

**$\mu$ -Nitruro-bis[bromo(phthalocyaninato)fer], (BrFePc)<sub>2</sub>N**

PAR BOUJEMAA MOUBARAKI ET DAVID BENLIAN

*Laboratoire de Chimie de Coordination, Université de Provence, Avenue de l'Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille CEDEX 13, France*

ET ANDRÉ BALDY ET MARCEL PIERROT

*Service de Cristallographie, Faculté des Sciences St Jérôme, Avenue de l'Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille CEDEX 13, France*

(Reçu le 7 juin 1988, accepté le 13 octobre 1988)

**Abstract.**  $\mu$ -N[Fe(C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>)Br]<sub>2</sub>,  $M_r = 1309.5$ , tetragonal,  $P4/nnc$ ,  $a = 13.84(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.05(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 2500(22) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.701$ ,  $D_x = 1.741 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 2.2268 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1314$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R = 0.051$  for 494 independent observed reflections. Fe atoms are located at the centre of the phthalocyanine rings which are rigorously planar, parallel and staggered by an angle of  $39^\circ$ . This is the first report on the structure of an oxidized form of  $\mu$ -nitrido-bridged iron phthalocyanine dimer.

**Introduction.** Depuis leur découverte, les métallo-phthalocyanines ont fourni de nombreuses études structurales en raison de leur intérêt fondamental et des nombreuses applications de cette famille de complexes. Récemment, les formes oxydées ont été caractérisées sous forme de solides conducteurs (Schramm, Scaringe, Stojakovic, Hoffman & Ibers, 1980) ou semiconducteurs (Schneider & Hanack, 1980; Mossoyan-Deneux, Benlian, Pierrot, Fournel & Sorbier, 1985) où l'empilement détermine les transferts d'électrons. Les cristaux ont été obtenus à partir du complexe (FePc)<sub>2</sub>N préparé suivant une méthode déjà décrite (Bottomley, Gorce, Goedken & Ercolani, 1985) par oxydation anodique en milieu DMF/LiBr.

**Partie expérimentale.** Le cristal mesuré a pour dimensions  $0,3 \times 0,3 \times 0,2 \text{ mm}$ , diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4, équipé d'un monochromateur en graphite  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$ ; les paramètres de la maille sont affinés par la méthode des moindres carrés sur les valeurs  $2(\sin\theta)/\lambda$  de 25 réflexions ( $14^\circ < \theta < 16^\circ$ ); la densité est mesurée par flottaison (ZnBr<sub>2</sub> aqueux). Intensités mesurées par balayage  $\omega - 2\theta$  de  $0,91 - 10,06^\circ \text{ min}^{-1}$  sur un intervalle  $(1,0 + 0,35 \tan\theta)^\circ$ ,  $\theta_{\text{max}} = 23^\circ$ . Les intensités de 3 réflexions standard sont mesurées toutes les 5000 s pendant toute la collection des données. Pas de variation significative ( $< 1\%$ ), 3192 réflexions mesurées, 1669 indépendantes et 494 avec  $l > 3\sigma_l$ ,  $0 < h < 17$ ,

$0 < k < 12$ ,  $0 < l < 11$ . Les calculs effectués sur PDP 11/44 utilisant le logiciel SDP (Frenz, 1978). La structure déterminée par les méthodes directes MULTAN (Main, Woolfson & Germain, 1977) et affinée par la méthode des moindres carrés avec matrice complète, quantité minimisée  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  où  $w = 1$ . Les hydrogènes placés en position théorique, affinement anisotrope pour les atomes lourds sauf l'atome d'azote pont-nitride et les hydrogènes. Valeur finale de  $R = 0,051$  ( $wR = 0,065$ );  $S = 1,26$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,04$ . Une synthèse de différence de Fourier ne révèle aucune densité électronique résiduelle dans le domaine des ligands Pc, ni dans l'espace intermoléculaire. Sur l'axe d'ordre 4 de la molécule, on détecte deux pics correspondant à une densité résiduelle de  $1,2 \text{ e \AA}^{-3}$  de part et d'autre de l'atome de fer à une distance de  $1,079 \text{ \AA}$  probablement dus à des effets d'absorption non corrigée. Les facteurs de diffusion sont issus de: *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigées de  $f'$  et de  $f''$ .

**Discussion.** Le Tableau 1\* donne les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents; la Fig. 1 montre la numérotation des atomes; sur la Fig. 2 la droite formée par la chaîne Br—Fe—N—Fe—Br est mise en évidence dans l'empilement selon a. La seule étude sur une molécule comparable est celle de (FeTPP)<sub>2</sub>N (Scheidt, Summerville & Cohen, 1976); dans le cas présent, le macrocycle n'a pas de déviation supérieure à l'incertitude de la mesure par rapport à un plan rigoureux. Le fer, contrairement aux cas de (FeTPP)<sub>2</sub>N et (FeTPP)<sub>2</sub>O

\* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes, des facteurs d'agitation thermique, des autres longueurs de liaison et angles de valence, des angles de torsion ainsi que des angles dièdres ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51490: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos\gamma)B(1,2) + ac(\cos\beta)B(1,3) + bc(\cos\alpha)B(2,3)].$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Fe1	2500	2500	1244 (2)	2,8 (4)
Br1	2500	2500	-667 (2)	4,5 (4)
N1	3766 (4)	1893 (4)	1195 (6)	3,0 (2)
C2	5421 (6)	1665 (6)	1222 (8)	3,7 (2)
N2	8411 (4)	3313 (4)	1220 (7)	3,5 (3)
C7	4991 (6)	742 (6)	1236 (7)	3,5 (2)
C1	4652 (5)	2362 (6)	1216 (6)	3,3 (2)
C4	6966 (6)	911 (7)	1282 (9)	5,3 (3)
C3	6435 (6)	1754 (6)	1250 (1)	4,7 (2)
C8	3949 (6)	907 (6)	1216 (6)	3,4 (2)
C6	5545 (6)	-110 (6)	1271 (8)	4,2 (2)
C5	6536 (6)	6 (7)	1300 (1)	5,3 (3)
N-1*	2500	2500	2500	2,7 (3)
H1	6742	2435	1201	5,0
H2	7705	975	1213	5,0
H3	6975	-562	1418	5,0
H4	5239	-774	1282	5,0

\*N-1 affiné isotropiquement, atomes d'hydrogène non affinis.

Tableau 2. Longueurs de liaisons ( $\text{\AA}$ ) et angles de valence ( $^\circ$ )

Fe1-Br1	2,495 (3)	N1-Fe1-N1	91,9 (3)
Fe1-N1	1,639 (2)	Br1-Fe1-N1	88,1 (3)
Fe1-N1	1,945 (6)	C1-N1-C8	107,4 (6)
N1-C1	1,387 (9)	C7-C2-C1	107,2 (7)
N2-C1	1,334 (1)	C7-C2-C3	119,9 (8)
N1-C8	1,388 (1)	C1-C2-C3	132,8 (8)
C7-C8	1,460 (1)	C2-C7-C8	105,9 (7)
C2-C7	1,410 (1)	C2-C7-C6	122,0 (8)
C7-C6	1,407 (1)	C8-C7-C6	132,1 (8)
C2-C1	1,437 (1)	N1-C1-C2	109,8 (7)
C4-C3	1,379 (1)	N1-C1-N2	127,5 (7)
C2-C3	1,410 (1)	C2-C1-N2	122,7 (7)
C4-C5	1,387 (1)	C3-C4-C5	122,4 (8)
C6-C5	1,381 (1)	N1-C8-C7	109,5 (7)
C6-H4	1,01	C7-C6-C5	116,4 (8)
C3-H1	1,04	C4-C5-C6	122,1 (8)
C5-H3	1,01		

(Hoffman, Collins, Day, Fleischer, Srivastava & Hoard, 1971), est situé au centre du carré formé par les azotes pyrroliques. Dans une même molécule, ces carrés sont distants de 3,278  $\text{\AA}$ ; ce qui représente deux fois la distance Fe-N-1 (Tableau 2). Le pont niture, plus court que celui de  $(\text{FeTPP})_2\text{N}$ , reste cependant très comparable ( $1,639 < 1,661 \text{\AA}$ ). La distance entre plans Pc est plus longue que dans  $(\text{ZnPc})_2\text{Cl}_2$  (Mossoyan-Deneux *et al.*, 1985) où il n'existe pas de pont (3,278 au lieu de 3,16  $\text{\AA}$ ). On remarque que la distance Fe-N pyrrolique (1,945  $\text{\AA}$ ) est très voisine de celle observée pour  $[\text{FePc}(\text{CN})_2]^-$  (1,944  $\text{\AA}$ ) (Küppers, Kalz & Homborg, 1985), le degré d'oxydation est plus élevé alors que la géométrie reste celle d'un octaèdre autour du fer. Une autre remarque importante est la distance plus faible entre les plans passant par les deux macrocycles adjacents: 3,247 au lieu de 3,36  $\text{\AA}$  dans le cas de  $(\text{ZnPc})_2\text{Cl}_2$  ainsi qu'une distance de 2,94  $\text{\AA}$  entre Br et l'hydrogène périphérique le plus proche. Ces

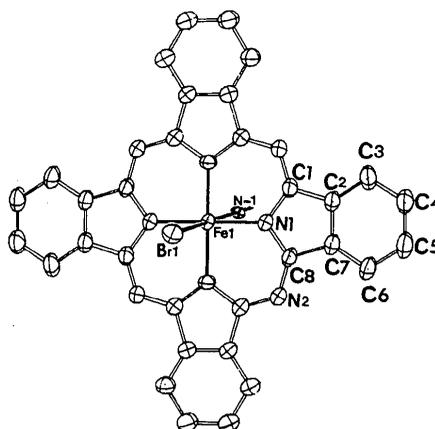


Fig. 1. Numérotation des atomes du cycle phtalocyanine.

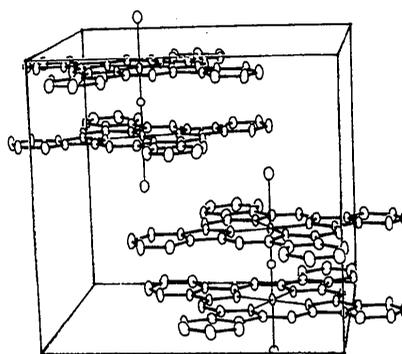


Fig. 2. Vue de l'empilement dans la maille selon l'axe a.

éléments expliquent les conductivités bien supérieures ( $0,5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) observées sur ces cristaux par rapport aux échantillons comparables de  $(\text{ZnPc})_2\text{Cl}_2$ .

## Références

- BOTTOMLEY, L. A., GORCE, J. N., GOEDKEN, V. L. & ERCOLANI, C. (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 3733-3737.
- FRENZ, B. A. (1978). Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft Univ. Press.
- HOFFMAN, A. B., COLLINS, D. M., DAY, V. W., FLEISCHER, E. B., SRIVASTAVA, T. S. & HOARD, J. L. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3620-3626.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- KÜPPERS, H., KALZ, W. & HOMBORG, H. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1420-1423.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1977). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MOSSOYAN-DENEUX, M., BENLIAN, D., PIERROT, M., FOURNEL, A. & SORBIER, J. P. (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 1878-1882.
- SCHIEDT, W. R., SUMMERVILLE, D. A. & COHEN, I. A. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6623-6628.
- SCHNEIDER, O. & HANACK, M. (1980). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 392-393.
- SCHRAMM, C. J., SCARINGE, R. P., STOJAKOVIC, D. R., HOFFMAN, B. M. & IBERS, J. A. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6702-6713.