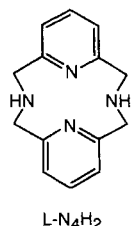


Achtfach koordinierte Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in Komplexen mit verzerrt dodekaedrischen FeN_8 -Koordinationsgeometrien: Synthesen und Strukturen von Bis(2,11-diaza-[3.3](2,6)pyridinophan)eisen-Komplexen**

Welf O. Koch, Adriana Barbieri, Michael Grodzicki, Volker Schünemann, Alfred X. Trautwein und Hans-Jörg Krüger*

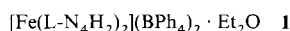
Die klassische Koordinationschemie des Eisens wird durch Verbindungen mit vier-, fünf- und sechsfach koordinierten Metallionen bestimmt, während Koordinationszahlen größer als sechs nur vereinzelt in Molekülen vorgefunden werden^[1]. Zu unserem Wissen ist die Achterkoordination von Eisen-Ionen in lediglich vier Komplexen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden: in drei Fällen mit einem Eisen(II)-^[2–4] und in einem Fall mit einem Eisen(III)-Ion^[5]. Die Bildung solcher Komplexe hängt sehr stark von der Art der in der Synthese eingesetzten Liganden ab und beschränkt sich 1) auf zweizählige Liganden (Nitrat^[5], 1,8-Naphthyridin = napy^[2]) mit kleinem Chelatbiß, so daß nur viergliedrige Chelatringe mit dem Metallion gebildet werden, 2) auf vierzählige Liganden (O_4 -[12]ane)^[3], die sandwichartige Komplexe ergeben, und 3) auf achtzählige Liganden^[4], bei denen der Aufbau der Ligandenrückgrate auf die speziellen sterischen Anforderungen zur Einhüllung des Zentralions durch alle acht Donoratome abgestimmt wurde. Für die Achterkoordination von Eisen(II)-Ionen wurden in den bisher untersuchten Verbindungen nur neutrale Liganden mit Stickstoff- oder Sauerstoffdonoratomen herangezogen, während die Achterkoordination von Eisen(III)-Ionen bislang nur mit anionischen Liganden, die Sauerstoffdonoratome enthalten, gelang. Die Ligandendonoratome sind im allgemeinen in Form eines verzerrten quadratischen Prismas oder eines verzerrten Dodekaeders angeordnet.



$\text{L-N}_4\text{H}_2$

Wir verwenden Derivate des tetraazamacrocyclischen Liganden 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan $\text{L-N}_4\text{H}_2$ ^[6]. In Komplexen mit achtfach koordinierten Eisen-Ionen, die Tetraoxocyclododecan^[3] oder Derivate des Tetraazacyclododecans^[4] als Liganden enthalten, liegen alle Donoratome des Makrocyclus in einer Ebene. Dieses kann in Komplexen, die den Liganden $\text{L-N}_4\text{H}_2$ enthalten, wegen der von den Pyridinringen herrührenden Steifheit des Liganden und wegen der Boot-Boot-Konformation, die durch Komplexierung von Metallionen zusätzlich stabilisiert wird, nicht auftreten. Hier erwartet man, daß alle Donoratome innerhalb eines Ligandenmoleküls eine Raute bilden, die entlang der kürzeren Diagonalen (= $\text{N}_{\text{py}}\text{-N}_{\text{py}}$ -Achse) abgewinkelt ist. Diese Anordnung liegt auch in einer dodekaedrischen Koordinationsgeometrie vor und aus diesen Gründen sollte der Einsatz von zwei Molekülen $\text{L-N}_4\text{H}_2$ pro Metallion ein vielversprechender Weg zur Synthese von Komplexen mit einer Achterkoordination am Metallion sein. Wir berichten hier über Synthesen und Strukturen von Eisenkomplexen der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)_2]^{n+}$.

Der Umsatz zweier Äquivalente $\text{L-N}_4\text{H}_2$ mit Eisen(II)-perchlorat in Methanol unter Inertgas und ein darauffolgender Anionenaustausch mit Natriumtetraphenylborat führt zu einem gelben Niederschlag, der aus Acetonitril/Ether umkristallisiert wird. Die Elementaranalyse des kristallinen Feststoffes stimmt mit einer Verbindung der Zusammensetzung **1** überein. Als



Feststoff und in Lösung ist **1** nicht sauerstoffempfindlich. Sein Cyclovoltammogramm (Abb. 1) zeigt, daß bei +385 mV gegenüber der SCE^[7] eine Oxidation stattfindet, die alle Merkmale

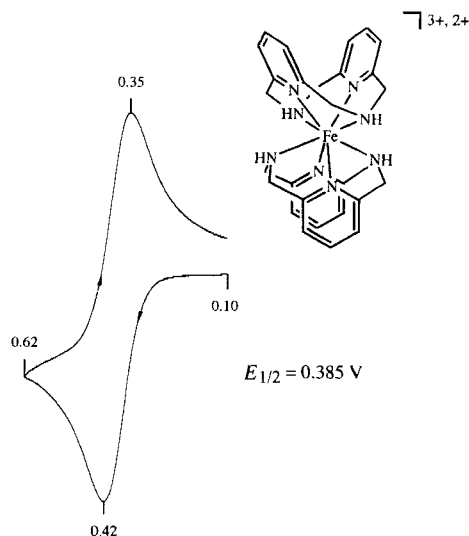
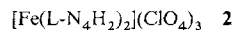


Abb. 1. Cyclovoltammogramm (50 mV s^{-1}) des $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)_2]^{2+}$ -Komplexes in Acetonitril an einer Pt-Blechelektrode bei 25°C ; Spitzenpotentiale und Halbstufenpotentiale beziehen sich auf die SCE.

eines annähernd elektrochemisch reversiblen Elektronentransfers ($\Delta E_p = 70 \text{ mV}$ und $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}} \approx 1$ bei allen Vorschubgeschwindigkeiten, $i_p/v^{1/2} = \text{konstant}$) aufweist. Die Elektrolyse der gelben Lösung von **1** in Acetonitril bei einem Potential von +590 mV gegenüber der SCE führt zu einer Aufhellung der Farbe, nachdem insgesamt 1.00 e^- pro Molekül **1** transferiert werden. Die Wiedergewinnung von 96% des ursprünglichen Eisen(II)-Komplexes durch Re-Reduktion der oxidierten Spezies bei +190 mV zeugt von einer genügend großen Stabilität der Eisen(III)-Spezies, so daß deren Herstellung auch in größeren Mengen gewährleistet zu sein scheint. Versuche, den Eisen(III)-Komplex direkt aus Eisen(III)-perchlorat und freiem Liganden oder alternativ durch chemische Oxidation von **1** darzustellen, führten jedoch nicht zum Erfolg. Der Eisen(III)-Komplex wurde schließlich durch Elektrolyse großer Mengen **1** in Acetonitril bei +590 mV gegenüber der SCE erhalten und als **2** isoliert. Durch



Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei Raumtemperatur wurde ermittelt, daß in beiden Komplexen, **1** und **2**, die Eisen-Ionen im High-spin-Zustand vorliegen.

Die Verbindungen **1** und **2** konnten als Einkristalle erhalten werden; ihre Strukturen wurden durch Röntgenstrukturanalyse^[8] bestimmt (Abb. 2). In beiden Komplexen sind über alle Stickstoffdonoren jeweils zwei Ligandenmoleküle an das Eisen-Ion koordiniert. Die Koordinationszahl acht am Metallion wird somit eindeutig bei beiden Komplexen bestätigt. Die Koordinationsgeometrien werden am besten durch verzerrte Dodekaeder beschrieben. Anstelle eines Torsionswinkels von 90° zw-

[*] Dr. H.-J. Krüger, W. O. Koch
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg
Telefax: Int. + 40/41232893

A. Barbieri, Dr. habil. M. Grodzicki, Dr. V. Schünemann,
Prof. Dr. A. X. Trautwein
Institut für Physik der Medizinischen Universität Lübeck

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

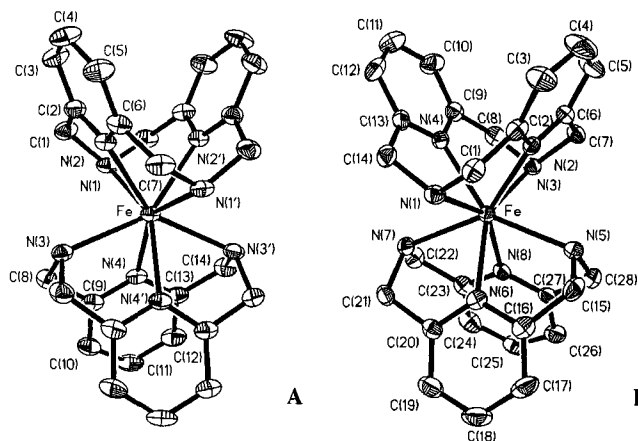


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Strukturen der $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)_2]^{2+}$ - (A) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{H}_2)_2]^{3+}$ -Ionen (B) im Kristall (thermische Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit der verwendeten Numerierung. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: A (die durch einen Strich gekennzeichneten Atome sind mit den ungekennzeichneten Atomen durch eine zweizählige Drehachse symmetrieverwandelt): Fe-N(1) 2.372(2), Fe-N(2) 2.290(2), Fe-N(3), 2.392(2), Fe-N(4) 2.305(2); N(1)-Fe-N(2) 71.67(6), N(1)-Fe-N(3) 82.46(6), N(1)-Fe-N(4) 78.99(6), N(1)-Fe-N(1') 133.34(8), N(1)-Fe-N(2') 71.23(6), N(1)-Fe-N(3') 116.48(7), N(1)-Fe-N(4') 146.12(6), N(2)-Fe-N(3) 78.86(6), N(2)-Fe-N(4) 140.26(6), N(2)-Fe-N(2') 73.09(9), N(2)-Fe-N(3') 146.23(6), N(2)-Fe-N(4') 121.86(7), N(3)-Fe-N(4) 71.10(7), N(3)-Fe-N(3') 133.20(9), N(3)-Fe-N(4') 71.51(6), N(4)-Fe-N(4') 72.38(9). B: Fe-N(1) 2.290(3), Fe-N(2) 2.211(3), Fe-N(3) 2.325(3), Fe-N(4) 2.218(3), Fe-N(5) 2.299(3), Fe-N(6) 2.236(3), Fe-N(7) 2.313(3), Fe-N(8) 2.218(3); N(1)-Fe-N(2) 72.8(1), N(1)-Fe-N(3) 136.9(1), N(1)-Fe-N(4) 74.0(1), N(1)-Fe-N(5) 114.1(1), N(1)-Fe-N(6) 77.3(1), N(1)-Fe-N(7) 82.3(1), N(1)-Fe-N(8) 145.1(1), N(2)-Fe-N(3) 73.2(1), N(2)-Fe-N(4) 74.6(1), N(2)-Fe-N(5) 76.2(1), N(2)-Fe-N(6) 121.3(1), N(2)-Fe-N(7) 146.0(1), N(2)-Fe-N(8) 139.6(1), N(3)-Fe-N(4) 72.1(1), N(3)-Fe-N(5) 82.1(1), N(3)-Fe-N(6) 144.4(1), N(3)-Fe-N(7) 114.21(9), N(3)-Fe-N(8) 76.49(9), N(4)-Fe-N(5) 145.4(1), N(4)-Fe-N(6) 140.5(1), N(4)-Fe-N(7) 76.6(1), N(4)-Fe-N(8) 120.0(1), N(5)-Fe-N(6) 71.9(1), N(5)-Fe-N(7) 136.4(1), N(5)-Fe-N(8) 73.8(1), N(6)-Fe-N(7) 73.2(1), N(6)-Fe-N(8) 73.3(1), N(7)-Fe-N(8) 71.7(1).

schen den beiden Ligandeneinheiten, wie man ihn bei einem Komplex mit einer idealen dodekaedrischen Koordinationsgeometrie (D_{2d} -Symmetrie) erwartet, beträgt der gemessene Winkel bei beiden Verbindungen nur 70° . Folglich haben beide Komplexe annähernd D_2 -Symmetrie.

In Komplex 1 sind die durchschnittlichen Fe- N_{py} - und Fe- N_{amin} -Bindungslängen mit 2.298 ± 0.008 Å bzw. 2.382 ± 0.010 Å um circa 0.1 Å länger als die jeweiligen Bindungslängen in oktaedrischen High-spin-Eisen(II)-Komplexen, die ebenfalls den Liganden $\text{L-N}_4\text{H}_2$ enthalten^[6]. Die Oxidation des Komplexes bewirkt eine Verkürzung der Bindungen auf 2.221 ± 0.014 Å bzw. 2.307 ± 0.018 Å. Diese Bindungslängen sind auch hier erheblich länger als diejenigen, die man in oktaedrischen High-spin-Eisen(III)-Komplexen vorfindet^[6]. Die durch die Oxidation bedingte deutliche Verkürzung der Fe-N-Abstände ist ein eindeutiger Hinweis darauf, daß bei der Oxidation das Metallzentrum oxidiert wird. Die N_{py} -Fe- N_{py} - und N_{amin} -Fe- N_{amin} -Winkel, die durch die entsprechenden, zur gleichen Ligandeneinheit gerichteten Fe-N-Bindungen eingeschlossen werden (72.7° und 133.3° für 1 bzw. 73.9° und 136.6° für 2), verändern sich kaum während der Oxidation des Eisen-Ions. Wie bei den oktaedrischen Eisenkomplexen, die diesen Liganden enthalten, liegt auch hier das Metallion nicht auf der Schnitteinie der Ebenen derjenigen Pyridinringe, die zu derselben Ligandeneinheit gehören. Der durch diese Ebenen eingeschlossene Winkel beträgt in 1 nur 46° und in 2 55° .

Im Mößbauer-Spektrum des $[\text{Fe}(\text{napy})_4]^{2+}$ -Ions – nach unserem Wissen die bisher einzige Mößbauer-Untersuchung an einem einkernigen Komplex mit einem achtfach koordinierten High-spin-Eisen(II)-Zentrum – wurde mit $\Delta E_Q = +4.54$ mm s^{-1}

eine der größten Quadrupolaufspaltungen beobachtet, die man je für eine Eisen(II)-Verbindung gemessen hat^[9]. Die Mößbauer-Spektren wurden von 1 als Feststoff sowie in schnell eingefrorenen Acetonitrillösungen bei 4.2 K aufgenommen. Sie zeigen beide ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung δ_{is} von $1.24(1)$ mm s^{-1} (bezüglich $\alpha\text{-Fe}$ bei 300 K) und einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von $3.05(1)$ mm s^{-1} . Dieser Befund beweist, daß sowohl in Lösung als auch im Kristall dieselbe verzerrt-dodekaedrische Koordinationsgeometrie am Eisen-Ion vorhanden ist. Durch eine zusätzliche Messung des Feststoffs 1 bei 150 K in einem Magnetfeld von $4 \text{ T} \perp \gamma$ wurden der Asymmetrieparameter η und das Vorzeichen der elektrischen Feldgradienten ΔE_Q bestimmt: $\eta = 0.1(1)$ und $\Delta E_Q(150 \text{ K}) = -3.02(1)$ mm s^{-1} .

Bei Vorgabe der experimentell bestimmten Atompositionen des Kations in 1 ergeben Molekülorbital(MO)-Rechnungen in der lokalen Spindichte-Funktional-Näherung mit Hilfe der SCC-X α -Methode^[10] einen Wert für ΔE_Q von -3.30 mm s^{-1} und ebenfalls einen kleinen Asymmetrieparameter η von 0.14. Die Richtung der Hauptkomponente V_{zz} des Tensors des elektrischen Feldgradienten stimmt mit der Richtung der Winkelhalbierenden der Winkel N(2)-Fe-N(2') und N(4)-Fe-N(4') (siehe Abb. 2, A) überein. Definiert man diesen Vektor als molekulare z-Achse, so ergibt sich für die Fe(3d)-Orbitalbesetzung des Eisen(II)-Komplexes im High-spin-Grundzustand annähernd eine $(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1(d_{xz})^1(d_{xy})^1(d_{yz})^1$ -Elektronenkonfiguration^[11]. Zusammengefaßt zeigen die Ergebnisse der Mößbauer-Untersuchungen, daß eine große Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q \geq 4$ mm s^{-1}) nicht eine allgemeine Eigenschaft achtfach koordinierter Eisen(II)-Ionen ist, sondern lediglich die individuelle Elektronenstruktur des Eisen(II)-Ions wiedergibt. So liefert einerseits Komplex 1 mit einem achtfach koordinierten Eisen(II)-Ion eine Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von ungefähr 3 mm s^{-1} , während andererseits Porphyrinkomplexe mit fünffach koordiniertem Eisen(II), in denen axial anionische Liganden koordiniert sind, ΔE_Q -Werte ≥ 4 mm s^{-1} aufweisen^[12].

Zum ersten Mal wurden in zwei Eisenkomplexen achtfach koordinierte Eisenionen nachgewiesen, die bei gleicher Ligandenumgebung sich nur darin unterscheiden, daß sie unterschiedliche Oxidationszustände einnehmen. Verbindung 2^[13] ist zugleich der erste Komplex mit einem achtfach koordinierten Eisen(III)-Ion, das von neutralen Donoratomen umgeben ist. Im Gegensatz zu den $[\text{Fe}(\text{napy})_4]^{2+}$ - und $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$ -Ionen mit jeweils viergliedrigen Chelatringen, liegen in 1 und 2 nur fünfgliedrige Chelatringe vor. Der Ligand $\text{L-N}_4\text{H}_2$ eröffnet Möglichkeiten zur gezielten Synthese von Komplexen mit der Koordinationszahl acht am Zentralion. Eine umfangreiche Untersuchung mit anderen Metallionen, besonders mit denen der ersten Übergangsmetallreihe, wird augenblicklich durchgeführt.

Während einige Komplexe mit achtfach koordinierten Eisen-Ionen beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand ihre Koordinationsumgebung verändern^[9b, 14], sind 1 und 2 stabil und behalten ihre Koordinationsphäre in Lösung bei. Sie eignen sich daher für detailliertere Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von achtfach koordinierten Eisen-Ionen.

Experimentelles

1: Unter Ausschluß von Sauerstoff wurden 91 mg $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ (0.25 mmol) in 15 mL Methanol zu einer Lösung von 120 mg $\text{L-N}_4\text{H}_2$ (0.5 mmol) in 30 mL Methanol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde kurz zum Rückfluß erhitzt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor sie mit einer Lösung von 171 mg Natriumtetraphenylborat (0.5 mmol) in 15 mL Methanol versetzt wurde. Nach erneutem kurzem Aufkochen der Lösung wurde der entstandene gelbe Niederschlag an der Luft abfiltriert und zweimal mit kleinen Mengen Methanol gewaschen. Rekristallisation durch Diffusion von Ether in eine Acetonitrillösung des Komplexes lieferte 249 mg des analysenreinen Produkts in Form großer gelber Kristalle (80% Ausbeute). Elementaranalyse von $\text{C}_{80}\text{H}_{84}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{O}$: ber. C 76.93, H 6.62, N 8.97; gef. C 76.90, H 6.77, N 9.08. Magnetisches Moment $\mu = 4.89 \mu_B$.

2: Über einem Zeitraum von 7.5 h wurde eine Lösung von 290 mg **1** (0.23 mmol) in 60 mL Acetonitril, das 4.1 g Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz enthält, bei +590 mV (vs. SCE) elektrolysiert. Die Elektrolyse wurde an einer Platinnetz-elektrode mit Hilfe eines PAR-Model-273A-Potentiostats/Galvanostats durchgeführt, der durch das PAR-Model-270-Research-Electrochemistry-Programm gesteuert wurde. Nach Durchfluß von 96.6% der theoretisch erwarteten Strommenge wurde die resultierende schwachgelbe Lösung, die schon teilweise ausgefallenes Produkt enthielt, bei -30 °C 12 h aufbewahrt. Der Feststoff wurde dann durch Filtration isoliert und mit reichlich Ethanol und Ether gewaschen. Durch Diffusion von Ether in eine Acetonitrillösung der Verbindung wurden schwach gelbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_3\text{H}_2)_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{MeCN}$ erhalten. Da das im Kristallgitter eingebaute Acetonitrilmolekül sehr leicht flüchtig ist, wurde der Feststoff 1 d lang unter Vakuum aufbewahrt, wodurch 137 mg des analysenreinen Produkts erhalten wurde (71 % Ausbeute). Elementaranalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}_3\text{FeN}_8\text{O}_{12}$: ber. C 40.29, H 3.86, N 13.42; gef. C 40.07, H 3.87, N 13.24. Magnetisches Moment $\mu = 5.54 \mu_B$.

Warnung: Perchloratsalze sind potentiell explosiv und sollten mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden [15]. Da der Feststoff schon beim Zerreiben explodiert, sollten solche Tätigkeiten, falls sie absolut notwendig sind, stets nur mit kleinen Mengen der Verbindung ausgeführt werden.

Eingegangen am 10. Juli 1995 [Z 8183]

Stichworte: Eisenverbindungen · Koordination · Makrocyclen · Mößbauer-Spektroskopie

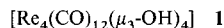
- [1] a) P. N. Hawker, M. V. Twigg in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, 1987, Kap. 44.1; b) S. M. Nelson, *ibid.* Kap. 44.2; c) S. J. Lippard, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 114.
- [2] napy = 1,8-Naphthyridin; a) P. Singh, A. Clearfield, I. Bernal, *J. Coord. Chem.* **1971**, 1, 29; b) A. Clearfield, P. Singh, I. Bernal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 389.
- [3] $\text{O}_4\text{[12]ane} = 1,4,7,10\text{-Tetraoxocyclododecan}$; K. Meier, G. Rihs, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 858.
- [4] M. Di Vaira, F. Mani, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Dalton* **1992**, 1127.
- [5] T. J. King, N. Logan, A. Morris, S. C. Wallwork, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 554.
- [6] a) H.-J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 531; b) W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2671; c) W. O. Koch, H.-J. Krüger, unveröffentlicht.
- [7] Unter diesen Meßbedingungen hat das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar ein Halbstufenpotential bei +390 mV gegenüber der gesättigten Kalomelektrode (SCE). ΔE_p = Differenz der Spitzenpotentiale, i_{pa} = anodischer Spitzenstrom, i_{pc} = kathodischer Spitzenstrom, v = Vorschubgeschwindigkeit.
- [8] Kristallographische Daten und Strukturanalyse von **1**: Kristallgröße $0.3 \times 0.5 \times 0.8$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.856(4)$, $b = 15.015(4)$, $c = 21.469(5)$ Å, $\beta = 115.76(3)^\circ$, $V = 6635.6(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 102.02^\circ$, $\lambda = 1.54178$ Å, ω - 2θ -Scan, Temperatur 153 K, 7426 gesammelte Reflexe; 3564 unabhängige Reflexe (3428 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $\mu(\text{CuK}\alpha) = 22.31 \text{ cm}^{-1}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; graphitmonochromatisierte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung; Strukturlösung und -verfeinerung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F^2 (SHELXL-93); 427 Parameter; anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope Verfeinerung der berechneten Wasserstoffatome; $R = 0.0372$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); $R_w = 0.0876$, größter positiver und größter negativer Differenzpeak = 0.225 bzw. -0.479 e Å^{-3} . Kristallographische Daten und Strukturanalyse von **2**·MeCN: Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.833(4)$, $b = 17.110(5)$, $c = 17.924(8)$ Å, $\beta = 91.17(3)^\circ$, $V = 3628.2(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.603 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 50.1^\circ$, $\lambda = 0.71073$ Å, ω - 2θ -Scan, Temperatur 153 K, 8019 gesammelte Reflexe; 6426 unabhängige Reflexe (4512 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.12 \text{ cm}^{-1}$, Hilger & Watts-Diffraktometer; graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Strukturlösung und -verfeinerung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Methode der Kleinsten Fehlerquadrate, basierend auf F^2 (SHELXL-93); 529 Parameter; anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope Verfeinerung der berechneten Wasserstoffatome; $R = 0.0422$ ($F_0 > 4\sigma(F_0)$); $R_w = 0.0837$, größter positiver und größter negativer Differenzpeak = 0.352 bzw. -0.381 e Å^{-3} . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404023 (**1**) und CSD-404024 (**2**·MeCN) angefordert werden.
- [9] a) E. König, G. Ritter, E. Lindner, I. P. Lorenz, *Chem. Phys. Letts.* **1972**, 13, 70; b) E. Dittmar, C. J. Alexander, M. L. Good, *J. Coord. Chem.* **1972**, 2, 69; c) E. Zimmermann, H. Spiering, G. Ritter, *Chem. Phys.* **1974**, 4, 133.
- [10] a) M. Grodzicki, *J. Phys.* **1980**, B13, 2683; b) M. Grodzicki, Theorie und Anwendungen der Self-Consistent-Charge-X α -Methode, Habilitationsschrift, Hamburg, **1985**; c) R. Bläs, J. Guillin, E. L. Bominaar, M. Grodzicki, V. R. Marathe, A. X. Trautwein, *J. Phys.* **1987**, B20, 5627.

- [11] Die genauen Besetzungszahlen der MO-Rechnungen sind $d_{z^2}^{4.99} d_{x^2-y^2}^{0.97} d_{xy}^{0.11} d_{xz}^{0.35} d_{yz}^{0.14} d_{yz}^{0.15}$. Das d_{z^2} -Orbital hat für beide Spinrichtungen fast ausschließlich nicht-bindenden Charakter, während die Besetzungszahlen der anderen vier „Spin-down“ Fe(3d)-Orbitale kovalente Bindungsanteile von den Fe-N-Bindungen aufweisen, was sich in einer Reduzierung des elektrischen Feldgradienten, der allein vom d_{z^2} -Orbital herrührt, ausdrückt. Diese Resultate unterstreichen, daß das Kation in **1** nicht mit dem $[\text{Fe}(\text{napy})_4]^{2+}$ -Ion verglichen werden kann, für das eine positive Quadrupolaufspaltung gefunden wird und bei dem das d_{xy} -Orbital doppelt besetzt ist [9c]. Ausführlichere MO-Rechnungen zur Begründung der Unterschiede in der Elektronenstruktur beider Komplexe mit einem achtfach koordinierten Eisen(II)-Ion werden zur Zeit durchgeführt.
- [12] E. L. Bominaar, X.-Q. Ding, A. Gismelseed, E. Bill, H. Winkler, A. X. Trautwein, H. Nasri, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1845.
- [13] Wegen einer im Zwischenbereich liegenden Elektronenrelaxation bestehen die Mößbauer-Spektren von **2** im gesamten Temperaturbereich zwischen 4.2 und 300 K nur aus breiten, unaufgelösten Absorptionsbanden. Ziele augenblicklicher Untersuchungen sind Mößbauer-Messungen unter Anwendung eines starken Magnetfeldes und Analyse der Spektren hinsichtlich der Spineigenwerte.
- [14] R. L. Bodner, D. G. Hendrick, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 33.
- [15] a) W. C. Wolsey, *J. Chem. Educ.* **1973**, 50, A335; b) K. N. Raymond, *Chem. Eng. News* **1983**, 61 (49), 4.

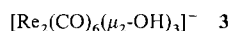
Hydroxy-Heterodimetallkomplexe: $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})]^-$ als dreizähliger Ligand **

Wolfgang A. Herrmann*, André Egli, Eberhardt Herdtweck, Roger Alberto und Franz Baumgärtner

Hydroxy- und Alkoxykomplexe der Übergangsmetalle haben kürzlich erneutes Interesse hinsichtlich ihrer Anwendungen sowohl in der Katalyse als auch – als Vorläufer von Metalloxiden – in den Materialwissenschaften erweckt^[1–3]. Hydroxyliganden überbrücken häufig zwei oder drei Metallatome, wodurch Oligomere entstehen^[4]. Ein bemerkenswertes Beispiel ist der Rheniumcluster **1** mit cubanartiger Struktur, der sich durch Photo-



lyse aus dem Carbonylrhenium-Komplex $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ in Wasser bildet^[5]. Von Verbindungen dieser Art sind wegen ihrer geschlossenen Struktur kaum Folgeaktionen bekannt. Wenn es jedoch möglich wäre, ein $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Komplexfragment aus einer Ecke von **1** zu entfernen, sollte der daraus entstehende neue anionische Re_3 -Cluster eine Vielfalt von Koordinationsmöglichkeiten eröffnen, vorausgesetzt, daß a) dieser redoxstabil ist und b) Metall-Ionen der richtigen Größe als Reaktionspartner eingesetzt werden. Die Tetraethylammoniumsalze von **2** und **3** sind leicht aus $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ zugänglich^[6]. Beide



Hydroxyrhenate wurden aus wäßriger Lösung bei Raumtemperatur isoliert, nachdem einfach jeweils 1.33 bzw. > 1.5 Äquivalente Alkalimetallhydroxid hinzugefügt worden waren (Schema 1). Während im zweikernigen Komplex **3** dreifach hydroxy-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. A. Egli, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. +89/32 09-34 73

Dr. R. Alberto
Laboratorium für Radiopharmazie des Paul-Scherrer-Instituts, Villigen
Prof. Dr. F. Baumgärtner
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung durch ein Forschungsstipendium für A. E. gefördert.