

78. Modellrechnungen an Hexacyanoferraten und Pentacyanoferraten mit stickstoffhaltigen aromatischen Liganden

von Gion Calzaferri und Franz Felix

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

(1. XII. 76)

Model Calculations on Hexacyano- and Pentacyanoferrate Complexes with Aromatic Nitrogen Heterocycles

Summary

Using the extended *Hückel* method, theoretically predicted chemical, photochemical and spectroscopic properties of these complexes are compared with experimental data. A better understanding of the photochemistry is attempted by analysis of the low energy CT absorption. Starting from the aminopentacyanoferrate the spectroscopic properties of the pentacyanoferrate complexes with aromatic heterocycles are described by adding the 'd- π^* ' MLCT and the π - π^* transitions. The results obtained on the mononuclear pyrazine compounds suggest a very simple way to understand the binuclear pyrazine complexes. Some properties of the hexacyanoferrates can be better explained if all valence orbitals of the ligands are considered. In all examples the influence of the ' π -backbonding' is discussed.

Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von Pentacyanoferraten mit aromatischen Liganden, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ ($n=2,3$; L = Pyrazin, *s*-Triazin, Pyridin *etc.*) sowie von den analogen Pentaamminruthenium(II)-Komplexen sind in den letzten Jahren intensiv untersucht worden [1-4 b]. Es ist wünschenswert, die auffallendsten experimentellen Beobachtungen mit Hilfe einfacher Vorstellungen zu ordnen. Wir versuchen dies in dieser Arbeit durch Anwendung des Extended-*Hückel* (EHT)-Modells [5] mit quadratischer Ladungssiteration am Zentralatom [6]. Die anorganische Photochemie leidet darunter, dass Ligandfeldüberlegungen keine Vorstellungen über den Charakter von Charge-Transfer-Übergängen vermitteln. Trotz vielerlei Unzulänglichkeiten semiempirischer Einelektronenmodelle ist es interessant, zu untersuchen, wieweit es das EHT-Modell erlaubt, die langwelligsten Absorptionsbanden qualitativ zu interpretieren. Dabei interessieren vor allem die Ladungsverschiebungen und Änderungen der Bindungsstärken bei diesen Übergängen.

Die bereits 1963 von *Gray & Beach* am $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ angestellten Molekelorbitaluntersuchungen [7] wurden später von *Alexander & Gray* weitergeführt [7a]. In diesen Arbeiten wurden nicht alle Valenzorbitale der Ligandatome berücksichtigt.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der in früheren Arbeiten [7] und der in unserer Rechnung berücksichtigten Atomorbitale

Liganden (Literatur)	Zentralatom	Liganden (diese Arbeit)
(σ_1, σ_2) $2a_{1g}, 2e_g, 2t_{1u}$	(s), (x, y, z) a_{1g}, t_{1u}	$(2s_\sigma, 2p_\sigma)$ $4a_{1g}, 4e_g, 4t_{1u}$
(π, π^*) $2t_{1g}, 2t_{2g}, 2t_{1u}, 2t_{2u}$	$(x^2-y^2, z^2), (xy, xz, yz)$ e_g, t_{2g}	$(2p_\pi)$ $2t_{1g}, 2t_{2g}, 2t_{1u}, 2t_{2u}$

In der vorliegenden Rechnung sind alle von den Valenzorbitalen herrührenden σ -Wechselwirkungen berücksichtigt¹⁾. In Fig. 1a ist das Orbitalschema dargestellt, und Fig. 1b veranschaulicht die für die folgende Beobachtung interessantesten Molekelorbitale.

Unsere Resultate weisen darauf hin, dass die bisherige Interpretation der Bindungsverhältnisse im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand modifiziert werden sollte. Zum Beispiel gehört das tiefste unbesetzte Molekelorbital (LUMO) zum Symmetriotyp t_{2g} und nicht zu e_g . Dass eine unvollständige Berücksichtigung der Valenzorbitale zu einem anderen Symmetriotyp des LUMO führen kann, wurde von *Ballhausen & Gray* [6] am MnO_4^- gezeigt und ist nicht überraschend. Eine möglichst gute Vorstellung über das LUMO ist für das Verständnis photochemischer Reaktionen von Bedeutung. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, sind die aus den Konfigurationen $t_{2g}^5 e_g^1$ und $t_{2g}^4 e_g^1$ resultierenden Zustandssymmetrien [7] eine Teilmenge jener, die aus den Konfigurationen $t_{2g}^5 t_{2g}^1$ und $t_{2g}^4 t_{2g}^1$ folgen. Deshalb ist es aufgrund des bekannten spektroskopischen Materials nicht möglich, zu entscheiden, welche dieser Konfigurationen richtig sind. Wir haben gefunden, dass bei Berücksichtigung aller Valenzorbitale die relative Lage der $2t_{2g}/3t_{2g}/4e_g$ -Orbitale weitgehend unabhängig von den verwendeten Parametern ist. Daher muss im Rahmen des EHT-Modells die $t_{2g}^5 t_{2g}^1$ (bzw. $t_{2g}^4 t_{2g}^1$)-Konfiguration als richtig angesehen werden. Δ bezeichnet bei dieser Konfiguration den Energieabstand zwischen den formalen $2t_{2g}/3t_{2g}$ d -Orbitalen und liegt in der gleichen Grössenordnung wie das aus spektroskopischen Daten über Ligandfeldüberlegungen ermittelte Δ_{gem} .

Die signifikante Abnahme der Fe-(CN)-Bindungsordnung im Fe(III)-Komplex gegenüber dem Fe(II)-Komplex (Tab. 3) kommt dadurch zustande, dass bei der Oxydation von der zweiwertigen zur dreiwertigen Stufe dem leicht bindenden $2t_{2g}$ -Orbital ein Elektron entnommen wird. Diese Auffassung stimmt mit den gemessenen Fe-C-Streckfrequenzen, den Bindungsenthalpien und der Tatsache überein, dass der zweiwertige Komplex kinetisch wesentlich stabiler ist als der dreiwertige. Die grössere

¹⁾ Neulich wurde eine INDO-Rechnung am $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$ veröffentlicht, in der u.a. ebenfalls auf die in früheren Arbeiten ungenügende Berücksichtigung der Ligand- σ -Orbitale hingewiesen wird. Leider fehlen in dieser Arbeit einige Angaben, so dass kein direkter Vergleich mit unserer Rechnung möglich ist [8].

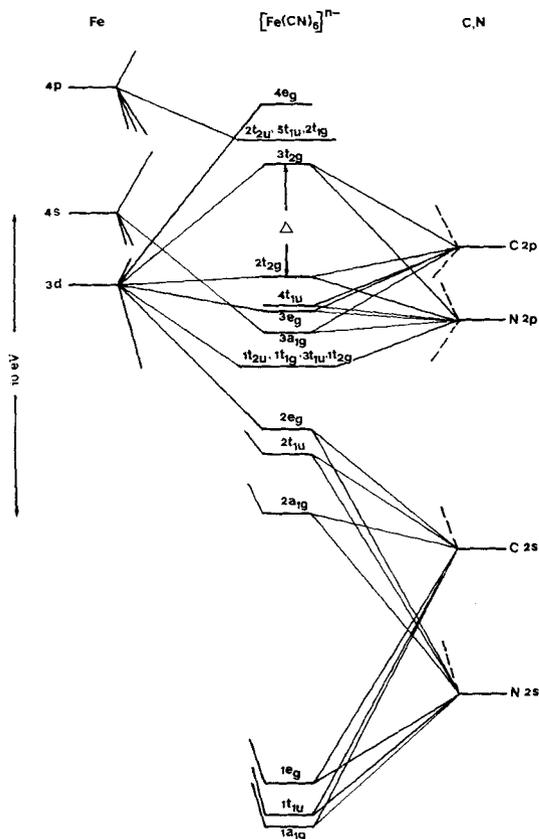


Fig. 1a. MO-Schema für das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Das MO-Schema des dreiwertigen Komplexes ist qualitativ gleich. Der Übersichtlichkeit halber wurden einige nahe beieinanderliegende MO's auf gleiche Höhe gezeichnet.

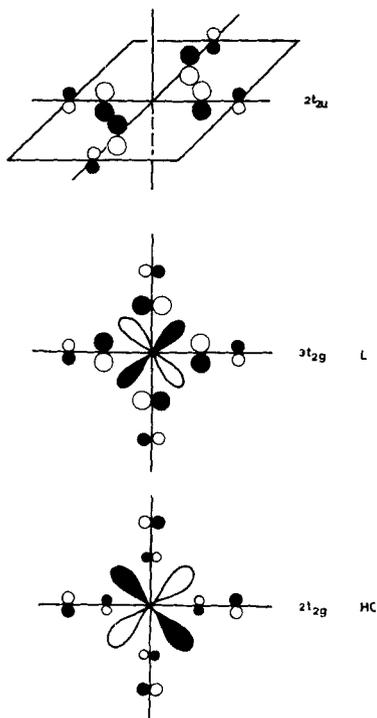


Fig. 1b. Qualitative Darstellung der interstitialen Orbitale für das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Tabelle 2. Vergleich der aus den Konfigurationen $\text{HOMO}(t_{2g})$, $\text{LUMO}(e_g)$ und $\text{HOMO}(t_{2g})$, $\text{LUMO}(t_2)$ resultierenden Zustände

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
Konfiguration Grundzustand $t_{2g}^6 \rightarrow {}^1A_{1g}$	Konfiguration Grundzustand $t_{2g}^5 \rightarrow {}^2T_{2g}$
Erste angeregte Konfiguration Literatur $t_{2g}^5 e_g^1 \rightarrow {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{1g}$	Erste angeregte Konfiguration Literatur $t_{2g}^4 e_g^1 \rightarrow {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{2g}, {}^2T_{1g}$
Diese Arbeit $t_{2g}^5 t_{2g}^1 \rightarrow {}^3A_{1g}, {}^3E_g, {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$	Diese Arbeit $t_{2g}^4 t_{2g}^1 \rightarrow {}^4A_{2g}, {}^4E_g, {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^3T_{1g}, {}^4T_{2g}$

thermodynamische Stabilität der dreiwertigen Verbindung gegenüber der zweiwertigen ist auf den Unterschied in den Bildungsentropien zurückzuführen [9].

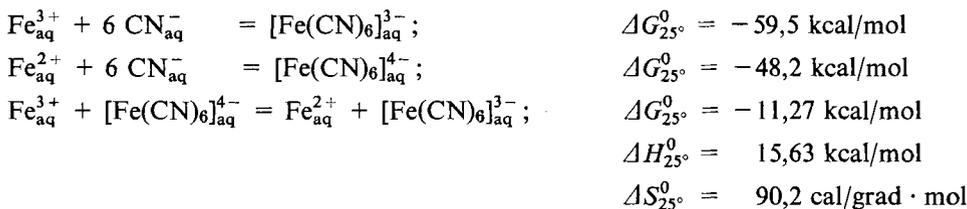
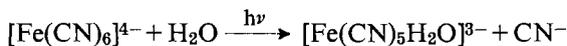


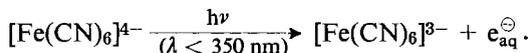
Tabelle 3. Gemessene und berechnete Daten am $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$, $\text{Fe}^{1,9} \text{AC}_{1,17} \text{AN}$

	$\Delta[\text{cm}^{-1}]$ ber. gef.	Bindungs- ordnung	IR.-Banden $[\text{cm}^{-1}]$ $\tilde{\nu}(\text{Fe}-\text{C})$ $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ gef. [9a] gef. [9a]		ΔH_{25° (Messwerte in Wasser [9]) [kcal/mol]	ΔS_{25° [cal/Grad · mol]	Ladungs- verteilung [12]
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	28400 ~ 35000	$\overset{0,289}{\text{Fe}}-\overset{1,683}{\text{C}}-\text{N}$	416	2060	-85,8	-125,9	$\overset{0,46}{\text{Fe}}-\overset{0,33}{\text{C}}-\overset{-1,07}{\text{N}}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	29800	$\overset{0,244}{\text{Fe}}-\overset{1,708}{\text{C}}-\text{N}$	389	2120	-70,1	-35,7	$\overset{0,48}{\text{Fe}}-\overset{0,405}{\text{C}}-\overset{-0,985}{\text{N}}$

Aus der Photochemie ist die eher ungewöhnliche Tatsache bekannt, dass die Quantenausbeute für die Aquisierung



mit abnehmender Wellenlänge kleiner wird [10]. Beim langwelligen *d-d*-Übergang geht ein Elektron aus dem schwach bindenden $2t_{2g}$ -Orbital in das stark antibindende $3t_{2g}$ -Orbital über. Dadurch wird die Fe–CN-Bindung geschwächt. Beim CT-Übergang in eines der nichtbindenden Orbitale $1t_{1g}$, $5t_{1u}$, $2t_{1g}$ findet eine massive Ladungsübertragung von Zentralatom auf die Liganden statt, ohne dass dabei eine wesentliche Schwächung der Fe–CN-Bindung zu erwarten ist. Damit wird verständlich, dass beim CT-Übergang aquisierte Elektronen gebildet werden können [11].



Um dies zu veranschaulichen, sind in Tab. 4 die Ladungsverteilungen $N(i;k)$ für die interessantesten Orbitale zusammengestellt. Die $N(i;k)$ sind folgendermassen definiert [12]:

$$N(i, k) = N(i) \sum_r (C_{ir_k} \cdot \sum_l C_{ls_1} \cdot S_{r_k s_1})$$

i = i -tes Molekelorbital

l, k = Atomzentren

r_k, s_l = Atomorbitale an den Zentren k, l

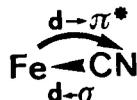
C_{ir_k}, C_{ls_1} = Koeffizienten der Eigenfunktionen

$S_{r_k s_1}$ = Überlappungsintegrale

$N(i)$ = Besetzung des i -ten Molekelorbitals

Auch die im Grundzustand unbesetzten Niveaus werden formal mit Elektronen besetzt – $N(3t_{2g})=6$, $N(2t_{2u})=6$, $N(4e_g)=4$ –. Damit ist ein direkter Vergleich

zwischen allen Orbitalen möglich. Neben der Beschreibung der Ladungsübertragung, der beim Übergang eines Elektrons aus dem $2t_{2g}$ -Orbital in ein höher liegendes Niveau erfolgt, erlauben es diese Zahlen, das « π -backbonding» halbquantitativ zu fassen (vgl. Fig. 1b). Im $2t_{2g}$ -Orbital des zweiwertigen Komplexes werden $(0,22 + 0,88 = 1,1)$ Ladungseinheiten in die nichtbindenden π^* -Orbitale der Cyanidliganden übertragen, und zwar vor allem auf die Stickstoffatome. Dies ermöglicht eine teilweise Kompensation der besonders im $3e_g$ -Niveau (aus der $p_\sigma(\text{N})$ - $p_\sigma(\text{C})$ -Bindung) an das Metall abgegebenen Ladung.



Die Besetzungszahlen der Atomorbitale vermitteln einen weiteren Eindruck über die bei der Komplexbildung auftretenden Ladungsverschiebungen:

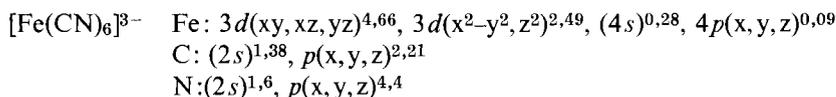
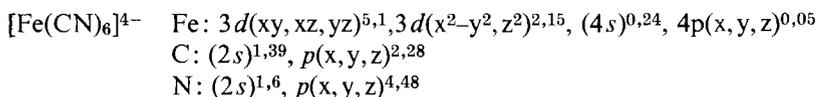


Tabelle 4. Formale Ladungsverteilung in den Orbitalen mit d-Charakter und dem $t_{2u}\pi$ -Ligandorbital im $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$, $n = 3, 4$ (alle Orbitale mit vollständiger Besetzung)

	$1e_g$	$2e_g$	$1t_{2g}$	$3e_g$	$2t_{2g}$ (HOMO)	$3t_{2g}$ (LUMO)	$2t_{2u}$	$4e_g$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$								
Fe	0,003	0,39	0,2	1,76	4,9	0,90	0	1,85
6C	1,357	1,45	2,4	0,88	0,22	3,37	4,16	1,88
6N	2,64	2,16	3,4	1,36	0,88	1,73	1,84	0,27
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$								
Fe	0,002	0,35	0,2	2,14	5,35	0,45	0	1,51
6C	1,36	1,4	2,38	0,69	0,06	3,55	4,16	2,1
6N	2,64	2,2	3,42	1,17	0,59	2,0	1,84	0,39

Wird ein Cyanid durch eine Ammoniakmolekel ersetzt, so sind die auffallendsten Änderungen im MO-Schema das Fehlen eines Fe-NH_3 « π -backbonding» und das Auftreten zweier Orbitale, die wir in bezug auf den neuen Liganden versuchsweise als $\sigma(z^2)$ und $\sigma^*(z^2)$ bezeichnen. Diese beiden Orbitale korrelieren in beschränktem Masse mit mehreren Orbitalen der hochsymmetrischen Hexacyanoferrate; ihr Auftreten folgt aus der Symmetrierniedrigung ($O_h \rightarrow C_{4v}$). Die geringe Aufspaltung der $2t_{2g}$ - und $3t_{2g}$ -Orbitale in den Ammoniakkomplexen kommt im Experiment und in der Rechnung dadurch zum Ausdruck, dass der $d-d$ -Übergang etwa an der gleichen Stelle erscheint wie in den Hexacyanoferraten. Das tiefste unbesetzte $\sigma^*(z^2)$ -Orbital sollte eine gegenüber der $d-d$ -Bande langwellig verschobene «ML-Charge-Transfer»-

Absorption zur Folge haben. Die beobachteten Absorptionsspektren erlauben zwar diese Interpretation, sind jedoch sehr wenig strukturiert, so dass keine sichere Aussage über die relative Lage der von uns versuchsweise als $d-\sigma^*$ und $d-d$ bezeichneten Übergänge möglich ist [4]. Wie schon in den Hexacyanoferraten kommt in den Ladungsverteilungen $N(i, k)$ (vgl. Tab. 6) der CT-Charakter der einzelnen Banden zum Ausdruck. Im Gegensatz zur Fe–CN-Bindung ist die viel kleinere Fe–NH₃-Bindungsordnung im zweiwertigen Komplex kleiner als im dreiwertigen. Auch das Experiment zeigt, dass die Amminkomplexe instabil sind und dass im [(CN)₅Fe^{II}–NH₃]³⁻ der Ammoniak leichter gegen Pyrazin ausgetauscht wird als im [(CN)₅Fe^{III}–NH₃]²⁻. Abgesehen von der kleinen Bindungsordnung hat das Fehlen des « π -backbonding» einen Einfluss auf die Gesamtladung des Amminliganden (+0,19 und +0,24).

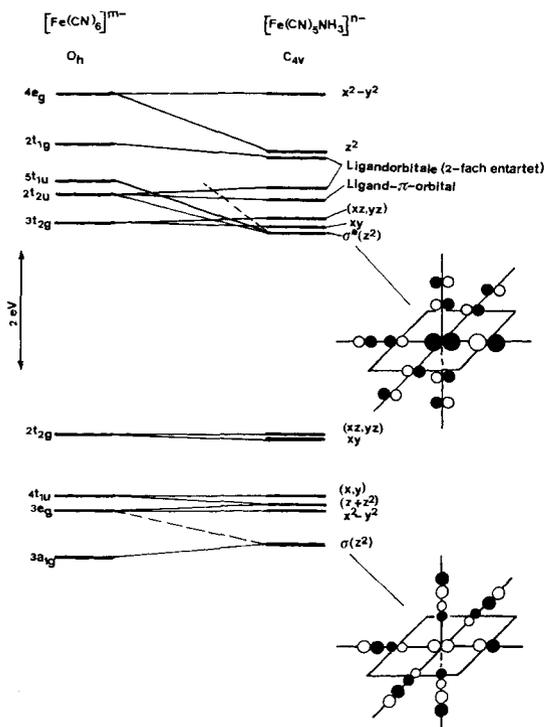


Fig. 2. MO-Schema für das $[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$. Im dreiwertigen Komplex sind die Verhältnisse ähnlich. Interessant ist, dass die C_{4v} -Symmetrie das Auftreten von Orbitalen ermöglicht, die sinnvollerweise als $\sigma(z^2)$ und $\sigma^*(z^2)$ bezeichnet werden.

Wird ein Cyanid durch einen aromatischen Liganden wie Pyrazin, *s*-Triazin oder Pyridin ersetzt, so ändert sich das Bild – abgesehen von der weiteren Verminderung der Symmetrie auf C_{2v} – dahin, dass neben dem schon im Monoamminkomplex auftretenden $\sigma^*(z^2)$ -Orbital die π - und die n -Orbitale der Aromaten eine Rolle spielen. Die π^* -Orbitale dieser Aromaten liegen so hoch, dass kein « π -backbonding» zustande kommen kann (vgl. Tab. 7). Diese Tatsache hat eine kleine Fe–N(Aromat)-Bindungsordnung zur Folge, die zwischen 0,06 und 0,05 liegt, was mit der geringen Stabilität dieser Komplexe korreliert [4a] [4b]. Das höchste besetzte π -Orbital besitzt im Pyridin und im Pyrazin an dem zum Eisen benachbarten Stickstoffatom Fe–N(Aro-

Tabelle 5. *Rechenresultate am $[Fe(CN)_5NH_3]^{n-}$, $Fe^{2.0} \text{ } \overset{A}{N}1,33 \text{ } \overset{A}{H}$*

	Bindungsordnung	Ladungsverteilung	CT [cm ⁻¹]	«d-d» [cm ⁻¹]
$[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$	$\begin{matrix} 1,69 & 0,294 & 0,0878 \\ N-C-Fe-NH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1,06 & 0,36 & 0,48 & -0,41 & 0,2 \\ N-C-Fe-N-H^a) \end{matrix}$	26800	29000
	$\begin{matrix} 0,305 \\ NC-FeCN \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1,05 & 0,31 \\ N-C-FeCN \end{matrix}$		
$[Fe(CN)_5NH_3]^{2-}$	$\begin{matrix} 1,71 & 0,249 & 0,0924 \\ N-C-Fe-NH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -0,96 & 0,47 & 0,5 & -0,39 & 0,21 \\ N-C-Fe-N-H^a) \end{matrix}$	25500	31000
	$\begin{matrix} 0,266 \\ NC-FeCN \end{matrix}$	$\begin{matrix} -0,98 & 0,4 \\ N-C-FeCN \end{matrix}$		

a) Die Gesamtladung des Ammoniakmolekels beträgt $-0,41 + 0,6 = +0,19$ bzw. $-0,39 + 0,63 = 0,24$.

Tabelle 6. *Formale Ladungsverteilung in den interessantesten Orbitalen des $[Fe(CN)_5NH_3]^{n-}$. (Wegen der geringen Aufspaltung wurden die x^2-y^2 , z^2 und die xy , (xz, yz) Orbitale der Übersichtlichkeit halber zusammengefasst)*

	$\sigma(z^2)$	(x^2-y^2) + (z^2)	(x, y)	$(xy) +$ (xz, yz) HOMO	$\sigma^*(z^2)$ LUMO	$(xy) +$ (xz, yz)
$[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$						
Fe	0,21	1,4	0,26	5,07	0,52	0,695
5C	0,39	1,0	1,56	0,19	0,87	3,54
5N	1,21	1,54	2,14	0,69	0,47	1,76
N(Ammoniak)	0,16	0,05	0,02	0,0	0,19	0,0
3H	0,02	0,0	0,02	0,02	0,01	0,0
$[Fe(CN)_5NH_3]^{2-}$						
Fe	0,3	1,68	0,27	5,37	0,81	0,32
5C	0,38	0,79	1,52	0,06	0,65	3,68
5N	1,18	1,42	2,17	0,53	0,28	2,0
N(Ammoniak)	0,13	0,1	0,02	0,01	0,26	0,0
3H	0,01	0,01	0,02	0,03	0,0	0,0

mat) einen Knoten [13] (vgl. Fig. 3 a)²⁾. Das $d\pi$ -Fe-N(Aromat)-Überlappungsintegral ist klein. Es beträgt in den zweiwertigen Komplexen 0,0481, gegenüber 0,1568 für die Fe^{II} -CN-Bindung. Im π^* -Niveau tritt eine geringe antibindende Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und dem aromatischen Liganden auf. Es ist also zu erwarten, dass die erste π - π^* -Absorption im Komplex an der gleichen Stelle erscheint wie im freien Liganden, was tatsächlich beobachtet wird [1-4]. Der langwelligste Übergang ist aufgrund der Rechnung als «d- π^* » zu bezeichnen und ist in z-Richtung polarisiert. Dass diese Interpretation richtig ist, wurde in zahlreichen Verbindungen durch Korrelation dieser Banden mit den π - π^* -Übergängen der freien Liganden und Folienmessungen am 4,4'-Bipyridinkomplex nachgewiesen [4]. Daraus schliessen wir,

²⁾ Im freien s-Triazin sind die π und n -Orbitale als Folge der D_{3h} -Symmetrie zweifach entartet [13]. Im Komplex wird diese Entartung aufgehoben. Die Aufspaltung der π -Orbitale ist klein.

Tabelle 7. *Formale Ladungsverteilungen in den interessantesten Orbitalen des [Fe(CN)₅Pyrazin]³⁻. (Wegen der geringen Aufspaltung wurden die x²-y², z²- und die xy, (xz, yz)-Orbitale der Übersichtlichkeit halber zusammengefasst^{a)})*

	n-	(x ² -y ²) +(z ²)	(x, y)	π	n+	(xy)+ (xz, yz) HOMO	π* LUMO	σ*(z ²)	(xy)+ (xz, yz)
Fe	0,27	1,39	0,24	0,0	0,06	5,04	0,04	0,5	0,63
4C	0,29	0,46	1,55	0,0	0,01	0,14	0,0	0,81	2,23
4N	0,86	0,88	1,94	0,0	0,03	0,55	0,0	0,41	1,11
N-C-Fe-Pyrazin	0,02	0,43	0,0	0,0	0,07	0,03	0,0	0,04	1,26
N-C-Fe-Pyrazin	0,06	0,6	0,16	0,0	0,05	0,13	0,0	0,01	0,61
Fe-N(Pyrazin)	0,26	0,04	0,03	0,0	0,32	0,01	0,51	0,22	0,0
Fe(Pyrazin)N	0,2	0,16	0,02	0,0	0,67	0,02	0,48	0,0	0,0
4C, (Pyrazin)	0,03	0,03	0,05	2,0	0,63	0,02	0,96	0,0	0,2

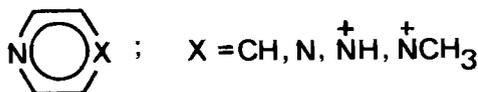
^{a)} $d(\text{Fe-N}) = 2,0 \text{ \AA}$. Die EHT-Rechnung liefert für den experimentell noch nicht bekannten Eisen-N-(Pyrazin)-Abstand bei $2,2 \text{ \AA}$ ein Minimum. Die in dieser Mitteilung angegebenen Zahlenwerte ändern zwischen $d(\text{Fe-N}) = 2,0 \text{ \AA}$ und $d(\text{Fe-N}) = 2,2 \text{ \AA}$ nur wenig.

dass bei der langwelligsten Absorption ein Elektron vom Metall auf den Aromaten übertragen wird, wodurch die Basizität und das Redoxpotential des Heterocyclus ändern (vgl. Tab. 7). Zwischen der $d-\pi^*$ - und der $\pi-\pi^*$ -Absorption ist aufgrund der Rechnung ein als $n-\pi^*$ und ein als $d-\sigma^*(z^2)$ zu bezeichnender Übergang zu erwarten. Obwohl Anzeichen für solche Übergänge vorhanden sind, ist eine experimentelle Zuordnung noch nicht eindeutig möglich. Für aromatische Liganden, die eine geringe Wechselwirkung mit den d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} -Orbitalen des Zentralatoms aufweisen, wird die Lage des höchsten besetzten Komplex-Orbitals durch Änderungen am Liganden nur unwesentlich beeinflusst. Um den Einfluss von Substituenten auf die $d-\pi^*$ -Absorption zu diskutieren, genügt es in diesen Fällen, mit Hilfe einer HMO-Störungsrechnung 1. Ordnung [14] die relative Lage der π^* -Orbitale in den freien Liganden zu untersuchen. Es gilt:

$$\epsilon_{\pi^*}(\text{X}) = \epsilon_{\pi^*}^0 + C_{\text{X}, \pi^*}^2 \delta\alpha_{\text{X}} \text{ und damit } \Delta E_{\text{CT}}(\text{X}) = \Delta E_{\text{CT}}^0 + C_{\text{X}, \pi^*}^2 \delta\alpha_{\text{X}}$$

$\epsilon_{\pi^*}^0$ ist die Energie des π^* -Orbitals im Pyrazin und $\epsilon_{\pi^*}(\text{X})$ ist die Energie des π^* , wenn die CH-Gruppe durch einen Substituenten X ersetzt wird. $C_{\pi^*, \text{X}}$ ist der π^* -Koeffizient am Zentrum, X und $\delta\alpha_{\text{X}}$ ist die Änderung des *Coulomb*-Integrals relativ zur CH-Gruppe.

Auf diese Weise gelingt es zum Beispiel, die $d-\pi^*$ -Reihenfolge für folgende Reihe richtig vorauszusagen:



Aufgrund dieser Vorarbeit ist es möglich, einige Eigenschaften des binuklearen $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{\text{II}}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{6-}$ zu diskutieren. Das geringe $d-\pi$ -Überlappungsintegral erlaubt auch hier keine wesentliche $d-\pi$ -Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen und dem Pyrazin. Aus der Diskussion der mononuklearen Verbindung wissen wir, dass sich die *Coulomb*-Integrale an den beteiligten Stickstoffatomen nur

wenig ändern. Ihr Einfluss kann qualitativ mit einer HMO-Störungsrechnung 1. Ordnung beschrieben werden. Die Fe–N(Pyrazin)-Bindungsordnung ist im binuklearen Komplex ebensoklein wie in der mononuklearen Verbindung. Es sind also instabile Verbindungen zu erwarten, in denen der π - π^* -Übergang kaum eine Veränderung erfährt, während der d - π^* -Übergang etwas bathochrom verschoben ist. Diese Erwartungen decken sich mit den experimentellen Beobachtungen [4]. Ähnlich wie bei den mononuklearen Verbindungen ist für die Ausbildung stabiler binuklearer Komplexe ein « d - π^* -backbonding» notwendig.

Für die Rechnungen wurden ausschliesslich Standardparameter eingesetzt, die in Tab. 8 zusammengestellt sind [5] [15] [16]. Die Metall- d -Funktionen wurden als «double- ζ -function» approximiert [16] [17].

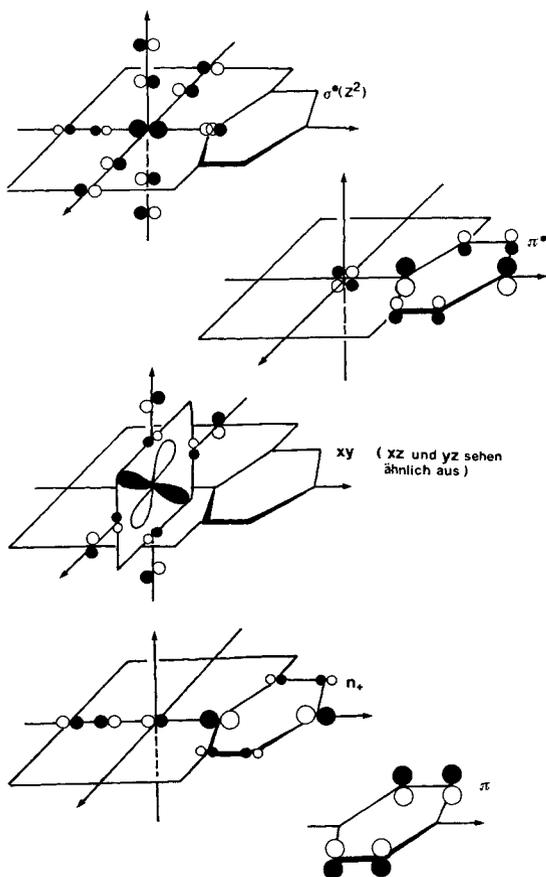


Fig. 3a. Veranschaulichung der interessantesten Molekelorbitale des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Pyrazin}]^{m-}$. In den Pyridin- und s -Triazin-Komplexen sind die Verhältnisse ähnlich. Bei den letzteren liegen jedoch je zwei π - und je zwei π^* -Orbitale sehr nahe beieinander.

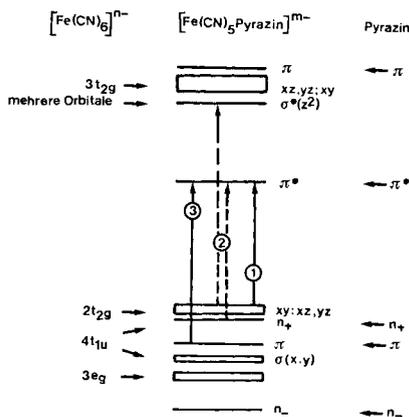


Fig. 3b. MO-Schema für das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Pyrazin}]^{m-}$. Abgesehen davon, dass nur ein n -Orbital auftritt, sind die Verhältnisse in den Pyridin-Komplexen ähnlich. Für die s -Triazinverbindung ist das Schema komplizierter, doch bleiben die wichtigsten Aussagen erhalten.

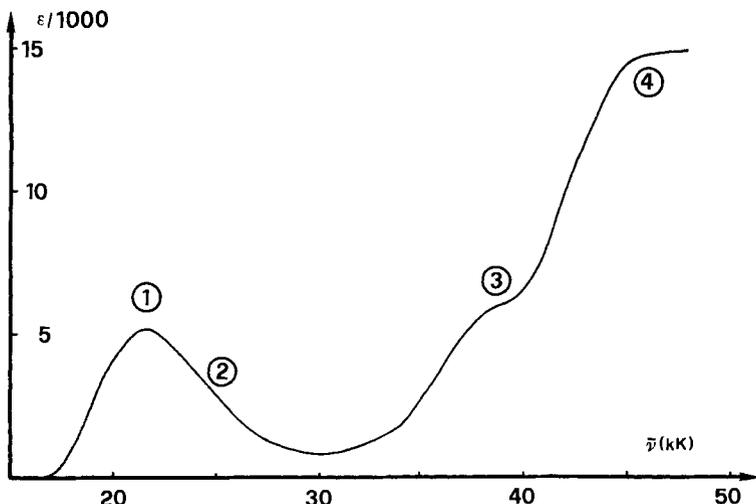


Fig. 3c. *Absorptionsspektrum von $[Fe(CN)_5Pyrazin]^{3-}$ in Wasser bei Raumtemperatur.* Die langwelligste Bande ① bei 22,1 kK sowie die Bande ③ bei 38 kK können experimentell eindeutig als $d-\pi^*$ bzw. $\pi-\pi^*$ identifiziert werden. Die Schulter ② bei 25 kK und die übrige zwischen ① und ③ auftretende Absorption sind wahrscheinlich einem als $d-\sigma^*(z^2)$ und einem als $n-\pi^*$ zu bezeichnenden Übergang zuzuordnen.

Tabelle 8. *Standard EHT-Parameter ($H_{ij} = K \cdot (H_{ii} + H_{jj})/2 \cdot S_{ij}$; $K=1,75$)*

Orbital	Slater-Exponent	H_{ii} , [eV]	Orbital	Slater-Exponent	$H_{ii}^a)$, $H_{ii}^b)$, [eV]
H 1s	1,3	-13,60	Fe 4s	1,575	Fe ^{II} : - 9,654 (-9,762)
C 2s	1,625	-21,40			Fe ^{III} : -10,02 (-10,161)
C 2p	1,625	-11,40	Fe 4p	0,975	Fe ^{II} : - 5,662 (-5,9)
N 2s	1,950	-26,0			Fe ^{III} : - 5,92 (-6,14)
N 2p	1,950	-13,40			
Fe ^{II} 3d: $\zeta_1=5,35$, $C_1=0,5651$, $\zeta_2=2,20$, $C_2=0,585$, $H_{ii} = -11,806$ (-11,896) [eV]					
Fe ^{III} 3d: $\zeta_1=5,35$, $C_1=0,5828$, $\zeta_2=2,4$, $C_2=0,5428$, $H_{ii} = -12,458$ (-12,519) [eV]					

a) Aus quadratischer Ladungsiteration an den Hexacyanoferraten.

b) Aus quadratischer Ladungsiteration an den s-Triazin-Pentacyanoferraten. Diese Werte wurden für die Rechnungen an den Pyridin- und Pyrazin-Komplexen verwendet.

Die vorliegende Mitteilung ist im Sommersemester 1976 im Rahmen einer einstündigen Vorlesung über angewandte Quantenchemie an der Universität Bern entstanden. Die erwähnten Forschungsarbeiten sind vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte 2.475-0.75 und 2.227-0.74) unterstützt worden.

Wir danken Herrn *Erich Scholl* für das PL1-Programm «TERM» zur Bestimmung der Zustände eines Mehrelektronensystems (in Feldern gegebener Symmetrie) unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung [18]. Herr Prof. *R. Gleiter*, TH-Darmstadt, hat uns das EHT-Fortranprogramm zur Verfügung gestellt und einige Rechnungen überprüft. Den Herren Prof. *E. Schumacher* und *A. Ludi* danken wir für wertvolle Anregungen und die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. E. Toma & J. M. Malin*, Inorg. Chemistry 12, 1039 (1973).
 [2] *D. K. Lavalley & E. B. Fleisher*, J. Amer. chem. Soc. 94, 2583 (1972).
 [3] *P. C. Ford, P. F. Rudd, R. Gaunder & H. Taube*, J. Amer. chem. Soc. 90, 1187 (1972).
 [4] a) *F. Felix*, Dissertation, Institut für anorganische Chemie der Universität Bern (CH), 1976;
 b) *W. Haberditzl, K. D. Schleinitz & H. G. Bartel*, Z. Naturforsch. 23b, 1367 (1968).
 [5] *R. Hoffmann*, J. chem. Physics 39, 1397 (1963).
 [6] *C. J. Ballhausen & H. B. Gray*, Molecular Orbital Theory, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam 1965; *M. Wolfsberg & L. Helmholz*, J. chem. Physics 20, 837 (1952).
 [7] *H. B. Gray & N. A. Beach*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2922 (1963); a) *J. J. Alexander & H. B. Gray*, Co-ord. Chemistry Rev. 2, 29 (1967); *J. J. Alexander & H. B. Gray*, J. Amer. chem. Soc. 90, 4260 (1968).
 [8] *D. W. Clack & M. Monshi*, Mol. Physics 31, 1607 (1976).
 [9] *G. D. Watt, J. J. Christensen & R. M. Izatt*, Inorg. Chemistry 4, 220 (1965); a) *L. H. Jones*, Inorg. Chemistry 2, 777 (1963); *D. M. Adams*, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold Ltd., London 1967.
 [10] *A. W. Adamson & P. D. Fleischauer*, Concepts of Inorganic Photochemistry, Wiley-Interscience, New York, London 1975.
 [11] *V. Balzani & V. Carassiti*, Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press, New York 1970.
 [12] *R. S. Mulliken*, J. chem. Physics 23, 1833 (1955).
 [13] *R. Gleiter, E. Heilbronner & V. Hornung*, Helv. 55, 255 (1972); *P. Bischof, R. Gleiter & P. Hoffmann*, J. chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 767.
 [14] *E. Heilbronner & H. Bock*, «Das HMO-Modell und seine Anwendung», Verlag Chemie, Weinheim 1968, Vol. 1.
 [15] *H. Basch, A. Viste & H. B. Gray*, J. chem. Physics 44, 10 (1966).
 [16] *J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. Powell & W. F. Edgell*, J. chem. Physics 36, 1057 (1962).
 [17] *N. Rösch & R. Hoffmann*, Inorg. Chemistry 13, 2656 (1974).
 [18] *G. Fieck & G. Gliemann*, Theor. chim. Acta 34, 245 (1974).

79. Struktur von Cantharidin, C₁₀H₁₂O₄von **Margareta Zehnder** und **Ulf Thewalt**

Universität Ulm, Sektion Röntgenbeugung

(24. I. 77)

Structure of Cantharidine, C₁₀H₁₂O₄

Summary

An X-ray structure determination of the title compound confirms the correctness of the molecular stereochemistry as deduced earlier from chemical considerations.

Die kristallographischen Daten von Cantharidin, C₁₀H₁₂O₄, dem Wirkstoff der spanischen Fliege (*Lytta vesicatoria*), wurden 1948 von *Garrido* [1] bestimmt. Die von *Garrido* angenommene und durch die vorliegende Röntgenstrukturanalyse bestätigte