

Ist Cyanid wirklich ein Starkfeldligand?*

Mikio Nakamura*

Chrom · Cyanidliganden · Eisen ·
Elektronische Struktur · Kristallfeldtheorie

Professor Michinori Oki gewidmet

Die Spinzustände von Übergangsmetallkomplexen werden durch die Zahl und die chemische Struktur der Liganden bestimmt. Insbesondere Ionen der ersten Übergangsmetallreihe, wie Cr^{n+} , Mn^{n+} , Fe^{n+} und Co^{n+} , nehmen eine Vielzahl an elektronischen Strukturen an, solche mit hoher, mit niedriger und manchmal auch mit mittlerer Spinquantenzahl.^[1] Darüber hinaus könnten zu jedem Spinzustand mehrere Elektronenkonfigurationen gehören, wie besonders deutlich bei Low-Spin-Eisen(III)-porphyrinen zum Ausdruck kommt; sie liegen entweder in der $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ - oder in der $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^1$ -Konfiguration vor.^[2] In oktaedrischen Komplexen führen Starkfeldliganden zu einer Ligandenfeldaufspaltung (bezeichnet als Δ_o), die größer als die Spinpaarungsenergie (PE) ist und Low-Spin-Komplexe zur Folge hat. Im Gegensatz dazu führen Schwachfeldliganden ($\Delta_o < \text{PE}$) zu High-Spin-Komplexen. Ergebnisse aus Untersuchungen der Ligandenfeldstärke bildeten die Grundlage für die Erstellung der von Tsuchida bereits vor der Einführung der Kristallfeldtheorie entwickelten spektrochemischen Reihe (Schema 1).^[3] Danach sind Cyanid und Kohlenmonoxid zwei der

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^-$ (S-koordiniert) $< \text{Cl}^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{O}_2 < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^-$ (N-koordiniert) $< \text{py} < \text{NH}_3 < \text{bpy} < \text{NO}_2^-$ (N-koordiniert) $< \text{CH}_3^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

Schema 1. Die von Tsuchida entwickelte spektrochemische Reihe.

besten Starkfeldliganden, was angesichts der Tatsache, dass diese Liganden sowohl starke σ -Donoren als auch starke π -Akzeptoren sind, verständlich ist. In der Tat sind die homoleptischen Cyanokomplexe $[\text{M}(\text{CN})_n]^{n-}$ ($n = 2-4$) und $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) dafür bekannt, dass sie einen Low-Spin-Grundzustand haben.^[4] Daher sind Cyanid und Kohlenmonoxid seit langem als Starkfeldliganden etabliert.

2005 beschrieben Miller et al. die Beobachtung, dass der tetraanionische Low-Spin-Komplex $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($S = 1$)

strukturell instabil ist, wenn er nicht in Wasser, sondern in Gegenwart nichtkoordinierender Kationen wie NEt_4^+ in weniger polarem Acetonitril synthetisiert wird. Unter diesen Bedingungen wurde der trianionische High-Spin-Komplex $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ ($S = 2$) erhalten, was die allgemeine Annahme in Frage stellt, dass Cyanid ein Starkfeldligand ist und immer zu einem Low-Spin-Grundzustand führt.^[5] Die asymmetrische Elementarzelle des Kristalls enthält vier $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Einheiten. Jedes Chrom(II)-Zentrum ist fünffach koordiniert, wobei sowohl quadratisch-pyramidale als auch verzerrt trigonal-bipyramidale Strukturen vorkommen. Die magnetische Suszeptibilität von $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ wurde zwischen 5 und 300 K gemessen. Das effektive magnetische Moment des Komplexes ist über den untersuchten Temperaturbereich konstant und hat einen Wert von $4.90\mu_B$. Dieser Wert entspricht genau dem Spin-only-Erwartungswert von $4.90\mu_B$ für ein High-Spin-Chrom(II)-Zentren mit $S = 2$.

Deeth führte detaillierte Rechnungen an $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ und $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ unter Anwendung der qualitativen Ligandenfeldtheorie (LFT) und der quantitativen Dichtefunktionaltheorie (DFT) durch,^[6] um zu ergründen, warum $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ trotz des Starkfeldliganden im High-Spin-Zustand vorliegt und warum beim Wechsel des Mediums von Wasser zu Acetonitril die Reaktion bereits nach Erreichen der Koordinationszahl fünf beendet ist. Die Berechnungen deuten darauf hin, dass die Ligandenfeldaufspaltung für oktaedrisches $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ größer ist als die Spinpaarungsenergie, während für $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ das Gegenteil zutrifft. Darüber hinaus besteht im weniger polaren Acetonitril eine starke abstoßende Wechselwirkung zwischen dem trianionischen $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ und Cyanid-Ionen, was die Bildung von tetraanionischem $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ unterbindet. Diese Befunde bedeuten, dass ein Mangel an Solvatisierung der Grund für den High-Spin-Zustand von $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ ist und dass Cyanid in beiden Komplexen starke σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften hat. Lord und Baik nutzten DFT zusammen mit einem Kontinuums-Solvatationsmodell zur Untersuchung der relativen Stabilität von High- und Low-Spin- $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$.^[7] Sie kamen dabei zu dem Schluss, dass sich Cyanid elektronisch wie ein Starkfeldligand verhält, weil die Orbitalwechselwirkungen im Low-Spin-Zustand energetisch günstiger sind als in der entsprechenden High-Spin-Konfiguration. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den anionischen Cyanid-Liganden in $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ jedoch dominiert die Energetik und führt schließlich zur Bevorzugung der High-Spin-Konfiguration, die wegen der längeren Cr-CN-Bindungen größere Ligand-Ligand-Abstände aufweist. Lord und Baik unterstrei-

[*] Prof. Dr. M. Nakamura
Department of Chemistry, School of Medicine, Toho University
Ota-ku, Tokyo 143-8540 (Japan)
und
Division of Chemistry, Graduate School of Science, Toho University
Funabashi 274-8540 (Japan)
E-Mail: mnakamu@med.toho-u.ac.jp
und
Research Center for Materials with Integrated Properties
Funabashi 274-8540 (Japan)

[**] Der Autor dankt Dr. Yoshiki Ohgo und Dr. Akira Ikezaki von der Toho-Universität für wertvolle Diskussionen.

chen, dass die Einbeziehung von elektrostatischen Ligand-Ligand-Wechselwirkungen zusätzlich zu den klassischen Ligandenfeldargumenten auf der Grundlage von M-L-Orbitalwechselwirkungen für ein quantitatives Verständnis der energetischen Abfolge von Spinzuständen sehr wichtig ist. Vor dieser Arbeit wurden bereits einige Rechnungen zur Ligandenfeldstärke von Starkfeldliganden veröffentlicht.^[8,9] Gray et al. verglichen die Feldstärken der Liganden CO, CNH und CN⁻ in einer Vielzahl von [ML₆]^{n±}-Komplexen mithilfe von DFT-Rechnungen. Sie bestätigten die Größe der Ligandenfeldaufspaltung in der Reihenfolge CO > CNH > CN⁻ und erklärten die kleinere Ligandenfeldaufspaltung von CN⁻ im Vergleich zu CO mit der wegen der negativen Ladung des Cyanid-Liganden geringeren Metall-Ligand- π^* -Rückbindung.^[9]

Erst kürzlich beschrieben Scheidt et al. einen fünffach koordinierten Eisenkomplex, der die Schwachfeldeigenschaften von Cyanid verdeutlicht.^[10] Bei diesem Komplex handelt es sich um [K(222)][Fe(tp)(CN)], den ersten Monocyano-Komplex eines Eisen(II)-porphyrins.^[11] Die Strukturanalyse bei 100 K ergab – in Einklang mit einem Low-Spin-Zustand – mittlere Fe-N_p- und Fe-C-Bindungslängen von 1.986(7) bzw. 1.8783(10) Å. Doch die Mößbauer-Parameter sind stark temperaturabhängig (Abbildung 1): Die

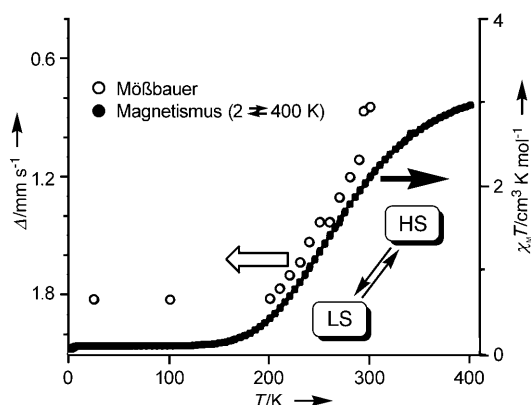


Abbildung 1. Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für [K(222)][Fe(tp)(CN)] in einem angelegten Feld von 2 T. Zum Vergleich sind auch die Mößbauer-Quadrupolaufspaltungen angegeben. Übernommen aus Lit. [10].

Quadrupolaufspaltung verringert sich von 1.827 mm s⁻¹ bei 25 K auf 0.85 mm s⁻¹ bei 300 K. Dieses Phänomen lässt sich am besten mit einem thermisch induzierten Spinübergang zwischen Low-Spin- ($S=0$) und High-Spin-Zustand ($S=2$) erklären, der auf der Mößbauer-Zeitskala (10^{-8} s) schnell ist.^[11a,12] Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (Abbildung 1) ist ein direkter Beleg für den Spinübergang. $\chi_M T$ nimmt einen Wert von 2.96 cm³ K mol⁻¹ (4.87 μ_B) bei 400 K an, der in der Nähe des Erwartungswerts für $S=2$ liegt. Allerdings ist der Spinübergang selbst bei 400 K nicht vollständig, da die Kurven in Abbildung 1 keine wesentlichen Plateaus aufweisen. Weitere Belege für den Spinübergang sind die temperaturabhängigen IR-Spektren, die den Vorteil einer kürzeren Zeitskala bieten (10^{-13} s) und damit beide Spin-Isomere nachweisen können.^[13] Die beiden

Banden bei 2070 und 2105 cm⁻¹ (bei 296 K) werden der C-N-Streckschwingung des Low- bzw. High-Spin-Komplexes zugeordnet. Bei Temperaturniedrigung nimmt in Einklang mit den magnetischen Daten die Intensität der ersten Bande zu und die der zweiten ab. Die temperaturabhängige Änderung der Struktur wurde ebenfalls untersucht. Sowohl der Fe-C-Abstand als auch die Verschiebung des Eisenatoms aus der mittleren N₄-Ebene vergrößern sich um 0.23 bzw. 0.28 Å, wenn die Temperatur von 100 auf 400 K erhöht wird, in völliger Übereinstimmung mit dem Übergang von $S=0$ zu $S=2$.

Die vorliegenden experimentellen Daten belegen eindeutig, dass [Fe(tp)(CN)]⁻ bei Raumtemperatur im High-Spin-Zustand vorliegt, was bedeuten würde, dass es sich bei Cyanid eher um einen Schwachfeldliganden handelt. Die Eignung von fünffach koordinierten Eisen(II)-porphyrinen [Fe^{II}(tp)L] zur Ableitung der Abfolge von Ligandenfeldstärken könnte in Frage gestellt werden. Allerdings gibt es einige [Fe^{II}(tp)L]-Komplexe, die eindeutig einen Low-Spin-Zustand einnehmen, wenn L ein CO-, NO- oder NO₂-Ligand mit starken σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften ist.^[14] Entscheidend ist, dass [Fe^{II}(tp)L] ideal für die Bewertung der Ligandenfeldstärke der bereits erwähnten Starkfeldliganden geeignet sein sollte, da die intramolekulare Coulomb-Abstoßung zwischen den Liganden, wie sie in [Cr(CN)₅]³⁻ auftritt, minimiert wird. So bestimmten Reed et al. die Abfolge der Ligandenfeldstärken für eine großen Zahl schwach koordinierender Anionen X⁻, z.B. SbF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻, anhand der chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Wasserstoffatome in [Fe^{III}(tp)X] und bezeichneten die so erhaltene Reihenfolge als magnetochemische Reihe.^[15] Das Erstellen einer Reihenfolge ist möglich, da die Pyrrol-Wasserstoffatome des Komplexes mit mittlerer Spinquantenzahl eine chemische Verschiebung von ca. -60 ppm und die des reinen High-Spin-Komplexes eine von ca. +80 ppm aufweisen (Abbildung 2). Die ansonsten nur schwer zu er-

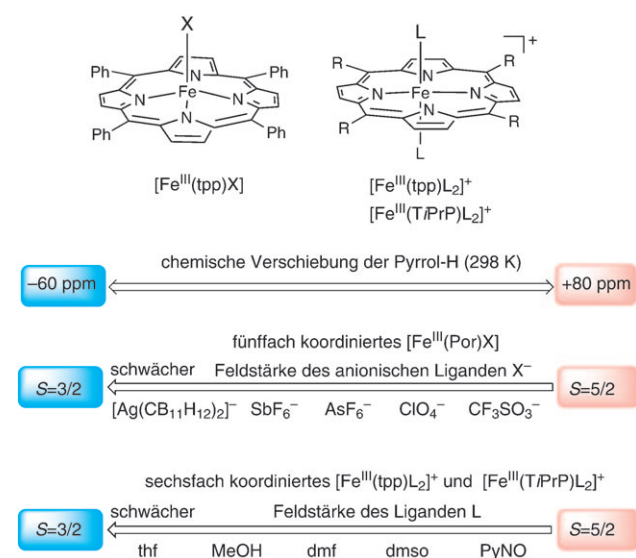


Abbildung 2. Die Abfolge der Feldstärken von schwachen anionischen Liganden X⁻ in [Fe^{III}(tp)X] und schwachen Sauerstoff-Liganden L in [Fe^{III}(tp)L₂]⁺ und [Fe^{III}(TiPrP)L₂]⁺ auf der Grundlage der chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Wasserstoffatome.

mittelnden Feldstärken von schwachen, neutralen Sauerstoff-Liganden, wie Pyridin-*N*-oxid, DMSO und THF, lassen sich in ähnlicher Weise anhand der chemischen Verschiebungen der Pyrrol-Wasserstoffatome von sechsfach koordinierten Eisen-(III)-porphyrin-Komplexen wie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpp})\text{L}_2]^+$ und $[\text{Fe}(\text{TiPrP})\text{L}_2]^+$ bestimmen.^[16] Aufgrund dieser Ergebnisse scheint es notwendig, eine Neubewertung der Reihenfolge biologisch wichtiger Starkfeldliganden wie CO, NO, NO₂⁻ und CN⁻ auf der Grundlage des Spinzustands einer Reihe von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Porphyrin})\text{L}]$ -Komplexen vorzunehmen.

Online veröffentlicht am 16. Februar 2009

- [1] a) P. Güttlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233, 1; b) F. A. Cotton, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1999**.
- [2] a) F. A. Walker in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 5 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, Kap. 36, S. 81–183; b) M. Nakamura, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2271; c) M. Nakamura, Y. Ohgo, A. Ikezaki, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 433.
- [3] a) R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, 13, 388; b) S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry, A Coordination Chemistry Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [4] a) J. J. Alexander, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3356; b) J. J. Alexander, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4260; c) N. A. Beach, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5713.
- [5] K. J. Nelson, I. D. Giles, W. W. Shum, A. M. Arif, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3129.
- [6] R. J. Deeth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2551.
- [7] R. L. Lord, M.-H. Baik, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4413.
- [8] A. Rosa, E. J. Baerends, S. J. A. van Gisbergen, E. van Lenthe, J. A. Groeneveld, J. G. Snijders, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10356.
- [9] P. M. Hummel, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, H. B. Gray, *J. Coord. Chem.* **2005**, 58, 41.
- [10] J. Li, R. L. Lord, B. C. Noll, M.-H. Baik, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 10144.
- [11] tpp = *meso*-Tetraphenylporphyrinat, TiPrP = *meso*-Tetraisopropylporphyrinat, K(222) = Kryptofix 222.
- [12] a) T. Ikeue, Y. Ohgo, T. Yamaguchi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Nakamura, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2617; b) Y. Ohgo, T. Ikeue, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1698; c) T. Ikeue, Y. Ohgo, O. Ongayi, M. G. H. Vicente, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5560; d) Y. Ohgo, Y. Chiba, D. Hashizume, H. Uekusa, T. Ozeki, M. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 1935.
- [13] S. Neya, A. Takahashi, H. Ode, T. Hoshino, M. Hata, A. Ikezaki, Y. Ohgo, M. Takahashi, H. Hiramatsu, T. Kitagawa, Y. Furutani, H. Kandori, N. Funasaki, M. Nakamura, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3188.
- [14] a) W. R. Scheidt in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 3 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, Kap. 16, S. 49–112; b) V. K. K. Praneeth, C. Näther, G. Peters, M. Lehnert, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2795.
- [15] a) C. A. Reed, F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3281; b) D. R. Evans, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4660.
- [16] a) A. Hoshino, M. Nakamura, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1234; b) A. Hoshino, Y. Ohgo, M. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7333.