

Darstellung und magnetisches Verhalten von $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ -Komplexen*

K. MADEJA

Institut für Anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, DDR

Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ erhält man durch Abspalten von 1,10-Phenanthrolin aus entsprechenden $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{X}_2$ -Salzen beim Behandeln mit geeigneten organischen Lösungsmitteln oder durch direkte Reaktion von Eisen(II)-salzen mit 1,10-Phenanthrolin in Pyridin. Innerhalb der Reihe der $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ -Komplexe treten neben high-spin- und low-spin-Komplexen auch solche mit einem reduzierten Paramagnetismus von 4,8—3,0 BM auf und beim $[\text{Fe}(4,7\text{-dmphen}_2)\text{mal}]$ und $[\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_2]$ außerdem Isomere mit unterschiedlichem magnetischem Moment.

Eisen(II)-Ionen reagieren in wäßriger Lösung praktisch ausschließlich unter Bildung des intensiv roten, diamagnetischen $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kations, Komplexe mit 2 Mol 1,10-Phenanthrolin pro Grammatom Eisen kommen in Lösung dagegen in spektroskopisch nachweisbarer Menge nicht vor [1]. Als Grund dafür wird nicht nur die große Bruttobildungskonstante β_3 des $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kations angesehen, sondern auch der anomale Gang der individuellen Stabilitätskonstanten ($k_1 > k_2 \ll k_3$) [2]. Aus dem anomalen Gang der individuellen Stabilitätskonstanten hat man geschlossen [3], daß das $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Ion paramagnetisch ist und die Spinpaarung, die ja mit einer Stabilitätszunahme verbunden ist, erst bei der Anlagerung des dritten Phenanthrolinmoleküls erfolgt.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse in geeigneten organischen Lösungsmitteln. Trägt man $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ in absolutes Pyridin ein, dann wird schon bei Zimmertemperatur langsam Phenanthrolin aus dem Tris-komplex abgespalten, und durch Erhitzen läßt sich dann der Tris-komplex vollständig in das blauviolette, paramagnetische [4] $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ überführen. Läßt man andererseits wasserfreie Eisen(II)-salze wie Eisen(II)-bromid, -chlorid, -cyanat, -rhodanid, -formiat oder einfacher ihre Pyridinkomplexe [5] in heißem Pyridin, Dimethylformamid oder Picolin mit Phenanthrolin reagieren, dann erhält man wiederum in allen diesen Fällen nur die entsprechenden $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ -Komplexe. Die Verbindungen fallen dabei in schön kristalliner Form an und sind meist analysenrein.

Andere organische Lösungsmittel wie z. B. Aceton oder Acetonitril sind weniger gut befähigt, Phenanthrolin aus den Tris-komplexen abzuspalten.

* Vorgetragen auf dem Symposium über die Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen in Bratislava, ČSSR, am 2.—4. September 1964.

Hier zeigt sich aber, daß die einzelnen [Fe(phen)₃]-Salze je nach der Art des Anions verschieden reagieren. [Fe(phen)₃](NO₂)₂ wird beim Schütteln mit Aceton schon in der Kälte vollständig in das entsprechende [Fe(phen)₂(NO₂)₂] überführt. Beim Azid und Rhodanid erfolgt die Phenanthrolinabspaltung bei Zimmertemperatur nur noch langsam und unvollständig, und das [Fe(phen)₃]Cl₂ muß man mehrere Stunden mit siedendem Aceton behandeln, um das blauviolette, paramagnetische [Fe(phen)₂Cl₂] zu erhalten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die bevorzugte Bildung des [Fe(phen)₃]²⁺-Kations, wie man sie in wäßriger Lösung findet, in organischen Lösungsmitteln zugunsten von [Fe(phen)₂X₂]-Komplexen zurückgedrängt wird. Ausschlaggebend sind hierfür die Art des Lösungsmittels, die Art des Anions und schließlich die Temperatur.

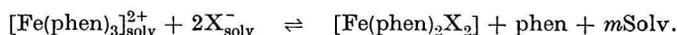
In der Tabelle 1 sind die von uns dargestellten [Fe(phen)₂X₂]-Komplexe und ihre bei 20 °C gemessenen magnetischen Momente zusammengestellt.

Tabelle 1
Magnetisches Verhalten von Komplexen des Typs [Fe(phen)₂X₂]

Verbindung	Farbe	Mol. 10 ⁻⁶	diamagnet. Korr. 10 ⁻⁶	μ _{eff.} [BM]
[Fe(phen) ₂ Br ₂]	violett	11735 ± 22	—333	5,34
[Fe(phen) ₂ Cl ₂]	blauviolett	11400 ± 195	—316	5,26
[Fe(phen) ₂ (HCOO) ₂]	blauviolett	11782 ± 86	—303	5,34
[Fe(phen) ₂ (OCN) ₂]	blauviolett	11758 ± 115	—311	5,34
[Fe(phen) ₂ (SCN) ₂]	violett	11756 ± 53	—329	5,34
[Fe(phen) ₂ (N ₃) ₂]	blau	10967 ± 85	—309	5,16
[Fe(phen) ₂ F ₂] 4H ₂ O	rot	9426 ± 16	—339	4,80
[Fe(phen) ₂ mal] 7H ₂ O	rot	5761 ± 13	—400	3,82
[Fe(phen) ₂ ox] 5H ₂ O	rot	5813 ± 101	—362	3,82
[Fe(phen) ₂ (NO ₂) ₂]	rotbraun	117	—289	0,98
[Fe(phen) ₂ (CN) ₂]	rotbraun	—810	295	0

Wie hieraus zu ersehen ist, treten innerhalb dieser Reihe zunächst Verbindungen auf, die den Paramagnetismus für vier ungepaarte Elektronen besitzen, daneben diamagnetische Komplexe und außerdem solche mit einem reduzierten magnetischen Moment von 4,8 bzw. 3,8 BM. In diesen Komplexen werden offenbar Singlett- und Quintettzustände nebeneinander besetzt.

Die bevorzugte Bildung von paramagnetischen [Fe(phen)₂X₂]-Komplexen in Pyridin erscheint zunächst überraschend, denn die unterschiedliche Ligandenfeldstabilisierungsenergie bei einem high-spin- bzw. low-spin d⁶-Komplex sowie andere Faktoren begünstigen an sich den Tris-komplex. Man muß aber berücksichtigen, daß bei der Reaktion, wie sie die folgende Gleichung darstellt:



Nichtelektrolyte entstehen, die durch die Entropieänderung begünstigt werden. Weiterhin setzt die Bildung von $[\text{Fe}(\text{phen})_3]$ -Salzen voraus, daß die Ionen vom Lösungsmittel ausreichend solvatisiert werden können. Das ist aber, wie aus Arbeiten von Prue und Sherrington [6] hervorgeht, in Dimethylformamid, Dimethylacetamid und wahrscheinlich auch in Pyridin zumindest für die Anionen nicht möglich. In Wasser oder Methanol, die sowohl Kationen als auch Anionen zu solvatisieren vermögen, zerfallen die meisten Bis-komplexe dagegen sofort und gehen in das rote, diamagnetische $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kation über.

Wie eingangs erwähnt, ist aus dem anomalen Gang der individuellen Stabilitätskonstanten abgeleitet worden, daß das $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Kation paramagnetisch ist. Dementsprechend sollten auch alle $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ -Komplexe paramagnetisch sein, wenn X ein Ligand mit einer kleineren Ligandenfeldstärke als Wasser ist. Steht X dagegen in der spektrochemischen Reihe zwischen H_2O und phen, dann sollte bei diesen Komplexen der Übergang zu diamagnetischen Verbindungen erfolgen.

Ordnet man jedoch, wie das Tabelle 2 zeigt, die magnetischen Momente der $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ -Komplexe nach der Stellung der Liganden X in der spektrochemischen Reihe [7], dann sieht man, daß der Gang der magnetischen Momente unregelmäßig verläuft. Diese Unregelmäßigkeiten scheinen mit der räumlichen Stellung der Liganden X im Komplex in Zusammenhang zu stehen, denn für den Oxalato- bzw. Malonato-komplex kommt offensichtlich nur die *cis*-Struktur in Frage, und beim $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{F}_2]$ ist die *cis*-Anordnung der beiden Anionen wahrscheinlicher als beim entsprechenden Chloro- oder Bromo-komplex.

Tabelle 2

X	= Br ⁻	< Cl ⁻	F ⁻	~ HCOO ⁻	< ox ²⁻	< H ₂ O	~
$\mu_{\text{eff.}}$	= 5,34	5,26	4,80	5,34	3,82		
X	= mal ²⁻	< NCS ⁻	< N ₃ ⁻	< phen	< NO ₂ ⁻	≪ CN ⁻	
$\mu_{\text{eff.}}$	= 3,82	5,34	5,16	0,65	0,98	0	

Die Anordnung der Liganden X in *cis*- oder *trans*-Stellung verändert aber einmal die π -Bindungsmöglichkeiten der beiden 1,10-Phenanthrolinmoleküle. In Abbildung 1 ist einmal für die *cis*-, zum anderen für die *trans*-Form die Lage der p_z -Orbitale der beiden Phenanthrolinmoleküle dargestellt.

Wie hieraus zu ersehen ist, kann beim *trans*-Isomeren eine π -Wechselwirkung nur noch mit dem d_{xz} - und d_{yz} -, nicht aber mit dem d_{xy} -Orbital eintreten,

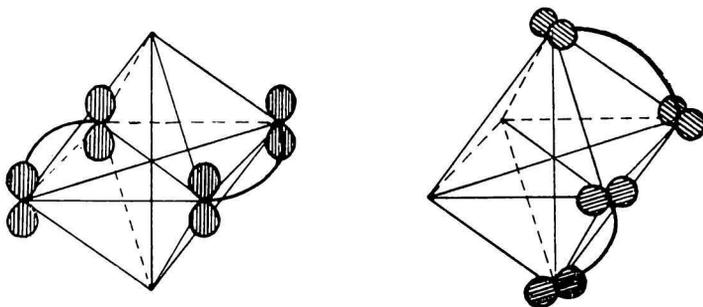


Abb. 1.

während beim *cis*-Isomeren π -Wechselwirkung mit allen drei *d*-Orbitalen möglich ist. Eine größere π -Bindungsmöglichkeit sollte aber nicht nur zu einer Vergrößerung des *Dq*-Wertes, sondern wegen der größeren Delokalisierung der *d*-Elektronen auch zu einer Erniedrigung der Spinpaarungsenergie führen können.

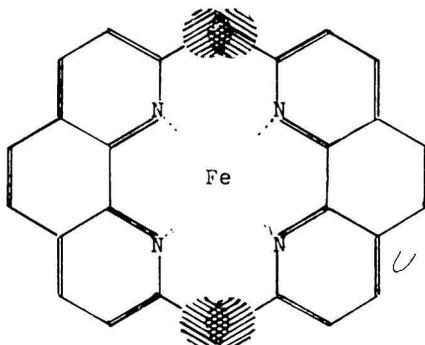


Abb. 2.

Daneben ist, wie Abbildung 2 zeigt, noch mit einem sterischen Faktor zu rechnen. Wenn die beiden Phenanthrolinmoleküle in einer Ebene liegen und die beiden Liganden X sich in *trans*-Stellung befinden, dann müssen sich die beiden *o*-ständigen Wasserstoffatome der Liganden räumlich behindern, wenn der Metall-Stickstoff-Abstand einen bestimmten kritischen Wert unterschreitet. Eine solche Verkürzung des Abstandes scheint hier aber wesentlich für die Bildung eines low-spin-Komplexes zu sein. Diese sterische Hinderung tritt dagegen, wie Betrachtungen an Kalottenmodellen zeigen, bei den *cis*-Isomeren nicht auf.

Wenn diese Annahme richtig ist, dann müßten [Fe(phen)₂X₂]-Komplexe mit einem *Dq*-Wert, der in der Nähe des Termüberschneidungspunktes liegt,

in zwei Isomeren mit unterschiedlichem magnetischem Moment vorkommen können. Dabei sollte das *cis*-Isomere das niedrigere, das *trans*-Isomere das höhere magnetische Moment besitzen. Wir haben solche Isomere in der Reihe der $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ -Komplexe lange, aber vergeblich gesucht. Erfolg hatten wir erst, als wir das unsubstituierte Phenanthrolin durch 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin bzw. 2,2'-Dipyridyl ersetzten. Die hier interessierenden Verbindungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

$[\text{Fe}(4,7\text{-dmphen})_2\text{mal}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ blau: $\mu_{\text{eff.}} = 5,35$ BM rot: $\mu_{\text{eff.}} = 3,87$ BM	$[\text{Fe}(4,7\text{-dmphen})_2(\text{NCS})_2]$ blau: $\mu_{\text{eff.}} = 5,33$ BM
$[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{mal}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rot: $\mu_{\text{eff.}} = 3,82$ BM	$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ blau: $\mu_{\text{eff.}} = 5,34$ BM
$[\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{mal}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rot: $\mu_{\text{eff.}} = 3,77$ BM	$[\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_2]$ blau: $\mu_{\text{eff.}} = 5,28$ BM rot: $\mu_{\text{eff.}} = 3,03$ BM

Bei den Malonato-komplexen konnte mit allen drei Liganden jeweils eine rote Verbindung isoliert werden. Sie lösen sich leicht in Methanol, haben Nichtelektrolytcharakter und besitzen alle etwa das gleiche reduzierte magnetische Moment von 3,8 BM. Beim 4,7-Dimethylphenanthrolin existiert daneben noch eine blaue Verbindung gleicher Zusammensetzung mit $\mu_{\text{eff.}} = 5,35$ BM. Sie ist in Methanol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich und hat vermutlich polymere Struktur mit Malonat als Brückenligand. Bei den Rhodanoverbindungen existiert dagegen neben den blauen high-spin-Komplexen noch ein rotes $[\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_2]$ mit einem reduzierten magnetischen Moment von 3,03 BM. Dieser Wert liegt entsprechend der Stellung des NCS-Restes in der spektrochemischen Reihe niedriger als der des $[\text{Fe}(\text{dipy})_2\text{mal}]$ und bildet damit eine weitere Stütze der vorhin geäußerten Ansichten.

Weiterhin sind die Ultrarotspektren des roten wie des blauen $[\text{Fe}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_2]$ nahezu identisch, und die bei 2070, 2090, 820 und 485 cm^{-1} auftretenden Banden deuten darauf hin, daß es sich in beiden Fällen um Komplexe handelt, bei denen der NCS-Rest über Stickstoff an das Eisenatom fixiert ist.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. S. Herzog für sein förderndes Interesse und die Bereitstellung von Institutsmitteln, ferner den Herren Chem.-Ing. W. Wilke, Dipl. Chem. S. Schmidt und cand.-chem. W. H. Böhmer für die präparative Mitarbeit und Herrn Dipl. Chem. E. Wulf für die Ausführung der magnetischen Messungen.

LITERATUR

1. Gould R. K., Vosburgh W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1630 (1942).
2. Kolthoff I. M., Leussing D. L., Lee T. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2173 (1950); Irving H., Mellor D. H., *J. Chem. Soc. (London)*, **1962**, 5222.
3. Irving H., *International Conference on Coordination Chemistry*, 16. The Chemical Society, London 1959.
4. Basolo F., Dwyer F. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1454 (1954).
5. Spacu G., *Ann. Univers. Jassy*, **8**, 24, 162 (1914); Weinland R., Effinger K., Beck V., *Arch. Pharm. Ber. dtsh. pharm. Ges.*, **265**, 374 (1927).
6. Prue J. E., Sherrington P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1795 (1961).
7. Jørgensen C. K., *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, 109. Pergamon Press, Oxford 1962.