

## Die Kristallstruktur von $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – ein low-spin-Hexamineisen(III)-Komplex (L = 1,2-Bis(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethane)

The Crystal Structure of  $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – a Low Spin Hexamineiron(III) Complex (L = 1,2-Bis(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethane)

Arnd Geilenkirchen und Karl Wieghardt\*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I,  
Ruhr-Universität, Postfach 102148,  
D-4630 Bochum

Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,  
D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **44b**, 1333–1335 (1989);  
eingegangen am 20. Juni 1989

[(1,2-Bis(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethane)-iron(III)]tribromide Tetrahydrate, Crystal Structure

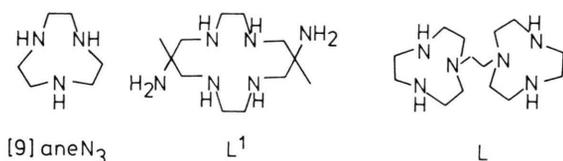
The unit cell of  $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (L = 1,2-bis-(1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethane) is monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with  $a = 9.609(3)$ ,  $b = 17.75(1)$ ,  $c = 14.537(6)$  Å,  $\beta = 104.12(3)^\circ$ , and  $Z = 4$ . The iron center is in a distorted trigonal prismatic environment of six nitrogen atoms.

Normalwasserstoffelektrode (NHE) in wässriger Lösung gemessen. Dies kann auf die unterschiedlichen mittleren Fe–N-Bindungslängen von 1,99(1) Å in **1** bzw. 1,96 Å (4-äquatoriale Fe–N-Bindung) und 1,985 Å (zwei axiale Fe–N-Bindungen) in **2** zurückgeführt werden. **1** ist leichter in die zweiwertige Form zu überführen, weil die Fe<sup>II</sup>–N-Bindungslängen denen in **1** ähnlicher sind als denen in **2**. Der Ligand L<sup>1</sup> erzwingt aus sterischen Gründen kurze äquatoriale Fe–N-Bindungen, die für ein Fe<sup>III</sup>(low spin)-Ion günstiger sind als für Fe<sup>II</sup>(low spin)-Ionen [3].

Wir hatten nun kürzlich über die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften von  $[\text{LFe}^{\text{III}}]^{3+}$  (**3**) berichtet [4], das ebenfalls eine low-spin-Elektronenkonfiguration besitzt.  $E_{1/2}$  für  $[\text{LFe}]^{3+/2+}$  wurde cyclovoltammetrisch in wässriger Lösung zu +0,41 V bestimmt, die dreiwertige Form ist also ein relativ starkes Einelektronenoxidationsmittel, während es schwierig ist, **2** zu reduzieren.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen **1** und **3** besteht in der Intensität der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich. Für oktaedrische low-spin-Fe<sup>III</sup>N<sub>6</sub>-Komplexe werden zwei Maxima geringer Intensität beobachtet: für **1** bei 430 nm (82 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und 500 nm, während für **3** intensive Maxima bei 461 nm (496) und 358 (571) beobachtet wurden. Dieser Intensitätsanstieg könnte durch eine Verzerrung des FeN<sub>6</sub>-Koordinationspolyeders von pseudo-oktaedrisch nach pseudo-trigonal-prismatisch durch die Verknüpfung zweier 1,4,7-Triaza-cyclononaneinheiten durch eine –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>-Brücke in L erreicht werden (Aufhebung des Laporte-Verbots).

In wässriger Lösung stabile Hexamineisen(III)-Komplexe sind recht selten und strukturell wenig untersucht;  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$  (en = Ethylendiamin) zum Beispiel hydrolysiert unter diesen Bedingungen sehr schnell [1]. Komplexe mit macrocyclischen Aminliganden sind dagegen stabil.  $[[9]\text{aneN}_3]_2\text{Fe}^{3+}$  (**1**) und  $[\text{L}^1\text{Fe}]^{3+}$  (**2**) sind die ersten Beispiele dieses Typs, deren Strukturen aufgeklärt und deren magnetische und elektronische Eigenschaften näher beschrieben wurden [2, 3]. Beide sind low-spin-Komplexe des Fe<sup>III</sup>(t<sub>2g</sub><sup>5</sup>).



Die Redoxpotentiale für den Einelektronenübergang Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> unterscheiden sich drastisch, obwohl beide Komplexe ein FeN<sub>6</sub>-Koordinationspolyeder besitzen.  $E_{1/2}$  wurde für  $[[9]\text{aneN}_3]\text{Fe}^{3+/2+}$  zu +0,13 V und für  $[\text{L}^1\text{Fe}]^{3+/2+}$  zu –0,15 V gegen die

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Wieghardt.

Tab. I. Kristallographische Daten.

Formel	$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_4\text{FeBr}_3$
Molgewicht	652
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 9,609(3)$ Å $b = 17,75(1)$ Å $c = 14,537(6)$ Å $\beta = 104,12(3)^\circ$
Berechnete Dichte	1,80 g/cm <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
Zellvolumen	2404,5 Å <sup>3</sup>
Strahlung	Mo–K $\alpha$
Meßtemperatur [°C]	22
Unabhängige Reflexe	2376 ( $I > 2,5\sigma(I)$ )
Verfeinerte Parameter	253
R-Wert	0,055
R <sub>w</sub> -Wert	0,046
Restelektronendichte	0,18 e/Å <sup>3</sup>

Tab. II. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) von  $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ).

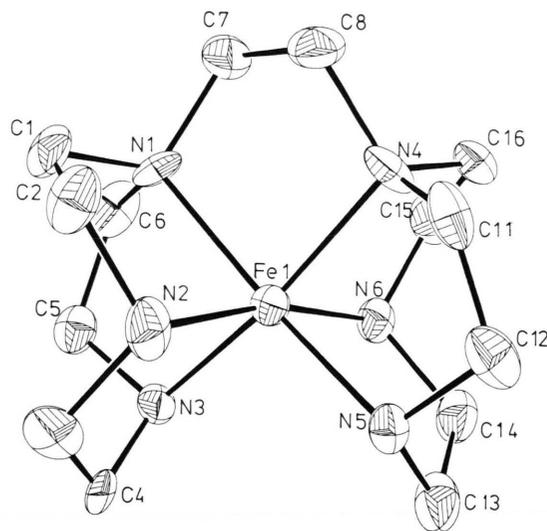
Atom	x	y	z	U*
Br(1)	647(2)	4101(1)	791(1)	45(1)
Br(2)	1229(2)	4141(1)	4448(1)	47(1)
Br(3)	4308(2)	7763(1)	3354(1)	67(1)
Fe(1)	1139(2)	1064(1)	2665(1)	23(1)
N(1)	3098(10)	1428(4)	3362(6)	30(4)
N(2)	2249(11)	606(4)	1793(6)	33(4)
N(3)	1671(10)	119(4)	3389(6)	26(4)
N(4)	783(11)	2134(5)	2240(6)	31(4)
N(5)	-668(10)	816(5)	1707(6)	26(4)
N(6)	-220(10)	1326(4)	3481(6)	27(4)
C(1)	4238(13)	1181(6)	2856(8)	36(5)
C(2)	3626(12)	1027(6)	1804(7)	36(5)
C(3)	2565(14)	-202(6)	2000(8)	40(5)
C(4)	1743(12)	-469(5)	2703(8)	30(5)
C(5)	3026(12)	224(6)	4176(8)	31(5)
C(6)	3383(13)	1061(6)	4334(7)	36(5)
C(11)	62(13)	2052(6)	1223(7)	32(5)
C(12)	-1136(14)	1495(6)	1089(8)	39(5)
C(13)	-1793(14)	552(6)	2186(9)	44(6)
C(14)	-1723(13)	1066(6)	3077(8)	41(5)
C(15)	-222(14)	2126(6)	3666(8)	42(5)
C(16)	-179(14)	2527(5)	2773(8)	33(5)
C(7)	3087(13)	2266(6)	3424(8)	38(5)
C(8)	2210(13)	2543(6)	2457(9)	36(5)
Wa(1)	3066(12)	6784(6)	174(8)	98(6)
Wa(2)	3513(13)	8205(6)	1030(8)	118(7)
Wa(3)	4821(16)	4358(9)	4455(12)	195(11)
Wa(4)	4123(11)	4408(5)	1714(8)	86(5)

\* Äquivalente isotrope U sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

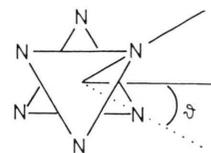
Tab. III. Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) und ausgewählte Winkel  $[\circ]$  des Kations in Kristallen von  $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Fe(1)–N(1)	2,015(9)	Fe(1)–N(2)	2,016(11)
Fe(1)–N(3)	1,980(8)	Fe(1)–N(4)	2,000(8)
Fe(1)–N(5)	1,992(8)	Fe(1)–N(6)	2,021(11)
N(1)–C(1)	1,525(17)	N(1)–C(6)	1,519(14)
N(1)–C(7)	1,491(13)	N(2)–C(2)	1,516(15)
N(2)–C(3)	1,482(13)	N(3)–C(4)	1,456(14)
N(3)–C(5)	1,521(13)	N(4)–C(11)	1,479(13)
N(4)–C(16)	1,514(17)	N(4)–C(8)	1,515(15)
N(5)–C(12)	1,504(13)	N(5)–C(13)	1,497(17)
N(6)–C(14)	1,493(15)	N(6)–C(15)	1,446(13)
C(1)–C(2)	1,523(15)	C(3)–C(4)	1,512(19)
C(5)–C(6)	1,530(14)	C(11)–C(12)	1,494(17)
C(13)–C(14)	1,571(17)	C(15)–C(16)	1,490(17)
C(7)–C(8)	1,533(15)		
N(1)–Fe(1)–N(2)	82,7(4)	N(1)–Fe(1)–N(3)	85,2(3)
N(2)–Fe(1)–N(3)	83,4(4)	N(1)–Fe(1)–N(4)	85,4(3)
N(2)–Fe(1)–N(4)	105,3(4)	N(3)–Fe(1)–N(4)	166,2(4)
N(1)–Fe(1)–N(5)	166,1(4)	N(2)–Fe(1)–N(5)	88,6(4)
N(3)–Fe(1)–N(5)	104,6(3)	N(4)–Fe(1)–N(5)	86,5(3)
N(1)–Fe(1)–N(6)	106,8(4)	N(2)–Fe(1)–N(6)	168,1(3)
N(3)–Fe(1)–N(6)	90,2(4)	N(4)–Fe(1)–N(6)	82,9(4)
N(5)–Fe(1)–N(6)	83,3(4)		

Es ist uns nun gelungen, von  $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten und die Struktur zu bestimmen, um obige Hypothese zu überprüfen. In Tab. I sind Details der Strukturbestimmung zusammengefaßt und die Gitterkonstanten angegeben; Tab. II gibt die Atomkoordinaten und in Tab. III sind wichtige Bindungslängen und -winkel angegeben [5]. Abb. 1 zeigt die



Struktur des komplexen Kations in Kristallen von  $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Das  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion ist in einer pseudo-trigonal-prismatischen Umgebung von sechs Aminstickstoffatomen. Die mittlere  $\text{Fe}^{\text{III}}$ –N-Bindungslänge von 2,004  $\text{\AA}$  ist recht lang und entspricht der in **1** gefundenen. Der Verdrehungswinkel  $\vartheta$  der beiden nahezu gleichseitigen Dreiecke, die aus den N-Atomen der beiden Triazacyclononaneinheiten des Liganden L gebildet werden, beträgt 18° (beide Dreiecke sind innerhalb der experimentellen Fehlergren-



zen coplanar). Für eine regulär oktaedrische Koordination würde  $\vartheta$  30° und für eine regulär trigonal-prismatische Koordination 0° betragen. Das  $\text{FeN}_6$ -Koordinationspolyeder in Kristallen von **3** liegt also zwischen diesen beiden Extremen. Die verbrückende Ethylengruppe erzwingt diese Geometrie.

Das Kation  $[\text{LFe}]^{3+}$  ist dissymmetrisch. In dem in Abb. 1 gezeigten Enantiomer besitzen die zweimal drei fünfgliedrigen Fe–N–C–C–N-Chelatringe, die

durch die beiden 1,4,7-Triazacyclononaneinheiten gebildet werden, ( $\lambda\lambda\lambda$ )( $\lambda\lambda\lambda$ )-Konformation; der Chelatfünfring, der durch die Ethylenbrücke gebildet wird, besitzt dagegen  $\delta$ -Konformation. In der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert das Racemat aus.

### Experimentelles

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete rote Einkristalle von  $[\text{LFe}]\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden aus 40 ml einer wäßrigen Lösung von 0,2 g  $[\text{Cl}_3\text{FeLFeCl}_3]$  [2c] und 0,1 g Natriumacetat nach Zugabe von 0,5 g NaBr

innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur erhalten.

Die Intensitäten wurden auf einem AED II (Siemens)-Diffraktometer gemessen und in der üblichen Weise korrigiert; eine empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans von 6 Reflexen  $5,7 < 2\theta < 36^\circ$ ) wurde ebenfalls durchgeführt. Die Struktur wurde mittels Patterson- und Differenz-Fouriersynthesen gelöst. Mit Ausnahme der H-Atome wurden alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Lagen der H-Atome der Methylengruppen wurden berechnet [5].

- 
- [1] G. A. Renovitch und W. A. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3585 (1968).
- [2] a) K. Wieghardt, W. Schmidt, W. Herrmann und H. J. Küppers, *Inorg. Chem.* **22**, 2953 (1983);  
b) J. C. A. Boeyens, A. Forbes, R. D. Hancock und K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **24**, 2926 (1985);  
c) K. Wieghardt, K. Pohl, W. Kaim und S. Steenken, *Inorg. Chem.* **27**, 440 (1988).
- [3] P. V. Bernhardt, T. Hambley und G. A. Lawrence, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 553.
- [4] K. Wieghardt, I. Tolksdorf und W. Herrmann, *Inorg. Chem.* **24**, 1230 (1985).
- [5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53942, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

