

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<sup>[2]</sup> und in  $\text{HgTe}$  279 pm<sup>[5]</sup>.

Die Verfeinerung der Röntgendaten ergab, daß beim  $\text{Te}_3^{2-}$ -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 Verbindungslinie Te4-Te6 lokalisiert. Möglicherweise befindet sich in einem Viertel der Fälle ein  $\text{Te}_3^{2-}$ -Ligand in der Position der  $\text{Te}_3^{2-}$ -Gruppen.

Mit  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  statt  $n\text{Bu}_4\text{N}^+$  konnten wir  $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$ , ein eindimensionales anorganisches Polymer, isolieren. Kürzlich wurde eine Reihe anderer Te-enthaltender eindimensionaler Polyanionen strukturell charakterisiert, darunter ternäre Systeme wie  $\text{K}_2\text{SnTe}_5$ <sup>[6]</sup>,  $\text{LiGeTe}_2$ <sup>[7]</sup> und  $\text{K}_2\text{GeTe}_4$ <sup>[8]</sup> sowie binäre Systeme wie  $\text{Rb}_2\text{Te}_3$ <sup>[9]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{Te}_3$ <sup>[10]</sup>. Die ternären Verbindungen enthalten tetraedrisch koordinierte Atome und verbrückende Te-Atome<sup>[6–8]</sup>, während die binären Verbindungen aus zwei Varianten der  $[(\text{Te}_4\text{Te}_{2/2})]^{2-}$ -Kette bestehen<sup>[9, 10]</sup>.

2 wurde aus dem gleichen Ethylendiamin-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 Ethylendiaminlösung von  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  langsam (3 Wochen) in einem H-Rohr gegeneinander diffundieren läßt.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von 2<sup>[4]</sup> ist das polymere Anion  $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$  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 Hg1 10 pm und Hg2 50 pm von der Ebene der jeweiligen drei Te-Nachbarn abweicht. Trigonal planar koordinierte Hg-Atome sind selten; sie kommen in  $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}$ <sup>[11]</sup> und  $[\text{Me}_3\text{S}][\text{HgI}_3]$ <sup>[12]</sup> 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<sup>[2]</sup>. Die TeTe-Kontakte ähneln denen in vielen anderen Polytelluriden. Die  $[\text{HgTe}_3]^{2-}$ -Ketten sind durch  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ -Ionen separiert, und zwischen ihnen bestehen keine Kontakte.

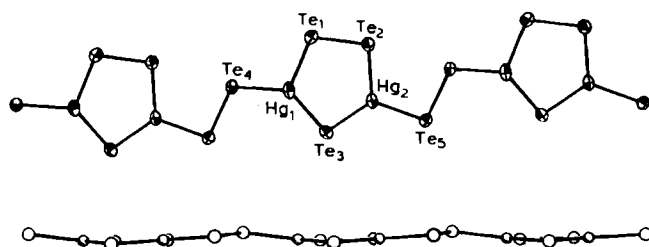


Abb. 2. Oben: Struktur von drei Repetiereinheiten des polymeren Anions  $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$  von 2 im Kristall [4]. Unten: Seitenansicht der gleichen Struktureinheit.

Die Strukturen der Polyanionen  $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$  und  $[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ , die aus der gleichen Legierung extrahiert wurden, sind verwandt. Der fünfgliedrige  $\text{Hg}_2\text{Te}_3$ -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  $[\text{Hg}_2\text{Te}_3]^{2-}$  mit zwei zusätzlichen Te-Atomen pro Dimer.

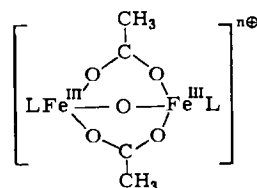
Eingegangen am 6. Februar,  
in veränderter Fassung am 14. März 1985 [Z. 1160/1162]

- [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  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a = 1665.3(6)$ ,  $b = 2688.8(6)$ ,  $c = 2706.8(6)$  pm,  $\beta = 90.72(3)^\circ$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $Z = 2$ ;  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 71.07$  pm),  $R = 0.057$ , 2207 Reflexe; Strukturlösung mit direkten Methoden: - 2: Monoklin,  $\text{P}2_1$ ,  $a = 1040.0(2)$ ,  $b = 1732.4(4)$ ,  $c = 1374.2(3)$  pm,  $\beta = 94.02^\circ$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 71.07$  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, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 293.
- [7] B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1189.
- [8] B. Eisenmann, H. Schrod, 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. Aurivillins, 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 $\text{N}_3^-$ und $\text{NCS}^-$

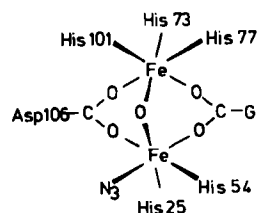
Von Karl Wieghardt\*, Klaus Pohl und D. Ventur

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

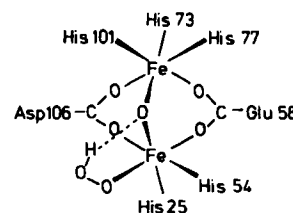


- 1, L = Tri-1-pyrazolylborat(1-) ( $n = 0$ )<sup>[1a]</sup>
- 2, L = 1, 4, 7-Triazacyclononan ( $n = 2$ )<sup>[1b]</sup>
- 3, L = N,N',N''-Trimethyl-1, 4, 7-triazacyclononan ( $n = 2$ )

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



Metazidohämerythrin



Oxyhämyerithrin

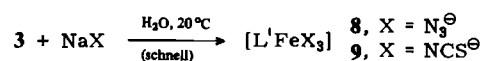
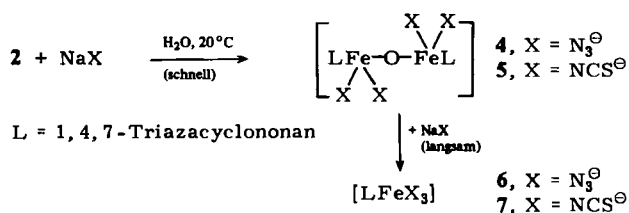
\* Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. K. Pohl, Dipl.-Chem. D. Ventur  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Reaktivität der zweikernigen Struktureinheit in 1–3 wird gegenwärtig intensiv untersucht. Die  $\mu$ -Oxobrücke in 1 kann reversibel zur  $\mu$ -Hydroxobrücke protoniert werden<sup>[5]</sup>, und die  $\mu$ -Carboxylatobrücken in 1 und 2 sind relativ labil<sup>[6]</sup>; sie können in 1 gegen Phosphatdiester ausgetauscht werden<sup>[6b]</sup>. Wäßrige Lösungen von 2 und 3 sind bei 20°C nur etwa 2 h stabil, bevor sich langsam ein unlöslicher Niederschlag bildet<sup>[6a]</sup>. 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  $\text{N}_3^-$  und  $\text{NCS}^-$  in wäßriger Lösung bei 20°C untersucht. Unter diesen Bedingungen reagiert das Enzym Desoxyhämerythrin in Gegenwart von  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$  oder  $\text{OH}^-$  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  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum<sup>[4]</sup>.

Aus frischen wäßrigen Lösungen von 2 fallen sofort nach Zugabe von  $\text{NaN}_3$  oder  $\text{NaSCN}$  mikrokristalline, okergelbe Niederschläge von 4 bzw. 5 aus. 4 und 5 reagieren mit überschüssigem  $\text{N}_3^-$  bzw.  $\text{NCS}^-$  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  $[3 \cdot (\text{SCN})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$  aus, und es findet keine Substitutionsreaktion am  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum statt.



L' = N, N', N''-Trimethyl-1, 4, 7-triazacyclononan

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

6–9 sind monomere, oktaedrische  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe. Das temperaturunabhängige, effektive magnetische Moment von ca.  $5.8 \mu_B$  (98–293 K) beweist high-spin- $d^5$ -Elektronenkonfiguration der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren.

Die Reaktionen von 2 und 3 mit  $\text{N}_3^-$  und  $\text{NCS}^-$  sind von denen der Methämerythrine verschieden – trotz der sehr ähnlichen Koordination und Elektronenstruktur der

$\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentren. Die kinetische Labilität der  $\mu$ -Acetatbrücke<sup>[6]</sup> und schließlich auch die der Oxobrücke in 2 und 3 wird unter gleichen Bedingungen im Methämerythrin nicht beobachtet.

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

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{FeOFe})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$J$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\mu_{\text{eff}}$ (293 K) [ $\mu_B$ ]	$\lambda$ [nm] $\epsilon$ [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] [a]
1 [1a]	751	– 121		262 (6750), 339 (9270), 258 (sh), 457 (110), 492 (920), 528 (sh), 695 (140), 995 (7)
2 · I <sub>2</sub> · 0.5 NaI · 3 H <sub>2</sub> 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 <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	710	– 95(2)		345 (10500), 428 (1000), 475 (1560), 519 (1200), 550 (sh), 734 (120)
4 · H <sub>2</sub> O	800	– 76(3)	5.77	398 (3800)
5	810	– 75(2)	5.87	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<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: 12 mL einer ethanolischen 1 M Lösung von N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (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  $\text{NH}_4\text{OAc}$ -Lösung gelöst. Zu der klaren, braunen Lösung wurden 0.25 g  $\text{KPF}_6$  gegeben, woraufhin ein brauner Niederschlag von 3 (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ausfiel. Ausbeute: 0.2 g (75%).

4–7: Zu einer Lösung von 0.10 g 2 · I<sub>2</sub> · 0.5 NaI · 3 H<sub>2</sub>O [1b] in 20 mL H<sub>2</sub>O wurden 5 mL einer Lösung von  $\text{NaN}_3$  (1 g) bzw.  $\text{NaSCN}$  (0.2 g) bei 20°C unter Rühren gegeben. Es fielen sofort okergelbe Niederschläge von 4 · H<sub>2</sub>O (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<sub>2</sub>O schwer, in Aceton oder Acetonitril aber mäßig löslich. Für 5 wurde eine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt ( $620 \pm 30$ ).

8 und 9: Zu 40 mL einer wäßrigen Lösung von 0.2 g 3 (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> wurde  $\text{NaN}_3$  (1 g) oder  $\text{NaSCN}$  (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.* 1 (1979) 235; 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.