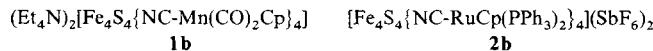
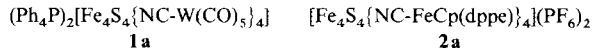


Kombination der Fe_4S_4 - und M-CN-Fe-Redoxfunktionen**

Nianyong Zhu, Jürgen Pebler und Heinrich Vahrenkamp*

Das Fe_4S_4 -Ferredoxin ist wegen seiner Allgegenwart als Elektronenüberträger in biologischen Systemen^[1] und wegen seiner vielfachen Modellierung durch Anorganiker^[2] in Forschung und Lehre populär geworden. Unser Interesse an diesem Verbindungstyp entstand bei Studien zur Redoxchemie und Gemischtdvalenz von mehrkernigen Komplexen mit M-CN-M'-Baueinheiten^[3], speziell solchen, die Cyanometallkomplexfragmente an Metallcluster gebunden enthalten^[4]. Sie führten uns zu der Vorstellung, daß die Kombination der redoxaktiven Fe_4S_4 - und M-CN-Fe-Funktionen neue elektronische und Elektronentransfereigenschaften ergeben sollte. Wir berichten hier über einige Ergebnisse unserer Versuche, diese Vorstellung zu verwirklichen.

Die Zielverbindungen **1** und **2** sind leicht zugänglich, wenn man als Ausgangsverbindungen Salze des $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ -Clusters verwendet, der auch eine geeignete Bezugssubstanz für physikalische Messungen und Strukturvergleiche ist^[5]. Sie reagieren mit $[(\text{OC})_5\text{W}-\text{CN}]^-$ - und $[(\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}-\text{CN})^-$ -Ionen in Dichlormethan sowie mit $[(\text{dppe})\text{CpFe}-\text{CN}]$ (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CpRu}-\text{CN}]$ in Aceton unter Chloridsubstitution zu achtkernigen $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{NC}-\text{M})_4]$ -Cluster-Ionen. Werden deren Lösungen in Gegenwart geeigneter Gegenionen mit Hexan überschichtet, scheiden sich die Verbindungen **1a**, **1b** und **2a**, **2b** in 80–90% Ausbeute ab. **1a** und **1b** sind auch bei erhöhten Temperaturen stabil, während sich **2a** und **2b** bei Raumtemperatur langsam zersetzen.



1a und **1b** wurden strukturell charakterisiert. Abbildung 1 zeigt das Cluster-Anion von **1a**^[6]. Das hochsymmetrische Anion liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse, die durch die Mitten zweier gegenüberliegender Flächen des Fe_4S_4 -Würfels geht. Alle Bindungslängen in den Fe_4S_4 - und Fe-NC-W-Cluster-Baueinheiten ähneln denen von Fe_4S_4 - und Fe-NC-M-Referenzsubstanzen^[2, 3, 7].

Die Verbindungen von **1** und **2** sind tieffarbig, zeigen eine charakteristische ν_{CN} -IR-Bande, und sie gehen eine reversible Einelektronen-Reduktion und eine irreversible Vielelektronen-Oxidation ein (Tabelle 1). Angesichts des Unterschieds von vier Ladungseinheiten zwischen den Cluster-Ionen von **1** und **2** sind die Unterschiede zwischen deren Redoxpotentialen unerwartet klein.

Die Elektronenspektren von **1** und **2** (Tabelle 1) unterscheiden sich deutlich von denen der Bezugssubstanzen

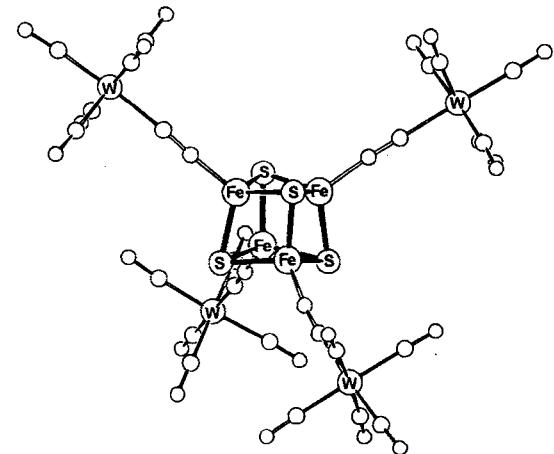


Abb. 1. Struktur des Anions von **1a** im Kristall. Bindungslängen [Å]: Fe-Fe 2.733 ± 0.012 , Fe-S 2.275 ± 0.025 , Fe-N 1.915 ± 0.005 , N-C 1.16 ± 0.005 , W(CN) 2.143 ± 0.001 .

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen ν [cm⁻¹], Oxidations- und Reduktionspotentiale E [V] sowie UV/Vis-Absorptionen λ [nm] und Extinktionskoeffizienten ϵ [L mol⁻¹ cm⁻¹] von **1** und **2**.

Verb.	ν_{CN} [a]	E_p (ox) $E_{1/2}$ (red) [b]	λ_{max} [c] (ϵ)	λ_{IT} [c] (ϵ)
1a	2034 m	+1.0 -0.46	273 (51 000)	506 (17 500)
1b	2015 s	+0.4 -0.76	272 (18 000)	602 (15 000)
2a	2016 s	+0.7 -0.64	< 250 (> 70 000)	526 (12 000)
2b	2023 s	+1.2 -0.57	< 250 (> 40 000)	440 (11 000)

[a] Als KBr-Preßling. [b] In CH_2Cl_2 , vs. Ag/AgCl. Bei der Oxidation (ox) ist das Peakpotential, bei der Reduktion (red) das Halbstufenpotential angegeben. [c] In CH_2Cl_2 .

$[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ ^[5] und $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ ^[8]. Zwar erscheinen deren intensive Absorptionen im oberen sichtbaren oder nahen UV-Bereich, die Intraccluster-Charge-Transfer-Übergänge zugeordnet werden^[9], auch bei **1** und **2** im nahen UV. Aber der untere sichtbare oder nahe IR-Bereich, in dem die Bezugssubstanzen nur schwache Absorptionen zeigen, wird bei **1** und **2** von intensiven und sehr breiten Banden dominiert, wie Abbildung 2 entnommen werden kann. Die den Cyanometall-Einheiten zuzuordnenden UV/Vis-Absorptionen mit ϵ -Werten um 2000 werden durch diese Banden völlig verdeckt. Wir ordnen die breiten Banden Intervalenz-Transfer(IT)-Übergängen von der Cyan-

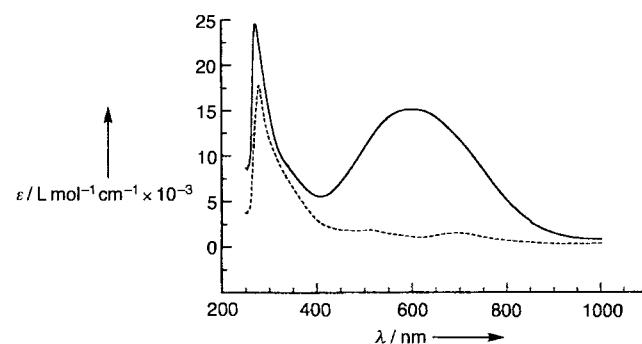


Abb. 2. UV/Vis/NIR-Spektren von **1b** (—) und $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$ (---) in CH_2Cl_2 . PPN = Bis(triphenylphosphan)iminium.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, MSc N. Zhu
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/203-6001

Prof. Dr. J. Pebler
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

[**] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Systeme mit ungepaarten Elektronen“ und vom Landes-Schwerpunkt-Programm „Molekulare Elektrochemie“ unterstützt.

metall-Einheit zum Fe_4S_4 -Kern zu. Diese Zuordnung ist mit der Beobachtung konsistent, daß Lösungen des trianionischen Clusters, der durch Einelektronen-Reduktion aus **1a** mit Cobaltocen entsteht, zu höherer Energie verschobene IT-Banden (466 nm, $\varepsilon = 14\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufweisen.

Um weitere Aussagen zur elektronischen Natur der Cluster zu erhalten, wurden mit **1a** magnetische Messungen durchgeführt (Squid-Magnetometer). Abbildung 3 zeigt das überraschende

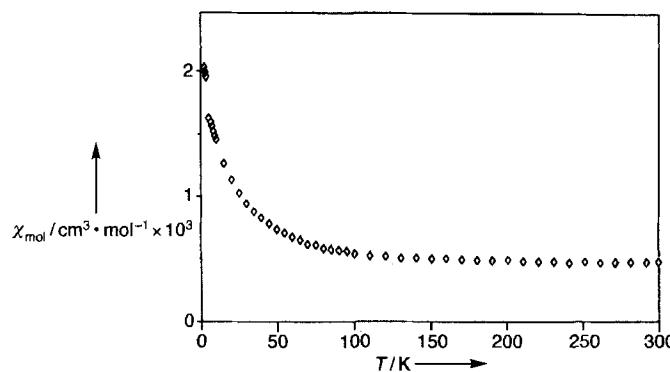


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **1a**.

Ergebnis. Bei sehr tiefen Temperaturen deutet der Anstieg der Suszeptibilität auf die Gegenwart einer paramagnetischen Verunreinigung hin, was auch bei allen Vergleichssubstanzen^[5, 10] beobachtet wurde. Zwischen 120 und 300 K jedoch ist χ_{mol} nahezu temperaturunabhängig, was unseres Wissens bisher für kein anderes $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4$ -Derivat zutrifft, weder in synthetischem noch in biologischem Material. Der verbleibende temperaturunabhängige Paramagnetismus (*temperature independent paramagnetism, TIP*) von ca. $480 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegt im für $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ - und $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ -Ionen beobachteten Bereich^[5, 10]. Wenn man den TIP als Korrekturterm verwendet, wie es bei den Vergleichssubstanzen getan wurde, dann ist der Cluster **1a** im wesentlichen diamagnetisch und mit ihm wahrscheinlich auch **1b**, **2a** und **2b**. Für die Beschreibung der Bindung und der Spin-Spin-Wechselwirkung in den $\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4$ -Einheiten^[9, 11] bedeutet dies, daß eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung zwischen den Eisenatomen mit *J*-Werten deutlich größer als -300 cm^{-1} vorliegt. Mithin ist der Energieabstand zwischen dem $S'=0$ -Grundzustand und der Folge angeregter Zustände so groß, daß letztere bei Raumtemperatur nicht zugänglich sind.

In Übereinstimmung mit dieser Beschreibung ist **1a** ESR-inaktiv. Das Mößbauer-Spektrum, aufgenommen bei 4.2 K, zeigt ein sehr gut aufgelöstes Dublett mit $\delta = 0.333(8) \text{ mm s}^{-1}$ relativ zu Eisenmetall und $\Delta E^Q = 1.06(1) \text{ mm s}^{-1}$. Diese Werte weisen auf einen delokalisierten elektronischen Zustand des Clusters mit chemisch äquivalenten Eisenatomen im Oxidationszustand +2.5 hin, und die Daten der Mößbauer-Spektren von **1a** ähneln denen anderer $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{X}_4]^{2-}$ -Verbindungen sehr^[5, 10, 12].

Während die elektronischen Eigenschaften der neuen Fe_4S_4 -Derivate generell denen bekannter Verbindungen ähneln, werfen die starke antiferromagnetische Kopplung und die Intervallanz-Transfer-Eigenschaften neue Fragen auf. Es sollte quantifiziert werden, inwieweit die Elektronentransfer-Eigenschaften der M-CN-Fe-Einheiten in **1** und **2** sich nutzen lassen, und es sollte sich lohnen, der Frage nachzugehen, ob die von den „Cyanometall-Liganden“ verursachte große energetische Separation zwischen dem magnetischen Grundzustand und den an-

geregten Zuständen sich in Beziehung setzen läßt zu der Bevorzugung des Low-spin-Zustandes, die von den Cyanoliganden in normalen Komplexen bewirkt wird.

Eingegangen am 15. November 1995 [Z 8554]

Stichworte: Eisen-Schwefel-Cluster · Elektronentransfer · Komplexe mit Cyanoliganden · magnetische Eigenschaften

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1995, Kap. 7; S. J. Lippard, J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1994, Kap. 9.
- [2] Neuere Übersichten siehe: R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* 1990, 38, 1–74; R. H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.* 1992, 38, 1–71.
- [3] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 1994, 472, C5–C7; *Angew. Chem.* 1994, 106, 2166–2167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2090–2091.
- [4] B. Oswald, A. K. Powell, F. Rashwan, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 1990, 123, 243–250; N. Zhu, P. Hauser, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *J. Cluster Sci.* 1995, 6, 147–162.
- [5] G. B. Wong, M. A. Bobrik, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 578–584; M. G. Kanatzidis, W. R. Dunham, W. R. Hagen, D. Coucouvanis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 356–358.
- [6] Kristalldaten für **1a**: Raumgruppe $C2/c$, $a = 27.743(6)$, $b = 16.906(3)$, $c = 19.169(4) \text{ \AA}$, $\beta = 92.75(3)^\circ$, 4996 Reflexe, 532 Parameter, $R = 0.048$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404693 angefordert werden.
- [7] Die Möglichkeit einer CN-Inversion, d.h. des Vorliegens von Fe-CN-W-Verknüpfungen in **1a**, kann nicht ausgeschlossen werden. Wir haben solche Inversionen zuvor beobachtet, und C und N können röntgenographisch nicht unterschieden werden.
- [8] P. V. DePamphilis, B. A. Averill, T. Herskovitz, L. J. Que, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4159–4167.
- [9] A. Aizman, D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3269–3279.
- [10] E. J. Laskowski, R. B. Frankel, W. O. Gillum, G. C. Papefthymou, J. Renaud, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 5322–5337.
- [11] G. C. Papefthymou, E. J. Laskowski, S. Frot-Pessoa, R. B. Frankel, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1723–1728.
- [12] M. G. Kanatzidis, N. C. Baenzinger, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4500–4511.

Aus Tetrathiowolframat und Silber(I) gebildete polymere Heterometall-Clusterverbindungen: Synthese und Kristallstruktur von $\{[\text{AgWS}_4]\}_n[\text{NH}_4]_n$ und $\{[\text{W}_4\text{Ag}_5\text{S}_{16}]\}_n \cdot [\text{M}(\text{DMF})_8]_n$ ($\text{M} = \text{Nd}$ und La)**

Qun Huang, Xintao Wu*, Quanming Wang, Tianlu Sheng und Jiaxi Lu

Polymere Übergangsmetallchalcogenide haben viel Aufmerksamkeit erregt, weil sie eine ganze Reihe nutzbringender Eigenschaften haben, die auf ihre niedrigdimensionalen Strukturen zurückzuführen sind^[1]. Die Tetrathiometallate MS_4^{2-} ($\text{M} = \text{Mo, W}$) fanden als vielseitige Synthesebausteine eine ausgedehnte Verwendung bei der Herstellung einer Reihe von Übergangsmetallsulfiden, einschließlich einiger polymerer Strukturen^[2]. Seit Müller et al. 1985 den ersten polymeren

[*] Prof. X.-t. Wu, Q. Huang, Q.-m. Wang, T.-l. Sheng, J.-x. Lu
State Key Laboratory of Structural Chemistry
Fujian Institute of Research on Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002 (China)
Telefax: Int. + 591/3714946

[**] Diese Arbeit wurde von dem State Key Laboratory of Structural Chemistry, dem Fujian Institute of Research on Structure of Matter, der Chinese Academy of Sciences, den National Science Foundations of China und den Provincial Science Foundations of Fujian gefördert.