

Redox-Chemie ligandverbürckter Dreikerncluster

Thomas Madach und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 2. Juni 1980

Die Redoxeigenschaften sieben dreikerniger Cluster mit zwei dreifach verbürckenden Liganden der allgemeinen Formel $(L_nM)_3E_2$ (1a – g) wurden elektrochemisch bestimmt. Oxidationsstufen, die sich um bis zu sechs Ladungen unterscheiden, waren erreichbar, und bis zu vier Oxidationsstufen waren stabil. Die Zugänglichkeit und Reversibilität der Redox-Schritte hängt von der Art der Liganden und der Zahl vorhandener Valenzelektronen ab.

Redox Chemistry of Ligand Bridged Trinuclear Clusters

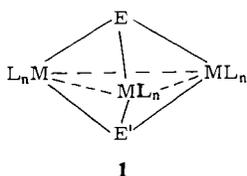
The redox properties of seven trinuclear clusters with two triply bridging ligands of the general formula $(L_nM)_3E_2$ (1a – g) were determined electrochemically. Oxidation states differing by up to six units were accessible, and up to four oxidation states were stable. The possibility and reversibility of the redox steps depend on the types of ligands and on the number of valence electrons present.

Die vielfältige Redox-Chemie der ubergangsmetallverbindungen ist ein Grund für die Aktivität vieler Enzyme und Katalysatoren. Solange dabei das Redoxsystem nur zwei Oxidationsstufen zeigt, reicht ein Metallatom im aktiven Zentrum. Wenn jedoch, wie in einigen Eisen-Schwefel-Proteinen, mehrere Oxidationsstufen verwendet werden, liegen in der Regel mehrere Metallatome im aktiven Zentrum vor, die durch Liganden und/oder Metall-Metall-Wechselwirkungen verknüpft sind¹⁾.

Das Studium der praktisch wichtigen Substanzen wird durch die Redox-Untersuchung einfacher Komplexe sinnvoll erganzt^{2,3)}. Von solchen Untersuchungen sind insbesondere Aussagen zur Veränderung der Bindungssituation bei Redox-Schritten und zum Einfluß der durch Liganden gegebenen sterischen und elektronischen Situation auf das Redoxverhalten zu erwarten. Auch hier zeigen einkernige Komplexe selten mehr als zwei stabile Oxidationsstufen, während bei Mehrkernkomplexen und Clustern oft Redox-Vielfalt zu beobachten ist^{2,4)}.

Nicht alle Mehrkernkomplexe erlauben jedoch viele Redoxreaktionen. Wesentliche Voraussetzungen dazu scheinen die Möglichkeit zu Metall-Metall-Wechselwirkungen und gleichzeitig das Vorliegen mehrerer verbürckender, speziell chalcogenhaltiger Liganden zu sein^{1,3)}. So ist die Redox-Chemie bruckenligand-freier höherer Metallcarbonyle⁵⁾ oder nur einfach verbürckter Zweikernkomplexe^{6,7)} eher bescheiden, während chalcogenverbürckte Ru_n - und $(Fe, Mo)_n$ -Cluster^{8,9)} extrem viele stabile Oxidationsstufen zulassen.

Die einfachsten Verbindungen, die beide genannten Kriterien erfüllen, sind die Dreikerncluster mit zwei μ_3 -Brückenliganden der Formel $(L_nM)_3E_2$ (**1**), die zum größten Teil schon länger bekannt, aber im Gegensatz zu den komplizierteren Cubanclustern der Formel $(L_nM)_4E_4$ ^{1,2,3,4,10} noch kaum elektrochemisch untersucht sind. Von diesen wurden die sieben Vertreter **1a** – **g** ausgewählt, bei denen eine möglichst große Variation der Metall-Metall-Bindungsgrade vorliegt und die außer **1c** verbrückende Schwefelliganden tragen. Ihre elektrochemische Vermessung wurde in der Hoffnung durchgeführt, ein ähnlich vielfältiges Redoxverhalten wie bei den komplizierteren Verbindungen aufzufinden und dieses aus der Bindungssituation der Komplexe erklären zu können.



	L_nM	E, E'
1a ¹¹⁾	CpNi	S, S
1b ¹²⁾	CpCo	S, S
1c ¹³⁾	CpNi	CO, CO
1d ¹⁴⁾	CpCo	S, CS
1e ¹⁵⁾	$(CO)_3Fe$	S, CO
1f ¹⁶⁾	$(CO)_3Fe$	S, S
1g ¹⁷⁾	$(CO)_3Fe$	S, SO

Messungen

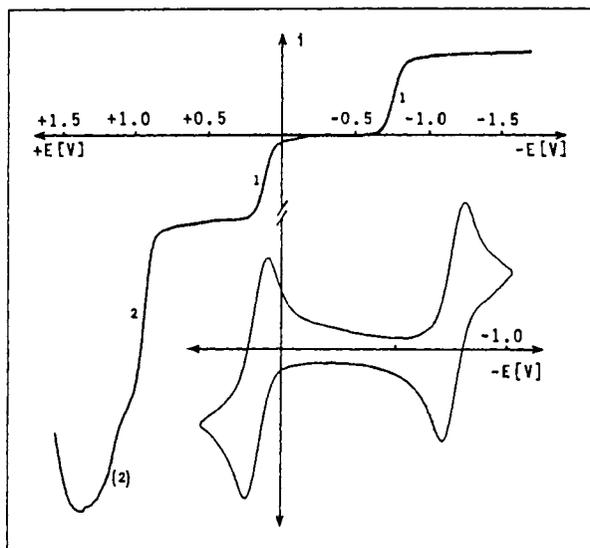
Die Ergebnisse der in Benzonitril durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen der Komplexe **1** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Im einzelnen ergaben sich folgende Beobachtungen:

1a ließ sich reversibel in das Monokation und Monoanion umwandeln. Die Oxidationsstufen + 3 und (wahrscheinlich) + 5 waren zugänglich, bei diesen Oxidationen trat jedoch Elektrodenbelegung, d. h. Zersetzung ein. **1b** wurde im Meßbereich reversibel oxidiert und reduziert, es waren die vier Oxidationsstufen von + 2 bis – 1 zu beobachten. **1c** war reversibel nur ins Monoanion zu überführen, das Monokation scheint instabil zu sein, so daß im zweiten Oxidationsschritt bereits Folgeprodukte oxidiert wurden (ECE-Mechanismus). **1d** zeigte die stabilen Oxidationsstufen 0, + 1 und – 1. Hier war der erste Oxidationsschritt nach den üblichen Definitionen¹⁸⁾ nur chemisch reversibel, und die weitere Oxidation war nicht eindeutig interpretierbar. Die Untersuchung der Carbonylkomplexe wurde dadurch beeinträchtigt, daß sich in Lösung **1c** und **g** langsam und **1e** sehr rasch zersetzten. **1e** zeigte mit einiger Sicherheit nur irreversible Einelektronen-Oxidation bzw. -Reduktion. **1f** zeigte keine einfachen Oxidationsschritte, war jedoch chemisch reversibel ins Monoanion und irreversibel ins Dianion zu überführen. **1g** verhielt sich ähnlich wie **1f**, doch war seine Reduktion von Zersetzung begleitet bzw. überlagert.

Zur Demonstration sind in Abb. 1 – 4 DC- und cyclische Voltammogramme wiedergegeben, die den erfaßten Meßbereich, die Stabilitätsverhältnisse und den Unterschied von chemischer und elektrochemischer Reversibilität deutlich machen. Die Zahlen an den Redox-Stufen bedeuten dabei die Zahl der übertragenen Elektronen.

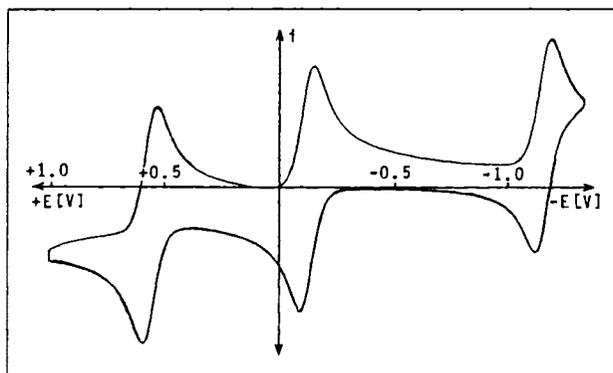
Tab. 1. Elektrochemische Daten der untersuchten Komplexe. $E_{1,2}$ in V, gegen Silber-Silberchlorid-Elektrode; $|E_{3/4} - E_{1/4}| \cdot n$ in mV; n in F/mol; (n) coulometrisch bestimmt; D in mA/mol; ΔE_p in mV

Komplex	Redoxschritt	$E_{1/2}$	$ E_{3/4} - E_{1/4} \cdot n$	n	(n)	D	ΔE_p	i_{pa}/i_{pc}
1a	1. Oxid.	+0.12	65	1		2.2	65	1.03
	2. Oxid.	+0.94	60	2		4.7	irrev.	irrev.
	3. Oxid.	+1.15	—	≤ 2		4.8	irrev.	irrev.
	1. Red.	-0.75	65	1	1.22	2.2	65	0.99
1b	1. Oxid.	-0.12	59	1		2.1	60	1.03
	2. Oxid.	+0.57	59	1		2.0	61	1.00
	1. Red.	-1.13	61	1	1.3	2.0	59	1.00
1c	1. Oxid.	+0.42	98	1		2.3	irrev.	irrev.
	2. Oxid.	+0.55	70	1		3.0	irrev.	irrev.
	3. Oxid.	+1.05	158	2		5.0	irrev.	irrev.
	1. Red.	-0.80	59	1	1.24	2.2	62	1.02
1d	1. Oxid.	+0.51	62	1		2.3	486	1.86
	2. Oxid.	ab +1.4 V Strom-Spannungskurve schlecht definiert						
	1. Red.	-1.06	65	1	1.30	2.3	62	0.97
1e	1. Oxid.	+0.43	102	1		2.4	irrev.	irrev.
	2. Oxid.	ab +0.9 V Strom-Spannungskurve schlecht definiert						
	1. Red.	-0.26	123	1		2.3	irrev.	irrev.
1f	1. Oxid.	ab +1.3 V irreversibel mit $n > 4$						
	1. Red.	-0.43	77	1		2.28	76	1.02
	2. Red.	-1.38	95	1		2.14	irrev.	irrev.
1g	1. Oxid.	ab +1.6 V irreversibel mit $n > 7$						
	1. Red.	-0.31	125	1		2.2	irrev.	irrev.
	2. Red.	ab -1.0 V irreversibel mit $n \approx 1$						



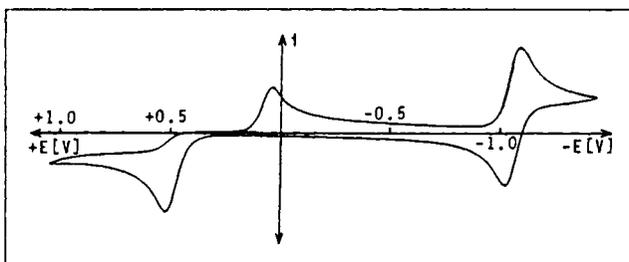
CB 176/80.1

Abb. 1. DC- und cyclisches Voltammogramm von **1a**



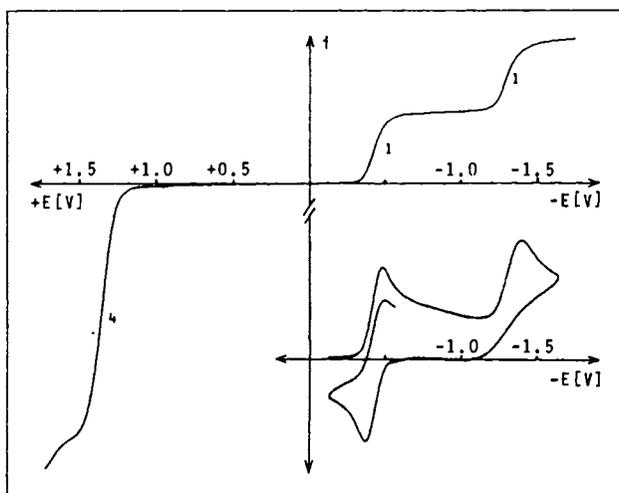
CB 176/80.2

Abb. 2. Cyclisches Voltammogramm von 1b



CB 176/80.3

Abb. 3. Cyclisches Voltammogramm von 1d



CB 176/80.4

Abb. 4. DC- und cyclisches Voltammogramm von 1f

Diskussion

Die sieben Cluster **1** repräsentieren sehr verschiedene Valenzelektronenzahlen, die sich in zwei deutlich verschiedenen Strukturtypen äußern. Die Gesamtzahl der Valenzelektronen¹⁹⁾ sollte nach der 18-Elektronen-Regel zur Erzielung eines Metallatom-Dreiecks mit drei Metall-Metall-Einfachbindungen 48 betragen, entsprechend ohne Metall-Metall-Bindungen 54. Davon abweichende Valenzelektronenzahlen lassen a priori gebrochene Metall-Metall-Bindungsordnungen in gleichseitigen Metallatom-Dreiecken oder unsymmetrische Metallatom-Dreiecke mit abwechselnd starken und schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen zu. Die Strukturbestimmung der Komplexe hat gezeigt, daß die 48-Elektronen-Komplexe **1d** und **e** obiger Erwartung genügen und daß ein Komplex ohne Metall-Metall-Wechselwirkungen (entsprechend der 54-Elektronen-Situation) hier nicht vorkommt. Von den übrigen Clustern sind **1a-c** paramagnetisch und enthalten gleichseitige Metall-Dreiecke, während die diamagnetischen **1f** und **g** dem anderen Strukturtyp mit offenen Metallatom-Dreiecken angehören. Tab. 2 faßt die Strukturdetails und Bindungsordnungen zusammen. Das vorwiegende Ansprechen der Metall-Metall-Bindung auf die Variation der Elektronenzahl, d. h. die HOMO-LUMO-Natur der Metall-Metall-Bindungsorbitale, ist dabei in Übereinstimmung mit qualitativen MO-Überlegungen und einigen EH-MO-Berechnungen^{11, 20-22)}.

Tab. 2. Bindung und Struktur der Cluster **1** in Korrelation zur Gesamtzahl der Valenzelektronen *Z*

Komplex	<i>Z</i>	Metallatom-Dreieck	Bindungsordnungen
1a ¹¹⁾	53	△	$3 \cdot \frac{1}{6}$
1b ²⁰⁾	50	△	$3 \cdot \frac{2}{3}$
1c ²³⁾	49	△	$3 \cdot \frac{5}{6}$
1d ¹⁴⁾	48	△	$3 \cdot 1$
1e ¹⁵⁾	48	△	$3 \cdot 1$
1f ²⁴⁾	50	∧	$2 \cdot 1$
1g ¹⁷⁾	50	∧	$2 \cdot 1$

Tab. 3. Zugängliche Redox-Schritte der Komplexe **1** aufgetragen gegen die Gesamtzahl der Valenzelektronen *Z*

<i>Z</i> =	47	48	49	50	51	52	53	54		
1a		(+5)	←	+3	←	+1	⇌	0	⇌	-1
1b		+2	⇌	+1	⇌	0	⇌	-1		
1c	Zers.	←	+1	←	0	⇌	-1			
1d	Zers.	←	+1	←	0	⇌	-1			
1e	Zers.	←	+1	←	0	→	-1			
1f	Zers.	←				0	⇌	-1	→	-2
1g	Zers.	←				0	→	-1	→	(-2)

Die geschilderte qualitative Interpretation der Bindungssituation in den Komplexen **1** läßt erwarten, daß Valenzelektronenzahlen zwischen 48 und 54 für alle Cluster durch Redoxreaktionen erreichbar sein sollten. Die in Tab. 3 zusammengefaßten Ergebnisse der elektrochemischen Messungen zeigen, daß dies nur bedingt realisierbar ist. Im wesentlichen setzte der vorgegebene Meßbereich Grenzen bei der Erreichbarkeit negativer Oxidationsstufen, während auf seiten der positiven Oxidationsstufen nur **1f** und **g** eindeutig eine 48- oder gar 47-Elektronen-Konfiguration erreichen.

Durch die elektrochemische Untersuchung wird eine ganze Zahl isoelektronischer Beziehungen zwischen den Komplexen **1** etabliert. Daß die Cluster-Anionen auch präparativ zugänglich sein sollten, wurde durch Elektrolyse von **1a–d** belegt. Gleiches sollte für die Kationen gelten, von denen **1b⁺** schon beschrieben ist²⁰). Interessant wäre eine Isolierung und Strukturbestimmung einer Verbindung mit dem Anion **1a⁻**, denn dieses sollte als 54-Elektronen-Cluster keine Metall-Metall-Bindungen mehr aufweisen. Für **1a** und **b** kann aus den Potentialen der ersten Oxidation geschlossen werden, daß die Cluster milde Reduktionsmittel sind. Beide sollten sich daher für Redoxreaktionen eignen, deren Produkte durch großvolumige Kationen stabilisiert werden.

Ein deutliches Fehlen isoelektronischer Beziehungen ist bei den Redox-Produkten der 50-Elektronen-Komplexe **1b** einerseits und **1f** bzw. **g** andererseits zu beobachten: Reversibilität und Vielfalt treten nur bei **1b** auf. Dem Unterschied im Redoxverhalten entspricht hier der Unterschied in Struktur und Bindung; und es ist zu konstatieren, daß die lokalisierten Metall-Metall-Bindungen in **1f** und **g** offensichtlich zu einer Variation der Elektronenzahl schlechter geeignet sind als die delokalisierte Bindungssituation in **1b**. Als Interpretation hierfür bietet sich an, daß die HOMO's in **1f** und **g** energetisch deutlich niedriger liegen als in **1b**, mit der weitergehenden Aussage, daß sie in **1f** und **g** bindend, in **1b** antibindend bezüglich der Metall-Metall-Wechselwirkungen sind²⁵). Entfernung von Elektronen aus **1b** sollte danach die Metall-Metall-Wechselwirkung stärken, während die Oxidation von **1f** bzw. **g** zusätzlich zum destabilisierenden Effekt der Ladung den einer geschwächten Metall-Metall-Bindung einbringen sollte.

Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der isoelektronischen Komplexe **1b** und **f** (bzw. **1g**) muß in den unterschiedlichen terminalen Liganden (Cp/(CO)₃) liegen. Hierzu haben EH-MO-Betrachtungen^{26,27}) ergeben, daß die bindungsfähigen Orbitale der CpCo- bzw. (CO)₃Fe-Fragmente vergleichbare Symmetrie und Energie besitzen. Nimmt man nun an, daß der allgemein stabilisierende Effekt der CO-Liganden auch die Niveaus der M(CO)₃-Einheiten begünstigt, wird verständlich, daß auch bei den Clustern diejenigen mit (CO)₃Fe-Einheiten niedriger liegende Orbitale haben als diejenigen mit CpCo-Einheiten. Der Argumentation folgend, daß Redoxpotentiale ein Maß für relative Orbitalenergien darstellen^{28,29}), müßten **1f** und **g** also schwerer zu oxidieren sein als **1b**, wie es auch beobachtet wird.

Der Unterschied der Orbitalenergien zwischen CpM- und (CO)₃M-Clustern scheint bei allen Verbindungen **1** vorzuliegen: **1a–d** sind im allgemeinen leichter zu oxidieren als **1e–g**. Und auch die analoge Aussage, daß die LUMO's in CpM-Komplexen höher liegen als in (CO)₃Fe-Komplexen, scheint sich zu bestätigen: wiederum sind **1e–g** leichter zu reduzieren als **1a–d**. Daß bei den Cyclopentadienylmetall-Clustern mehr reversible Redoxschritte auftreten, ist mit der Energiebetrachtung jedoch nicht erklärbar.

Die beiden Cluster **1d** und **g** wurden u. a. deshalb in die Untersuchung mit einbezogen, um den Einfluß der ungewöhnlichen Brückenliganden CS und SO zu studieren. Dieser scheint jedoch gering zu sein, wie die allgemeine Verwandtschaft von **1d** mit **1e** und von **1f** mit **1g** zeigt. Damit dürften auch die Behauptungen^{14,17)} sichergestellt sein, daß in bezug auf die Bindung im Cluster die beiden Zweielektronen-Liganden CO und CS bzw. die beiden Vierelektronen-Liganden S und SO äquivalent sind.

Die Redox-Vielfalt ist deutlich ausgeprägt nur bei **1a** und **b**: bei **1a** unterscheiden sich die erreichbaren Oxidationsstufen um 6 Einheiten, während **1b** vier stabile Oxidationsstufen zuläßt. Beide Komplexe besitzen die offensichtlich günstigen Merkmale für eine vielfältige Redox-Chemie, Variabilität des Metall-Metall-Bindungsgrades und zwei verbürckende Schwefelliganden. Sie bestätigen so die empirischen Erkenntnisse aus anderen Untersuchungen, die allerdings noch einer theoretischen Deutung harren. Ein weiterer Aspekt, der aus diesen wie aus unseren Untersuchungen über Metallcarbonyl-Cu-bankkomplexe³⁰⁾ hervorgeht, ist, daß die guten π -Akzeptor-Liganden CO in $M(\text{CO})_n$ -Bausteinen anscheinend eine Redox-Vielfalt nicht zulassen.

Die hier beschriebenen Redox-Untersuchungen haben bestätigt, daß auch sehr einfache Komplexe viele Oxidationsstufen zulassen. Der damit verbundene Vorteil besteht in der besseren Interpretierbarkeit der Ergebnisse. Wir erhoffen uns davon, daß durch weitere systematische Untersuchungen sowohl der Nutzen der Elektrochemie zur Deutung der Bindungsverhältnisse in Mehrkernkomplexen als auch das Verständnis komplizierterer Redoxsysteme erhöht werden.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Substanzen wurden nach den angegebenen Literaturdaten synthetisiert. **1d**, **e** und **g** wurden uns freundlicherweise von Prof. H. Werner bzw. Prof. L. Markó zur Verfügung gestellt. Die elektrochemischen Messungen wurden nach dem Dreielektrodenverfahren in sehr sorgfältig gereinigtem Benzonitril unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die 10^{-3} -molaren Lösungen waren mit Ausnahme von **1e** über die Meßzeit stabil. Alle Potentiale sind gegen Ag/AgCl angegeben. Arbeitselektrode war eine Platin-Scheiben-Elektrode. Diese wurde für DC-Voltammogramme mit 600 U/min gedreht, wobei die Spannungsänderung 10 mV/s betrug, die bei den cyclischen Voltammogrammen 20 mV/s war. Die Auswertung erfolgte mit den üblichen Methoden¹⁸⁾. Die angegebenen Potentiale sind auf ± 1 in der letzten Stelle genau. Die Zahl der pro Redox-Schritt übertragenen Elektronen wurde aus den Voltammogrammen ermittelt und in unsicheren Fällen durch coulometrische Messung bestätigt.

¹⁾ R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.* **10**, 427 (1977).

²⁾ T. J. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* **19**, 1 (1975).

³⁾ H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 322 (1975).

⁴⁾ H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).

⁵⁾ P. A. Dawson, B. M. Peake, B. H. Robinson und J. Simpson, *Inorg. Chem.* **19**, 465 (1980).

⁶⁾ U. Honrath und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1190 (1979).

⁷⁾ Th. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1195 (1979).

⁸⁾ J. A. Baumann, D. S. Salmon, S. T. Wilson und T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **18**, 2472 (1979).

- 9) Vgl. T. E. Wolff, J. M. Berg, P. P. Power, K. O. Hodgson und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **19**, 430 (1980); C. D. Garner, Privatmitteilung.
- 10) Vgl. H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* (Berlin) **32**, 1 (1977).
- 11) H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3272 (1968).
- 12) S. Otsuka, A. Nakamura und T. Yoshida, *Inorg. Chem.* **7**, 261 (1968).
- 13) E. O. Fischer und C. Palm, *Chem. Ber.* **91**, 1725 (1958).
- 14) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 1654 (1980).
- 15) L. Markó, Th. Madach und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **190**, C 67 (1980).
- 16) W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 91 (1958).
- 17) L. Markó, B. Markó-Monostory, Th. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **92**, 225 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 226 (1980).
- 18) R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, S. 213, Marcel Dekker, New York 1969.
- 19) Zu dieser steuern Fe, Co und Ni 8, 9 bzw. 10, von den Liganden CO bzw. CS 2, S bzw. SO 4 und Cp 5 Elektronen bei.
- 20) P. D. Frisch und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5082 (1972).
- 21) C. E. Strouse und L. F. Dahl, *Discuss. Faraday Soc.* **47**, 93 (1969).
- 22) B. E. R. Schilling und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3456 (1979).
- 23) A. A. Hock und O. S. Mills, in S. Kirschner, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, S. 604, Macmillan, New York 1961.
- 24) C. H. Wei und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4**, 493 (1965).
- 25) Zusammen mit der Beobachtung, daß **1b** zwei ungepaarte Elektronen enthält^{12,20}, mithin das HOMO ein entartetes Orbital ist, läßt sich **1f** formal als das Ergebnis einer Jahn-Teller-Verzerrung eines zu **1b** analogen hypothetischen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ -Clusters ansehen.
- 26) M. Eliañ und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975).
- 27) E. D. Jemmis, A. R. Pinhas und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2576 (1980).
- 28) A. Maccoll, *Nature* (London) **163**, 178 (1949).
- 29) F. D. Saeva und G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 299 (1980).
- 30) Th. Madach und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

[176/80]