

Ein Nitrido-eisen(VI)-Komplex: Es gibt genügend Platz nach oben!*

Paul J. Chirik*

Stichwörter:

Eisen · Koordinationsverbindungen · Mößbauer-Spektroskopie · Nitride · Stickstoff-Fixierung

In der Koordinationschemie des Eisens gilt +6 als die höchste erreichbare Oxidationsstufe,^[1] und noch zu Beginn 2006^[2] war das Ferrat-Ion $[\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$, in Form seiner Salze mit einer Anzahl von Kationen, die einzige bekannte Verbindung, in der Eisen in dieser Oxidationsstufe vorlag.^[3] Indes gelang der Arbeitsgruppe um Wieghardt nun kürzlich die Synthese und Charakterisierung einer weiteren Verbindung mit sechswertigem Eisen, eines Nitrido-eisen(VI)-Komplexes.

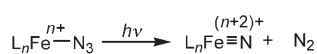
Das Interesse an der Chemie hochvalenter Eisenkomplexe rührt daher, dass solche Spezies bei Reaktionen von Metalloenzymen und in katalytischen Reaktionen als Intermediate auftreten könnten.^[4,5] Um Einblick in die spektroskopischen Eigenschaften und die Reaktivität solcher kurzlebiger Spezies zu erhalten, versucht man deshalb seit einiger Zeit, handlichere Modellverbindungen herzustellen.

Angesichts der Bedeutung von Eisenverbindungen in der Oxidationschemie befasste man sich intensiv (und erfolgreich) mit der Synthese von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Komplexen.^[6] Daher überrascht es, dass die Chemie verwandter terminaler Nitrido-eisen-Komplexe mit Eisen in hohen Oxidationsstufen kaum erforscht

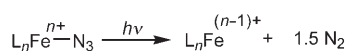
wurde. Ursache ist gewiss nicht der Mangel an Anwendungsmöglichkeiten molekularer Eisennitride, der Grund ist vielmehr darin zu suchen, dass solche Komplexe schwierig zu präparieren sind. Besonderes Interesse besteht an Anwendungen in der industriellen^[4] und biologischen Stickstoff-Fixierung^[7] sowie als Stickstofftransferreagentien.

Der klassische Ansatz zur Synthese von Nitrido-eisen-Komplexen ist die Photooxidation von Azido-eisenverbindungen (Schema 1). Sowohl die Frei-

erwünschte Photooxidation



unerwünschte Photoreduktion



Schema 1. Photooxidation und Photoreduktion von Azido-eisenverbindungen.

setzung des stabilen Distickstoffmoleküls als auch die Leichtigkeit, mit der die $\text{Fe}-\text{N}_3$ -Bindung geknüpft werden kann, machen diese Synthesemethode recht effizient. Allerdings wird des Öfteren beobachtet, dass die photochemische Umwandlung der Azidokomponente zum gewünschten Nitrido-Komplex von einer Photoreduktion begleitet wird. Diese Nebenreaktion beginnt mit der Bildung eines Azin-Radikals, das sich rasch zu Distickstoff zersetzt.

Die erste Anwendung der Photooxidation zur Herstellung von Nitrido-eisen-Komplexen wurde von Wagner und Nakamoto beschrieben.^[8] Als Ergebnis dieser Versuche wurden substituierte Porphyrineisennitrido-Komplexe bei 30 K durch Raman-Spektroskopie identifiziert, während bei höheren

Temperaturen gewöhnliche μ -Nitridodieisen-Komplexe erhalten wurden. Die $[(\text{Por})\text{FeN}]$ -Spezies könnten auf den ersten Blick als Fe^{V} -Verbindungen angesehen werden, lassen sich aber wahrscheinlich besser als Fe^{IV} -Ionen beschreiben, die von radikalkationischen Porphyrinliganden koordiniert sind.^[9]

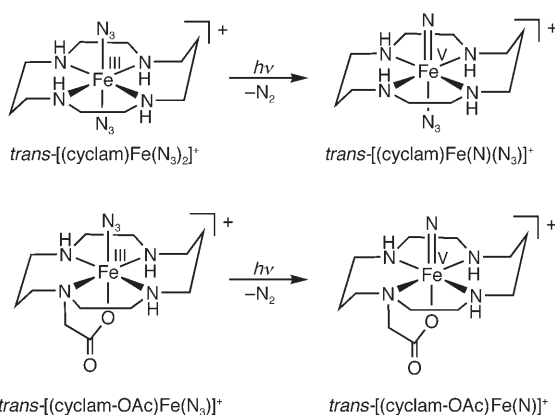
Um Komplikationen durch redox-aktive und spektroskopisch aktive Liganden zu vermeiden, verwendeten Wieghardt und Mitarbeiter den gesättigten vierzähligen Chelatliganden cyclam (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan) zur Koordination von Eisen-Komplexen. Damit ergab die Photolyse des Low-Spin-*trans*- $[(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$ -Ions in CH_3CN -Matrix bei 4.2 K ein Produktgemisch aus einer Eisen(II)-Spezies in 29% Ausbeute (durch Photoreduktion) und dem gewünschten Eisennitrid *trans*- $[(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{N})(\text{N}_3)]^+$ in 54% Ausbeute (durch Photooxidation) (Schema 2, oben). Die Produktbildung wurde durch Mößbauer- und ESR-Spektroskopie nachgewiesen.^[10]

Die Bildung eines endständigen Nitrido-eisen(V)-Komplexes hängt empfindlich von den Reaktionsbedingungen ab. So führt Photolyse bei höheren Temperaturen zum lokalisierten μ -Nitridodieisen-Komplex $[(\text{cyclam})(\text{N}_3)\text{Fe}^{\text{IV}}\text{NFe}^{\text{III}}(\text{N}_3)(\text{cyclam})]^{2+}$, der aus einer gemischten Photooxidation/Photoreduktion resultiert. Bemerkenswerterweise gehen die isomeren High-Spin-*cis*- $[(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$ -Komplexe keine Photooxidation zum terminalen Nitrido-eisen-Komplex ein, sondern reagieren ebenfalls durch gemischte Photooxidation/Photoreduktion zu einem μ -Nitridodieisen-Komplex.^[10]

Auf Grundlage dieser Befunde wurde ein Cyclamligand der zweiten Gene-

[*] Dr. P. J. Chirik
Department of Chemistry and
Chemical Biology
Cornell Universität
Ithaca, NY 14853 (USA)
Fax: (+1) 607-255-4137
E-Mail: pc92@cornell.edu

[**] In Anlehnung an Richard Feynmans visionären Vortrag über meso- und nanoskalige Materialien von 1959; eine Abschrift des Vortrages findet sich unter: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.



Schema 2. Synthese von Nitridoisen(V)-Komplexen durch Photolyse von Azidoisen(III)-Komplexen.

ration entwickelt, der eine Acetatgruppe an einem Stickstoffdonoratom trägt.^[11] Mit diesem Liganden führte die Photolyse eines Low-Spin-Eisen(III)-azids bei $\lambda > 420$ nm mit über 80 % Umsatz zum gewünschten Nitridoisen(V)-Komplex (Schema 2, unten). Magnetische Messungen, Mößbauer-Spektroskopie und Dichtefunktionalrechnungen deuten auf einen Grundzustand mit einer Spinquantenzahl $S = 1/2$ und damit auf ein Low-Spin- d^3 - Fe^V -Ion hin. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und die erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) ergaben eine $Fe=N$ -Bindungslänge von etwa 1.60 \AA .^[12]

Speziell der Mößbauer-Spektroskopie kommt eine entscheidende Rolle bei der Untersuchung cyclam-stabilsierter Nitridoisen-Komplexe zu. Durch Synthese einer Serie von $[(cycclam)FeL_x]^{n+}$ -Verbindungen in Oxidationsstufen von +2 bis +5 gelang es, die experimentellen Nullfeldisomerenverschiebungen δ als Funktion des Oxidationszustandes zu bestimmen. Da sich die kovalenten Bindungslängen in dieser Serie von Komplexen nur minimal ändern, hängt δ linear von der Ladungsdichte ab und wird durch die Gleichung $\delta = -\alpha[|\Psi(0)|^2 - C]$ beschrieben (wobei α die allgemeinen elektronischen Eigenschaften und die Kerneigenschaften enthält und C ein Skalierungsfaktor ist). Mit steigender Oxidationsstufe steigt auch die Ladungsdichte (geringere Zahl an d-Elektronen und geringere Elektroneneindringtiefe), sodass – wegen des negativen Vorzeichens – niedrigere δ -Werte resultieren.^[13] Somit zeigen

Komplexe mit relativ niedrigen Oxidationsstufen, wie $trans\text{-}[(cycclam)Fe^{II}(N_3)_2]$, relativ hohe Isomerenverschiebungen im Mößbauer-Spektrum ($\delta = 0.55 \text{ mm s}^{-1}$), während Komplexe mit hohen Oxidationsstufen, wie $trans\text{-}[(cycclam)Fe^V(N)(N_3)]$ ($\delta = -0.04 \text{ mm s}^{-1}$), zu niedrigen Isomerenverschiebungen führen. Mithilfe dieser näherungsweise linearen Beziehung können Isomerenverschiebungen im Mößbauer-Spektrum für seltenere Oxidationsstufen, wie für Eisen(VI), vorausgesagt werden (Abbildung 1). Eine ähnliche Korrelation tritt bei den Röntgenabsorptionsdaten auf, bei denen sich die Energien der Vorkantensignale und der Kantensignale mit etwa 1 eV pro Oxidationsstufe ändern.^[2]

Neben cyclam wurden auch andere Liganden zur Stabilisierung von Nitridoisen-Komplexen verwendet. Kürzlich berichteten Betley und Peters über die Synthese und Charakterisierung des vierfach koordinierten Nitridoisen(IV)-Komplexes $[(PhB(P^{Pr})_3)Fe^{IV}N]$ ($PhB(P^{Pr})_3 = PhB-$

$(CH_2PiPr_2)_3$).^[14] Der stabilisierende dreizählige Phosphanligand ist durch den apikalen Boratrest einfach negativ geladen, was die Elektronenstruktur des gesamten Metallkomplexes beeinflusst. Bemerkenswerterweise wurde $[(PhB(P^{Pr})_3)Fe^{IV}N]$ nicht photochemisch, sondern thermisch synthetisiert; angewendet wurde eine Salzmetathese von $[(PhB(P^{Pr})_3)Fe^{II}Cl]$ mit dem Stickstofftransferreagens $Li(dbabh)$.^[15] Bei der Synthese von Chromnitrido-Komplexen entdeckten Mindiola und Cummins,^[16] dass eine Abspaltung von Anthracen aus dem intermediären Eisenamido-Komplex den gewünschten Nitridokomplex liefert (Schema 3). DFT-Rechnungen am Komplex $[(PhB(P^{Pr})_3)Fe^{IV}N]$ führten zu einer d-Elektronenkonfiguration $(xy)^2(x^2-y^2)^2(z^2)^0$ mit einer großen HOMO-LUMO-Lücke von ca. 4 eV . Diese Elektronenkonfiguration ist mit dem experimentell bestimmten diamagnetischen Grundzustand ($S = 0$) in Einklang. Unter Argon oder im Vakuum kuppelt $[(PhB(P^{Pr})_3)Fe^{IV}N]$ zum Eisen(I)-Distickstoff-Komplex $[(PhBP^{Pr})_3Fe^I(\mu_2-N_2)]$. Diese Reaktion ist das erste Beispiel für einen Sechselektronenredoxprozess, der durch zwei Eisenzentren vermittelt wird. $[(PhB(P^{Pr})_3)Fe^{IV}N]$ kann durch Einwirkung von Protonen- und Elektronenäquivalenten NH_3 freisetzen.

Über eine weitere Variante der Acetat-substituierten Cyclamliganden berichteten kürzlich ebenfalls Wiegardt und Mitarbeiter,^[17] die durch Einführung von Methylgruppen an den drei freien Amin-Stickstoffatomen das High-Spin-Eisen(III)-azid $[(Me_3-cycclam-OAc)Fe^{III}(N_3)]^+$ erzeugten.^[18] Besonders wichtig dabei war, dass der Ausgangskomplex durch reversible Einelektronenoxidation auch zu einem

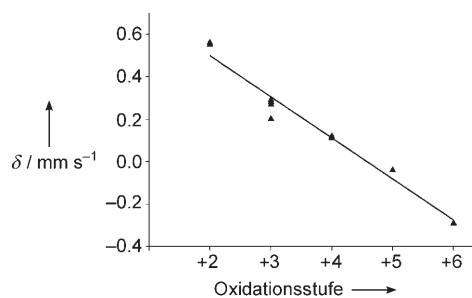
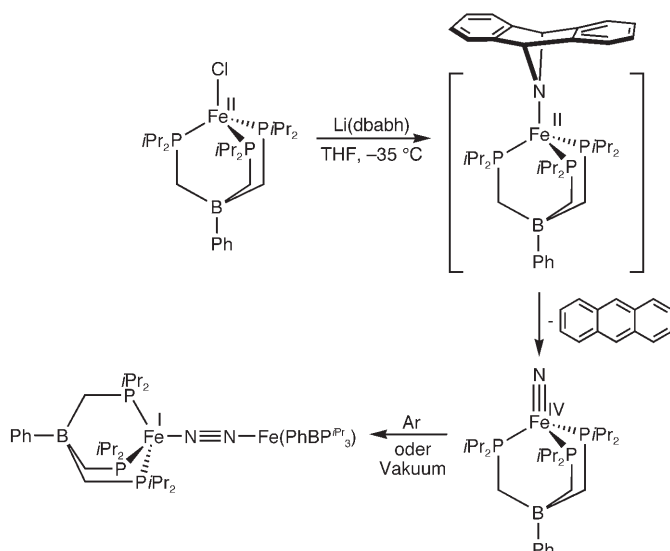


Abbildung 1. Lineare Abhängigkeit der Mößbauer-Isomerenverschiebungen δ von der Oxidationsstufe des Fe-Ions für eine Serie von Eisencyclam-Komplexen.



Schema 3. Thermische Synthese des Nitridoisen(IV)-Komplexes $[\{\text{PhB}(\text{P}^{\text{Pr}})_3\}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{N}]$.

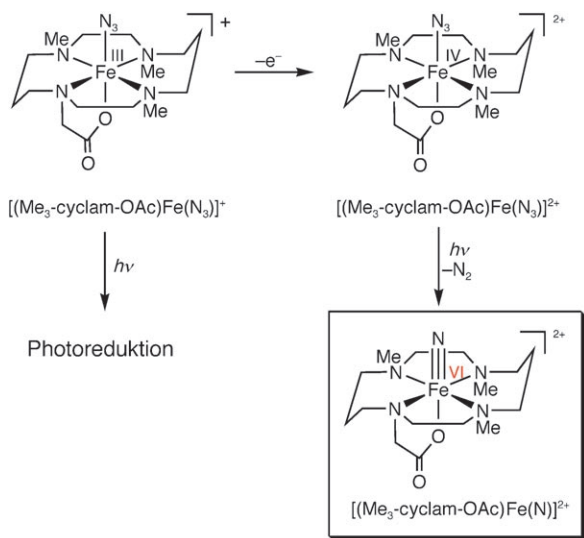
stabilen Azidoisen(IV)-Komplex, $[(\text{Me}_3\text{-cyclam-OAc})\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{N}_3)]^{2+}$, reagieren kann (Schema 4).

Die Stabilität des elektrochemisch erzeugten Azidoisen(IV)-Komplexes lässt eine Photooxidation bei 77 K zu, bei einer Wellenlänge von 650 nm. Das erhaltene Produkt zeigt eine Isomerenverschiebung von $\delta = -0.29 \text{ mm s}^{-1}$ im Mößbauer-Spektrum.^[2] Aus diesem niedrigen Wert kann entsprechend der linearen Beziehung in Abbildung 1 auf einen Oxidationszustand +6 geschlossen werden, sodass sich der Komplex als Nitridoisen(VI)-Verbindung der Formel $[(\text{Me}_3\text{-cyclam-OAc})\text{Fe}^{\text{VI}}(\text{N})]^{2+}$ einordnen lässt. Dieser Komplex ist nach

$[\text{FeO}_4]^{2-}$ erst die zweite bisher bekannte Verbindung mit sechswertigem Eisen.

Genauso wie beim ursprünglichen Cyclamkomplex konnte beobachtet werden, dass die Photooxidation empfindlich vom Substrat abhängt. So führt die Bestrahlung des High-Spin-Eisen(III)-azids $[(\text{Me}_3\text{-cyclam-OAc})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N}_3)]^+$ nicht zum Nitridoisen(V)-, sondern unter Photoreduktion zu einem Eisen(II)-Komplex. Bislang konnten nur Low-Spin-Komplexe durch Photooxidation zu einkernigen Nitridoisen-Komplexen umgesetzt werden.

Zusätzliche Belege für die Bildung von $[(\text{Me}_3\text{-cyclam-OAc})\text{Fe}^{\text{VI}}(\text{N})]^{2+}$ lieferten XAS- und EXAFS-Studien. So



Schema 4. Photolytische Umsetzung eines Azidoisen(IV)-Komplexes zu einem Nitridoisen(VI)-Komplex.

zeigt das Röntgenabsorptionsspektrum ein Vorkantensignal hoher Intensität, das auf eine Mehrfachbindung zwischen dem Eisen und dem Liganden hinweist. EXAFS-Daten ergeben eine $\text{Fe}\equiv\text{N}$ -Bindungslänge von 1.57 \AA , die etwas kürzer ist als Bindungen in verwandten Nitridoisen(V)-Komplexen.

Ähnlich wie die Mößbauer-Spektroskopie sind auch DFT-Rechnungen eine außerordentlich wertvolle Methode für die Erforschung von Nitridoisen-Komplexen. DFT-Rechnungen an $[(\text{Me}_3\text{-cyclam-OAc})\text{Fe}^{\text{VI}}(\text{N})]^{2+}$ sagen eine oktaedrische Geometrie mit einer $\text{Fe}\equiv\text{N}$ -Bindungslänge von 1.53 \AA in Übereinstimmung mit experimentellen Werten voraus. Die Rechnungen konnten auch die experimentellen Infrarot-Streckschwingungen der Carbonylgruppe des Acetatliganden und die Isomerenverschiebung im Mößbauer-Spektrum reproduzieren.^[2]

Ein solch stabiles Berechnungsmodell ermöglicht es, die Eigenschaften der $\text{Fe}\equiv\text{N}$ -Bindung zu verstehen und die Bindungsordnung und spektroskopischen Eigenschaften im Vergleich mit anderen Eisen(IV)- und Eisen(V)-Nitrido-Komplexen zu betrachten. So lässt sich die Fe-N-Bindung im Komplex $[(\text{Me}_3\text{-cyclam-OAc})\text{Fe}^{\text{VI}}(\text{N})]^{2+}$ am besten durch eine Dreifachbindung beschreiben (Bindungsordnung 2.8 gemäß DFT),^[2] wobei zwei π -Bindungen durch Linearkombination der p_x - und p_y -Orbitale des Stickstoffs mit zwei kleeblattförmigen d-Orbitalen des Eisens gebildet werden. Als Folge davon werden die d_{xz} - und d_{yz} -Grenzorbitale (LUMO) wegen des antibindenden Charakters der π^* -Wechselwirkung mit p-Orbitalen des Stickstoffs deutlich destabilisiert.

Die $(xy)^2$ -Elektronenkonfiguration von $[(\text{Me}_3\text{-cyclam-OAc})\text{Fe}^{\text{VI}}(\text{N})]^{2+}$ bewirkt eine kurze $\text{Fe}\equiv\text{N}$ -Bindung sowie eine hochfrequente $\text{Fe}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei 1064 cm^{-1} . Dieser Wert ist mit dem der Streckschwingung der $\text{Fe}\equiv\text{N}$ -Bindung im Komplex $[\{\text{PhB}(\text{P}^{\text{Pr}})_3\}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{N}]$ (1034 cm^{-1}) vergleichbar, bei dem die Besetzung der nichtbindenden d-Orbitale, wie $(xy)^2(x^2-y^2)^2$, nicht die Bindungsordnung der Fe-N-Bindung verringert.^[14] Diese Komplexe unterscheiden sich damit von den cyclam-kooordinierten Nitridoisen(V)-Komplexen, bei denen der ^2E -Grundzustand zu einer

Besetzung eines entarteten antibindenden d-Orbitals (xz, yz) führt, sodass sowohl die Bindungsordnung der Fe=N-Bindung ($d_{\text{Fe=N}} = 1.60 \text{ \AA}$) als auch die Schwingungsfrequenz ($850\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$) verringert werden.

Die hier beschriebenen Arbeiten zeigen, wie ein sorgfältiges Design der Koordinationsumgebung auch in einem ausgereiften Gebiet wie der Chemie des Eisens zu völlig neuartigen Verbindungen führen kann. Diese grundlegenden Untersuchungen zu Synthese und Eigenschaften der Fe-N-Bindung stehen erst am Anfang, und viele Aspekte, etwa zur Reaktivität, sind noch unerforscht. Ferner stellt sich die Frage, ob – in Analogie zu RuO_4 und OsO_4 , aber mit einer Kombination aus Oxido- und Nitridoliganden – auch Fe^{VIII} -Verbindungen erzeugt werden können.

Online veröffentlicht am 9. Oktober 2006

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 711–723.
- [2] J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, S. D. George, B. Mienert, F. Neese, K. Wieghardt, *Science* **2006**, *312*, 1937–1941.
- [3] R. J. Audette, J. W. Quail, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1904–1908.
- [4] G. Ertl, *Chem. Rev.* **2001**, *1*, 33–45.
- [5] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, Jr., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939–986.
- [6] X. P. Shan, L. Que, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 421–433.
- [7] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965–2982.
- [8] a) W. D. Wagner, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4044–4045; b) W. D. Wagner, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1590–1598.
- [9] J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**.
- [10] K. Meyer, E. Bill, B. Mienert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4859–4876.
- [11] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306–5317.
- [12] N. Aliaga-Alcalde, S. DeBeer George, B. Mienert, E. Bill, K. Wieghardt, F. Neese, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2908–2912.
- [13] a) P. Gülich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin, **1978**; b) diese Beziehung ist für Low-Spin-Verbindungen gültig, weil die Elektronen im Fall der t_{2g} -Molekülorbitale systematisch abgezogen werden.
- [14] T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252–6254.
- [15] dbabh = 2,3:5,6-Dibenzo-7-azabicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien.
- [16] D. J. Mindiola, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 945.
- [17] J. F. Berry, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11 550.
- [18] J. F. Berry, E. Bill, R. Garcia-Serres, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2027–2037.