

- [7] 1.73 Å war der bisher kürzeste verlässlich bestimmte H-H-Abstand einer H-H-Bindung.^[1a] Ein Abstand von 1.68 Å ist beschrieben worden, aber wegen der Fehlordnung des als Protonendonator fungierenden Solvens sowie der unsicheren Position des Protons in dessen NH-Gruppe ist dieser Wert weniger verlässlich. Siehe: B. P. Patel, W. Yao, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1996**, 991–992.
- [8] Bei niedrigeren Temperaturen (bis zu 65 °C) durchgeführte Zersetzung verbesserten die Kristallinität des Produktes nicht.
- [9] R. E. Davis, J. A. Gottbrath, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 895–898.

Ein Fe^{III}/Oxo-Cuban als Teil eines achtkernigen Komplexes mit *T*-Symmetrie, der über fünf Oxidationsstufen stabil ist**

Raphael G. Raptis,* Irene P. Georgakaki und David C. R. Hockless

Werkstoffe, die für eine kommerzielle Nutzung hergestellt werden, sollen nicht nur thermodynamisch stabil sein, sondern auch eine ganze Palette interessanter chemischer Eigenschaften, z. B. Katalyseaktivität, haben. Diese an sich gegensätzlichen Forderungen kann man häufig dadurch miteinander verbinden, daß man im makroskopischen wie im mikroskopischen Bereich große Flächen oder Teilchen mit inerten Substanzen beschichtet. In der Natur sind solche Techniken auf der makromolekularen Ebene wohlbekannt, z. B. wenn aktive Metallzentren durch einen organischen Mantel aus Metalloproteinen geschützt werden. Wir stellen hier ein analoges Prinzip auf molekularer Ebene vor: das Einbringen redoxaktiver Metallcluster in eine chemisch inerte Schale. Diese Cluster sind ideale Einheiten für den Aufbau stabiler Supercluster-Aggregate, die sich für Elektronenübertragungs-Prozesse eignen.

Pyrazolate sind geeignete Brückenliganden für die Synthese mehrkerniger Komplexe, in denen wegen des aromatischen Charakters dieses Liganden die chemische Reaktivität an den Metallzentren lokalisiert ist.^[1] Hier beschreiben wir die Charakterisierung und erste Untersuchungen von $[\text{Fe}_8\text{-}(\mu^4\text{-O})_4(\mu\text{-pz})_{12}\text{Cl}_4]$ **1** (pz = Pyrazolatanion, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$), einem

Fe^{III}-Komplex mit *T*-Symmetrie. Die Verbindung wird in einer Eintopfreaktion aus einfachen Ausgangsstoffen hergestellt und ist über fünf Oxidationsstufen stabil. Der Komplex **1** enthält einen redoxaktiven Fe_4O_4 -Kern, der geschützt im Inneren eines Fe-Pyrazolat-Mantels liegt.

Die röntgenographische Charakterisierung von **1** ergab, daß in einer asymmetrischen Einheit ein ganzer Komplex und die Hälfte eines Hexanmoleküls enthalten sind. Der Kern dieses achtkernigen Komplexes besteht aus einem Fe_4O_4 -Cuban mit verzerrt oktaedrischen $\text{fac-O}_3\text{N}_3\text{-Fe}$ -Einheiten. Vier trigonal-bipyramidale ON_3Cl -Fe-Einheiten sind um den Kern herum angeordnet. Jedes der vier äußeren Fe-Atome ist über $\mu\text{-pz}$ -Brücken mit drei der inneren Fe-Atome verbunden, und jedes der inneren Fe-Atome ist auf gleiche Weise mit drei äußeren verbunden (Abbildung 1). Um die

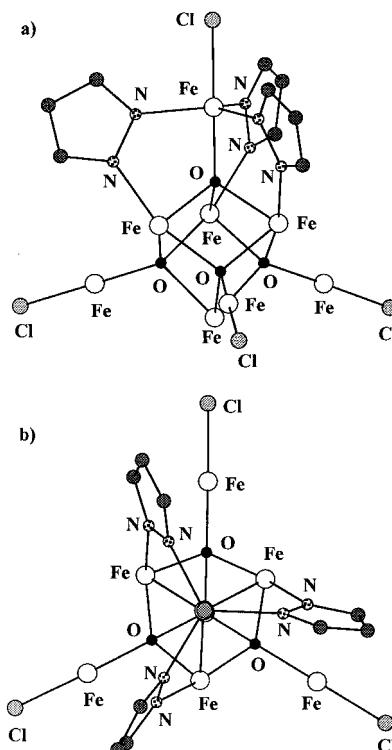


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall. Gezeigt ist die $\text{Fe}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$ -Einheit mit drei der zwölf Pyrazolatgruppen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Für den Fe_4O_4 -Würfel: Fe-O 2.022(4)–2.056(4), Fe···Fe 3.059(1)–3.088(1), Fe-N 2.048(5)–2.070(5); Fe-O-Fe 97.1(2)–98.7(2), O-Fe-O 81.1(2)–82.4(1). Für die äußeren Fe-Atome: Fe-O 1.944(4)–1.963(4), Fe-Cl 2.267(2)–2.276(2), Fe-N 2.007(5)–2.025(5); N-Fe-N 114.2(2)–124.6(2), Fe-N-N 119.1(4)–121.6(4). a) Seitenansicht, b) Ansicht entlang einer C_3 -Achse.

äquatorialen Positionen jedes der äußeren Fe-Atome mit den *fac*-Positionen der drei inneren Fe-Atome zu verbinden, haben die Pyrazolatbrücken eine propellerartige Rotation in derselben Richtung um jede der vier C_3 -Achsen von **1** vollführt.

Die acht Fe^{III}-Atome sind auf C_3 -Achsen lokalisiert und definieren dadurch zwei konzentrische Tetraeder mit gemittelten Fe···Fe-Kantenlängen von 3.074(2) und 5.853(4) Å. Die $\mu^4\text{-O}$ -Atome, die das Gerüst der acht Eisenatome verbinden, sollten effizient eine antiferromagnetische Kopp-

[*] Dr. R. G. Raptis
Department of Chemistry
University of Puerto Rico, Rio Piedras
San Juan, PR 00931-3346 (USA)
Fax: (+1) 787-756-8242
E-mail: raphael@web.uprr.pr

I. P. Georgakaki
Department of Chemistry, University of Crete
Heraklion 71409 (Griechenland)

Dr. D. C. R. Hockless
Research School of Chemistry, Australian National University
Canberra, ACT 0200 (Australien)

[**] I.P.G. dankt dem Australian-European Awards Program für die Förderung eines Forschungsaufenthalts an der Research School of Chemistry (RSC), Australian National University (ANU). R.G.R. dankt Dr. G. A. Heath und der RSC, ANU, für die Gastfreundschaft während eines Forschungssemesters sowie L. Iordanidis für die Durchführung der DTA-Messungen.

lung vermitteln, wodurch das relativ niedrige effektive magnetische Moment von **1** ($6.52 \mu_B$) erklärt wird.^[2] Innerhalb jeder $(\mu^4\text{-O})\text{Fe}_4$ -Gruppe sind die O-Atome von den Zentren in Richtung der Grundflächen der trigonalen Bipyramiden verschoben. Ähnliche, jedoch asymmetrische $(\mu^4\text{-O})\text{Fe}_4$ -Einheiten wurden in der Struktur eines sechskernigen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Oxo}$ -Alkoxo-Aggregats und eines vierkernigen Fe^{II} -Formamidinat-Komplexes gefunden.^[3, 4] Der Fe_8O_4 -Teil von **1** ähnelt dem Kern der $[\text{Fe}_{16}\text{MO}_{10}(\text{OH})_{10}(\text{OCOPh})_{20}]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Mn, Co}$), die $(\mu^4\text{-O})_3(\text{OH})\text{Fe}_3\text{M}$ -Cubane enthalten.^[5] Ein gemischtvaleenter $[\text{Co}_8\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{Solvans})_4]$ -Komplex sowie ein heterometallischer $[\text{V}_4\text{Zn}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{thf})_4]$ -Komplex weisen eine sehr starke Ähnlichkeit mit **1** auf, wobei die Metall- und Sauerstoffatome wie in **1** angeordnet sind, die Pyrazolate aber durch Carboxylate und die Chloridionen durch Lösungsmittelmoleküle ersetzt sind.^[6, 7] Die erstgenannte Verbindung hat eine niedrigere Symmetrie, weil an die äußeren Cobaltzentren zwei verschiedene Lösungsmittelmoleküle koordiniert sind, während die zweite Verbindung durch die Positionierung der $\mu\text{-O}_2\text{CPh}$ -Gruppen auf den Symmetrieebenen des M_8O_4 -Tetraeders T_d -Symmetrie aufweist.

Das $\text{Fe}_8\text{O}_4\text{Cl}_4$ -Gerüst von **1** ist zwar tetraedrisch angeordnet, jedoch entfallen durch die propellerartige Rotation der $\mu\text{-pz}$ -Gruppen die Spiegelebenen der T_d -Symmetrie, so daß die Gesamtsymmetrie von **1** der T -Punktgruppe entspricht. Daher kommt **1** in zwei enantiomeren Formen vor, die hier als racemisches Gemisch cokristallisiert sind. Um von einem Enantiomer zum anderen zu gelangen, müssen alle zwölf Pyrazolatbrücken gleichzeitig um die vier C_3 -Achsen von **1** gedreht werden. Durch die Anordnung der zwölf Pyrazolringe im äußeren Teil von **1** ähnelt das Molekül einer Kugel mit ca. 12 Å Durchmesser; mit seiner hydrophoben Oberfläche ist es in unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich (Abbildung 2). Ein verwandter, durch Pyrazolatbrücken gestützter $(\mu^4\text{-O})\text{M}_4$ -Kern wurde in der Struktur von $[\text{Co}_4\text{O}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_6]$ gefunden.^[8]

Der Fe_8O_4 -Kern von **1** ist das erste Beispiel eines Cubans, das ausschließlich Fe^{III} enthält. Mit der Oxidationsstufe +3 sind die im Vergleich zu den analogen Verbindungen niedrigerer Wertigkeit kürzeren Fe-O-Bindungen von **1** konsistent

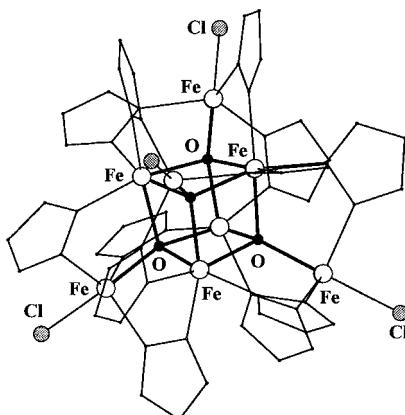


Abbildung 2. Darstellung der Struktur von **1** im Kristall mit Betonung der Fe-O-Bindungen. Fe-, O- und Cl-Atome sind als Kugeln mit willkürlichen gewählten Radien, die Pyrazolatringe als Kugel-Stab-Modelle gezeichnet. Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben.

(im Durchschnitt 2.040(4) Å). Es sind einige Fe/O-Cubane mit Fe^{II} - oder gemischten $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ -Kernen bekannt; sie enthalten vier- oder sechsfach koordinierte Fe-Zentren in FeO_4^2- , FeO_4N_2^- oder FeO_6 -Umgebungen und $(\text{Fe}_4)^{8+}$, $(\text{Fe}_4)^{9+}$ bzw. $(\text{Fe}_4)^{10+}$ -Oxidationsstufen.^[9-11] Da es drei Beispiele für Fe_4^{II} -Cubane gibt, je eines für $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cuban und $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}$ -Cuban und nun das erste Beispiel für ein Fe_4^{III} -Cuban gefunden wurde, ist anzunehmen, daß die verbleibende Permutation, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_3^{\text{III}}$, mit einem passenden Satz peripherer Liganden ebenfalls stabil sein sollte. Tatsächlich erhält man alle diese Spezies leicht durch schrittweise elektrochemische Reduktion von **1**.

Eine elektrochemische Untersuchung von **1** im Bereich von -2.60 bis +1.60 V ergibt drei reversible Reduktionsprozesse bei -0.43, -0.78 und -1.07 V (gemessen gegen eine Fc/Fc^+ -Elektrode; Fc = Ferrocen). Eine vierte Reduktion bei -1.38 V ist bei 285 K irreversibel, bei tieferen Temperaturen wird sie jedoch quasi-reversibel (Abbildung 3). Da man keine

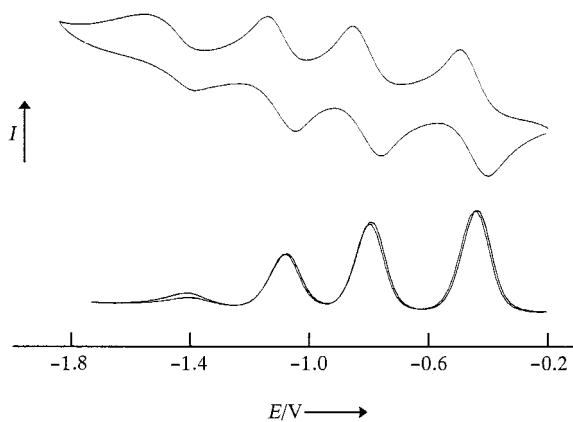


Abbildung 3. Voltammetrische Messungen an **1** (in 0.1M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{PrCN}$, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, $T = 223$ K, Pt-Scheibe als Arbeitselektrode, gemessen gegen eine Fc/Fc^+ -Elektrode). Oben: Cyclovoltammogramm, unten: cyclisches Wechselstrom-Voltammogramm.

Oxidation feststellt, bleibt die Struktur von **1** in seiner neutralen oder einer anionischen Form offensichtlich erhalten, zumindest in dem hier untersuchten Bereich von 4.20 V. Da die ersten drei Reduktionen bei Raumtemperatur und bei niedriger Temperatur vollständig reversibel sind, kann man schließen, daß es bei diesen Elektronentransferprozessen keine wesentlichen Strukturumlagerungen gibt. Die ungewöhnliche Stabilität von **1** über fünf Oxidationsstufen kann man damit erklären, daß der Fe_8O_4 -Kern von der äußeren Schale der vier miteinander verknüpften $\text{Fe}(\mu\text{-pz})_3\text{Cl}$ -Gruppen umschlossen wird und daher seine Struktur beibehalten muß, ganz ähnlich wie bei Ferritin, wo der Fe/O-Cluster von Apoferritin umschlossen ist.^[12] Im Unterschied zu den weit verbreiteten Fe_4S_4 -Systemen^[13] wurden die entsprechenden Fe_8O_4 -Cubaneinheiten bisher noch nicht in der Natur gefunden. Jedoch lassen der spontane Zusammenschluß von einkernigen Ausgangsverbindungen und die vielfältigen elektrochemischen Eigenschaften von **1** die Entdeckung eines Elektronentransfer-Proteins mit einer Fe_8O_4 -Einheit im aktiven Zentrum möglich erscheinen.

Die vier tetraedrisch angeordneten Chloratome in der äußeren Schale von **1** lassen sich leicht durch anionische oder

neutrale Liganden in Metathesereaktionen ersetzen. Auf diese Weise lassen sich Größe und Löslichkeit des achtkernigen Clusters leicht beeinflussen, und außerdem kann man mit verbrückenden Liganden achtkernige Einheiten zu kovalenten, supramolekularen Aggregaten verknüpfen.^[14] Erste Untersuchungen haben ergeben, daß solche Derivate von **1** die Redoxeigenschaften der Ausgangsverbindung bis auf eine minimale Änderung der $E_{1/2}$ -Werte beibehalten, was auf den Fe₄O₄-Kern als den Ort der Redoxaktivität hinweist.

Experimentelles

1: Wasserfreies FeCl₃ (0.180 g, 1.11 mmol) in 15 mL CH₂Cl₂ wird unter Stickstoff mit 3,5-Me₂pzH (0.375 g, 3.90 mmol) versetzt, danach mit Kpz (0.355 g, 3.35 mmol), dann läßt man die Reaktionsmischung einige Tage lang an der Luft stehen. Nach Verringerung des Volumens auf ca. 5 mL fällt bei Zugabe von Hexan lufthaltiges, dunkelrotes **1** aus (Ausbeute > 30%). Schmp. 565 K (Differentialthermoanalyse); Elementaranalyse für **1**·0.5C₆H₁₄: gef. (ber.): C 31.14 (31.19), H 2.81 (2.87), N 22.59 (22.39), Cl 9.62 (9.45), Fe 29.43 (29.76); UV/Vis/NIR (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 359$ nm; IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 1490$ (m), 1417 (m), 1362 (s), 1268 (s), 1169 (s), 1145 (m), 1078 (w), 1045 (vs), 963 (w), 915 (w), 894 (w), 763 (s), 615 (m), 555 (m), 476 cm⁻¹ (s); IR (Polyethylen): 349 (s), 331 (s), 308 (s). Der starke Peak bei 476 cm⁻¹ wird vorläufig einer Fe-O-Streckschwingung zugeordnet. Magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 6.52 \mu_{\text{B}}$, berechnet aus einer Suszeptibilitätsmessung mit der Faraday-Waage bei 290 K. FAB-MS: (m/z): 1457.6 [M]⁺, 1420.6 [M - Cl]⁺, 1388.5 [M - pz]⁺, 1353.6 [M - (Cl, pz)]⁺, 1321.5 [M - 2pz]⁺, 1286.5 [M - (2pz, Cl)]⁺. Rote, parallelepipedförmige Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden aus einer CH₂Cl₂/Hexan-Lösung von **1** erhalten.

Kristallstrukturanalyse von **1**: Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, $\lambda(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.71069$ Å, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.367(5)$, $b = 12.508(5)$, $c = 20.794(4)$ Å, $\alpha = 77.45(3)$, $\beta = 80.80(3)$, $\gamma = 70.27(3)$ °, $V = 2942(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.694$ g cm⁻³, $\mu = 21.53$ cm⁻¹; 8873 unabhängige Reflexe, davon 5239 berücksichtigt ($I > 3\sigma(I)$), ω - θ -Scans, $6 < 2\theta < 50$ °, $T = 295$ K. Strukturlösung: Lorentz- und Polarisationskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur auf der Grundlage von azimutalen Scans wurde angewendet. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und nachfolgenden Fourier-Zyklen, $R = 0.036$, $R_{\text{w}} = 0.027$ für 712 variable Parameter, GOF 1.73. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101766“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 9. Juni 1998,

veränderte Fassung am 28. Dezember 1998 [Z11964]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1632–1634

Stichwörter: Clusterverbindungen • Cubane • Eisen • Elektrochemie • N-Liganden

- [1] G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151–238.
- [2] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625–1630.
- [3] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *226*, 91–102.
- [4] V. S. Nair, K. S. Hagen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4048–4050.
- [5] W. Micklitz, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6856–6858.
- [6] K. Dimitrou, J.-S. Sun, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4160–4166.
- [7] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4042–4045.
- [8] M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1023–1026.
- [9] S. C. Shoner, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1001–1010.

- [10] K. L. Taft, A. Caneschi, L. E. Pence, C. D. Delfs, G. E. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11753–11766.
- [11] a) L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Science* **1993**, *259*, 1302–1305; b) K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510–1520.
- [12] a) E. C. Theil, K. N. Raymond in *Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. Selverstone Valentine), University Science Books, Mill Valley, CA, USA, **1994**, S. 1–35; b) P. J. Artymuik, E. R. Bauminger, P. M. Harrison, D. M. Lawson, I. Nowik, A. Treffry, S. J. Yewdall in *Iron Biominerals* (Hrsg.: R. B. Frankel, R. P. Blakemore), Plenum, New York, **1991**, S. 269–294; c) „Metal Clusters in Proteins“: E. C. Theil, *ACS Symp. Ser.* **1988**, *372*, 179–195.
- [13] a) H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, *277*, 653–659; b) R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 1–74.
- [14] a) M. W. Willer, J. R. Long, C. C. McLauchlan, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 328–333; b) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808; c) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319.

Design, Synthese und Auswertung einer Farbstoffbibliothek: glasbildende und im Festkörper lumineszierende Merocyanine für funktionelle Materialien**

Frank Würthner,* Rüdiger Sens, Karl-Heinz Etzbach und Günther Seybold

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Entwicklung funktioneller Farbstoffe sind nach der Identifizierung eines geeigneten Chromophors meist umfangreiche Substituentenvariationen durchzuführen, bevor ein anwendungstechnisch zufriedenstellendes Produkt erhalten wird. Diese Leitstrukturoptimierung vollzieht sich traditionell eher nach kombinatorischen als nach rationalen Prinzipien, da Stabilitäts-, Löslichkeits-, Affinitäts- und Kompatibilitäts-eigenschaften schwer vorhersagbar sind.

[*] Dr. F. Würthner,^[+] Dr. R. Sens, Dr. K.-H. Etzbach, Dr. G. Seybold
BASF Aktiengesellschaft
ZDT – Farbenlaboratorium
D-67056 Ludwigshafen

[+] Neue Adresse:
Abteilung Organische Chemie II der Universität
Albert-Einstein-Allee 11, D-89081 Ulm
Fax: (+49) 731-50-22840
E-mail: frank.wuerthner@chemie.uni-ulm.de

[**] Wir danken den Herren K.-H. Frieß und J. Manz für ihre engagierte Mitarbeit im Labor und Frau E. Tewes für die Durchführung der kalorimetrischen Messungen. Herrn Prof. Dr. P. Bäuerle danken wir für hilfreiche Diskussionen auf dem Gebiet der kombinatorischen Chemie. F.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für ein Liebig-Stipendium für den Bereich „Neue Materialien“ sowie der Volkswagen-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.