

## Struktur von Hexakis(*N,N*-dimethylthioformamid)eisen(II) Diperchlorat

VON OSWALD BAUMGARTNER

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen am 6. November 1985; angenommen am 8. Juli 1986)

**Abstract.**  $[\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NS})_6](\text{ClO}_4)_2$ ,  $M_r = 789.71$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 12.616$  (2),  $b = 19.577$  (7),  $c = 7.441$  (1) Å,  $\gamma = 95.79$  (2)°,  $V = 1828$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.424$ ,  $D_x = 1.435$  g cm<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 8.89$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 820$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.078$  for 770 observed reflections. The Fe<sup>II</sup> ions are octahedrally surrounded by the sulfur atoms of the dimethylthioformamide (DMTF) molecules. The perchlorate anions occupy the remaining space between the DMTF molecules.

**Einleitung.** Im Rahmen von Untersuchungen über die Art der Wechselwirkung zwischen Kationen und Liganden in einer Reihe von Cu<sup>I</sup>- und Fe<sup>II</sup>-Komplexen mit *N,N*-dimethylthioformamid (DMTF) und *N,N*-dimethylformamid (DMF) wurden verschiedene Experimente an festen Proben und in Lösung durchgeführt: Elektronenabsorptionsspektren, IR-Spektren und Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Leitfähigkeit (Gritzner, Linert & Gutmann, 1981). Um weitere Informationen über die Struktur der Verbindungen und über die Ladungsverteilung unter Berücksichtigung der Effekte des Sauerstoffs bzw. des Schwefels als Donoratom zu erhalten, wurden neben <sup>57</sup>Fe-Mössbauerspektren, Röntgenphotoelektronenspektren (XPS) und magnetischen Messungen (Linert, Gutmann, Baumgartner, Wiesinger & Kirchmayr, 1983) Röntgen-Einkristalldiffraktometer-Messungen an der vorliegenden Verbindung und an  $[\text{Fe}(\text{DMF})_6](\text{ClO}_4)_2$  (Baumgartner, 1986) vorgenommen.

**Experimentelles.** Die nadeligen Kristalle, deren Synthese von Gritzner *et al.* (1981) beschrieben und durchgeführt wurde, zersetzen sich langsam an Luft, wobei sie sich braun verfärben; Abnahme der Intensität der Referenzreflexe während der Messung der Intensitäten ca 5%. Würfelförmiges Kristallbruchstück  $0,13 \times 0,13 \times 0,13$  mm.  $D_m$  pyknometrisch. Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100, Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Bestimmung der Gitterparameter anhand von genau zentrierten Reflexen auf 26 Gittergeraden ( $3 < \theta < 17^\circ$ ). Messung der Reflexintensitäten bis  $\sin\theta/\lambda = 0,59$  Å<sup>-1</sup> ( $\omega/2\theta$  scan).  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $0 \leq k \leq 23$ ,  $0 \leq l \leq 8$ . 3581 gemessene

Reflexe, 3207 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0,042$ , 2437 nicht beobachtete Reflexe [ $I < 3\sigma(I)$ ]. Lp-Korrektur, Extinktionskorrektur, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturaufklärung erfolgte mit dem Programm *MULTAN78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978), wobei die Geometrie und Anzahl der DMTF- und ClO<sub>4</sub>-Gruppen vorgegeben wurde; die beste *E*-Synthese ergab 19 von 21 Positionen der Nicht-H-Atome; die Lage der beiden fehlenden C-Atome wurde berechnet, die H-Atome mit dem Programm *SHELX76* (Sheldrick, 1976) generiert (C–H = 1,08 Å) und rigid-body verfeinert, wobei für die Temperaturfaktoren ein konstanter Wert von  $U = 0,07$  Å<sup>2</sup> eingesetzt wurde. Full-matrix Minimalisierung der  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Anisotrope Temperaturfaktoren für Fe, Cl, S, O. 128 Parameter;  $R = 0,078$ ;  $wR = 0,129$ ; die relative schlechten *R*-Werte sind auf die Qualität und Verteilung der Reflexintensitäten zurückzuführen; die Kristalle streuen nur schwach und die Intensitäten weisen aufgrund der hohen Temperaturkoeffizienten einen starken Abfall mit  $\sin\theta/\lambda$  auf (starke Reflexe nur im vordersten  $\theta$ -Bereich);  $S = 3,25$ ;  $w = 2,81/[\sigma^2(F_o) + 0,002F_o^2]$ ;  $\Delta/\sigma < 0,001$ ;  $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0,82$ ,  $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -0,70$  e Å<sup>-3</sup>. Die Atomformfaktoren für neutrale Atome (mit Ausnahme Fe<sup>2+</sup>) entstammen dem Programm *SHELX76* und den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Weitere Rechnungen erfolgten mit den Programmen *XRAY72* (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972) und *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978).

**Diskussion.** Die Ortsparameter und isotropen Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 1,\* die wichtigsten Atomabstände und Winkel in Tabelle 2 aufgeführt. Die Fe<sup>II</sup>-Ionen liegen in Inversionszentren der speziellen Lage 000 und sind oktaedrisch von den S-Atomen der DMTF-Moleküle umgeben (Fig. 1). Der mittlere Fe–S Abstand liegt deutlich über anderen Literaturdaten (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1968). Die drei symmetrisch unabhängigen

\* Eine Liste der Strukturparameter sind bei der British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43216: 19 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten ( $\text{\AA}^2$ )

Standardabweichungen sind in Klammern. Für die anisotrop verfeinerten Fe-, Cl-, S- und O-Atome sind äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten entsprechend  $U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$  angegeben.

	x	y	z	U
Fe	0,0000	0,0000	0,0000	0,035 (4)
S(1)	0,1077 (7)	0,0828 (4)	0,7923 (12)	0,050 (6)
N(1)	0,1228 (20)	0,2190 (13)	0,7449 (35)	0,050 (7)
C(1)	0,0870 (23)	0,1641 (15)	0,8345 (40)	0,044 (9)
H(1)	0,0368 (23)	0,1725 (15)	0,9483 (40)	0,07
C(11)	0,0948 (29)	0,2866 (17)	0,7911 (49)	0,071 (11)
H(111)	0,1203 (29)	0,3077 (17)	0,6623 (49)	0,07
H(112)	0,1467 (29)	0,3092 (17)	0,8951 (49)	0,07
H(113)	0,0141 (29)	0,2977 (17)	0,8173 (49)	0,07
C(12)	0,1905 (27)	0,2102 (18)	0,5903 (45)	0,074 (12)
H(121)	0,2103 (27)	0,2629 (18)	0,5497 (45)	0,07
H(122)	0,1532 (27)	0,1813 (18)	0,4796 (45)	0,07
H(123)	0,2623 (27)	0,1882 (18)	0,6290 (45)	0,07
S(2)	0,1203 (7)	0,0310 (5)	0,2686 (11)	0,055 (6)
N(2)	0,3305 (21)	0,0300 (12)	0,2889 (35)	0,045 (7)
C(2)	0,2476 (25)	0,0382 (17)	0,1946 (47)	0,054 (10)
H(2)	0,2584 (25)	0,0392 (17)	0,0506 (47)	0,07
C(21)	0,4345 (25)	0,0331 (17)	0,1979 (45)	0,057 (10)
H(211)	0,4831 (25)	0,0602 (17)	0,2997 (45)	0,07
H(212)	0,4325 (25)	0,0649 (17)	0,0796 (45)	0,07
H(213)	0,4678 (25)	-0,0139 (17)	0,1638 (45)	0,07
C(22)	0,3301 (26)	0,0238 (17)	0,4805 (45)	0,063 (11)
H(221)	0,4101 (26)	0,0206 (17)	0,5292 (45)	0,07
H(222)	0,2797 (26)	-0,0212 (17)	0,5222 (45)	0,07
H(223)	0,2997 (26)	0,0691 (17)	0,5352 (45)	0,07
S(3)	0,8690 (7)	0,0858 (5)	0,0811 (12)	0,048 (6)
N(3)	0,8190 (21)	0,1430 (13)	0,3888 (39)	0,055 (8)
C(3)	0,8800 (22)	0,1035 (14)	0,2994 (39)	0,035 (8)
H(3)	0,9403 (22)	0,0806 (14)	0,3752 (39)	0,07
C(31)	0,8372 (24)	0,1580 (15)	0,5791 (41)	0,043 (9)
H(311)	0,8356 (24)	0,2125 (15)	0,5999 (41)	0,07
H(312)	0,9137 (24)	0,1431 (15)	0,6198 (41)	0,07
H(313)	0,7752 (24)	0,1303 (15)	0,6582 (41)	0,07
C(32)	0,7376 (22)	0,1788 (15)	0,3016 (40)	0,046 (9)
H(321)	0,7005 (22)	0,2091 (15)	0,4004 (40)	0,07
H(322)	0,7734 (22)	0,2122 (15)	0,1978 (40)	0,07
H(323)	0,6783 (22)	0,1419 (15)	0,2427 (40)	0,07
Cl	0,5086 (9)	0,1713 (5)	0,7814 (14)	0,063 (7)
O(1)	0,4084 (21)	0,1367 (14)	0,8337 (36)	0,097 (23)
O(2)	0,5468 (22)	0,1374 (14)	0,6280 (36)	0,099 (22)
O(3)	0,5787 (23)	0,1673 (16)	0,9269 (39)	0,117 (28)
O(4)	0,4907 (26)	0,2382 (14)	0,7355 (40)	0,123 (25)

Fe-S Abstände sind innerhalb der Standardabweichungen gleich. Es tritt also kein Jahn-Teller Effekt auf, obwohl magnetische Messungen  $d^6$  'high spin' Konfiguration ergaben (Gritzner *et al.*, 1981), was einen schwachen Jahn-Teller Effekt erwarten ließ, und die Fe-S Oktaeder symmetriebedingt nicht hochsymmetrisch sind ( $\bar{1}$ ).

Die DMTF-Moleküle sind planar (Abstände von den Ausgleichsebenen  $<0,058 \text{\AA}$ ), wobei neben den Atomen S, C, H, N und  $C_{\text{methyl}}$  auch die H-Atome H(121), H(221) und H(321) in der Molekülebene liegen. Die intramolekularen Abstände und Winkel sind in guter Übereinstimmung mit jenen in (DMTF)CuCN (Kirfel, 1977).

Die  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen besetzen die freien Räume zwischen den  $\text{Fe}(\text{DMTF})_6$ -Komplexen (Fig. 2), wobei die Fe-(DMTF) Oktaeder von 12 Perchloratgruppen umgeben

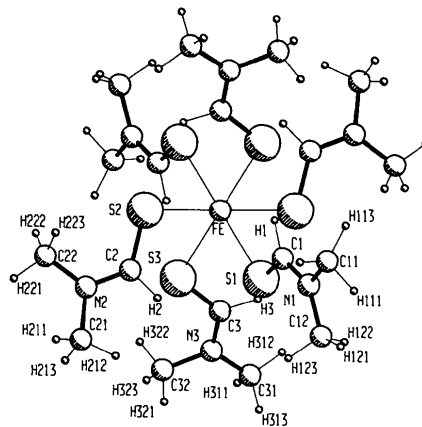


Fig. 1. Oktaedrische Koordination des Fe-Atoms durch DMTF-Moleküle.

Tabelle 2. Interatomare Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ )

Standardabweichungen sind in Klammern.

Fe-S(1)	2,534 (9) 2x	Cl-O(1)	1,43 (3)
Fe-S(2)	2,546 (8) 2x	Cl-O(2)	1,43 (3)
Fe-S(3)	2,545 (9) 2x	Cl-O(3)	1,41 (3)
		Cl-O(4)	1,39 (3)
S(1)-Fe-S(2)	93,3 (3) 2x	O(1)-Cl-O(2)	109 (2)
S(1)-Fe-S(3)	86,7 (3) 2x	O(1)-Cl-O(3)	107 (2)
S(1)-Fe-S(3)	93,7 (3) 2x	O(1)-Cl-O(4)	107 (2)
S(1)-Fe-S(3)	86,3 (3) 2x	O(2)-Cl-O(3)	110 (2)
S(2)-Fe-S(3)	93,9 (3) 2x	O(2)-Cl-O(4)	110 (2)
S(2)-Fe-S(3)	86,1 (3) 2x	O(3)-Cl-O(4)	114 (2)
S(1)-Fe-S(1)	180	C-H	1,08
S(2)-Fe-S(2)	180	S(1)-C(1)-N(1)	128 (2)
S(3)-Fe-S(3)	180	H(1)-C(1)-N(1)	116 (3)
S(1)-C(1)	1,67 (3)	C(1)-N(1)-C(11)	122 (3)
C(1)-N(1)	1,31 (4)	C(1)-N(1)-C(12)	118 (3)
N(1)-C(11)	1,45 (4)	S(2)-C(2)-N(2)	126 (3)
N(1)-C(12)	1,45 (4)	H(2)-C(2)-N(2)	116 (3)
S(2)-C(2)	1,69 (3)	C(2)-N(2)-C(21)	119 (3)
C(2)-N(2)	1,28 (4)	C(2)-N(2)-C(22)	124 (3)
N(2)-C(21)	1,47 (4)	S(3)-C(3)-N(3)	125 (2)
N(2)-C(22)	1,43 (4)	H(3)-C(3)-N(3)	117 (3)
S(3)-C(3)	1,66 (3)	C(3)-N(3)-C(31)	121 (3)
C(3)-N(3)	1,32 (4)	C(3)-N(3)-C(32)	123 (3)
N(3)-C(31)	1,46 (4)		
N(3)-C(32)	1,45 (4)		

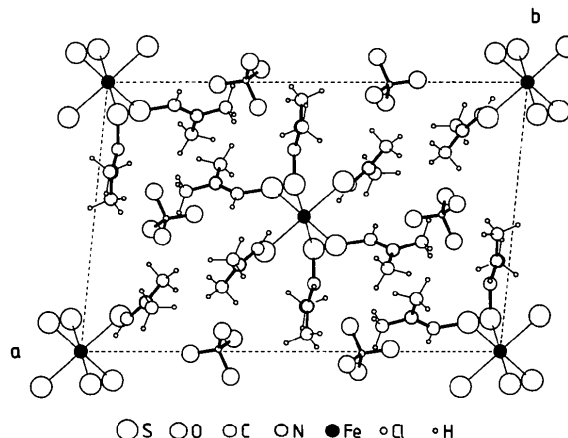


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur in Richtung [001].

sind. Der mittlere Cl—O Abstand und die O—Cl—O Winkel stimmen sehr gut mit jenen anderer Perchlorate überein (Beveridge, Bushnell & Kirk, 1985; Dauter, Hansen, Mawby, Probitts & Reynolds, 1985; Figgis, Wadley & Graham, 1972; Garland, Le Marouille & Spodine, 1985; *International Tables for X-ray Crystallography*, 1968; Thompson, Calabrese & Whitney, 1985). Die Temperaturfaktoren der Perchloratsauerstoffatome sind relativ hoch. Große Beweglichkeiten der Perchlorationen bis zu verschiedenen Disorder-Phänomenen aufgrund der offensichtlich schwachen Wechselwirkung der Perchlorationen mit den umgebenden Molekülen sind auch in anderen Perchloraten zu finden (Dauter *et al.*, 1985; Figgis *et al.*, 1972; Garland *et al.*, 1985). Die Mobilität der ClO<sub>4</sub>-Gruppen ist in [Fe(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NS)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wesentlich kleiner als in [Fe(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Baumgartner, 1986), möglicherweise aufgrund der größeren Acidität der H-Atome der Methylgruppen in der Nähe der Perchlorationen im DMTF und damit wegen der etwas stärkeren Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen den Perchloratsauerstoffatomen und den Liganden (kleinster C—H...O Abstand: 3,39 Å).

Herrn Doz. Dr. H. Völlenknecht danke ich für wertvolle Diskussionen, dem Interfakultären Rechenzentrum der Technischen Universität Wien für die Rechenzeit und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die finanzielle Unterstützung (Projekt-Nr. 2178).

## Literatur

- BAUMGARTNER, O. (1986). *Z. Kristallogr.* **174**, 253–263.  
 BEVERIDGE, K. A., BUSHNELL, G. W. & KIRK, A. D. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 899–902.  
 DAUTER, Z., HANSEN, L. K., MAWBY, R. J., PROBITTS, E. J. & REYNOLDS, C. D. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 850–855.  
 FIGGIS, B. N., WADLEY, L. G. B. & GRAHAM, J. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 187–192.  
 GARLAND, M. T., LE MAROUILLE, J. Y. & SPODINE, E. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 855–858.  
 GRITZNER, G., LINERT, W. & GUTMANN, V. (1981). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1193–1199.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)  
 KIRFEL, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2788–2790.  
 LINERT, W., GUTMANN, V., BAUMGARTNER, O., WIESINGER, G. & KIRCHMAYR, H. (1983). *Inorg. Chim. Acta*, **74**, 123–130.  
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England.  
 MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. Cambridge, England.  
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England.  
 STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). *XRAY72 System – Version Juni 1972*. Tech. Ber. TR-192. Computer Science Center, Univ. Maryland, College Park, Maryland.  
 THOMPSON, J. S., CALABRESE, J. C. & WHITNEY, J. F. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 890–892.

*Acta Cryst.* (1986). **C42**, 1725–1731

**Structure of Cu<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> Clusters of 7-Azaindolate: [Cu<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(dmf)<sub>2</sub>] (I), [Cu<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(dmf)<sub>2</sub>] (II) and [Co<sub>4</sub>O(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].CHCl<sub>3</sub> (III)**

BY SHIE-MING PENG\*

*Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan and Institute of Chemistry, Academia Sinica, Taipei, Taiwan*

AND YII-NAN LIN

*Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei, Taiwan*

(Received 7 April 1986; accepted 8 July 1986)

**Abstract.** (I) Tetrakis(7-azaindolato)bis(dimethylformamide)dycopper(II), [Cu<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>2</sub>], *M<sub>r</sub>* = 741.84, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 9.377 (6), *b* = 13.854 (3), *c* = 12.928 (4) Å, β = 94.10 (4)°, *V* = 1675.07 Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *D<sub>m</sub>* = 1.48, *D<sub>x</sub>* = 1.47 Mg m<sup>-3</sup>,

*μ* = 1.318 mm<sup>-1</sup>, λ(Mo *Kα*) = 0.7093 Å, *F*(000) = 764, final *R* = 0.044 for 1712 observations. (II) Tetrakis(7-azaindolato)bis(dimethylformamide)tetra-(methanolato)tetracopper(II), [Cu<sub>4</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>2</sub>], *M<sub>r</sub>* = 993.01, triclinic, *P* $\bar{1}$ , *a* = 9.189 (3), *b* = 9.511 (2), *c* = 12.704 (2) Å, α = 88.09 (2), β = 83.26 (3), γ = 66.75 (3)°, *V* = 1012.91 Å<sup>3</sup>, *Z* = 1,

\* To whom correspondence should be addressed.