

trolle erfolgt IR-spektroskopisch anhand der Verschiebungen der CO-Streckschwingungen (2015, 1927 vor der Bestrahlung; 1916, 1843 cm⁻¹ nach der Bestrahlung). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird KOtBu (65 mg, 0.58 mmol) zugegeben, und nach 1 h Röhren wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rote Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und in wenig THF aufgenommen. Kristalle von K⁺3·0.9THF können durch langsame Diffusion von Petrolether in eine THF-Lösung des Komplexes erhalten werden. (Ausbeute: 0.18 g, 0.37 mmol, 64%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1911 vs, 1885 m, 1844 vs, 1804 m cm⁻¹; IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 1919 vs, 1896 m, 1848 vs, 1816 m cm⁻¹; UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 400 nm (460 m⁻¹ cm⁻¹); MS (FAB) *m/z* (%): 482 (10) [M⁺], 443 (20) [M⁺ - K], 387 (45) [M⁺ - K - 2CO]; C,H,N-Analyse ber. (%) für C₁₉H₁₃KMn₂N₂O₄ (482.29): C 49.82, H 3.81, N 5.05; gef.: C 49.24, H 3.81, N 5.04.

Eingegangen am 12. Februar 2002 [Z18699]

- [1] a) J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 185–205; b) P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175–185.
- [2] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [3] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 811–817.
- [4] a) F. Meyer, P. Rutsch, *Chem. Commun.* **1998**, 1037–1038; b) F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, K. Heinze, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1617–1630; c) J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 247–258.
- [5] J. C. Röder, F. Meyer, M. Konrad, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4479–4487.
- [6] a) M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600–3607; b) M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 66–73; c) J. C. Röder, F. Meyer, R. F. Winter, E. Kaifer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 113–120.
- [7] J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Die beiden CpMn(CO)₂-Einheiten in 3⁻ (und ebenso in 3⁺) sind vibronisch gekoppelt, weswegen ein zweites (intensitätsschwächeres) Paar von IR-Banden auftritt. Siehe auch: C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5310–5311.
- [9] Kristallstruktur von (K⁺3⁻)₄·3.6THF (C₇₆H₅₂K₄Mn₈N₈O₁₆)₄·3.6THF, *M* = 2188.8): monoklin, *P*2₁/*c*, *a* = 23.071(5), *b* = 25.404(5), *c* = 15.501(3) Å, β = 91.14(3) $^\circ$, *V* = 9083(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.601 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{Kα})$ = 1.33 mm⁻¹, $2\theta_{\text{max}}$ = 54.9 $^\circ$, 20751 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.093), 12009 beobachtet [*I* > 2*σ(I)*], 1192 verfeinerte Parameter. *R*-Werte der Verfeinerung: *R*1 = 0.076 für *I* > 2*σ(I)*, *wR*2 = 0.127 für alle Daten, *GOF* = 1.020 (Verfeinerung gegen *F*²), Restelektronendichte +0.73/−0.48 e Å⁻³; Datensammlung auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator bei 200 K (Mo_{Kα}-Strahlung, λ = 0.71073 Å); Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97, SHELXL-97). Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingegeben (Reiter-Modell). CCDC-162374 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB1 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] Der durchschnittliche K-C-Abstand beträgt 3.06 Å in CpK und 3.37 Å bei K-Aryl-Wechselwirkungen: a) R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858; b) D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent-Hollis, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5903–5911.
- [11] Ru: J. R. Perera, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. W. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4536–4537; K: Z. Hu, S. M. Gorun, *Inorg. Chem.* **2000**, *40*, 667–671; Tl: G. B. Deacon, E. E. Delbridge, C. M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 745–751; Eu: G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127–138; Ba: A. Steiner, G. T. Lawson, B. Walforth, D. Leusser, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 219–221.
- [12] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *37*, 286.
- [13] In K₃[Mn₃(CO)₁₂]₂] wurden die Abstände *d*(K1 ··· C/O) = 3.195/3.023 Å beobachtet: W. Schatz, H.-P. Neumann, B. Nuber, B. Kanellakopulos, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 453–463.

- [14] Werte gegen gesättigte Kalomelelektrode (SCE); $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} \approx 1$; $i_{\text{pc}}/\nu^{1/2} \approx$ konstant.
- [15] R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, M. C. Cimino, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4571–4580; alle Symbole haben die übliche Bedeutung. Es wird angenommen, dass *k*_{th} der EPR-Lebensdauer bei der Koaleszenztemperatur entspricht (5.5×10^8 s⁻¹), *E*_{th} im gesamten Temperaturbereich konstant ist und der Elektronentransfer adiabatisch erfolgt. Siehe auch: a) R. C. Long, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1513–1521; b) S. K. Dutta, S. B. Kumar, S. Bhattacharyya, E. R. T. Tieckink, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4954–4960.
- [16] a) K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 1–43; b) D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 708–709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 691; c) A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 986–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 975.
- [17] a) R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4865–4870; b) W. Kaim, R. Gross, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, *7*, 269–285; c) C. A. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477–5485.

Bemerkenswert starke Geometrie-Abhängigkeit ⁵⁷Fe-chemischer-Verschiebungen**

Michael Bühl,* Frank T. Mauschick, Frank Terstegen und Bernd Wrackmeyer

Mit zunehmender Verbesserung der NMR-Spektrometer und -Meßtechnik verliert die Übergangsmetall-NMR-Spektroskopie viel ihres einstmals exotischen Charakters. NMR-Spektren von Kernen mit niedriger NMR-Empfindlichkeit und großem Quadrupolmoment, die in anorganischen Komplexen häufig zu unlösbaren Problemen führten, können heutzutage mit vertretbarem Aufwand gemessen werden.^[1] Ein aktuelles Beispiel ist [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ **1** in Wasser, dessen ⁵⁷Fe-NMR-chemische Verschiebung zu δ = 2004 ppm bestimmt wurde.^[1b] Das Bemerkenswerte an diesem Ergebnis ist, dass der Eisenkern gegenüber dem in [Fe(CN)₆]⁴⁻ **2** (δ = 2455 ppm) abgeschirmt ist. Beide Anionen sind bestens bekannte Lehrbeispiele der Koordinationschemie.^[2] Da der große Unterschied in den $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werten nicht einfach zu interpretieren ist, haben wir quantenchemische Berechnungen dieser Größe durchgeführt. Theoretische ⁵⁷Fe-chemische Verschiebungen sind in akzeptabler Genauigkeit mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zugänglich.^[3] Solche Rechnungen werden normalerweise für isolierte, statische Mole-

[*] Dr. M. Bühl, Dipl.-Chem. F. T. Mauschick, Dr. F. Terstegen
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2996
E-mail: buehl@mpi-muelheim.mpg.de

Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. M.B. dankt Prof. W. Thiel für die fortgesetzte Unterstützung. Die Rechnungen wurden auf Compaq-XP1000- und -ES40-Workstations am MPI Mülheim durchgeführt.

küle in der Gleichgewichtsgeometrie bei 0 K durchgeführt. Für **1** und **2** erhält man dabei die Werte $\delta = 2254$ bzw. 4120 ppm, die die experimentellen Werte in wässriger Lösung nur schlecht wiedergeben. Insbesondere für das Tetraanion **2** weicht der DFT-Wert um mehr als 1600 ppm vom Experiment ab. Offensichtlich müssen Wechselwirkungen zwischen Komplex und Lösungsmittel mit berücksichtigt werden.

Wir haben kürzlich eine Methode zur Modellierung von thermischen und Lösungsmitteleinflüssen auf Übergangsmetall-chemische Verschiebungen vorgestellt.^[4] Bei dieser Prozedur auf DFT-Basis wird für den Metallkomplex in einer periodischen Wasserbox eine Car-Parrinello-Moleküldynamik(CPMD)-Simulation durchgeführt, und die berechneten δ -Werte werden über Schnappschüsse entlang der Trajektorie gemittelt. Dieses Modell führte für ^{51}V -chemische Verschiebungen von Vanadaten zu Differenzen zwischen Gleichgewichts- (σ_e) und gemittelten Werten ($\sigma^{300\text{K}}$) von einigen wenigen ppm. Um zu zeigen, dass dieser dynamische Ansatz auch zur Beschreibung größerer Effekte in der Lage ist, stellen wir hier eine Studie von $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werten der Komplexe **1** und **2** in wässriger Lösung vor. In der Tat ergeben sich beträchtliche thermische und Lösungsmittelleffekte, die sich auf vergleichsweise moderate Änderungen geometrischer Parameter zurückführen lassen.

Die CPMD-Ergebnisse werden gesondert veröffentlicht werden,^[5] da für den hochgeladenen Komplex **2** Artefakte auftraten, die von der beschränkten Größe der Wasserbox unter den periodischen Randbedingungen herrühren. Aus diesem Grund entschieden wir uns für einen dynamischen Ansatz ohne diese Randbedingungen: Der Metallkomplex, beschrieben mit einer bewährten DFT-Methode, wird in einen großen Cluster aus Wassermolekülen eingebettet, welche mittels eines Kraftfeldes beschrieben werden.^[6] Derartige MD-Simulationen werden häufig zum Studium von Lösungsmittelleffekten verwendet, meist auf reiner Kraftfeld-Basis.^[7] Zunächst wurden Simulationen für **2** und für $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ **3**, den Standard für die ^{57}Fe -NMR-Spektroskopie, in der Gasphase durchgeführt (d.h. ohne Lösungsmittel, auf reinem DFT-Niveau). Abbildung 1 zeigt die Entwicklung der gemittelten magnetischen Abschirmung^[8] über 1 ps. Aus den Daten folgt, dass der Eisenkern in **3** bei 300 K im Mittel deutlich stärker entschirmt ist als im Gleichgewichtszustand ($\sigma^{300\text{K}} - \sigma_e = -246$). Für **2** ist die Entschirrmung mit $\sigma^{300\text{K}} - \sigma_e = -701$ sogar noch größer, sodass sich die chemische Verschiebung von **2** relativ zu der von **3** durch die thermische Mittelung in der Gasphase um 455 ppm erhöht.^[9] Wird die gleiche Simulation für **2** in der wässrigen Umgebung durchgeführt, so resultiert bei der analogen Mittelung eine drastische Abschirrmung des Metallkerns, und zwar um $\sigma^{300\text{K}} - \sigma_e = +1281$. Sämtliche berechneten δ -Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Aus den Molekülstrukturen lässt sich ableiten, dass die Entschirrmung durch die thermischen und die Abschirmung durch die Lösungsmittelleffekte mit einer Verlängerung bzw. Verkürzung des Fe-C-Abstands r einhergehen (Tabelle 1). Offenbar führen Veränderungen dieses Parameters um wenige pm zu großen Änderungen in der ^{57}Fe -chemischen Verschiebung. Diese große Empfindlichkeit der Metall-Abschirmung wird auch an der explizit berechneten partiellen

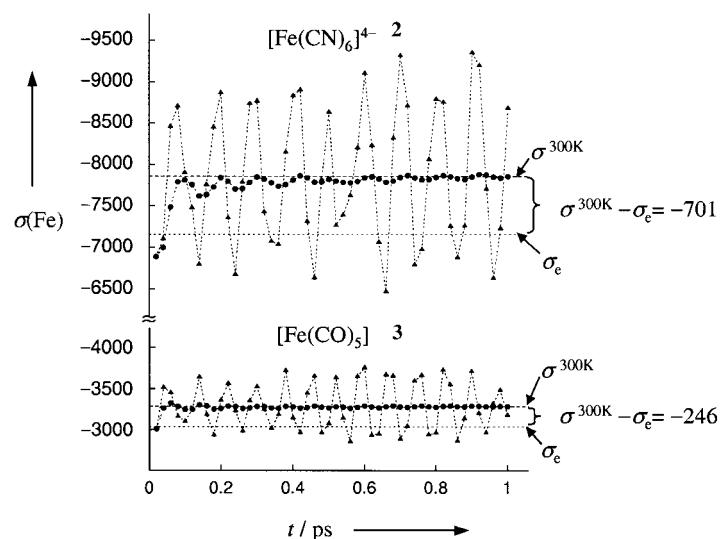


Abbildung 1. Absolute magnetische Abschirmungskonstanten $\sigma(^{57}\text{Fe})$ für $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ **3** (unten) und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ **2** (oben), berechnet aus Schnappschüssen einer MD-Simulation von 1 ps Dauer. Dreiecke: Werte aus den einzelnen Schnappschüssen; Kreise: Durchschnittswerte (bis zum jeweiligen Punkt); gestrichelte Linie: Durchschnittswerte $\sigma^{300\text{K}}$, gepunktete Linie: Gleichgewichtswerte σ_e .

Tabelle 1. ^{57}Fe -chemische Verschiebungen δ (GIAO-B3LYP-Niveau) und mittlere Fe-C-Abstände r [\AA] aus MD-Simulationen im Vakuum und in wässriger Lösung.

Rechenmethode	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 2	$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ 1
δ_e (//QM-opt) ^[a]	4120	2254
$\delta^{300\text{K}}$ (//MD) ^[b]	4575	2466
$\delta^{300\text{K}}$ (//MD/ H_2O) ^[c]	2593	2076
δ Experiment/ H_2O ^[d]	2455	2004
r_e (QM-opt) ^[a]	1.973	1.955 ^[e]
$r^{300\text{K}}$ (MD) ^[b]	1.987	1.969 ^[e]
$r^{300\text{K}}$ (MD/ H_2O) ^[c]	1.924	1.943 ^[e]

[a] Isoliertes Molekül, auf dem BP86/AE1-Niveau optimiert. [b] Gemittelte Werte aus der 1 ps langen Simulation des isolierten Moleküls bei $T \approx 300$ K. [c] Mittelwert aus der 1 ps langen Simulation in Wasser bei $T \approx 300$ K. [d] Guanidinium-Gegenion, aus Lit. [1b]. [e] Die mittleren Fe-C-Abstände für Cyanogruppen *trans* und *cis* zum NO-Liganden unterscheiden sich nur geringfügig.

Ableitung der Fe-Abschirmung nach dem Fe-C-Abstand^[10] für isoliertes **2** deutlich. Der Wert von $\partial\sigma(\text{Fe})/\partial r_{\text{FeC}}$ ($-35100 \text{ ppm } \text{\AA}^{-1}$ ^[11]) ist dem Betrag nach viel größer als der analoge experimentelle Wert für $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, der aus Isotopeneffekten zu $\partial\sigma(\text{Co})/\partial r_{\text{CoC}} = -8000 \text{ ppm } \text{\AA}^{-1}$ abgeschätzt wurde.^[12] Der größte Teil der für **2** simulierten Verschiebungsänderung beim Übergang von der Gasphase zur Lösung von $\Delta\delta = -1982$ ppm kann somit auf die Verkürzung der Fe-C-Bindung um $\Delta r = -0.063 \text{ \AA}$ (siehe MD- und MD/ H_2O -Einträge in Tabelle 1) zurückgeführt werden. Zusammen mit dem $\partial\sigma(\text{Fe})/\partial r_{\text{FeC}}$ -Wert würde dies einem Wert von $\Delta\delta = -2211$ entsprechen (der direkte Lösungsmittelleinfluss wird weiter unten beschrieben). Der schließlich für **2** in wässriger Lösung simulierte $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Wert von 2593 ppm stimmt mit dem experimentellen (2593 ppm) qualitativ gut überein.

Entsprechende Simulationen wurden für den Nitrosylkomplex **1** durchgeführt, und zwar sowohl in der Gasphase als

auch in wässriger Lösung. Es ergeben sich qualitativ die gleichen Trends der $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werte wie bei **2**, allerdings in deutlich abgeschwächter Form (siehe Tabelle 1). So beträgt der Lösungsmitteneinfluss mit $\Delta\delta = -390 \text{ ppm}$ nur etwa ein Fünftel des Einflusses bei **2**. Auch hier stimmt die für die wässrige Lösung simulierte ^{57}Fe -chemische Verschiebung, $\delta = 2076 \text{ ppm}$, gut mit dem experimentellen Wert, $\delta = 2004 \text{ ppm}$, überein. Ebenso wird die beobachtete Abschirmung beim Übergang von **2** zu **1**, $\Delta\delta = -451 \text{ ppm}^{[1b]}$ in den Simulationen mit $\Delta\delta = -545 \text{ ppm}$ gut wiedergegeben. Dies legt nahe, dass die Simulationen von **1** und **2** eine vernünftige Beschreibung der beiden Komplexe in Lösung ergaben.

Welche Struktur hat nun die Solvathülle? Anhand rein geometrischer Kriterien für das Vorliegen einer O(Wasser)-H \cdots X(Ligand)-Bindung^[13] ergibt sich eine durchschnittliche Zahl solcher H-Brücken von 7.4 bei **1** und 15.3 bei **2**. Die Stickstoffatome der Cyanogruppen sind die alleinigen H-Brücken-Acceptoren; zur Nitrosylgruppe in **1** werden keine H-Brücken gebildet. Wie erwartet, bindet der höher geladene Komplex **2** mehr Wassermoleküle als der Komplex **1**.^[14] In beiden Fällen ist die erste Solvathülle auf der ps-Zeitskala der MD-Simulationen nicht statisch, sondern es findet Austausch zwischen H-Brücken-gebundenen und freien Wassermolekülen statt. Interessanterweise ist der direkte Einfluss der koordinierten Wassermoleküle auf die ^{57}Fe -chemische Verschiebung geringer als der des oben beschriebenen Übergangs von der Gasphase zur Lösung. Wenn die Wassermoleküle aus den NMR-Daten der Schnappschüsse für wässrige Lösung gelöscht werden (was die isolierten Komplexe liefert, jedoch mit den Strukturen der gelösten), ergeben sich gemittelte Verschiebungen von $\delta^{300\text{K}} = 2448$ für **2** und 2140 ppm für **1**. Diese Werte liegen weitaus näher an den entsprechenden MD/H₂O-Daten als an den MD-Ergebnissen der isolierten Komplexe (Tabelle 1). Somit beeinflusst die Hydratisierung den $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Wert größtenteils indirekt, nämlich über die Änderung der geometrischen Parameter in Lösung. Das gleiche Phänomen wurde auch schon in anderen Fällen beschrieben, z. B. bei der ¹¹B-chemischen Verschiebung von wässrigem BH₃NH₃.^[15, 16]

Was ist letztendlich die Ursache dafür, dass der ^{57}Fe -Kern in **1** stärker abgeschirmt ist als in **2**? In beiden Fällen wird die Abschirmkonstante von enormen paramagnetischen Beiträgen σ^p bestimmt. Die Analyse der MOs von **2** (in idealisierter O_h -Symmetrie, unter Verwendung der gemittelten geometrischen Parameter aus der Simulation in Wasser) ergab, dass große Beiträge zu σ^p von einer Kopplung des dreifach entarteten HOMO mit einem niedrig liegenden virtuellen MO herrühren, die durch den magnetischen Operator vermittelt wird.^[17] In der oberen Hälfte von Abbildung 2 ist eine solche Kombination dargestellt. Im Falle des Komplexes **1** ist die Situation komplizierter, da hier viele der Orbitalentartungen wegen der niedrigeren Symmetrie aufgehoben sind. Beispielsweise spaltet das t_{2g} -HOMO von **2** zu b_1 -und e -Orbitalen in **1** auf, wobei die Energiedifferenzen für die magnetisch erlaubten Übergänge in **1** und **2** sehr ähnlich sind (siehe untere Hälfte von Abbildung 2). Im Nitrosylkomplex ist allerdings der Beitrag der Metall-d-Orbitale zu den MOs signifikant geringer als in **2**. Dies ist völlig konsistent mit der Verringerung der paramagnetischen

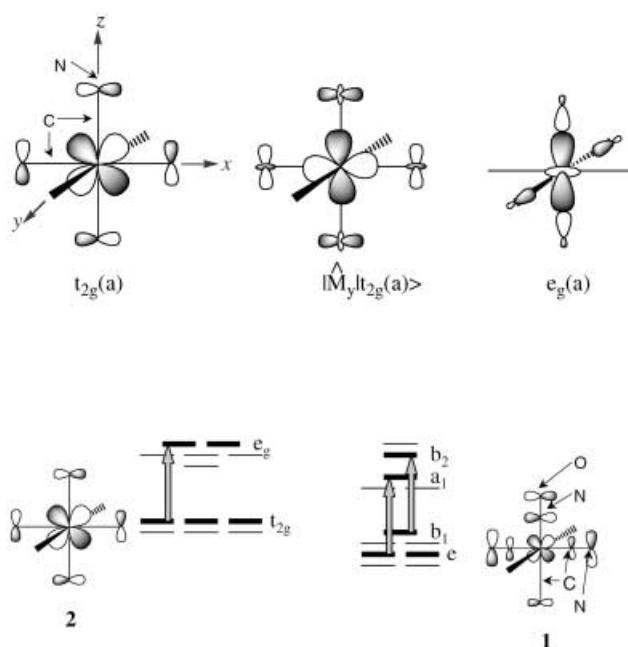


Abbildung 2. Oben: Schematische Darstellung der wichtigsten MOs von **2**. Links: HOMO; Mitte: transformiertes HOMO nach der Wechselwirkung mit \hat{M}_y , dem Drehmoment-Operator in y -Richtung; rechts: energie-ärmstes virtuelles Orbital, das mit dem transformierten HOMO überlappen kann. Unten: Qualitative Darstellung der grenznahen Orbitale von **1** und **2**, inklusive der wichtigen magnetischen Übergänge (graue Pfeile, nur einer der jeweils entarteten Übergänge ist gezeigt); je eines der t_{2g} - und e -Orbitale ist abgebildet, um den verringerten Metall-d-Charakter bei **1** zu verdeutlichen.

Beiträge und damit auch mit der beobachteten Abschirmung des ^{57}Fe -Kerns in **1**. Auch die Tatsache, dass der $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Wert von **1** auf Geometrieveränderungen weniger empfindlich reagiert als der von **2**, ist möglicherweise auf diese geringeren paramagnetischen Beiträge zurückzuführen.

Die hier vorgestellte Modellierung der ^{57}Fe -NMR-chemischen Verschiebungen von Eisencyanid-Komplexen in wässriger Lösung mit einem dynamischen, kombinierten Quantenmechanik(QM)/Molekülmekanik(MM)-Ansatz ist unseeres Wissens die erste Anwendung einer derartigen Methode auf NMR-chemische Verschiebungen von Übergangsmetallen und ergänzt einen ähnlichen Ansatz auf der Basis von CPMD-Simulationen. Es ergeben sich starke thermische und Lösungsmitteneinflüsse auf $\delta(^{57}\text{Fe})$, die 1000 ppm und mehr betragen und auf eine bemerkenswerte Empfindlichkeit der ^{57}Fe -Abschirmkonstante auf den Fe-C-Abstand zurückgeführt werden können. Es ist zu erwarten, dass sich diese Empfindlichkeit in einer ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit des $\delta(^{57}\text{Fe})$ -Werts oder in deutlichen Isotopeneffekten offenbart. Erst kürzlich konnte für Ferrocen die Isotopenverschiebung ${}^1\Delta^{12}\text{C} / {}^{13}\text{C} (^{57}\text{Fe})$ bestimmt werden;^[1c] analoge Versuche sind für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ im Gange. Es konnten Erkenntnisse bezüglich Struktur und Dynamik der ersten Solvathülle der Komplexe gewonnen werden sowie über den Mechanismus, der den Trend der ^{57}Fe -chemischen Verschiebung bei Variation der Liganden bestimmt. Die Möglichkeit, thermische und Lösungsmitteneinflüsse auf NMR-chemische Verschiebungen zu modellieren, erweitert sicherlich die Anwen-

dungsbreite theoretischer Berechnungen dieser Größe über den bisherigen Rahmen hypothetischer starrer Moleküle hinaus.

Eingegangen am 17. Dezember 2001 [Z18401]

- [1] Beispiele: a) B. Wrackmeyer, A. Ayazi, H. E. Maisel, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 263–265; b) C. Janiak, T. Dorn, H. Paulsen, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1663–1668; c) B. Wrackmeyer, O. L. Tok, M. Herberhold, *Organometallics* **2001**, *20*, 5774–5776.
- [2] Siehe zum Beispiel: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [3] a) M. Bühl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 251–257; b) Übersicht: M. Bühl, M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 91–105.
- [4] M. Bühl, M. Parrinello, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4487–4494.
- [5] M. Bühl, F. T. Mauschick, noch unveröffentlicht.
- [6] Die Eisenkomplexe wurden auf dem RI-BP86/AE1-Niveau berechnet, d.h. mit den gradientenkorrigierten Funktionalen nach Becke (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100) und Perdew (J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406), der erweiterten Wachters-Basis für Fe (A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036; P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384), der 6-31G*-Basis für die Liganden sowie unter Verwendung der Resolution-of-Identity(RI)-Näherung, wie sie im TURBOMOLE-Programm (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Korn, M. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 165–169) implementiert ist, zusammen mit einem mittelgroßen Integrationsgitter (grid 3) und entsprechenden Hilfsbasissätzen (K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124). Wasser wurde mit dem CHARMM-Krafeld im MSI-CHARMM-25b2-Programm beschrieben (QUANTA98, Molecular Simulations, Inc., 9685 Scranton Rd., San Diego, CA 92121). Die veröffentlichten Resultate wurden mit dem Programm CHARMM generiert. Dieses Programm wird von Molecular Simulations, Inc., vertrieben. Für die Kopplung zwischen dem QM- und dem MM-Teil wurde das Schema der polarisierten Einbettung verwendet (entsprechend Modell B in: D. Bakowies, W. Thiel, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10580–10594). Die MD-Simulationen wurden mit dem ChemShell-Programm (P. Sherwood, A. H. deVries, *ChemShell—A Shell for Computational Chemistry*, CCLRC Daresbury Laboratory, **1999**; siehe <http://www.dl.ac.uk>) für kanonische (NVT) Ensembles bei ungefähr 300 K durchgeführt. Für die Simulation der Komplexe in Wasser wurden diese in einen sphärischen Wassercluster aus 449 Wassermolekülen mit einem Durchmesser von 30 Å gesetzt. Nach einer kurzen Minimierung (100 Schritte) wurde die äußere Schicht von 5 Å komplett eingefroren, damit keine Wassermoleküle entweichen konnten. Die Simulation selbst wurde über einen Zeitraum von 4 ps mit einem Zeitschritt von 1 fs durchgeführt. Die Datenerfassung begann nach den ersten 3 ps, welche zur Äquilibrierung genutzt wurden. Dabei wurden die O-H-Bindungen mittels des Shake-Algorithmus konstant gehalten. Die isolierten Komplexe wurden (nach 0.5 ps Äquilibrierung) über einen Zeitraum von 1 ps mit einem Zeitschritt von 0.5 fs simuliert.
- [7] Beispiel: M. Orozco, F. J. Luque, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4187–4225.
- [8] Die magnetischen Abschirmungen wurden für die Schnappschüsse aus den MD-Simulationen und für die Gleichgewichtsgeometrien auf dem GIAO-B3LYP-Niveau berechnet (siehe Lit. [3a] für Details), und zwar unter Verwendung eines mittelgroßen Integrationsgitters und einer DZ-Basis, d.h. der erweiterten Wachters-Basis für Fe und Basis-DZ (W. Kutzelning, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 23, Springer, Berlin, **1990**, S. 165–262) für alle anderen Atome. Die Verwendung der kleineren DZ-Basis anstelle der größeren Basis II (wie sie z.B. in Lit. [3a] verwendet wurde) führt nur zu einer geringen Änderung der berechneten σ -Werte (für **2** ist die Differenz nur $\Delta\delta = 40$ ppm), aber zu einer erheblichen Rechenzeiteinsparung bei der großen Zahl an NMR-Berechnungen für die Schnappschüsse. Bei der Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen wurden die 20 jeweils nächsten Wassermoleküle explizit mit berücksichtigt. Repräsentative Schnappschüsse wurden alle 20 fs ausgewählt. Die NMR-chemischen Verschiebungen sind relativ zur Verschiebung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ **3** angegeben, welches auf den gleichen Rechnenniveaus optimiert und simuliert wurde (σ_e - und $\sigma^{300\text{K}}$ -Werte –3036.6 bzw. –3282.3, siehe Abbildung 1). Reines **3** ist der gebräuchliche Standard in der ^{57}Fe -NMR-Spektroskopie. Dieses wurde nur in der Gasphase, nicht als Flüssigkeit simuliert, da dies einen enormen Mehraufwand bedeutet hätte. Stattdessen wurden die Durchschnittswerte $\sigma^{300\text{K}}$ aus der Simulation in der Gasphase als Referenzwerte für die Simulationen in Lösung verwendet. Diese Prozedur könnte einen systematischen Fehler in den für den Übergang von der Gasphase zur Lösung berechneten Verschiebungsänderungen zur Folge haben. Wichtiger als die δ -Werte selbst ist allerdings ihre Differenz zwischen **1** und **2**.
- [9] Dieser Wert repräsentiert nur den „klassischen“ thermischen Effekt; es wurde nicht über die Nullpunktsschwingung gemittelt. Eine mehr als qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment kann wegen der kleinen Basisätze ohnehin nicht erwartet werden.
- [10] Aus σ -Werten aus NMR-Rechnungen für vier statische Strukturen mit vergrößerten oder verkleinerten Fe-C-Abständen (Schrittweite 0.02 Å) und anschließender linearer Anpassung.
- [11] Ein ähnlicher Wert (35200 ppm Å⁻¹) ergibt sich, wenn die größere Basis II für die Liganden verwendet wird.
- [12] C. J. Jameson, D. Rehder, M. Hoch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2589–2594. Dieser empirische Wert konnte mit theoretischen Methoden ähnlich denen, die wir hier verwendet haben, reproduziert werden; siehe z.B.: N. Godbout, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8065–8069.
- [13] In typischen H-gebundenen Systemen mit O–H···O-Einheiten ist der O···O-Abstand kleiner 3.5 Å und der O–H···O-Winkel größer 140° (z.B.: E. Schwegler, G. Galli, F. Gygi, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2429–2432); die gleichen Kriterien wurden auf die O–H···X-Brücken in **1** und **2** angewendet.
- [14] Es ist wahrscheinlich, dass Gegenionen, die nicht explizit berücksichtigt wurden, die Feinstruktur der Solvathülle beeinflussen; die qualitativen Schlussfolgerungen sollten sich jedoch nicht ändern.
- [15] M. Bühl, T. Steinke, P. von R. Schleyer, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1179–1180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1160–1161.
- [16] Eine einfache Optimierung von **2** in einem polarisierbaren Kontinuum, wie sie in Lit. [15] für BH_3NH_3 beschrieben ist, führt ebenfalls zu einer Fe-C-Bindungskontraktion, die jedoch zu stark ausfällt (Fe-C-Abstand kleiner 1.90 Å).
- [17] Für eine ähnliche bildhafte Darstellung paramagnetischer Beiträge siehe: Y. Ruiz-Morales, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3970–3976.