

Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, CI*.

Synthese und Struktur von $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2] \cdot 1,33\text{N}_2\text{H}_4$

Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, CI*.

Synthesis and Structure of $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2] \cdot 1,33\text{N}_2\text{H}_4$

Dieter Sellmann⁺, Helge Friedrich, Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Preetz zum 60. Geburtstag gewidmet

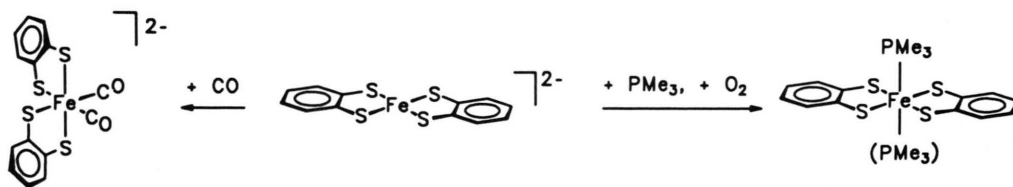
Z. Naturforsch. **49b**, 660–664 (1994); eingegangen am 22. Dezember 1993

Iron Sulfur Hydrazine Complexes, Synthesis, X-Ray

Attempts to coordinate N_2H_4 to $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ fragments lead to $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, which crystallizes from $\text{MeOH}/\text{N}_2\text{H}_4$ solutions as the solvate $[(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2] \cdot 1,33\text{N}_2\text{H}_4]$, **1**, and has been characterized by X-ray structure analysis. **1** contains three discrete N_2H_5^+ cations, four N_2H_4 solvate molecules and three independent $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ anions which are connected *via* an extended network of $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ and $\text{N}-\text{H} \cdots \text{S}$ bridges. $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ and **1** contain high-spin Fe(III) centers and labile N_2H_4 ligands.

1. Einleitung

Hydrazin in der Koordinationssphäre von Eisen-Schwefel-Einheiten ist eine potentielle Zwischenstufe bei der enzymatischen N_2 -Fixierung durch Nitrogenasen. Auf der Suche nach strukturellen und funktionellen Modellen für Nitrogenasen haben wir daher auch die Koordination von Hydrazin an $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ -Komplexen untersucht. Die Stammverbindung dieser Komplexe, das $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ -Anion, reagiert bereitwillig mit σ - π -Liganden wie CO zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ [2] und in Gegenwart von O_2 mit PMe_3 zu den Fe(IV)-Komplexen $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_n(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$, $n = 1, 2$ [3].



Aus den Fe–S-Abständen der Komplexe läßt sich folgern, daß bei diesen Reaktionen ($\text{S} \rightarrow \text{Fe}$)-

π -Donorbindungen und $\text{Fe} \rightarrow \text{Kolligand-}\pi$ -Rückbindungen eine wichtige Rolle spielen. Bei früheren Versuchen, σ -Liganden wie N_2H_4 zu koordinieren, wurden die Fe(III)-Komplexe $(\text{NBu}_4)[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ und $(\text{NBu}_4)_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]$ erhalten [4], von denen sich jedoch nur der zweikernige Komplex röntgenstrukturanalytisch charakterisieren ließ. Neuerliche Versuche, auch den einkernigen Komplex in einkristalliner Form zu erhalten, ergaben jetzt $[(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2] \cdot 1,33\text{N}_2\text{H}_4]$, **1**, in dem die Kationen, Anionen und Solvat- N_2H_4 -Moleküle über ein ausgedehntes Netz von Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind.

2. Experimenteller Teil

Allgemeines

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Reaktionen unter N_2 in absoluten stickstoffgesättigten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur durchgeführt. Physikalische Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt: Perkin-Elmer-983-IR-Spektrometer (KBr-Preßlinge), Varian-MAT-

* C. Mitteilung s. Ref. [1].

⁺ Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Sellmann.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von $[(\text{N}_2\text{H}_5)\{\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\} \cdot 1,33 \text{ N}_2\text{H}_4]$, **1**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	1173(1)	7953(1)	4457(1)	29(1)
S(1)	853(1)	6925(1)	2962(1)	35(1)
S(2)	1291(1)	9315(1)	4176(1)	37(1)
S(3)	852(1)	8941(1)	5716(1)	39(1)
S(4)	603(1)	6557(1)	4618(1)	36(1)
C(15)	1272(3)	8839(3)	3034(3)	34(2)
C(14)	1441(3)	9513(3)	2657(3)	41(2)
C(13)	1410(3)	9133(4)	1759(3)	46(2)
C(12)	1176(3)	8073(4)	1212(3)	45(2)
C(11)	1006(3)	7392(3)	1571(3)	38(2)
C(10)	1050(3)	7769(3)	2486(3)	31(2)
C(25)	528(3)	8118(3)	6184(3)	31(2)
C(24)	366(3)	8507(3)	7025(3)	43(2)
C(23)	78(3)	7849(4)	7366(3)	50(2)
C(22)	-72(4)	6792(4)	6874(3)	48(2)
C(21)	86(3)	6398(3)	6040(3)	40(2)
C(20)	397(3)	7048(3)	5687(3)	33(2)
N(1)	2874(2)	8168(2)	5004(2)	29(1)
N(2)	3483(3)	9236(3)	5585(2)	36(2)
Fe(2)	3478(1)	2888(1)	4647(1)	28(1)
S(5)	4571(1)	3881(1)	6093(1)	39(1)
S(6)	4103(1)	1536(1)	4700(1)	30(1)
S(7)	2839(1)	2063(1)	3103(1)	31(1)
S(8)	3347(1)	4354(1)	4576(1)	40(1)
C(35)	5008(3)	2027(3)	5844(2)	27(2)
C(34)	5550(3)	1403(3)	6146(3)	27(2)
C(33)	6280(3)	1810(3)	7031(3)	32(2)
C(32)	6471(3)	2851(3)	7647(3)	35(2)
C(31)	5943(3)	3470(3)	7366(3)	37(2)
C(30)	5213(3)	3073(3)	6465(3)	29(2)
C(45)	2449(3)	2983(3)	2747(3)	28(2)
C(44)	1922(3)	2694(3)	1816(3)	34(2)
C(43)	1638(3)	3436(3)	1551(3)	41(2)
C(42)	1878(4)	4457(3)	2199(3)	45(2)
C(41)	2397(3)	4749(3)	3123(3)	40(2)
C(40)	2680(3)	4009(3)	3404(3)	31(2)
N(3)	2013(3)	2515(3)	4863(2)	43(2)
N(4)	2007(3)	1987(3)	5423(2)	43(2)
Fe(3)	4924(1)	7265(1)	9480(1)	29(1)
S(9)	5417(1)	8740(1)	9415(1)	35(1)
S(10)	6632(1)	7375(1)	10139(1)	35(1)
S(11)	4570(1)	6252(1)	10113(1)	37(1)
S(12)	3260(1)	7419(1)	9215(1)	37(1)
C(55)	7355(3)	8472(3)	10166(2)	31(2)
C(54)	8454(3)	8762(3)	10534(3)	35(2)
C(53)	9011(3)	9623(3)	10547(3)	39(2)
C(52)	8479(4)	10214(3)	10202(3)	40(2)
C(51)	7381(3)	9935(3)	9842(3)	36(2)
C(50)	6809(3)	9069(3)	9820(2)	30(2)
C(65)	3189(3)	5930(3)	9800(3)	36(2)
C(64)	2671(4)	5165(3)	9955(3)	45(2)
C(63)	1586(4)	4911(4)	9689(3)	54(3)
C(62)	994(4)	5420(4)	9268(3)	60(3)
C(61)	1489(4)	6174(4)	9114(3)	46(2)
C(60)	2595(4)	6447(3)	9385(3)	37(2)
N(5)	4704(2)	6146(2)	8086(2)	27(1)
N(6)	5490(3)	6391(2)	7722(2)	30(1)
N(7)	3127(3)	10648(3)	7291(2)	37(2)
N(8)	3900(3)	11618(3)	7681(2)	43(2)

Tab. II. (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(9)	2865(3)	3597(3)	7336(2)	59(2)
N(10)	3910(3)	4046(3)	8020(2)	45(2)
N(11)	4611(3)	7683(2)	7032(2)	33(2)
N(12)	4140(3)	7105(3)	6033(2)	43(2)
N(13)	3102(3)	9302(3)	8183(2)	41(2)
N(14)	2872(3)	8228(3)	7528(2)	37(2)
N(15)	5600(3)	10623(3)	8276(2)	48(2)
N(16)	5836(3)	9746(3)	7656(2)	41(2)
N(17)	1331(3)	11511(3)	7315(3)	54(2)
N(18)	1596(3)	12595(3)	7919(3)	46(2)
N(19)	2005(3)	5140(3)	6927(3)	52(2)
N(20)	2472(3)	5603(3)	6467(2)	45(2)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

röntgenstrukturanalytisch als das Solvat $[(\text{N}_2\text{H}_5)\{\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\} \cdot 1,33 \text{ N}_2\text{H}_4] = \mathbf{1}$ charakterisiert wurden. **1** enthält drei $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$ -Kationen, drei kristallographisch unabhängige $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Anionen und vier Moleküle Kristall-Hydrazin. Die N_2H_4 -Liganden sind jeweils η^1 -gebunden, und die Anionen unterscheiden sich voneinander nur durch die Stellung der N_2H_4 -Liganden relativ zu den $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ -Fragmenten. Abb. 1a zeigt die Molekülstruktur eines der drei Anionen in der Seitenansicht, die Projektionen entlang der FeN-Bindungen (Abb. 1b–d) verdeutlichen die unterschiedliche Stellung der N_2H_4 -Liganden in den Anionen.

Die Fe-Zentren sind jeweils quadratisch-pyramidal von vier S-Donoren und einem N-Atom umgeben, wobei sich die Fe-Atome im Mittel 36 pm oberhalb der Basisfläche befinden, die durch die vier S-Atome definiert ist. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. III aufgeführt.

Die mittleren FeS-Abstände in **1** (224 pm) sind etwa gleich groß wie in dem zweikernigen Hydrazin-Komplex $(\text{NBu}_4)_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]$ [4] und dem ebenfalls zweikernigen $(\text{AsPh}_4)_2[\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]$ (222,9 pm) [7], das zwei thiolatverbrückte $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ -Einheiten enthält. Alle drei Komplexe enthalten fünffach koordinierte Fe(III)-Zentren mit formal 15 Valenzelektronen. Wie wir kürzlich berichtet haben, besteht zwischen den FeS-Bindungslängen und der formalen Valenzelektronenzahl in $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ - und verwandten Komplexen eine Korrelation [3]. Aus dieser Korrelation ergibt sich für alle drei hier erwähnten Komplexe eine FeS-Bindungsordnung

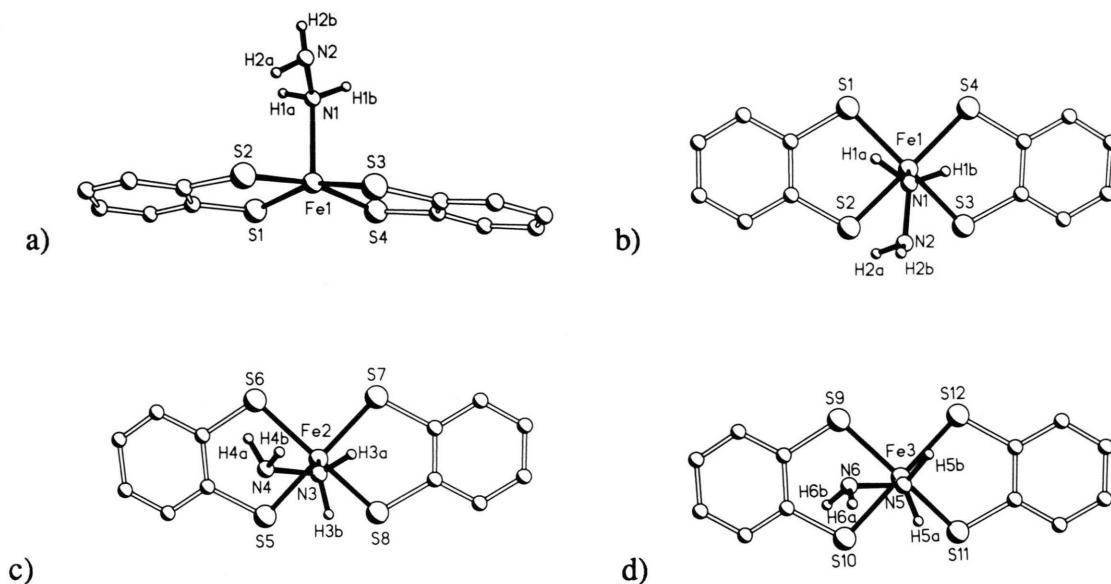


Abb. 1. Molekülstrukturen der $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Anionen von **1**. a) Seitenansicht eines Anions; b–d) Aufsicht entlang der FeN-Bindungen auf die drei unabhängigen Anionen (ohne C-gebundene H-Atome).

von 1,375, also partieller FeS-Doppelbindungscharakter. Die mittleren Fe–N-Abstände in **1** (217 pm) sind zwar etwas kürzer als im $(\text{NBu}_4)_2[\mu\text{-N}_2\text{H}_4\{\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\}_2]$ (224 pm), liegen aber in dem für high-spin-Fe(II)- oder Fe(III)-Komplexe zu erwartenden Bereich [3]. Die mittleren N–N-Abstände in den N_2H_4 -Liganden (144 pm) sind gleich groß wie in den N_2H_5 -Kationen, den N_2H_4 -Solvatmolekülen und im freien Hydrazin (144,9(4) pm) [8]. Diese Befunde stim-

men mit der Beobachtung überein, daß die N_2H_4 -Liganden labil gebunden sind.

Die unterschiedlichen Anordnungen der N_2H_4 -Liganden in den drei unabhängigen $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Anionen dürften nicht auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse der N_2H_4 -Liganden zurückzuführen sein, sondern vielmehr auf die Packung der Ionen und Solvatmoleküle im Kristallgitter. Wie ein Ausschnitt der Elementarzelle zeigt (Abb. 2) sind sie über ein kompliziertes

Tab. III. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von $[(\text{N}_2\text{H}_5)\{\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\} \cdot 1,33 \text{ N}_2\text{H}_4]$, **1**.

Abstände [pm]			
Fe(1)–S(1)	223,5(1)	Fe(1)–S(2)	222,8(2)
Fe(1)–S(3)	223,1(1)	Fe(1)–S(4)	224,6(1)
Fe(1)–N(1)	217,8(3)	N(1)–N(2)	145,0(4)
Fe(2)–S(5)	221,6(1)	Fe(2)–S(6)	226,6(1)
Fe(2)–S(7)	223,0(1)	Fe(2)–S(8)	222,2(1)
Fe(2)–N(3)	217,7(4)	N(3)–N(4)	144,5(7)
Fe(3)–S(9)	224,1(1)	Fe(3)–S(10)	224,3(1)
Fe(3)–S(11)	223,1(2)	Fe(3)–S(12)	224,6(1)
Fe(3)–N(5)	216,6(3)	N(5)–N(6)	145,2(5)
Winkel [$^\circ$]			
S(1)–Fe(1)–S(2)	89,2(1)	S(1)–Fe(1)–S(3)	158,3(1)
S(1)–Fe(1)–N(1)	99,3(1)	Fe(1)–N(1)–N(2)	114,8(2)
S(5)–Fe(2)–S(6)	88,8(1)	S(5)–Fe(2)–S(7)	161,3(1)
S(5)–Fe(2)–N(3)	101,0(1)	Fe(2)–N(3)–N(4)	117,4(3)
S(9)–Fe(3)–S(10)	89,0(1)	S(9)–Fe(3)–S(11)	157,6(1)
S(9)–Fe(3)–N(5)	100,1(1)	Fe(3)–N(5)–N(6)	115,2(2)

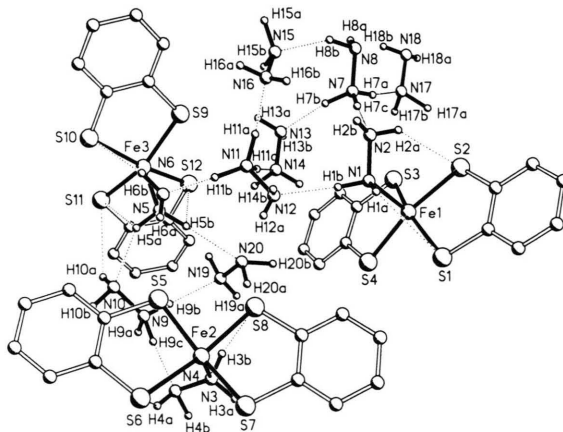


Abb. 2. Ausschnitt aus der Elementarzelle von **1** mit Wasserstoffbrücken (ohne C-gebundene H-Atome).

Netz von Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft.

N–H...N-Brücken existieren zwischen N_2H_5^+ -Kationen und N_2H_4 -Liganden verschiedener Anionen (z. B. $\text{N}9\text{--H}9\text{c}\cdots\text{N}4$ und $\text{N}10\cdots\text{H}5\text{a--N}5$), N_2H_4 -Liganden und N_2H_4 -Solvatmolekülen (z. B. $\text{N}5\text{--H}5\text{b}\cdots\text{N}20$), N_2H_5^+ -Kationen und N_2H_4 -Solvatmolekülen sowie zwischen den N_2H_4 -Solvatmolekülen selbst. Im Mittel betragen diese intermolekularen N–H...N-Brücken 200 pm. Darüber hinaus läßt sich aus den Abständen zwischen NH-Atomen der N_2H_4 -Liganden und Thiolat-Donoren auch noch auf das Vorliegen intramolekularer N–H...S-Brücken schließen. Zum Beispiel sind die $\text{H}2\text{a}\cdots\text{S}2$ - und $\text{H}4\text{a}\cdots\text{S}6$ -Abstände mit 259,6 pm sowie 277,3 pm kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Wasserstoff und Schwefel (280–305 pm) [9].

Zusammenfassung

Die Koordination von N_2H_4 an $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Gerüste ließ sich nur mit Fe(III)-Komplexen erzielen. In Gegenwart eines N_2H_4 -Überschusses wurde dabei $[(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2] \cdot 1,33 \text{ N}_2\text{H}_4$, **1**, in einkristalliner Form erhalten. **1** enthält drei un-

abhängige $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Anionen, die mit N_2H_5^+ -Kationen und N_2H_4 -Solvatmolekülen über ein kompliziertes Netz von N–H...N-Brücken verknüpft sind. Diese N–H...N-Brücken und zusätzliche intramolekulare N–H...S-Brücken in den Anionen dürften für die unterschiedlichen Anordnungen der „end-on“ koordinierten N_2H_4 -Liganden relativ zu den $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Gerüsten verantwortlich sein. Der N_2H_4 -Ligand ist nur labil an die $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$ -Gerüste gebunden, ferner weist der Paramagnetismus von $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ auf eine high-spin-Konfiguration des Fe(III)-Zentrums hin. Diese Befunde decken sich mit früheren Ergebnissen an verwandten Komplexen mit $[\text{FeS}_4]$ -Gerüsten. Sie wiesen stets high-spin-konfigurierte Fe-Zentren auf, wenn σ -Donoren als Koliganden fungierten, unabhängig davon, ob die Fe(II)- oder Fe(III)-Zentren quadratisch-pyramidal oder oktaedrisch koordiniert waren. Außerdem waren die σ -Liganden nur labil gebunden [10].

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

- [1] C. Mitteilung: D. Sellmann, H. Friedrich, F. Knoch, M. Moll, Z. Naturforsch. **49b**, 76 (1994).
- [2] D. Sellmann, P. Kreutzer, E. Unger, Z. Naturforsch. **33b**, 190 (1978).
- [3] D. Sellmann, M. Geck, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, J. Am. Chem. Soc. **113**, 3819 (1991).
- [4] D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner, A. Frank, Z. Naturforsch. **33b**, 1341 (1978).
- [5] J. Degani, R. Fochi, Synthesis **7**, 471 (1976).
- [6] Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400525, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [7] D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. **263**, 321 (1984).
- [8] Y. Morino, T. Iiyama, Y. Murata, Bull. Chem. Soc. Jpn. **33**, 46 (1960).
- [9] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [10] D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, G. Ritter, J. Dengler, Inorg. Chem. **31**, 3711 (1992).