

# Der Einschluß von Eisenhydroxid-Struktureinheiten durch den Liganden „heidi“: zwei neue Hydroxo(oxo)eisen-Cluster mit 19 und 17 Eisenatomen

Von Sarah L. Heath und Anne K. Powell\*

Verbindungen mit einer größeren Anzahl von Eisenzentren, die durch Oxid- und Hydroxid-Ionen verbunden sind, treten in der Natur häufig auf. Zu nennen sind hier unter anderem der Kern des Eisenspeicherproteins Ferritin, der bis zu 4500 Eisenatome aufnehmen kann, eine ganze Reihe von Eisenmineralien sowie der gewöhnliche Rost. Die große Bedeutung solcher Verbindungen gab den Anstoß dazu, kleinere Hydroxo(oxo)polyeisen-Komplexe zu synthetisieren und zu analysieren, die als Modellsysteme dienen können. Einige interessante Polyeisenkomplexe sind seither erhalten worden, darunter Cluster mit acht<sup>[1]</sup>, zehn<sup>[2]</sup> und elf Eisenzentren<sup>[3]</sup> sowie der Heterometallcluster  $[\text{Fe}_{16}\text{MO}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{20}]$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ <sup>[4]</sup>. Keine dieser Verbindungen weist aber die typischen Charakteristika der natürlich vorkommenden Materialien auf.

Wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung von drei Eisenkomplexen mit dem Liganden „heidi“ ( $\text{H}_3\text{heidi} = \text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ ), von denen zwei einen neuen Typus von Hydroxo(oxo)eisen-Clustern repräsentieren. In ihnen ist der dichtest gepackte Clusterkern von

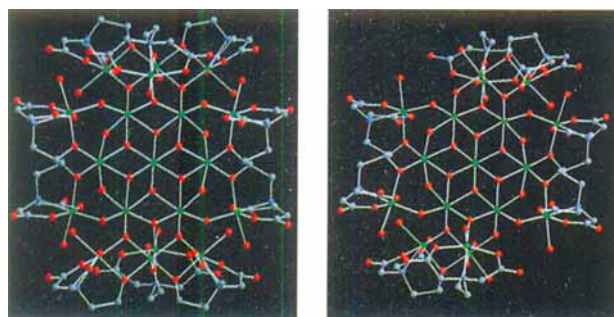
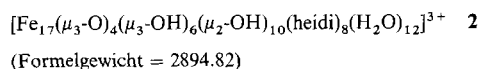
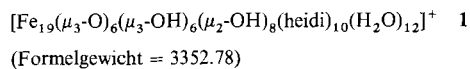


Abb. 1. Die Strukturen von **1** (links) und **2** (rechts) im Kristall; Fe in grün, O in rot.

einer Schale aus Liganden, an die weitere Eisenatome gebunden sind, umgeben. Röntgenstrukturanalytisch<sup>[5]</sup> konnte die Zahl der Eisenatome als 19 bzw. 17 bestimmt werden; somit handelt es sich bei diesen Clustern (**1** und **2**) um die größten bisher charakterisierten ihrer Art (Abb. 1)<sup>[6]</sup>.



Die Zahl der Eisenatome in den Clustern **1** und **2** wird durch die Anordnung der Fe/heidi-Einheiten um das beiden gemeinsame zentrale Gerüst bestimmt. Dieser Clusterkern ist als  $[\text{Fe}_7(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_4\{(\mu_3\text{-O})\text{Fe}\}_2]^{13+}$  zu formulie-

ren. **1** ist von zehn Fe/heidi-Liganden umgeben, die mit ihm durch  $\mu_3\text{-O}$ -,  $\mu_2\text{-OH}$ - und vom heidi-Liganden stammende Alkoxobrücken verbunden sind, d. h. die Formel der Cluster-schale ist  $\{\text{Fe}_{10}(\text{heidi})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-OH})_4\}^{12-}$ , was zu der Gesamtladung  $1+$  von **1** führt. Die freien Bindungsstellen an den peripheren Eisenzentren sind von Wassermolekülen besetzt, so daß für jedes Eisenatom eine oktaedrische Koordination resultiert. Der Cluster **2** ist ähnlich aufgebaut, nur daß zwei symmetrieverknüpfte Fe/heidi-Einheiten fehlen und deshalb zwei  $\mu_2\text{-OH}$ -Einheiten zwei der  $\mu_3\text{-O}$ -Einheiten von **1** ersetzen. Die Formel der Clusterschale ist also  $\{\text{Fe}_8(\text{heidi})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_6\}^{10-}$  und die Gesamtladung  $3+$ . Der Ligand heidi fungiert als vierzähliger Li-

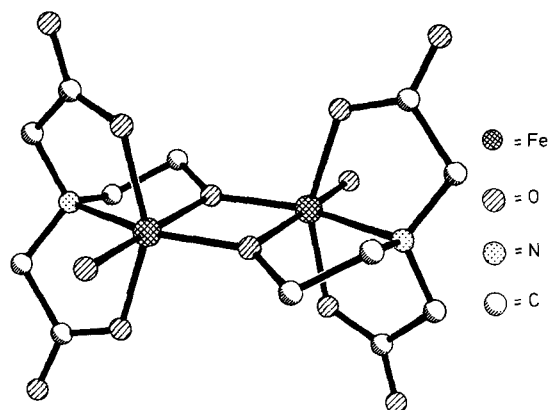
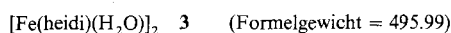


Abb. 2. Die Struktur des alkoxoverbrückten zweikernigen Komplexes **3** im Kristall.

gand, ist aber niemals nur an ein Eisenatom koordiniert, sondern benutzt seine Alkoholgruppe für eine  $\mu_2$ -Alkoxobrücke zu einem benachbarten Eisenzentrum. Dieses Verhalten findet man auch bei dem zweikernigen Eisenkomplex **3**, wie in Abbildung 2 veranschaulicht ist.



Dem Clusterkern, der **1** und **2** gemeinsam ist (Abb. 3), liegt die Struktur von  $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}^+$ , zugrunde. Dies kann

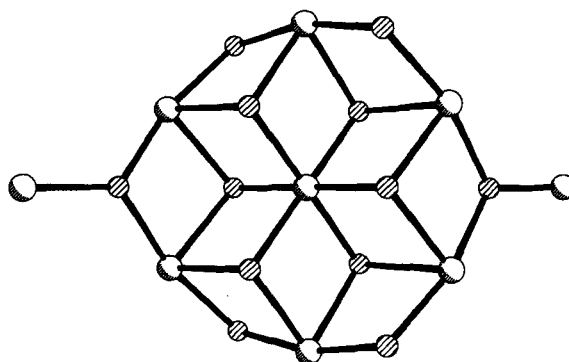


Abb. 3. Das **1** und **2** gemeinsame zentrale Gerüst. Offene Kreise stehen für die Fe-Atome.

leicht verdeutlicht werden, indem man sich die Eisenatome der beiden  $[(\mu_3\text{-O})\text{Fe}]^+$ -Einheiten des Clusterkerns durch Protonen ersetzt denkt, womit man eine Struktur  $\{\text{Fe}_7(\mu_3\text{-$

[\*] Dr. A. K. Powell, S. L. Heath  
School of Chemical Sciences  
University of East Anglia  
Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)

$\text{OH})_6(\mu_2\text{-OH})_6\}^{9+}$  erhält. Nimmt man nun an, daß die äußeren  $\mu_2\text{-OH}$ -Ionen weitere  $\{\text{FeOH}\}^{2+}$ -Einheiten binden, resultiert ein zweidimensional unendliches Netzwerk aus  $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}^+$ -Einheiten, in dem die Eisen-Ionen Oktaederlücken in einem Gitter aus hexagonal dichtest gepackten  $\text{OH}^-$ -Ionen einnehmen; dies entspricht dem  $\text{AX}_2$ -Strukturtyp von  $\text{CdI}_2$  oder des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Der Zusammenhang zwischen der Struktur des Clusterkerns von **1** und **2** und dem Strukturtyp  $\text{AX}_2$  ist in Abbildung 4 verdeutlicht. Die Hydrolyse von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzen führt normalerweise zu Goethit  $\{\text{Fe}(\text{O})\text{OH}\}_n$ , dessen Struktur aus der des Clusterkerns ableitbar ist, indem die Hälfte der  $\mu_3\text{-OH}$ -Brücken durch  $\mu_3\text{-O}$ -Brücken ersetzt wird, welche wiederum über Wasserstoffbrücken an die Hydroxid-Ionen der nächsten Schicht gebunden sind. Die Festlegung des Strukturtyps durch das Kaschieren der Ligandenladung, die Ligandenähnlichkeit und den Ligandenbißwinkel findet wahrscheinlich seine Parallelen in der Biologie in Biomineralisationsvorgängen. Die 1989 beschriebene Übergangsmetallverbindung  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_{14}(\text{tren})_6]^{8+}$  ( $\text{tren} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ ) weist ebenfalls eine  $\text{AX}_2$ -Gerüststruktur auf, obwohl hier die Metall-Ionen in den Oxidationsstufen III und IV auftreten<sup>[7]</sup>.

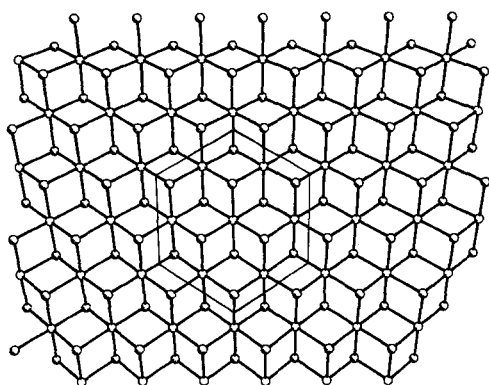


Abb. 4. Das zentrale Gerüst von **1** und **2** innerhalb des  $\text{AX}_2$ -Strukturtyps gezeigt.

EXAFS-Messungen am Fe/O-Kern von Ferritin wurden dahingehend interpretiert, daß es sich um eine Hydroxooxopolyeisen-Verbindung handelt, in der die Eisenzentren von jeweils sechs O-Atomen im Abstand von ca. 1.9 Å und von weiteren sechs Eisenzentren mit einem mittleren Abstand von 3.1 Å umgeben sind<sup>[8]</sup>. Spätere Analysen dieser Eisenschale ergaben, daß Wechselwirkungen zwischen Eisenatomen im Abstand von ca. 2.9 und ca. 3.5 Å vorhanden sind<sup>[9, 10]</sup>. Der durchschnittliche Fe-Fe-Abstand in **1** und **2** ist 3.1 Å, wobei der kürzeste 2.95 und der längste 3.46 Å beträgt. Obwohl der Kern von Ferritin häufig mit dem Mineral Ferrihydrit verglichen wird, gibt es doch einige Kontroversen über die genaue Art der Eisenpositionen in diesem Mineral<sup>[11–14]</sup>. Verbindungen wie **1** und **2**, die Biomineralisationsvorgänge nachahmen, sollten deshalb zum Verständnis der Bildung und des Aufbaus von natürlich vorkommenden Hydroxo(oxo)polyeisen-Verbindungen beitragen können.

### Experimentelles

Die Cluster **1** und **2** entstanden gemeinsam bei der Zugabe von 1 Äquiv. (2.5 mmol)  $\text{H}_3\text{Heidi}$  zu 2 Äquiv. (5 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in Wasser (30–40 mL). Die erhaltene Lösung wurde mit 6 Äquiv. (15 mmol) Pyridin versetzt und zum Kristallisieren stehengelassen; Elementaranalyse: exp. C 16.9, H 4.4, N 4.3, Fe 26.5%; ber. für  $\text{C}_{108}\text{H}_{332}\text{Fe}_{36}\text{N}_{22}\text{O}_{226}$  ( $= \mathbf{1} + \mathbf{2} + 60\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^-$ ) C 17.1, H 4.4, N 4.1, Fe 26.6%.

Werden  $\text{H}_3\text{Heidi}$  und Fe im Verhältnis 1:1 gemischt, erhält man ausschließlich **3**. Elementaranalyse: exp. C 28.87, H 4.02, N 5.54, Fe 21.72%; ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Fe}_2$  C 29.41, H 4.53, N 5.72, Fe 22.79%.

Eingegangen am 16. August 1991 [Z 4876]

- [1] K. Wiegardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 66–67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 77–78.
- [2] K. L. Taft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9629–9630.
- [3] S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3337.
- [4] W. Micklitz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6856, zit. Lit.
- [5] Röntgenstrukturanalysen: **1** und **2** kristallisieren in einer gemeinsamen triklinen Elementarzelle zusammen mit 60 Kristallwassermolekülen sowie vier  $\text{NO}_3^-$ -Ionen.  $\text{C}_{54}\text{H}_{166}\text{N}_{11}\text{O}_{113}\text{Fe}_{18}$ ;  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ;  $a = 12.693(13)$ ,  $b = 18.061(17)$ ,  $c = 28.784(15)$  Å,  $\alpha = 93.66(6)$ ,  $\beta = 94.95(6)$ ,  $\gamma = 89.88(8)^\circ$ ,  $V = 6561$  Å<sup>3</sup> ( $T = 22^\circ\text{C}$ );  $\rho_{\text{ber.}} = 1.92$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ; 19119 Reflexe (8252 mit  $F > 4\sigma(F)$ ); Direkte Methoden (SHELXTL). Die zentralen Eisenatome der beiden Cluster befinden sich an den Inversionszentren bei 0, 0 und 0.5, 0.5. Für **1** 878 verfeinerte Parameter war  $R = 0.1345$  und  $R_w = 0.1424$ . Diese ungewöhnlich hohen  $R$ -Werte lassen sich auf die ausgeprägte Fehlordung des Kristallwassers sowie die Tatsache zurückführen, daß bisher nur kleine, schwach reflektierende Kristalle gezüchtet werden konnten. Wir arbeiten derzeit daran, die Kristallisation dieser und ähnlicher Stoffe zu optimieren. **3**:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{Fe}$ ;  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 6.838(1)$ ,  $b = 7.058(1)$ ,  $c = 9.676(2)$  Å,  $\alpha = 103.29(1)$ ,  $\beta = 93.58(1)$ ,  $\gamma = 97.83(1)^\circ$ ,  $V = 448.1$  Å<sup>3</sup> ( $T = 22^\circ\text{C}$ );  $\rho_{\text{ber.}} = 1.84$  g cm<sup>-3</sup>,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $2^\circ < 2\theta < 52^\circ$ ; 1748 Reflexe (1659 mit  $F > 6\sigma(F)$ ); Patterson-Synthese (SHELXTL). Die beiden Hälften des Moleküls sind durch ein Inversionszentrum symmetrieverknüpft. Für **157** verfeinerte Parameter war  $R = 0.0351$  und  $R_w = 0.0394$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein, Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55936, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Die Zuordnung der Oxo- und Hydroxobrücken wurde aufgrund geometrischer Überlegungen für jedes Sauerstoffatom getroffen und ihre Anzahl durch die Ergebnisse der C,H,N,Fe-Analyse bestätigt. Die Elementaranalyse ist darüber hinaus mit der Anwesenheit von vier Nitrat-Ionen in der Elementarzelle, die sowohl **1** als auch **2** enthält, in Einklang.
- [7] K. S. Hagen, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 774–775.
- [8] S. M. Heald, E. A. Stern, B. Bunker, E. M. Holt, S. L. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 67.
- [9] Q. T. Islam, D. E. Sayers, S. M. Gorun, E. C. Theil, *J. Inorg. Biochem.* **1989**, *36*, 51–62.
- [10] J. S. Rohrer, Q. T. Islam, G. D. Watt, D. E. Sayers, E. C. Theil, *Biochemistry* **1990**, *29*, 259–264.
- [11] K. M. Towe, W. F. Bradley, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *24*, 384–392.
- [12] R. A. Eggleton, R. W. Fitzpatrick, *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 111–124.
- [13] A. Manceau, J. M. Combes, G. Calas, *Clays Clay Miner.* **1990**, *38*, 331–334.
- [14] R. A. Eggleton, R. W. Fitzpatrick, *Clays Clay Miner.* **1990**, *38*, 335–336.

## BaNb<sub>7</sub>O<sub>9</sub>, ein neues Oxoniobat mit Doppelschichten spitzenverknüpfter Nb<sub>6</sub>-Oktaeder\*\*

Von Gunnar Svensson\*, Jürgen Köhler\* und Arndt Simon

Vor kurzem berichteten wir über die Verbindung  $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$ <sup>[1]</sup>, in deren Struktur zwei  $\text{Nb}_6\text{O}_{12}$ -Cluster so kondensiert sind, daß die beiden  $\text{Nb}_6$ -Oktaeder eine Spitze gemeinsam haben. Die Struktur dokumentiert damit den ersten Schritt zum Aufbau von Ketten, Schichten und letztendlich der über alle Oktaederspitzen dreidimensional verknüpften NbO-Struktur. In der Zwischenzeit konnte das Konzept der kondensierten Cluster<sup>[2]</sup> durch zahlreiche Beispiele be-

[\*] Dr. G. Svensson<sup>[+]</sup>, Dr. J. Köhler, Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[+] Ständige Adresse: Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University, S-10691 Stockholm (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für G.S.) gefördert.