

Ein stabiler molekularer Ausschnitt aus seltenen Eisen(II)-Mineralen: der quadratisch-planare High-Spin- d^6 - $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Chromophor**

Xaver Wurzenberger, Holger Piotrowski und Peter Klüfers*

Die Eigenschaften eines Metallzentrums werden auch in so unterschiedlichen Umgebungen wie dem aktiven Zentrum eines Metalloenzym oder dem kristallinen Netzwerk eines magnetischen Materials durch nur wenige Einflussgrößen bestimmt: die Art der Liganden, die Oxidationsstufe des Zentralmetalls, dessen Koordinationszahl und dessen Spinzustand. Für niedrig koordinierte Metallatome sind die beiden letzten Parameter stark voneinander abhängig. Anders als bei oktaedrischen Komplexen, bei denen sowohl High-Spin- als auch Low-Spin-Zustände gefunden werden, kommen daher tetrakoordinierte Zentralmetalle entweder tetraedrisch im High-Spin- oder nicht-tetraedrisch im Low-Spin-Zustand vor. Ausnahmen von dieser Regel werden in der starren Umgebung kristalliner Netzwerke gefunden: Dort können Metallatome in eine Umgebung eingezwungen erscheinen, die man in einem molekularen Analogon als instabil einstufen würde. Ein Beispiel ist der quadratisch-planare High-Spin- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Chromophor, der zwar im seltenen Mineral Gillespit und in der Oxidkeramik SrFeO_2 gefunden wurde, bislang jedoch nie in einem molekularen Verband. Wir haben nun mithilfe einer bis-zweizähligen Diolato-Umgebung erste Koordinationsverbindungen dieses Typs synthetisiert. Als Ursache für die Planarität der FeO_4 -Bausteine sehen wir eine ungewöhnlich deutliche Jahn-Teller-Destabilisierung der erwarteten tetraedrischen Anordnung. Die Folge ist eine hohe strukturelle Flexibilität des Chromophors, dessen Farbe überdies mit der Struktur korreliert ist.

Quadratisch-planare (SP_4 -)Koordinations eines Zentralmetalls ist typisch für Low-Spin-Konfigurationen. Die stereoelektronische Ursache von SP_4 -Koordinations ist eine möglichst große räumliche Trennung der Ligandvalenzelektronen und der Metall-d-Elektronen. Im häufigsten Fall, der Low-Spin- d^8 -Konfiguration, ergibt sich eine besonders deutliche räumliche Anisotropie der d-Elektronen, die mit der Bedeutung dieser Zentren in der biologischen und technischen Katalyse einhergeht.^[1] Bei anderen d^n -Konfigurationen ist die SP_4 -Koordinations weniger verbreitet.^[2] Im wichtigen Fall der d^6 -Eisen(II)-Zentren wird eine SP_4 -Koordinations gelegentlich für den $S=1$ -Spinzustand gefunden, der den

niedrigstmöglichen Spin für quadratisch-planare d^6 -Komplexe darstellt.^[3] Abbildung 1 zeigt schematisch den stereoelektronischen Hintergrund dieser Beobachtungen. Eine qua-

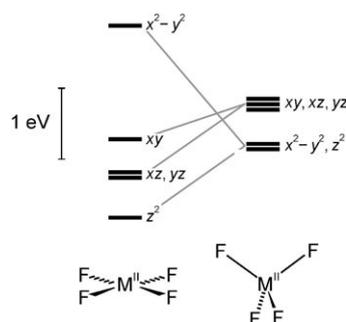


Abbildung 1. Die Aufspaltung der Metall-d-Orbitale im quadratisch-planaren (links) und im tetraedrischen Feld (rechts) von vier Fluoridoliganden in einem $[\text{M}^{\text{II}}\text{F}_4]^{2-}$ -Dianion. Die Ordinatenskalierung zeigt die energetische Trennung der α -Spingrenzmolekülorbitale aus einer uB3LYP/tzvp-Rechnung an High-Spin- d^5 - $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{F}_4]^{2-}$ ($S=5/2$; nah beieinander gezeichnete Orbitale sind energetisch entartet). Die z-Achse ist wie in Abbildung 5 gewählt; das einzelne β -Spin-Elektron einer High-Spin- d^6 -Konfiguration besetzt das d_{z^2} -Orbital in Nicht- T_d -Strukturen.

dratisch-planare Koordinations ist demnach dann zu erwarten, wenn die Ligandenfeldaufspaltung groß genug ist, um das antibindende $d_{x^2-y^2}$ -Orbital hinreichend von der Gruppe der übrigen vier Orbitale abzusetzen. Als Folge bleibt das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital unbesetzt, während die anderen vier Orbitale wegen einer nur geringen energetischen Trennung gemäß der Hundschen Regel gefüllt sind ($S=0$ für d^8 , $S=1$ für d^6).^[4] High-Spin-Komplexe scheinen sich diesen Überlegungen zu entziehen, da die Schwachfeldsituation einer deutlichen Trennung von Ligandvalenzelektronen und der Metall-d-Elektronen zu widersprechen scheint. Dementsprechend wird für die wenigen bekannten High-Spin- d^8 - SP_4 -Verbindungen ein ungewöhnliches Zusammentreffen von elektronischen und sterischen Beiträgen diskutiert.^[5]

In Einklang mit diesen Aussagen liegen tetrakoordinierte High-Spin- Fe^{II} -Komplexe ($S=2$) aus stereoelektronischen Gründen üblicherweise in annähernd tetraedrischer Struktur vor, nicht aber quadratisch-planar.^[4b] In DFT-Rechnungen an Tetramethyl- und Tetrachloridoferrat(II) wurde die planare Struktur dementsprechend als instabil gefunden.^[6] Tatsächlich wurde bisher im Bereich der Koordinationschemie noch nie über quadratisch-planare d^6 -Zentren berichtet, die anstelle des üblichen $S=1$ -Zustandes im High-Spin-Zustand vorgelegen hätten.^[7] Trotz allem gibt es einige bemerkenswerte Beispiele für quadratisch-planare High-Spin-Eisen(II)-Baueinheiten, die jedoch alle in Festkörper eingebettet sind:

[*] X. Wurzenberger, Dr. H. Piotrowski, Prof. Dr. P. Klüfers
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken Dr. R. Hochleitner (Mineralogische Staatssammlung München) für die Eudialyt-Photographie, Dr. E. Bedbur (Geologisches und Mineralogisches Museum der Universität Kiel) für die Gillespit-Photographie und W. Bauer für SQUID-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006898> zu finden.

- 1) Das seltene Mineral Gillespit, $\text{BaFe}^{\text{II}}\text{Si}_4\text{O}_{10}$, enthält den isolierten quadratisch-planaren High-Spin- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Chromophor in der roten Normaldruck-Modifikation, wobei die Sauerstoffatome terminalen O^- -Funktionen von Cyclosilicat-Anionen entsprechen.
- 2) Das Schichtsilicat Eudialyt (Abbildung 2) stellt eine ähnlich koordinierte, isolierte Lage für Eisen(II)-Zentren zur Verfügung.
- 3) Die Oxidkeramiken $\text{CaFe}^{\text{II}}\text{O}_2$ und $\text{SrFe}^{\text{II}}\text{O}_2$ enthalten gewellte (Ca) oder strikt planare (Sr) $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_{4/2}$ -Schichten eckenverknüpfter $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Einheiten, die auch zum Aufbau der komplexeren Strukturen der verwandten Festkörper $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$ und $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ beitragen.^[8]

Da planare High-Spin- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Baueinheiten bislang nicht in Molekülverbindungen gefunden wurden, wird davon ausgegangen, dass die Eisen(II)-Zentren in diesen Festkörpern in einen instabilen Bindungszustand gezwungen werden, der außerhalb eines starren, kristallinen Netzwerks nicht zugänglich ist.^[8d] In diesem Zusammenhang ist ein aktueller Beitrag der Proteinchemie beachtenswert: Allein von Sauerstoff-Donoratomen koordinierte High-Spin-Eisen(II)-Zentren mit niedriger Koordinationszahl – einschließlich einer Tetrakoordination mit irregulärer Struktur – werden in der Eisen(II)-B-Lage zweikerniger Ferroxidasezentren von Ferritinen diskutiert.^[9]

In Anbetracht dieses Kenntnisstandes war ein experimenteller Befund verblüffend, der im Zuge unserer Untersuchungen an Kohlenhydrat-Metall-Komplexen erhalten wurde. Eine stark alkalische (LiOH oder NaOH) wässrige Lösung des Furanosemodells Anhydroerythrit (*meso*-Oxolan-3,4-diol) löste Eisen(II)-chlorid zu einer rotstichig blauen Lösung, aus der je nach den Bedingungen orangefarbene Kristalle der Tetrahydrate $\text{Li}_2[\text{FeL}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) und $\text{Na}_2[\text{FeL}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) oder violette Kristalle des Nonahydrats $\text{Na}_2[\text{FeL}_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**3**) gezüchtet werden konnten; L ist das *meso*-Oxolan-3,4-diolat-Dianion (Abbildung 2).^[10] Die Strukturen der Ferratanionen in **1** und **3** sind in Abbildung 3a,b gezeigt. In **1** und **2** weisen isolierte FeO_4 -Baueinheiten, die wegen ihrer kristallographischen C_2 -Symmetrie planar sind, nahezu dieselben Atomabstände auf wie in den oben genannten Silicaten und Oxiden (Tabelle 1). In Übereinstimmung mit den typischen Fe-O-Abständen wurde der High-Spin-Zustand für **1** durch SQUID-Messungen bestätigt. In **3** liegt ein nahezu planarer FeO_4 -Chromophor mit geringer tetraedrischer Verzerrung vor. Dabei liegt das Ausmaß der Verzerrung in violetterm **3** zwischen derjenigen in der roten Normaldruck- und der blauen Hochdruck-Modifikation von Gillespit (Tabelle 1, Abbildung 4). Die Hochdruckform entsteht bei einer Phasenumwandlung oberhalb von ca. 20 kbar.^[8a,11]

Der zweizählige Oxolandioltoligand ist ein einfacher Chelatligand, der bei weitem weniger strukturbestimmend sein dürfte als z. B. ein kristallines Silicatnetzwerk. Was also befähigt diesen Liganden dazu, die seltene High-Spin-Eisen(II)-SP-4-Koordination zu stabilisieren? Den Schlüssel zur Antwort auf diese Frage bilden DFT-Rechnungen auf dem unrestricted-B3LYP/tzvp-Niveau an drei verwandten einkernigen High-Spin- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$ -Spezies und ihren High-

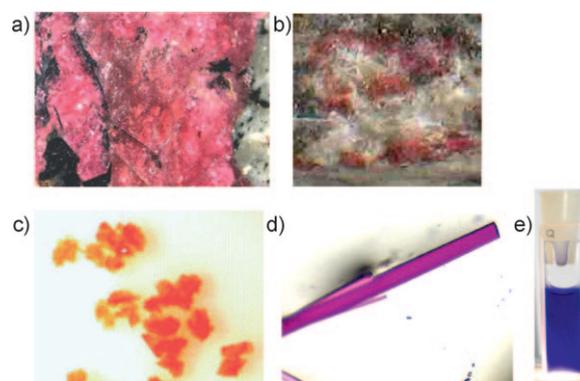


Abbildung 2. Der $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Chromophor in a) Eudialyt (Chibine-Tundra, Kola-Halbinsel, Russland), b) Gillespit (auf Sanbornit, Nähe Yosemite Valley, Kalifornien, USA), c) Kristallen von **1**, d) Kristallen von **3**, e) der Mutterlauge von **1**. Die Verzerrung des in (a), (b) und (c) planaren Chromophors nimmt über (d) nach (e) zu (Tabelle 1, Abbildung 4), die Wellenlänge des Absorptionsmaximums (λ_{max}) wächst in der gleichen Richtung (Tabelle 1).

Tabelle 1: Mittlere Fe-O-Abstände in High-Spin- FeO_4 -Baueinheiten und Farben von Substanzen mit isoliertem FeO_4 -Chromophor (die zweidimensional vernetzten $\text{FeO}_{4/2}$ -Schichtoxide sind schwarz).^[a]

	Fe-O _{mittel} [Å]	δ [°]	Farbe	λ_{max} [nm]
1	1.997	0	rot	490
2	1.998	0	rot	
Gillespit I	1.984 ^[11]	0	rot	500 ^[15]
SrFeO_2	1.996 ^[16]	0		
3	1.989	19.1	violett	529
CaFeO_2	1.979 ^[8d]	25.8		
Gillespit II (21 kbar)	1.992 ^[11]	33.6	blau	580 ^[15]

[a] Die Verzerrung der O_4 -Einheit wird durch den Winkel δ zwischen zwei FeO_2 -Dreiecken beschrieben (0° : quadratisch-planar, 90° : tetraedrisch). Wegen der großen Standardabweichungen der Fe-O-Abstände bei den unterbesetzten Eisenpunktlagen in der Riesenzelle von Eudialyt sind für dieses Mineral keine Werte aufgeführt. λ_{max} -Werte fester Proben von **1** und **3** sind das Maximum der Kubelka-Munk-Funktion nach Messung der diffusen Reflexion. Der λ_{max} -Wert der Mutterlauge von **1** beträgt 564 nm.

Spin- $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$ -Analoge: dem experimentell bekannten und theoretisch gut verstandenen $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ -Ion, seinem unbekannteren $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_4]^{2-}$ -Homologen sowie – mit der engsten Beziehung zu den Titelverbindungen – einem Wasserstoffbrücken-stabilisierten Konformer des strukturell nicht charakterisierten $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ions, das als blaue Lösungsspezies beschrieben ist.^[12] Wegen der durchgängigen High-Spin-Situation unterscheiden sich die d^6 -Eisen(II)- und die d^5 -Mangan(II)-Spezies in einem einzelnen β -Spin-d-Elektron, das in den Ferraten eine Anisotropie in die nahezu isotrope Elektronendichte der fünf α -Spin-Elektronen einführt. Das Ergebnis des Vergleichs ist in Abbildung 5 zusammengefasst. Das obere Bildpaar zeigt links das erwartete, regulär tetraedrische Tetrachloridomanganat. Dessen Verzerrung zum instabilen quadratisch-planaren Konformer erfordert 100 kJ mol^{-1} .^[4b] Die Minimumstruktur des Eisenanalogons ist kaum verschieden. Eine Jahn-Teller(JT)-Verzerrung, die das einzelne β -Spinorbital stabilisiert, hat einen nur geringen Einfluss auf die Strukturparameter (Abbildung 5, rechts

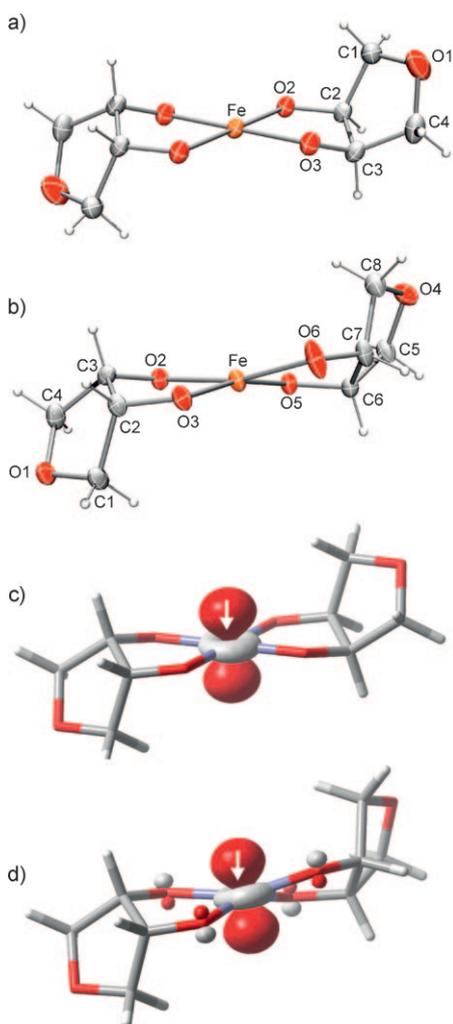


Abbildung 3. Röntgenstrukturanalysen und Ergebnisse von DFT-Rechnungen. a) Das zentrosymmetrische Ferrat(II)-Ion in Kristallen von **1** (60% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; annähernd dasselbe Anion liegt in **2** vor); b) das verzerrte Ferrat(II)-Ion in Kristallen von **3** (50%-Ellipsoide); c) das 3d-β-Spin-tragende Molekülorbital (gezeichnet bei einem Funktionswert von 0.08) aus uB3LYP-Rechnungen am freien Dianion in der quadratisch-planaren Struktur (C_2 -Symmetrie vorgegeben), 2.2 kJ mol^{-1} über der Minimumenergiestruktur; d) die Minimumenergiestruktur ($\delta = 33.3^\circ$; vgl. 19.1° für **3**).

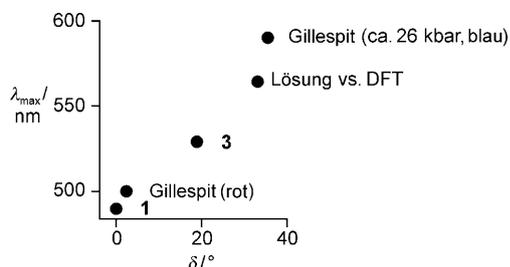


Abbildung 4. Der graduelle Rot→Blau-Übergang des $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Chromophors bei zunehmender Abweichung von der Planarität, dargestellt als λ_{max} über δ . Am Punkt „Lösung vs. DFT“ wurde die Verzerrung der DFT-Minimumstruktur der Farbe der Lösung zugeordnet (siehe Tabelle 1).

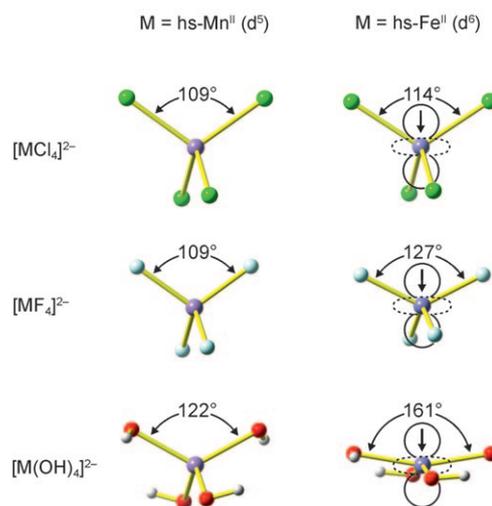


Abbildung 5. Jahn-Teller-Destabilisierung tetraedrischer Strukturen. Ergebnisse von uB3LYP/tzvp-Rechnungen an High-Spin- $[\text{M}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$ -Ionen. Links: High-Spin- d^5 - $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$ -Ionen als Referenzspezies ohne 3d-β-Spindichte. Rechts: der stereoelektronische Einfluss eines einzelnen β-Spin-Elektrons (Konturen bei einem Funktionswert von ca. 0.1) in der annähernd sphärischen α-Spindichte der halb gefüllten 3d-Unterschale des High-Spin- $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}_4]^{2-}$ -Anions.

oben). Die zum Erreichen des SP -4-Konformers nötige Energie aber fällt nun merklich geringer aus (69 kJ mol^{-1}). Deutlicher ist der strukturelle und energetische Einfluss des JT-Beitrags bei den Fluoridohomologen, die sich bezüglich der Atomabstände und der Ligandcharakteristik dem Diolatoform annähern. Das mittlere Bildpaar in Abbildung 5 zeigt einen weiterhin regulär tetraedrischen Mangan(II)-Komplex, dessen Planarisierung überdies annähernd dieselbe Energie benötigt wie beim Chloridohomologen (95 kJ mol^{-1}). Das Ferrat ist nun jedoch merklich verzerrt. Bemerkenswerter noch: Lediglich 32 kJ mol^{-1} errechnen sich als energetischer Aufwand, um die Minimumstruktur in das quadratisch-planare Konformer zu überführen – nur ein Drittel des Fluoridomanganwertes. Wir verstehen den energetisch flach verlaufenden Pfad von der Minimumstruktur zum planaren Konformer als Folge einer deutlichen Abstoßung der Ligandvalenzelektronen und des Metall-β-Spin-d-Elektrons. Dieses Ergebnis weist einen Weg zur Synthese planarer High-Spin- Fe^{II} -Zentren: Es sollten solche Schwachfeldliganden (zur Sicherstellung der High-Spin-Konfiguration) ausgewählt werden, die zu kleinen Metall-Ligand-Abständen führen, bei gleichzeitiger hoher Beladung und hoher π -Basizität, um so zu einer großen JT-Destabilisierung der tetraedrischen Struktur zu gelangen. Zugleich muss die natürlich ebenfalls größere Ligand-Ligand-Abstoßung kompensiert werden.

Das untere Bildpaar in Abbildung 5 zeigt in einem computerchemischen Ansatz, wie diese Forderungen durch ein Wasserstoffbrücken-gebundenes Konformer der Tetrahydroxidometallate erfüllt werden könnten. Das Ferrat ist hier wegen einer gelungenen Balance der einzelnen Einflussgrößen tatsächlich annähernd planar. So ist die JT-Destabilisierung einer tetraedrischen Struktur wegen der höheren Beladung eines Hydroxidosauerstoffatoms gegenüber der eines Fluoridoliganden besonders stark ausgeprägt, während

gleichzeitig die Ligand-Ligand-Abstoßung durch Wasserstoffbrücken verkleinert ist. Der letztgenannte Einfluss ist natürlich auch im Manganat wirksam und flacht die Referenzspezies in gewissem Umfang ab.

Alle der oben genannten realen Verbindungen vom (annähernd) quadratisch-planaren Typ zeigen eine ähnliche Balance der verschiedenen Einflussgrößen. So wirkt in allen Verbindungen die hohe, nicht delokalisierte, negative Ladung eines vergleichsweise kleinen Liganden vom O^-/O^{2-} -Typ, und alle Verbindungen haben eine Entsprechung für die verbrückenden Protonen im $[Fe^{II}(OH)_4]^{2-}$ -Ion: Alkylen- und Wasserstoffbrücken in unseren Verbindungen, ein Silicatnetzwerk in den Mineralen und schließlich benachbarte Kationen in den Bauverbänden der Oxidkeramiken. Die Balance der Einflussgrößen entlang der Verzerrungskordinate führt zu einer Besonderheit, die für das Titananion in Abbildung 6

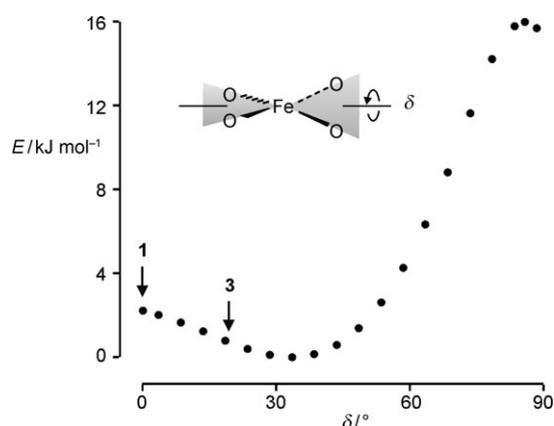


Abbildung 6. Der abgeflachte Transformationspfad, dargestellt als Minimumenergieabstimmung auf uB3LYP/tzv/6-31G(d,p)-Niveau für das freie $[Fe^{II}L_2]^{2-}$ -Dianion ($S=2$); $L = \text{meso-Oxolan-3,4-diolat}(2-)$. Als unabhängige Variable ist der Diederwinkel δ zwischen zwei FeO_2 -Dreiecken zweier Chelatringe gewählt ($\delta=0^\circ$: quadratisch-planar, $\delta=90^\circ$: tetraedisch). Die Positionen der Anionen in **1** und **3** sind markiert.

hervorgehoben ist: der Verformungspfad, dessen energetisches Minimum grob in der Mitte zwischen einer quadratisch-planaren und einer tetraedrischen Struktur liegt, hat einen energetisch flachen Verlauf. So zeigt sich besonders bei der blauen Lösungsspezies eine erhebliche Verzerrung weg von einem planaren oder tetraedrischen Aufbau im Sinne einer mittleren Konformation, die am ehesten in der „weichen“ kristallinen Umgebung des wasserreichen Nonahydrats **3** erhalten bleibt. In den starrereren Kristallstrukturen der Tetrahydrate **1** und **2** ist die Planarisierung größer – ohne dass ein Bereich von wenigen Kilojoule pro Mol verlassen würde. Der flache Transformationspfad, der sich weniger als 20 kJ mol^{-1} von der Minimumstruktur zum annähernd tetraedrischen Übergangszustand erhebt und der um weniger als 3 kJ mol^{-1} zum quadratisch-planaren Konformer ansteigt, ist die Ursache für die farbliche Veränderlichkeit eines Chromophors, die es ermöglicht, dass orangefarbene Kristalle aus blauen Mutterlaugen kristallisieren können.

Ein genauerer Blick auf Verbindungen, die formal eines der einfachen $[Fe^{II}X_4]^{2-}$ -Anionen enthalten, zeigt eine wich-

tige Einschränkung, die es verständlich macht, dass quadratisch-planare High-Spin-Komplexe keineswegs verbreitet sind. Die Notwendigkeit einer starken JT-Abflachung eines Koordinationstetraeders rückt den Fokus unter den Schwachfeldliganden auf Sauerstoffdonoren. Zu beachten ist, dass jede Delokalisierung der Ladung, so wie sie bei Carboxylato- und verwandten Donoren auftreten, einer Tetrakoordinierung abträglich ist. Durch den Verlust der für niedrige Koordinationszahlen typischen Akkumulation von Ladung ist hier die geläufigere Koordinationszahl 6 (CN6) elektrostatisch begünstigt. Aber auch Hydroxido-, Alkoxido- und Fluoridoliganden verfügen über einen wirksamen Mechanismus, ihre Beladung zu vermindern, nämlich ihre Fähigkeit, als Brückenliganden zu fungieren. Dementsprechend kristallisieren Verbindungen wie $BaFeF_4$ mit verbrückenden Fluoridionen in einer CN6-Struktur.^[13] Vor dem Hintergrund dieser Erfahrung scheint die Bedeutung des Oxolanrückgrats des hier verwendeten Diolatloliganden darin zu liegen, durch dessen sterischen Anspruch dem Brückenbindungsmodus entgegenzuwirken. Neuere Befunde im Bereich tetrakoordinierter $Fe^{II}N_4$ -Verbindungen sind an dieser Stelle erwähnenswert: So ergaben Strukturanalysen an High-Spin-Eisen(II)-bis(imin)-Komplexen, die die Bedingung einer verminderten Eignung zur Brückenbildung erfüllen – ohne aber die hohe negative Beladung der Donoratome dieser Arbeit zu erreichen –, mittlere Werte zwischen tetraedrischer und quadratisch-planarer Koordination (δ -Werte von 49 und 57°).^[14]

Das Phänomen der Jahn-Teller-initiierten Abflachung von energetisch als steil erwarteten Transformationspfaden erweitert die Koordinationschemie elektrostatisch belasteter Zentren. Eine hinreichend große JT-Abflachung kann so weit gehen, dass quadratisch-planare High-Spin- d^6 -Zentren trotz ihres „falschen“ Spinzustands stabil werden, um eine spürbare Trennung der negativen Ladung der Liganden und nun stereochemisch aktiver d-Elektronen des Metalls zu erreichen (Abbildung 3c,d). Als Ergebnis erweisen sich quadratisch-planare High-Spin-Zentren als Bausteine unerwarteter Stabilität. Für die Synthese von Oxidkeramiken mit planaren High-Spin-Zentren lässt sich feststellen, dass zu ihrem Aufbau nunmehr anstelle einer seltenen strukturchemischen Kuriosität also ein intrinsisch stabiler Baustein verfügbar ist. Unsere aktuellen Arbeiten befassen sich mit den chemischen Eigenschaften von High-Spin- d^6 -Zentren. Deren Planarisierung stabilisiert mit dem einzigen β -Spin gerade das Elektron, das bei der Oxidation des Eisen(II)-Zentrums entfernt wird. Die Strukturanpassung eines niedrig koordinierten ML_n -Fragments – ein Vorgang, der im aktiven Zentrum eines Proteins durch dessen spezielle Ausstattung mit Donoratomen möglich ist – sollte dabei ein Steuerparameter für das Redoxpotential sein.

Eingegangen am 3. November 2010,
veränderte Fassung am 16. Februar 2011
Online veröffentlicht am 30. März 2011

Stichwörter: Chromophore · Eisen · Elektronische Struktur · Festkörperstrukturen · Koordinationschemie

- [1] a) R. G. Matthews, M. Koutmos, S. Datta, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2008**, *18*, 658; b) T. C. Harrop, P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 3007.
- [2] R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135.
- [3] a) E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3103; b) K. Ray, A. Begum, T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4403.
- [4] a) S. Alvarez, J. Cirera, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3012; b) J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2871.
- [5] A. J. Bridgeman, *Dalton Trans.* **2008**, 1989.
- [6] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3162.
- [7] C. Hu, B. C. Noll, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 619.
- [8] a) R. M. Hazen, C. W. Burnham, *Am. Mineral.* **1974**, *59*, 1166; b) Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* **2007**, *450*, 1062; c) H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, M. Ceretti, W. Paulus, C. Ritter, G. André, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5740; d) C. Tassel, J. M. Pruneda, N. Hayashi, T. Watanabe, A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Nishi, K. Ohoyama, M. Mizumaki, N. Kawamura, J. Íñiguez, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 221; e) R. K. Rastsvetaeva, *Crystallogr. Rep.* **2007**, *52*, 47; f) E. Dixon, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9649.
- [9] D. E. Babelo, R. C. Binning, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1189.
- [10] $\text{Li}_2[\text{FeL}_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Orangerotes Plättchen ($0.21 \times 0.12 \times 0.04$ mm), $a = 10.388(2)$, $b = 4.857(1)$, $c = 14.453(3)$ Å, $\beta = 110.64(3)^\circ$, $V = 682.4(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.684$ g cm⁻³, $\mu = 1.150$ mm⁻¹. 5044 *hkl*, 1565 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0562$, $R1 = 0.032$, $wR2 = 0.084$, $S = 1.067$, max./min. Differenzdichten: 0.682 und -0.574 e Å⁻³. $\text{Na}_2[\text{FeL}_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Orangerote Nadel ($0.27 \times 0.12 \times 0.05$ mm). $P\bar{1}$, $a = 5.2313(2)$, $b = 8.3937(2)$, $c = 9.1104(3)$ Å, $\alpha = 108.964(2)$, $\beta = 97.829(2)$, $\gamma = 106.947(2)^\circ$, $V = 349.90(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho = 1.794$ g cm⁻³, $\mu = 1.186$ mm⁻¹. 3863 *hkl*, 2038 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0289$, $R1 = 0.0274$, $wR2 = 0.0705$, $S = 1.084$, max./min. Differenzdichten: 0.789 und -0.533 e Å⁻³. $\text{Na}_2[\text{FeL}_2] \times 9\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Violette Nadel ($0.25 \times 0.11 \times 0.08$ mm). $P21/n$, $a = 5.5697(1)$, $b = 12.2906(2)$, $c = 28.5083(3)$ Å, $\beta = 91.419(1)^\circ$, $V = 1950.94(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.594$ g cm⁻³, $\mu = 0.886$ mm⁻¹. 15455 *hkl*, 4451 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0207$, $R1 = 0.0232$, $wR2 = 0.0630$, $S = 1.047$, max./min. Differenzdichte: 0.374 und -0.246 e Å⁻³. CCDC 799104 (**1**), 799103 (**2**) und 799105 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] R. M. Hazen, L. W. Finger, *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 595.
- [12] R. Scholder, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 255.
- [13] F. Averdunk, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 111.
- [14] a) S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295; b) M. M. Khusniyarov, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1228.
- [15] D. J. Mackey, R. F. McMeeking, M. A. Hitchman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 299.
- [16] C. Tassel, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, N. Hayashi, A. Kitada, Y. Sumida, T. Yamamoto, H. Kageyama, M. Takano, K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3764.