

Bindungslängenisomerie – doch keine Phantasieerscheinung

Philipp Gütlich*, Harold A. Goodwin und David N. Hendrickson

Das Konzept der Bindungslängenisomerie wurde 1972 von Stohrer und Hoffmann eingeführt^[1] und in den letzten 20 Jahren auch auf einige Übergangsmetallkomplexe angewendet^[2–11]. Unter Bindungslängenisomeren versteht man im einfachsten Fall, wenn sich zwei strukturgleiche Moleküle nur in der Länge einer oder mehrerer Bindungen unterscheiden. Das Interesse an dieser Isomerieart nahm in jüngster Zeit wieder zu^[12], wobei momentan deren Existenz in Frage gestellt, ja sogar widerlegt wird^[13].

Wir möchten nun das Augenmerk auf die lange bekannte und gut charakterisierte Erscheinung des Spin-Crossover lenken, die zu echten Bindungslängenisomeren führt. Beim thermischen Spin-Crossover ist in bestimmten Übergangsmetallkomplexen die Energiedifferenz zwischen den High-spin(HS)- und Low-spin(LS)-Zuständen in der Größenordnung der thermischen Energie kT , so daß die beiden Spinzustände im thermischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Die am besten untersuchten Spin-Crossover-Komplexe sind Fe^{II}-Komplexe, in denen das Fe-Zentrum von sechs Stickstoffatomen umgeben ist^[14].

Mit einem eindimensionalen Energiediagramm können die Kriterien für einen thermischen Spin-Crossover, der zu nebeneinander vorliegenden Bindungslängenisomeren führt, am besten beschrieben werden (Abb. 1). Bildet eine Verbindung zwei Bindungslängenisomere, dann müssen – wie bereits erwähnt^[1] – zwei energetisch ähnliche, durch eine Energiebarriere ΔE getrennte elektronische Zustände vorliegen. Abbildung 1 zeigt die potentielle Energie eines Fe-Komplexes als Funktion einer beliebigen Kern-Koordinate, die z.B. die totalsymmetrische Fe-Ligandatom-Streckschwingung sein kann. Die beiden Minima entsprechen den LS(1A_1)- bzw. HS($^5T_{2g}$)-Zuständen eines oktaedrischen Fe^{II}-Komplexes, die aus der Elektronenkonfiguration t_{2g}^6 bzw. $t_{2g}^4 e_g^2$ resultieren. Beide Zustände liegen im thermischen Gleichgewicht nebeneinander vor, wenn $\Delta E_{HL}^0 \approx kT$. Diese beiden isomeren Formen sind schon lange als Spinzustandsisomere (d.h. Isomere, die sich nur im Gesamtspin unterscheiden) bekannt, und können aus dem folgenden Grund zweifellos auch als Bindungslängenisomere betrachtet werden: Beim Übergang

vom LS- in den HS-Zustand werden zwei Elektronen aus den bindenden t_{2g} -Orbitalen in die antibindenden e_g -Orbitale befördert, wodurch die Bindung zwischen dem Fe- und dem koordinierenden Ligandatom Δr_{HL} im HS-Zustand um ca. 10 % länger als im LS-Zustand wird^[15]. Dadurch rücken die Potentialminima weiter auseinander (Δr_{HL}), und die Energiebarriere zwischen LS- und HS-Zustand wird größer; auf diese Weise werden die beiden elektronischen Zustände stabilisiert. So haben bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen am Spin-Crossover-Komplex $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}]$ (2-pic = 2-Picolylamin) gezeigt^[16], daß die Fe-N(Amin)-Bindung von 2.199 im HS- (227 K) auf 2.032 Å im LS-Zustand (115 K) sowie die Fe-N(Pyridin)-Bindung von 2.197 auf 2.000 Å verkürzt wird.

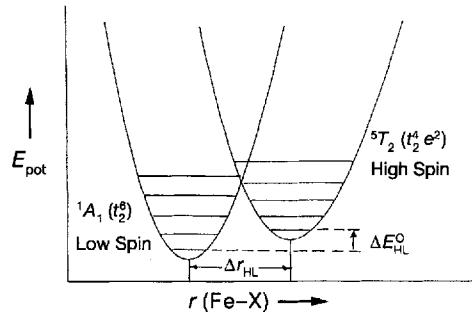


Abb. 1. Eindimensionales Energiediagramm für einen oktaedrischen Fe^{II}-Spin-Crossover-Komplex. Aufgetragen ist die potentielle Energie E_{pot} als Funktion des Kernabstands zwischen dem Fe- und dem koordinierenden Ligandatom X. Die Low-spin-(1A_1) und High-spin-Elektronenzustände ($^5T_{2g}$) unterscheiden sich energetisch um den Betrag ΔE_{HL}^0 .

Die Abstände zwischen Metall- und koordinierendem Ligandatom sind im HS-Bindungslängenisomer immer größer als im LS-Isomer^[15]. Der größte Wert für Δr_{HL} von 0.28 Å wurde für den durchschnittlichen Fe-P-Abstand in $[\text{Fe}(\text{dppe})_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$) bestimmt und der kleinste Wert von 0.04–0.05 Å für die Co-N-Bindungen in $[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[18] (terpy = 2,2',2"-Terpyridin). Diese Ergebnisse und Überlegungen führen unweigerlich zu der Schlüffolgerung, daß für jeden Komplex mit thermischem Spin-Crossover zwei Bindungslängenisomere existieren. Diese liegen nebeneinander vor, wenn $\Delta E \approx kT$. Die Größe der Energiebarriere ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich die beiden Bindungslängenisomere ineinander umwandeln.

* Prof. Dr. P. Gütlich

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Staudinger Weg 9, D-55099 Mainz
Telefax: Int. + 6131/39-2990

Prof. Dr. H. A. Goodwin

School of Chemistry, University of New South Wales
N.Kensington, N.S.W. 203 (Australien)

Prof. Dr. D. N. Hendrickson

Department of Chemistry 0358, University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)

Der Unterschied zwischen den Freien Enthalpien des HS- und des LS-Zustands, $\Delta G_{\text{HL}} = \Delta H_{\text{HL}} - T\Delta S_{\text{HL}}$, ist bestimend für die thermodynamische Koexistenz der beiden Isomere, wobei $\Delta H_{\text{HL}} = H_{\text{HS}} - H_{\text{LS}}$ und $\Delta S_{\text{HS}} = S_{\text{HS}} - S_{\text{LS}}$ die Enthalpie- bzw. Entropiedifferenzen sind. Da ΔH_{HL} (Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen) mit 5 bis 10 kJ mol^{-1} eher klein ist, ist der Entropieunterschied, der größtenteils zwischen 50 und 80 kJ mol^{-1} beträgt, die eigentliche Triebkraft des thermischen Spin-Crossovers^[19]. Der ΔS_{HL} -Wert wird sowohl durch die unterschiedliche Zahl von ungepaarten Elektronen, d. h. die Spinzustände, als auch durch die verschiedenen Schwingungsfreiheitsgrade der beiden isomeren Formen bestimmt.

Das Vorliegen von Bindungslängenisomeren kann leicht anhand ihrer unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften, ihrer optischen, Schwingungs- und Mößbauer-Spektren sowie ihrer Strukturen im Kristall nachgewiesen werden^[14]. Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie ist eine besonders empfindliche Sonde für den Nachweis von Bindungslängenisomeren bei Fe^{II} -Spin-Crossover-Komplexen. Abbildung 2 zeigt die Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ (mtz = 1-Methyltetrazol) bei 120, 75 und 20 K^[20]. Das Spektrum bei 120 K weist zwei für Fe^{II} -Ionen im HS-Zustand charakteristische, durch Quadrupolkopplung aufgespaltene Dubletts auf. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den zwei kristallographisch nichtäquivalenten Kationen (A und B in Abb. 2), die in einer Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur ermittelt wurden^[21]. Bei Temperaturen unter 120 K verschwindet das HS(A)-Dublett langsam zugunsten eines neuen Dubletts (LS(A)) mit einer für einen LS- Fe^{II} -Komplex typischen kleineren Aufspaltung. Bei 20 K zeigt das Spektrum eindeutig, daß die Kationen A vollständig in den LS-Zustand übergegangen sind, während die Kationen B im gesamten Temperaturbereich im HS-Zustand sind. Bei dieser Temperatur liegen folglich die zwei Bindungslängenisomere A und B nebeneinander vor.

Bei 75 K sind im Kristall die LS(A)- und HS(A)-Komplexe in gleichen Mengen vorhanden^[20], und die Differenz zwischen den Freien Enthalpien beträgt $\Delta G = 0$. Das bei dieser Temperatur aufgenommene Mößbauer-Spektrum (Abb. 2 b) zeigt die Koexistenz von drei Bindungslängenisomeren, nämlich LS(A), HS(A) und HS(B), wobei sich die Bindungslängen von HS(A) und HS(B) kaum unterscheiden^[21].

1984 wurde eine bemerkenswerte Beobachtung gemacht: Der Spin-Crossover-Komplex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol) kann bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlung mit grünem Licht vom LS- in den HS-Zustand überführt werden^[22]. Die kristallinen Proben bleiben dann nahezu unendlich lange im HS-Zustand. Dieses Phänomen, dessen Mechanismus aufgeklärt werden konnte^[23], wird als LIESST-Effekt bezeichnet (*Light-Induced Excited Spin State Trapping*). Dieser Effekt wurde auch in vielen anderen Fe^{II} -Spin-Crossover-Verbindungen beobachtet. Der metastabile HS-Zustand kann darüber hinaus durch rotes Licht wieder in den stabilen LS-Zustand rückgeführt werden (umgekehrter LIESST-Effekt)^[24]. Der LIESST-Effekt von $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ ist in Abbildung 2d gezeigt; bei 20 K wird der stabile LS(A)-Zustand durch grünes Licht ($300 \leq \lambda \leq 600 \text{ nm}$) in den metastabilen HS(A)-Zustand überführt. Die Rückführung durch Bestrahlung mit rotem Licht konnte für diesen Komplex ebenfalls beobachtet werden^[20]. Da die Lebensdauer des metastabilen HS(A)-Zustands mehr als einige Tage beträgt, können

die Zustände HS(A) und dessen Vorstufe LS(A) als Bindungslängenisomere bezeichnet werden, die durch Licht ineinander umgewandelt werden können. Interessanterweise bestätigt Spektrum d die Koexistenz von HS(A) und HS(B) bei 20 K, die auch bei höheren Temperaturen, z.B. bei 120 K (Spektrum a), für zwei stabile HS-Zustände festgestellt wird.

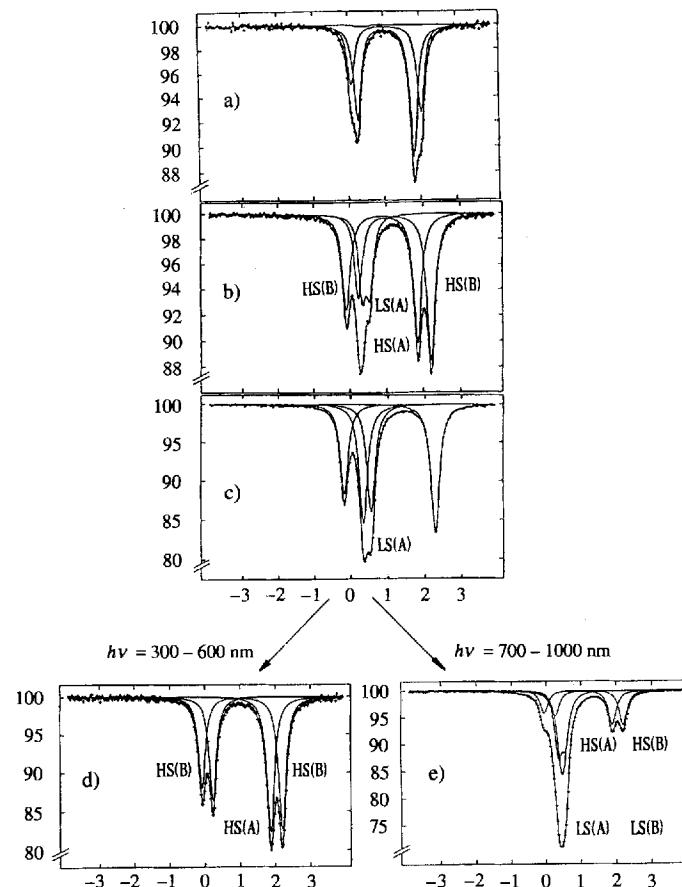


Abb. 2. Das ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ a) bei 120 K, b) bei 75 K, c) bei 20 K, d) bei 20 K nach Bestrahlung mit grünem Licht und e) nach Bestrahlung mit Licht aus dem nahen Infrarot-Bereich. Auf den x-Achsen der Spektren ist die relative Geschwindigkeit v [mm s^{-1}] zwischen der Mößbauer-Strahlungsquelle und dem Absorber, auf den y-Achsen jeweils die relative Transmission [%] aufgetragen.

Bestrahlt man schließlich eine Probe des mtz-Komplexes bei 20 K mit rotem Licht ($700 \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$), nimmt die Intensität des HS(B)-Signals zugunsten eines neuen Signals eines metastabilen LS(B)-Zustands ab (Spektrum e). Da die lichtinduzierte Umwandlung in diesem Experiment (wegen Breitband-Bestrahlung) nicht vollständig war, zeigt das Mößbauer-Spektrum, daß vier Isomere gleichzeitig vorliegen: zwei Paare von Bindungslängenisomeren, und zwar ein Paar von Kation A sowie ein Paar von Kation B.

Wir möchten mit der Bemerkung schließen, daß wir das Konzept der Bindungslängenisomerie weder entwickelt^[11] noch total gesagt^[13] haben. Wir können jedoch eindeutig zeigen, daß die Bindungslängenisomerie für Spin-Crossover-Komplexe kein Phantasieprodukt, sondern Realität ist.

[1] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661.

[2] A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2652.

- [3] L. Manojlovic-Muir, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2796.
- [4] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 686.
- [5] B. L. Haymore, W. A. Goddard III, J. N. Allison, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem. 23rd* **1984**, 535.
- [6] J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3899.
- [7] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 777; K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, W. Holzbach, W. J. Swiridoff, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 499, 44.
- [8] Y. Jean, A. Lledos, J. K. Burdett, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4506.
- [9] S. Lincoln, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1594.
- [10] A. Bashall, V. C. Gibson, T. P. Kee, M. McPartlin, O. B. Robinson, A. Shaw, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 980.
- [11] W. M. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 152–154.
- [12] J. M. Mayer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 286.
- [13] G. Parkin, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 455.
- [14] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 293; P. Gütlich, *Struct. Bonding* **1981**, 44, 83; P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- [15] E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.
- [16] B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6214; M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 275; *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 566.
- [17] F. Cecconi, M. Di Vaira, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3423.
- [18] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 1527.
- [19] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219.
- [20] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3270.
- [21] L. Wiehl, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, 49, 289.
- [22] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1; S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [23] A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275.
- [24] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543.