ir}_2\text{Cr}_3(\text{CO})_{17}\text{P}_8]$.^[10]

Die Fe-N-Abstände liegen zwischen 1.983(2) und 2.006(2) Å in **2a** und zwischen 1.982(2) und 1.990(2) Å in **2b**. Die Abstände von Fe zu den koordinierenden Phosphoratomen sind im Bereich von 2.4559(6) und 2.5006(6) Å bei **2a** bzw. 2.4583(3) und 2.4807(5) Å bei **2b**.

Keine Signale wurden in den $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2a,b** detektiert. Diese Lösungen (**2a** in C_6D_6 und **2b** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) sind bei RT sowie bei 10 K EPR-signalfrei, was auf eine höhere Spinmultiplizität oder antiferromagnetisch koppelnde Eisenzentren hinweist, welche bei tiefen Temperaturen zu einem nichtmagnetischen (EPR-signalfreien) Grundzustand führen. Allerdings zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **2a** und **2b** Signale im Bereich von 273 ppm bis –29 ppm, die auf einen paramagnetischen Spinzustand für **2a,b** hinweisen. Eine gründliche Analyse der Spektren ermöglichte uns eine Zuordnung aller Resonanzen (siehe die Hintergrundinformationen). Die effektiven magnetischen Momente (μ_{eff}) bei Raumtemperatur wurden zu $6.79 \mu_{\text{B}}$ für **2a** in C_6D_6 und zu $6.71 \mu_{\text{B}}$ für **2b** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung bestimmt (Evans-Methode). Diese Werte werden durch temperaturabhängige SQUID-Messungen im Festkörper bestätigt. Beide Verbindungen zeigen ein ähnliches magnetisches Verhalten mit einer starken Temperaturabhängigkeit ihrer effektiven magnetischen Momente. Bei 2 K betragen die effektiven magnetischen Momente $1.14 \mu_{\text{B}}$ (**2a**) und $0.54 \mu_{\text{B}}$ (**2b**). Mit steigender Temperatur nehmen diese Werte fortschreitend zu, bis bei 300 K $7.04 \mu_{\text{B}}$ (**2a**) bzw. $6.92 \mu_{\text{B}}$ (**2b**) erreicht sind (siehe die Hintergrundinformationen). Dieses Verhalten ist wahrscheinlich auf eine antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen. Das Nullfeld- ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **2b** bei 77 K zeigt ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung δ von $0.73(1) \text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung ΔE_{Q} von $1.93(1) \text{ mms}^{-1}$, was mit einem High-spin-Eisen(II)-Komplex übereinstimmt. Ähnliche Mößbauer-Parameter wurden für den vierfach koordinierten Eisen(II)-Komplex $[\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Fe}(\text{N}=\text{PPh}_3)]$ beobachtet.^[11] Die Anwesenheit von Eisen(II)-Atomen in **2b** wird auch durch die NPA-Analyse angezeigt.

Bislang nahmen wir an, dass die aromatischen dmp-Substituenten an den koordinierenden N-Atomen der Liganden eine entscheidende Rolle für die Bildung der P_8 -Liganden in **2a** und **2b** spielen und dass die α -Substituenten des Ligandenrückgrates keinen großen Einfluss auf das Ergebnis der P_4 -Aktivierung haben. Dessen ungeachtet haben wir den Liganden L^3H synthetisiert (Schema 1), um diesen Punkt zu klären. Während L^3 aromatische dipp-Gruppen an den koordinierenden N-Atomen aufweist (wie L^0), trägt er im Ligandenrückgrat zwei Me- α -Substituenten (wie L^1), und folglich repräsentiert er den fehlenden Hybridliganden zwischen L^0 und L^1 . Aus sterischen Gründen schränken die Me-Substituenten am Ligandenrückgrat die Rotation der Pr -Gruppen in dipp ein und erhöhen somit den sterischen Druck.^[12]

Die Reaktion von **1c** mit 0.5 Äquivalenten P_4 in Toluol bei Raumtemperatur führt zur Bildung von $[(\text{L}^3\text{Fe})_2(\mu-\eta^4-\eta^4-\text{P}_4)]$ (**2c**) mit einer *cyclo*- P_4 -Einheit. Erneut hat die Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses $[(\text{L}^3\text{Fe}(\text{tol}))]/\text{P}_4 = 2:1$ und $1:2$ keinen Einfluss auf die Produktbildung. Im Unterschied

zu unseren Ergebnissen mit den dmp enthaltenden Liganden L^1 und L^2 haben wir nunmehr eine *cyclo*- P_4 -Einheit im Produkt **2c** erhalten, was auch eine Abweichung vom Driess'schen Produkt **A** darstellt, das zwei separate P_2 -Einheiten enthält (Schema 1).

Einkristalle von **2c**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden aus gesättigten Toluol-Lösungen erhalten (Abbildung 3). Verbindung **2c** ist ein zentrosymmetrischer Zweikernkomplex, der aus zwei $[\text{L}^3\text{Fe}]$ -Fragmenten

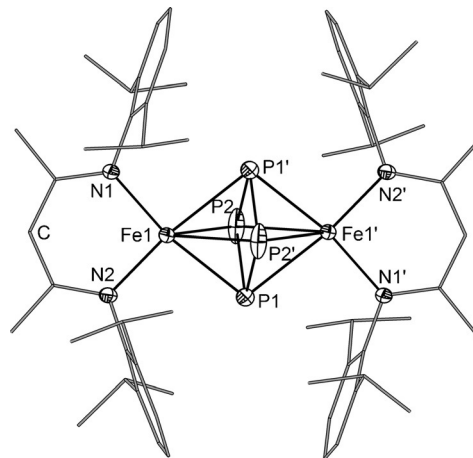


Abbildung 3. Molekülstruktur von **2c** (Wasserstoffatome wurden aus Übersichtsgründen weggelassen; thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P2 2.178(1), P1-P2' 2.207(1), Fe1-P1 2.4376(6), Fe1-P2 2.5064(6), Fe1-P1' 2.5163(6), Fe1-P2' 2.5064(6), Fe1-N1 2.018(2), Fe1-N2 2.025(2), Fe1-Fe1' 3.902; P2'-P1-P2 91.73(3), P1-P2-P1' 88.27(3).

besteht, welche durch einen planaren *cyclo*- P_4 -Liganden verbrückt werden. Das Mitteldeck zeigt eine geringfügige Fehlordnung (Besetzung 97:3, siehe die Hintergrundinformationen). Im Folgenden wird nur die Hauptkomponente des Mitteldecks diskutiert. Die P-P-Abstände innerhalb der zentralen P_4 -Einheit (P1-P2 und P1-P2') in **2c** betragen 2.178(1) bzw. 2.207(1) Å. Diese Abstände sind länger als die für *cyclo*- $[\text{P}_4]^{2-}$ -Liganden berichteten (2.146(1)–2.1484(9) Å)^[13] und kürzer als die für *cyclo*- $[\text{P}_4]^{4-}$ -Einheiten berichteten (2.230(2)–2.259(2) Å).^[14] Die Winkel P2'-P1-P2 und P1-P2-P1' betragen $91.73(3)^\circ$ bzw. $88.27(3)^\circ$ und weisen auf eine leicht verzerrte Ringkonformation hin. Die Fe-P-Abstände liegen zwischen 2.4376(6) und 2.5163(6) Å und sind mit den in **2a** und **2b** beobachteten vergleichbar. Auch sind die Fe-N-Abstände in **2c** (2.018(2) und 2.025(2) Å) mit denen in **A** vergleichbar (2.023(3) und 2.025(3) Å),^[4a] jedoch gegenüber denen in **2a** (1.983(2) und 2.006(2) Å) und **2b** (1.982(2) und 1.990(2) Å) etwas verlängert. Der Fe1-Fe1'-Abstand in **2c** beträgt 3.902 Å und ist verglichen mit **A** (2.777 Å) signifikant verlängert. Einer der bemerkenswertesten Unterschiede zwischen **2c** und **A** ist der Torsionswinkel θ zwischen der Fe-Fe-Achse und der Ebene, die durch die Stickstoffatome und dem Methin-Kohlenstoffatom im Ligandenrückgrat gebildet

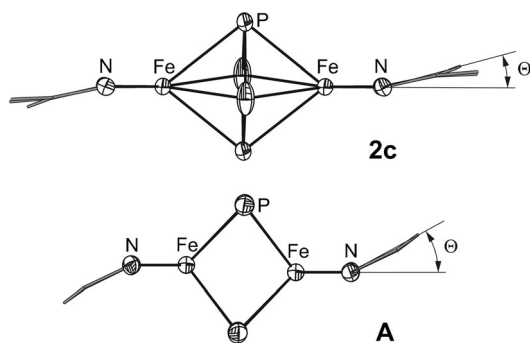


Abbildung 4. Vergleich der Koordinationsgeometrie in **2c** und **A**.^[4a]

wird, welcher in **2c** beträchtlich kleiner (15°) ist, verglichen mit **A** (33° ; vgl. Abbildung 4).

Wie für die vierkernigen Komplexe **2a,b** wurden in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2c** keine Signale beobachtet, und Lösungen von **2c** sind bei RT und 10 K EPR-signalfrei. Jedoch zeigen die ^1H -NMR-Spektren von **2c** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ Signale im Bereich von 7 ppm bis -2 ppm. Das magnetische Moment von **2c** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei Raumtemperatur wurde mit $3.09 \mu_{\text{B}}$ bestimmt (Evans-Methode). Temperaturabhängige SQUID-Messungen im Festkörper bestätigen dieses Ergebnis mit einem effektiven magnetischen Moment von $3.46 \mu_{\text{B}}$ bei 300 K. Der Magnetismus von **2c** ist stark temperaturabhängig. Bei 2 K wurde das effektive magnetische Moment mit $0.54 \mu_{\text{B}}$ bestimmt und es steigt bis auf $1.00 \mu_{\text{B}}$ bei 20 K an. Zwischen 20 und 80 K bleibt es ungefähr konstant. Die Erhöhung der Temperatur auf 300 K führt zu einer stetigen Zunahme des effektiven magnetischen Momentes bis auf einen Wert von $3.46 \mu_{\text{B}}$ bei 300 K (siehe die Hintergrundinformationen). Dieses magnetische Verhalten wird mit einem Grundzustand von $S_{\text{tot}} = 0$ zwischen 0 und 80 K und einer antiferromagnetischen Kopplung der beiden Eisenkerne bei höheren Temperaturen erklärt. Das Nullfeld- ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von **2c** bei 77 K zeigt ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung δ von $0.74(1) \text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung ΔE_{Q} von $1.74(1) \text{ mms}^{-1}$, welches den Mößbauer-Parametern von **2b** sehr ähnelt und einem High-spin-Eisen(II)-Komplex entspricht.

Die optimierte Geometrie von **2c** im Quintett-Spinzustand, die aus DFT-Rechnungen (BPW91/def2-SVP) erhalten wurde, ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen geometrischen Parametern, mit einem etwas kleineren Fe-Fe-Abstand (3.827 \AA) und geringfügig größeren P-P-Abständen ($2.203\text{--}2.250 \text{ \AA}$).^[15] Bemerkenswert ist, dass die Geometrieoptimierung im offenschaligen Singulett-Spinzustand stattdessen zu einer weiteren Verringerung des Fe-Fe-Abstandes führt (3.712 \AA) und zu einem planaren P_4 -Ring mit zwei kleineren und zwei größeren P-P-Abständen (2.181 \AA bzw. 2.325 \AA). Da der Fe-Fe-Abstand in **A** (2.777 \AA) signifikant kleiner ist als der in **2c**, wurde die Geometrie von **2c** (Quintett-Spinzustand) mit einem festen Fe-Fe-Abstand von 2.777 \AA optimiert. In der optimierten Geometrie wird die cyclo-P_4 -Einheit in zwei P_2 -Einheiten gespalten, und der *nacnac*-Ligand zeigt die gleiche Art der Faltung, wie sie für **A** berichtet wurde. Der Energieunterschied zwischen beiden Isomeren beträgt $29.19 \text{ kJ mol}^{-1}$, wobei die entspannte Geo-

metrie von **2c** bevorzugt ist. Das weist auf eine flache Energieoberfläche hin und legt nahe, dass das Ergebnis der P_4 -Umwandlung hauptsächlich vom Fe-Fe-Abstand bestimmt wird. „Broken-symmetry“-Rechnungen (BPW91//def2-SVP/aug-cc-pVTZ (Fe, P)) zeigen eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Fe-Zentren an, die mit abnehmendem Fe-Fe-Abstand stärker wird.^[15] Die Mulliken-Populationsanalyse für den Quintett-Zustand von **2c** zeigt, dass die Spindichte an den Eisenatomen lokalisiert ist, aber keine wesentliche Spindichte am P_4 - oder *nacnac*-Liganden gefunden wurde. Die Mayer-Bindungsordnungen für die P-P-Bindungen variieren von 0.81 bis 0.87 und weisen somit auf P-P-Einfachbindungen hin.

Wir konnten zeigen, dass die unterschiedliche Reaktivität von β -Diketiminato-Eisen(I)-Komplexen $[\text{LFe}(\text{tol})]$ ($\text{L} = \text{L}^1$ (**1a**), L^2 (**1b**), L^3 (**1c**)) gegenüber P_4 von minimalen Änderungen im Liganden – seiner seitlich abschirmenden Gruppen (Ph^*) und seiner α -Substituenten (R) im Rückgrat – abhängt. Werden die Reaktionen im gleichen Lösungsmittel (Toluol) unter ähnlichen Bedingungen (Raumtemperatur) durchgeführt ungeachtet der genutzten Stöchiometrie ($[\text{LFe}(\text{tol})]/\text{P}_4 = 2:1$ oder $1:2$), führt dies zu unterschiedlichen Ergebnissen in der P_4 -Aktivierung. Bei Einführen von aromatischen *dmp*-Nachbargruppen als Substituenten an den koordinierenden N-Atomen wird die Bildung eines $[\text{P}_8]^{4-}$ -Strukturmotivs in den Eisen(II)-Verbindungen $[(\text{LFe})_4(\mu_4\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-P}_8)]$ ($\text{L} = \text{L}^1$ (**2a**), $\text{L} = \text{L}^2$ (**2b**)) beobachtet.^[7b] Werden die sperrigeren *dipp*-Substituenten eingeführt, kommt es zur Bildung einer Eisen(II)-Verbindung $[(\text{L}^3\text{Fe})_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-P}_4)]$ (**2c**) mit einer *cyclo-P*₄-Einheit. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zur Bildung von zwei separaten $[\text{P}_2]^{2-}$ -Einheiten im Eisen(III)-Komplex **A**, der anstelle der Me-Gruppen in **2c** zwei α -H-Substituenten am Ligandenrückgrat trägt. Das demonstriert den zusätzlichen sterischen Einfluss der Me-Gruppen als α -Substituenten, welche die *dipp*-Substituenten stärker zusammendrücken, wobei die Öffnung des *cyclo-P*₄-Ringes durch vergrößerten Fe...Fe-Abstand in **2c** im Vergleich zu dem eher kleinen Abstand in **A** verhindert wird. Die diskutierten Ligandenabhängigkeiten in den β -Diketiminato-Komplexen dürften die systematische Untersuchung solcher Abhängigkeiten in anderen Metallkomplexen für die Aktivierung kleiner Moleküle im Allgemeinen und insbesondere für die kontrollierte P_n -Ligandbildung ausgehend von weißen Phosphor stimulieren.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dem Europäischen Forschungsrat (ERC) wird für die Unterstützung im Projekt SELFPHOS AdG-339072 gedankt.

Stichwörter: Aktivierung kleiner Moleküle · Mößbauer-Spektroskopie · Paramagnetische Verbindungen · Substituenteneffekte · Weißer Phosphor

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4340–4344
Angew. Chem. **2016**, 128, 4412–4416

- [1] a) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; b) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2169–2179; c) N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1342–1359.
- [2] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [3] a) B. L. Tran, M. Singhal, H. Park, O. P. Lam, M. Pink, J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telser, K. Meyer, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9871–9875; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10067–10071; b) C. Camp, L. Maron, R. G. Bergman, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17652–17661; c) B. Pintér, K. T. Smith, M. Kamitani, E. M. Zolnhofer, B. L. Tran, S. Fortier, M. Pink, G. Wu, B. C. Manor, K. Meyer, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15247–15261.
- [4] a) S. Yao, T. Szilvasi, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, M. Driess, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6153–6156; b) S. Yao, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, T. Szilvasi, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, M. Driess, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1266–1270; c) S. Yao, Y. Xiong, C. Milsman, E. Bill, S. Pfirrmann, C. Limberg, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 436–439.
- [5] F. Spitzer, M. Sierka, M. Latronico, P. Mastrolilli, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4392–4396; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4467–4472.
- [6] Die Bezeichnung „Realgar-artige“-P₈-Einheit für den Tricyclo-[3.3.0.0^{3,7}]octaphosphan-Liganden rührt aus seiner Analogie zum isostrukturellen Realgar-Molekül (As₄S₄) her.
- [7] a) Für **2a,b,c** wurden die Rechnungen auf dem BP86/def2-SVP-Niveau durchgeführt. Die NPA-Ladungen für **A** wurden aus Lit. [4a] entnommen. Bitte nehmen sie zur Kenntnis, dass andere Basissätze verwendet wurden. b) Für den Zusammenhang zwischen den formalen Oxidationsstufen und den spektroskopischen und strukturellen Parametern vergleiche Tabelle S3.
- [8] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8459–8465.
- [9] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 346–348.
- [10] a) S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5740–5741; b) W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2216–2218; c) M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3052–3060; d) M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721–724. Strukturell ähnliche As₈-Komplexe: C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077–9081; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9223–9227.
- [11] J. J. Scepaniak, T. D. Harris, C. S. Vogel, J. Sutter, K. Meyer, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3824–3827.
- [12] D. J. E. Spencer, A. M. Reynolds, P. L. Holland, B. A. Jazdzewski, C. Duboc-Toia, L. Le Pape, S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6307–6321.
- [13] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030–4033; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4162–4165.
- [14] A. Velian, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1003–1006.
- [15] Siehe die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 18. November 2015,
veränderte Fassung am 13. Januar 2016
Online veröffentlicht am 29. Februar 2016