

Dioxomangan(V)-Komplexe nach Groves und Spiro

Zeev Gross*

Bindungsverhalten · Mangan · Porphyrin ·
Reaktivität · Stabilität

In der Einleitung der ersten Veröffentlichung zu den Molekülorbitalen von Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindungen (Abbildung 1) aus dem Jahr 1962 äußerten Ballhausen und

Ionen in der Actiniumreihe immer als MO_2^{n+} (UO_2^{2+} , NpO_2^{2+}) auftreten. Die zwei $2p_\pi$ -Orbitale am Sauerstoff können die π -Bindungsmöglichkeiten der beiden $3d_\pi$ -Orbitale eines Metallions der ersten Übergangsreihe bedienen, aber es sind mindestens zwei Sauerstoffatome notwendig, um die π -Bindungsmöglichkeiten auszuschöpfen, die durch die $5f$ - und $6d$ -Orbitale der Metallionen in der Actiniumreihe angeboten werden.“

Die außerordentliche Bedeutung von Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindungen wurde erst viele Jahre später erkannt, als Metalloxospezies als Schlüsselintermediate in biologischen Prozessen identifiziert wurden. Die Forschungsgruppe von J. T. Groves bahnte den Weg für die Isolierung von synthetischen Komplexen mit terminalen Metalloxogruppen, darunter $\{Cr(O)\}^{2+}$, $\{Mn(O)\}^{3+}$, $\{Fe(O)\}^{2+}$ und $\{Ru(O)_2\}^{2+}$ -Porphyrinkomplexe; T. G. Spiros Team spielte eine führende Rolle bei der Charakterisierung natürlicher und synthetischer Metalloxo-Porphyrine mithilfe von Schwingungsspektroskopie.^[2] Die Arbeiten von Groves und Spiro wirkten sich nicht nur auf die Häm- und die Porphyrinchemie aus, sondern beeinflussten darüber hinaus sowohl verwandte (z. B. $\{Cr(O)\}^{3+}$ und $\{Mn(O)\}^{3+}$ -Corrolkomplexe)^[3] als auch ganz andere Systeme (z. B. Nicht-Häm-Komplexe von $\{Fe(O)\}^{2+}$ und $\{Fe(O)\}^{3+}$).^[4] Die Voraussagen von Ballhausen und Gray trafen bis vor kurzem exakt zu, da Dioxometallkomplexe auf die zweite und dritte Übergangsmetallreihe beschränkt waren und, obwohl die Existenz von MO_2^{n+} -Spezies für 3d-Metallionen durch die Analyse nicht ausgeschlossen worden war, nur indirekte Nachweise für deren Beteiligung an gewissen Prozessen erbracht werden konnten. Diese Situation hat sich nun durch die neueste Veröffentlichung von Groves, Spiro und Mitarbeitern drastisch geändert.^[5]

Die Isolierung von Oxomangan(V)-Porphyrinen gestaltete sich sehr viel schwieriger als bei Oxochrom(V)- und Oxoeisen(V)-Porphyrin, dem berühmten Analogon der Verbindung I, für das heutzutage eine radikalische Oxoeisen(IV)-Porphyrin-Struktur als gesichert gilt.^[6] Von der ersten Erwähnung eines Oxomangan(V)-Schlüsselintermediats in der Katalyse bis hin zur eindeutigen Charakterisierung eines solchen Komplexes durch Jin und Groves^[7] vergingen immerhin 20 Jahre. Der Diamagnetismus dieser (und verwandter) Spezies stimmt vollständig mit der ursprünglichen MO-Analyse von Ballhausen und Gray überein, da der d^2 -Low-spin-Zustand (gepaarte Elektronen im d_{xy} -Orbital und Mn-O-Bindungen entlang der z-Achse) nur deshalb erhalten wird, weil die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale am Metallzentrum relativ hohe Energien haben; diese Orbitale konstituieren die anti-bindenden Gegenstücke zu den sehr stark π -bindenden p_x -

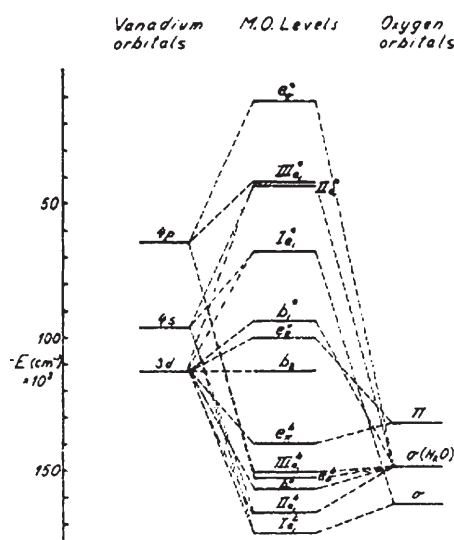
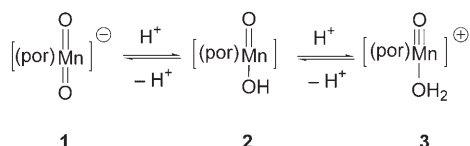


Abbildung 1. Die MO-Beschreibung einer Metall-Sauerstoff-Mehrfachbindung (am Beispiel von $[VO(H_2O)_6]^{2+}$) nach Ballhausen und Gray aus dem Jahr 1962. Wiedergabe aus Lit. [1].

Gray: „Es bliebe auch zu hoffen, dass das Verständnis der prinzipiellen Eigenschaften der Bindung in VO^{2+} bei den Versuchen, eine allgemeine Theorie zu den elektronischen Strukturen von MO^{n+} - und MO_2^{n+} -Komplexen zu entwickeln, ein nützlicher Wegweiser sein wird.“^[1] Diese Veröffentlichung in der ersten Ausgabe von *Inorganic Chemistry* schloss folgendermaßen: „Es steht außer Frage, dass in einer jeden vollständigen Diskussion der elektronischen Strukturen der Oxykationen von Übergangsmetallen und Actinoiden die starke Sauerstoff-Metall- π -Bindung betrachtet werden muss. Außerdem kann qualitativ erklärt werden, warum solche Ionen in der ersten Übergangsmetallreihe normalerweise die Formel MO^{n+} aufweisen (TiO^{2+} , VO^{2+} , CrO^{3+}), wohingegen ähnliche

[*] Prof. Dr. Z. Gross
Schulich Faculty of Chemistry
Technion—Israel Institute of Technology
Haifa 32,000 (Israel)
Fax: (+972) 4829-5703
E-Mail: chr10zg@tx.technion.ac.il

und p_y-Orbitalen des Sauerstoffs. Ein Unterschied zwischen dieser Arbeit und den meisten anderen Versuchen zur Isolierung solcher Komplexe bestand darin, dass die Experimente mit einem wasserlöslichen Manganporphyrin in wässriger Lösung ausgeführt wurden. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reaktivität dieser Komplexe außergewöhnlich stark vom pH-Wert abhängt: Die Neigung für einen Oxo-transfer zum Substrat variiert um fünf Größenordnungen. Die Protonierungsgleichgewichte der axialen Liganden bei diesem Prozess wurden analysiert (Schema 1),^[8]



Schema 1. Stufenweise Deprotonierung von Oxo-aqua- (**3**) über Oxo-hydroxo- (**2**) zu Dioxomangan(V)-Porphyrinen (**1**); por = Porphyrin.

wobei man eine schrittweise Deprotonierung vom Oxo-aqua- (**3**) über das Oxohydroxo- (**2**) bis hin zum Dioxomangan(V)-Porphyrin (**1**) voraussetzte. Bei niedrigen pH-Werten überwiegt das sehr reaktive **3**, während **1** bei hohen pH-Werten vorliegt und relativ inert ist. Experimentelle Daten, die Informationen zur Mn-O-Bindungsstärke der Oxogruppe liefern könnten, gab es nur für Oxo-aqua-Spezies wie **3**. Hier wurde die erwartete Dreifachbindung zwischen Mangan und Sauerstoff bestätigt (Bindungsordnung 3).^[8]

In ihrem neuesten Beitrag liefern Groves, Spiro und Mitarbeiter nun physikalische und spektroskopische Daten für die Spezies **1** (Schema 1), anhand derer sie die Beziehung zwischen den strukturellen und elektronischen Eigenschaften und der chemischen Reaktivität aufzeigen konnten.^[5] Bei ihren Untersuchungen in Acetonitril-Wasser-Mischungen richteten sie ihre Aufmerksamkeit auf den Mangankomplex des nicht in Wasser löslichen 5,10,15,20-Tetramesitylporphyrinat-Dianions (TMP). Die Sauerstoffatome, die an den beiden verfügbaren axialen Koordinationsstellen des Metallions binden, wurden selektiv markiert. Eine Analyse des ¹H-NMR-Spektrums hinsichtlich der Molekülsymmetrie bestätigte, dass die beiden axialen Positionen unter basischen Bedingungen identisch sind, wie es für die vorgeschlagene *trans*-Dioxomangan(V)-Porphyrin-Struktur **1** erforderlich ist. Diese Schlussfolgerung wurde durch die Schwingungsspektren (Raman und IR) des Komplexes gestützt: Die Verschiebung beim Austausch von ¹⁶O gegen ¹⁸O (44 cm⁻¹) liegt viel näher am berechneten Wert für ein dreiatomiges O-Mn-O-Modell (42 cm⁻¹) als an dem für eine terminale Metalloxogruppe (33 cm⁻¹). Außerdem gelang es sogar, die einfach markierte Verbindung zu erhalten, deren Verschiebung ebenfalls der *trans*-Dioxomangan(V)-Porphyrin-Struktur entspricht.

Durch diese eindeutige Zuordnung der Valenzfrequenzen wird eine scheinbare Unstimmigkeit in einem aktuellen Bericht von Nam et al. aufgeklärt. Darin entsprach die mithilfe von erweiterter Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse (EXAFS) bestimmte Bindungslänge eines terminalen d²-Low-spin-Oxomangan(V)-Porphyrins eher einer Doppel- als

einer Dreifachbindung.^[9] Fügt man die Raman- und IR-Daten von Groves, Spiro und Mitarbeitern zu einer Gerade hinzu, die aus Daten für acht relevante Mangankomplexe erhalten wurde und eine ausgezeichnete Korrelation zwischen den Sauerstoff-Mangan-Kraftkonstanten (*F*_{Mn-O}) und -Bindungslängen zeigt, so wird deutlich, dass die von Nam et al. berichteten EXAFS-Daten von einem *trans*-Dioxomangan(V)-Porphyrin mit einer Metall-Sauerstoff-Bindungsordnung von 2 stammen. Es werden auch Gründe für die außergewöhnlich geringe Reaktivität von *trans*-Dioxomangan(V)-Porphyrinen angegeben: die negative Ladung am Komplex und die Tatsache, dass erst einer der Oxoliganden protoniert sein muss, bevor der andere auf ein Substrat übertragen werden kann.

Eine vollständige Beschreibung der Bindung in den *trans*-Dioxomangan(V)-Porphyrinen (**1** in Schema 1) mithilfe der MO-Terminologie, wie dies für die 4d- und 5d-*trans*-Dioxometallkomplexe geschehen ist, steht bisher noch aus.^[10] Man kann aber sicher davon ausgehen, dass es sich bei den vier bindenden Orbitalen um π_{xz}, π_{yz}, σ₂ (p_z(O)-d_{z²}(Mn)-p_z(O)) und σ₁ (p_z(O)-p_z(Mn)-p_z(O)) handelt, woraus sich für jede Mn-O-Bindung eine Bindungsordnung von 2 ergibt. Es ist weitaus schwieriger, die relativen Energien für die höheren besetzten Orbitale (σ_{nb}, das zweifach entartete nichtbindende π_{nb} sowie d_{xy}) und deren Beitrag zu den magnetischen Eigenschaften des Komplexes und zu dessen Stabilität vorherzusagen. Ein weiterer Punkt, der mithilfe von Rechnungen geklärt werden kann, ist die thermodynamische Triebkraft für die Umwandlung von **2** in **3** durch Protonierung der Hydroxogruppe (Schema 1), denn alternativ könnte auch unter Protonierung der Oxogruppe eine Bishydroxomangan(V)-Spezies entstehen. Dieser Aspekt ist relevant für die Oxo-Hydroxo-Tautomerie, die zur Erklärung des Verlaufs vieler durch Metallkomplexe katalysierter Oxygenierungen herangezogen wird.^[11]

Groves, Spiro und Mitarbeiter haben unser Bild der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Metalloxokomplexen erheblich erweitert. Ihre Ergebnisse zeigen, dass grundlegende Erkenntnisse über chemische Bindungen den Weg für genaue Analysen von Stabilität und Reaktivität ebnen. Eine Folge besteht darin, dass die Metall-Sauerstoff-Bindungsordnung, -Bindungslänge und -Valenzfrequenz von Metalloxoverbindungen nicht notwendigerweise im Zusammenhang mit der Fähigkeit stehen, das Sauerstoffatom auf ein oxidierbares Substrat zu übertragen. Aus diesem Grund wird die Analyse von Groves und Spiro entscheidend dabei helfen, ein besseres Modell für biologische und chemische Sauerstoffatom-Transferreaktionen zu entwickeln. Genaue Rechnungen und eine sorgfältige Analyse der elektronischen Strukturen von *trans*-Dioxomangan(V)-Porphyrinen werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser faszinierenden Moleküle erklären.

Online veröffentlicht am 10. März 2008

[1] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 111–122 (Zitate übersetzt).

- [2] a) J. T. Groves, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 434–447; b) T. G. Spiro, R. S. Czernuszewicz, X. Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 541–571.
- [3] a) Z. Gross, G. Golubkov, L. Simkhovich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4211–4213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4045–4047; b) A. E. Meier-Callahan, H. B. Gray, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3605–3607.
- [4] a) F. T. de Oliveira, A. Chanda, D. Banerjee, X. Shan, S. Mondal, L. Que, E. L. Bominaar, E. Münck, T. J. Collins, *Science* **2007**, *315*, 835–838; b) J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Science* **2003**, *299*, 1037–1039.
- [5] N. Jin, M. Ibrahim, T. G. Spiro, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12416–12417.
- [6] E. Derat, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8185–8198.
- [7] N. Jin, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2923–2924.
- [8] F. De Angelis, N. Jin, R. Car, J. T. Groves, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4268–4276.
- [9] W. J. Song, M. S. Seo, S. D. George, T. Ohta, R. Song, M. J. Kang, T. Tosha, T. Kitagawa, E. I. Solomon, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1268–1277.
- [10] P. Hummel, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Dalton Trans.* **2005**, 168–171.
- [11] a) J. Bernadou, A. S. Fabiano, A. Robert, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9375–9376; b) J. Bernadou, B. Meunier, *Chem. Commun.* **1998**, 2167–2173.