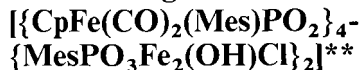


Molekulare Selbstorganisation zur antiferromagnetischen Käfigverbindung

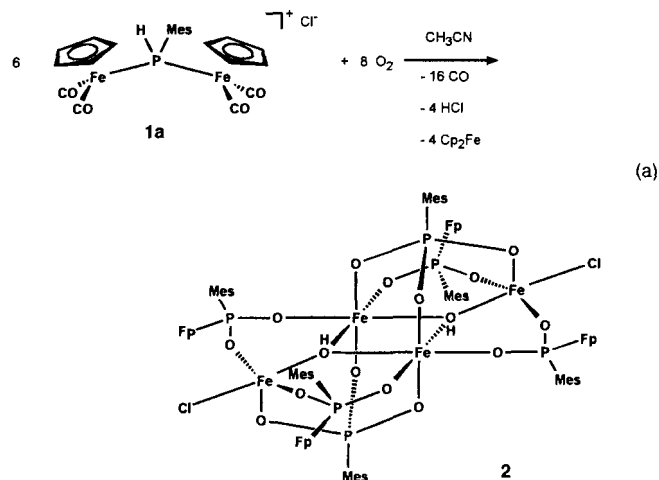


Ingo-Peter Lorenz*, Wolfgang Pohl und Heinrich Nöth

Professor Joachim Strähle zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Basis chemischer Forschung ist die Planung und Durchführung rationaler Synthesen interessanter Materialien mit definierter Funktionalität. Viele Reaktionen verlaufen aber nicht wie geplant und führen häufig zu überraschenden, innovativen Produkten. Beim Aufbau von Anordnungen hoher Komplexität aus einfachen Bausteinen spielt meist der Zufall Architekt. Gerade in dieser Selbstorganisation liegt ein besonderer Reiz in der Chemie. Vor kurzem haben Müller et al. eine ungewöhnlich große Wirt-Gast-Verbindung aus einem Acht-Komponenten-Gemisch (unter Phosphonat-Beteiligung) synthetisiert^[1]. Wir berichten über die ebenso einfache wie überraschende oxidative Umwandlung eines diorganometallierten Phosphonium-Salzes mit zwei Eisen(II)-Zentren in ein acht Eisen-Zentren (je 4 Fe^{II} und Fe^{III}) enthaltendes Molekül, das von zwei dreizähligen Phosphonato- und vier zweizähligen Phosphinato-Liganden zusammengehalten wird.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von organometallierten Phosphor-Verbindungen^[2], die dem Isolobalprinzip folgen, haben wir das PH-funktionelle Diferriophosphonium-Salz **1a** über das nicht faßbare Intermediat $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2\text{PClR}]\text{Cl}$ **1'a** aus $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2]$ (= Fp₂) und RCl₂ hergestellt^[3] und in Acetonitril oder Aceton der langsamen Luftoxidation ausgesetzt. Gemäß Gleichung (a) entsteht reproduzierbar bernstein-



farbenes, kristallines **2** (R = Mesityl (Mes)); Ferrocen bildet sich als Nebenprodukt. Im Falle von R = Me, *i*Pr, Ph lassen sich die P-Cl-funktionellen Diferriophosphonium-Salze **1'b-d** isolieren und charakterisieren^[3]; ihre P-Cl-Funktion läßt sich nachträglich umwandeln^[4].

Die einfache Luftoxidation von **1a** hat drastische Folgen: Bei einem Teil der Eisen(II)-Zentren tritt vollständige oxidative Decarbonylierung zu Eisen(III)-Zentren bei gleichzeitiger Abspaltung von Cp-Liganden auf, wobei die beteiligten Phosphor-Zentren teilweise zu Phosphinato- (Fp(Mes)PO₂⁻), teilweise zu Phosphonato-Liganden (MesPO₃²⁻) oxidiert werden. Völlig überraschend bildet sich ein neutrales Polyedergerüst aus vier Eisen(III)- und sechs Phosphor-Zentren, die über O-Brücken miteinander verknüpft sind. An sämtlichen P-Atomen sind Mes-Gruppen, an vier sind zusätzlich noch CpFe(CO)₂-Fragmente (2 MesPO₃²⁻ und 4 Fp(Mes)PO₂⁻) gebunden.

Die analytische und spektroskopische Charakterisierung von **2** lieferte keine brauchbaren Hinweise auf Zusammensetzung und Struktur. Im IR-Spektrum (fest/KBr) beobachtet man neben den Absorptionen für die Mes- und Cp-Liganden zwei starke Banden für ν(CO) bei 2028 und 1980 cm⁻¹ und überraschenderweise zwei weitere für ν(PO_n) bei 1059 und 974 cm⁻¹ sowie eine schwache Absorption für ν(OH) bei 3559 cm⁻¹. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (in [D₆]DMSO) zeigt zwei breite Signale bei δ = 138.4 und 15.3 im Intensitätsverhältnis 1:2. Im ¹H-NMR-Spektrum (in [D₆]DMSO) erscheinen etwas verbreiterte Signale bei δ = 5.3 (für Cp, s) sowie bei 7.3, 2.2 und 2.1 (für Mes, jeweils s); die Signale der Protonen der μ₃-OH-Gruppen (siehe unten) werden nicht detektiert. Im FAB-Massenspektrum (FAB = Fast Atom Bombardment) erscheint bei *m/z* 2090 als Ion mit der höchsten Masse lediglich das chloridfreie Fragment $[M - 2\text{Cl}]^+$ auf; die Elementaranalysen dagegen belegen eine chloridhaltige Spezies.

Eine Klärung der Zusammensetzung und Struktur von **2** lieferte schließlich die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[5]. Danach liegt ein zentrales Käfiggerüst vor, das aus zwei kantenverknüpften FeO₄(OH)-Oktaedern besteht, die über

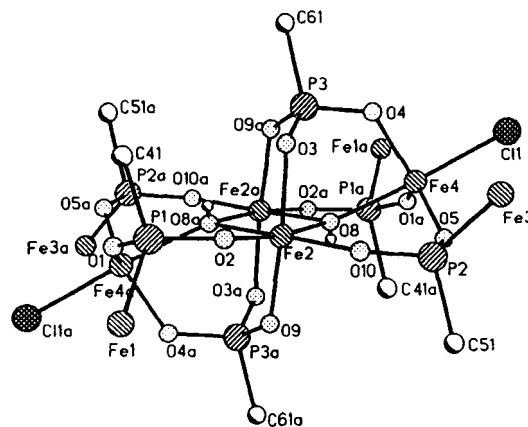


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Zur besseren Übersicht wurden bis auf die *ipso*-C-Atome die Mesitylgruppen und die Fe-ständigen Liganden Cp und CO weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe2-O2 1.929(6), Fe2-O10 1.932(6), Fe2-O3 2.008(7), Fe2-O9 2.015(7), Fe2-O8 2.123(7), Fe4-O8 2.168(7), Fe4-O1a 1.883(7), Fe4-O4 1.908(7), Fe4-O5 1.884(7), Fe4-Cl1 2.346(7), P3-O_a 1.534(7)–1.546(7), P2-O_a 1.544(7)–1.561(7), P2-Fe3 2.261(3), O2-Fe2-O10 95.6(3), O8-Fe2-O8a 81.7(2), Fe2-O8-Fe2a 98.3(3), Fe2-O8-Fe4 123.0(3), P3-O_a-Fe_a 124.5(4)–127.6(4), P2-O_a-Fe_a 136.0(4)–142.0(4).

die gemeinsamen μ₃-OH-Brücken an zwei weitere, trigonal-bipyramidal-konfigurierte und überwiegend O-koordinierte Eisenzentren mit je einem apicalen Chloridliganden gebunden sind (FeO₃(OH)Cl). **2** hat in der Mitte der gemeinsamen Kante ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum. Sämtliche O-Brücken stammen von tetraedrisch koordinierten Phosphor-Liganden, zwei μ₃-MesPO₃²⁻- und vier μ₂-Fp(Mes)PO₂⁻-Liganden, die gemeinsam mit den beiden Chlorid- und Hydroxid-

[*] Prof. Dr. I.-P. Lorenz, Dr. W. Pohl, Prof. Dr. H. Nöth
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-258
E-mail: ipl@anorg.chemie.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung, dem Freistaat Bayern für ein Doktoranden-Stipendium für W. P. und Herrn Prof. Dr. G. Pausewang, Universität Tübingen, für die magnetischen Messungen.

Ionen insgesamt 12 negative Ladungen haben und bis auf die Cl^- - als Brückenliganden für die vier Fe^{III} -Zentren fungieren.

Je nach Donorligand liegen die gemittelten Fe-O-Abstände des Doppeloktaeders bei ca. 1.93 Å ($\text{FpP}(\text{Mes})\text{O}_2$), 2.011(7) Å (MesPO_3) und 2.123(7) Å ($\mu_3\text{-OH}$). Für die äquatorialen Winkel O2-Fe2-O10 und O8-Fe2-O8a ergeben sich 98.9(3)° bzw. 81.7(2)°. Die Atome Fe2, O8, Fe2a und O8a liegen in einer Ebene und bilden eine Raute mit den spitzen Winkeln an den Eisenatomen, so daß eine bindende Wechselwirkung zwischen Fe2 und Fe2a ausgeschlossen ist (Abstand Fe2-Fe2a = 3.212 Å). Die trigonal-bipyramidale Umgebung von Fe4 ist leicht verzerrt. Mit 2.168(7) Å für Fe4-O8 (apical) wird der längste, mit durchschnittlich 1.895 Å für Fe4-O_n (äquatorial) der kürzeste Fe-O-Abstand von **2** bestimmt. Die äquatorialen Brücken O4, O5 und O1a sind regenschirmartig in Richtung auf O8 leicht aus der idealen Ebene geneigt. Der Fe4-Cl1-Abstand liegt bei 2.346(3) Å. Die Bindungswinkel an den O-Brücken liegen zwischen 124.5(4)° und 146.7(4)°, die an den P-Atomen weichen mit Werten zwischen 103.8(4)° und 113.1(3)° relativ wenig vom Tetraederwinkel ab. Die Winkelsumme $\sum \text{Fe-O-Fe}$ an den trigonal-pyramidalen $\mu_3\text{-OH}$ -Brücken beträgt 345.3°; das H-Atom ist an keiner Wasserstoffbrückenbindung beteiligt.

Temperaturabhängige magnetische Messungen lieferten für **2** antiferromagnetisches Verhalten mit einer Neél-Temperatur von 40 K; die Bindungslängen (Fe-O) und -winkel (Fe-O-Fe) der vier zentralen Fe^{III} -Ionen (Fe2, Fe2a, Fe4, Fe4a) ermöglichen Superaustausch und Spineinstellung. Bei 300 K beträgt μ_{eff} 5.48 BM^[6].

Bei der milden Luftoxidation des Diferriophosphonium-Salzes **1a** werden die Funktionalitäten sowohl am Eisen als auch am Phosphor in mehrfacher Weise zum Teil drastisch verändert: Wir finden Erhaltung und Eliminierung der $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Gruppen neben vollständiger Oxidation zu Eisen(III)-Zentren und Oxidation der Phosphonium-Bausteine zu μ_2 -Phosphinato- und μ_3 -Phosphonato-Liganden. Diese bunte Palette neuer Bausteine fügt sich schließlich unerwartet, aber zwanglos zu **2** zusammen. Das neuartige Molekülgerüst von **2** läßt sich durch die in Abbildung 2 gezeigte Polyederverknüpfung eines zentralen Doppeloktaeders ($\text{FeO}_4(\text{OH})_2$), zweier trigonaler Bipyramiden ($\text{FeO}_3(\text{OH})\text{Cl}$) und sechs Tetraedern (vier $\text{Fp}(\text{Mes})\text{PO}_2$ und zwei MesPO_3) veranschaulichen. **2** ist ein Beispiel für die ungewöhnliche Kombination von klassischer (im Inneren) und metallorganischer Komplexchemie (an der Peripherie). Derzeit untersuchen wir ähnliche organometallierte Sulfonium-Salze^[7], die

durch Luftoxidation ebenfalls in ähnliche Koordinationspolyeder mit Sulfenato-, Sulfinato- oder Sulfonato-Liganden übergeführt werden könnten.

Experimentelles

Synthese von **1a** vgl. Lit. [3].

Synthese von **2**: Wird eine Lösung von 200 mg (0.37 mmol) **1a** in 12 mL Acetonitril drei Tage an Luft stehengelassen, so bilden sich an der Gefäßwand kleine bernsteinfarbene Kristalle des Oxidationsproduktes **2**. Sie werden gesammelt und mit wenig Aceton gewaschen. Ausbeute: 30 mg (22.4%), in der Mutterlauge liegen noch Reste von **2** vor, die nicht sauber abgetrennt werden können; korrekte Elementaranalyse. **2** ist nur in Dimethylsulfoxid (DMSO) gut löslich.

Eingegangen am 20. Mai,
veränderte Fassung am 26. September 1996 [Z 9132]

Stichworte: Eisenverbindungen • Käfigverbindungen • Magnetische Eigenschaften • Phosphonatkomplexe • Selbstorganisation

- [1] A. Müller, K. Hovemeier, E. Krickemeyer, H. Böcke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 779; weitere Beispiele für molekulare Selbstorganisation finden sich in J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, New York, **1995**.
- [2] a) W. Pohl, I.-P. Lorenz, H. Nöth, M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1485; b) I.-P. Lorenz, P. Mürschel, W. Pohl, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 441; c) I.-P. Lorenz, W. Pohl, K. Polborn, *ibid.* **1996**, 129, 11.
- [3] I.-P. Lorenz, W. Pohl, H. Nöth, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 211.
- [4] W. Pohl, Dissertation München, **1995**.
- [5] Röntgenstrukturanalyse: **2**: $\text{C}_{62}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{Fe}_6\text{O}_{24}\text{P}_6$, braunes Plättchen, $0.3 \times 0.26 \times 0.1 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.991(7)$, $b = 14.660(7)$, $c = 14.776(7)$ Å, $\alpha = 119.25(1)$, $\beta = 106.41(2)$, $\gamma = 94.88(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 2270(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.581 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.476 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1104$, Diffraktometer: Siemens P4, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 213 \text{ K}$, $2\theta = 3.24\text{--}47.00^\circ$, ω -Abtastung, Abtastbereich (ω) 1.2° , Reflexe: 5241 gemessen, davon 4967 unabhängige ($R(\text{int}) = 0.1251$), 3022 beobachtete mit $F > 4\sigma(F)$. Die Struktur wurde mit den Programmen XS (Siemens) und SHELXL (G. M. Sheldrick, Göttingen, **1993**) über Direkte Methoden gelöst; Verfeinerung mit Kleinst-Quadrat-Verfeinerung der vollen Matrix. Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell mit fixiertem isotropem Temperaturparameter in die Verfeinerung einbezogen. Verfeinerte Parameter 553, $R = 0.0693$, $wR2 = 0.1308$, $\text{GOF} = 1.049$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405885 angefordert werden.
- [6] Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte im Temperaturbereich 10–300 K mit 20 mg mikrokristallinem **2** auf einem Quantum-Design-MPMS-SQUID-Magnetometer bei einer Feldstärke von 2 T; Berechnungen ohne diamagnetische Korrektur mit einem Molekül CH_3CN pro Formeleinheit.
- [7] I.-P. Lorenz, K. Thürow, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 191.

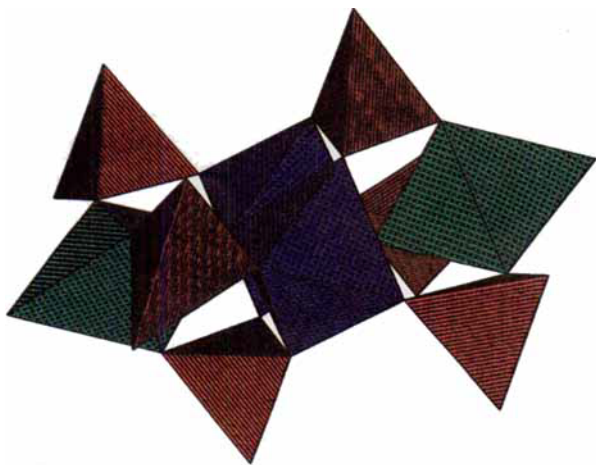


Abb. 2. Polyederdarstellung von **2**, bestehend aus zwei kantenverknüpften Oktaedern ($[\text{FeO}_4(\text{OH})_2]$), zwei trigonalen Bipyramiden ($\text{FeO}_3(\text{OH})\text{Cl}$) und sechs Tetraedern ($4 \times \text{Fp}(\text{Mes})\text{PO}_2$, $2 \times \text{MesPO}_3$).