

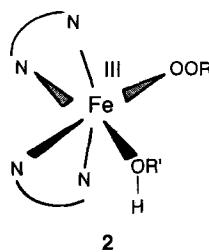
EPR-Signals und die der Absorptionsbande bei 640 nm, in Abhängigkeit von der Zeit verlaufen synchron, was darauf hindeutet, daß der blaugrüne Komplex **2** auch die EPR-aktive Verbindung ist. Die charakteristische Form des EPR-Signals zeigt, daß **2** nicht ein zweikerniger, sondern ein einkerniger Low-spin-Eisen(III)-Komplex ist. Auch bei synthetisierten Häm-Peroxid-Komplexen^[8], bei „aktiviertem Bleomycin“^[9] sowie bei verwandten Modellverbindungen^[10] ist ein solches Spektrum beobachtet worden. Aus der Signalintensität ergibt sich pro Eisenatom 0.8 Spins^[11]. Die Ergebnisse unserer spektroskopischen Untersuchungen liefern also deutliche Hinweise darauf, daß Verbindung **2** ein einkerniger Alkylperoxo-eisen(III)-Komplex ist.

Es ist jedoch nicht eindeutig geklärt, welcher Ligand die sechste Koordinationsstelle besetzt. Eine Möglichkeit, das Metallzentrum koordinativ abzusättigen, besteht in der η^2 -Koordination der Alkylperoxy-Einheit, die für den High-spin-Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{6 TLA})\text{OOtBu}]^{2+}$ (6 TLA = Tris[(6-Methyl-2-pyridyl)methyl]amin) angenommen wird^[5]. Jedoch unterscheiden sich die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung in wesentlichen Punkten von denen des Komplexes **2**. Wir meinen daher, daß in **2** die η^1 -Koordination des Alkylperoxid-Ligands wahrscheinlicher ist. Da sich **2** nur in Gegenwart von Alkoholen (Methanol, Cyclohexanol, Phenol) bildet, könnte ein Alkoholmolekül die freie Koordinationsstelle besetzen. Folgende Beobachtungen stützen diese Vermutung: Die Form des $S = 1/2$ -EPR-Signals verändert sich in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkohol. Das Absorptionsmaximum der Zwischenstufe verschiebt sich nach 620 nm, wenn Phenol verwendet wird^[12, 13]. Mit sterisch gehinderten Phenolen wie 2,3,4-Trimethylphenol wird eine entsprechende Zwischenstufe nicht gebildet. Wir schlagen daher für **2** die in Schema 1 gezeigte Struktur vor.

Wir konnten anhand unserer Befunde erstmals zeigen, daß während Oxidationen mit Alkylhydroperoxiden, die durch einen zweikernigen Eisenkomplex katalysiert werden, eine einkernige Peroxo-eisen(III)-Zwischenstufe entsteht. Die Aktivierung des Peroxidmoleküls kann wahrscheinlich nur durch die Koordination an das Metallzentrum erreicht werden. Ob der von uns beobachtete Komplex **2** die katalytisch aktive Verbindung oder nur eine Vorstufe zu einer stärker oxidierend wirkenden Zwischenstufe ist, muß noch geklärt werden.

Schema 1. Strukturvorschlag für Verbindung **2**.

$\text{N}=\text{N} = \text{bpy}$.



Schema 1. Strukturvorschlag für Verbindung **2**.
 $\text{N}=\text{N} = \text{bpy}$.

Die von uns beobachtete Komplex **2** die katalytisch aktive Verbindung oder nur eine Vorstufe zu einer stärker oxidierend wirkenden Zwischenstufe ist, muß noch geklärt werden.

Eingegangen am 20. Mai,
veränderte Fassung am 14. September 1994 [Z 6956]

Stichworte: Eisenverbindungen · Enzymmodelle · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Oxidationen

- [1] a) D. R. H. Barton, S. D. Bévière, W. Chavasiri, D. Doller, B. Hu, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 25, 504; b) L. Saussine, E. Brazil, A. Robine, H. Mimoun, J. Fisher, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3534; c) J. D. Koola, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 908; d) T. Kojima, R. A. Leising, S. Yan, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11328.
- [2] a) R. H. Fish, M. S. Konings, K. J. Oberhausen, R. H. Fong, W. M. Yu, G. Christou, J. B. Vincent, D. K. Coggin, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3002; b) R. A. Leising, J. Kim, M. A. Pérez, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 618, zit. Lit.
- [3] a) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Norlund, *Nature* **1993**, 366, 537; b) J. Green, H. Dalton, *Biochem. J.* **1986**, 236, 155; c) J. D. Lipscomb, *Annu. Rev. Microbiol.*, im Druck.
- [4] S. Ménage, J.-M. Vincent, C. Lambeaux, G. Chottard, A. Grand, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4766.

- [5] Y. Zang, T. E. Elgren, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 811.
- [6] Nach einer Reaktionszeit von 90 s erhält man bei der Umsetzung von **1** (0.7 mm) mit 50 Äquiv. 80proz. CHP und 200 Äquiv. Benzylalkohol 35 Äquiv. Benzaldehyd. Die Ausbeute, bezogen auf die Menge an eingesetztem Oxidationsmittel, beträgt 35%.
- [7] S. Ahmad, J. D. McCallum, A. K. Shiemke, E. H. Appelman, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2230.
- [8] K. Tajima, T. Edo, K. Ishizy, S. Imaoka, Y. Funae, S. Oka, H. Sakurai, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1993**, 191, 157.
- [9] R. M. Burger, J. Peisach, S. B. Horwitz, *J. Biol. Chem.* **1981**, 256, 11636.
- [10] R. J. Guajardo, S. E. Hudson, S. J. Brown, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7971.
- [11] Die quantitative Bestimmung wurde durch zweifache Integration des EPR-Signals mit Kupfersulfat als Standard bei 100 K durchgeführt.
- [12] Die kurzlebige Verbindung kann aus 30 Äquiv. Phenol oder 4-Methylphenol anstatt 20 Äquiv. Benzylalkohol hergestellt werden. Bei der Oxidation wird die gesamte Menge Phenol verbraucht. Als Hauptprodukte erhält man 1,4-Benzochinon und 1,4-Hydrochinon.
- [13] Bei Abwesenheit von TBHP wird diese Absorptionsbande nicht beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß die entsprechende Bande nicht von einem Phenol-Eisen(III)-Ladungsübergang stammt kann.

Neuartige dreikernige Oxoeisen(III)-Cluster**

Jean-Marc Vincent, Stéphane Ménage, Jean-Marc Latour, Azzedine Bousseksou, Jean-Pierre Tuchagues, André Decian und Marc Fontecave*

Die Suche nach mehrkernigen oxo- und/oder hydroxoverbrückten Eisenkomplexen wurde durch ihre Bedeutung als Modellverbindungen für natürliche Systeme angeregt^[1]. Die einfachsten strukturell charakterisierten Dieisenkomplexeinheiten wurden in den aktiven Zentren von Hämerythrin, Methan-Monoxygenase und Ribonucleotid-Reduktase gefunden. Sie sind an Prozessen zum Transport oder zur Aktivierung von Sauerstoff beteiligt^[2]. Neuere Untersuchungen zeigen, daß synthetische Modellverbindungen, die eine Fe-O-Fe-Gruppe enthalten, die Oxidation von Alkanen mit Peroxiden katalysieren können^[3]. Darüber hinaus sind solche Zentren frühe Zwischenstufen bei der Bildung großer Hydroxo(oxo)eisen-Aggregate im Inneren des Eisenspeicherproteins Ferritin^[4]. Über den Übergang vom zweikernigen oxoverbrückten Eisen(III)-Komplex zu mehrkernigen Clustern und über die Mechanismen der ersten Schritte bei der Bildung der Ferritin-Eisenzentren ist bisher recht wenig bekannt. Unsere Untersuchungen zur chemischen Reaktivität von zweifach verbrückten μ -Aceto(μ -oxo)dieleisen(III)-Modellverbindungen zeigen, daß aus Komplex **1** in Gegenwart einer organischen Base die Verbindung **2** mit einem



[*] Prof. M. Fontecave, J.-M. Vincent, S. Ménage
L. E. D. S. S., Ura 332, Université J. Fourier, BP53X
F-38052 Grenoble (Frankreich)
Telefax: Int. + 76 51 43 82

J.-M. Latour
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Laboratoire SESAM/CC (URA 1194), Centre d'Etudes de Grenoble
A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UPR 8241, Toulouse
A. Decian
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et Catalyse, URA 424, Université Strasbourg I

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 332 und GDR Métalloprotéines et Analogues de Synthèses) gefördert.
Wir danken Prof. F. Varret für anregende Diskussionen.

bislang nicht bekannten Gerüst aus drei Eisenzentren entstehen kann^[5]. Wir berichten im folgenden über die Synthese, die Struktur im Kristall sowie die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften dieses neuen Typs von Carboxylato-(oxo)eisen-Clustern.

Das Gerüst des Kations von **2** · EtOAc besteht, wie in Abbildung 1 dargestellt, aus einer gewinkelten Kette aus drei oxover-

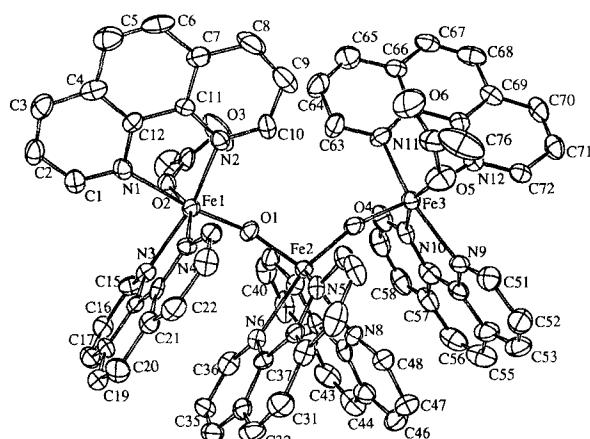


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des Kations von **2** (Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-O1 1.775(6), Fe1-O2 1.971(7), Fe1-N1 2.283(8), Fe1-N2 2.164(8), Fe2-O1 1.814(7), Fe2-O4 1.823(7), Fe1-N5 2.140(8), Fe2-N6 2.337(8), Fe2-N8 2.329(8), Fe3-O4 1.771(7), Fe3-N9 2.189(8), Fe3-N10 2.260(9), Fe3-N11 2.142(9), Fe3-N12 2.271(8), Fe3-O5 1.961(8); Fe1-O1-Fe2 160.3(4), Fe2-O4-Fe3 161.1(4).

brückten Metallzentren^[6], die aus zwei gleichen (μ -Oxo)-dieisen(III)-Einheiten aufgebaut ist, wobei das zentrale Eisenatom zu beiden Einheiten gehört. Eine Pseudo- C_2 -Achse führt durch das zentrale Fe2-Atom. Alle drei Eisenatome sind von verzerrt oktaedrischen N_4O_2 -Koordinationspolyedern umgeben. An jedes Eisenatom sind vier Stickstoffatome von zwei Phenanthrolinliganden gebunden. Beim zentralen Eisenatom vervollständigen die beiden Sauerstoffatome der μ -Oxoliganden die Koordinationssphäre, bei den endständigen Eisenzentren ein Sauerstoffatom eines μ -Oxoliganden und ein weiteres eines einzähnig koordinierten Acetatliganden. Die Abstände und Winkel sind mit denen in (μ -Oxo)dieisen(III)-Komplexen vergleichbar (mittlere Fe-O-Fe-Winkel 160.6° und Fe · · · Fe-Abstände 3.536 Å)^[2]. Die Fe-O-Bindungen zum Acetatliganden (mittlerer Fe-O-Abstand 1.965 Å) liegen im üblichen Längenbereich. Wie bei der Verbindung $[Fe_2O(Me_2bpy)_4(CF_3CO_2)_2]$, in der der Trifluoracetatligand ebenfalls einzähnig gebunden ist, liegt das Carbonyl-Sauerstoffatom der Carboxygruppe oberhalb der Ebene des Phenanthrolinliganden, was auf π - π -Wechselwirkungen hindeutet^[3e]. Wie erwartet sind die zum starken μ -Oxo-Elektronendonatorliganden *trans*-ständigen Fe-N-Bindungen (2.271(8) und 2.283(8) Å bei den endständigen Eisengruppen und 2.337(8) Å für die zentrale) aufgrund des Transeeffekts länger als die *cis*-ständigen (Mittelwert 2.164 Å). Die Koordination zweier Oxoliganden am zentralen Eisenatom bewirkt eine Verlängerung der Fe-O_{oxo}-Bindungen (1.814(7) Å und 1.823(7) Å im Vergleich zu 1.771(7) und 1.775(6) Å bei den endständigen Eisenatomen). Der Transeeffekt erklärt auch, weshalb die Konfiguration mit zwei *cis*-ständigen Oxoliganden am zentralen Eisenatom bevorzugt wird (O1-Fe2-O4 104.7°). Diese Konfiguration ermöglicht die Stapelung der Phenanthrolinringe, die zur Stabilisierung der Struktur beitragen sollte. Aus der *cis*-Anord-

nung der Oxoliganden leitet sich zwangsläufig die V-förmige Struktur der Triesenketten mit einem Fe-Fe-Fe-Winkel von annähernd 120° und einem Abstand von 6.135 Å zwischen den beiden terminalen Eisenatomen ab. Bislang sind erst zwei Triesen(III)-Komplexe mit ähnlichen Strukturen bekannt^[7, 8]. Der eine enthält zwei Bis(μ -carboxylato)(μ -hydroxo)-Brücken, der andere eine Bis(μ -carboxylato)(μ -hydroxo)-Brücke und eine Bis(μ -carboxylato)(μ -oxo)-Brücke; bei beiden Komplexen sind jedoch die drei Eisenatome linear angeordnet. In beiden sind die Oxo- und/oder Hydroxoliganden am zentralen Eisenatom *trans*-ständig koordiniert; die Fe-O(H)-Abstände sind länger als die in **2**. Verbindung **2** ist daher die erste Verbindung mit zwei Oxobrücken, die keine Carboxylatobrücke aufweist.

Die magnetische Suszeptibilität von **2** wurde im Bereich von 2–300 K bei Feldstärken von 0.5, 1, 2 und 3 Tesla gemessen^[19]. Der Wert des Produkts $\chi_M T$ (4.24 cm³ K mol⁻¹ bei 300 K) fällt bis auf einen Minimalwert von 4.19 cm³ K mol⁻¹ bei ca. 200 K. Danach steigt er wieder an, um im Bereich 100–25 K ein Plateau bei 4.21 cm³ K mol⁻¹ zu erreichen (Abb. 2). Bei noch tiefe-

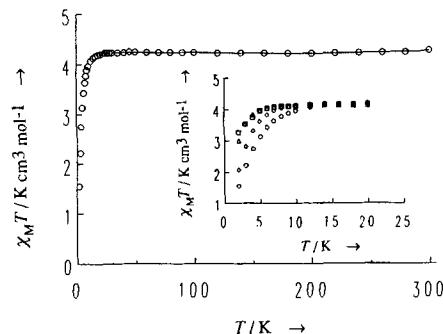


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit des Produkts der molaren Suszeptibilität $\chi_M T$ und der Temperatur T bei 3 Tesla. Die durchgezogene Linie mit den im Text aufgeführten Parametern entspricht der Anpassungskurve für den Bereich 30–300 K. Der Einschub zeigt die gleichen Daten im Bereich 2–20 K bei Feldstärken von 0.5 (■), 1 (▲), 2 (◇) und 3 (○) Tesla.

ren Temperaturen fallen die Werte von $\chi_M T$ steil ab und werden sehr stark feldabhängig. Dieses Verhalten ist mit einer starken antiferromagnetischen Kopplung in der Fe_3^{II} -Einheit, die einen $S = 5/2$ -Grundzustand aufweist, in Einklang. Bei sehr tiefen Temperaturen wird der Meßwert sehr stark von Nullfeldeffekten beeinflußt. Die magnetischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen ($T \geq 30$ K) können mit dem Heisenberg-Austausch-Hamilton-Operator [Gl. (a)], der sowohl die Austausch-

$$\mathcal{H} = -J[S_1S_2 + S_2S_3] - J'S_1S_2 \quad (a)$$

wechselwirkung J zwischen benachbarten Eisenatomen als auch die (J') zwischen den terminalen berücksichtigt, beschrieben werden. Die beste Anpassung an die gemessenen Werte erhält man mit $g = 1.96$, $J = -168 \text{ cm}^{-1}$, $J' = +5 \text{ cm}^{-1}$. Der hohe Betrag von J ist in guter Übereinstimmung mit den kurzen Fe-O-Abständen (1.771–1.824 Å)^[10]. Zur Bestätigung des Werts für die Kopplungskonstante J' wurde eine zweite Berechnung mit $J' = 0$ durchgeführt. Das Ergebnis war eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit den Meßwerten und einen mit -183 cm^{-1} noch höheren Wert für die Austauschwechselwirkung J . Im verwandten (μ -Hydroxo)(μ -oxo)triesen-Komplex ist der J' -Wert dreimal größer ($11 \text{ cm}^{-1} < J' < 24 \text{ cm}^{-1}$)^[18].

Für die bei tiefen Temperaturen gesammelten Daten konnte bei Annahme eines $S = 5/2$ -Spinsystems mit axialen und rhombischen Nullfeldaufspaltungen keine zufriedenstellende Anpas-

sung erreicht werden. Mögliche Ursachen dafür könnten lokale Anisotropien und die durch die niedrige Komplexsymmetrie bedingte schlechte Ausrichtung der g -Tensoren der drei Fe-Atome sein.

Das X-Band-EPR-Spektrum des Komplexes **2** bei 90 K in gefrorenem Acetonitril (Abb. 3) zeigt drei Signale bei $g = 8.5$,

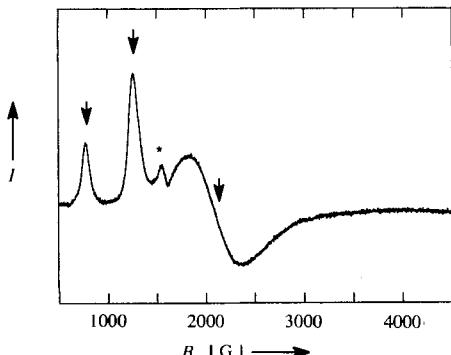


Abb. 3. X-Band-EPR-Spektrum von **2** in Acetonitril (2 mM) bei 90 K. Meßbedingungen: Verstärkung = 5×10^4 ; Mikrowellenleistung = 10 mW; Modulationsamplitude = 3.2; Meßfrequenz = 9.411 GHz; Zeitkonstante 1.28 ms. Die im Text aufgeführten g -Werte wurden aus den mit Pfeilen gekennzeichneten Signalen berechnet. Das mit einem Sternchen gekennzeichnete Signal wurde durch eine Verunreinigung verursacht.

5.3 und 3.0. Damit unterscheidet es sich deutlich von den Spektren der beiden anderen verbrückten Fe_3 -Komplexe und von dem des linearen Clusters $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SR})_4](\text{Et}_4\text{N})_3$ mit nur einem starken Signal bei $g = 4.3^{[11, 12]}$. Senkt man die Meßtemperatur von 90 auf 6 K ab, so nimmt die relative Intensität des Übergangs mit $g = 8.5$ zu und die der beiden anderen Signale ab. Das erste Signal leitet sich demnach aus dem Grundzustand des Komplexes ab (nicht in Abb. 3 gezeigt). Dieses Spektrum dürfte in Einklang mit einem $S = 5/2$ -Grundzustand der Fe_3 -Einheit mit $E/D < 1/3$ stehen. Unter Zuhilfenahme der $S = 5/2$ -Rhombogramme erhält man durch die graphische Auswertung einen E/D -Wert von ca. 0.15^[13]. Dieses Ergebnis erklärt auch die Schwierigkeit, eine gute Anpassung an die bei tiefen Temperaturen gemessenen magnetischen Daten mit einer ausschließlichen Annahme eines axialen Nullfeldaufspaltungsparameters zu erhalten. Die Berücksichtigung von D - und E -Tensoren im Austausch-Hamilton-Operator erfordert weitere Untersuchungen.

Die Mößbauer-Spektren von **2**, die bei 293, 80 und 4.2 K aufgenommen wurden, belegen das Vorliegen zweier nicht-äquivalenter Struktureinheiten, die zu zwei unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungsparametern ΔE_Q führen (Abb. 4)^[14]. Die auf magnetische Relaxationseffekte zurückzuführenden verbreiterten Banden, die oft bei paramagnetischen High-spin-Eisen(III)-Komplexen auftreten^[15], erschweren die Interpretation der Mößbauer-Spektren. Die Linienverbreiterungen sind für die beiden Struktureinheiten unterschiedlich stark: Das Signal mit dem größeren ΔE_Q -Wert ist nur wenig temperaturabhängig, wogegen das Signal mit dem kleineren ΔE_Q -Wert mit abnehmender Temperatur unschärfer wird, ohne jedoch bei 4.2 K den statischen Zustand einer gut aufgelösten paramagnetischen Hyperfeinstruktur zu erreichen^[16]. Die Parameter des Dubletts mit der größeren Quadrupolaufspaltung wurden dem Spektrum bei 80 K entnommen (δ /Eisenfolie bei 293 K = $0.50(1)$ mm s $^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.39(2)$ mm s $^{-1}$). Sie stimmen gut mit denen der (μ -Oxo)dieisen(III)-Komplexe überein ($\delta = 0.36 - 0.56(1)$ mm s $^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.3 - 1.8$ mm s $^{-1}$)^[1, 2]. Die Daten für das Dublett mit der kleineren Quadrupolaufspaltung wurden wegen der Linienver-

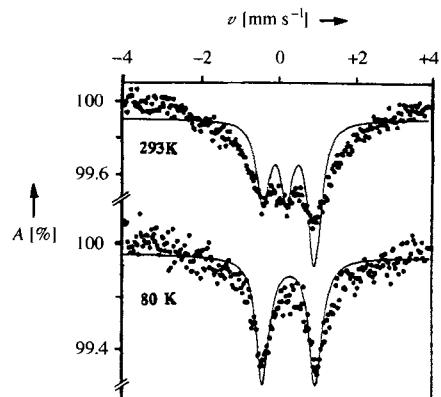


Abb. 4. Mößbauer-Spektren einer feinkristallinen Probe von **2** bei 293 K und bei 80 K.

breiterung in dem bei 80 K aufgenommenen Spektrum dem bei 293 K registrierten entnommen ($\delta = 0.72(1)$ mm s $^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.67(2)$ mm s $^{-1}$). Die oktaedrische Verzerrung der Koordinationssphäre ist demnach bei dem Eisenzentrum mit kleinerem ΔE_Q -Wert geringer. Eine detailliertere Untersuchung der Strukturdaten zeigt, daß der bei allen drei Eisenzentren ähnliche N_4O_2 -Koordinationsoktaeder beim zentralen Eisenatom Fe2 am stärksten verzerrt ist (unter Berücksichtigung der Standardabweichungen für die Fe-N-Abstände und der durchschnittlichen Abweichungen der L-Fe-L-Winkel von 90°). Das Dublett mit der größeren Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q = 1.39(2)$ mm s $^{-1}$) kann somit dem zentralen Eisenkern zugeordnet werden. Die kristallographisch pseudoäquivalenten terminalen Eisenatome befinden sich in einer weniger verzerrten Umgebung und können in den Mößbauer-Spektren nicht unterschieden werden.

Dieser neue Verbindungstyp **2** ist ein weiteres Beispiel für die vielschichtige und an Bedeutung gewinnende Chemie der Carboxylato(oxo)eisen-Komplexe. Die neuartige Struktureinheit der gewinkelten, V-förmigen Fe_3 -Kette führt zu Verbindungen mit ungewöhnlichen spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften. Die Umwandlung einer (μ -Oxo)dieiseneinheit in eine Kette aus drei Eisenzentren konnte in **2** erstmals beobachtet werden. Möglicherweise ist **2** das fehlende Glied in der Kette der Vorstufen von mineralisierten Eisen(III)-Verbindungen wie etwa die Polyeiseneinheiten im Inneren des Ferritins^[1c]. Da die Acetatliganden austauschbar sind, ist vielleicht eine kontrollierte Polymerisation der Eisenkette möglich.

Experimentelles

Die Synthese von **1** ist in Lit. [3e] beschrieben.

2 · EtOAc: Bei Zugabe von 1.5 Äquiv. 1,2-Dimethylimidazol (4.5 μL) zu 25 μmol (30 mg) in 3 mL Acetonitril entstand eine rote Lösung. Kristalle wurden durch Dampfdiffusion von Ethylacetat in die Mutterlösung erhalten und lieferten korrekte Elementaranalysen (Ausbeute 60%). Analyse: berechnet für $[\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{C}_4\text{O}_2\text{H}_8$: C 53.82, H 3.47, N 9.42, Cl 5.95, Fe 9.38; gefunden: C 53.44, H 3.58, N 9.62, Cl 5.97, Fe 9.20. UV/Vis (CH₃CN, 25°C): 378 nm (12 700 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Eingegangen am 3. Juni,
veränderte Fassung am 12. September 1994 [Z 6990]

Stichworte: Eisenverbindungen · ESR-Spektroskopie · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Mößbauer-Spektroskopie

[1] a) D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585; b) J. S. Lippard, *Angew. Chem. 1988*, *100*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344; c) K. S. Hagen, *ibid.* **1992**, *104*, 1036 bzw. **1992**, *31*, 1010, zit. Lit.

[2] a) L. Que, Jr., A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97; b) J. Sanders-Loehr in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, **1989**, S. 373.

- [3] a) J. B. Vincent, J. C. Huffman, G. Christou, Q. Li, M. A. Nanny, D. N. Hendrickson, R. H. Fong, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6898; b) R. H. Fish, M. S. Konings, K. J. Oberhausen, R. H. Fong, W. M. Yu, G. Christou, J. B. Vincent, D. K. Coggan, R. M. Buchanan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3002; zit. Lit.; c) N. Kitajima, H. Fukui, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 485; d) R. A. Leising, J. Kim, M. A. Pérez, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9524; e) S. Ménage, J. M. Vincent, C. Lambeaux, G. Chottard, A. Grand, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4766.
- [4] A. Trefry, J. Hirzmann, S. J. Yewdall, P. M. Harrison, *FEBS Lett.* **1992**, *302*, 108.
- [5] Abkürzungen: OAc = Acetat, phen = 1,10-Phenanthrolin, Me₂bipy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, EtOAc = thylacetat, T1,4DMIP = Tris-(1,4-dimethylimidazol-2-yl)phosphan.
- [6] Röntgenaugliche rote Einkristalle (0.4 × 0.2 × 0.1 mm) erhielt man aus Ethylacetat/Acetonitril. Der Komplex **2** · EtOAc kristallisiert im monoklinen System, Raumgruppe *P2₁/c*, *a* = 13.336(4), *b* = 22.804(6), *c* = 25.181(7) Å, β = 92.41(2) $^\circ$, *V* = 7668.7 Å³, *Z* = 4. Mit 5299 beobachteten unabhängigen Reflexen, $I > 3.0\sigma(I)$, die bei 293 K mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) bis zu $2\theta = 26^\circ$ auf einem Enraf-Nonius CAD4F-Röntgendiffraktometer aufgenommen wurden, wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst und zu $R = 0.074$, $R_w = 0.099$ verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] V. Van Kai, G. Newton, D. M. Kurtz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 34.
- [8] N. Kitajima, H. Amagai, N. Tamura, M. Ito, Y. Moro-oka, K. Heerwag, A. Pénicaud, R. Mathur, C. A. Reed, P. D. Boyd, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3583.
- [9] Die magnetische Suszeptibilität wurde an einer mikrokristallinen Probe von 17.44 mg mit einem Quantum-Design-MMPMS-SQUID-Magnetometer gemessen. Die Daten wurden im Bereich 2–300 K bei vier Feldstärken von 3, 2, 1, 0.5 Tesla aufgenommen.
- [10] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625.
- [11] EPR-Spektren von **2** im festen Zustand und in Acetonitril stimmen überein, d.h. **2** dissoziert in Lösung nicht. Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren von [Fe₃(μ-OH)₂(μ-OAc)₄(T1,4DMIP)₂](PF₆)₃, oder anderen Oxooxo(III)-Komplexen wie **1** ist das Spektrum von **2** sehr komplex und zeigt Protonenresonanzsignale im Bereich 90 $\geq \delta \geq -60$. Die Signale des Methacetylatoliganden konnten durch Vergleich derjenigen der Trifluoracetat-Verbindung zugeordnet werden ($\delta_{CH_3} = 39$). Bei Resonanz-Raman-Untersuchungen findet man Fe-O-Schwingungen einer linearen Fe-O-Fe-Einheit.
- [12] J. J. Girerd, G. C. Papaefthymiou, A. D. Watson, E. Gamp, K. S. Hagen, N. Edelstein, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5941.
- [13] a) W. R. Hagen, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 165; b) S. Wickman, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2113.
- [14] Mößbauer-Untersuchungen wurden mit einem konventionellen Spektrometer mit konstanter Beschleunigung durchgeführt. Es wurde eine 50 mCi-⁵⁷Co(RH-Matrix)-Quelle und als Absorber eine Probe von 120 mg mikrokristallinem Pulver von **2** verwendet. Mit einem MD-306-Oxford-Kryostaten konnten Spektren im Temperaturbereich 4–300 K aufgenommen werden.
- [15] N. N. Greenwood, T. C. Gibbs in *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, New York, 1971.
- [16] Zum Nachweis von Relaxationsphänomenen muß der statische Zustand erreicht und dann das interne Magnetfeld beobachtet werden. Das kann durch das Anlegen eines schwachen äußeren Feldes erreicht werden. Die magnetischen Fluktuationen wurden durch Anlegen eines äußeren Feldes von 2 Tesla bei 7 K eingefroren. Aus dem resultierenden Zeeman-Spektrum konnte ein effektives inneres Magnetfeld von ca. 3.9 T bestimmt werden.

Spurenbestimmung der Radionuclide ⁹⁰Sr und ⁸⁹Sr in Umweltproben I: Laser-Massenspektrometrie**

Jörg Lantzsch, Bruce A. Bushaw, Günter Herrmann, Heinz-Jürgen Kluge, Ludwin Monz, Sabine Nieß, Ernst W. Otten, Richard Schwalbach, Martin Schwarz, Judith Stenner, Norbert Trautmann, Klaus Walter, Klaus Wendt* und Klaus Zimmer

Strontium-90 gehört zu den giftigsten Radionucliden; seine Toxizität wird nur von der des natürlichen Poloniums-210 (aus Blei-210) und der des Radiums-226 sowie von der einiger Aktinoidennuclide übertrffen^[1]. Grund dafür ist seine lange Halbwertszeit von 28.5 Jahren sowie seine dauerhafte und komplex verlaufende Speicherung im blutbildenden Knochensystem^[2]. Strontium-90 entsteht bei der Kernspaltung von Uran-235 und bei der von Plutonium-239 in hohen Ausbeuten; durch die oberirdischen Kernwaffentests in den fünfziger und sechziger Jahren wurde es weltweit verbreitet. In der Bundesrepublik Deutschland betrug Anfang der achtziger Jahre die Bodenbelegung an Strontium-90 durchschnittlich 2 kBq m⁻²^[3]. Dieser Wert hat sich durch Zufuhr von Strontium-90 nach dem Reaktorunglück in Tschernobyl Ende April 1986 nicht wesentlich erhöht; im Mainzer Raum kamen 0.02 kBq m⁻² hinzu, wie Messungen von Luftfiltern und Regenwasser ergaben^[4]. Allerdings dauerte es damals etwa zwei Wochen, bis verlässliche Daten über diese Zufuhr vorlagen – viel zu lange für den Fall akuter Kontamination. Hier wurde deutlich, wie unzulänglich die übliche, auf Radioaktivitätsmessung beruhende Bestimmung von Strontium-90 in Umweltproben ist, wenn frische Spaltproduktgemische vorliegen.

In dieser und den beiden folgenden Zuschriften^[5, 6] wird über alternative physikalische Bestimmungsmethoden und chemische Trennverfahren für Strontium-90 und -89 in frischen Fall-outgemischen berichtet. Diese Methoden und Verfahren wurden in einem koordinierten Vorgehen dreier Arbeitsgruppen mit dem Ziel entwickelt, innerhalb eines Tages zuverlässige Analysergebnisse liefern zu können. Als Alternative zu den radiometrischen Methoden wurden zwei Verfahren erprobt: die Resonanzspektroskopie mit Lasern in kollinearer Geometrie an einem Strahl aus massengetrennten Atomen und die Beschleuniger-Massenspektrometrie^[5]. Weiterhin wurde ein chemisches Trennverfahren, eine Flüssig-flüssig-Extraktion mit Kronenethern, ausgearbeitet und eine Schnellmethode für die Bestimmung radioaktiver Strontiumisotope auf Grundlage der Ionenaustauschchromatographie mit nachgeschalteter On-line- β -Messung entwickelt^[6].

Probleme macht der Nachweis von Strontium-90 in frischen Fall-outgemischen, weil es vom kürzerlebigen Strontium-89 ($t_{1/2} = 50.5$ d) verdeckt wird; das ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr-Verhältnis betrug im Tschernobyl-Fallout 11/1^[7] bis 17/1^[4]; im Kernwaffen-fallout kann es bei 200/1 liegen^[8]. Die beiden Strontiumisotope

[*] Dr. K. Wendt, Dipl.-Phys. J. Lantzsch, B. A. Bushaw, M. Sc., Prof. Dr. H.-J. Kluge, Dr. L. Monz, Prof. Dr. E. W. Otten, Dipl.-Phys. R. Schwalbach, Dipl.-Phys. M. Schwarz, Dipl.-Phys. J. Stenner, Dipl.-Phys. K. Zimmer
Institut für Physik der Universität
Staudingerweg 7, D-55099 Mainz
Telefax: Int. +6131/39-2994

Prof. Dr. G. Herrmann, Dipl.-Chem. S. Nieß, Dr. N. Trautmann,
Dr. K. Walter
Institut für Kernchemie der Universität Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, vom Bundesamt für Strahlenschutz und vom Umweltzentrum der Universität Mainz gefördert.