

ordinierten Te-Atomen sind länger (292.5–298.3 pm, Durchschnitt: 295.4 pm). Zum Vergleich betragen die HgTe-Abstände in $[\text{crypt}\cdot\text{K}]_2[\text{HgTe}_2]$ 258.9 pm^[2] und in HgTe 279 pm^[5].

Die Verfeinerung der Röntgendiffraktionsdaten ergab, daß beim Te_5^{2-} -Ligand eine Fehlordnung vorliegt; das mittlere Te-Atom (Te5) ließ sich bis zu einem Besetzungsgrad von ca. 75% verfeinern, die Restelektronendichte (ca. 25% der für Te erwarteten) wurde auf der Verbindungsleitung Te4–Te6 lokalisiert. Möglicherweise befindet sich in einem Viertel der Fälle ein Te_2^{2-} -Ligand in der Position der Te_5^{2-} -Gruppen.

Mit Ph_4P^+ statt $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ konnten wir $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$, ein eindimensionales anorganisches Polymer, isolieren. Kürzlich wurde eine Reihe anderer Te-enthaltender eindimensionaler Polyanionen strukturell charakterisiert, darunter ternäre Systeme wie K_2SnTe_5 ^[6], LiGeTe_2 ^[7] und K_2GeTe_4 ^[8] sowie binäre Systeme wie Rb_2Te_5 ^[9] und Cs_2Te_5 ^[10]. Die ternären Verbindungen enthalten tetraedrisch koordinierte Atome und verbrückende Te-Atome^[6–8], während die binären Verbindungen aus zwei Varianten der $[(\text{Te}_4\text{Te}_{2/2})]^{2-}$ -Kette bestehen^[9, 10].

2 wurde aus dem gleichen Ethyldiamin-Extrakt von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ hergestellt wie 1. Die Verbindung 2 bildet sich in Form schwarzer speerförmiger Nadeln mit gebogenen Kristallflächen, wenn man die $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ -Lösung und eine Ethyldiaminlösung von Ph_4PBr langsam (3 Wochen) in einem H-Rohr gegeneinander diffundieren läßt.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von 2^[4] ist das polymere Anion $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$ in Ketten parallel der kristallographischen a -Achse angeordnet (Abb. 2, oben). Die Anionenkette ist nahezu eben (Abb. 2, unten). Die beiden kristallographisch unabhängigen Hg-Atome in 2 sind nahezu trigonal-planar koordiniert, wobei $\text{Hg}1$ 10 pm und $\text{Hg}2$ 50 pm von der Ebene der jeweiligen drei Te-Nachbarn abweicht. Trigonal planar koordinierte Hg-Atome sind selten; sie kommen in $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ ^[11] und $[\text{Me}_3\text{S}][\text{HgI}_3]$ ^[12] vor. Der Mittelwert der sechs HgTe-Abstände in 2 beträgt 271 pm; in $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ ist der Abstand zwischen Hg und den zweifach koordinierten Te-Atomen im Durchschnitt 274 pm und in $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ findet sich ein Wert von nur 259 pm^[2]. Die TeTe-Kontakte ähneln denen in vielen anderen Polytelluriden. Die $[\text{HgTe}_5]^{2-}$ -Ketten sind durch Ph_4P^+ -Ionen separiert, und zwischen ihnen bestehen keine Kontakte.

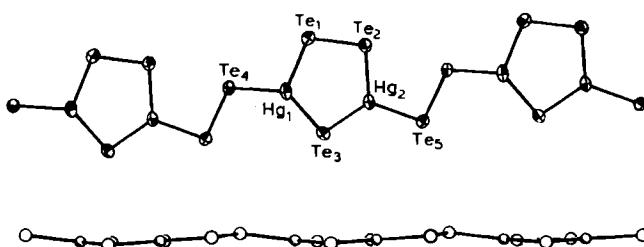


Abb. 2. Oben: Struktur von drei Repetiereinheiten des polymeren Anions $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$ von 2 im Kristall [4]. Unten: Seitenansicht der gleichen Struktureinheit.

Die Strukturen der Polyanionen $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$ und $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$, die aus der gleichen Legierung extrahiert wurden, sind verwandt. Der fünfgliedrige Hg_2Te_3 -Ring mit zwei exocyclisch an Hg gebundenen Te-Atomen ist in beiden Anionen enthalten. $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ ist formal ein Dimer der Repetiereinheit von $[\text{Hg}_2\text{Te}_5]^{2-}$ mit zwei zusätzlichen Te-Atomen pro Dimer.

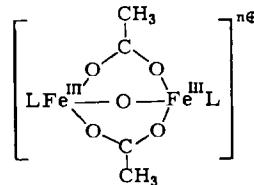
Eingegangen am 6. Februar,
in veränderter Fassung am 14. März 1985 [Z 1160/1162]

- [1] R. Cooney, J. Hall, *Aust. J. Chem.* 19 (1966) 2179, zit. Lit.
- [2] R. Burns, J. Corbett, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4433; crypt=4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [3] Berechnet für $\text{C}_{64}\text{H}_{144}\text{N}_4\text{Hg}_4\text{Te}_{12}$: C 23.26, H 4.36, N 1.70, Hg 24.29, Te 46.38%; gefunden: C 23.75, H 4.78, N 1.89, Hg 24.12, Te 45.83%.
- [4] Kristallstrukturdaten: 1: Monoklin P_2/n , $a = 1665.3(6)$, $b = 2688.8(6)$, $c = 2706.8(6)$ pm, $\beta = 90.72(3)$ °, 20°C, $Z = 2$; $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.057$, 2207 Reflexe; Strukturlösung mit direkten Methoden: – 2: Monoklin, P_2_1 , $a = 1040.0(2)$, $b = 1732.4(4)$, $c = 1374.2(3)$ pm, $\beta = 94.02$ °, 20°C, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.07$ pm), $R = 0.057$, 3939 Reflexe. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51287, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] J. Waser, L. Pauling, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 747.
- [6] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 293.
- [7] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1189.
- [8] B. Eisemann, H. Scrod, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 293.
- [9] P. Böttcher, U. Krestchmann, *J. Less-Common Met.* 95 (1983) 81.
- [10] P. Böttcher, U. Krestchmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982) 39.
- [11] R. Fenn, J. Oldham, D. Phillips, *Nature (London)* 198 (1963) 381.
- [12] K. Aurivillius, C. Stalhandske, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 1907.

Die Reaktivität des $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})(\mu\text{-acetato})_2]$ -Strukturelements in Methämerythrin-Modellverbindungen gegenüber N_3^- und NCS^{*-}

Von Karl Wieghardt*, Klaus Pohl und D. Ventur

Kürzlich ist über Synthese und Struktur der niedermolekularen Fe^{III} -Komplexe 1 und 2, die das Strukturelement $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})(\mu\text{-acetato})_2]$ enthalten, berichtet worden^[1].

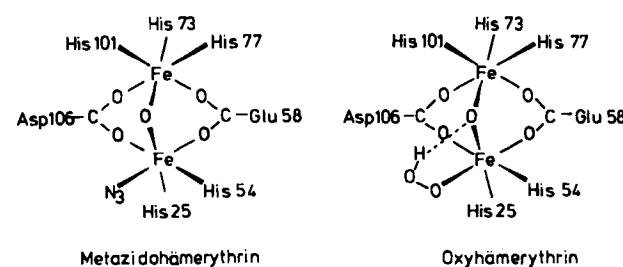


1, L = Tri-1-pyrazolylborat(1-) ($n = 0$)^[1a]

2, L = 1, 4, 7-Triazacyclonanon (n = 2)^[1b]

3, L = N, N', N'' -Trimethyl-1, 4, 7-triazacyclonanon (n = 2)

Diese Komplexe, zu denen auch das hier vorgestellte 3 gehört, haben sich bezüglich der Bindungsverhältnisse als genaue Modellverbindungen der Fe^{III} -Zentren in Metazidohämerythrin^[2] und Oxyhämerythrin^[3] erwiesen. Insbesondere die Ähnlichkeit der Elektronenspektren im sichtbaren Bereich sowie die der magnetischen Eigenschaften (Antiferromagnetismus) von 1–3 mit denen der Methämerythrine^[4] ist bemerkenswert.



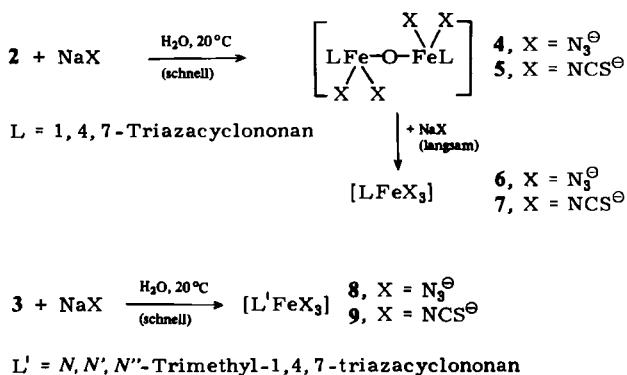
[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. K. Pohl, Dipl.-Chem. D. Ventur
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Reaktivität der zweikernigen Struktureinheit in **1**–**3** wird gegenwärtig intensiv untersucht. Die μ -Oxobrücke in **1** kann reversibel zur μ -Hydroxobrücke protoniert werden^[5], und die μ -Carboxylatobücken in **1** und **2** sind relativ labil^[6]; sie können in **1** gegen Phosphatdiester ausgetauscht werden^[6b]. Wäßrige Lösungen von **2** und **3** sind bei 20°C nur etwa 2 h stabil, bevor sich langsam ein unlöslicher Niederschlag bildet^[6a]. In Gegenwart von Acetat-Ionen im Überschuss sind wäßrige Lösungen von **2** und **3** jedoch mehrere Stunden stabil.

Wir haben die Reaktivität von **2** und **3** gegenüber N_3^\ominus und NCS^\ominus in wäßriger Lösung bei 20°C untersucht. Unter diesen Bedingungen reagiert das Enzym Desoxyhämerythrin in Gegenwart von NCS^\ominus , N_3^\ominus , CN^\ominus oder OH^\ominus und Sauerstoff zu Methämerythrin mit der intakten $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})(\mu\text{-carboxylato})_2]$ -Struktureinheit unter Bindung nur eines dieser Liganden an ein Fe^{III} -Zentrum^[4].

Aus frischen wäßrigen Lösungen von **2** fallen sofort nach Zugabe von NaN_3 oder NaSCN mikrokristalline, okkergelbe Niederschläge von **4** bzw. **5** aus. **4** und **5** reagieren mit überschüssigem N_3^\ominus bzw. NCS^\ominus sehr langsam zu rotem **6** bzw. **7**. Unter den gleichen Bedingungen ergibt **3** sofort rotes **8** bzw. **9**. Die Bildung von **4** und **5** verläuft in Gegenwart von Natriumacetat wesentlich langsamer. Bei sehr großen Acetatkonzentrationen kristallisiert $[\text{3} \cdot (\text{SCN})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ aus, und es findet keine Substitutionsreaktion am Fe^{III} -Zentrum statt.



4 und **5** sind zweikernige, oxoverbrückte Komplexe mit starker antiferromagnetischer Kopplung der beiden high-spin Fe^{III} -Zentren (Tabelle 1). Der Ausdruck für die temperaturabhängigen Suszeptibilitäten (98–293 K) von **2**–**5** wurde vom allgemeinen, isotropen Spin-Hamilton-Operator $H' = -2JS_1 \cdot S_2$ für $S_1 = S_2 = 5/2$ ($g = 2.0$, temperaturunabhängiger Paramagnetismus nicht vorhanden) abgeleitet. Die Werte für J zwischen -76 und -95 cm^{-1} sind typisch für oxoverbrückte Fe^{III} -Komplexe. In den IR-Spektren wird jeweils eine Bande der $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})$ -Valenzschwingung bei 800 bzw. 810 cm^{-1} für **4** und **5** beobachtet; sie ist gegenüber den entsprechenden Banden von **2** und **3** (und **1**^[1a]) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies deutet auf eine stärkere $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ -Bindung und eine nahezu lineare $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ -Einheit hin.

6–**9** sind monomere, oktaedrische Fe^{III} -Komplexe. Das temperaturunabhängige, effektive magnetische Moment von ca. $5.8 \mu_B$ (98–293 K) beweist high-spin-d⁵-Elektronenkonfiguration der Fe^{III} -Zentren.

Die Reaktionen von **2** und **3** mit N_3^\ominus und NCS^\ominus sind von denen der Methämerythrine verschieden – trotz der sehr ähnlichen Koordination und Elektronenstruktur der

Fe^{III} -Zentren. Die kinetische Labilität der μ -Acetatobrücke^[6] und schließlich auch die der Oxobrücke in **2** und **3** wird unter gleichen Bedingungen im Methämerythrin nicht beobachtet.

Tabelle 1. Elektronenabsorptions-, IR- und magnetische Daten der Komplexe **1**–**9**.

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{FeOFe})$ [cm ⁻¹]	J [cm ⁻¹]	μ_{eff} (293 K) [μ_B]	λ [nm] (ϵ [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]) [a]
1 [1a]	751	– 121		262 (6750), 339 (9270), 258 (sh), 457 (110), 492 (920), 528 (sh), 695 (140), 995 (7)
2 · I_2 · 0.5 $\text{NaI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6a]	730	– 84(1)		335 (3679), 373 (sh), 420 (sh), 464 (537), 489 (sh), 506 (398), 543 (sh), 743 (66), 1020 (3.2)
3 (PF_6) ₂	710	– 95(2)		345 (10500), 428 (1000), 475 (1560), 519 (1200), 550 (sh), 734 (120)
4 · H_2O	800	– 76(3)		398 (3800)
5	810	– 75(2)		398 (18000), 499 (1000, sh)
6			5.77	479 (5800)
7			5.87	425 (11500 (sh)), 490 (19000)
8			5.79	500 (4000)
9			5.80	520 (7000)

[a] Molarer Absorptionskoeffizient; Lösungsmittel für **3** Wasser und für **4**–**9** Aceton.

Arbeitsvorschrift

3 (PF_6)₂: 12 mL einer ethanolischen 1 M Lösung von *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan (L') wurden zu einer Lösung von 3.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL Ethanol gegeben. Der gelbe Niederschlag von $[\text{L}'\text{FeCl}_3]$ wurde abfiltriert. 0.2 g dieses Neutralkomplexes wurden in 10 mL einer gesättigten, wäßrigen NH_4OAc -Lösung gelöst. Zu der klaren, braunen Lösung wurden 0.25 g KPF_6 gegeben, woraufhin ein brauner Niederschlag von **3** (PF_6)₂ ausfiel. Ausbeute: 0.2 g (75%).

4–**7**: Zu einer Lösung von 0.10 g **2** · I_2 · 0.5 $\text{NaI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1b] in 20 mL H_2O wurden 5 mL einer Lösung von NaN_3 (1 g) bzw. NaSCN (0.2 g) bei 20°C unter Röhren gegeben. Es fielen sofort ockergelbe Niederschläge von **4** · H_2O (0.07 g, 92%) bzw. **5** (0.10 g, 95%) aus. Wurde die Suspension weitere 6 h bei 20°C gerührt, so entstanden rote Niederschläge von **6** (0.07 g) bzw. **7** (0.08 g, 98%). – Alle Komplexe sind in H_2O schwer, in Aceton oder Acetonitril aber mäßig löslich. Für **5** wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt (620 ± 30).

8 und **9**: Zu 40 mL einer wäßrigen Lösung von 0.2 g **3** (PF_6)₂ wurde NaN_3 (1 g) oder NaSCN (1 g) gegeben. Es fielen sofort – quantitativ – rote Niederschläge von **8** bzw. **9** aus. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (Fe, C, H, N, S).

Eingegangen am 23. November 1984,
in veränderter Fassung am 6. Februar 1985 [Z 1083]

[1] a) W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4837; b) K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* **95** (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 727; c) W. H. Armstrong, A. Spool, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3653.

[2] R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. M. Jensen, *Nature* **291** (1981) 263; *Acta Crystallogr. B* **39** (1983) 697; *J. Inorg. Biochem.* **19** (1983) 247; *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 618.

[3] A. K. Shiemke, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4951.

[4] a) I. M. Klotz, G. L. Klippenstein, W. A. Hendrickson, *Science* **192** (1976) 335; b) D. M. Kurtz, D. Shriver, I. M. Klotz, *Coord. Chem. Rev.* **24** (1977) 145; c) R. E. Stenkamp, L. H. Jensen, *Adv. Inorg. Biochem.* **1** (1979) 219; d) J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, *ibid.* **5** (1983) 51; e) R. G. Wilkins, P. C. Harrington, *ibid.* **5** (1983) 51; f) I. M. Klotz, D. M. Kurtz, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 16.

[5] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4632.

[6] a) A. Spool, I. D. Williams, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, im Druck; b) W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.