

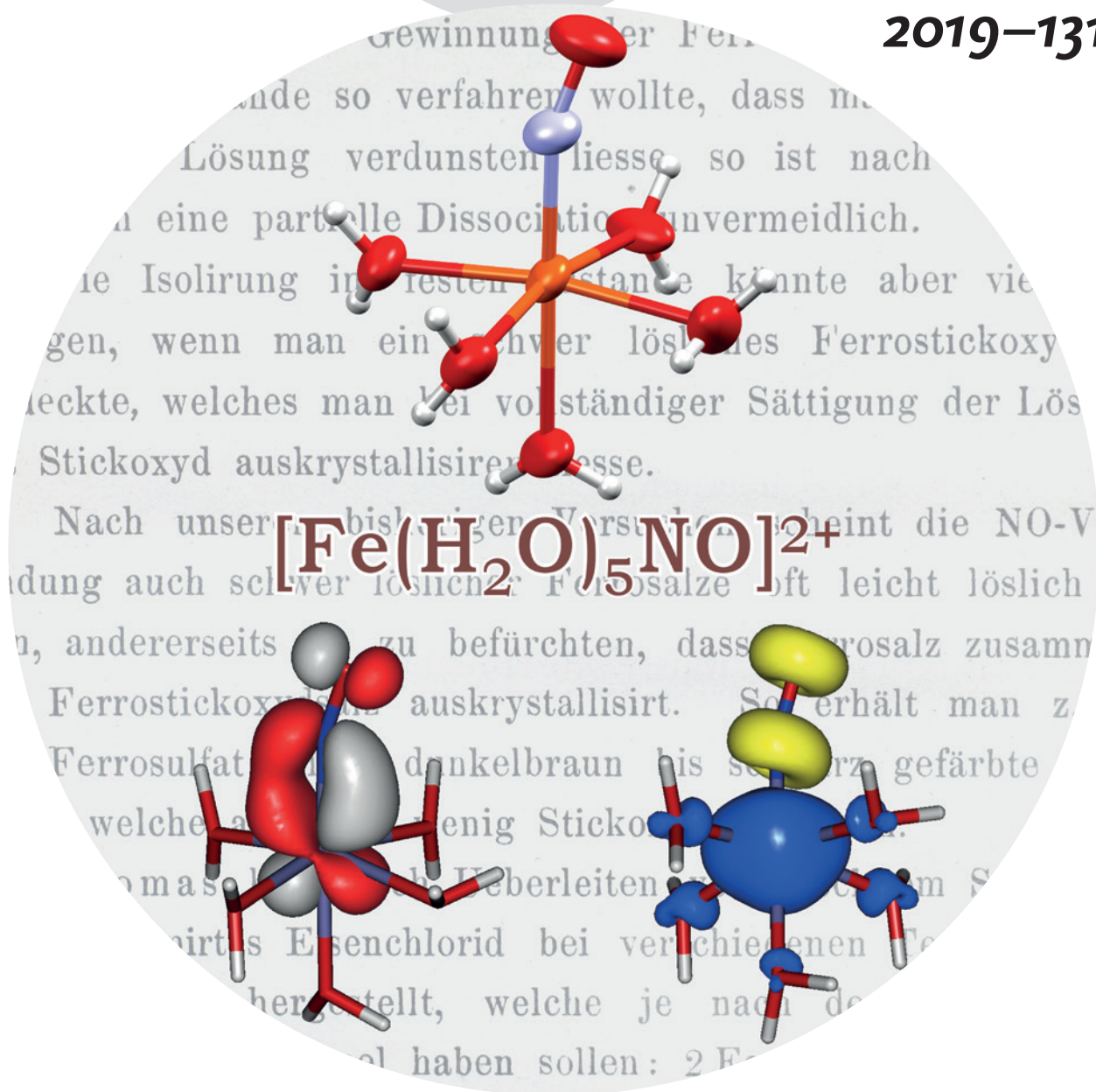
Angewandte Chemie

GDCh

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

www.angewandte.de

2019–131/25



Titelbild

P. Klüfers und G. Monsch

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$, das Chromophor des „braunen Rings“

Koordinationschemie

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201902374

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201902374


 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$, das Chromophor des „braunen Rings“

Georg Monsch und Peter Klüfers*

Abstract: Obwohl die Erforschung des Chromophors des „braunen Rings“, das Ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ (**1**), länger als ein Jahrhundert zurückreicht, gelang die Isolierung dieser nur wenig stabilen Spezies bisher nicht. Nun aber eröffnet die Kristallisation eines Salzes von **1** die Möglichkeit, die besondere Bindungssituation auf experimenteller Grundlage zu analysieren. Das Ergebnis, eine Fe-NO-Bindung durch zwei gestreckte, spinpolarisierte π -Wechselwirkungen, ist eine Herausforderung des Konzeptes der Oxidationsstufe.

Die Untersuchung des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ -Ions (**1**), der farbgebenden Spezies der „Ringprobe“ zum qualitativen Nitratnachweis (Abbildung 1), beschäftigt die anorganisch-

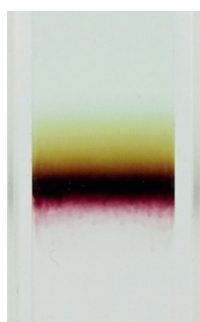


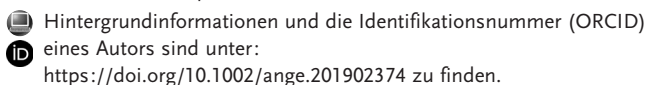
Abbildung 1. Der sogenannte „braune Ring“ zwischen einer Bodenschicht konzentrierter Schwefelsäure, überschichtet mit einer Eisen(II)-sulfat und Nitrat enthaltenden Probelösung. Die Farbe geht auf eine $\{\text{FeNO}\}^7$ -Spezies zurück, die sich nach Reduktion des Nitrats gemäß $3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ aus NO und unverbrauchtem Fe^{2+} bilden.

chemische Forschung seit langem. Seit dem 19. Jahrhundert als Chromophor bekannt, reicht eine erste Phase intensiver Erforschung in das erste Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts zurück, als die konkurrierenden Gruppen um Manchot und Kohlschütter ein äquimolares Eisen:Stickoxid-Verhältnis in NO-gesättigten Eisen(II)-Salzlösungen nachwiesen und darüber hinaus die kationische Natur der Spezies erkannten.^[1] Die heute allgemein akzeptierte Formel der Spezies und ihr Quartettzustand wurden 1958 von Wilkinson et al. abgeleitet. Aus dem $S = 3/2$ -Spinzustand und einer IR-Absorption bei ca. 1800 cm^{-1} schlossen die Autoren auf einen Eisen(I)-Komplex eines NO^+ -Liganden.^[2] Diese Einordnung hatte bis 2002

Bestand, als Stochel, van Eldik et al. Argumente für ein high-spin-Eisen(III)-Zentralatom vorlegten, dessen $S = 5/2$ -Spin antiferromagnetisch an einen Triplett-NO⁻-Liganden koppelt: aus $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}^+)]^{2+}$ wurde $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}^-)]^{2+}$.^[3] Nur zwei Jahre später wurde diese Neuzuweisung von Cheng et al. in Frage gestellt, die aus DFT-Rechnungen auf $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}^0)]^{2+}$ als adäquate Formulierung schlossen. Ferner wurde die Linearität der Fe-N-O-Gruppe hervorgehoben.^[4] 2010 bestätigte die Ghosh-Gruppe die Linearität, wies aber auf das flache Deformationspotential des dreiatomigen Fragments hin.^[5] Im selben Jahr lenkte Radon in einer wellenfunktions-(WFT)-basierten Studie die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung nichtdynamischer Korrelation in der Fe-NO- π -Bindung.^[6] Neuere Arbeiten fügen ein weiteres Charakteristikum hinzu: die geringe Ladungsübertragung, wenn von einem dikationischen Eisenzentrum und einem neutralen NO-Molekül ausgegangen wird.^[7] Das Interesse theoretischer Gruppen wird natürlich nicht nur durch den Umstand wach gehalten, dass **1** in der chemischen Grundausbildung eine Rolle spielt. Tatsächlich ist **1** die Stammverbindung biochemisch relevanter Nitrosyleisenspezies der Quartett- $\{\text{FeNO}\}^7$ -Klasse (die hochgestellte Zahl bei dieser Enemark-Feltham-Notation ist die Summe der Metall-d- und der NO- π^* -Elektronen). Literatur zur biochemischen Fragestellung ist in den Hintergrundinformationen zusammengestellt. Weitere $\{\text{FeNO}\}^7$ ($S = 3/2$)-Spezies mit engerem Bezug zu **1** wurden vor mehr als einem Jahrhundert bei dem Versuch entdeckt, die Reaktionsbedingungen bei der Bildung des Chromophors zu variieren. So bildet Eisen(II)-chlorid bei der Umsetzung mit NO-Gas in konzentrierter Salzsäure das grüne Anion $[\text{FeCl}_3(\text{NO})]^-$.^[8] In dieser Arbeit berichten wir nun über die Isolierung und Untersuchung des „brauner Ring“-Chromophors selbst und stützen eine Analyse der Bindungsverhältnisse auf die nun vorliegenden experimentellen Daten.

1 ist eine sehr zersetzliche Koordinationseinheit. Schon die erste systematische Untersuchung durch Manchot zeigte ihre begrenzte Stabilität gegenüber NO-Abspaltung in wässriger Lösung. Wird **1** durch die Reaktion eines Eisen(II)-Salzes mit NO-Gas in Wasser hergestellt, genügt ein kurzes Durchleiten von Inertgas durch die Lösung, um NO aus **1** freizusetzen. Dementsprechend nutzte die van-Eldik-Gruppe bei ihren kinetischen Messungen in wässriger Lösung den Umstand, dass **1** schlagartig durch sichtbares Licht praktisch jeder Wellenlänge photolytisch wird. In ihrer Übersicht über mehr als 100 Quartett- $\{\text{FeNO}\}^7$ -Komplexe zeigte die Stammspezies **1** die geringste Stabilität von allen.^[9] Es verwundert daher nicht, dass die von Manchot für seine großen, schokoladebraunen Kristalle (Ref. [1f]) zeigt ein Foto) angegebene Formel $2\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ aufgrund von Schwierigkeiten, sie zu reproduzieren, später angezweifelt wurde (Wilkinson, 1958: „rather ill-defined solids“).^[1f,2] So konnten auch wir bei Versuchen, Manchots Vorschrift nach-

[*] M. Sc. G. Monsch, Prof. Dr. P. Klüfers
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: kluef@cup.uni-muenchen.de



zustellen, zwar tiefbraune Kristalle erhalten, sie erwiesen sich aber im Wesentlichen als $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nur ein kleiner Teil der gemäß $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegenden sechs Aqualiganden (auf einer von drei Wasser-Punktlagen) zeigte sich geringfügig (max. 14%) durch NO substituiert (Details in den Hintergrundinformationen).

Obwohl Versuche, mit einfachen Gegenionen Salze des braunen Chromophors zu isolieren, erfolglos blieben, fanden wir nun **1** als Kation in braunen Kristallen der allgemeinen Formel $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})][\text{M}^{\text{III}}(\text{fpin})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; x \approx 8.3$). Bei dem dianionischen Liganden fpin handelt es sich um den zweizähligen Perfluoropinakolato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$ -Chelatbildner, mit dem wir und andere Gruppen vor einiger Zeit tetrakoordinierte, mehr oder weniger planare high-spin-Ferrate(II) mit dem $[\text{Fe}(\text{fpin})_2]^{2-}$ -Anion gefunden haben.^[10] Wir fanden nun, dass Lösungen dieses Ions NO-Gas unter Bildung eines fünffach koordinierten Quartett- $\{\text{FeNO}\}^7$ -Nitrosylkomplexes der Formel $[\text{Fe}(\text{fpin})_2(\text{NO})]^{2-}$ absorbieren.^[11] Enthalten die wässrigen Reaktionslösungen bei diesen Versuchen jedoch eine äquimolare Menge Fe und fpin, kristallisiert **1** $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{fpin})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dabei geht die Bildung von Eisen(III) mit der Freisetzung von Lachgas einher, das durch seine IR-Signatur im überstehenden Gasraum detektiert wurde. Um **1** auch ohne das Ferrat(III)-Gegenion untersuchen zu können, wurden zwei Drittel der eingesetzten Eisenmenge durch Gallium ersetzt. Die braunen Kristalle von **1** $[\text{M}^{\text{III}}(\text{fpin})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ waren für beide Anion-Zentralmetalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet (wobei das Anion des Gallats röntgenographisch eisenfrei war). Die Struktur von **1** im Gallat ist in Abbildung 2 gezeigt.

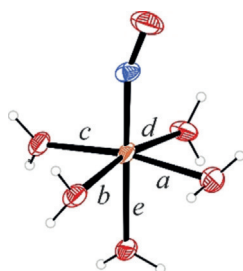


Abbildung 2. Die Molekülstruktur von **1** in Kristallen des Gallats (50%-Ellipsoide).^[12] Die Abstände *a–e* sowie andere Abstände und Winkel sind in den Hintergrundinformationen gegeben.

Es zeigt sich, dass Wilkinson mit seiner Formulierung des Chromophors als Pentaqua-nitrosyleisen(2+) richtig lag.^[2] Quantitative Aussagen der theoretischen Analysen stimmen mit den am C_1 -symmetrischen **1** gewonnenen experimentellen Daten dagegen nur näherungsweise überein (siehe die Hintergrundinformationen). Vor allem von der wiederholt postulierten Linearität der Fe-N-O-Einheit weichen beide Salze ab (161° im Gallat, 162° im Ferrat). Rechnungen auf BP86/def2-TZVP-Niveau mit der experimentell erhaltenen Konformation des Pentaqua-Ions ergaben nun jedoch eine bessere Übereinstimmung, auch bezüglich des Fe-N-O-Winkels (siehe Hintergrundinformationen).

Auf dieser Grundlage haben wir zunächst das ungewöhnliche Ausmaß an nichtdynamischer Korrelation in einer

Nitrosylmetalleinheit behandelt – ein Indiz behinderter Orbitalüberlappung. Als zweckmäßiges Werkzeug wurde eine kürzlich von Grimme eingeführte DFT-Methode genutzt, die auf einer mit gebrochenzahlig besetzten Orbitalen gewichteten Elektronendichte beruht (*fractional occupation density, FOD*).^[13] Abbildung 3 zeigt die „heißen“ Elektronen, die

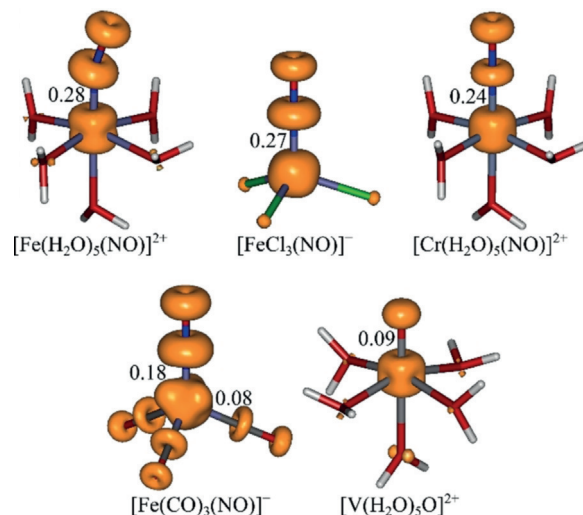


Abbildung 3. FOD-Darstellung (BHLYP, $T = 15\,000\text{ K}$, Kontur bei 0.005 a.u.) der „heißen“, nichtdynamisch korrelierten Elektronen. Die Zahlen bei den Metall-Ligand-Bindungen zeigen die Population der Antibindung in CASSCF(*n,m*)-Rechnungen: (9,13) für **1** und $[\text{FeCl}_3(\text{NO})]^-$, (7,8) für die Cr-Spezies, (14,14) für den Carbonylkomplex und (7,8) für das Vanadyl-Ion. Letzteres zeigt im $\text{V}=\text{O}$ -Fragment eine Besetzung der σ -Antibindung von 0.07 zusätzlich zur π -Korrelation; die typischen „ π -Donuts“ sind hier ausgefüllt. Das Besetzungsmuster beim Carbonylkomplex entspricht publizierten Daten für kleinere aktive Konfigurationsräume (4,4 und 10,10).^[14]

einer korrelierten Behandlung bedürfen. Im Vergleich von **1** mit verwandten Spezies zeigt sich die Regel, dass beide π -Wechselwirkungen zwischen einem Nitrosylliganden und einem Metall als partiell dissoziiert angezeigt werden. Multikonfigurationsmethoden (siehe unten) zeigen dementsprechend depopulierte M-NO- π -Bindungen und in gleichem Umfang besetzte Antibindungen. Die Besetzung jeder einzelnen π -M-NO-Antibindung für nah verwandte Komplexe zweiwertiger Zentralmetalle nach der Umsetzung mit NO ist in der oberen Reihe von Abbildung 3 gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung werden weitere Spezies betrachtet: das diamagnetische $\{\text{FeNO}\}^{10}$ -Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]^-$ zeigt auch für ein niedervalentes Zentralatom die größte Bindungsstreckung für die Fe-NO-Wechselwirkung, hier begleitet durch einen weniger ausgeprägten Effekt beim nicht so starken π -Akzeptor CO.^[14] Die Besetzung der Fe-NO-Antibindung entspricht bei dieser Spezies den Werten für low-spin- $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe.^[15] Die Beispiele zeigen, dass es um eine Gemeinsamkeit von Nitrosylkomplexen geht. Der Vergleich des doppelt π -akzeptierenden Nitrosylliganden mit einem doppelten π -Donor wie dem terminalen Oxidoliganden in $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$ zeigt beim π -Donorliganden einen geringeren Effekt.

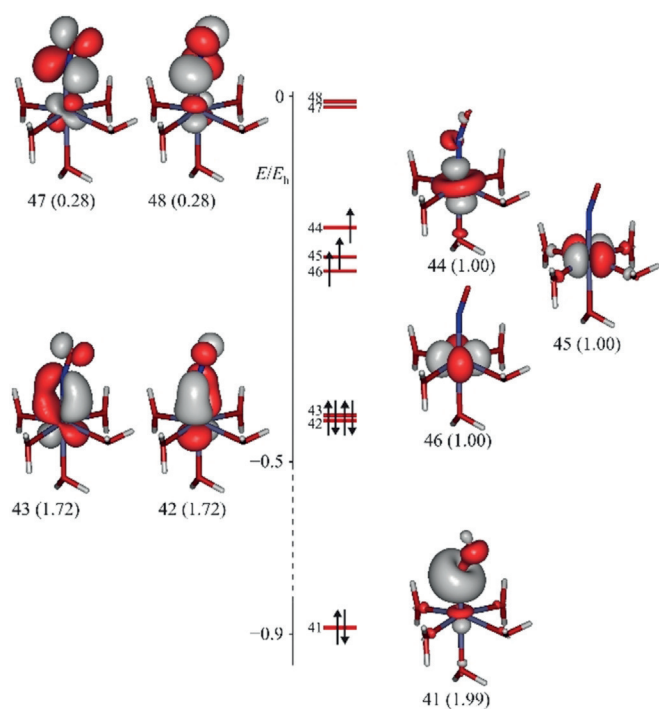


Abbildung 4. Grenzorbitale im $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ -Ion [CASSCF(9,13)/def2-TZVP; Kontur bei 0.06 a.u.]. Hinter der Orbitalnummer ist die Besetzung in Klammern angegeben. Die Pfeile geben die 22211100-Konfiguration wieder, die mit 62% zum Grundzustand beiträgt.

Korrelierte Rechnungen auf CASSCF-Niveau wurden für verschiedene aktive Konfigurationsräume ausgeführt (Abbildung 4). Aufgrund deutlicher Beiträge der Fe-NO- π -Antibindungen im Sinne einer teilweisen Bindungsdissoziation trägt die wichtigste Konfiguration (Pfeile in Abbildung 4) nur zu 62% zum Grundzustand von **1** bei. Als physikalische Ursache sehen wir mehrfach Pauli-Abstoßung:

- Wie in einer Arbeit Kaupps ausgeführt, führt als erstes die Abwesenheit radialer Knoten der 3d-Orbitale bei allen M-L-Wechselwirkungen der ersten Übergangsreihe zu nennenswerter Überlappungsdichte mit den besetzten 3s- und 3p-Orbitalen.^[16] Wie die Population der σ - und π -Antibindungen beim Vanadyl-Ion (Abbildung 3) zeigt, ist diese 3d-M-L-Pauli-Abstoßung für π -Wechselwirkungen, die für optimale Überlappung eines kleineren Atomabstands bedürfen, ausgeprägter.
- Zu dieser allgemeinen Einflussgröße gibt es einen weiteren gewichtigen Beitrag zu einem Szenario mehrfacher Pauli-Abstoßung, durch den NO einzigartig wird. Hierzu lohnt ein Blick auf das NO^+ -Ion als Ausgangspunkt. Die Bildung einer kovalenten Bindung zu einem Nitrosylfragment geht mit der Besetzung der NO^+ -LUMOs einher, den beiden entarteten N-O- π^* -MOs. Eine Wechselwirkung geeigneter Metallorbitale und dieser NO-Ligandorbitale ist nun immer durch einen weiteren abstoßenden Kontakt erschwert, nämlich zwischen den Elektronen der M-NO-Bindung und den beiden N-O-bindenden π -Elektronenpaaren, die sich mit den Antibindungen denselben räumlichen Bereich teilen.

- Bei den Quartett- $\{\text{FeNO}\}^7$ -Spezies kommt noch ein besonderer Umstand hinzu, nämlich ein offensichtlich abstoßender Fe- d_{z^2} -NO- σ -Kontakt, der durch das Abknicken der Fe-N-O-Einheit abgemildert wird. Abbildung 4 zeigt Bindung (MO 41) und Antibindung (MO 44) dieses Kontakts. Im Chrom-Analog fehlt eine besetzte Antibindung hingegen. Als Folge ist der M-NO-Abstand in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ ca. 0.1 Å kürzer als bei **1** (1.697 vs. 1.786 Å), außerdem ist der Cr-N-O-Winkel nahezu 180°.

Die Spinbesetzung von **1** und verwandter Spezies (Abbildung 5) folgt den Regeln, die in Ref. [17] und [18] zusammengestellt sind. So findet sich Delokalisation des Mehrheitsspins (α -Spin) bei nichtorthogonaler Wechselwirkung eines Elektronenpaar-Donors mit einem einfach besetzten

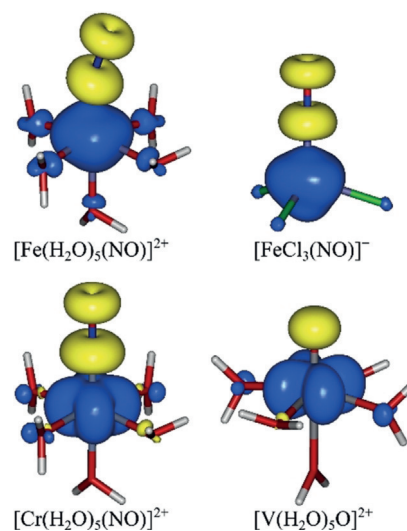


Abbildung 5. Spinbesetzungen in einigen Spezies mit ausgeprägter M-L- π -Wechselwirkung (BP86/def2-TZVP; positive Spinwerte blau, negative Werte gelb; Konturen in a.u.: 0.1 für die oberen Spezies, 0.05 für die unteren Dikationen).

Metallorbital. Für **1** trifft dies auf die σ - und π -Wechselwirkungen der Aqualiganden und der Fe- d_{xy} -, Fe- $d_{x^2-y^2}$ - und Fe- d_{z^2} -Orbitale zu – ebenso wie auf Chloridorbitale im verwandten $[\text{FeCl}_3(\text{NO})]^-$ und auf die π -Wechselwirkungen der Aqualiganden mit dem M- d_{xy} -Orbital in der unteren Reihe von Abbildung 5. Spinpolarisation ergibt sich bei orthogonaler Wechselwirkung mit dem Mehrheitsspin. Dementsprechend ist in den beiden Fe-NO- π -Wechselwirkungen α -Spindichte am Metallzentrum angesammelt und die entsprechende β -Spindichte am Liganden. Dies gilt auch für die σ -Wechselwirkungen der Aqualiganden mit den leeren M- $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen der Cr- und V-Spezies sowie für die σ/π -Komponenten der $\text{V}=\text{O}$ -Bindung. Das Ausmaß der Spindelokalisation oder -polarisation spiegelt die jeweilige Orbitalüberlappung wider. So zeigt bemerkenswerterweise keine der denkbaren M-NO- σ -Bindungen mit den Konturwerten von Abbildung 5 eine nennenswerte α -Spindelokalisation auf den Liganden (siehe die geringfügige Spindelokalisation in der σ -Bindung des Liganden, wenn in Abbildung S2 in den Hin-

tergrundinformationen die Fe- und Cr-Spezies bei kleinem Konturwert gezeichnet werden).

Die erhaltenen Zahlenwerte für die Spinbesetzung am Nitrosylliganden stimmen mit publizierten Analysen überein, auch hinsichtlich der zumindest mäßigen Übereinstimmung von WFT- und reinen DFT-Methoden.^[6] Für verschiedene aktive Räume (n,m) ergaben CASSCF-Rechnungen -0.64 (7,7), -0.54 (7,12), -0.51 (9,13), während reine Dichtefunktionale die folgenden Werte ergaben: -0.68 (BP86), -0.82 (OLYP), -0.84 (OPBE) und -0.71 (TPSS; alle Rechnungen mit def2-TZVP-Basissatz). Hybridfunktionale häufen mehr β -Spindichte auf dem Nitrosylliganden an – umso mehr, je größer der prozentuale HF-Anteil des Funktionals ist (in Klammern): TPSSH (10%) -0.91 , B3LYP (20%) -1.00 , B3LYP (50%) -1.28 ; ω B97M-V (var.) -1.05 . Ref. [6] sieht in den hohen Werten für den β -Spinüberschuss am Nitrosylliganden eine unphysikalische Überpolarisation (siehe als weitere detaillierte Studie zur Überbewertung der Spinpolarisation in verwandten $\{\text{FeNO}\}^7$ -Spezies Ref. [19]). Dieses auf den ersten Blick technische Detail wird sich als entscheidende Schwierigkeit herausstellen, rechnerisch Oxidationsstufen zuzuweisen.

Die publizierten Zuweisungen von Oxidationsstufen (OS) für **1** zwischen $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{NO}^+)$ und $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}^-)$ spiegeln die Unsicherheit wider, die Elektronen der beiden π -Bindungen zuzuordnen. So wurde der Nitrosylligand zunächst als NO^+ gesehen, mit den π -Bindungen als metallständige Rückbindungen. Tatsächlich geraten Versuche, die OS von **1** festzulegen, zu einer Herausforderung des Konzeptes der Oxidationsstufe. Als Ausgangspunkt könnten Ladungen aus den unterschiedlichen Verfahren zur Besetzungsanalyse herangezogen werden. Hierbei ergibt sich, ohne dass nennenswerte Unterschiede zwischen den Verfahren beobachtet würden, ein mehr oder weniger elektroneutraler NO-Ligand. So ergibt sich als Ladung des NO-Fragments mit den verschiedenen Methoden: -0.10 (QTAIM), $+0.09$ (NPA), $+0.19$ (ECDA), -0.05 (IAO/IBO), $+0.18$ (Mulliken), alle Werte aus BP86/def2-TZVP-Daten, und $+0.06$ (Mulliken) aus einer CASSCF(9,13)-Rechnung. Auf den ersten Blick stimmt dieses Ergebnis recht gut mit der jüngsten Zuweisung als $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}^0)$ überein.^[4] Tatsächlich rückten Arbeiten aus der jüngeren Vergangenheit Oxidationszahlen konzeptionell in die Nähe „realer“ Ladungen. Eine Feststellung aus dem Jahr 2010 unterstreicht dies, indem der Begriff „real oxidation number“ verwendet wird: „the ‘ $\text{Fe}^{\text{I}}\text{NO}^+$ ’ description should merely be regarded as a formal one. In reality, the extremely strong $d \rightarrow \pi^*$ backdonation repopulates the ‘empty’ $\text{NO } \pi^*$ orbitals and changes the real oxidation number of Fe to between II and III“.^[6]

Demgegenüber stärkte die IUPAC im Jahr 2016 die ursprüngliche Definition der OS als „winner-takes-all“-Prinzip, indem die OS durch ionische Näherung (*ionic approximation*, IA) bestimmt wird. Die IA kann auf unterschiedliche Weise erreicht werden, darunter die Bestimmung des Anteils eines Atomorbitals am bindenden MO.^[20] Solange die Spinbesetzung nicht beachtet wird, führt dieses Verfahren für **1** zu einem klaren Ergebnis. Die Fe-NO-Bindung beruht auf zwei gestreckten π -Bindungen (MOs 42 und 43 in Abbildung 4). Gemäß den Orbitalkoeffizienten sind die Bindungen metall-

zentriert. Die IA ordnet die beiden π -Paare damit dem Metall zu. Mit den sieben Elektronen zugunsten des Zentralmetalls und leeren π^* -N-O-MOs am Liganden ergibt die IA die alt-hergebrachte $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{NO}^+)$ -Formulierung, oder, gleichbedeutend, d^7 , aufgrund der Beziehung $\text{OS} = N - n$ mit N als Gruppennummer des Übergangsmetalls.^[20]

Diese scheinbar klare Situation stellt sich jedoch als komplizierter dar, wenn die Spinbesetzung in Betracht gezogen wird. Zunächst sei festgehalten, dass alle rechnerischen Verfahren zur Ableitung der d^n -Konfiguration des Zentralmetalls aus der Wellenfunktion α - und β -Bereich einer paramagnetischen Spezies separieren, so dass sich n als Summe $n_\alpha + n_\beta$ ergibt. Unter den verschiedenen Verfahren wie Sits Ansatz (einschließlich einer NBO-basierten Variante), Head-Gordons LOBA-Methode oder Salvadors kürzlich publiziertem EOS-Ansatz schien uns die letzte Methode als geeignet und robust genug, um auch ein Bindungsszenario zu behandeln, das durch spinpolarisierte (Rück-)Bindungen gekennzeichnet ist.^[21] Um die Rechnungen einordnen zu können, soll jedoch zunächst ein Blick auf die „reale“ Elektroneutralität des Liganden geworfen werden. Diese wird erreicht, wenn einem NO^+ -Fragment eines der vier π -Elektronen zugerechnet wird, was einem halben ligandständigen Elektron pro π -Bindung entspricht. Da mit drei Elektronen die Mehrzahl am Metall verbleibt, wurden oben $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -Rückbindungen formuliert. Anders sähe dies aus, wenn von vollständiger Spinpolarisation ausgegangen wird (der B3LYP-Fall weiter oben). Nun wäre einer von zwei β -Spins zu NO^+ zu verschieben, um NO^0 zu erhalten. Es läge eine Gleichverteilung der β -Spins zwischen Metall und Ligand im Sinne einer β -Kovalenz – und damit einer grenzwertigen OS-Zuweisung vor. Anders gesagt führt die oben erwähnte Überpolarisation dazu, dass der Verbleib der β -Spins von der Rechenmethode abhängig wird. Was wird nun für **1** erhalten? Der EOS-Ansatz bleibt bei der $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{NO}^+)$ -Partitionierung für die erstgenannten drei theoretischen Niveaus mit der geringsten Spinpolarisation, nämlich der WFT-Methode CASSCF(7,12), dem GGA-Funktional BP86 und dem *meta*-GGA-Funktional TPSS. Die größere β -Spin-Akkumulation der übrigen Funktionale – besonders deutlich für die Hybridfunktionale mit größerem HF-Anteil – führt dagegen zur $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}^-)$ -Formulierung.^[22] In der Summe stellt **1** das Konzept der Oxidationsstufe vor zwei Herausforderungen. Die erste ist die Notwendigkeit, Rückbindungen im Allgemeinen angemessen zu behandeln. Die zweite ergibt sich bei einem paramagnetischen Zentrum, für das sich die Behandlung von Kovalenz in den β -Domänen zweier π -Wechselwirkungen ergibt. Bereits der erste Punkt ist kein Fokus der IUPAC-Empfehlung, die Rückbindungen kaum beachtet: so wird CO in den Beispielen als einfacher Donorligand behandelt. Der zweite Punkt wird dagegen überhaupt nicht adressiert. Obwohl es gängige Praxis in rechnerischen Verfahren ist, ist α/β -Separation in spinpolarisierten Bindungen mit der Zuweisung von Elektronenpaaren im Verlauf der IA unverträglich.

Wie stellen sich im Falle von **1** Mößbauer-Daten dar, die zur Zuordnung von Oxidationsstufen oft herangezogen werden? Die Werte von **1** (Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Daten des Ferrats von **1**; $T = 133$ K, Isomerenverschiebung: $\delta = 0.655(3)$ mm s⁻¹, Quadrupolaufspaltung: $|\Delta E_Q| = 2.031$

(8) mm s^{-1} ; Abbildung S4) stimmen mit publizierten Daten für eingefrorene wässrige Lösungen überein, in denen **1** als Nebenspezies im Gleichgewicht mit Hexaaquaeisen(II) gefunden wurde.^[3] In den zitierten Arbeiten wurde die Isomerenverschiebung tatsächlich als Beleg für die zugewiesene OS herangezogen. Ref. [23] zeigt allerdings, dass die zur Elektronendichte am Eisenkern proportionale Isomerenverschiebung von mehreren Parametern abhängt: der Ladung der Spezies, ihrem Spin und der Kovalenz der Bindungen. Für eine besondere Bindungssituation wie in den $[\text{FeNO}]^7(S=3/2)$ -Spezies ist die Isomerenverschiebung daher zunächst einfach so wie sie ist, ohne dass eine eindeutige Entscheidung für eine OS getroffen werden könnte. Die Übereinstimmung von Messwerten und berechneten Parametern schafft dagegen methodische Sicherheit. So werden sowohl die Isomerenverschiebung als auch die Quadrupolaufspaltung auf TPSSH-Niveau zuverlässig erhalten [Basissätze: CP(PPP) für Fe, def2-TZVP für alle übrigen Atome; $\delta = 0.652 \text{ mm s}^{-1}$, $|\Delta E_{\text{O}}| = 2.188 \text{ mm s}^{-1}$].

Zusammenfassend scheint es reizvoll, dem Symbolcharakter einer Spezies wie **1** für die Anorganische Chemie nachzugehen. **1** bietet den seltenen Fall, sowohl für die Lehre als auch für die aktuelle Forschung von Bedeutung zu sein. Dies rechtfertigt einen Versuch, etwas fortgeschrittenen Studierenden das Ergebnis dieser Untersuchung nahezubringen. Um auf die wohl charakteristischste Besonderheit einer NO-Einheit einzustimmen, bietet sich das Verhalten von Stickstoffmonoxid bei sehr niedriger Temperatur an. So wurde kürzlich über den Nachweis von Aggregaten wie dem Dimer, dem Trimer oder dem Tetramer in Heliumtröpfchen berichtet, von denen das trapezförmige *cis*-Dimer N_2O_2 das stabilste Teilchen war.^[24] Mit einem N...N-Abstand von ca. 2.3 Å und einer Bindungsdissoziationsenergie D_0 von 8–10 kJ mol^{-1} zeigt sich eine ungewöhnlich schwache Bindung als Folge behinderter Überlappung der einfach besetzten π^* -MOs der beiden NO-Moleküle (in Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen ist eine solche repulsive π/π^* -Interaktion skizziert.) Einen Schritt näher an einem formalen NO^+ -Liganden finden wir Salze wie Nitrosylhydrogensulfat, die „Bleikammerkristalle“. Hier könnte ein Studierender mit der geringen Elektronegativitätsdifferenz $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{N}}$ argumentieren, um die Erwartung polarer kovalenter Bindungen der Art $\text{O}=\text{N}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}-\text{SO}_3\text{H}$ zu begründen. Tatsächlich ist die Bindung gemäß $\text{HOSO}_3^- \text{NO}^+$ weitgehend ionisch, unabhängig davon, wie sich die Elektronegativitäten darstellen.^[25] Auch hier ist es erhöhte Pauli-Abstoßung, die ein herannahendes Nukleophil von den beiden π -Paaren des Kations erfährt, und die zu der unerwartet geringen Neigung führt, die π^* -MOs mit Elektronendichte zu füllen.

Lassen wir nun eine high-spin- $[\text{Fe}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ -Einheit auf die Lewisäure NO^+ treffen. Es wird etwas Elektronendichte auf den Liganden übertragen werden, ohne dass jedoch der überwiegende Metallcharakter der gebildeten Fe-NO- π -Bindungen verloren ginge. Das Zentralmetall wird also durch den Liganden nicht oxidiert, sondern es bilden sich metallzentrierte Rückbindungen aus. Wegen der vorwiegend nichtbindenden oder gar repulsiven Situation in der Fe- $d_{z^2}^1$ -NO(3σ)²-Einheit bleiben diese Rückbindungen mehr oder weniger allein für die begrenzte Stabilität der hydratisierten

$[\text{FeNO}]^7$ -Einheit verantwortlich. Mit **1** fügt sich so eine weitere Spezies in die Reihe ein: die Bindungen sind durch unvollständige Überlappung aufgrund nennenswerter Pauli-Abstoßung geschwächt – so, wie schon in „ N_2O_2 “ oder NO- (HSO_4) . Was die Zuordnung einer OS oder, gleichbedeutend, einer d^n -Konfiguration des Eisen-Zentralatoms angeht, gibt es einige Optionen für die Lehrperson: zum Ersten muss man Oxidationsstufen nicht unbedingt am Beispiel von **1** lehren, zum Zweiten wäre **1** geeignet, die Grenzen eines formalen Konzepts aufzuzeigen, zum Dritten schließlich könnte man sinnvolle zukünftige Erweiterungen der Idee der Oxidationsstufe diskutieren – vor allem unter Einbeziehung des aktuellen computerchemischen Fortschritts.^[21c] Bis dahin bleibt festzuhalten, dass es wohl keine zwingenden Argumente gibt, die klassische $\text{Fe}^{\text{I}}(\text{NO}^+)$ -Zuordnung durch eine $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}^0)$ - oder eine $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}^-)$ -Elektronenverteilung abzulösen.

Die physikalische Ursache der braunen Farbe von **1** liegt in zwei Typen elektronischer Anregungen, die beide von den Fe-NO- π -bindenden MOs ausgehen. Akzeptororbitale sind zum einen die einfach besetzten MOs (Abbildung 4), zum anderen die Fe-NO- π^* -Antibindungen. Details werden in Kürze veröffentlicht.

Danksagung

Wir sind den Professoren Fritz Wagner (TU München) und Felix Tuczek (CAU Kiel) für Mößbauer-Messungen und ihre Interpretation, sowie Dr. Pedro Salvador (Univ. de Girona) für die Berechnung von EOS-Werten auf verschiedenen theoretischen Niveaus und für hilfreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet. Diese Arbeit wurde durch das DFG-Schwerpunktprogramm SPP1740 (KL 624/18-1) „Reaktive Blasenströmungen“ finanziell gefördert.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Donor-Akzeptor-Systeme · Eisenkomplexe · Koordinationschemie · Nitrosyle · Oxidationsstufen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8566–8571
Angew. Chem. **2019**, *131*, 8654–8659

- [1] a) V. Kohlschütter, P. Sazanoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1423–1432; b) V. Kohlschütter, M. Kutscheroff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 873–878; c) V. Kohlschütter, M. Kutscheroff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, *37*, 3044–3052; d) W. Manchot, K. Zechentmayer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, *350*, 368–389; e) W. Manchot, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 1601–1614; f) W. Manchot, F. Huttner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1910**, *372*, 153–178; g) W. Manchot, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 1614–1616.
[2] W. P. Griffith, J. Lewis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3993–3998.

- [3] A. Wanat, T. Schnepfensieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4–10.
- [4] H.-Y. Cheng, S. Chang, P.-Y. Tsai, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 358–361.
- [5] J. Conradie, K. H. Hopmann, A. Ghosh, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8517–8524.
- [6] M. Radoń, E. Broclawik, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1518–1528.
- [7] a) E. Broclawik, A. Stepniewski, M. Radoń, *J. Inorg. Biochem.* **2014**, *136*, 147–153; b) R. D. Harcourt, *Nitric Oxide* **2017**, *69*, 51–55.
- [8] A. In-Iam, M. Wolf, C. Wilfer, D. Schaniel, T. Woike, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1304–1325.
- [9] T. Schnepfensieper, S. Finkler, A. Czup, R. van Eldik, M. Heus, P. Nieuwenhuizen, C. Wreesmann, W. Abma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 491–501.
- [10] a) X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4974–4978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5078–5082; b) S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1000–1005; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1024–1029; c) X. Wurzenberger, C. Neumann, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5159–5161; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5264–5266.
- [11] G. Monsch, P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [12] **1**-Gallat: $C_{24}H_{30.67}F_{48}FeGa_2NO_{24.34}$, $M_r = 1829.83 \text{ g mol}^{-1}$, $0.10 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 19.5162(6) \text{ \AA}$, $b = 11.4432(3) \text{ \AA}$, $c = 25.1936(9) \text{ \AA}$, $\beta = 91.805(1)^\circ$, $V = 5623.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 2.161 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.442 \text{ mm}^{-1}$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100(2) \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 52.8^\circ$, 51878 *hkl*, 11504 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0453$, $R = 0.0451$, $wR2 = 0.1190$, max./min. Restelektronendichte: 2.258/–1.140 e \AA^{-3} . CCDC 1893483 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung (CCDC 1893482 für das **1**-Ferrate). Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [13] a) S. Grimme, A. Hansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12308–12313; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12483–12488; b) C. A. Bauer, A. Hansen, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6150–6164.
- [14] J. E. M. N. Klein, B. Miehlich, M. S. Holzwarth, M. Bauer, M. Milek, M. M. Khusniyarov, G. Knizia, H.-J. Werner, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1790–1794; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1820–1824.
- [15] L. Freitag, S. Knecht, S. F. Keller, M. G. Delcey, F. Aquilante, T. Bondo Pedersen, R. Lindh, M. Reiher, L. Gonzalez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14383–14392.
- [16] a) M. Kaupp, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 320–325; b) H. S. Yu, S. L. Li, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 130901.
- [17] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguier, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27–56.
- [18] E. Ruiz, J. Cirera, S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2649–2660.
- [19] K. Boguslawski, C. R. Jacob, M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2740–2752.
- [20] P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 831–839.
- [21] a) A. J. Webster, C. M. Mueller, N. P. Foegen, P. H. L. Sit, E. D. Speetzen, D. W. Cunningham, J. S. D'Acchioli, *Polyhedron* **2016**, *114*, 128–132; b) P. H. L. Sit, R. Car, M. H. Cohen, A. Selloni, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10259–10267; c) A. J. W. Thom, E. J. Sundstrom, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11297–11304; d) V. Postils, C. Delgado-Alonso, J. M. Luis, P. Salvador, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10525–10529; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10685–10689; e) E. Ramos-Cordoba, V. Postils, P. Salvador, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1501–1508.
- [22] P. Salvador, unveröffentlicht.
- [23] A. Sadoc, R. Broer, C. de Graaf, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 196–200.
- [24] H. Hoshina, M. Slipchenko, K. Prozument, D. Verma, M. W. Schmidt, J. Ivanic, A. F. Vilesov, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 527–534.
- [25] D. Beck, A. Belz, A. In-Iam, P. Mayer, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1191–1194.

Manuskript erhalten: 13. März 2019

Akzeptierte Fassung online: 24. April 2019

Endgültige Fassung online: 17. Mai 2019