

Oxidationsstufen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 12381–12386

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202003122

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202003122

Nicht in jedem Punkt schuldig: Der „nicht-unschuldige“ Nitrosyl-Ligand in IUPACs Oxidationsstufen-Empfehlung

Torsten Ampßler, Georg Monsch, Jens Popp, Tobias Riggemann, Pedro Salvador, Daniel Schröder und Peter Klüfers*

In memoriam Professor Rolf Huisgen

Abstract: Die Bindung eines Nitrosyl-Liganden an ein Zentralmetallatom wird durch die Wechselwirkung zwischen den beiden N–O- π^* - und zwei Metall-d-Orbitalen bestimmt. Diese beiden (Rück-)Bindungen sind weitgehend kovalent, wodurch deren Zuordnung bei der Oxidationsstufenbestimmung erschwert ist. Dabei erweist sich IUPACs „ionische Näherung“ als wirksames Werkzeug, um auf der Grundlage der beteiligten Orbitale eine schlüssige Zuordnung zu erreichen – und zwar ohne den M–N–O-Winkel oder Nettoladungen heranzuziehen.

Der Nitrosylligand ist das prototypische Beispiel eines „nicht-unschuldigen“ Liganden im Sinne Jørgensens, für den ein Ligand unschuldig ist, wenn er die eindeutige Bestimmung der Oxidationsstufe (OS) des Zentralmetalls erlaubt.^[1] Das $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion ist ein typisches Beispiel, bei dem Konsens über die OS des Eisenatoms herrscht, auch ohne die Begrifflichkeiten scharf zu definieren. Wird jedoch einer der – unschuldigen – Aqualiganden durch Stickstoffmonoxid ersetzt, wird im $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ -Ion die OS des Eisenatoms zum Gegenstand der Debatte.^[2] Um hier in eine Diskussion einzusteigen, ist eine klare Definition der OS eine Voraussetzung. Die IUPAC hat hierzu 2016 eine Empfehlung vorgelegt, mit Klarstellungen in zwei begleitenden Dokumenten.^[3] Danach ist die OS die Ladung eines Atoms oder Molekülfragments nach ionischer Näherung (ionic approximation, IA) der heteronuklearen Bindungen. Die IA ergibt sich aus den atomaren Beiträgen zu Molekülorbitalen, wobei das fragliche Elektronenpaar dem Atom mit dem größeren Beitrag zur Bindung und dem kleineren zur Antibindung zugeschrieben wird.^[4]

Bei einem Nitrosylmetallfragment ist die IA an drei Wechselwirkungen vorzunehmen: Zunächst an einer formalen Donorbindung $\text{M} \leftarrow \text{NO}^+$, die wegen ihres annähernd reinen Ligandcharakters stets NO zuzurechnen ist. Dann an zwei $\text{M}-(\text{NO}-\pi^*)$ -Bindungen, deren Charakter zwischen einer Rückbindung $\text{M} \rightarrow \text{NO}^+$ und einer Donorbindung $\text{M} \leftarrow \text{NO}^-$ liegen könnte.^[5] Diese beiden Wechselwirkungen sind die Ursache aller Mehrdeutigkeiten in der Nitrosylmetallchemie.

Wird IUPACs IA auf (kanonische, natürliche oder lokalisierte) MOs angewendet, klären sich tatsächliche und scheinbare Unklarheiten. Zu den letzteren gehört mit dem M–N–O-Winkel ein zählbares Beispiel für unnötige Verwirrung: Ist er mit der Ladung des NO-Liganden korreliert – zeigt er die Ladung gar an? Die IUPAC stellt hier fest: „the MNO segment should be linear for NO^+ but bent for NO^- “.^[3a]

An Nitrosylmetallkomplexen arbeitende Gruppen haben angesichts der inkonsistenten IUPAC-Darstellung fortgefahren, die OS ohne die neue Empfehlung anzunähern, zum Beispiel als nächstes Ganzzahliges von Nettoladungen aus Populationsanalysen.^[6] Allerdings: In einem durch zwei Bindungen beschriebenen Ligand-Metall-Fragment können Nettoladungen und IA-abgeleitete Oxidationsstufen sogar verschiedene Vorzeichen haben. Auch dies wird im Folgenden gezeigt, wobei (1) die IA-Methodik im Sinne der IUPAC-Empfehlung herangezogen wird, dann aber (2) die nicht adäquate Behandlung in den Nitrosylabschnitten korrigiert wird, und schließlich (3) die Beziehung zwischen Nettoladung und OS beleuchtet wird.

Hierzu werden drei isostrukturelle Nitrosylmetallate betrachtet, die bei der Umsetzung von NO-Gas mit einer besonderen Klasse niedrig koordinierter Bis(diolato)metallate entstehen, den tetrakoordinierten Bis(perfluorpinakolato)metallaten $[\text{M}(\text{fpin})_2]^{2-}$ mit Chrom(II), Eisen(II) und Cobalt(II). Die beiden letzten Spezies fanden Interesse, da nur wenig Energie nötig ist, sie im Highspinzustand in eine quadratisch-planare Koordination zu überführen. Darüber hinaus haben sie eine nur geringe Tendenz, weitere Donorliganden zu binden.^[7] Der neue quadratisch-planare Highspin-Chrom(II)-Komplex in dieser Arbeit vervollständigt die Serie (siehe Hintergrundinformationen, SI).

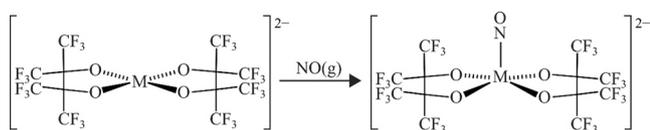
Alle drei Edukte addieren Stickstoffmonoxid unter Bildung von Bis(diolato)nitrosylmetallaten (Schema 1). Alle verlaufen unter Kopplung des ungepaarten NO-Spins mit einem der Spins des jeweiligen Highspin-Metallzentrums ($S = 2$ für $d^4\text{-Cr}^{\text{II}}$ und $d^6\text{-Fe}^{\text{II}}$, $S = 3/2$ für $d^7\text{-Co}^{\text{II}}$). Zusätzlich zur Spinkopplung bei der M–NO-Bindungsbildung kommt es bei

[*] T. Ampßler, Dr. G. Monsch, J. Popp, T. Riggemann, D. Schröder, Prof. Dr. P. Klüfers
Department Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

Dr. P. Salvador
Institut de Química Computacional i Catàlisi i Departament de Química, Universitat de Girona
Maria Aurèlia Capmany 69, 17003 Girona (Spanien)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202003122> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Schema 1. Die Reaktion der tetrakoordinierten Perfluoropinakolato-metallate mit Stickstoffmonoxid ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) zu **1–3**.

der Cobalt- und der Chromverbindung durch die NO-Koordination zu einem Highspin-zu-Lowspin-Übergang. Nach der Kristallisation erhielten wir das daher diamagnetische (NMe_3Bn)₂[Co(fpin)₂(NO)] (**1**), die Spin-1/2-Verbindung (NHEt_3)₂[Cr(fpin)₂(NO)] (**2**) und die Spin-3/2-Verbindung (NHEt_3)₂[Fe(fpin)₂(NO)] (**3**). In der Enemark-Feltham-Notation handelt es sich um Singulett-{CoNO}⁸-, Dublett-{CrNO}⁵- und Quartett-{FeNO}⁷-Spezies. Zusätzlich wurde ein Salz mit dem bekannten Singulett-{VNO}⁴-Monoanion, Na₂[V(NO)(tea)]I·5H₂O (**4**, tea = dreifach deprotoniertes Triethanolamin) untersucht.^[8]

Wir beginnen unsere Untersuchung mit der Cobaltverbindung. Die meisten [CoNO]⁸-Verbindungen weisen eine quadratisch-pyramidale (SPY-5) Struktur mit gewinkelter Co-N-O-Einheit auf. In einem biochemischen Kontext führt die Anlagerung von NO an Cobalamine(II) zu Spezies dieser Klasse.^[9] Weniger häufig wurde über trigonal-bipyramidale (TBPY-5) Varianten mit linear gebundenem, äquatorialem Nitrosylliganden berichtet; beide Formen koexistieren für Chlorido/Phosphan-Kolliganden,

wobei ein gewinkeltes/lineares CoNO-Fragment mit NO⁻/NO⁺ und Co^{III}/Co^I gleichgesetzt wurde und daher Valenztautomerie gesehen wurde.^[10]

Wird eine Lösung des Edukts [Co(fpin)₂]²⁻ in Methanol unter In-situ-IR-Kontrolle einer NO-Atmosphäre ausgesetzt, bildet sich sofort ein Mononitrosylkomplex, der nach einer zeitlichen Verzögerung von ungefähr einer Stunde in das Dinitrosylcobaltat-Ion [Co(fpin)(NO)₂]⁻ übergeht.^[11] Ist das NMe₃Bn⁺-Gegenion von Beginn an vorhanden, kommt es innerhalb der verfügbaren Stunde zu einer schnellen Bildung rötlich brauner Kristalle von **1**. Das Anion von **1** ist instabil. Kurzes Durchspülen mit Inertgas zersetzt die Lösung wie auch die Kristalle schnell unter NO-Freisetzung.

Abbildung 1 zeigt die SPY-5-Koordination des Nitrosylcobaltats mit der typischen Neigung des NO-Liganden. Die Elektronenstruktur wurde durch DFT- und CASSCF-Rechnungen untersucht; dabei bestätigte sich der Singulettzustand. Wie schon für {FeNO}⁷-Verbindungen beschrieben, sind die M–NO-Bindungen im Sinne statischer Korrelation geschwächt (siehe die Population von Bindung und Antibindung in Abbildung 2); in Lit. [2] wird erhöhte Pauli-Abstoßung als Ursache diskutiert. Abbildung 2 zeigt die Grenzorbitale einer CASSCF(8,7)-Rechnung (alle sieben MOs des aktiven Konfigurationsraums sind in der SI gezeigt). Schon bei Betrachten des Bildes zeigt sich die Co–NO- π -Bindung (MO 181) cobaltzentriert, sie ist eine π -Rückbindung. So klar

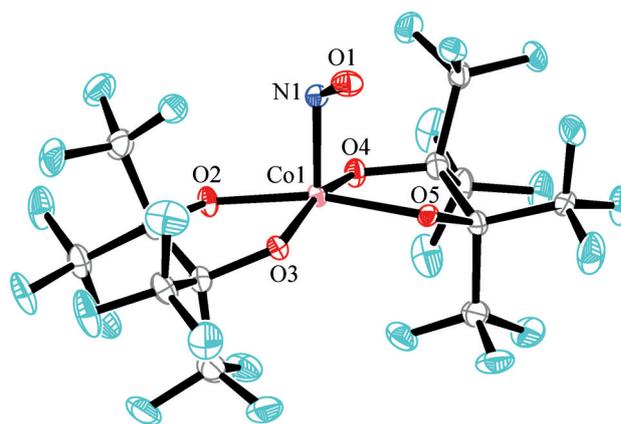


Abbildung 1. Ortep-Darstellung der Hauptform (81% in einem Fehlerrangmodell) des Anions von **1** (70%-Ellipsoide). Abstände in Å und Winkel in °: Co zu: N1 1.793(2), O2 1.899(2), O3 1.904(3), O4 1.898(3), O5 1.901(2); N-O 1.185(3), Co-N-O 120.6(2).

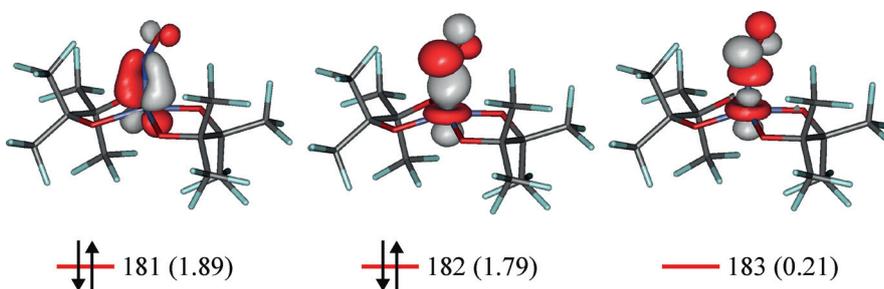


Abbildung 2. Die Grenzorbitale 181–183 des Anions von **1** in einer CASSCF(8,7)-Rechnung (Funktionswert 0.06 atomare Einheiten); die Besetzung ist in Klammern angegeben, die Pfeile entsprechen der führenden 2222000-Konfiguration (79% Anteil am Grundzustand).

stellt sich die Co–NO- σ -Bindung nicht dar (MO 182). Wird sie zusammen mit der Antibindung (MO 183) betrachtet, zeigt sich die nahezu perfekte Kovalenz durch die ähnlich hohen Beiträge von Co und NO zu Bindung und Antibindung – ein häufiger Fall sowohl in der Nitrosylcobaltchemie als auch in der Chemie der Nitrosylmetalle im Allgemeinen.^[12] Um in einem solchen Grenzfall die IA zuverlässig anzuwenden, sollte eine validierte Methode an die Stelle der bloßen Betrachtung kanonischer MOs treten. Wir haben hierzu die Methode der effektiven Oxidationsstufe (EOS) angewendet.^[13]

Als Ergebnis fallen alle acht Elektronen (in den MOs 179–182, siehe die SI) des {CoNO}⁸-Fragments Cobalt zu. Es liegt also ein d⁸-Cobalt(I)-Zentralatom vor, das zwei Elektronenpaare an ein NO⁺-Elektrophil doniert (die π -Rückbindung MO 181 und die „ σ -Rückbindung“ MO 182 in Abbildung 2). Es soll an dieser Stelle betont werden, dass die OS einem „winner-take-all“-Prinzip folgt. Andere Komplexe der {CoNO}⁸-Familie können durchaus eine Co^{III}(NO⁻)-Verteilung ergeben, wenn die Elektronendichte der σ -Bindung etwas zum Liganden hin verschoben ist. Dies ist weder eine Schwäche des Verfahrens noch des Konzeptes. Es ist schlicht die Folge von Kovalenz – und hat nichts mit dem Co-N-O-Winkel von 120° zu tun. Die letzte Feststellung wird durch die Suche nach metastabilen Isomeren von **1** unterstrichen, mit

der Versuche zur photoinduzierten Bindungsisomerie (photoinduced linkage isomerism, PLI) vorbereitet werden sollen.^[14] So fanden wir unter den PLI-Kandidaten, ungefähr 80 kJ mol^{-1} über dem *SPY-5*-Grundzustand, das Analog des oben erwähnten *TBPY-5*-Isomers (**1'**) mit einem linear gebundenen NO-Liganden in der Äquatorebene einer trigonalen Bipyramide (siehe die SI). Auch für dieses Isomer ergab die EOS-Analyse dieselbe $\text{Co}(\text{NO}^+)$ -Zuweisung. Ein NO^+ -Ligand hat also zur Bindung an ein Lowspin- d^8 -Zentralmetall die Wahl: Zum einen, wie in **1**, kann das Metall- d_{z^2} -Paar seitlich in einen Lappen eines $\text{N-O-}\pi^*$ -MO (MO 182 in Abbildung 2) binden und eine zusätzliche $\text{Co-NO-}\pi$ -Bindung aufbauen (MO 181). Zum anderen, wie in **1'**, kann sich der NO-Ligand in die Co-N-O -Linearität drehen, wobei die $\text{Co-NO-}\sigma$ -Bindung durch eine zweite π -Bindung über das d_{xz} -Donorelektronenpaar ersetzt wird. **1** und **1'** sind demnach Bindungsisomere, keine Valenztautomere.

Welche Bedeutung hat die Elektronegativität (χ) in dieser Betrachtung? Die IUPAC entscheidet über die Nutzbarkeit von χ -Tabellen anhand der Haaland-Kriterien (normale Bindungen, sowohl kovalente als auch ionische, dissoziieren homolytisch, dative Bindungen dissoziieren heterolytisch):^[15] „If the split is heterolytic, the ionic approximation follows the electrons; if homolytic, electronegativity applies.“^[3a] Für die $\{\text{CoNO}\}^8$ -Spezies **1**, verläuft die thermische Spaltung der Co-NO -Bindung in Umkehrung der Bildung [Gl. (1)]:



Im Sinne Haalands zerfällt die Co-NO -Wechselwirkung in eine normale Bindung, sagen wir die σ -Bindung, und eine dative Bindung, sagen wir die π -Rückbindung. (Das *eine* Elektron aus der Bildung/Spaltung der normalen Bindung entspricht der hergebrachten Zählweise eines gewinkelt gebundenen NO-Liganden als Einelektronendonator.^[5b]) Die Einordnung der π -Bindung als metallständige Rückbindung findet sich hier wieder: nicht nur bei der Bestimmung der OS fallen die beiden Elektronen Cobalt zu, sondern auch bei der realen Bindungsspaltung. Die Zuordnung der homolytisch spaltenden normalen $\text{Co-NO-}\sigma$ -Bindung zu Cobalt bei der OS-Bestimmung mag den verwundern, der χ_{NO} nahe bei χ_{N} und χ_{O} sieht. Tatsächlich aber ist die Neigung des NO^+ -Ions eher gering, Ladung in die $\text{N-O-}\pi^*$ -Orbitale aufzunehmen. Dies zeigt bereits ein einfaches Salz, Nitrosylhydrogensulfat: eine polare, aber doch weitgehend kovalente $\text{ON-OSO}_3\text{H}$ -Bindung

könnte angesichts der geringen Differenz $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{N}}$ von 0.55 (auf der Allen-Skala) erwartet werden. Tatsächlich ist die Bindung ionisch, wodurch die IUPAC-Aussage zu ergänzen wäre zu „... if homolytic, group electronegativity applies“.^[16]

Um den Zusammenhang zwischen Oxidationsstufen und Nettoladungen zu beleuchten, ist es hilfreich, mit der N-O-Bindungsordnung korrelierte Größen wie Anregungsenergien von Valenzschwingungen oder Atomabstände einzubeziehen. So zeigt Abbildung 3 (links), dass sich die hier vorgestellten Verbindungen regelgerecht verhalten, indem die Abhängigkeit der Wellenzahl der N-O-Valenzschwingung vom N-O-Abstand Badgers Beziehung folgt.^[17] Abbildung 3 (rechts) schließt dann unmittelbar eine Nettoladung ein, die QTAIM-Ladung. Wie ist deren Beziehung zur OS? Da die $\text{Co-NO-}\sigma$ -Bindung nahezu ideal kovalent ist, entspricht der Ladungsübertrag zu NO^+ durch die σ -Bindung nur etwas weniger als *einem* Elektron. Die Ladung auf NO wird weiterhin um ein Δq aus der Rückbindung erhöht, allerdings um deutlich weniger als einer weiteren Elementarladung. Ausgehend von NO^+ beträgt die Nettoladung des Nitrosylliganden in der Summe ungefähr $-\Delta q$ aufgrund des Zuflusses an negativer Ladung durch die beiden $\text{M} \rightarrow \text{NO}$ -Bindungen. Als QTAIM-Ladung berechnet ergibt sich ungefähr $-0.35 e$.

Angesichts der negativen QTAIM-Ladung des NO-Liganden in **1** erscheint die Zuweisung der OS entsprechend NO^+ auf den ersten Blick kontraintuitiv. Man bedenke aber, dass die Elektronenpaare der beiden dominanten, die $\text{N-O-}\pi^*$ -MOs füllenden Bindungen erst dann bei der OS-Bestimmung einem NO^+ zufallen, wenn der Nitrosylanteil *ein* Elektron pro Bindung übersteigt. Im Fall zweier äquivalenter Akzeptorbindungen in einer linearen M-N-O -Einheit mit C_{3v} - oder C_{4v} -Symmetrie bleibt es also bei der NO^+ -Zuweisung bis eine Nettoladung von -1 erreicht wird, um dann, wegen der Zuordnung von zwei Elektronenpaaren zum Ligand, von NO^+ zu NO^{3-} zu schalten. Es ist festzuhalten, dass *der* prototypische NO^+ -Nitrosylmetallkomplex, Nitroprussid, $[\text{Fe}$

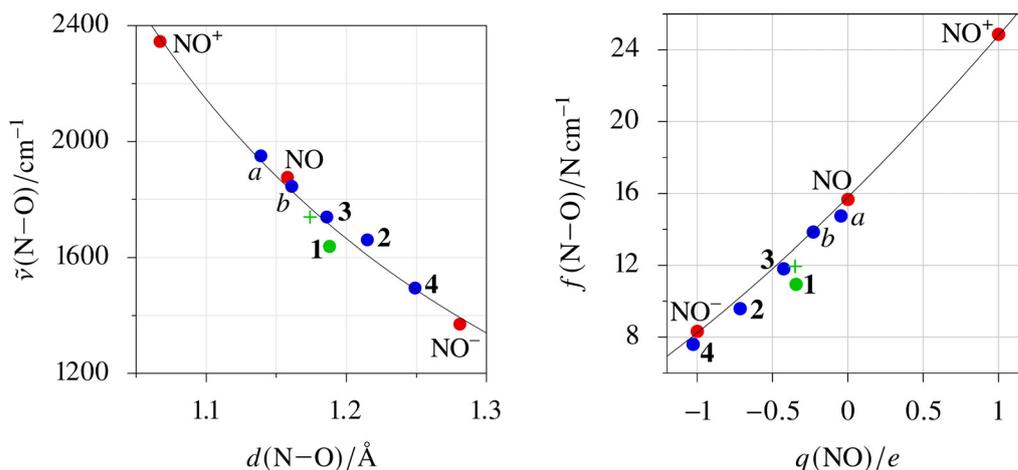


Abbildung 3. Links: experimentell bestimmte Wellenzahlen $\bar{\nu}$ der N-O-Valenzschwingung fester Proben von **1-4** als Funktion des N-O-Abstands d . Die eingezeichnete Linie ist die beste Anpassung nach Badgers Regel, angewendet auf die freien Spezies $\text{NO}^{+/0/-}$. Zwei bekannte Eisenkomplexe wurden ebenfalls berücksichtigt: *a* $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, *b* $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$. Das „+“ markiert das berechnete $\bar{\nu}$ von **1'**. Rechts: Kraftkonstanten f der N-O-Bindungen als Funktion der QTAIM-Ladung q des NO-Liganden in **1-4**, **1'**, *a*, *b*.

$(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$ (Spezies *a* in Abbildung 3), mit seiner Nettoladung nahe bei 0 weit von dieser Grenze entfernt ist.

In der Literatur werden Spezies beschrieben, die sich in Bezug auf die Parameter der Abbildung 3 grenzwertig verhalten. Ein Beispiel ist Wieghardts diamagnetisches Ion $[\text{V}(\text{NO})(\text{tea})]^-$ (**4**) (Abbildung 4 und die SI zeigen Parameter

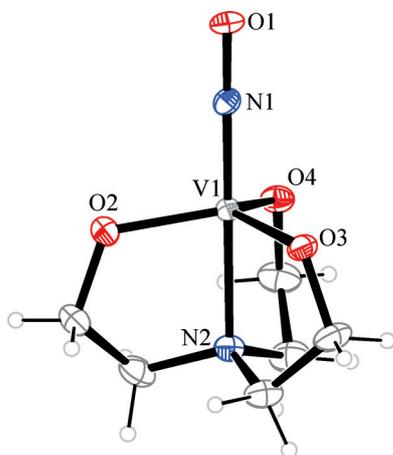


Abbildung 4. Ortep-Darstellung von Wieghardts Anion in **4**, 70%-Ellipsoide, die Ethylenbrücken des tea-Liganden sind für die Hauptform (85%) in einem Fehlorderungsmodell gezeichnet. Abstände in Å und Winkel in °: von V1 zu: N1 1.697(2), N2 2.167(2), O2 1.896(1), O3 1.890(1), O4 1.893(1); N1-O1 1.253(2); V1-N1-O1 177.9(2).

einer Neubestimmung an Kristallen, die nach Lit. [8b] erhalten wurden).^[8a] Erneut zeigt die bloße Betrachtung der beiden äquivalenten V–NO- π -Bindungen und ihrer Antibindungen (siehe SI) den weitgehend kovalenten Charakter. In der EOS-Analyse fallen dann beide Elektronenpaare dem Liganden zu. Als Ergebnis ergibt sich ein NO^{3-} -Ligand und ein Vanadium(V)-Zentralatom (Wieghardt ordnete wegen der Linearität der V–N–O-Einheit ein $\text{V}^{\text{I}}/\text{NO}^+$ -Paar zu und formulierte eine „reduktive Nitrosylierung“). Hier zeigt sich nun sehr schön der Nutzen des OS-Formalismus: Wieghardt stellte dieses Ion nach der Methode von Griffith et al. durch Reaktion von Vanadat(V) und Hydroxylamin, „ $\text{H}_2(\text{NO})$ “, in wässrig alkalischer Lösung her.^[18] Im Sinne der Oxidationsstufen handelt es sich also nicht um eine Redoxreaktion, sondern um die dreifache Deprotonierung von Hydroxylamin mit der anschließenden Bindung der dreifach konjugierten Base an das nach wie vor pentavalente Zentralmetall.

Die Einbeziehung paramagnetischer Spezies erweitert die Diskussion. Wie bereits **1**, wird die Chromverbindung **2** in Form violetter Kristalle erhalten, wenn die Lösung des quadratisch-planaren Eduktkomplexes $(\text{NHEt}_3)_2[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{fpin})_2]$ NO-Gas ausgesetzt wird. Anders als bei **1** aber sind nun Lösung und Kristalle erheblich stabiler. Charakteristika sind eine lineare Cr–N–O-Einheit mit einem N–O-Abstand zwischen **1** und **4**, eine kurze Cr–N-Bindung, ein recht niedriger Wert für die N–O-Valenzschwingung und eine negative Ladung auf NO (Abbildungen 3 und 5). Die visuelle Inspektion der MOs aus einer CASSCF(5,7)-Rechnung zeigt eher chromzentrierte Cr–NO- π -Bindungen, die daher als π -Rückbindungen zu formulieren wären.

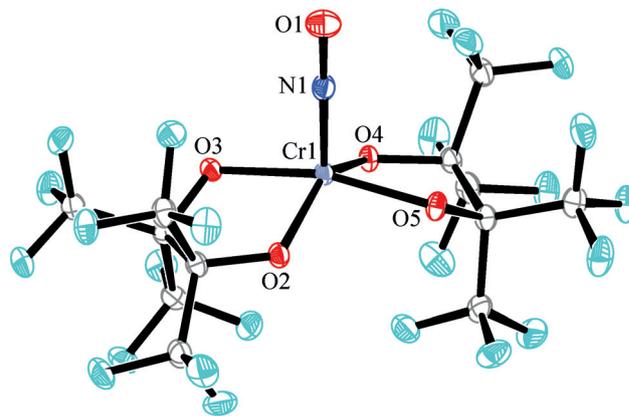


Abbildung 5. Ortep-Darstellung des Anions von **2** (50%-Ellipsoide). Abstände in Å und Winkel in °: von Cr1 zu: N1 1.655(2), O2 1.922(2), O3 1.992(2), O4 1.917(2), O5 1.982(2); N–O 1.214(2), Cr–N–O 179.5(2).

Die EOS-Analyse jedoch ergibt ein $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{NO}^-$ anstelle eines $\text{Cr}^{\text{I}}/\text{NO}^+$ -Paares. Die Ursache für die Zuordnung als NO^- ist Spinpolarisation der beiden π -Bindungen, die durch den einzelnen Spin im d_{xy} -Orbital dieser $S = 1/2$ -Spezies hervorgerufen wird. Wie in der SI illustriert, sind die Cr–NO- π -Bindungen orthogonal zum α -Spin in d_{xy} . Die α -Spins der π -Bindungen verhalten sich daher „Hund-Regel-ähnlich“ indem sie sich am α -Spin des Metallatoms konzentrieren, wodurch die β -Anteile NO-ständig werden. Die Cr–NO-Wechselwirkung ist wieder weitgehend kovalent, in der EOS-Rechnung fällt nun der α -Anteil jeder Bindung dem Metall zu, der β -Anteil dem Liganden. In der Summe führt also die IA auf der Ebene der einzelnen Spins zur Zuweisung der β -Spins der beiden π -Bindungen zu NO^+ , das hierdurch zu einem NO^- wird. Da Spinpolarisation von Elektronenpaaren bei orthogonaler Wechselwirkung mit einfach besetzten Metall-d-Orbitalen in der Koordinationschemie der 3d-Übergangsmetalle alltäglich ist, könnte hier eine Ausweitung der OS-Definition angezeigt sein. Tatsächlich gehen auch alle anderen computerchemischen Verfahren, die OS aus der Wellenfunktion abzuleiten, von α/β -Separation aus.^[19]

Dieser Aspekt wird durch das letzte Beispiel unterstrichen, der rötlich-braunen Eisenverbindung **3**. Hier führt die Addition von NO an das quadratisch-planare Edukt (siehe SI) zu einem Vertreter der Quartett- $[\text{FeNO}]^7$ -Unterklasse der Nitrosyleisenspezies. Abbildung 6 zeigt die Struktur des Anions. Mit seiner nur-O-Koordination der Kolliganden zeigt **3** nahe Verwandtschaft zu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$, der Stammspezies dieser Klasse.^[2] Dementsprechend teilt **3** kennzeichnende Eigenschaften mit dem Aquaion, so zum Beispiel die Abstoßung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Nitrosyl-N-Atom und dem einfach besetzten Fe- d_{z^2} -Orbital, wodurch die Fe–N-Bindung ungefähr 0.1 Å länger als der Cr–N-Abstand in **2** wird und wodurch die typische Abwinkelung der FeNO-Gruppe entsteht. Trotz dieser engen Verwandtschaft zwischen **3** und der Aqua-Stammspezies, ergibt die EOS-Analyse für **3** einen NO^- -Liganden (auch hier durch die Zuordnung zweier β -Spins zum Liganden), aber NO^+ für die Aquaspezies.^[2]

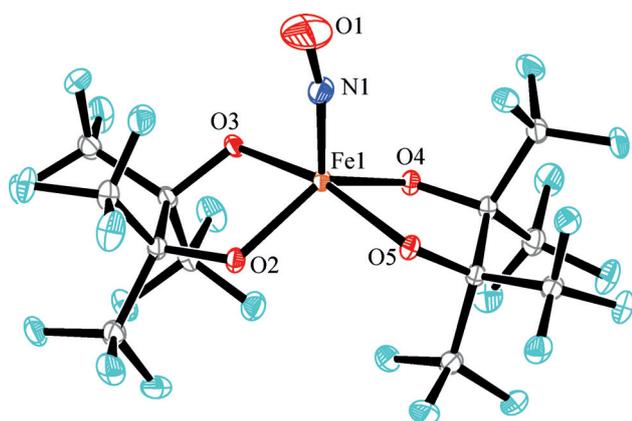


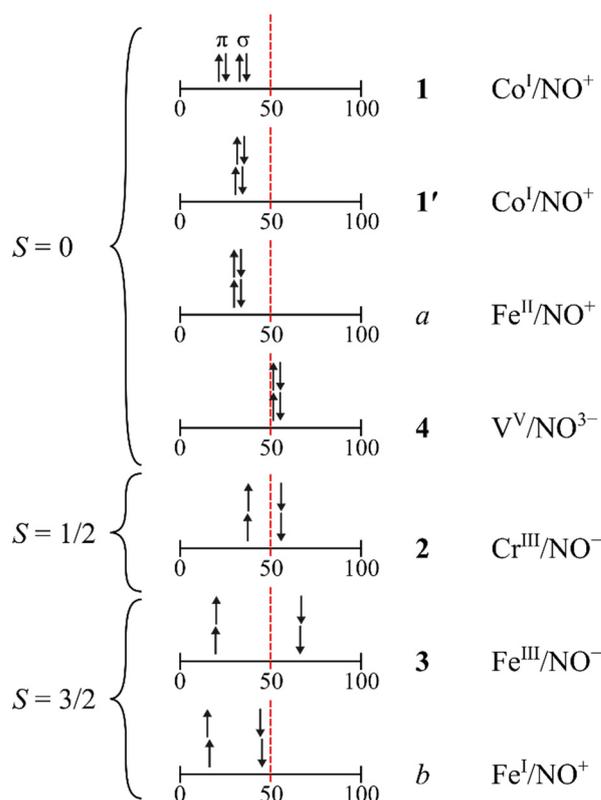
Abbildung 6. Ortep-Darstellung des Anions von **3** (50%-Ellipsoide). Abstände in Å und Winkel in °: von Fe1 zu: N1 1.757(2), O2 1.943(1), O3 2.042(1), O4 1.953(1), O5 2.058(1); N-O 1.149(2); Fe-N-O 168.5(2).

Schema 2 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Ergebnisse der IA-Prozeduren, indem das „winner-take-all“-Szenario der OS-Bestimmung betont wird. Vor allem die Quartett-[FeNO]⁷-Spezies zeigen dabei eine deutliche α/β -Spreizung aufgrund gleich drei treibender Überschuss spins. Als Folge findet sich nur noch der Minderheitsspin in kovalenter Wechselwirkung – entweder ligand- oder metallzentriert – mit dem Mehrheitsspin am Zentralmetall („ β -Kovalenz“).

Woher rührt nun die „Nichtunschuld“ eines Nitrosyl-Liganden? Ursache ist eine Eigenschaft der beiden M–NO-Bindungen des Grenzoritalbereichs, die immer zu Problemen in der Begriffswelt der Oxidationsstufen führt: sie sind weitgehend kovalent. Als Folge genügen kleine Verschiebungen der Ladungsdichteverteilung innerhalb einer Bindung nahe an der 50%-Grenze, um die OS um bis zu vier Einheiten davonschnellen zu lassen. Abbildung 7 zeigt diesen Umstand an der beiden Extrembeispielen dieser Arbeit: am eindeutigen NO⁺-Fall des Nitroprussids (rechts) und der Grenzsituation des NO³⁻-Falls bei Wieghardts Vanadat (links). Beide Spezies sind Singulett und beide besitzen entartete Bindungselektronenpaare. Und obwohl wir in beiden Fällen vor allem π -Bindungen sehen, mit etwas mehr NO-Charakter im Vanadat und etwas mehr Metallcharakter im Ferrat, vollführen die Oxidationsstufen einen Vierelektronensprung – der einem Schritt von *einer* Elementarladung bei den Nettoladungen entspricht (und, nebenbei, keiner Änderung des M–N–O-Winkels).

Spinpolarisation in nicht-Singulett Spezies ist scheinbar ein weiterer verkomplizierender, unabhängiger Parameter. Wird jedoch nach der Ursache der so deutlichen Spinpolarisation bei Nitrosylen gefragt – die vom Zentralmetall und nicht vom Liganden angetrieben wird – ergibt sich dieselbe Antwort: wieder ist es die Kovalenz der beiden entscheidenden M–NO-(Rück-)Bindungen, die auch die Spinkommunikation befördert.

Um zur Titelaussage zurückzukommen: Nitrosyl-Liganden sind nichtunschuldig. Aber es ist nur Kovalenz, der übliche Gegenspieler jeglicher Überlegungen zu Oxidationsstufen –



Schema 2. Übersicht über die verschiedenen Szenarien, Elektronen rechts der Grenze zu finden, die in einer M–NO-Bindung 50%-igen NO-Charakter markiert, oberhalb dessen es bei der IA NO zufällt. Für $S=0$ bezeichnet ein Doppelpfeil ein nicht-spinpolarisiertes Elektronenpaar. Außer für 1 liegen alle Elektronenpaare in M–NO- π -Bindungen vor.

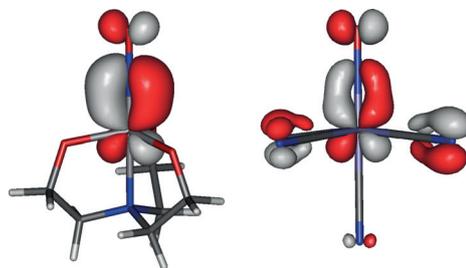


Abbildung 7. Jeweils eine von zwei entarteten M–NO- π -Bindungen von **4** (links) und **a** (rechts). MOs aus CASSCF-Rechnungen: AS(4,4) für **4**, AS(6,7) für **a**; Funktionswert: 0.06 atomare Einheiten.

auch auf dem Gebiet von Liganden, die meist als unschuldig angesehen werden.^[20]

Danksagung

P.K. bedankt sich für die großzügige finanzielle Unterstützung im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1740 „Reaktive Blasenströmungen“ (Fördernummer KL 624/18-1); P.S. bedankt sich für die Unterstützung durch den MCIU (Fördernummer PGC2018-098212-B-C22).

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Cobalt · Koordinationschemie · Nitrosylliganden · Oxidationsstufe · Vanadium

-
- [1] C. K. Jørgensen, in *Adv. Chem. Phys., Bd. 5* (Hrsg.: I. Prigogine), Wiley-Interscience, Hoboken, New York, **1963**, S. 33–146.
- [2] G. Monsch, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8566–8571; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8654–8659.
- [3] a) P. Karen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4716–4726; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4798–4809; b) P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 831–839.
- [4] P. Karen, P. McArdle, J. Takats, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1017–1081.
- [5] a) J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403–418; b) G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford Univ. Press, New York, **1992**, S. 17.
- [6] J. Bohnenberger, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5581–5585; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5629–5633.
- [7] a) 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; b) L. Tahsini, S. E. Specht, J. S. Lum, J. J. M. Nelson, A. F. Long, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14050–14063; c) X. Wurzenberger, C. Neumann, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5159–5161; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5264–5266; d) X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4974–4978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5078–5082.
- [8] a) K. Wiegardt, M. Kleine-Boymann, W. Swiridoff, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2493–2497; b) S. Kitagawa, M. Munakata, M. Ueda, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 49–53.
- [9] I. A. Dereven'kov, D. S. Salnikov, R. Silaghi-Dumitrescu, S. V. Makarov, O. I. Koifman, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 68–83.
- [10] H. J. B. Marroux, B. F. E. Curchod, C. A. Faradji, T. A. Shuttleworth, H. A. Sparkes, P. G. Pringle, A. J. Orr-Ewing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13713–13716; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13901–13904.
- [11] T. Riggermann, P. Klüfers, unpublished.
- [12] I. G. Pallares, T. C. Brunold, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7676–7691.
- [13] a) E. Ramos-Cordoba, V. Postils, P. Salvador, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1501–1508; b) V. Postils, C. Delgado-Alonso, J. M. Luis, P. Salvador, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10525–10529; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10685–10689.
- [14] a) D. Schaniel, T. Woike, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4391–4395; b) P. Güttlich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 839–879; c) P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861–884.
- [15] A. Haaland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032.
- [16] D. Beck, A. Belz, A. In-Iam, P. Mayer, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1191–1194.
- [17] J. Cioslowski, G. Liu, R. A. Mosquera Castro, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 497–501.
- [18] W. P. Griffith, G. Wilkinson, J. Lewis, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1613–1634.
- [19] 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.
- [20] I. M. DiMucci, J. T. Lukens, S. Chatterjee, K. M. Carsch, C. J. Titus, S. J. Lee, D. Nordlund, T. A. Betley, S. N. MacMillan, K. M. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18508–18520.

Manuskript erhalten: 29. Februar 2020
Veränderte Fassung erhalten: 15. April 2020
Akzeptierte Fassung online: 27. April 2020
Endgültige Fassung online: 26. Mai 2020