UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Elektronische Struktur und magnetische Anisotropie eines ungesättigten Cyclopentadienyleisen(I)-Komplexes mit 15 Valenzelektronen

Chakraborty, U.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Rebreyend, C.; de Bruin, B.; Atanasov, M.; Neese, F.; Muehldorf, B.; Wolf, R.

DOI

[10.1002/ange.201702454](https://doi.org/10.1002/ange.201702454)

[10.1002/anie.201702454](https://doi.org/10.1002/anie.201702454)

Publication date

2017

Document Version

Final published version

Published in

Angewandte Chemie

License

Article 25fa Dutch Copyright Act

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Chakraborty, U., Demeshko, S., Meyer, F., Rebreyend, C., de Bruin, B., Atanasov, M., Neese, F., Muehldorf, B., & Wolf, R. (2017). Elektronische Struktur und magnetische Anisotropie eines ungesättigten Cyclopentadienyleisen(I)-Komplexes mit 15 Valenzelektronen. *Angewandte Chemie*, 129(27), 8107-8112. <https://doi.org/10.1002/ange.201702454>, <https://doi.org/10.1002/anie.201702454>

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

UvA-DARE is a service provided by the library of the University of Amsterdam (<https://dare.uva.nl>)

Niedervalente Komplexe

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201702454
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201702454

Elektronische Struktur und magnetische Anisotropie eines ungesättigten Cyclopentadienyleisen(I)-Komplexes mit 15 Valenzelektronen

Uttam Chakraborty, Serhiy Demeshko, Franc Meyer,* Christophe Rebreyend, Bas de Bruin,* Mihail Atanasov,* Frank Neese,* Bernd Mühldorf und Robert Wolf*

Professor Evamarie Hey-Hawkins zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Der 15-Valenzelektronen-Komplex $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Fe}(\text{IiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**1**, $\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Et})_5$; $\text{IiPr}_2\text{Me}_2 = 1,3$ -Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolin-2-yliden) ist ausgehend von der Eisen(II)-Vorstufe $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})_2]$ in hohen Ausbeuten zugänglich. ^{57}Fe -Mößbauer- und EPR-Daten, magnetische Messungen und Ab-initio-Ligandenfeldrechnungen deuten auf einen $S = 3/2$ -Grundzustand mit einer großen negativen Nullfeldaufspaltung hin. Infolgedessen weist **1** magnetische Anisotropie mit einer effektiven Spinumkehrbarriere von $U_{\text{eff}} = 64 \text{ cm}^{-1}$ auf. Zudem katalysiert **1** die Dehydrierung von Dimethylamin-Boran unter Bildung von Tetramethyl-1,3-diaza-2,4-diboretan unter milden Bedingungen.

Obwohl Cyclopentadienyleisen-Verbindungen bereits vor Jahrzehnten ins Rampenlicht gerückt sind,^[1,2] fasziniert diese umfangreiche Verbindungsklasse nach wie vor durch neue fundamentale Erkenntnisse^[3,4] und weitreichende Anwendungen in Katalyse und Materialforschung.^[5,6] Unzählige Anwendungsbeispiele existieren für Ferrocen-Derivate.^[7]

Einkernige Cyclopentadienyleisen(I)-Verbindungen $[\text{CpFe}(\text{L}_2)]$ ($\text{L} = \text{Zwei-Elektronen-Donor}$) sind hingegen vergleichsweise rar.^[8] Ein Beispiel für diese Verbindungsklasse ist das bei Zimmertemperatur stabile Radikal $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})]$ (**A**, $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{dppe} = 1,2$ -Bis(diphenylphos-

Literaturbekannt: Phosphan- und Carbonylkomplexe mit 17 Valenzelektronen

Diese Arbeit: N-heterocyclischer Carbenkomplex mit 15 Valenzelektronen

Abbildung 1. Oben: Strukturformeln von 17-Valenzelektronen-Halbsandwich-Komplexen mit dem Cyclopentadienyleisen-Fragment. Unten: Strukturformel des 15-Valenzelektronen-Komplexes **1** und Abbildung der kristallographisch bestimmten Molekülstruktur. (Zur besseren Übersicht ist nur eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen dargestellt; die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 35%; die H-Atome und Ethyl-Substituenten der Aryl-Reste sind nicht abgebildet.) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], die Parameter für das zweite kristallographisch unabhängige Molekül in der asymmetrischen Einheit sind in Klammern angegeben: Fe1-C1 1.992(2) [1.996(2)], Fe1-Cp^{Ar} (Zentroid) 1.851(1) [1.847(1)]; Cp^{Ar} (Zentroid)-Fe1-C1 162.11(8) [171.19(8)], Fe1-C1-N1 127.8(2) [128.5(2)], Fe1-C1-N2 127.6(2) [126.6(2)].

phenyl)ethan; Abbildung 1).^[9] Während **A** im Festkörper und in Lösung monomer vorliegt, dimerisieren die verwandten Carbonylkomplexe $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (**B**, $\text{Cp}^{\text{R}} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) rasch zu carbonylverbrückten Komplexen vom Typ **C**.^[10,11] Monomer-Dimer-Gleichgewichte wurden sogar mit sterisch recht anspruchsvollen Pentaarylcyclopentadienyl-Liganden $[\text{Cp}^{\text{R}} = \eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_4(p\text{-Tolyl})$, und $\eta^5\text{-C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{Bu})_3]$ beobachtet.^[10,12] Der Pentaäthyl-substituierte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{iPr}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ liegt in Lösung monomer vor, bildet jedoch ein carbonylverbrücktes Dimer im Festkörper.^[13]

Stabile 15-Valenzelektronen-Eisen(I)-Komplexe vom Typ $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{L})]$ sind bisher unbekannt.^[14–16] IR-spektroskopische Untersuchungen der schrittweisen Decarbonylierung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in einer 3-Methylpentan-Matrix bei 98 K lassen

[*] Dr. U. Chakraborty, Dr. B. Mühldorf, Prof. Dr. R. Wolf
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: robert.wolf@ur.de
Homepage: <http://www.uni-regensburg.de/chemistry-pharmacy/inorganic-chemistry-wolf/index.html>

Dr. S. Demeshko, Prof. Dr. F. Meyer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Göttingen, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: franc.meyer@chemie.uni-goettingen.de
M. Sc. C. Rebreyend, Prof. Dr. B. de Bruin
Van't Hoff Institute for Molecular Sciences
Universität Amsterdam
Science Park 904, 1098 XH Amsterdam (Niederlande)
E-Mail: B.deBruin@uva.nl

Prof. Dr. M. Atanasov, Prof. Dr. F. Neese
Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: mihail.atanasov@cec.mpg.de
frank.neese@cec.mpg.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201702454> zu finden.

die Bildung von $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}\equiv\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]$ mit einer Eisen-Eisen-Dreifachbindung vermuten.^[15] Erhitzen von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in Xylol führt bei längeren Reaktionszeiten zur Bildung des tetraedrischen Clusters $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4]$.^[16] Hier beschreiben wir die Synthese eines Cyclopentadienyleisen(I)-Komplexes $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Fe}(\text{LiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**1**, $\text{LiPr}_2\text{Me}_2 = 1,3$ -Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden) mit 15 Valenzelektronen.^[17,18] Diese Verbindung ist eines von wenigen Beispielen für metallorganische Eisenkomplexe mit ausgeprägter magnetischer Anisotropie, die eine Voraussetzung für Einzelmolekülmagnetismus bildet.^[19] Die elektronische Struktur und die magnetischen Eigenschaften von **1** analysierten wir mit spektroskopischen Methoden, Messungen der magnetischen Suszeptibilität und quantenchemischen Rechnungen.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von **1** diente das Addukt $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{FeBr}(\text{LiPr}_2\text{Me}_2)]$ (**2**), welches durch die Umsetzung von $[\text{Cp}^{\text{Ar}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})_2]$ (**3**; $\text{Cp}^{\text{Ar}} = \text{C}_5(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et})_5$) mit LiPr_2Me_2 (Schema 1) erhalten wurde.^[20] Die Reduktion von in

Schema 1. Synthese von **1**. Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Et}$. Reagenzien und Bedingungen: i) + LiPr_2Me_2 , Benzol, RT; ii) + KBr , Benzol, – Graphit.

situ erzeugtem **2** mit Kaliumgraphit in Benzol ergab **1** in 78 % Ausbeute nach Aufarbeitung. Die Verbindung zeigt breite ^1H -NMR-Signale in C_6D_6 -Lösung im Bereich von -36 bis 61 ppm (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Eine Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 1) zeigte zwei kristallographisch unabhängige Moleküle für **1** in der Elementarzelle mit sehr ähnlichen, leicht gewinkelten Strukturen. Die Moleküle weisen η^5 -koordinierte Cp^{Ar} -Liganden und $\text{Cp}^{\text{Ar}}(\text{Zentroid})\text{-Fe-C}_{\text{Carben}}$ -Winkel von $162.11(8)^\circ$ und $171.19(8)^\circ$ auf. Die Abstände $\text{Fe-Cp}^{\text{Ar}}(\text{Zentroid})$ von $1.851(1)$ und $1.847(1)$ Å sind etwas kleiner als in **2** [$2.038(1)$ und $2.020(1)$ Å für die kristallographisch unabhängigen Moleküle]. Die $\text{Fe-C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslängen ($1.992(2)$ und $1.996(2)$ Å) sind vergleichbar mit den Werten im zweifach koordinierten Eisen(I)-Komplex $[(\text{IPr})\text{Fe}^{\text{I}}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Dipp})]$ ($2.014(2)$ Å; $\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2$)^[21] sowie in **2** ($\text{Fe-C}_{\text{Carben}}$ $2.110(3)$ und $2.128(3)$ Å). Im kristallinen Zustand ist **1** dunkelgelb. Die Verbindung ist paramagnetisch, thermisch stabil und luftempfindlich. In C_6D_6 -Lösung bestimmten wir mit der Evans-Methode ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 5.4(1) \mu_{\text{B}}$.

Lineare Fe^{II} -Komplexe (d^6 -Konfiguration) und Fe^{I} -Komplexe (d^7 -Konfiguration) haben elektronische ^5E - bzw. ^4E -Grundzustände; folglich werden die Bahnmomente in diesen Fällen nicht ausgelöscht.^[22–37] Durch die Spin-Bahn-Kopplung ergeben sich zusätzlich zu den Spins ($S=2$ bzw. $S=3/2$) signifikante Beiträge des Bahnmoments. Dies kann dazu führen, dass das magnetische Moment eine Vorzugsrichtung aufweist, d.h., magnetische Anisotropie tritt auf. Daher

waren wir sehr interessiert daran, die elektronische Struktur und das magnetische Verhalten von **1** zu untersuchen.

Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen sowie Magnetisierungsmessungen bei variabler Temperatur und variablem Feld (VTVH, Abbildung S12) sind im Einklang mit einem $S=3/2$ -Grundzustand. Eine Anpassung ergab $g_x = g_y = 2.18$, $g_z = 2.52$, $D = -33.4 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0$. Der stark negative Nullfeld-Aufspaltungsparameter D deutet darauf hin, dass bei tiefen Temperaturen nur das Kramers-Dublett für $m_s = \pm 3/2$ besetzt ist, was eine Voraussetzung für einen Eisen(I)-basierten Einzelmolekülmagneten (SMM) ist.

Anzeichen für Einzelmolekülmagnetismus lieferten Mößbauer-Spektren (Abbildung S16), die auf ein großes nicht-gelöschtes magnetisches Bahnmoment bei tiefer Temperatur hindeuten. Das Spektrum bei 80 K ist unsymmetrisch verbreitert, was auf die beginnende langsame paramagnetische Relaxation auf der Mößbauer-Zeitskala (ca. 10^{-7} s) zurückgeführt werden kann.^[38] Bei 7 K führt dies zu einem scharfen Oktett, das mithilfe einer Spin-Hamilton-Rechnung mit einem effektiven Spin von $S=3/2$ und einem uniaxial-internen Magnetfeld am Eisenkern von $H_{\text{int}} = 16.1 \text{ T}$ simuliert werden konnte.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen im magnetischen Wechselfeld in Abwesenheit eines Gleichfelds (Abbildung S13) ergaben ein charakteristisches phasenverschobenes Signal. Allerdings ließen sich keine Maxima im Imaginärteil (χ'') beobachten, was vermutlich auf den Effekt des barrierefreien quantenmechanischen Tunnelns der Magnetisierung aufgrund der gewinkelten Struktur von **1** zurückzuführen ist. Durch das Anlegen eines Gleichfeldes $\geq 1000 \text{ Oe}$ (Abbildung S14) wird das Tunneln unterdrückt; dies führt zur eindeutigen Beobachtung frequenzabhängiger Maxima von χ'' (Abbildung 2). Die Auswertung der temperaturabhängigen χ'' -Daten (Abbildung S15) unter Berücksichtigung der Raman- und Orbach-Relaxationsmechanismen^[42] ergab eine Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 63.6 \text{ cm}^{-1}$ und eine charakteristische Relaxationszeit $\tau_0 = 6.8 \times 10^{-10} \text{ s}$. Der so erhaltene U_{eff} -Parameter (63.6 cm^{-1}) stimmt gut mit dem abgeschätzten Wert aus den Gleichfeld-Suszeptibilitätsmessungen überein ($|2D| = 67 \text{ cm}^{-1}$).

Um die elektronische Struktur und die magnetischen Eigenschaften von **1** näher zu untersuchen, haben wir CASSCF/

Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit von χ'' für **1** bei verschiedenen Frequenzen in einem Gleichfeld von $H_{\text{dc}} = 1000 \text{ Oe}$.

NEVPT2-Rechnungen an der kristallographisch bestimmten Molekülstruktur durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen, CASSCF = „complete active space self-consistent field“, NEVPT2 = „N-electron valence state perturbation theory to second order“). Zudem haben wir die vor kurzem entwickelte Ab-initio-Ligandenfeldtheorie (AILFT) genutzt,^[39] um die Racah-Parameter B und C sowie den Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ zu berechnen. Die Cp^{Ar}- und N-heterocyclischen Carben-Donoren und die deutliche Abwinkelung des Cyclopentadienyl-Liganden (Cp-Fe-C-Winkel 166.6°) führen zu einer veränderten elektronischen Struktur (Abbildung 3a) im Vergleich mit einem ideal linearen MX₂-Komplex:

Abbildung 3. a) AILFT(NEVPT2)-Ligandenfelddiagramm für **1** mit den wichtigsten 3d-MO-Beiträgen für Fe. b) Orbitalaufspaltung und Elektronenkonfiguration für den Grundzustand (⁴Δ, Energie = 0) und den angeregten ⁴Σ⁺-Zustand (Energie = 12B – Δε) von **1** nach der Symmetrisierung der Ligandenfeldmatrix von der experimentell beobachteten C₁- zur C_{∞v}-Symmetrie (die Prozedur ist in den Hintergrundinformationen ausführlich beschrieben); das Diagramm wurde mit den Parametern B = 722 cm^{–1} und Δε = 751 cm^{–1} erstellt. Die Orbitale d_{xz}d_{yz} sind jeweils einfach besetzt und nicht gezeigt; ihre Energien wurden mit 1979 cm^{–1} berechnet.

- Das N-heterocyclische Carben (NHC) verfügt über π-Elektronen außerhalb der Ligandenebene, die für die Bildung von π-Bindungen verfügbar sind, jedoch nicht über π-Elektronen in der Ligandenebene. Diese π-Anisotropie führt zur Aufspaltung des d_{xz}d_{yz}-Orbitalpaares, welches andernfalls entartet wäre.
- Die Abwinkelung des Cp-Fe-C-Vektors führt zur Aufspaltung des 3d_{xy}3d_{x²-y²}-Orbitalpaares aufgrund der indirekten (auf die Mischung mit 3d_{xz}3d_{yz} zurückzuführende) σ- bzw. π-Überlappung mit Ligandorbitalen; deren Beiträge sind ungleich null, wenn C-Fe-C von der linearen Anordnung abweicht.
- Eine starke 3d- und 4s-Mischung führt zu einer sehr niedrigen Energie des MOs mit d_{z²}-Charakter. Dies ist auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen zurückzuführen, die bewirken, dass das d_{z²}-MO direkt über dem 3d_{xy}-MO platziert ist.
- Die niedrige Symmetrie induziert eine extensive Vermischung der 3d-MOs.

Insgesamt führen diese Effekte (i–iv) zu einer ungewöhnlichen Konfiguration der 3d-Orbitale im (nichtrelativistischen und spinfreien) Grundzustand. Weiterhin begünstigt die interelektronische Abstoßung eine Nicht-Aufbau-Konfiguration für den Grundzustand wie nach einer Sym-

metrisierung des Ligandenfelds von der experimentell beobachteten C₁-Symmetrie zur holoedrischen C_{∞v}-Symmetrie erkennbar wird (Abbildung 3b, siehe die Hintergrundinformationen für Details zu dieser Prozedur). Die Aufbau-Besetzung d_{x²-y²}² d_{xy}² d_{z²}¹ d_{xz}¹ d_{yz}¹ entspricht in diesem Fall einem angeregten Zustand, der gegenüber dem ⁴Δ-Grundzustand um 12B = 8664 cm^{–1} (B = 722 cm^{–1}) energetisch benachteiligt ist. Diese Energiedifferenz ist größer als die Differenz der Orbitalenergien d_{z²} – d_{x²-y²}d_{xy} (Δε = 751 cm^{–1}).

Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung spaltet der S = 3/2-Grundzustand in zwei Kramers-Dubletts |m_s⟩ = |±1/2⟩ und |±3/2⟩ auf. Das Kramers-Dublett |m_s⟩ = |±3/2⟩ ist der magnetische Grundzustand aufgrund der negativen Nullfeld-Aufspaltungsparameter D = –42 cm^{–1} und E = –0.50 cm^{–1}. Der experimentelle Wert (D = –33.4 cm^{–1}) ist vermutlich aufgrund der Schwingungskopplung etwas geringer. Die berechneten effektiven g-Werte weisen auf große Orbitalbeiträge zum effektiven magnetischen Moment hin. Der Grundzustand (g_z, g_x, g_y = 8.362, 0.075, 0.075) zeigt eine axiale Anisotropie vom Ising-Typ, während das energetisch angeregte Kramers-Dublett eine Vorzugsebene aufweist (g_z, g_x, g_y = 2.955, 4.056, 4.182). Diese g-Werte können mit den berechneten intrinsischen Spin-Hamilton-Werten verglichen werden: g_z, g_x, g_y = 2.802, 2.080, 2.067.

Die Ergebnisse der Berechnungen stimmen mit den EPR-spektroskopischen Daten von **1** überein. Der Δm_s = 3-Übergang innerhalb des Dubletts |m_s⟩ = |±3/2⟩ des magnetischen Grundzustands ist formal verboten, was in einer sehr schwachen Signalintensität resultiert. Entsprechend zeigten die X-Band-EPR-Messungen bei 30 K mit einer Mikrowellenenergie von ca. 1 mW nur die Signale einer geringfügigen Verunreinigung mit S = 1/2 (die laut Spin-Integration < 0.1 % der gesamten Fe-Konzentration entspricht, siehe Abbildung S17). Nur mit höherer Mikrowellenenergie (200 mW) und bei tieferer Temperatur (8 K) wurde ein einzelner, relativ scharfer Niederfeld-Peak bei g_{eff} = 7.76 für die Hauptspezies mit S = 3/2 beobachtet (Abbildung S18). Dieses Signal kann der z-Komponente des anisotropen g_{eff}^{±3/2}-Tensors des Kramers-Dubletts |±3/2⟩ zugeordnet werden. Bei einer ausreichend großen Nullfeld-Aufspaltung im Verhältnis zur Mikrowellenenergie (hν ≈ 0.3 cm^{–1} im X-Band) sollte der effektive g-Wert (g_{eff}) des g_z^{±3/2}-Signals nur vom Rhombizitätsparameter E/D und dem realen g_z-Wert der S = 3/2-Spezies abhängen.^[40] Die Abweichung des gemessenen effektiven g_z-Werts vom erwarteten Wert g_z = 6 zeigt, dass die z-Komponente des g-Tensors des S = 3/2-Systems tatsächlich deutlich größer als zwei ist. Basierend auf dem durch die magnetischen Messungen und die Rechnungen bestimmten Rhombizitätsparameter nahe null (E/D ≈ 0) kann ein plausibler Wert von g_z ≈ 2.55 durch die spektralen Simulationen abgeschätzt werden. Somit wird die Position des experimentell beobachteten EPR-Signals bei g_{eff} = 7.76 reproduziert. Dieser Wert stimmt gut mit dem für [(nacnac)Fe^I(AdNNN-NAd)] (nacnac = HC{C(Me)N(C₆H₃-2,6-iPr₂)₂}) bestimmten Wert von g_z = 2.6 überein. Diese Verbindung verfügt ebenfalls über einen S = 3/2-Grundzustand mit einer großen, negativen Nullfeld-Aufspaltung, D < 0.^[40]

Die SMM-Eigenschaften von **1** sind aufgrund der unsymmetrischen nichtlinearen Molekülstruktur ungewöhn-

lich,^[17,21–37] allerdings sind einige Fe^I- und Fe^{II}-Komplexe bekannt, bei denen große, nicht gelöschte Orbitalbeiträge zum magnetischen Dipolmoment beitragen.^[21–27,29–31,34–37] Manche dieser Komplexe weisen SMM-Eigenschaften auf. Beispielsweise zeigt der Fe^{II}-Komplex [(C₅iPr₅)Fe(C₆H₃-2,6-iPr₂)], mit streng linearer Struktur, keine langsame magnetische Relaxation in Abwesenheit eines externen Magnetfelds aufgrund des schnellen Quantentunnels der Magnetisierung.^[25] In einem DC-Feld von 750 Oe wurde hingegen eine Spinumkehrbarriere von $U_{\text{eff}} = 28.1 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Ähnliche Spinumkehrbarrieren wurden für lineare Fe^I-Spezies bestimmt, z. B. für [K(L)][Fe^I{N(SiMe₃)₂}₂][−] (L = [18]Krone-6 und [2.2.2]-Kryptand, $U_{\text{eff}} = 43$ und 64 cm^{-1}),^[37] für die trigonalplanare Spezies [(CAAC)₂Fe^ICl] ($U_{\text{eff}} = 22.4 \text{ cm}^{-1}$)^[34] und [Fe^{II}{N(SiMe₃)₂}₂(PCy₃)]^[26,32] sowie für den tetraedrischen Komplex [(PNP)Fe^{III}Cl₂] (PNP[−] = N[2-P(CHMe₂)₂-4-Methylphenyl]₂)[−] ($U_{\text{eff}} = 32\text{--}26 \text{ cm}^{-1}$).^[28] Interessanterweise weist [K(crypt-222)][Fe^I{C(SiMe₃)₃}₂] (**D**, $U_{\text{eff}} = 264 \text{ cm}^{-1}$) mit axialer D_{3d} -Symmetrie und einem ⁴E-Grundzustand die höchste Spinumkehrbarriere eines eisenbasierten SMM auf.^[30] Folglich zeigt **D** eine magnetische Hysterese und Erhalt der Magnetisierung unterhalb von 4.5 K.

Warum ist die Barriere für die Spinumkehr von **1** kleiner als von **D**? Um diese Frage zu adressieren, haben wir Rechnungen am Modellkomplex [Fe(CH₃)₂][−] mit einer D_{3d} -symmetrischen Struktur durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen). Im Vergleich mit **1** zeigt **D** eine höhere Anisotropie im Grundzustand ($g_z = 10$ in [Fe(CH₃)₂][−], $g_z = 8.4$ in **1**) und eine größere Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem niedrigsten angeregten Kramers-Dublett (224 cm^{-1} in [Fe(CH₃)₂][−], 84 cm^{-1} in **1**). Der wichtigste Unterschied besteht allerdings in der Tatsache, dass sich bei **1** direkte Relaxationspfade öffnen. Neben den vertikalen Übergängen vom Grundzustand in angeregte Zustände sind auch horizontale Übergänge möglich (dies wird üblicherweise als Quantentunneln der Magnetisierung bezeichnet, Abbildung 4). Die Wahrscheinlichkeit eines horizontalen Über-

Abbildung 4. Effektives M_J und Hauptkomponente des g -Tensors für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand von **1**. Die Pfeile und die dazugehörigen Zahlen beschreiben für die magnetische Relaxation relevante Matrixelemente für magnetische Dipolübergänge.

gangs ist für den angeregten Zustand (1.62) zwar größer als für den Grundzustand (0.48), aber für letzteren nicht unerheblich. Während vertikale Übergänge eine Absorption (Emission) von Schwingungsquanten erfordern, die bei sehr tiefen Temperaturen kaum zu erreichen ist, eröffnen die horizontalen Übergänge einen Weg für die magnetische Relaxation in **1**. Insbesondere ist zu erwarten, dass direkte Übergänge zwischen den Grundzustands-Unterniveaus im Temperaturbereich von 2–10 K dominieren. Für [Fe(CH₃)₂][−] beobachten wir keine derartige horizontale Relaxation. In Abwesenheit von Schwingungen, die das Inversionszentrum aufheben, gibt es in diesem Anion aufgrund der hohen D_{3d} -Symmetrie keine transversale Anisotropie, welche die Umkehr des magnetischen Moments bewirken könnte (Abbildung S19).

Erste Untersuchungen haben sich mit der Reaktivität und katalytischen Aktivität von **1** beschäftigt. Hierbei zeigte sich, dass die Verbindung unter Normalbedingungen in C₆D₆-Lösung nicht mit H₂ und N₂ reagiert. Allerdings ist **1** bei der Dehydrierung von Dimethylamin-Boran (DMAB) katalytisch aktiv.^[43–48] Auf diese Reaktion wurden wir durch einen aktuellen Bericht von Manners und Mitarbeitern aufmerksam, bei dem die Carbonyl-Komplexe [CpFe(CO)₂I], [CpFe(CO)₂]₂ und [Cp₂Fe₂(CO)₃(CH₃CN)] als Katalysator-Vorstufen genutzt wurden.^[43] Unter Verwendung von **1** (5 Mol-%) wurde DMAB innerhalb von 7 h vollständig zu Tetramethyl-1,3-diaza-2,4-diboretan (**4**) und Bis(dimethylamino)boran (**5**) umgesetzt. Die Spezies **4** und **5** werden laut ¹¹B-NMR-Spektroskopie im Verhältnis 9:1 gebildet (Schema 2 und Abbildungen S3–S5). Tetramethyl-1,3-diborazan **6** wurde als Intermediat detektiert. **1** blieb nach vollständiger Umsetzung aktiv, wie die erneute Zugabe von BH₃NH₃ zeigte (Abbildungen S9 und S10). Quantitative Vergiftungsstudien mit P(OMe)₃ und Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen (DCT) deuten auf einen homogenen Mechanismus hin (Schema 2, für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen).

Schema 2. Katalytische Dehydrierung von Dimethylamin-Boran mit **1**.

Zusammenfassend haben wir den ersten Cyclopentadienyl-Eisen(I)-Komplex **1** mit 15 Valenzelektronen synthetisiert.^[17,18] Dieser ist eines von wenigen Beispielen für heteroleptische metallorganische Eisenverbindungen mit Einzelmolekülmagnet-Eigenschaften. Die Basis für das SMM-Verhalten bildet die ungewöhnliche elektronische Struktur von **1**. Extensive Metall-Ligand-Wechselwirkungen und 3d-4s-Mi-

sung aufgrund der gewinkelten Struktur erzeugen hierbei einen nahezu orbitalentarteten Grundzustand. Als Folge davon zeigt **1** eine langsame Relaxation der Magnetisierung sowohl in An- als auch in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes. Darüber hinaus katalysiert **1** die Dehydrierung von Dimethylamin-Boran, eine Reaktion, für die nur wenige Eisenkatalysatoren bekannt sind.^[43–48] Dieses Ergebnis ist ein gutes Vorzeichen für die zukünftige Entwicklung weiterer Anwendungen von **1** und von verwandten Cyclopentadienyl-eisen(I)-Komplexen in der Synthese und Katalyse.

Danksagung

Wir danken Dr. Eckhard Bill (MPI CEC, Mülheim/Ruhr) für aufschlussreiche Diskussionen. Unser Dank gilt überdies der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Carbenliganden · Cyclopentadienylliganden · Eisen · Homogene Katalyse · Magnetische Eigenschaften

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 7995–7999
Angew. Chem. **2017**, 129, 8107–8112

- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039; b) S. A. Miller, J. A. Tebbboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; c) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [2] Übersicht: H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6052; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6156.
- [3] M. Malischewski, M. Adelhart, J. Sutter, K. Meyer, K. Seppelt, *Science* **2016**, 353, 678.
- [4] M. S. Inkpen, S. Scheerer, M. Linseis, A. J. P. White, R. F. Winter, T. Albrecht, N. J. Long, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 825.
- [5] *The Chemistry of Organoiron Compounds* (Hrsg.: I. Marek, Z. Rappoport), Wiley, Hoboken, **2014**.
- [6] I. Bauer, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3170.
- [7] a) *Metalloenes* (Hrsg.: A. Togni, R. L. Halterman), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) R. Peters, D. F. Fischer, S. Jautze, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, 33, 139.
- [8] M. C. Baird, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1217.
- [9] P. Hamon, L. Toupet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* **1996**, 15, 10.
- [10] a) B. D. Moore, M. B. Simpson, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 972; b) B. D. Moore, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1819; c) P. E. Bloyce, A. K. Campen, R. H. Hooker, A. J. Rest, N. R. Thomas, T. E. Bitterwolf, J. E. Shade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2833; d) A. J. Dixon, M. W. George, C. Hughes, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1719.
- [11] a) I. Kuksis, M. C. Baird, *Organometallics* **1994**, 13, 1551; b) I. Kuksis, M. C. Baird, *Organometallics* **1996**, 15, 4755 zit. Lit.
- [12] S. Heinl, G. Balázs, M. Scheer, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2014**, 189, 924.
- [13] H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2872; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3013.
- [14] Wir berichteten vor kurzem über 17-VE-Ni^I-Komplexe [Cp^{Ar}Ni(L)] [L = IPr (1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden), IPr₂Me₂ und Ga(nacnac)]; a) U. Chakraborty, F. Urban, B. Mühlendorf, C. Rebreyend, B. de Bruin, N. van Velzen, S. Harder, R. Wolf, *Organometallics* **2016**, 35, 1624; b) U. Chakraborty, B. Mühlendorf, N. J. C. van Velzen, B. de Bruin, S. Harder, R. Wolf, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 3075.
- [15] F. A. Kvietok, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9807, zit. Lit.
- [16] a) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2227; b) M. A. Neuman, Trinh-Toan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3383.
- [17] Nachdem diese Zuschrift eingereicht worden war, beschrieben Walter und Mitarbeiter die eng verwandte trialkyl-substituierte Verbindung [Cp^{Bu3}Fe(IrPr₂Me₂)] (Cp^{Bu3} = η⁵-1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂).^[18] Auf der Basis von magnetischen Messungen und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Studien wurde für diesen Komplex eine axiale Nullfeldaufspaltung $D = -16.4 \text{ cm}^{-1}$ (mit $E/D = 0$) bestimmt. Im Unterschied zu **1** bindet [Cp^{Bu3}Fe(IrPr₂Me₂)] reversibel N₂, was zur Bildung der 17-Valenzelektronen-Spezies [Cp^{Bu3}Fe(IrPr₂Me₂)(η¹-N₂)] führt.
- [18] M. Reiners, D. Baabe, M.-K. Zaretske, M. Freytag, M. D. Walter, *Chem. Commun.* <https://doi.org/10.1002/c7cc01535f>.
- [19] Übersichten zum Thema Einzelmolekülmagnetismus: a) R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, 33, 1084; b) G. A. Craig, M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2135; c) S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales, E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290, 379; d) A. K. Bar, C. Pichon, J.-P. Sutter, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 346; e) J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2470.
- [20] Zum verwandten alkylsubstituierten Komplex [Cp^{Bu3}FeI-(IrPr₂Me₂)] M. Reiners, D. Baabe, K. Harms, M. Maekawa, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Inorg. Chem. Front.* **2016**, 3, 250.
- [21] M. I. Lipschutz, T. Chantarojsiri, Y. Dong, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6366.
- [22] W. M. Reiff, A. M. LaPointe, E. H. Witten, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10206.
- [23] W. A. Merrill, T. A. Stich, M. Brynda, G. J. Yeagle, J. C. Fetting, R. D. Hont, W. M. Reiff, C. E. Schulz, R. D. Britt, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12693.
- [24] W. M. Reiff, C. E. Schulz, M.-H. Whangbo, J. I. Seo, Y. S. Lee, G. R. Potratz, C. W. Spicer, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 404.
- [25] D. Weismann, Y. Sun, Y. Lan, G. Wolmershäuser, A. K. Powell, H. Sitzmann, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4700.
- [26] P.-H. Lin, N. C. Smythe, S. I. Gorelsky, S. Maguire, N. J. Henson, I. Korobkov, B. L. Scott, J. C. Gordon, R. T. Baker, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15806.
- [27] M. Atanasov, J. M. Zadrozny, J. R. Long, F. Neese, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 139.
- [28] S. Mossin, B. L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F. W. Heinemann, J. Sutter, R. K. Szilagy, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13651.
- [29] J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Recken, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 125.
- [30] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 577.
- [31] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, J. R. Long, M. Atanasov, F. Neese, F. Grandjean, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13123.
- [32] A. Eichhöfer, Y. Lan, V. Mereacre, T. Bodenstern, F. Weigend, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1962.
- [33] C.-Y. Lin, J. C. Fetting, F. Grandjean, G. J. Long, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 9400.
- [34] P. P. Samuel, K. C. Mondal, N. Amin Sk, H. W. Roesky, E. Carl, R. Neufeld, D. Stalke, S. Demeshko, F. Meyer, L. Ungur, L. F.

- Chibotaru, J. Christian, V. Ramachandran, J. van Tol, N. S. Dalal, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11964.
- [35] G. Ung, J. Rittle, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8427; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8567.
- [36] A. K. Bar, C. Pichon, N. Gogoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, J.-P. Sutter, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3616.
- [37] C. G. Werncke, P. C. Bunting, C. Duhayon, J. R. Long, S. Bontemp, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 245; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 247.
- [38] Das Mößbauer-Spektrum bei 80 K (Abbildung S15) kann als asymmetrisches Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.72 \text{ mm s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.23 \text{ mm s}^{-1}$ angepasst werden.^[41] Die erhaltene Isomerieverschiebung ist etwas höher als die typischen Werte für zweifach koordinierte Fe^I-Komplexe (ca. 0.4 bis 0.5 mm s⁻¹).^[21–24,30,34] Allerdings wurde auch über einen Wert von $\delta = 0.81 \text{ mm s}^{-1}$ berichtet,^[35] was auf eine hohe Empfindlichkeit der Mößbauer-Parameter bezüglich elektronischer und struktureller Effekte der koordinierten Liganden hindeutet.
- [39] M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam, F. Neese in *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes II* (Hrsg.: D. M. P. Mingos, P. Day, J. P. Dahl), Springer, Berlin, Heidelberg, **2012**, S. 149.
- [40] R. E. Cowley, E. Bill, F. Neese, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4828.
- [41] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Heidelberg, **2011**.
- [42] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1986**.
- [43] a) J. R. Vance, A. P. M. Robertson, K. Lee, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4099; b) J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048.
- [44] R. T. Baker, J. C. Gordon, C. W. Hamilton, N. J. Henson, P.-H. Lin, S. Maguire, M. Murugesu, B. L. Scott, N. C. Smythe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5598.
- [45] J. F. Sonnenberg, R. H. Morris, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1092.
- [46] P. Bhattacharya, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11153.
- [47] A. Glüer, M. Förster, V. R. Celinski, J. Schmedt auf der Günne, M. C. Holthausen, S. Schneider, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7214.
- [48] a) C. Lichtenberg, M. Adelhardt, T. L. Gianetti, K. Meyer, B. de Bruin, H. Grützmacher, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6230; b) C. Lichtenberg, L. Viciu, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, B. de Bruin, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5766; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5858.

Manuskript erhalten: 7. März 2017

Endgültige Fassung online: 30. Mai 2017