

# Spektroskopische Eigenschaften eines biologisch-relevanten $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]$ Diamond-Core-Motivs mit einem kurzen Eisen-Eisen-Abstand

Dustin Kass, Shenglai Yao, Konstantin B. Krause, Teresa Corona, Liza Richter, Thomas Braun, Stefan Mebs, Michael Haumann, Holger Dau, Thomas Lohmiller, Christian Limberg, Matthias Driess,\* und Kallol Ray\*

In memoriam Dr. Eckhard Bill

**Abstract:** Dieisen-Kofaktoren in Enzymen vollziehen diverse anspruchsvolle Transformationen. Die Strukturen hoch-valenter Intermediate (**Q** in der löslichen Methanmonooxygenase und **X** in der Ribonukleotidreduktase) sind Gegenstand aktueller Diskussionen, seit Fe-Fe-Abstände von 2.1–3.4 Å eine Zuordnung zu geöffneten und geschlossenen Kernen mit verbrückenden oder terminalen Oxido-Gruppen in den aktiven Zentren ermöglichen. In dieser Studie berichten wir die kristallografische und spektroskopische Charakterisierung eines  $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexes (**2**) mit tetraedrischen (4C) Zentren sowie einem geringen Fe-Fe-Abstand (2.52 Å), der in Lösungsmitteln beständig ist. **2** zeigt eine große Fe-K-Vorkanten-Intensität. Diese resultiert aus der starken Asymmetrie an den  $\text{T}_D$ - $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren bedingt durch die kurzen Fe- $\mu$ -O-Bindungen. Während ein Fe-Fe-Abstand von  $\approx 2.5$  Å für sechsfach-koordinierte Zentren in **Q** und **X** unwahrscheinlich ist, könnte ein  $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern mit vierfacher (oder möglicherweise auch fünffacher) Koordination flexibel genug sein, um eine kurze Fe-Fe-Separierung mit großer Vorkanten-Intensität zu ermöglichen. Diese Erkenntnis kann dazu beitragen, dass weitere Modelle für die Strukturen der hoch-valenten Dieisen-Intermediate, die sich im Zuge der biologischen O<sub>2</sub>-Aktivierung bilden, in Betracht gezogen werden.

## Einleitung

Die Ferritin-ähnlichen Dimetall-Carboxylat-Oxidase (FDC) und -Oxygenasen verwenden eine Struktur und Ligandensphäre aus konservierten Proteinen, um nicht-Häm-Dimetall-Kofaktoren zu binden, die durch Interaktion mit Disauerstoff spezifische Intermediate für die Durchführung verschiedener biologischer Prozesse bilden.<sup>[1]</sup> Eines der meistuntersuchten FDC-Proteine ist die lösliche Methanmonooxygenase (sMMO),<sup>[1a-d]</sup> welche ein nicht-Häm-Dieisen-Enzym ist, das die chemisch anspruchsvolle Konversion von Methan zu Methanol vollzieht. In Gegenwart von O<sub>2</sub> wird im aktiven Zentrum von sMMO die hoch-valente Dieisen-(IV)-Spezies **Q** über ein transientes Peroxido-Dieisen(III)-Intermediat gebildet.<sup>[2]</sup> Es wird angenommen, dass es sich beim Intermediat **Q** um die Schlüsselspezies für die selektive Hydroxylierung der C-H-Bindung von Methan handelt. Die Klasse-I-a-Ribonukleotidreduktasen (RNRs)<sup>[1e-i]</sup> (ebenfalls FDC-Proteine) enthalten auch einen Dieisen(II/II)-Kofaktor, welcher mit O<sub>2</sub> zu einem  $\mu$ -Peroxido-Dieisen(III)-Komplex reagiert, der wiederum durch eine Ein-Elektronen-Reduktion zum Dieisen(III/IV)-Intermediat **X** konvertiert.<sup>[1e-j]</sup> Das Intermediat **X** oxidiert ein proximales Tyrosin, wodurch ein stabiler Tyrosylradikal-Kofaktor gebildet wird, welcher die Ein-Elektronen-Oxidation von Cystein zum Thylyradikal initiiert. Das letztgenannte Radikal vermittelt die Reduktion von Ribonukleotiden zu Desoxyribonukleotiden.

Für ein besseres Verständnis der biologischen Methanoxydation und der Reduktion von Ribonukleotiden sowie der damit verbundenen Aufklärung der geometrischen und

[\*] D. Kass, K. B. Krause, Dr. T. Corona, L. Richter, Prof. Dr. T. Braun, Dr. T. Lohmiller, Prof. Dr. C. Limberg, Prof. Dr. K. Ray  
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
E-mail: kallol.ray@chemie.hu-berlin.de

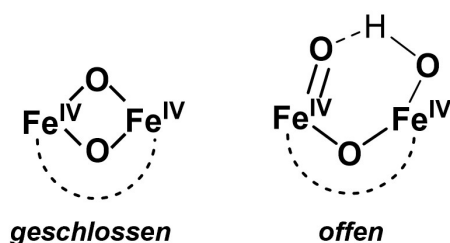
Dr. S. Yao, Prof. Dr. M. Driess  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-mail: matthias.driess@tu-berlin.de

Dr. S. Mebs, Dr. M. Haumann, Prof. Dr. H. Dau  
Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin  
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

Dr. T. Lohmiller  
EPR4Energy Joint Lab, Department Spins in Energy Conversion and  
Quantum Information Science, Helmholtz Zentrum Berlin für  
Materialien und Energie GmbH  
Albert-Einstein-Straße 16, 12489 Berlin (Deutschland)

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

elektronischen Struktur der Intermediate **Q** und **X** wurden unzählige spektroskopische Studien,<sup>[1,3]</sup> biomimetische Synthesen<sup>[4]</sup> und theoretische Untersuchungen<sup>[4a,5]</sup> durchgeführt. Allerdings haben all diese Studien bisher keinen Konsens über die Kernstrukturen der Intermediate erreicht. Die Diskussion bezüglich des M-M-Abstands, welcher einen Schlüsselparameter für die Identifizierung der Struktur darstellt, ist dabei besonders kontrovers. In Ermangelung einer Einkristallröntgenstruktur für **Q** ergab die Analyse von EXAFS-Daten (von englisch extended X-ray fine structure) in vorangegangenen Studien einen ungewöhnlich kurzen Fe-Fe-Abstand von 2.46 Å, welcher einer sog. geschlossenen Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub> "diamond core"-Struktur zugeordnet wurde (Schema 1).<sup>[3c]</sup> Vergleichbar geringe Fe-Fe-Abstände (≈ 2.5 Å) wurden auch für RNR-Kofaktoren postuliert.<sup>[6a,b]</sup> Allerdings wurden diese Zuordnungen infrage gestellt und die kurzen Eisenabstände wurden eher durch Beiträge von metallischem Eisen im Messaufbau begründet.<sup>[3a,b,5f,6c]</sup> So konnten bisher auch weder theoretische Betrachtungen noch synthetische Anstrengungen einen solch kurzen Fe-Fe-Abstand an einem geschlossenen Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>-diamond core reproduzieren. Tatsächlich zeigten Analysen von HERFD-EXAFS-Daten (HERFD von englisch high energy resolution fluorescence detected) für **Q** eine längere Fe-Fe-Separierung von ≈ 3.4 Å.<sup>[3b]</sup> In Kombination mit der großen Vorkanten-Intensität in den HERFD-Röntgenabsorptionsspektren ließ dies DeBeer und Mitarbeiter<sup>[3a,b]</sup> eines Eisenkerns mit einer signifikant verringerten Symmetrie und großen kovalenten Beiträgen, die für eine offene Konformation mit terminalen Oxido-Gruppen für das Intermediat **Q** sprechen würden, favorisieren. Dem gegenüber deuten neuere Studien mittels NRVs (von englisch nuclear resonance vibrational spectroscopy) von Solomon und Mitarbeitern<sup>[3e]</sup> auf eine geschlossene Form für dieses Intermediat hin. Ähnliche Befunde bestehen für das Intermediat **X**, wobei jüngste ENDOR-Experimente (electron nuclear double resonance)<sup>[3j]</sup> auf eine offene Form mit nur einer Sauerstoffbrücke hindeuten, was wiederum inkompatibel mit dem durch EXAFS bestimmten Fe-Fe-Abstand von 2.8 Å ist.<sup>[6c]</sup> Letzterer ist vergleichbar mit dem Fe-Mn-Abstand von 2.75 Å, welcher für den geschlossenen Mn<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>Fe<sup>IV</sup>-Kern von Klasse-1-c RNRs gefunden wurde.<sup>[3j]</sup> Obwohl also die Strukturen der erwähnten Intermediate von



**Schema 1.** Die vorgeschlagenen offenen und geschlossenen Formen für die Kernstrukturen von Intermediat **Q** (die gestrichelte Linie repräsentiert das Proteinrückrad im Enzym). Die spektroskopische Charakterisierung synthetischer Modellkomplexe beider Formen ist literaturbekannt.<sup>[3b,e,10]</sup>

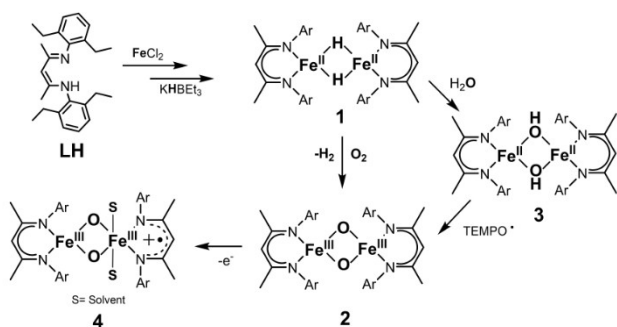
großem Interesse sind, bleibt deren genaue Definition kontrovers.

Die bisher meistdiskutierten Beispiele synthetischer Modellkomplexe mit Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>-diamond cores, deren Molekülstrukturen bestimmt wurden, sind [Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(6-Me<sub>3</sub>TPA)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup><sup>[7]</sup> und [Fe<sup>III</sup>Fe<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(5-Et<sub>3</sub>TPA)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>,<sup>[8]</sup> wobei beide eine Fe-Fe-Distanz von ≈ 2.7 Å zeigen. Auch für den Komplex [Fe<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(TPA\*)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> wurde ein Eisenabstand von 2.71 Å bestimmt.<sup>[3f,9]</sup> Ein Vergleich dieser drei Beispiele zeigt, dass der Oxidationszustand des Eisens eventuell nur geringen Einfluss auf den Fe-Fe-Abstand in diamond cores hat. Allerdings ging die Ein-Elektronen-Reduktion von [Fe<sup>IV</sup><sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(TPA\*)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> zu [Fe<sup>III</sup>Fe<sup>IV</sup>(μ-O)<sub>2</sub>(TPA\*)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> mit einer unerwartet deutlichen Verringerung des Eisenabstands von 0.11 Å einher.<sup>[3f]</sup> Dies wurde durch Unterschiede in der Spin-Kopplung zwischen den Eisenionen in beiden Komplexen begründet. Der Konsens aus all den synthetischen, theoretischen und röntgenabsorptionsspektroskopischen Studien liegt darin, dass ein Fe-Fe-Abstand von ≈ 2.7–2.8 Å sowie eine geringe Vorkanten-Intensität repräsentativ für eine diamond core-Struktur mit sechsfach-koordinierten Eisenionen ist. Im Gegenzug wäre eine erhöhte Vorkanten-Intensität charakteristisch für einen asymmetrischen, offenen O=Fe<sup>IV</sup>-O-Fe<sup>IV</sup>-Kern mit 6C-Eisenionen und terminalen Oxidoliganden (Schema 1).<sup>[10]</sup> Nun bleibt die Frage, ob eine erhöhte Fe-K-Vorkanten-Intensität auch durch einen Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub> diamond core erreicht werden kann, der eine niedrigere Koordinationszahl an den Eisenzentren aufweist, wie es in einigen wenigen theoretischen Studien für das Intermediat **Q** vorgeschlagen wurde.<sup>[3a,b,e]</sup>

In dem Bestreben, den Einfluss einer geringeren Koordination auf den Fe-Fe-Abstand eines symmetrischen Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>-Kerns zu untersuchen, wurde in der vorliegenden Studie ein sterisch anspruchsvoller β-Diketiminato-Ligand verwendet, mit dem zuvor von uns und anderen bioinspirierte Komplexe mit Relevanz für Nitrogenasen, [NiFe]-Hydrogenasen und verschiedenen Oxygenasen erhalten werden konnten.<sup>[13]</sup> Nun wird die Molekülstruktur im Kristall für den [Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]-Komplex (**2**) (L = CH[CMeN(2,6-Et<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) gezeigt, bei dem vierfach-koordinierte Eisen(III)-Ionen in einer tetraedrischen Geometrie vorliegen. Komplex **2** zeigt eine Distanz zwischen den beiden Eisenatomen von 2.53 Å, die sich somit am unteren Ende des für **X** und **Q** postulierten Bereichs für den Fe-Fe-Abstand befindet. Im XANES (X-ray absorption near-edge spectrum) von **2** wird eine große Intensität des Vorkanten-Signals beobachtet (Abbildung 2). Zusätzlich stellt **2** eines von sehr wenigen Beispielen dar, bei denen ein Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub> diamond core durch Reaktion mit O<sub>2</sub> zugänglich ist, und das dabei einige spektroskopische Eigenschaften von **Q** reproduzieren kann, obwohl es im Vergleich zu **Q** zweifach reduziert vorliegt.

## Ergebnisse und Diskussion

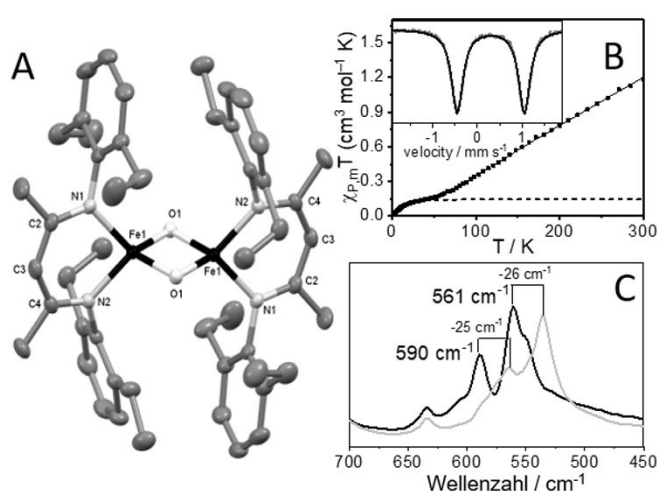
Die Reaktion des zuvor beschriebenen Komplexes [L<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(μ-H)<sub>2</sub>] (**1**)<sup>[14]</sup> (L = sterisch anspruchsvoller β-Diketiminato-Ligand, Schema 2) mit O<sub>2</sub> in Tetrahydrofuran (THF) oder



**Scheme 2.** Synthese der Komplexe 2–4.

Toluol bei  $-90^{\circ}\text{C}$  ergibt den rot-braunen Komplex  $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]$  (**2**) in fast quantitativer Ausbeute. Die Reaktion von **1** zu **2** kann durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die Zugabe von  $\text{O}_2$  bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von **1** in Toluol führt zur Bildung von zwei neuen Banden bei 410 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 550 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), welche spezifisch für **2** sind (Abbildung S1). Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem **1** als ein maskierter  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -Vorläufer wirkt. Dabei vollzieht **1** eine  $\text{H}_2$ -Eliminierung, woraufhin ein transienter, dinuklearen  $[\text{LFe}^{\text{I}}]_2$ -Komplex erhalten wird, der dann  $\text{O}_2$  aktiviert, um **2** zu bilden. Vergleichbare reduktive  $\text{H}_2$ -Eliminierungen wurden zuvor für eine Reihe verschiedener dinuklearer Nickel- $\beta$ -Diketiminato-Komplexe erwähnt.<sup>[13c,d]</sup> In Übereinstimmung mit diesem Mechanismus zeigen ATR-FTIR-Spektren (von englisch attenuated total reflection Fourier-transform infrared) die Insertion beider Sauerstoffatome von  $\text{O}_2$  in **2**. In diesen sind zwei intensive Banden bei  $561 \text{ cm}^{-1}$  und  $590 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, die unter Verwendung von  $^{18}\text{O}_2$  zur Gewinnung von **2** Verschiebungen von  $-26 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $-25 \text{ cm}^{-1}$  aufweisen (Abbildung 1C). Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) (Abbildung S2) erlauben eine Zuordnung der Banden als asymmetrische (berechnet mit  $570 \text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrische (berechnet  $595 \text{ cm}^{-1}$ ) Schwingungsmoden des  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]$  diamond cores in **2**.

Komplex **2** kann ebenfalls durch Reaktion von zwei Äquivalenten TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1)oxyl mit dem Komplex  $[\text{L}_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OH})_2]$  (**3**) quantitativ gewonnen werden (Schema 2 und Abbildung S3). Komplex **3** wiederum wird durch Kontakt von **1** mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewonnen (Molekülstruktur von **3** Abbildung S4, Mößbauerspektrum von **3** Abbildung S5A). Die molekulare Struktur von **2**, welche in Abbildung 1A und Abbildung S6 gezeigt ist, besteht aus einem zentrosymmetrischen  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]$ -Rhombus, der durch die N-Atome der  $\beta$ -Diketiminato-Liganden vervollständigt wird, wodurch an den Eisen-Zentren jeweils eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie erhalten wird. Damit stellt **2** eines von nur wenigen Beispielen für kristallografisch-charakterisierte  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]$  diamond core-Strukturen dar,<sup>[12]</sup> wobei **2** zusätzlich einige einzigartige strukturelle Parameter verglichen mit den zuvor beschriebenen  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2(6\text{-Me}_3\text{TPA})_2]^{2+}$ ,<sup>[7]</sup>  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(5\text{-Et}_3\text{TPA})_2]^{3+}$ ,<sup>[8]</sup>  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPA}^*)_2]^{3+}$  und  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\text{TPA}^*)_2]^{3+}$  Komplexen aufweist. Als erstes sei der



**Abbildung 1.** A) Molekülstruktur im Kristall von **2** (zur Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und ein kristallisiertes Toluolmolekül nicht gezeigt, Fe schwarz, O hellgrau, N grau, C dunkelgrau).<sup>[17]</sup> Thermale Ellipsoide sind bei einem 50% Wahrscheinlichkeitslevel gezeigt. B) Molare, paramagnetische Suszeptibilitätsdaten von **2** (Punkte) gemessen bei 7 T, dargestellt als  $\chi_{\text{p,m}} T$  gegen  $T$ . Die Simulation zu den Daten ist als durchgezogene Linie gezeigt, während die paramagnetische Verunreinigung von 3.3% gepunktet dargestellt ist. Einschub: Mößbauerspektrum von **2** bei 15 K ( $\delta = 0.30 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{Q}} = 1.50 \text{ mm s}^{-1}$ , 98%). C) ATR-FTIR-Spektrum von **2** (schwarz) und  $^{18}\text{O}$ -markiertem **2** (grau) gemessen als Feststoffe.

geringe Fe-Fe-Abstand, der sich von  $3.06(3) \text{ \AA}$  in **3** auf  $2.52(2) \text{ \AA}$  in **2** drastisch verkürzt (Tabelle 1), genannt. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Fe-Fe-Abstand von  $2.46 \text{ \AA}$ , der in ersten EXAFS-Studien für das Intermediat **Q** publiziert wurde, obwohl letzterer inzwischen auf den Beitrag von metallischem Eisen zurückgeführt wurde.<sup>[3c]</sup> Desweiteren ist der Fe-O-Fe-Winkel von  $86.43(5)^{\circ}$  von **2** einer der kleinsten, der je für das  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]$ -Motiv gemessen wurde und er spiegelt damit vermutlich eine zunehmende Abstoßung der beiden Oxido-Brücken wider. Erwähnenswert ist, dass der mittlere Fe-O-Abstand von  $1.85 \text{ \AA}$  in **2** dem von **Q** entspricht (Tabelle 2).<sup>[3c]</sup>

Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) liefert Erkenntnisse über den Oxidationszustand und die Koordinationsgeometrie von Eisenkomplexen (Abbildung 2, Tabelle 1, Abbildungen S7–S12, Tabellen S1–S5). Die für **2** bestimmte K-Kanten-Energie von  $7123.3 \pm 0.2 \text{ eV}$  deutet auf zwei  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -

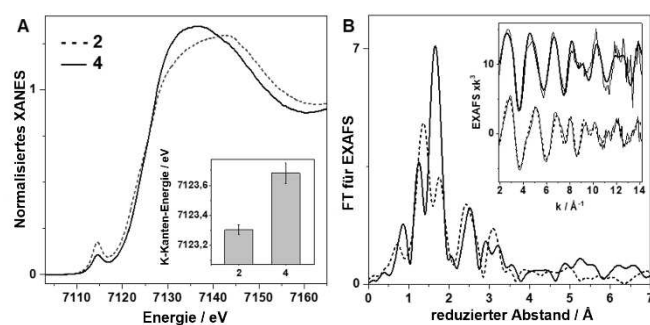
**Tabelle 1:** Vergleich der wichtigsten Bindungsabstände der aufgeführten Komplexe (gemittelte Abstände in  $\text{Å}$ ). Die DFT-optimierte Struktur von **2** ist in Abbildung S18 zu finden.

	<b>2</b> (XAS)	<b>2</b> (XRD)	<b>2</b> (DFT)	<b>3</b> (XRD) <sup>[17]</sup>	<b>3</b> (XAS)	<b>4</b> (XAS)
Fe–Fe	2.51	2.53	2.54	3.06	3.04	2.91
Fe–O	1.81	1.85	1.84	1.99	1.97	1.76
				2.03		
Fe–N	1.97	2.01	2.00	2.06	2.05	2.01

**Tabelle 2:** Vergleich der wichtigsten strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von Intermediat **Q** und **2**.

	Intermediat <b>Q</b>	<b>2</b>
Fe-O-Schwingungen	556 cm <sup>-1</sup> , 690 cm <sup>-1</sup> <sup>[3d]</sup>	561 cm <sup>-1</sup> , 590 cm <sup>-1</sup>
Fe-O-Abstand	1.85 Å <sup>[3c]</sup>	1.8571 (12) Å 1.8332(11) Å
Fe-Fe-Abstand	2.46 Å, <sup>[3c][a]</sup> ≈ 3.4 Å, <sup>[3b][b]</sup> 2.69–3.0 Å <sup>[3e][c]</sup>	2.5269(4) Å 2.50(2) Å <sup>[a]</sup>
Fe-K-Kanten-Energie	7126.2 eV <sup>[3b][b,d]</sup>	7123.3(0.2) eV <sup>[a]</sup>
Fe-Vorkanten-Energie	7114.0 eV <sup>[3b][b,d]</sup>	7114.3(0.2) eV <sup>[a]</sup>
Fe-Vorkanten-Fläche	42 <sup>[3a][b]</sup> 28 <sup>[3c][a]</sup>	41(3) <sup>[a]</sup>
UV/Vis-Absorption	430 nm <sup>[3d]</sup>	415 nm, 530 nm
Mößbauer	δ = 0.17 mm s <sup>-1</sup> , ΔE <sub>Q</sub> = 0.53 mm s <sup>-1</sup>	δ = 0.30 mm s <sup>-1</sup> , ΔE <sub>Q</sub> = 1.50 mm s <sup>-1</sup>

[a] XAS mit einer Kalibrationsenergie von 7112.0 eV; [b] HERFD-XAS mit einer Kalibrationsenergie von 7111.2 eV; [c] NRVs; [d] Es sei zu bemerken, dass ein Vergleich der Kanten/Vorkanten-Parameter von konventioneller und HERFD-XAS aufgrund von Änderungen der Form der Spektren limitiert sein könnte.



**Abbildung 2.** XAS-Spektren von **2** und **4**. A) XANES-Spektren (K-Kanten-Energien im Einschub). B) Fouriertransformationen des k-Raums der EXAFS-Spektren wie im Einschub gezeigt (experimentelle Daten grau, Simulationen schwarz). Siehe Abbildung S7–S12 und Tabelle S1–S5 für Simulationsparameter und weitere XAS-Daten.

Zentren hin, wohingegen **3** (7119.7 eV) zwei Fe<sup>II</sup>-Zentren aufweist.

Die Analyse der EXAFS-Daten von **2** als Feststoff und in Acetonitrillösung (CH<sub>3</sub>CN) liefert vergleichbare metrische Parameter, welche in guter Übereinstimmung mit den Kristalldaten stehen (Tabelle 1, Abbildung S7). Auch die EXAFS-Daten für den di-μ<sub>2</sub>-hydroxido-verbrückten Fe<sup>II</sup>-Komplex **3** reproduzieren die Werte aus dessen Struktur. Der beste Fit für **2** beinhaltet zwei Sauerstoffliganden bei einem Abstand von 1.81 ± 0.02 Å, welche dem [Fe<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]-Kern zuzuordnen sind, sowie zwei Stickstoffdonoren bei 1.97 ± 0.02 Å, die zu den β-Diketiminato-Liganden gehören. Um eine gute Simulation zu den experimentellen Daten zu erreichen, ist ein zusätzlicher Fe-Streuer in einem Abstand von 2.50 ± 0.02 Å nötig, was beweist, dass die dinukleare Struktur mit dem ausgesprochen kurzen Fe-Fe-Abstand auch in Lösung erhalten bleibt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass in den EXAFS-Spektren der CH<sub>3</sub>CN-Lösung der Beitrag einer zusätzlichen Spezies mit einer längeren Fe-Fe-Distanz (≈ 3.0 Å, Tabellen S2 und S5) auf Kosten des ≈ 2.5 Å Abstands von **2** beobachtet wurde, was auf die geringfügige Bildung einer höher oxidierten Spezies hin-

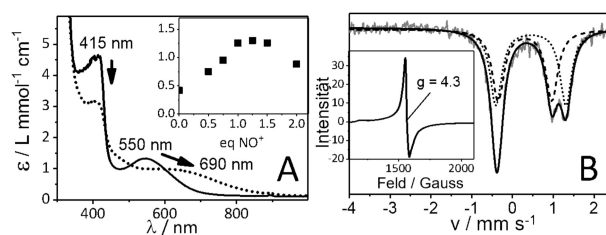
weist (wie bspw. auch weiter unten beschrieben).<sup>[15]</sup> Ein kleiner Anteil der Spezies mit einem Fe-Fe-Abstand von ≈ 3 Å mag auch bereits in den Pulverproben von **2** vorhanden sein, worauf der relativ große Debye–Waller-Faktor des kurzen Fe-Fe-Abstands hindeutet (Tabellen S2 und S5). Ein geringer Beitrag von metallischem Eisen kann auch für die Proben in Lösung nicht völlig ausgeschlossen werden, was über Interferenzeffekte zu einer verminderten Sichtbarkeit der Beiträge vom eigentlichen Fe-Fe-Abstand zu den FT-EXAFS-Spektren beitragen kann.<sup>[15]</sup> Vergleichbare EXAFS-Eigenschaften wurden für **2** in Butyronitril und Aceton gefunden, jedoch konnte eine Zunahme an Eisen-Spezies mit einem Fe-Fe-Abstand von ≈ 3.5 Å festgestellt werden, was vermutlich auf die Bildung von Zersetzungsprodukten wie Eisenoxiden hindeutet (Daten nicht gezeigt). Aufgrund der ausgeprägten Asymmetrie der Bindungslängen an den verzerrt tetraedrischen Eisenzentren zeigt die Fe-K-Kante von **2** ein intensives Vorkanten-Signal bei ≈ 7114.3 eV. Dessen Intensität, bestimmt in Feststoffproben sowie diversen organischen Lösungsmitteln (Abbildung S9, Tabelle S3), ist vergleichbar mit dem zuvor in HERFD-XAS-Studien beobachteten Vorkanten-Signal von **Q** (Tabelle 2).<sup>[3a,15]</sup>

Das Nullfeld-Mößbauerspektrum von **2** (Abbildung 1B Einschub) zeigt ein einzelnes Quadrupol-Dublett mit einem Isomeren-Shift von δ = 0.30 mm s<sup>-1</sup> und einer Quadrupolaufspaltung von ΔE<sub>Q</sub> = 1.50 mm s<sup>-1</sup>, was einen deutlichen Unterschied zu den Werten von **Q** mit δ = 0.17 mm s<sup>-1</sup> und ΔE<sub>Q</sub> = 0.53 mm s<sup>-1</sup> darstellt.<sup>[15]</sup> Dies spiegelt die Gegenwart zweier high-spin Fe<sup>III</sup>-Zentren in **2** wider, womit **2** um zwei Äquivalente weniger oxidiert ist als **Q**. Die molaren, paramagnetischen Suszeptibilitätsdaten für **2** und der zugehörige Spin-Hamiltonian sind in Abbildung 1B gezeigt. Der Wert für χ<sub>p,m</sub>T nimmt linear mit der Temperatur von 1.19 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K bei 300 K zu 0.23 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K bei 73 K ab, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Spins der Fe<sup>III</sup>-Zentren hindeutet. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur liefert eine nicht-lineare und weniger starke Verringerung von χ<sub>p,m</sub>T mit 0.09 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K bei 14 K. Der Temperaturbereich dieser Abflachung des zuvor linea-

ren Abfalls wird durch die Stärke der Kopplung geprägt und erlaubt die Simulation der Kopplungskonstante  $J$ . Der Umstand, dass  $\chi_{p,m} T$  nicht langsam gegen Null konvergiert, sondern ab  $\approx 14$  K erneut stärker auf bis zu  $0.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  bei 2 K abfällt, ist mit einem geringen Prozentsatz an einer paramagnetischen Verunreinigung zu begründen (siehe Hintergrundinformationen Seite 3 für Details). Die Simulation liefert schließlich optimierte Parameter von  $g=2.052$  und  $J=-97 \text{ cm}^{-1}$ . Während die leichte Abweichung von  $g$  vom Wert des freien Elektrons von 2.002 wahrscheinlich an der leicht ungenauen Messung der Probenmasse liegt, ist die Bestimmung der Kopplungskonstante  $J$  nichtsdestotrotz sehr akkurat, da die zugrundeliegende Krümmung der Messkurve davon unberührt bleibt.

Da **2** im Vergleich zu den Intermediaten **X** und **Q** reduziert vorliegt, wurden Versuche durchgeführt, **2** zur gemischt-valenten  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ - sowie zur  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Form zu oxidieren. In cyclovoltammetrischen Studien (CV) wurde im anodischen Bereich ein Oxidationspeak bei einem Potential von  $E_{p,a} = +0.72 \text{ V}$  gegen Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}^{+/0}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur beobachtet (Abbildung S13). Bei der Umkehr des Stroms wurde bei  $E_{p,c} = -0.47 \text{ V}$  ein Reduktionspeak beobachtet, der nicht auftritt, wenn nicht zuvor die erwähnte Oxidation bei  $+0.72 \text{ V}$  abgefahren wurde. Obwohl die Ein-Elektronen-Oxidation von **2** damit nach CV-Kriterien strenggenommen nicht reversibel ist, war es möglich die Ein-Elektron-oxidierte Spezies **4** über spektropotentiometrische Methoden und chemische Oxidation zu erhalten und zu charakterisieren. Bei der UV/Vis-spektroelektrochemischen Analyse zeigte sich, dass der Oxidationspeak bei  $+0.72 \text{ V}$  mit Abnahme der für **2** charakteristischen Absorptionsbande bei 415 nm sowie einem Anstieg der Absorption bei 470 nm und 690 nm einhergeht (Abbildungen S14 und S15). Vergleichbare Änderungen im UV/Vis-Spektrum wurden auch bei der chemischen Oxidation von **2** zu **4** in Gegenwart von  $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$  als Oxidationsmittel ( $E = +0.87 \text{ V}$  vs  $\text{Fc}^{+/0}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) beobachtet. In Titrationsexperimenten mit verschiedenen Mengen  $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$  konnte gezeigt werden, dass genau ein Äquivalent Oxidationsmittel notwendig ist, um die maximale Intensität der Bande bei 690 nm zu erhalten, wodurch **4** als Ein-Elektronen-Oxidationsprodukt von **2** bestätigt wird (Abbildung 3A Einschub und Abbildung S16).

Während **2** im X-Band-Elektronenspinresonanzspektrum (ESR) inaktiv ist, geht die Bildung von **4** mit einem Signal bei  $g=4.3$  einher, welches einem  $S=5/2$  Grundzustand von **4** zugeordnet werden kann (Abbildung 3B Einschub und Abbildung S17). Mit der  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektroskopie zeigt sich, dass die Oxidation eher an den  $\beta$ -Diketiminato-Liganden statt an den Eisen-Zentren auftritt. Das Spektrum von **4** in einer gefrorenen 10/1 Aceton/ $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung kann am besten mit zwei überlappenden Quadrupoldubletts in einem 1/1-Verhältnis simuliert werden, welche formal ein lokales high-Spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $\delta = 0.31 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.33 \text{ mm s}^{-1}$ ) und ein low-Spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum repräsentieren ( $\delta = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.72 \text{ mm s}^{-1}$ ).<sup>[16]</sup> Im Gegensatz zum vierfach-kordinierten, tetraedrischen high-Spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum ist das mit einem oxidierten  $\beta$ -Diketiminato-Liganden ( $\text{L}^{+\bullet}$ ) verbundene low-Spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$



**Abbildung 3.** A) Änderungen im UV/Vis-Spektrum bei der Konversion von **2** (durchgezogene Linie) zu **4** (gepunktete Linie) durch Zugabe von  $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$  als Oxidationsmittel. Im Einschub wird im Titrationsexperiment gezeigt, dass ca. ein Äquivalent  $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$  benötigt wird, um die maximale Intensität der Bande bei 690 nm zu erhalten, die spezifisch für **4** ist, während mehr  $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$  zu Zersetzung von **4** führt. B) Mößbauer-Spektrum einer gefrorenen Aceton/ $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von **4** bei 12 K (durchgezogen) mit der Simulation zweier Subspezies (sub1:  $\delta = 0.31 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.33 \text{ mm s}^{-1}$ , 50% gestrichelt; sub2:  $\delta = 0.46 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.72 \text{ mm s}^{-1}$ , 50% gepunktet). Der Einschub zeigt das X-Band-ESR-Spektrum von **4** in gefrorener Aceton/ $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei 5 K.

vermutlich fünf- oder sechsfach mit zusätzlichen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Donoren koordiniert. Dies wird auch im Elektrospray-Ionisation-Massenspektrum (ESI-MS) deutlich, welches ein Signal bei  $m/z = 907.5$  (Abbildung S18) zeigt, das einer  $[\text{Fe}_2\text{O}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Spezies zuzuordnen ist. Das  $S=1/2$  low-spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum muss antiferromagnetisch zu  $\text{L}^{+\bullet}$  gekoppelt sein, wodurch sich ein Gesamtspin von  $S=5/2$  für den  $[(\text{L})\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^{+\bullet})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ -Kern in **4** ergibt, was auch aus dem  $g=4.3$  Signal im ESR deutlich wird. Die zusätzliche Bindung von Lösungsmittelmolekülen zeigt sich auch im XANES von **4**, wo ein erhöhtes primäres Maximum und eine verminderte Vorkanten-Amplitude im Vergleich zu **2** auftreten (Abbildung 2 und S9). Diese Beobachtungen indizieren eine größere zentro-symmetrische Koordination an den Eisenzentren von **4** verglichen mit **2**. Bei der Oxidation von **2** zu **4** in Butyronitril und Aceton (nicht gezeigt) wurden qualitativ vergleichbare, allerdings weniger deutliche Änderungen im XANES beobachtet. Tatsächlich ist auch bei der Analyse der EXAFS-Daten nach Zugabe von  $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$  zu **2** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (und etwas weniger ausgeprägt auch in Butyronitril und Aceton) eine zunehmende Koordinationszahl in der ersten Sphäre nachzuweisen. Dies wird durch den erhöhten Fourier-Transformations-Peak (Abbildung 2) sowie der Zunahme des Beitrages von Spezies mit einem längeren Fe-Fe-Abstand von  $\approx 3 \text{ \AA}$  bei zunehmender Konzentration von **4** deutlich (Abbildung S11, S12, Tabellen S4 und S5). Die K-Kanten-Energie von **4** erhöht sich lediglich um  $\approx 0.4 \text{ eV}$  im Vergleich zu **2** (Abbildung 2 und S10), was die ligandenbasierte Oxidation zusätzlich untermauert.

## Zusammenfassung

Zusammenfassend wird in der vorliegenden Studie die Synthese und Charakterisierung des mit  $\text{O}_2$  generierten, vierfach-kordinierten  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Komplexes **2** beschrie-

ben. Dieser beweist, dass eine geringere Koordinationszahl an den Eisenzentren eine viel größere Flexibilität der diamond core-Struktur erlaubt, als es in vielen theoretischen und synthetischen Studien angenommen wurde. Das Konzept der Erhöhung der Flexibilität durch Verringerung der Koordination an den Metallzentren hat dabei eine beträchtliche mechanistische Relevanz, da solche strukturellen Änderungen innerhalb enzymatischer Reaktionszyklen oft genutzt werden, um die entsprechenden Katalysen voranzutreiben. Zusätzlich ist zu beobachten, dass die durch XAS ermittelten Vorkanten-Energien und -Intensitäten des geschlossenen  $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns und seinem kurzen Fe-Fe-Abstand von 2.53 Å mit den Werten von **Q** (Tabellen 2 und S9) sowie denen eines synthetischen, höher-valenten  $(\text{OH})\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-O-Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$ -Komplexes<sup>[10]</sup> mit einem längeren Fe-Fe-Abstand von 3.32 Å in einem ähnlichen Bereich liegen. Die große Vorkanten-Intensität von **2** kann durch ein verstärktes p/d-Mixing in einem vierfach-kordinierten  $T_D$ -Eisen-Zentrum mit beträchtlicher Asymmetrie resultierend aus den kurzen Fe- $\mu$ -O-Bindungen erklärt werden, welche die Dipol-verbotenen, elektronischen  $1s \rightarrow 3d$ -Übergänge erleichtern. Ob, wie kürzlich diskutiert,<sup>[3b,e]</sup> ein solches Phänomen auch in einem  $[\text{Fe}^{\text{IV}}_2(\mu\text{-O})_2]^{4+}$  diamond core-Motiv mit mindestens einem fünffach koordinierten Fe-Zentrum vorliegt und damit ebenfalls für die spezifischen XAS-Eigenschaften von Intermediat **Q** verantwortlich sein könnte, ist eine entscheidende Frage zukünftiger Untersuchungen. Die Oxidation von Komplex **2** resultiert in der Ligandenoxidation anstelle des Eisens, was ein interessantes Beispiel für einen Dieisen(III)-Komplex (**4**) mit einem non-innocent  $\beta$ -Diketiminato-Liganden darstellt.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Deutschen Exzellenz-Strategie – EXC 2008-390540038 – UniSysCat (an D.K., K.R., K.K., T.B., M.D., C.L., M.H., und H.D.) sowie der Heisenberg-Professur verliehen an K.R. finanziert. T.C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung. H.D. und M.H. bedanken sich für die Zuwendungen von BMBF im Rahmen des Operando-XAS-Projekts (Projektnummer 05 K19KE1). Dank gilt auch dem Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) für die Bereitstellung der Infrastruktur und der Gewährung von Strahlzeit an der KMC-3-Beamline am BESSY-Synchrotron und natürlich auch an Ivo Zizak und den weiteren Mitarbeitern am BESSY für deren Unterstützung. T.L. erhält weitere Unterstützung von der DFG (Projektnummer LO 2898/1-1). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

### Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie · Diamond Core · Eisenkofaktoren · Intermediat **Q** · Lösliche Methanmonooxygenase

- [1] a) B. Battistella, K. Ray, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *408*, 213176–213191; b) R. S. Hanson, T. E. Hanson, *Microbiol. Rev.* **1996**, *60*, 439–471; c) M. O. Ross, A. C. Rosenzweig, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22*, 307–319; d) R. Banerjee, J. C. Jones, J. D. Lipscomb, *Annu. Rev. Biochem.* **2019**, *88*, 409–431; e) B. E. Sturgeon, D. Burdi, S. Chen, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, J. Stubbe, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7551; f) J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 705–762; g) W. Jiang, D. Yun, L. Saleh, E. W. Barr, G. Xing, L. M. Hoffart, M.-A. Maslak, C. Krebs, J. M. Bollinger, Jr., *Science* **2007**, *316*, 1188–1191; h) J. A. Cotruvo, Jr., T. A. Stich, R. D. Britt, J. Stubbe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4027–4039; i) J. Stubbe, D. G. Nocera, C. S. Yee, M. C. Y. Chang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2167–2202; j) D. Burdi, B. E. Sturgeon, W. H. Tong, J. Stubbe, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 281–282; k) W. Jiang, J. M. Bollinger, Jr., C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7504–7505.
- [2] a) C. E. Tinberg, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 280–288; b) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature* **1993**, *366*, 537–543; c) E. G. Kovaleva, M. B. Neibergall, S. Chakrabarty, J. D. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 475–483; d) K. Ray, F. F. Pfaff, B. Wang, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13942–13958; e) J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 720.
- [3] a) R. G. Castillo, R. Banerjee, C. J. Allpress, G. T. Rohde, E. Bill, L. Que, J. D. Lipscomb, S. DeBeer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18024–18033; b) G. E. Cutsail, R. Banerjee, A. Zhou, L. Que, J. D. Lipscomb, S. DeBeer, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16807–16820; c) L. Shu, J. C. Nesheim, K. Kauffmann, E. Münck, J. D. Lipscomb, L. Que, *Science* **1997**, *275*, 515–518; d) R. Banerjee, Y. Proshlyakov, J. D. Lipscomb, D. A. Proshlyakov, *Nature* **2015**, *518*, 431–434; e) A. B. Jacobs, R. Banerjee, D. E. Deweese, A. Braun, J. T. Babicz, Jr., L. B. Gee, K. D. Sutherland, L. H. Bottger, Y. Yoda, M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Seto, K. Tamasaku, J. D. Lipscomb, K. Park, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16007–16029; f) G. T. Rohde, G. Xue, L. Que, Jr., *Faraday Discuss.* **2022**, *234*, 109–128; g) N. Mitić, L. Saleh, G. Schenk, J. M. Bollinger, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11200–11201; h) N. Mitić, M. D. Clay, L. Saleh, J. M. Bollinger, Jr., E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9049–9065; i) P. E. Doan, M. Shanmugam, J. Stubbe, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15558–15566; j) R. J. Martinie, E. J. Blaesi, C. Krebs, J. M. Bollinger, Jr., A. Silakov, C. J. Pollock, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1950–1957.
- [4] a) S. Friedle, E. Reisner, S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2768–2779; b) E. Y. Tshuva, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 987–1012; c) A. J. Jasnowski, L. Que, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2554–2592; d) I. Siewert, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10316–10328; e) S. Walleck, T. P. Zimmermann, H. Hachmeister, C. Pilger, T. Huser, S. Katz, P. Hildebrandt, A. Stammler, H. Bögge, E. Bill, T. Glaser, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1376.
- [5] a) D. Rinaldo, D. M. Philipp, S. J. Lippard, R. A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3135–3147; b) W.-G. Han, L. Noodleman, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 973–986; c) P. E. M.

- Siegbahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2880–2889; d) T. Lovell, W.-G. Han, T. Liu, L. Noodleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5890–5894; e) S.-P. Huang, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1011–1023; f) C. E. Schulz, R. G. Castillo, D. A. Pantazis, S. DeBeer, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6560–6577.
- [6] a) N. Leidel, A. Popović-Bijelić, K. G. V. Havelius, P. Chernev, N. Voevodskaya, A. Gräslund, M. Haumann, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2012**, *1817*, 430–444; b) P. J. Riggs-Gelasco, L. Shu, S. Chen, D. Burdi, B. H. Huynh, L. Que, J. Stubbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 849–860; c) L. M. K. Dassama, A. Silakov, C. M. Krest, J. C. Calixto, C. Krebs, J. M. Bollinger, M. T. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16758–16761.
- [7] Y. Zang, Y. Dong, L. Que, K. Kauffmann, E. Muenck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1169–1170.
- [8] H.-F. Hsu, Y. Dong, L. Shu, V. G. Young, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5230–5237.
- [9] G. Xue, D. Wang, R. De Hont, A. T. Fiedler, X. Shan, E. Munck, L. Que, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20713–20718.
- [10] a) G. Xue, A. T. Fiedler, M. Martinho, E. Münck, L. Que, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 20615–20620; b) G. Xue, R. De Hont, E. Münck, L. Que, Jr., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 400–405.
- [11] S. K. Lee, B. G. Fox, W. A. Froland, J. D. Lipscomb, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6450–6451.
- [12] L. Fohlmeister, K. R. Vignesh, F. Winter, B. Moubaraki, G. Rajaraman, R. Pöttgen, K. S. Murray, C. Jones, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1700–1708.
- [13] a) S. Kundu, F. F. Pfaff, E. Miceli, I. Zaharieva, C. Herwig, S. Yao, E. R. Farquhar, U. Kuhlmann, E. Bill, P. Hildebrandt, H. Dau, M. Driess, C. Limberg, K. Ray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5622; b) X. Engelmann, S. Yao, E. R. Farquhar, T. Szilvasi, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, M. Driess, K. Ray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 297; c) H. Stevens, P.-C. Duan, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6717–6728; d) S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer, B. Ziemer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357–3361; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3407–3411; e) S. M. Bhutto, P. L. Holland, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1861–1869.
- [14] S. Yao, F. Meier, N. Lindenmaier, R. Rudolph, B. Blom, M. Adelhardt, J. Sutter, S. Mebs, M. Haumann, K. Meyer, M. Kaupp, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12506–12510; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12686–12690.
- [15] Die Mößbauerspektren von **2** als Pulver (Abbildung 2B) oder von gefrorenen Butyronitril-Lösung (Abbildung S5B) zeigen beide ein einzelnes Quadrupoldublett. Die geringfügige Verunreinigung, die in den molaren, paramagnetischen Suszeptibilitätsmessungen und EXAFS-Studien beobachtet wurde, ist in den Mößbauerproben nicht detektierbar. Zusätzlich zeigen die übereinstimmenden Kanten-/Vorkanten-Werte von **2** in Pulver- und Lösungsmittelproben (Abbildung S9 und Tabelle S3), dass die Verunreinigung die XAS-Daten von **2** nicht signifikant beeinflusst.
- [16] Die ESR- und Mößbauerdaten von **4** würden prinzipiell auch für eine  $[(L)Fe^{III}O_2Fe^{II}(L^{2+})(CH_3CN)]^+$ -Spezies bestehend aus einem low-Spin  $Fe^{II}$ , einem high-Spin  $Fe^{III}$ -Zentrum und zweifach oxidiertem Ligandensphäre passen. Allerdings zeigen die XAS-Daten eine Blauverschiebung von 0.4 eV für die K-Kantenenergie von **4** im Vergleich zu **2**, wodurch die Bildung einer  $Fe^{II}$ -Spezies ausgeschlossen werden kann.
- [17] Die Hinterlegungsnummern 2176608 (für **2**) und 2176609 (für **3**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Manuskript erhalten: 29. Juni 2022

Akzeptierte Fassung online: 21. Dezember 2022

Endgültige Fassung online: 25. Januar 2023