

## Synthese und Kristallstruktur von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]

Synthesis and Crystal Structure of  
[Na(12-Crown-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]

Andreas Ahle, Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

Cäcilia Maichle-Mössmer, Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der  
Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Z. Naturforsch. **49b**, 434–436 (1994);  
eingegangen am 30. September 1993

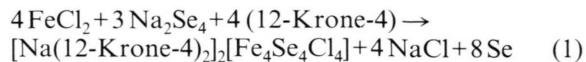
Tetranuclear Iron Selenium Cluster Dianion,  
Synthesis, Crystal Structure

[Na(12-crown-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] has been prepared by the reaction of FeCl<sub>2</sub> with Na<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> in dimethylformamide solution in the presence of 12-crown-4 as dark red crystals, which were characterized by a crystal structure determination. Space group P $\bar{1}$ , Z = 2, 6295 observed unique reflections, R = 0.085. Lattice dimensions at 20 °C: a = 1397.3(3), b = 1501.8(4), c = 1570.1(4) pm,  $\alpha$  = 85.86(2)°,  $\beta$  = 64.06(2)°,  $\gamma$  = 65.01(2)°. The structure consists of [Na(12-crown-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> cations and cuban-like anions [Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> with Fe···Fe contacts of 282.8(3) pm.

Anorganische Fe<sub>4</sub>X<sub>4</sub>-Cluster mit X = S, Se und Te finden seit Jahren wegen ihres möglichen Modellcharakters für die Wirkungsweise von Eisen-Schwefel-Proteinen lebhaftes Interesse [1–3]. Solche Cluster liegen vor in den synthetisch zugänglichen komplexen Ionen [Fe<sub>4</sub>X<sub>4</sub>(YR)<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> ( $n$  = 2, 3; R = Phenyl, Adamantyl; Y = S, Se, Te), von denen mehrere Vertreter kristallographisch, zumeist als Tetraalkylammoniumsalze, charakterisiert wurden [4–7]. An Heterocubankomplexen dieses Typs mit Chloroliganden wurde bisher nur die Struktur von (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] beschrieben [8]. Wir berichten hier über den entsprechenden selen-analogen Cubankomplex [Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

Wir erhielten diesen Komplex durch Reaktion von wasserfreiem Eisen(II)-chlorid mit Dinatrium-tetraselenid in Dimethylformamidlösung in Gegenwart von 12-Krone-4:

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen  
0932-0776/94/0300-0434/\$ 01.00/0



Nach Filtration von NaCl und Selen lässt sich die Verbindung durch Zusatz von Diethylether ausfällen und in 23% Ausbeute als dunkelrote, in der Aufsicht schwarze, würfelförmige Einkristalle isolieren.

[Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, in Tab. II sind die gemittelten Werte der Bindungslängen und -winkel des [Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ions denen des [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ions [8] gegenübergestellt, Tab. III enthält die Atomkoordinaten\*.

Die Struktur besteht aus zwei symmetrieunabhängigen Kationen [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen mit dem cubanartigen Grundgerüst [Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> der angenäherten Symmetrie D<sub>2d</sub> (Abb. 1). Die Gerüstatome der Kronenethermoleküle eines der beiden Kationen sind fehlgeordnet, was die Genauigkeit der Strukturermittlung vor allem im Kationenteilgitter beeinträchtigt. Das andere der beiden Kationen [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> lässt die auch bei anderen Verbindungen mit diesem Kation [9] typische antiprismatische Anordnung der acht O-Atome der beiden sandwichartig angeordneten Kronenethermoleküle erkennen.

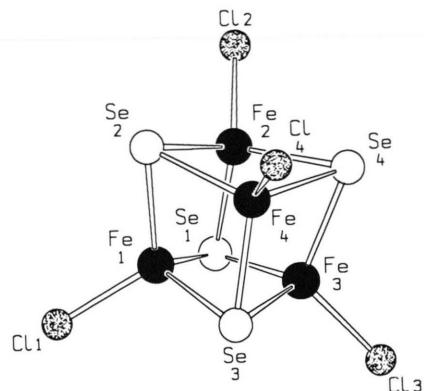


Abb. 1. Ansicht des [Fe<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Ions.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57745, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Gitterkonstanten	$a = 1397,3(3)$ ; $b = 1501,8(4)$ ; $c = 1570,1(4)$ pm $\alpha = 85,86(2)^\circ$ ; $\beta = 64,06(2)^\circ$ ; $\gamma = 65,01(2)^\circ$
Zellvolumen	$2660 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	1,82 g/cm <sup>3</sup>
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Meßgerät	Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	CuK $\alpha$ (Graphitmonochromator)
Meßtemperatur	20 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	2 $\theta = 5\text{--}69^\circ$ , $\omega$ -scan
Meßbereich, Abtastungsmodus	9952
Zahl der gemessenen Reflexe	6295 mit $I > 3\sigma(I)$
Zahl der unabhängigen Reflexe	LP-Korrektur; empirische Absorptionskorrektur, DIFABS [17], $\mu(\text{CuK}\alpha) = 145,1$ cm <sup>-1</sup>
Korrekturen	Direkte Methoden
Strukturaufklärung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate- summen; Differenz-Fouriersynthesen;
Verfeinerung	Fe, Se, Cl und Na: anisotrop
Verwendete Rechenprogramme	SHELX-86 [14]; SDP [15]; SCHAKAL [16]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen 1974
$R = \Sigma   F_o   -  F_c   / \Sigma  F_o $	0,085
$R_w$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$	0,090

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2[\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{Cl}_4]$ .

Tab. II. Vergleich mittlerer Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in den Anionen von  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]$  [8] und  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2[\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{Cl}_4]$ .

	$[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$	$[\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{Cl}_4]^{2-}$
Fe...Fe	275,5(2); 276,6(4)	282,8(3)
Fe-(S, Se)	226,0(4); 229,5(8)	241,1(3)
Fe-Cl	221,6(2)	221,1(5)
Cl-Fe-(S, Se)	114,9(1)	113,2(1)
Fe-(S, Se)-Fe	74,6(1)	71,8(1)
(S, Se)-Fe-(S, Se)	103,5(1)	105,5(1)
Fe-Fe-Fe	59,63(4), 60,19(8)	60,0(1)

Im  $[\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ -Ion sind zwei Eisenatome zweiwertig, die beiden anderen sind dreiwertig. Die Strukturparameter lassen jedoch wie in den bisher untersuchten Cubankomplexen dieses Typs [4–8] keine Lokalisation der beiden Oxidationszustände erkennen, so daß Elektronendelokalisation innerhalb des  $[\text{Fe}_4\text{Se}_4]^{2+}$ -Gerüsts anzunehmen ist. Hierzu passen auch die Fe...Fe-Abstände von im Mittel 282,8 pm, die im Bereich bindender Wechselwirkungen liegen. Sie sind als Folge der im Vergleich zu  $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$  größeren Selenatome etwas länger als in der Thioverbindung (276 pm [8]).

Die Selenatome befinden sich wie in der analogen Thioverbindung  $\mu_3$ -gebunden über den Fe<sub>4</sub>-Tetraederflächen mit nur wenig verschieden langen

Tab. III. Ausgewählte Ortsparameter und äquivalente Temperaturparameter  $B_{eq}$  der Atome von  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]_2[\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{Cl}_4]^*$   
 $B_{eq} = 4/3[a^2\beta_{11} + b^2\beta_{22} + c^2\beta_{33} + ac(\cos\beta)\beta_{13}] (10^4 \cdot \text{pm}^2)$ , Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$B_{eq}$
Se 1	0,1572(1)	0,8638(1)	0,7827(1)	3,53(3)
Se 2	0,2616(1)	0,9921(1)	0,9036(1)	3,57(3)
Se(3)	0,3982(1)	0,7108(1)	0,86473(9)	3,42(3)
Se(4)	0,4648(1)	0,8499(1)	0,6465(1)	3,83(4)
Fe(1)	0,2116(2)	0,8571(1)	0,9103(1)	3,05(5)
Fe 2	0,2631(2)	0,9624(1)	0,7533(1)	3,17(5)
Fe 3	0,3631(2)	0,7512(1)	0,7256(1)	3,16(5)
Fe 4	0,4415(2)	0,8484(1)	0,8093(1)	3,27(5)
Cl 1	0,0716(3)	0,8523(3)	1,0463(3)	4,68(9)
Cl 2	0,2012(3)	1,1006(3)	0,6918(3)	4,8(1)
Cl(3)	0,4156(3)	0,6139(3)	0,6383(3)	5,2(1)
Cl 4	0,5977(3)	0,8448(3)	0,8163(3)	5,7(1)
Na 1	0,0	0,5	0,0	3,7(2)
Na 2	0,3347(4)	0,8269(4)	0,2943(3)	3,8(1)
Na 3	0,0	0,5	0,5	4,7(2)

\* Die Parameter der Atome der Kronenether wurden den Hinterlegungsdaten beigefügt.

Fe–Se-Abständen, die in den Grenzen von 239,2(3) bis 243,2(3) pm variieren. Auch die vier Fe–Cl-Bindungen sind mit Werten von 219,9(4) bis 221,8 pm nahezu gleich lang und im Mittel innerhalb der Standardabweichung auch genauso lang wie im  $[Fe_4S_4Cl_4]^{2-}$ -Ion (Tab. II). Als Folge der größeren Kovalenzradien der Selenatome im Vergleich zu denen des Schwefels sind die Se–Fe–Se-Bindungswinkel etwas stumpfer, die Fe–Se–Fe-Bindungswinkel etwas spitzer als in der Thioverbindung (Tab. II).

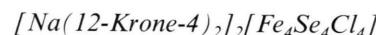
Im Einklang mit der hohen lokalen Symmetrie des  $[Fe_4Se_4Cl_4]^{2-}$ -Ions beobachten wir im FIR-Spektrum nur eine sehr intensive Fe–Cl-Valenzschwingungsbande bei  $346\text{ cm}^{-1}$ . Ihre Frequenzlage paßt auch gut zu der Auffassung eines Komplexes mit delokalisierten Elektronen, entsprechend eines valenzgemischten  $Fe^{II}/Fe^{III}$ -Gerüstes, da die  $F_2$ -Valenzschwingung des  $FeCl_4^{2-}$ -Ions bei  $378\text{ cm}^{-1}$ , die des  $FeCl_4^{2-}$ -Ions bei  $286\text{ cm}^{-1}$  liegt [10]. Die beiden übrigen Banden des FIR-Spektrums bei  $275$  und  $202\text{ cm}^{-1}$  entsprechen Fe–Se-Valenzschwingungen. Ähnliche Werte werden auch für das IR-Spektrum von  $[Fe_2Se_2Cl_4]^{2-}$  [11] und für andere Eisenkomplexe mit Selenobrücken angegeben [10].

## Experimenteller Teil

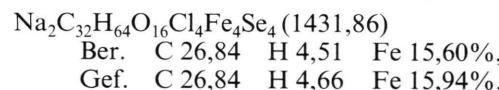
Die verwendeten Lösungsmittel DMF und Diethylether wurden durch Destillation gereinigt.

- [1] C. D. Stout, in T. G. Spiro (ed.): Iron-Sulfur Proteins, Vol. 4, Ch. 3, Wiley, New York (1982).
- [2] J. M. Berg, R. H. Holm, in T. G. Spiro (ed.), Iron-Sulfur Proteins, Vol. 4, Ch. 1, Wiley, New York (1982).
- [3] R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, in S. J. Lippard (ed.): Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 38, Ch. 1, Wiley, New York (1990).
- [4] M. A. Bobrik, E. J. Laskowski, R. W. Johnson, W. O. Gillum, J. M. Berg, K. O. Hodgson, R. H. Holm, Inorg. Chem. **17**, 1402 (1978).
- [5] G. Henkel, W. Simon, B. Krebs, Z. Kristallogr. **186**, 125 (1989).
- [6] B. Krebs, G. Henkel, Angew. Chem. **103**, 785 (1991); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **30**, 769 (1991).
- [7] H. Kambayashi, M. Nakamoto, S.-M. Peng, H. Nagao, K. Tanaka, Chem. Lett. **1992**, 919.
- [8] M. A. Bobrik, K. O. Hodgson, R. H. Holm, Inorg. Chem. **16**, 1851 (1977).
- [9] E. Mason, H. A. Eick, Acta Crystallogr. **B 38**, 1821 (1982).

12-Krone-4 war ein handelsübliches Präparat (Merck).  $Na_2Se_4$  erhielten wir in Anlehnung an [12] aus den Elementen in flüssigem Ammoniak, wasserfreies Eisen(II)chlorid nach [13] durch Reduktion von  $FeCl_3$  im Wasserstoffstrom. Das FIR-Spektrum wurde mit Hilfe des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert (Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen).



0,304 g  $FeCl_2$  (2,40 mmol) und 0,868 g  $Na_2Se_4$  (2,40 mmol) werden unter Rühren in 40 ml DMF weitgehend gelöst. Nach Zugabe von 0,76 ml 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4) (4,80 mmol) erhitzt man 4 h bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  am Rückfluß, läßt noch 12 h bei R.T. röhren und filtriert von ausgefallenem  $NaCl$  und Selen ab. Das Filtrat wird mit 10 ml Diethylether und nach 24 h noch einmal mit weiteren 20 ml Diethylether überstrichen. Nach einer Woche werden wenige schwarze, quader- bis würzelförmige Kristalle erhalten, die abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,2 g (23%, bezogen auf  $FeCl_2$ ).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

- [10] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen II, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1986).
- [11] P. Bearwood, J. F. Gibson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 1507.
- [12] F. W. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc. **48**, 146 (1926).
- [13] G. Bauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 2, S. 1300, F. Enke-Verlag, Stuttgart (1962).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELLXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [15] B. A. Frenz, SDP Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft (1983).
- [16] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [17] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. **A 39**, 158 (1983).