

Kann ein Diolato-Ligandenpaar Cobalt(II) zu planarer Koordination bewegen?

Xaver Wurzenberger, Christine Neumann und Peter Klüfers*

Molekulare vierfach koordinierte High-Spin-Eisen(II)-Zentren ($S=2$) mit einem mehr oder weniger quadratisch-planaren FeO_4 -Chromophor wurden kürzlich erstmals beschrieben.^[1] Die vier Sauerstoff-Donoratome werden von zwei Diolato-Chelatliganden zur Verfügung gestellt. Als eine der Ursachen für die Verzerrung der tetraedrischen Koordination eines High-Spin- d^6 -Zentralatoms in Richtung auf eine quadratische haben wir eine Jahn-Teller(JT)-Instabilität des Tetraeders gesehen. So sollte die Anordnung der Sauerstoff-Donoratome beispielsweise in der xy -Ebene und des einzigen β -Spin-Elektrons der High-Spin- d^6 -Konfiguration im z^2 -Orbital zu einer günstigen Separation negativer Ladung führen. Diese räumliche Ladungstrennung könnte zum Ausgleich der vermehrten Abstoßung zwischen den Liganden des planaren Baumotivs beitragen.

Dass kürzlich für den Perfluoropinakolato-Chelatliganden ($(\text{FpinH}_2)^{2-}$; Fpin = Perfluoropinakol; die Kurzschreibweise wurde wegen der Konsistenz mit einer früheren Arbeit von uns^[2] beibehalten; in Lit. [1b] wird das Kürzel ddpf statt $(\text{FpinH}_2)^{2-}$ verwendet) nicht nur ein zweites planares High-Spin-Bisdialatoferrat(II), sondern auch dessen High-Spin- d^7 -Cobalt(II)-Analogon beschrieben wurde, scheint dieser Deutung zu widersprechen.^[1b] Da ein tetraedrischer High-Spin-Cobalt(II)-Komplex keine JT-Instabilität aufweist, sollte eine Konformationsänderung vom Tetraeder zum Quadrat weniger günstig sein als im Eisen(II)-Fall. Die Autoren beschreiben jedoch das Gegenteil: In einer DFT-Behandlung erhielten sie für Eisen einen flachen Kurvenverlauf, wenn die Energie über der Konformation aufgetragen wird – ähnlich, wie wir es für das Oxolandiato-ferrat(II) gefunden hatten (Abbildung 1, Fe-Kurve) –, aber eine klare Bevorzugung der planaren Struktur im Fall des Cobaltats(II), bei dem für die tetraedrische Konformation eine um 40 kJ mol^{-1} höhere Energie errechnet wurde (Abbildung 1, Co_{exc} -Kurve). Die Autoren schließen aus diesem Befund, dass lediglich die speziellen Eigenschaften des Liganden für die Planarisierung der Metallate ursächlich seien und nicht etwa eine spezielle Elektronenkonfiguration des Metallzentrums. Welche Sicht richtig ist, wollen wir im Folgenden klären. Als Ausgangspunkt haben wir das uns besonders befremdende Ergebnis gewählt, dass die publizierte DFT-Rechnung am Bisdialatocobaltat(II) eine merkliche Instabilität für die tetraedrische Konformation ergeben hat.

Um das computerchemische Ergebnis nachzuvollziehen, haben wir die „linear Transit Study“ von Lit. [1b] (ADF-

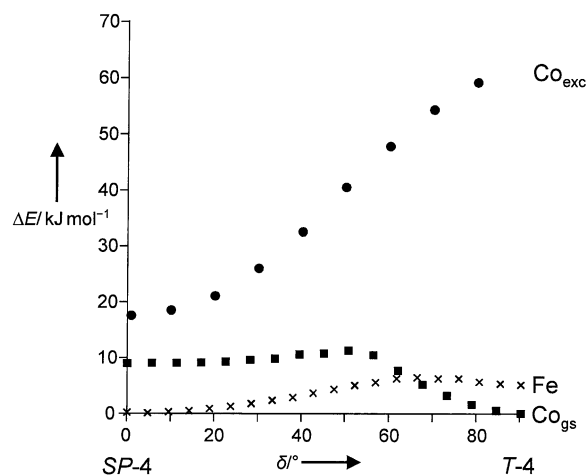


Abbildung 1. Relative Energien von Bis(perfluoropinakolato)metallat(II)-Spezies beim Übergang von einer planaren (SP-4) zu einer tetraedrischen Konformation (T-4). Für Einzelheiten siehe Text. Abszisse: der Diederwinkel $M(\text{O}_{\text{Dial}1})_2/M(\text{O}_{\text{Dial}2})_2$ (δ wie in Lit. [1a], θ in Lit. [1b]; 0° : rechteckig verzerrte quadratische Konformation, 90° : verzerrte tetraedrische Konformation); Ordinate: relative Energie; $\Delta E=0$ für die jeweils stabilste Fe- und Co-Spezies.

Nomenklatur, oft auch „relaxed [Potential Energy] Surface Scan“ genannt) von der planaren zur tetraedrischen Form des Cobaltats durchgeführt (Methode: BP/TZ2P, ADF-Programmpaket in seinen Standardeinstellungen) und dabei für die planare Form dieselbe Orbitalbesetzung erhalten, die in den Hintergrundinformationen zu Lit. [1b] angegeben ist. Auch der in Abbildung 4 von Lit. [1b] gezeigte Anstieg zu einer Instabilität des Tetraeders von 40 kJ mol^{-1} wurde reproduziert (Abbildung 1). Am Ende des Scans – auf der tetraedrischen Seite – ergab sich dann allerdings eine β -Spin-Anordnung der Art $(x^2-y^2, z^2)^1(xy, xz, yz)^1$, und zwar mit den besetzten d-Orbitalen x^2-z^2 und yz eine der weniger stabilen Konfigurationen dieses Typs (alle Orbitalbezeichnungen in dieser Arbeit beziehen sich auf kartesische Achsen, die dem Standard für tetraedrische Spezies entsprechend gewählt wurden; Abbildung 2).

Sprich, auf dem gewählten Weg wurde letztlich ein elektronisch angeregter Zustand erreicht. Stabilere Spezies – und zwar über den gesamten Scan-Bereich hinweg – wurden dann auf dem umgekehrten Weg – vom Tetraeder zum Quadrat – erhalten (Abbildung 1, Co_{gs} -Kurve). Mit den Achsen von Abbildung 2 liegt das Energieminimum bei einer $(xz)^1(y^2)^1$ -Konfiguration der beiden β -Spins vor – mit etwas s-Charakter im y^2 -Zustand, wodurch sich eine Konzentration des Spins in der xz -Ebene ergibt. Beim Voranschreiten zur planaren Konformation wird eine Durchschneidung passiert, bei der

[*] M. Sc. X. Wurzenberger, C. Neumann, Prof. Dr. P. Klüfers
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, 82337 München (Deutschland)
E-Mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

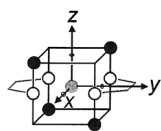


Abbildung 2. Die bei den Orbitalbezeichnungen verwendeten kartesischen Achsen.

die β -Elektronenkonfiguration zu einer $(x^2-y^2)^1(z^2)^1$ -Anordnung wechselt. Für den elektronischen Grundzustand wird also eine flache Kurve erhalten, welche die unerwartete Instabilität der Co_{exc} -Kurve nicht zeigt. Mehr noch: Die JT-Instabilität tetraedrischer High-Spin-Eisen(II)-Zentren sowie das Fehlen dieses Beitrags beim High-Spin-Cobalt(II)-Komplex spiegelt sich in den Kurven wider. Prinzipiell ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn

Rechnungen auf einem vergleichbaren Theorieniveau unter Einschluss eines Solvensmodells durchgeführt werden. Dies stabilisiert die planaren Formen etwas, da die Ligand-Ligand-Abstoßung leicht gemildert wird (Abbildung 3).

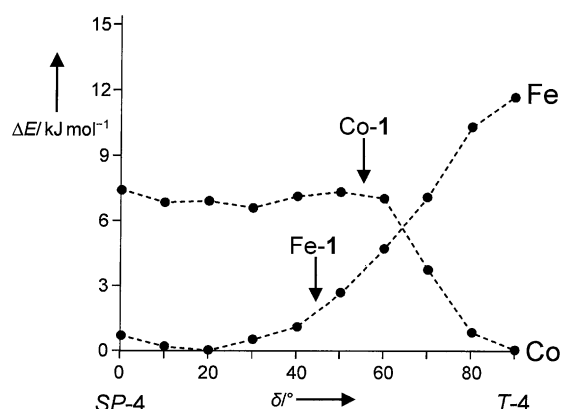


Abbildung 3. Die auf BP86/TZVP-Niveau (einschließlich einer PCM-Korrektur mit den Parametern von Wasser) flach verlaufende Energiekurve für die Konformationsänderung C_2 -symmetrischer $[\text{M}(\text{FpinH}_2)_2]^{2-}$ -Ionen von der SP-4- zur T-4-Ligandenanordnung (C_{2h} für $\delta = 0^\circ$). Fe-1 und Co-1 markieren die experimentell ermittelten Winkel in diesen Verbindungen.

Der Umstand, dass in Lit. [1b] für das tetraedrische Konformer des Cobaltats eine um ca. 60 kJ mol $^{-1}$ zu hohe Energie berechnet wurde, berührt natürlich die dort getroffene Schlussfolgerung, dass „the lowest energy conformation for the $[\text{M}(\text{ddfp})_2]^{2-}$ compounds is clearly much closer to square planar than tetrahedral“ mit der weiteren Folgerung, die beobachtete planare Konformation sei daher „enforced by the ligands, and not any particular electron count at the metal center“. Mit den korrekten Scan-Kurven ist dies jedoch keineswegs der Fall. Vielmehr ist die Planarisierung des Eisen(II)-Komplexes wegen der JT-Unterstützung energetisch günstiger, während die Planarisierung des High-Spin-d 7 -Cobalt-Komplexes mehr Energie verbraucht – wie dies auch zu erwarten war.

Unerwartet ist hingegen der sehr flache Verlauf der korrekten Energiekurven – so, als wären auf dem gesamten Weg verschiedene Einflussgrößen ausbalanciert. Drei solche Faktoren lassen sich derzeit erkennen: 1) die d-Elektronenzahl und der Spinzustand des Zentralmetalls, 2) die Eigenheiten des Liganden, vor allem sein vergleichsweise kleiner „Biss“,

der die kleineren O-M-O-Winkel in der Nähe der SP-4-Konformation stützt, und 3) sekundäre Wechselwirkungen wie die Bindung des Metallats an Gegenionen oder Wasserstoffbrückendonoren. Dass gerade der letzte Faktor mitentscheidend ist, wird durch die Verbindungen in Lit. [1b] unterstrichen, in denen $[\text{K}(\text{dme})_2]^+$ -Gegenionen (dme = Dimethoxyethan) zweizählig durch die Bis(perfluorpinakolato)metallat-Ionen von Eisen(II), Cobalt(II) und Zink(II) chelatisiert werden. Selbst das Zinkat erscheint in Lit. [1b] abgeflacht ($\delta = 65^\circ$ anstelle der erwarteten 90°). Für Eisen und Cobalt nivelliert die Gegenion-Chelatisierung die energetischen Unterschiede zwischen ihnen, sodass beide in einer planaren Konformation gefunden werden.

Der experimentelle Teil unserer Untersuchung belegt die aus den Rechnungen abgeleiteten Unterschiede zwischen den Zentralmetallen. So gelang mit Bis(phosphorandiyl)iminium-(PPN)- und Tetrakis(methanol)lithium-Gegenionen die Synthese zweier isotyper Bis(perfluorpinakolato)metallate $\text{PPN}[\text{Li}(\text{MeOH})_4][\text{M}(\text{FpinH}_2)_2]$ ([Fe-1], [Co-1]). In ihnen fehlt die Unterstützung der planaren Konformation durch Gegenion-Chelatisierung. Stattdessen ist der entsprechende O...O-Abstand durch die Wechselwirkung mit einem Wasserstoffbrückendonator vergrößert. Wegen der Isotypie der Kristalle bleibt von den oben angeführten Einflussgrößen nur die erste wirksam, die Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls – und tatsächlich ist, in Einklang mit dem Fehlen einer JT-Instabilität von T-4-High-Spin-Co II -Zentren, das Cobaltat „tetraedrisch“. In Zahlen ausgedrückt ergibt sich δ zu ca. 46° für das Ferrat und zu 56° für das Cobaltat (Abbildung 4 oben).

Die Kation-Anion-Wechselwirkung, die den größeren O...O-Abstand in den stärker verdrehten Chelatringpaaren von 1 stützt, ist in Abbildung 4 unten hervorgehoben. Übereinstimmend mit dem 1:1-Verhältnis von Tetrakis(methanol)lithium-Kationen und Metallat-Anionen erstreckt sich eine wasserstoffbrückenverbundene Kette in [001]-Richtung des Kristalls.

Die gefundenen Verzerrungen spiegeln sich in den Ergebnissen von Rechnungen wider: Strukturoptimierungen auf dem bei Abbildung 3 angegebenen Theorieniveau relaxieren für Cobalt mit den experimentellen Werten von [Co-1] als Startpunkt zu einer tetraedrischen Konformation. Für Eisen wird dagegen mit [Fe-1]-Startwerten eine planare Konformation als Energieminimum erhalten. Rechnungen unter Einschluss der verschiedenen Gegenionen werden derzeit durchgeführt.

Unsere Schlussfolgerung ist somit, dass ein Paar von Diolatoliganden als einer von mehreren Faktoren zur seltenen planaren Konformation tetrakoordinierter High-Spin-Metall(II)-Zentren beitragen kann. Diolatoliganden setzen jedoch nicht die Regeln der Koordinationschemie außer Kraft: Wenn die konkurrierende tetraedrische Konformation wie bei Eisen(II) JT-destabilisiert ist, dann verläuft die Konformationsänderung vom tetraedrischen zum planaren Zustand energetisch begünstigt auf dem JT-Pfad. Ist dies wie bei Cobalt(II) nicht der Fall, „kostet“ die Planarisierung mehr Energie – und nicht weniger, wie in Lit. [1b] abgeleitet. Es definieren also die Elektronenkonfiguration des Metalls, die Ligandencharakteristika und sekundäre Wechselwirkungen

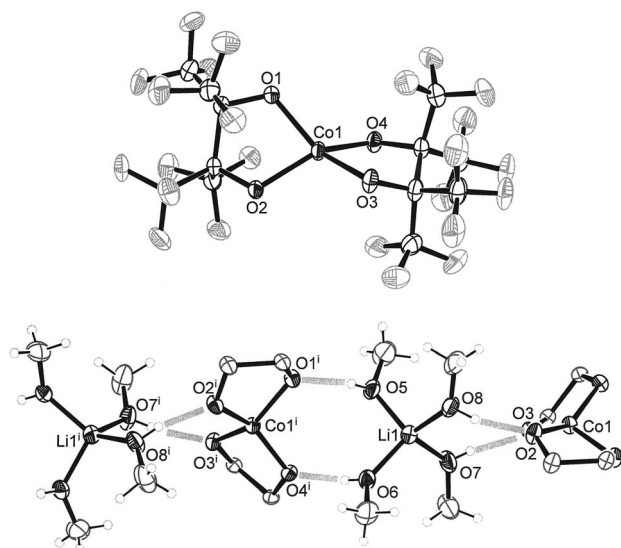


Abbildung 4. Oben: Struktur des Anions in Kristallen von [Co-1] (ORTEP-Darstellung mit 50%-Ellipsoiden); der Co1-O1-O2/Co1-O3-O4-Diederwinkel δ beträgt $55.6(9)^\circ$. Der Diederwinkel im isotypen [Fe-1] beträgt $46.2(11)^\circ$. Abstände [Å]: von Co1 zu O1 1.948(2), O2 1.953(2), O3 1.952(2), O4 1.954(2); von Fe1 zu O1 1.991(2), O2 1.981(2), O3 1.981(2), O4 1.991(2). Unten: Ausschnitt aus dem wasserstoffbrückengeordneten Polymer entlang [001] in Kristallen von [Co-1] (CF_3 -Gruppen weggelassen). Abstände [Å]: von Li1 zu O5 1.916(4), O6 1.905(4), O7 1.906(4), O8 1.914(4); Wasserstoffbrückenkontakte: O5...O1ⁱ 2.669(2), O6...O4ⁱ 2.691(2), O7...O3 2.640(2), O8...O2 2.680(2). Parameter für [Fe-1]: Abstände [Å]: von Li1 zu O5 1.912(5), O6 1.895(5), O7 1.916(5), O8 1.914(5); O5...O1ⁱ 2.657(2), O6...O4ⁱ 2.661(3), O7...O3 2.644(3), O8...O2 2.669(3). Symmetrieschlüssel: $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$.

zusammen die Einflussgrößen bei der Entwicklung dieser neuen Art von Komplexen – nicht allein die Liganden.

Experimentelles

Eine Lösung von Cobalt- oder Eisentriflat-Methanol (1:2) (1 mmol) und Fpin (2 mmol) in 20 mL Methanol wurde unter Rühren zu Lithiummethoxid (4 mmol) in 10 mL Methanol gegeben. PPN-nitrat (4 mmol) wurde in 6 mL Methanol gelöst und zur violetten (Co) bzw. blauen Lösung (Fe) gegeben. Anschließend wurde Methanol im Vakuum so lange vorsichtig abdestilliert, bis ein Niederschlag auszufallen begann. Dieser wurde durch Erwärmen wieder gelöst und die Lösung dann bei 4°C der Kristallisation überlassen. Kristalle von **1** bildeten sich innerhalb einiger Tage. Die Ausbeute wurde noch nicht optimiert.

[Co-1]: $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{CoF}_{24}\text{LiNO}_8\text{P}_2$, $M_r = 1396.71 \text{ g mol}^{-1}$, roter Block, $0.243 \times 0.140 \times 0.136 \text{ mm}$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 19.3947(7)$, $b =$

$17.6340(7)$, $c = 19.0096(7) \text{ Å}$, $\beta = 116.0836(10)$, $V = 5839.3(4) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.589 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 200 \text{ K}$, $\mu = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, Multi-Scan-Absorptionskorrektur, Bruker-D8-Quest-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, θ -Bereich: $2.31\text{--}27.53^\circ$, 64798 Reflexe, 13140 unabhängig und in der Verfeinerung verwendet, 10530 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.0271$, mittleres $\sigma(I)/I = 0.0225$, 819 Parameter, $R(F_{\text{obs}}) = 0.0388$, $R_w(F^2) = 0.1025$, $S = 1.023$, min./max. Restelektronendichte: $-0.348/0.344 \text{ e Å}^{-3}$, max. Verschiebung/Fehler: 0.001 . – [Fe-1]: $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{FeF}_{24}\text{LiNO}_8\text{P}_2$, $M_r = 1393.63 \text{ g mol}^{-1}$, blauer Block, $0.151 \times 0.144 \times 0.129 \text{ mm}$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 19.5459(8)$, $b = 17.4775(6)$, $c = 18.8345(8) \text{ Å}$, $\beta = 116.7122(13)$, $V = 5747.4(4) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.611 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 100 \text{ K}$, $\mu = 0.449 \text{ mm}^{-1}$, Multi-Scan-Absorptionskorrektur, Bruker-D8-Venture-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, θ -Bereich: $2.75\text{--}27.52^\circ$, 70610 Reflexe, 13225 unabhängig und in der Verfeinerung verwendet, 10071 mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.0507$, mittleres $\sigma(I)/I = 0.0394$, 818 Parameter, $R(F_{\text{obs}}) = 0.0463$, $R_w(F^2) = 0.1215$, $S = 1.020$, min./max. Restelektronendichte: $-0.738/1.289 \text{ e Å}^{-3}$, max. Verschiebung/Fehler: 0.001 . Programme: SHELXS, SHELXL, PLATON, ORTEP.^[3] CCDC 921626 ([Co-1]) und 921627 ([Fe-1]) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Die DFT-Rechnungen für Abbildung 1 wurden entsprechend Lit. [1b] mit dem ADF-Programmpaket (Version 2012) durchgeführt.^[4] Die Scan-Kurven in Abbildung 3 wurden mit Gaussian 09 berechnet (verwendetes Lösungsmittelmodell: IEFPCM mit Standardeinstellungen).^[5]

Eingegangen am 29. Januar 2013

Online veröffentlicht am 3. April 2013

Stichwörter: Cobalt · Diolatoliganden · Koordinationschemie · Strukturaufklärung

- [1] a) X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5078–5082; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4974–4978; b) S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1024–1029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1000–1005; c) P. L. Holland, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 507–508; d) siehe auch: S. D. D. Pinkert, F. Schax, B. Braun, F. Meyer, C. Limberg, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5260–5263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5155–5188.
- [2] R. Betz, P. Klüfers, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 925–935.
- [3] a) G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122; b) A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7–13; c) L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [4] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931–967.
- [5] M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford, **2009**.