

Distorsionsisomere von $[LW\text{OCl}_2]^+$ im festen Zustand und in Lösung; Kristallstrukturen der blauen und der grünen Form von $[LW\text{OCl}_2]\text{PF}_6^{**}$

Von Karl Wieghardt*, Gabriele Backes-Dahmann,
Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Blaue und grüne Kristalle des diamagnetischen Neutralkomplexes *cis-mer*-[MoOCl₂(PMe₃Ph)₃] zeigen sogenannte Distorsionsisomerie (Verzerrungs isomerie)^[1]. Die einzähnigen Liganden umgeben das Mo^{IV}-Zentrum oktaedrisch in gleicher räumlicher Anordnung (*cis-mer*); die beiden Formen unterscheiden sich im festen Zustand nur in der Länge der Mo=O- und der der zur Oxogruppe *trans*-ständigen Mo-Cl-Bindung (Mo=O: 167.6(7) (blau), 180.3(11) pm (grün); Mo-Cl 255.1(3) bzw. 242.6(6) pm). In Lösung wandelt sich die grüne Form irreversibel in die blaue um. Wilkinson et al. haben blaue und grüne Kristalle von [MoOCl₂(PMe₃)₃] beschrieben – jedoch ohne Distorsionsisomerie nachzuweisen^[2]. Wir konnten kürzlich für die Komplexanionen in $[\text{PPH}_3]_2[\text{MoO}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (grün) und $[\text{AsPh}_3]_2[\text{MoO}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (blau) diese Isomerie röntgenographisch nachweisen^[3]. Auch hier zeigt die blaue Form eine kürzere Mo=O-Bindung als die grüne. Es gibt auch Salze des $[\text{MoO}(\text{CN})_3]^{3-}$ -Ions in blauer und grüner Form^[3]. Allen Verbindungen gemeinsam ist eine Mo^{IV}=O-Gruppe sowie Diamagnetismus und die Tatsache, daß in Lösung offenbar immer nur *eine* Form vorliegt.

Für die Distorsionsisomerie gibt es bisher – vor allem wegen der begrenzten Zahl gesicherter Beispiele – keine Interpretation. Ist sie auf diamagnetische Mo^{IV}=O-Komplexe beschränkt oder an den festen Zustand gebunden (Packungseffekt etc.)? Wir berichten hier über die Charakterisierung von Distorsionsisomeren im festen Zustand und in Lösung am Beispiel des *paramagnetischen* $[LW\text{OCl}_2]^+$ -Ions ($L = N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon), das als Hexafluorophosphat in einer blauen Form 1 und einer grünen 2 kristallin erhalten wurde^[4].

Die IR-Spektren von 1 und 2 (KBr) sind sehr ähnlich, nur im Bereich der W=O-Valenzschwingung werden signifikante Unterschiede deutlich: 1 zeigt die $\nu(\text{W=O})$ -Schwingung bei 980 cm⁻¹, während sie für 2 bei 960 cm⁻¹ beobachtet wird. 1 und 2 sind im festen Zustand monatelang (farb)stabil und auch bei erhöhten Temperaturen (bis 450 K) nicht ineinander umwandelbar.

Die Kristallstrukturanalysen ergeben, daß 1 und 2 in der gleichen Raumgruppe mit sehr ähnlichen Abmessungen der Elementarzelle kristallisieren^[5]. Die Packung der $[LW\text{OCl}_2]^+$ - und der fehlgeordneten PF₆⁻-Ionen ist ebenso wie die Anordnung der Liganden um das W^V-Zentrum in beiden Salzen gleich (Abb. 1). Der dreizähnige Ligand *N,N',N''*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon besetzt facial drei Koordinationsstellen eines verzerrten Oktaeders; zwei Chloro-Liganden in *cis*-Stellung zueinander sowie eine Oxo-Gruppe besetzen die restlichen drei Koordinationsstellen. Signifikant unterschiedlich sind in dem Komplexation in 1 und 2 nur die Längen der W=O- und wahrscheinlich die der hierzu *trans*-ständigen W-N1-Bindung: In der blauen Form wird ein kürzerer W=O-

(172(2) pm) und ein längerer W-N1-Abstand (237(2)) beobachtet; in der grünen Form betragen diese Abstände 189(2) bzw. 232(2) pm. Wegen der relativ großen Fehler ist allerdings die Signifikanz des Längenunterschiedes der beiden W-N1-Bindungen experimentell nicht befriedigend abgesichert.

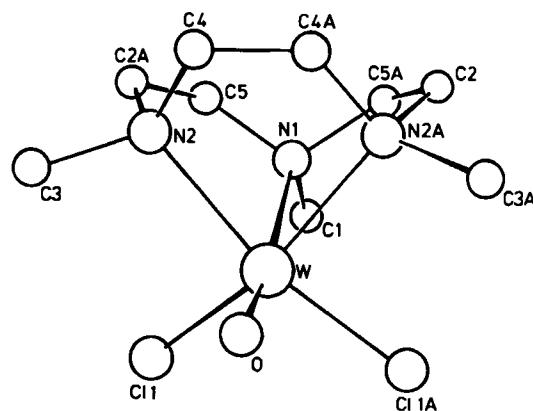


Abb. 1. Struktur des Kations $[LW\text{OCl}_2]^+$ in 1 und 2. Die Atome W, C1, N1 und O liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] in 1 (in Klammern entsprechende Werte für 2): W-O 171.9(18) (189.3(20)), W-Cl1 232.2(5) (229.5(6)), W-N1 237.0(17) (232.1(20)), W-N2 223.9(13) (224.7(16)); C1-W-Cl1A 91.7(3) (93.5(4)), C1-W-O 102.8(8) (101.4(8)), Cl1A-W-N2 163.7(8) (164.5(8)), N2-W-N2A 78.3(6) (76.9(8)), C11-W-N2 93.1(5) (93.3(7)), O-W-N2 91.1(8) (90.9(8)), N1-W-N2 75.4(6) (75.8(8)).

Kristalle von 1 und 2 lösen sich in wasserfreiem Acetonitril mit blauer bzw. grüner Farbe. Derartige Lösungen sind mehrere Tage stabil; es wird in keinem Fall ein Farbumschlag grün \leftrightarrow blau beobachtet.

Die Elektronenspektren von 1 und 2 in CH₃CN (Abb. 2) zeigen einen intensitätsschwachen d-d-Übergang im sichtbaren Bereich (1: $\lambda = 712 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20 \text{ cm mol}^{-1} \text{ L}$); 2: 693(40)), wie er für Oxo-Komplexe von W^V typisch ist. Interessanterweise enthält das Spektrum von 2 eine relativ intensitätsstarke Charge-Transfer-Bande (wahrscheinlich der W=O-Gruppe) bei 419 nm ($\epsilon = 890 \text{ cm mol}^{-1} \text{ L}$), wel-

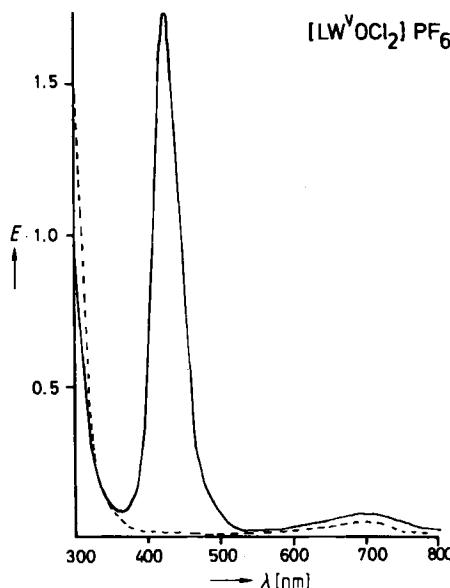


Abb. 2. Elektronenspektrum von 1 (----) ($3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) und 2 (—) ($2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in wasserfreiem Acetonitril (1 cm-Küvette).

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. G. Backes-Dahmann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Wir danken Dr. W. Kaim für die Messung der ESR-Spektren. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

che die grüne Farbe von **2** bewirkt und die bei **1** stark hypsochrom verschoben ist (286 nm). Aus ESR-Messungen an diesen Lösungen bei 293 K wurden *g*-Werte für **1** zu 1.775(3) und für **2** zu 1.790(3) ermittelt.

Beide Methoden zeigen, daß auch in Lösung zwei Spezies von $[\text{LW}\text{OCl}_2]^+$ existieren. Für die grüne Lösung von **2** wird ein sofortiger Farbumschlag nach blau beobachtet, wenn geringe Mengen Wasser zugegeben werden. Aus dieser Lösung kann blaues **1** nahezu quantitativ durch Zugabe von festem NaPF_6 kristallin erhalten werden. Elektrochemisch können **1** und **2** in wasserfreiem CH_3CN mit 0.1 mol L⁻¹ $^4\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ als Leitsalz reversibel zu $[\text{LW}^{IV}\text{OCl}_2]$ reduziert werden ($E^\ddagger = -1.14$ V vs. Ferrocenium/Ferrocen für **1** und **2**)^[4a].

Eingegangen am 30. April 1985 [Z 1283]

- [1] a) J. Chatt, L. Manojlović-Muir, K. Muir, *Chem. Commun.* 1971, 655; b) A. V. Butcher, J. Chatt, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2652; c) L. Manojlović-Muir, *ibid.* 1971, 2797; d) L. Manojlović-Muir, K. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 686; e) die Kristallstruktur der grünen Form von $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ist erst kürzlich bestimmt worden: B. L. Haymore, W. A. Goddard III, J. N. Allison in *Abstracts of the International Conference on Coordination Chemistry*, Boulder, CO, USA 1984, S. 535.
- [2] E. Carmona, A. Galindo, L. Sanchez, A. Nielson, G. Wilkinson, *Polyhedron* 3 (1984) 347.
- [3] K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, W. Holzbach, W. J. Swiridoff, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 499 (1983) 44.
- [4] a) G. Backes-Dahmann, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, im Druck; b) **1**, **2**: Luftoxidation einer wäßrigen Lösung von rotem $[\text{LW}^{IV}\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (313 K, 20 min) führt zu einer blauen Lösung, aus der nach Zugabe von festem NaPF_6 blaues, hydrolysebeständiges $[\text{LW}\text{OCl}_2]\text{PF}_6$, **1** kristallisiert. Wird dagegen $[\text{LW}(\text{CO})_3]$ in 10 mol L⁻¹ HCl in Gegenwart von Luft 2 d am Rückfluß erhitzt und zur abgekühlten grünen Lösung festes NaPF_6 gegeben, so kristallisiert grünes $[\text{LW}\text{OCl}_2]\text{PF}_6$, **2** aus. Die Elementaranalysen beider Salze (C, H, N, Cl, W) ergaben nahezu gleiche Werte [4a] und entsprechen sehr gut der Zusammensetzung $[\text{LW}\text{OCl}_2]\text{PF}_6$. Beide Salze sind paramagnetisch; die effektiven magnetischen Momente beider Formen sind von 98 bis 293 K temperaturunabhängig und entsprechen dem Spin-only-Wert der d¹-Elektronenkonfiguration eines W^V-Zentrums (**1**: μ_{eff} (293 K) = 1.90 μ_B ; **2**: μ_{eff} (293 K) = 1.89 μ_B).
- [5] Röntgen-Strukturanalysen von **1** und **2** (Angaben zu **2** in Klammern): Pbcm (Pbcm); $a = 722.3(4)$ (726.7(5)), $b = 1489.8(6)$ (1495(1)), $c = 1653.5(8)$ (1649(1)) pm; $Z = 4$ (4); $\rho_{ber.} = 2.19$ (2.17) g cm⁻³; $R = 0.062$ (0.073) für 1608 (1378) unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma(I)$); Mo_{Kα}-Strahlung, AED-Siemens II. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51404, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$[\text{L}_2\text{Fe}^{II}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, eine Modellverbindung der Dieisenzentren in Desoxyhämerythrin**

Von Phalguni Chaudhuri, Karl Wieghardt*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

In den oxidierten Formen des sauerstoffübertragenden Proteins Hämerythrin liegen zweikernige (μ -Oxo)bis(μ -carboxylato)dieisen(III)-Einheiten vor^[1]; die beiden Fe^{III}-Zentren sind stark antiferromagnetisch gekoppelt ($J = -134$ cm⁻¹ in Metazidohämerythrin)^[2]. Kürzlich sind einige niedermolekulare, zweikernige Fe^{III}-Komplexe dieses Typs synthetisiert und charakterisiert worden^[3]. Die Übereinstimmung der spektroskopischen Eigenschaften

(Elektronen-, Resonanz-Raman- und Mößbauer-Spektren) sowie der magnetischen Suszeptibilitäten von Methämerythrin und Metazidohämerythrin einerseits und denen der anorganischen Modellverbindungen andererseits ist bemerkenswert. Dies belegt den Wert von Untersuchungen an niedermolekularen Modellkomplexen für das Verständnis metallhaltiger Proteine^[4].

In Desoxyhämerythrin, der aktiven Form des Proteins, liegen zweikernige Fe^{II}-Komplexe mit high-spin-Elektronenkonfiguration vor. Das Elektronenspektrum und die magnetischen Eigenschaften sind zwar bekannt^[5], geben jedoch wenig Aufschluß über die Struktur; eine Kristallstrukturanalyse wurde nicht durchgeführt. Aus MCD-ESR-Messungen an Desoxyhämerythrin folgt für die Dieisen(II)-Zentren eine Bis(μ -carboxylato)(μ -hydroxo)-Verbrückung^[6]; der gleiche Vorschlag wurde von Stenkamp et al. gemacht^[12]. Die Kopplungskonstante J wurde zu -13 ± 5 cm⁻¹ abgeschätzt. Wir berichten hier über die erste niedermolekulare Modellverbindung für das aktive Zentrum des Proteins.

Die Reaktion von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wasserfreiem Methanol mit N,N',N'' -Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon (L) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat unter Sauerstoffausschluß führt zu schwach grün-gelben Kristallen von $[\text{L}_2\text{Fe}^{II}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1**^[7].

Die Struktur von **1** (Abb. 1)^[8] besteht aus einer μ -Hydroxo-verbrückten Dieisen(II)-Einheit, die noch zwei Acetato-brücken enthält und nicht koordinativ gebundene, statistisch fehlgeordnete Perchlorat-Ionen. Zwei facial koordinierte, dreizähnige Aminliganden vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre der beiden Fe^{II}-Zentren. Die Struktur von **1** entspricht damit weitgehend dem Strukturvorschlag^[6] für Desoxyhämerythrin. Die Fe–O- und Fe–N-Bindungen in **1** sind deutlich länger als in **2**, dem Oxidationsprodukt von **1** (siehe unten); dies ist in Einklang mit einer d⁶-high-spin-Elektronenkonfiguration der Fe^{II}-Zentren in **1**.

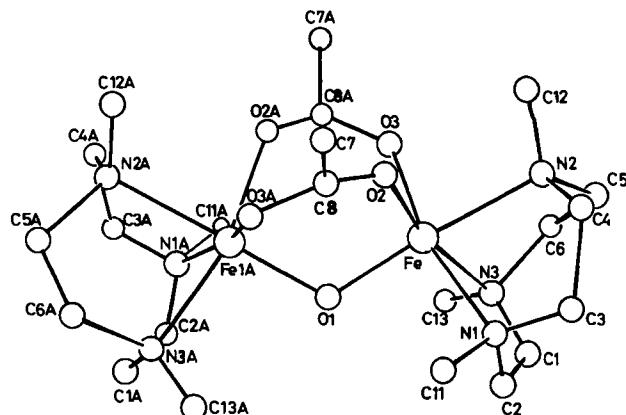


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{L}_2\text{Fe}^{II}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^+$ im Kristall von **1**. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Fe-O1 198.7(8), Fe-O2 214.2(9), Fe-O3 212.3(9), Fe-N1 225.7(10), Fe-N2 230(1), Fe-N3 231(1), C8-O2 120(2), C8-O3A 134(2), C7-C8 155(2), Fe-Fe1A 332(1); Fe-O1-Fe1A 113.2(2), O1-Fe-O2 98.2(4), O1-Fe-O3 95.6(5), O2-Fe-O3 92.6(5).

Das Elektronenspektrum von **1** in Methanol (Abb. 2 links) [$\lambda = 928$ nm ($\epsilon = 10 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$); 1100 (sh) (7)] ist dem von Desoxyhämerythrin sehr ähnlich^[5]. Die magnetischen Suszeptibilitäten (Faraday-Methode) ließen sich für kristallines **1** zwischen 100 und 298 K problemlos mit einem isotropen Heisenberg-Modell, $H' = -2JS_1 \cdot S_2$ ($S_1 = S_2 = 2$) und $g = 2.24$, anpassen. Schwach antiferromagnetisches Verhalten zeigt die berechnete Spinaustausch-

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. P. Chaudhuri
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

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