

Eisen-Komplexe

DOI: 10.1002/ange.200601478

Synthese und Redox Eigenschaften gemischt-valenter achtkerniger Eisendefekthexacubane und eines (CaCl)-überdachten raumzentrierten Eisen(III)-Sechsfächners**

Raju Prakash, Rolf W. Saalfrank,* Harald Maid, Andreas Scheurer, Frank W. Heinemann, Alfred X. Trautwein und Lars H. Böttger*

Professor Robert Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die templatgesteuerte Synthese sechs- und achtgliebriger Eisencoronate $\{M[Fe_n(L^1)_n]\}^+$

[*] Dr. R. Prakash, Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dr. H. Maid, Dr. A. Scheurer
Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-1165
E-Mail: raju.prakash@chemie.uni-erlangen.de
saalfrank@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.organik.uni-erlangen.de/saalfrank/>
Dr. F. W. Heinemann
Institut für Anorganische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
91058 Erlangen (Deutschland)
Prof. Dr. A. X. Trautwein, Dipl.-Phys. L. H. Böttger
Institut für Physik
Universität zu Lübeck
23538 Lübeck (Deutschland)

[**] Chelat-Komplexe, 34. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 583, GK 312, SPP 1137), dem Bayerischen Langzeitprogramm Neue Werkstoffe und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. M. Moll, Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir für die großzügige Bereitstellung eines Cyclovoltameters und Prof. Dr. H. Burzlaff für seine Hilfe bei der Bezeichnung des Komplexes 3. – 33. Mitteilung: Lit. [7]



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Synthesen, Charakterisierungen, Kristallstrukturanalysen) sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

$\{M = \text{Na}, n = 6; M = \text{Cs}, n = 8; (L^1)^{3-} = \text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{O}^-]_3\}$, die aus Eisen(III)-chlorid und Triethanolamin entstehen.^[1] Dagegen erhielten wir mit α -Methylen-*N*-substituierten Diethanolaminen sechsgliedrige Eisencoronanden $[\text{Fe}_6(\text{L}^2)_6\text{Cl}_6]$ $\{(L^2)^{2-} = \text{RCH}_2\text{-N}[(\text{CH}_2)_2\text{O}^-]_2\}$,^[2] gemischtvalente Mangancononate $[\text{NET}_4][\text{Mn}^{\text{II}}\text{C}[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{L}^2)_6\text{Cl}_6]]$,^[3] heteronucleare Eisenmangancononate $[\text{PPH}_4][\text{Fe}^{\text{III}}\text{C}[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{L}^{2a})_6\text{Cl}_6]]$ $\{(L^{2a})^{2-} = \text{Bn-N}[(\text{CH}_2)_2\text{O}^-]_2\}$ ^[4] und „Eisensterne“ $\{\text{Fe}[\text{Fe}(\text{L}^{2b})_2]_3\}$ $\{(L^{2b})^{2-} = \text{Me-N}[(\text{CH}_2)_2\text{O}^-]_2\}$.^[5] Diese mehrkernigen Komplexe fanden großes Interesse wegen ihrer ungewöhnlichen Strukturen und Eigenschaften – wie z. B. magnetische Kühlung^[6] und Einzelmolekülmagnetismus^[7] – sowie ihrer mehrstufigen Eielektronredoxreaktionen.^[3,4] Diese bemerkenswerten Befunde veranlassten uns, das Verhalten α -verzweigter Diethanolamine bei der Bildung supramolekularer gemischtvalenter Eisenkomplexe zu untersuchen.

Hier beschreiben wir die Synthese zweier neuartiger gemischtvalenter achtkerniger Eisendefekthexacuban-Komplexe und eines (CaCl)-überdachten, neunkernigen raumzentrierten Eisen(III)-Sechsfächners ausgehend von α -verzweigtem *t*Bu-*N*-Diethanolamin (H_2L^3) anstelle von α -Methylen-*N*-substituierten Diethanolaminen. Bisher gibt es zwar einige Berichte über Komplexe mit Defektbiscuban-Gerüst,^[8] aber nur wenige über verwandte komplexere Systeme.^[9] Die Entwicklung von Methoden zur Synthese derartiger Spezies ist von großem Interesse, da solche Systeme mögliche Anwendungen in verschiedensten Bereichen wie der bioanorganischen Chemie, der Magnetochemie, den Materialwissenschaften und der Festkörperphysik finden.^[8–10]

Die gemischtvalenten achtkernigen Defekthexacubane $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{L}^3)_6\text{Cl}_4\text{O}_2]$ (**1**) und $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_6(\text{L}^3)_6\text{Cl}_6\text{O}_2]$ (**2**) entstehen durch Selbstorganisation aus dreizähligem H_2L^3 , Gemischen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 1:1 für **1**; $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 1:3 für **2**) sowie Caesiumcarbonat in Acetonitril (Schema 1). Nach Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ wurden **1** und **2** in 58 bzw. 65 % Ausbeute in Form von sehr luftempfindlichen grünen bzw. gelb-grünen mikrokristallinen Produkten isoliert. Demgegenüber erhielten wir bei der Umsetzung von H_2L^3 mit Eisen(III)-chlorid und Calciumhydrid in THF den neuartigen (CaCl)-überdachten raumzentrierten Eisen(III)-Sechsfächner $\text{Na}_3[\text{Fe}^{\text{III}}_9(\text{L}^3)_8\text{Cl}_4\text{O}_6(\text{CaCl})_2]$ (**3**) in 70 % Ausbeute.

Die Molekülstruktur von **1** wurde durch eine Tieftemperatur-Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt (Abbil-

dung 1).^[11] Der Komplex **1** kristallisiert in der achiralen Raumgruppe $C2/c$ und liegt im Kristall als ein kompaktes Defekthexacuban vor; damit ist er der erste Komplex dieser

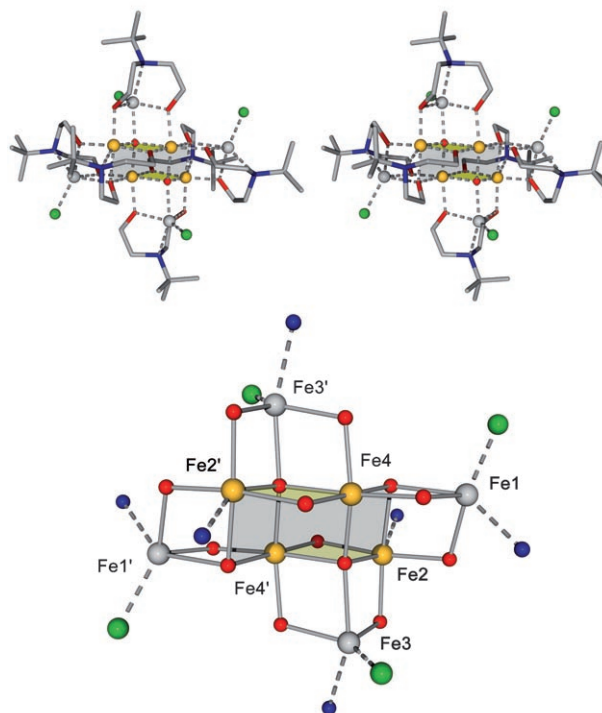
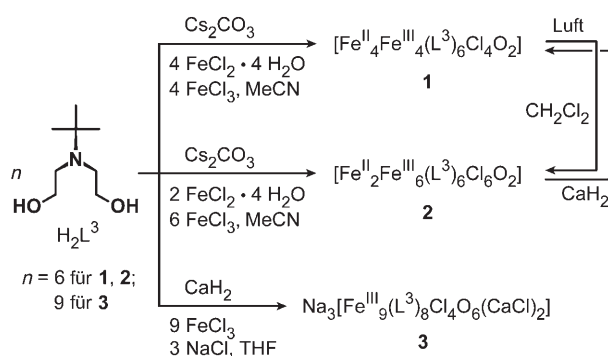


Abbildung 1. Kompaktes Defekthexacuban **1**. Oben: Stereodarstellung; unten: Gerüststruktur mit Nummerierung der Eisenionen. Fe^{II} silber, Fe^{III} gold, N blau, O rot, Cl grün; die gemeinsamen Flächen der Defektcubane $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ sind hervorgehoben.

Art.^[12] Eines der Strukturmerkmale von **1** ist die kristallographisch bedingte Inversionssymmetrie (Molekülsymmetrie, C_i). Die sechs dreizähligten Liganden $(L^3)^{2-}$ gehen zwei unterschiedliche Arten von Bindungen ein: vier tritope und zwei tetratope.

Es existieren vier unterschiedliche Paare von Eisenzentren, wobei zwei Paare von Eisen(II)-Ionen fünffach koordiniert und zwei Paare von Eisen(III)-Ionen sechsfach koordiniert sind. Die vier peripheren Eisen(II)-Ionen ($\text{Fe1}/\text{Fe1}'$, $\text{Fe3}/\text{Fe3}'$) befinden sich in einer pseudo-trigonal-bipyramidalen Umgebung. Fe1 und $\text{Fe1}'$ koordinieren an einen Stickstoff- und zwei $\mu_2\text{-O}^-$ -Donoren eines Liganden sowie an einen Ethanolat- $\mu_3\text{-O}^-$ -Donor eines benachbarten Liganden und an einen Chloroliganden, während Fe3 und $\text{Fe3}'$ von einem Stickstoff- und zwei $\mu_2\text{-O}^-$ -Donoren desselben Liganden, von einem $\mu_4\text{-O}^{2-}$ -Donor und einem Chloroliganden umgeben sind. Im Unterschied dazu haben die beiden Paare der zentralen Eisen(III)-Ionen ($\text{Fe2}/\text{Fe2}'$, $\text{Fe4}/\text{Fe4}'$) eine pseudo-oktaedrische Koordinationsumgebung. Das Ionenpaar $\text{Fe2}/\text{Fe2}'$ ist von drei $\mu_2\text{-O}^-$ -Donoren sowie einem $\mu_3\text{-O}^-$, einem $\mu_4\text{-O}^{2-}$ und einem Stickstoffdonor koordiniert. Das verbleibende Ionenpaar $\text{Fe4}/\text{Fe4}'$ ist von drei $\mu_2\text{-O}^-$, einem $\mu_3\text{-O}^-$ und zwei $\mu_4\text{-O}^{2-}$ -Ionen koordiniert.

In **1** sind sechs $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ -Cubanfragmente kreuzförmig angeordnet. Die beiden zentralen Defektcubaneinheiten haben



Schema 1. Synthese der Komplexe **1**, **2** und **3**.

eine Fläche gemeinsam, und jeder dieser zentralen Bausteine hat zwei Flächen mit zwei peripheren Cubanfragmenten gemeinsam. Der mittlere Fe-O-Abstand in der Peripherie ist geringfügig größer (2.08 Å) als im Zentrum (1.98 Å). Die Stickstoffatome und die Chloroliganden sind nicht am Aufbau des kompakten Defekthexacuban-Gerüsts beteiligt, sondern dienen ausschließlich zur Absättigung der Koordinationssphäre der Eisenionen.

Das Cyclovoltammogramm von **1** (Abbildung 2, oben, rote Kurve) weist bei $E_{1/2} = 42, 429, 599$ und 816 mV gegen eine Normalwasserstoffreferenzelektrode vier quasireversible Wellen auf, die den aufeinander folgenden Einelektronenoxidationsschritten ($\Delta E = 95\text{--}110$ mV; $E_p - E_{p/2} \approx 90\text{--}$

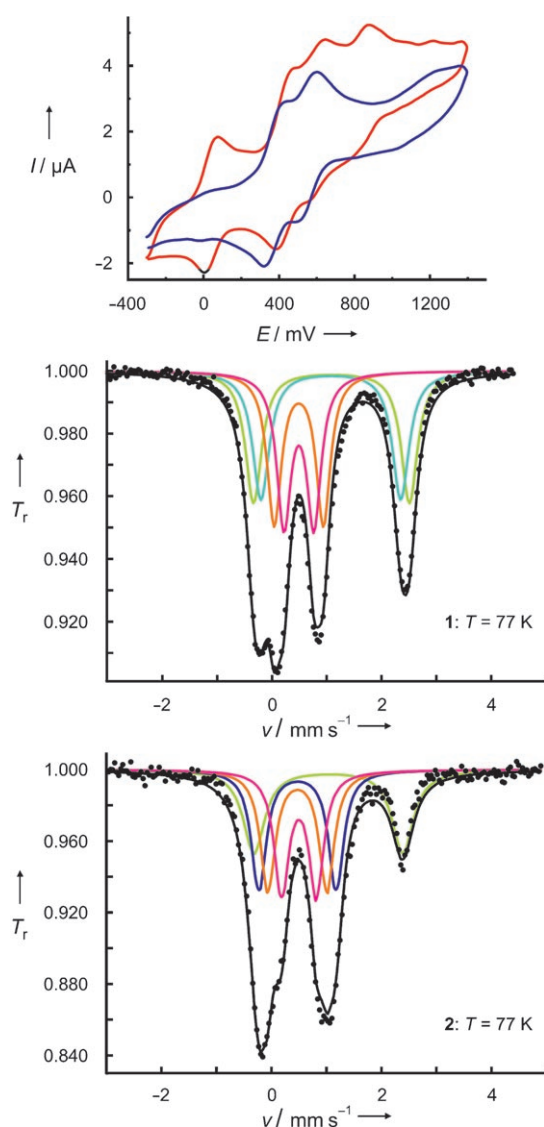


Abbildung 2. Oben: Cyclovoltammogramm von **1** (rot) und **2** (blau) in CH_2Cl_2 (0.1 M Bu_4NPF_6 , $T = 20^\circ\text{C}$, Scan-Geschwindigkeit 100 mV s^{-1}). Mitte: Mößbauer-Spektrum von **1**, $T = 77 \text{ K}$ (Experiment: schwarze Punkte; Simulation: schwarze Kurve; peripheres Fe^{II} : türkis und hellgrün; zentrales Fe^{III} : magenta und orange). Unten: Mößbauer-Spektrum von **2**, $T = 77 \text{ K}$ (Experiment: schwarze Punkte; Simulation: schwarze Kurve; peripheres Fe^{II} : hellgrün; zentrales Fe^{III} : magenta, orange und blau). T_r = relative Transmission.

95 mV) der vier Fe^{II} -Ionen zugeordnet werden. Die erste Redoxwelle ist von den verbleibenden drei Wellen deutlich abgetrennt, wobei der geringe positive $E_{1/2}$ -Wert die ausgeprägte Neigung von **1** zur Oxidation belegt. Alle vier Redoxprozesse sind diffusionskontrolliert (Spitzenstrom linear proportional zur Quadratwurzel der Scan-Geschwindigkeit) und waren über mehrere aufeinander folgende Zyklen vollständig reversibel. Dagegen war im negativen Potentialbereich bis -1.2 V keine Redoxwelle zu beobachten, was darauf hindeutet, dass in diesem Bereich keine weitere $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ -Reduktion stattfindet.

Das Mößbauer-Spektrum von **1** (Abbildung 2, Mitte) bei 77 K und $B = 0 \text{ T}$ weist vier Quadrupoldubletts mit einer relativen Intensität von 1:1:1:1 auf und zeigt somit vier Paare unterschiedlicher Eisenionen an. Die beiden Quadrupoldubletts mit größerer Quadrupolaufspaltung (türkis: Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 2.55 \text{ mm s}^{-1}$, Isomerieverschiebung $\delta = 1.09 \text{ mm s}^{-1}$, Linienbreite $\Gamma = 0.37 \text{ mm s}^{-1}$; grün: $\Delta E_Q = 2.84 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta = 1.10 \text{ mm s}^{-1}$, $\Gamma = 0.36 \text{ mm s}^{-1}$) gehören zu je einem Paar High-Spin- Fe^{II} ($S = 2$); die anderen beiden Quadrupoldubletts (magenta: $\Delta E_Q = 0.54 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta = 0.51 \text{ mm s}^{-1}$, $\Gamma = 0.31 \text{ mm s}^{-1}$; orange: $\Delta E_Q = 0.89 \text{ mm s}^{-1}$, $\delta = 0.51 \text{ mm s}^{-1}$, $\Gamma = 0.31 \text{ mm s}^{-1}$) sind je einem Paar High-Spin- Fe^{III} ($S = 5/2$) zuzuordnen. Die relative Intensität jedes Paares von Fe^{II} und Fe^{III} beträgt 25 %. Die beobachteten Isomerieverschiebungen der Fe^{II} -Paare von **1** sind beträchtlich geringer als in der Literatur für sechsfach koordiniertes Fe^{II} angegeben ist^[13] und liegen nahe bei den für fünffach koordiniertes Fe^{II} angegebenen Werten.^[14] Demzufolge handelt es sich in **1** bei allen vier fünffach koordinierten Ionen in der Peripherie um Fe^{II} .

Die Struktur von **2** wurde ebenfalls durch Tieftemperatur-Röntgeneinkristallstrukturanalyse ermittelt (Abbildung 3).^[15] Demnach nimmt **2** im Kristall ein lineares achtkerniges De-

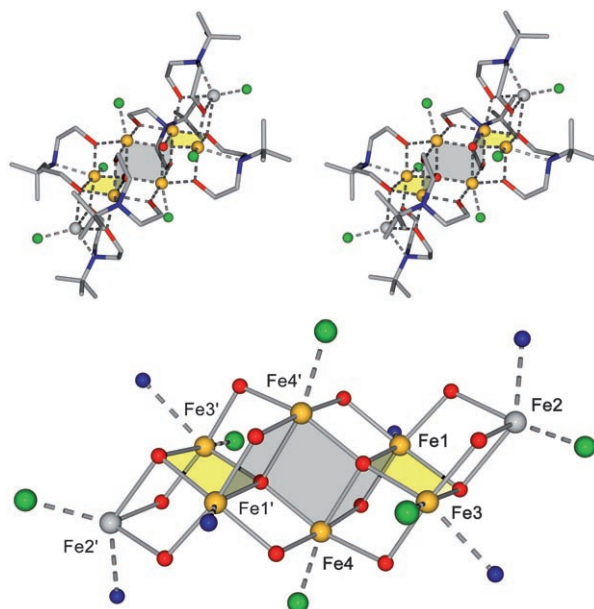


Abbildung 3. Lineares Defekthexacuban **2**. Oben: Stereodarstellung; unten: Gerüststruktur mit Nummerierung der Eisenionen. Fe^{II} silber, Fe^{III} gold, N blau, O rot, Cl grün; die gemeinsamen Flächen der Defektcubane $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ sind hervorgehoben.

fekthexacubangerüst ein. Das Molekül **2** liegt auf einem Inversionszentrum der Raumgruppe $P2_1/n$ und weist eine kristallographisch bedingte C_2 -Molekülsymmetrie auf. Es ist der erste Eisenkomplex dieses Typs.^[12] In Analogie zu **1** gehen in **2** die sechs dreizähligen Liganden $(L^3)^{2-}$ ebenfalls zwei Arten von Bindungen ein: vier tritope und zwei tetratope. Von den vier spezifischen Paaren von Metallzentren ist ein Paar von Eisen(II)-Ionen fünffach koordiniert, während die drei Paare von Eisen(III)-Ionen sechsfach koordiniert sind. Die beiden peripheren Eisen(II)-Ionen ($Fe2/Fe2'$) befinden sich in einer pseudo-trigonal-bipyramidalen Umgebung und sind an zwei Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren, einen Ethanolat- μ_3 -O⁻-Donor, einen N-Donor und einen Chloroliganden gebunden. Im Unterschied dazu haben die drei Paare von Eisen(III)-Ionen ($Fe1/Fe1'$, $Fe3/Fe3'$, $Fe4/Fe4'$) eine pseudo-oktaedrische Koordinationsumgebung. Das Eisenpaar $Fe1/Fe1'$ ist von drei Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren, einem Ethanolat- μ_3 -O⁻-Donor, einem μ_4 -O²⁻-Ion und einem N-Donor koordiniert. Das $Fe3/Fe3'$ -Paar ist von zwei Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren, einem Ethanolat- μ_3 -O⁻-Donor, einem μ_4 -O²⁻-Ion, einem N-Donor und einem Chloroliganden und das Paar $Fe4/Fe4'$ von drei Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren, zwei μ_4 -O²⁻-Ionen und einem Chloroliganden koordiniert.

Der Rumpf von **2** besteht aus einer Kette von sechs zickzackförmig angeordneten $[Fe_3O_4]$ -Defektcubanfragmenten. Die vier mittleren Defektcubane haben jeweils zwei Flächen gemeinsam und die verbleibenden zwei äußeren Defektcubane jeweils nur eine. Wie in **1** sind auch in **2** die Stickstoffdonoren und Chloroliganden nicht am Aufbau des linearen Defekthexacubangerüsts beteiligt und dienen ausschließlich dazu, die Koordinationssphäre der Eisenionen abzusättigen.

Das Cyclovoltammogramm von **2** (Abbildung 2, oben, blaue Kurve) weist bei $E_{1/2} = 374$ und 549 mV gegen eine Normalwasserstoffreferenzelektrode zwei quasireversible Wellen auf, die jeweils auf einen Eielektrontransferprozess ($\Delta E \approx 100$ mV; $E_p - E_{p/2} \approx 90$ mV) zurückzuführen sind und zwei reversiblen Oxidationsschritten zweier $Fe^{II/III}$ -Redoxpaare entsprechen. Zusätzlich treten bei negativem Potential bei $E_{1/2} = -362$ und -526 mV ($\Delta E \approx 285$ –300 mV) zwei deutliche quasireversible Eielektronwellen auf, die den Übergängen $2^{0/-1}$ bzw. $2^{-1/-2}$ zugeordnet werden können (in Abbildung 2, oben nicht gezeigt).

Das Mößbauer-Spektrum von **2** (Abbildung 2, unten) bei 77 K und $B = 0$ T zeigt vier Quadrupoldoublets mit einer relativen Intensität von 1:1:1:1, die von vier Paaren unterschiedlicher Eisenionen stammen. Eines der Quadrupoldoublets (grün: $\Delta E_Q = 2.70$ mm s⁻¹, $\delta = 1.04$ mm s⁻¹, $\Gamma = 0.47$ mm s⁻¹) ist den peripheren High-Spin- Fe^{II} -Ionen ($S = 2$) zuzuordnen. Die verbleibenden drei Quadrupoldoublets (magenta: $\Delta E_Q = 0.63$ mm s⁻¹, $\delta = 0.50$ mm s⁻¹, $\Gamma = 0.32$ mm s⁻¹; orange: $\Delta E_Q = 1.07$ mm s⁻¹, $\delta = 0.47$ mm s⁻¹, $\Gamma = 0.32$ mm s⁻¹; blau: $\Delta E_Q = 1.41$ mm s⁻¹, $\delta = 0.47$ mm s⁻¹, $\Gamma = 0.32$ mm s⁻¹) gehören zu den High-Spin- Fe^{III} -Ionen ($S = 5/2$). Die relative Intensität jedes Paares von Fe^{II} und Fe^{III} beträgt 25 %. In **2** sind die beiden peripheren fünffach koordinierten Ionen den Fe^{II} -Ionen zuzuordnen.

Der Komplex **1** kann durch kontrollierte Oxidation in **2** umgewandelt werden. Bei dreitägigem Einwirken einer

äquimolaren Menge Luft auf eine Lösung von **1** in CH_2Cl_2 entsteht **2** in moderater Ausbeute.^[16] Umgekehrt gelingt die Reduktion von **2** zu **1** mit einem Überschuss an Calciumhydrid.

Setzt man *t*Bu-*N*-Diethanolamin (H_2L^3) anstatt mit Calciumcarbonat (wie für **1** und **2**) mit Calciumhydrid und anschließend mit Eisen(III)-chlorid um, so entsteht der neuartige Heterometallkomplex $Na_3[Fe^{III}_9(L^3)_8Cl_4O_6(CaCl)_2]$ (**3**) (Schema 1).^[17] Die Molekülstruktur von **3** wurde durch eine Tieftemperatur-Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 4).^[18] Der Komplex **3** kristallisiert in der achiralen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit beiden Enantiomeren in der Elementarzelle, und weist vier pseudo-oktaedrisch und vier pseudo-tetragonal pyramidal koordinierte homochirale Eisenzentren auf.^[19] Eines der charakteristischen Strukturmerkmale von **3**

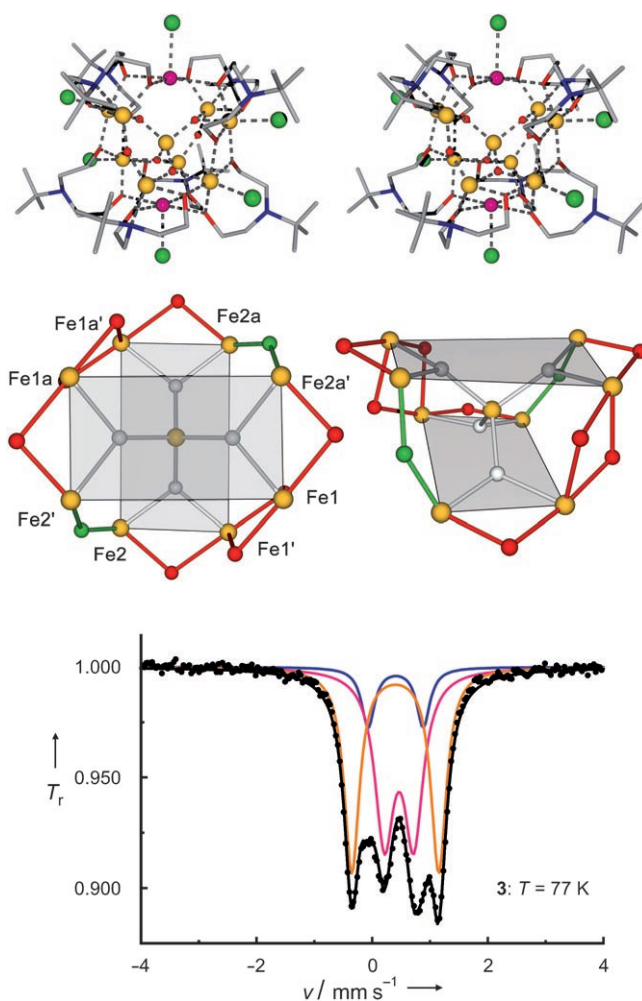


Abbildung 4. (CaCl)-überdachter raumzentrierter Eisen(III)-Sechsfächner **3**. Oben: Stereodarstellung (Fe gold, Ca purpur, N blau, O rot, Cl grün); Mitte links: Gerüststruktur in Draufsicht mit Nummerierung der Eisenionen; Mitte rechts: Seitenansicht (Fe gold, μ_2 -O⁻ rot, μ_2 -O²⁻ grün, μ_3 -O²⁻ grau; Ca, Cl, N, C und H der Übersicht wegen nicht gezeigt); unten: Mößbauer-Spektrum von **3**, $T = 77$ K (Experiment: schwarze Punkte; Simulation: schwarze Kurve; vierfach koordiniertes Fe^{III} : blau, fünffach koordiniertes Fe^{III} : orange, sechsfach koordiniertes Fe^{III} : magenta).

ist seine gut angenäherte nichtkristallographische D_2 -Symmetrie. Vier der acht potenziell dreizähligen Liganden (L^3)²⁻ fungieren als solche, die vier verbleibenden als zweizählige Liganden. Im letzteren Falle geht der Stickstoff von (L^3)²⁻ keine Koordination ein, was für Diethanolaminliganden bislang offenbar nicht bekannt war.^[2-5,7]

Alle acht Liganden sind tritop und verknüpfen jeweils zwei Eisenzentren und ein Calciumion. Es gibt zwei Gruppen von jeweils vier äquivalenten Eisenzentren ($Fe1/Fe1'$, $Fe1a/Fe1a'$ und $Fe2/Fe2'$, $Fe2a/Fe2a'$).^[20] Die Ionen $Fe1/Fe1'$ und $Fe1a/Fe1a'$ haben eine pseudo-oktaedrische Umgebung und sind von vier Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren, einem μ_3 -O²⁻-Ion und einem Chloroliganden koordiniert. Die Ionen $Fe2/Fe2'$ und $Fe2a/Fe2a'$ verfügen über eine pseudo-tetragonal pyramidale Umgebung und sind von zwei Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren, einem μ_3 -O²⁻-Ion, einem μ_2 -O²⁻-Ion und einem Stickstoffdonor koordiniert. Das zentrale Eisen(III)-Ion ist tetraedrisch von vier μ_3 -O²⁻-Ionen koordiniert. Die tetragonal-pyramidale Koordinationssphäre an den beiden Calciumionen besteht aus vier Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren und einem Chloroliganden.

Bemerkenswert ist, dass die Eisenionen in **3** drei Arten von Koordination eingehen, darunter die relativ seltene tetraedrische Koordination von Eisen(III). Acht Eisenionen befinden sich in den Ecken eines fiktiven Sechsfächers.^[21] Zwei zueinander orthogonal angeordnete Rechtecke sind über ihre Ecken durch vier Ethanolat- μ_2 -O⁻-Donoren, zwei μ_2 -O²⁻-Donoren und über das zentrale Fe^{III}-Ion durch vier μ_3 -O²⁻-Donoren verknüpft. Das gesamte Gerüst wird durch die beiden (CaCl)-Kappen fixiert.

Die Verbindung **3** zeigt bei positiven Potentialen keine Redoxwellen. Bei $E_{1/2} = -335$ und -532 mV gegen eine Normalwasserstoffreferenzelektrode ($\Delta E = 285$ bzw. 295 mV) treten aber zwei quasireversible Einelektronwellen auf, die den Redoxpaaren **3**^{0/-1} und **3**^{-1/-2} zuzuordnen sind (nicht abgebildet).

Im Mößbauer-Spektrum von **3** (Abbildung 4) bei 77 K und $B = 0$ T erkennt man für die neun Fe^{III}-Ionen drei Quadrupoldubletts mit einer relativen Intensität von 4:4:1. Das Dublett mit $\Delta E_Q = 1.50$ mm s⁻¹, $\delta = 0.40$ mm s⁻¹ und $\Gamma = 0.32$ mm s⁻¹ gehört zu den vier fünffach koordinierten High-Spin-Fe^{III}-Spezies ($S = 5/2$) (relative Intensität 44.4(3) %), während das Dublett mit $\Delta E_Q = 0.51$ mm s⁻¹, $\delta = 0.47$ mm s⁻¹ und $\Gamma = 0.40$ mm s⁻¹ den vier sechsfach koordinierten High-Spin-Fe^{III}-Ionen (relative Intensität 44.4(3) %) zuzuordnen ist. Das Quadrupoldublett mit $\Delta E_Q = 0.95$ mm s⁻¹, $\delta = 0.41$ mm s⁻¹ und $\Gamma = 0.27$ mm s⁻¹ gehört zu dem zentralen tetraedrisch koordinierten High-Spin-Fe^{III}-Ion (relative Intensität 11.1(3) %).

Zusammengefasst reagiert α -verzweigtes *t*Bu-*N*-Diethanolamin mit einem Gemisch von Eisen(II)- und Eisen(III)-Salzen glatt zu den gemischtvalenten achternkernigen Eisendefekthexacubanen **1** und **2** sowie zu dem (CaCl)-überdachten neunkernigen homovalenten raumzentrierten Eisen(III)-Sechsfächner **3**. Die Komplexe **1** und **2** lassen sich durch kontrollierte Oxidation und Reduktion ineinander umwandeln. Die Strukturen der drei neuartigen Komplexe wurden eindeutig durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert. Die mehrstufigen

Einelektronredoxprozesse wurden durch Cyclovoltammetrie untersucht.

Eingegangen am 13. April 2006

Online veröffentlicht am 28. Juli 2006

Stichwörter: Cubane · Eisen-Komplexe · Käfigverbindungen · Mößbauer-Spektroskopie · Röntgenstrukturanalysen

- [1] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596–2599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482–2485.
- [2] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1745–1748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1700–1703; b) R. W. Saalfrank, C. Deutscher, H. Maid, A. M. Ako, S. Sperner, T. Nakajima, W. Bauer, F. Hampel, B. A. Heß, N. J. R. van Eikema Hommes, R. Puchta, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1899–1905; c) R. W. Saalfrank, C. Deutscher, S. Sperner, T. Nakajima, A. M. Ako, E. Uller, F. Hampel, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4372–4382.
- [3] R. W. Saalfrank, T. Nakajima, N. Mooren, A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, C. Trieflinger, J. Daub, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1149–1153.
- [4] R. W. Saalfrank, R. Prakash, H. Maid, F. Hampel, F. W. Heinemann, A. X. Trautwein, L. Böttger, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2428–2433.
- [5] R. W. Saalfrank, I. Bernt, M. M. Chowdhry, F. Hampel, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2765–2769.
- [6] a) O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 246401/1–4; b) O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schüle, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Baltes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2986–2995.
- [7] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, I. Bernt, F. W. Heinemann, A. V. Postnikov, V. Schünemann, A. X. Trautwein, M. S. Alam, H. Rupp, P. Müller, *Dalton Trans.* **2006**, 2865–2874.
- [8] a) P. King, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2004**, 2670–2676; b) M. Koikawa, H. Yamashita, T. Tokii, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2635–2642; c) G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, M. Font-Bardía, S. P. Perlepes, X. Solans, R. Vicente, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2027–2032; d) Y. Nakamura, M. Yonemura, K. Arimura, N. Usuki, M. Ohba, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3739–3744; e) R. Villanneau, R. Delmont, A. Proust, P. Gouzerh, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1184–1192; f) M. Mikuriya, Y. Hashimoto, S. Nakashima, *Chem. Commun.* **1996**, 295–296.
- [9] a) S. Triki, J. Sala-Pala, F. Thétiot, C. J. Gómez-García, J.-C. Daran, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 185–199; b) D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2005**, 4282–4284; c) L. Zhang, L.-F. Tang, Z.-H. Wang, M. Du, M. Julve, F. Lloret, J.-T. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3619–3622; d) C. Goh, A. Nivorozhkin, S. J. Yoo, E. L. Bominaar, E. Münck, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2926–2932; e) K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510–1520; f) C. Boskovic, H. U. Güdel, G. Labat, A. Neels, W. Wernsdorfer, B. Moubarak, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3181–3189; g) L. F. Jones, E. K. Brechin, D. Collison, M. Helliwell, T. Mallah, S. Piligkos, G. Rajaraman, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6601–6603; h) J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1835–1840.
- [10] a) R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1–10; b) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66–71; c) D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725–732; d) R. M. Cincio, A.

- Rompel, H. Visser, G. Aromí, G. Christou, K. Sauer, M. P. Klein, V. K. Yachandra, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5988–5998.
- [11] Kristalldaten von $1 \cdot 0.5 \text{ THF} \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$: $\text{C}_{52}\text{H}_{111}\text{Cl}_4\text{Fe}_8\text{N}_6\text{O}_{15}$, $M_r = 1649.07 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 29.200(3) \text{ \AA}$, $b = 14.389(2) \text{ \AA}$, $c = 16.962(1) \text{ \AA}$, $\beta = 97.060(2)^\circ$, $V = 7072.7(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.549 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 100(2) \text{ K}$, $\mu = 1.804 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3444$, ($6.64 < 2\theta < 55.74^\circ$), $T_{\text{max/min}} = 0.780/0.633$, 70 699 gemessene Reflexe, 8417 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0306$), 6981 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 425 Parameter, $R_1 = 0.0259$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0657$ (alle Daten), GOF = 1.127, positive und negative Restelektroendichtemaxima 0.866 und $-0.430 \text{ e \AA}^{-3}$. CCDC 602908 (1), 602909 (2) und 602910 (3) 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.
- [12] Zu kompakten Defektcubanen: a) M. D. Godbole, O. Roubeau, R. Clérac, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, *Chem. Commun.* **2005**, 3715–3717; b) S. Tanase, G. Aromí, E. Bouwman, H. Kooijman, A. L. Spek, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2005**, 3147–3149; zu linearen Defektcubanen: c) S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4615–4616; d) C. J. Milios, F. P. A. Fabbiani, S. Parsons, M. Murugesu, C. Christou, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2006**, 351–356.
- [13] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, **1971**.
- [14] A. X. Trautwein, *J. Mol. Struct.* **1978**, 45, 199–216.
- [15] Kristalldaten von $2 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$: $\text{C}_{50}\text{H}_{106}\text{Cl}_{10}\text{Fe}_8\text{N}_6\text{O}_{14}$, $M_r = 1816.71 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.175(1) \text{ \AA}$, $b = 28.055(2) \text{ \AA}$, $c = 11.726(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.89(1)^\circ$, $V = 3568.8(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.691 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 100(2) \text{ K}$, $\mu = 2.013 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1876$, ($6.46 < 2\theta < 55.02^\circ$), $T_{\text{max/min}} = 0.820/0.667$, 73 245 gemessene Reflexe, 8112 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0593$), 6242 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 434 Parameter, $R_1 = 0.0344$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0692$ (alle Daten), GOF = 1.007, positive und negative Restelektroendichtemaxima 0.543 und $-0.421 \text{ e \AA}^{-3}$.
- [16] Die Bildung von **2** durch milde Oxidation von **1** wurde durch identische Massenspektren und Cyclovoltammogramme bestätigt. Die Umsetzung von **1** mit einem Überschuss an Luft/Sauerstoff liefert hingegen einen gelben Feststoff, der bisher nicht charakterisiert werden konnte.
- [17] Siehe: a) W. Schmitt, C. E. Anson, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2005**, 2098–2100; b) A. K. Boudalis, B. Donnadiou, V. Nastopoulos, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2316–2320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2266–2270; c) G. W. Powell, H. N. Lancashire, E. K. Brechin, D. Collison, S. L. Heath, T. Mallah, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5896–5899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5772–5775.
- [18] Kristalldaten von $3 \cdot \text{H}_2\text{L}^3 \cdot 4 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2.61 \text{ H}_2\text{O}$: $\text{C}_{76}\text{H}_{168.22}\text{Ca}_2\text{Cl}_{14}\text{Fe}_9\text{N}_9\text{Na}_3\text{O}_{26.61}$, $M_r = 2782.26 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 17.197(2) \text{ \AA}$, $b = 17.425(2) \text{ \AA}$, $c = 23.628(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.27(2)^\circ$, $\beta = 75.98(2)^\circ$, $\gamma = 63.45(1)^\circ$, $V = 6129.9(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.507 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 100(2) \text{ K}$, $\mu = 1.496 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2890$, ($6.42 < 2\theta < 54.20^\circ$), $T_{\text{max/min}} = 1.000/0.905$, 116 603 gemessene Reflexe, 26 959 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0631$), 18 331 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 1339 Parameter, $R_1 = 0.0534$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1559$ (alle Daten), GOF = 1.049, positive und negative Restelektroendichtemaxima 1.694 und $-1.104 \text{ e \AA}^{-3}$.
- [19] Zur Bestimmung der Konfiguration von **3** siehe: a) M. F. Brown, B. R. Cook, T. E. Sloan, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1273–1278; b) T. Damhus, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2406–2412; c) A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, **1996**, S. 70.
- [20] Zur besseren Übersicht wurde anstelle der in den Kristalldaten verwendeten Nummerierung, die von Fe1 bis Fe9 läuft, die in der Abbildung verwendete vereinfachte Nummerierung gewählt.
- [21] Sechsfächner: Abgeleitet von einem orthorhombischen Disphenoid (dem Tetraeder ähnlicher Vierflächner mit unterschiedlich langen Kanten), das von einem Basispinacoid (zwei parallele Ebenen) geschnitten wird.