

Ein ästhetisch ansprechendes trigonales Netz, das durch Selbstorganisation im Festkörper aus NMe_4^+ -Ionen und enantio-merenreinen Δ - und Λ -Isomeren des links oben gezeigten anioni-

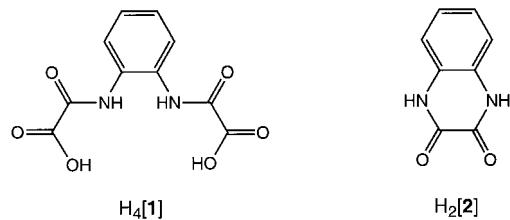
schen Eisen(III)-Komplexes entsteht, beschreiben Y. Journaux, M. C. Muñoz, José R. Pedro und Mitarbeiter auf den nachfolgenden Seiten.

Ein neuartiger Eisen(III)-Komplex mit einem cyclischen Amidliganden und einer Struktur aus Schichten alternierender Chiralität**

M. Carmen Muñoz,* Rafael Ruiz, Maria Traianidis, Ally Aukauloo, Joan Cano, Yves Journaux,* Isabel Fernández und José R. Pedro*

Wenn neutrale Moleküle oder Ionen sich einander nähern und Feststoffe mit geordneten Strukturen entstehen, sind hochselektive Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen wirksam, die die Packung im Kristall bestimmen. Die supramolekulare Chemie hat uns eine Fülle von Bezeichnungen und Konzepten geliefert, um die wesentlichen Merkmale dieser Wechselwirkungen im Feststoff beschreiben zu können.^[1, 2] In diesem Sinne kann man von supramolekularer Festkörperchemie oder ganz analog von kristallinen Supramolekülen sprechen. In diesem recht jungen Forschungszweig sind empirische Methoden legitime (und häufig die einzigen) Verfahren auf dem Weg zum Kristall-Engineering.^[3]

Seit kurzem untersuchen wir die Verwendbarkeit zweifach *N*-substituierter Oxamidsäureliganden wie H₄[1] zur Herstellung von Eisenamidokomplexen.^[4] Interessanterweise stellten



wir fest, daß in basischem Medium und in Gegenwart von Eisen(III)-Ionen unter Cyclisierung des Liganden Et₂H₂[1] (des Diethylesters von H₄[1]) der cyclische Amidligand H₂[2] entsteht, der als zweizähniger 2,3-Chinoxalindionat-Ligand [$\eta^2\text{-}2$]²⁻ im gebildeten Eisen(III)-Komplex vorliegt.^[5] Hier

[*] Dr. M. C. Muñoz

Departamento de Física Aplicada
Universidad Politécnica de Valencia
E-46071 Valencia (Spanien)

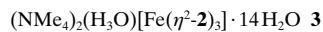
Dr. Y. Journaux, Dr. R. Ruiz, M. Traianidis, Dr. A. Aukauloo,
Dr. J. Cano

Laboratoire de Chimie Inorganique
URA 420, CNRS
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)
Fax: (+33) 169154754
E-mail: jour@icmo.u-psud.fr

Dr. J. R. Pedro, Dr. I. Fernández
Departament de Química Orgánica
Facultat de Química
Universitat de València
E-46100 Burjassot, València (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom DGICYT (Ministerium für Erziehung und Wissenschaft, Spanien) unterstützt (PB94-0985, PB94-1002). R. R. und J. C. danken dem Ministerium für Erziehung und Wissenschaft, Spanien, und dem Training Mobility Research Program der EU für Postdoktorandenförderungen. Wir danken Prof. Miguel Julve und Dr. J. Antonio Real für hilfreiche Diskussionen. Ebenso danken wir Prof. René Clement und Dr. Thibaud Coradin für anregende Diskussionen über die Chemie von Intercalationsverbindungen.

berichten wir über die Synthese, die Struktur im Kristall sowie die physikalischen Eigenschaften dieser neuen Verbindung **3**, eine der seltenen Eisenverbindungen, in denen ein Amidoligand über das Sauerstoffatom an das Eisenzentrum gebunden ist.



In Kristallen von **3** sind diskrete, einkernige $[\text{Fe}(\eta^2\text{-}2)_3]^{3-}$ -Komplexionen vorhanden sowie Tetramethylammonium- und Oxoniumionen und Wassermoleküle (Abb. 1). Interessanterweise liegen im Kristall abwechselnd zueinander parallele

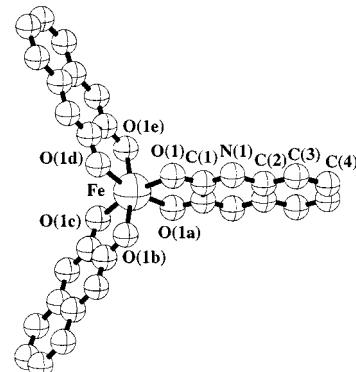


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der einkernigen $[\text{Fe}(\eta^2\text{-}2)_3]^{3-}$ -Einheit von **3** (Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Fe-O(1) 2.011(4); O(1)-Fe-O(1a) 80.4(3), O(1)-Fe-O(1b) 90.7(2), O(1)-Fe-O(1c) 166.3(3), O(1)-Fe-O(1d) 90.7(2), O(1)-Fe-O(1e) 99.8(3) [Symmetrieeoperationen: (a) 2 - x, 1 - x + y, 1/2 - z, (b) 2 - y, 1 + x - y, z; (c) 1 + x - y, 2 - y, 1/2 - z, (d) 1 - x + y, 2 - x, z; (e) y, x, 1/2 - z].

Schichten aus $[\text{Fe}(\eta^2\text{-}2)_3]^{3-}$ -Ionen und NMe_4^+ -Ionen vor. Innerhalb der Anionenschichten sind die Eisenkomplexionen nach einem Dreiecksmuster in der *ab*-Ebene angeordnet (der Abstand zweier Eisenzentren beträgt 12.2 Å; Abb. 2, oben). Die aromatischen Ringe der Liganden eines Komplexanions sind so zwischen denen der Nachbarmoleküle angeordnet, daß die Kante jedes Rings mit den Flächen zweier aromatischer Ringe eines Nachbarmoleküls wechselwirkt. Zwei Wasserstoffatome jedes Phenylrings sind auf die Stickstoffatome der Heteroatomringe von Nachbarmolekülen gerichtet, so daß die Coulomb-Anziehung zwischen dem partiell positiv geladenen Wasserstoff- und dem partiell negativ geladenen Stickstoffatom die Richtung der Wechselwirkung bestimmt und den größten Beitrag zur Anziehungsenergie leistet. Dies führt zu kleinen tetraederförmigen Hohlräumen mit C-H...N-Abständen zwischen 3.63 und 5.24 Å, in denen sich die NMe_4^+ -Ionen befinden. Sie sind ober- und unterhalb der Anionenschichten angeordnet, wobei eine der Methylgruppen in Richtung des Hohlraumzentrums weist. Die anionischen Hohlräume haben somit eine gewisse Wirtsfunktion. Gäste und Wirsche scheinen allerdings nur durch elektrostatische Wechselwirkungen sowie durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten zu werden (die C-H...N-Abstände betragen zwischen 3.88 und 4.34 Å).

Die Schichtanordnung und die Topologie in Kristallen von **3**, in denen eine Schicht aus $[\text{Fe}(\eta^2\text{-}2)_3]^{3-}$ -Oktaedern von zwei Schichten aus $\{\text{NMe}_4^+\}$ -Tetraedern umgeben ist, erinnern

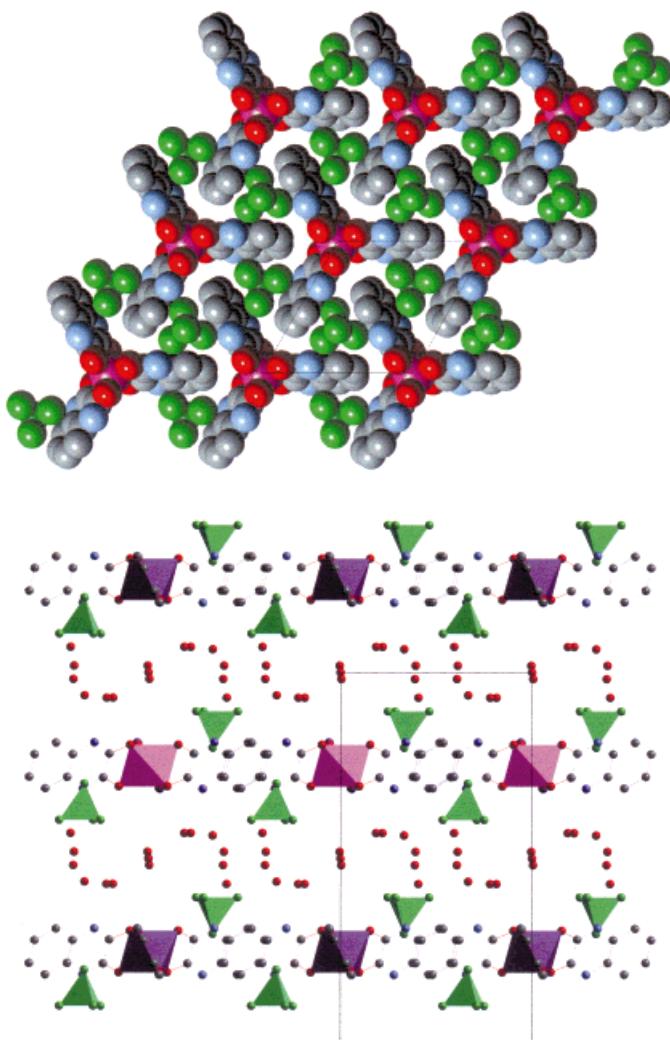


Abb. 2. Oben: Kalottenmodell eines Teils der Kristallstruktur von **3**, Projektion entlang der *c*-Achse. Die Durchmesser der Atome sind willkürlich. Eisen: violett, Sauerstoff: rot, Stickstoff: blau, Kohlenstoff: grau und grün. Unten: Projektion der Struktur von **3** entlang der *a*-Achse. Die tetraederförmig angeordneten Kohlenstoffatome der Tetramethylammoniumionen sind grün und die Eisen-Oktaeder der unterschiedlich chiralen Schichten dunkel- und hellviolett dargestellt.

an die Phyllosilicatmineralien, die zur bedeutenden Gruppe der Tone gehören. Bei diesen sind Schichten aus eckenverknüpften $\{\text{SiO}_4\}$ -Tetraedern mit Schichten aus kantenverknüpften $\{\text{M}(\text{O},\text{OH})_6\}$ -Oktaedern ($\text{M} = \text{Mg, Al}$) verbunden, wobei alternierend Tetraeder-, Oktaeder- und Tetraederschichten vorliegen.

Die Überlagerung der Schichten entlang der *c*-Richtung führt wegen der zum Ladungsausgleich in den Schichtzwischenräumen vorhandenen Oxoniumionen und der beträchtlichen Zahl an Wassermolekülen zu Schichtabständen von 10.3 Å (Abb. 2, unten). Die Wassermoleküle bilden über Wasserstoffbrückbindungen untereinander ein ungewöhnliches, zweidimensionales Gerüst mit $\text{O} \cdots \text{H}$ -Abständen zwischen 2.76 und 2.83 Å, überraschenderweise sind aber keine Wasserstoffbrückbindungen zu den Oxoniumionen vorhanden (Abb. 3, oben). Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle bilden ein gewelltes Netz aus gebogenen, fünfgliedrigen Ringen mit gemeinsamen Kanten, das von porenaartigen

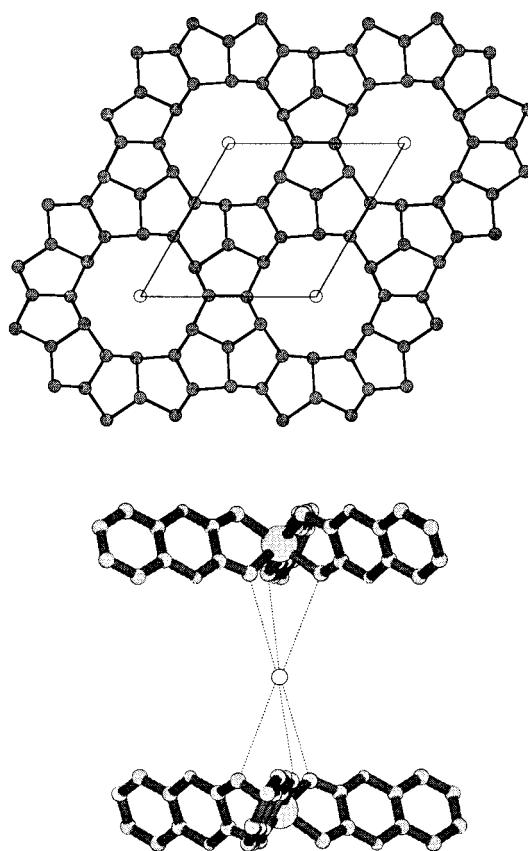


Abb. 3. Oben: Projektion der Sauerstoffatome der an dem aus Wasserstoffbrückbindungen aufgebauten Netz beteiligten Wassermoleküle von **3** entlang der *c*-Achse mit O-O-Verbindungslinien, die die ungefähre Lage der Wasserstoffbrückbindungen wiedergeben. Die Sauerstoffatome von Wassermolekülen und Oxoniumionen sind durch graue bzw. weiße Kreise wiedergegeben. Unten: Perspektivische Ansicht des oktaederartigen Polyeders um das Oxoniumion.

Zwölfringen unterbrochen wird (die gemittelten Durchmesser betragen 4.65 Å). Die Oxoniumionen befinden sich in den Zentren dieser Ringe aus zwölf über Wasserstoffbrückbindungen aneinander gebundenen Wassermolekülen. Die Schichten können daher als zweidimensionales Modell der dreidimensionalen Clathrate angesehen werden, die die Oxoniumionen als Gäste enthalten. Diese werden ihrerseits von recht schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen mit sechs negativ geladenen Amidsauerstoffatomen zweier verschiedener Eisenkomplexanionen benachbarter Schichten stabilisiert (siehe unten). So entsteht ein gestrecktes, oktaederartiges Polyeder mit O-O-Abständen von 4.32 Å, in dem das Oxonium eingeschlossen ist und deshalb nicht mit den H_2O -Molekülen wechselwirken kann, d.h., es ist nicht solvatisiert (Abb. 3, unten).

Das Eisenzentrum ist von sechs Amidsauerstoffatomen der zweizähnigen $[\eta^2\text{-2}]^{2-}$ -Liganden annäherungsweise trigonal verzerrt oktaedrisch umgeben. Benachbarte Schichten enthalten Δ - und Λ -Isomere, d.h., die Schichten weisen unterschiedliche Chiralitäten auf, wie im unteren Teil von Abbildung 2 gut zu sehen ist. Die Winkel um das Eisenzentrum weichen deutlich von der idealen Oktaedergeometrie ab, was an den sterischen Beschränkungen liegt, die durch die fünfgliedrigen Chelatringe bedingt sind (z.B. O(1)-Fe-O(1a)):

80.4°). Der Winkel zwischen der oberen und unteren Dreiecksfläche beträgt 51.6° (in einem regulären Oktaeder sind es 60°). Das Eisenzentrum des Oktaeders weist sechs äquivalente Fe-O_{Amid}-Bindungen mit Längen von 2.011 Å auf, die überraschenderweise kürzer sind als die im einzigen bisher beschriebenen Eisen(III)-Komplex mit sauerstoffgebundenen Amidliganden (2.165 Å), deren Amidgruppen in neutraler Form vorliegen.^[6] Sie ähneln aber den Längen der Fe-O-Bindungen von Eisen(III)-catecholatokomplexen (2.015 Å),^[7] was eine alternative Beschreibung von H₂[2] als 2,3-Chinaxalindiolat nahelegt, nachdem ein Amidproton durch ein Metallion substituiert wurde.^[8]

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich weitere Fragestellungen für die Synthese von Feststoffen mit geordneten Strukturen: Zum einen muß die Rolle der Tetramethylammoniumionen bei der Stabilisierung dieser besonders komplexen Struktur untersucht werden, was durch die Verwendung von Kationen anderer Struktur und Größe erreicht werden könnte. Zum anderen stellt sich die Frage, ob die einkernigen Eisenkomplexanionen auch andere Kationen binden können, die größere chemische oder physikalische Bedeutung haben als Oxoniumionen. Dies könnten Alkalimetall- oder Übergangsmetallionen sein. Beides wird von uns derzeit untersucht.

Experimentelles

3: Eine Lösung aus 1.54 g Et₂H₂[1] (5 mmol) und 100 mL MeOH wurde mit einer 25proz. MeOH-Lösung von NMe₄OH (10 mL, 25 mmol) versetzt und die erhaltene hellgelbe Lösung bei 60°C 30 min gerührt. 50 mL einer MeOH-Lösung von Fe(ClO₄)₃·H₂O (1.77 g, 5 mmol) wurden dann über einen Tropftrichter zugegeben, während die Lösung gerührt wurde. Die resultierende, intensiv rote Lösung wurde zur Abtrennung von festem, farblosem NMe₄ClO₄ filtriert und am Rotationsverdampfer auf 10 mL eingeengt. Die Lösung wurde nacheinander mit Diethylether und Aceton behandelt, wobei ein sehr hygroskopisches Produkt (Feststoff oder Öl) entstand, was in 300 mL Acetonitril aufgenommen wurde. Die erhaltene Suspension wurde 5 h unter starkem Rühren gelinde erwärmt und dann zur Abtrennung der restlichen Feststoffpartikel filtriert. Ein polykristalliner roter Feststoff, der abfiltriert und luftgetrocknet wurde, entstand nahezu sofort, wenn man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen ließ (Ausb. 60%). Wohlgeformte, große, hexagonale Prismen von **3**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Umkristallisieren aus Acetonitril erhalten. – Befriedigende C,H,N,Fe-Analyse. IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3424 und 1639 cm⁻¹ (O—H; H₂O und H₃O⁺), 1513 und 1462 cm⁻¹ (C=O), 1379 und 1244 cm⁻¹ (C—O), 947 cm⁻¹ (N—C; NMe₄⁺); UV/Vis (CH₃CN) $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ ($\epsilon[\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$): 230 (107000), 318 (43000), 330 (Schulter), 365 (12000), 460 (8000); magnetisches Moment (298 K): 5.9 μ_{B} ; elektrochemische Messungen (CH₃CN, 25°C, 0.1 mol dm⁻³ NEt₄ClO₄): $E_{\text{p}}(\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}})[\text{V}$ gegen SCE] ($\Delta E_{\text{p}}[\text{mV}]$): -1.38 (70).

Kristallstrukturanalyse von **3**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Mo_{K α} -Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator, 293 K. Datensammlung und -verfeinerung: ω -2 θ , Lorentz- und Polarisationskorrektur, aber keine Absorptionskorrektur (μ = 3.58 cm⁻¹). Die Struktur wurde mit Standard-Patterson-Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert. SHELX86, SHELX93,^[9] C₃₂H₆₇FeN₈O₂₁, trigonal, Raumgruppe P3c1, a = b = 12.205(3), c = 20.545(3) Å, V = 2650(1) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.20 g cm⁻³, $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Kristallabmessungen 0.10 × 0.10 × 0.10 mm³. Von 1568 unabhängigen Reflexen wurden 1491 als beobachtet angesehen mit $I > 2\sigma(I)$. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Weiterhin muß wegen der Ladungsneutralität pro Eisenzentrum ein Proton vorhanden sein, das an ein Wassermolekül des Solvens gebunden sein sollte (die alternative Formulierung als Eisen(IV) widerspricht den Ergebnissen der magnetischen Messungen). Wegen der Besetzungszahlen von O(2), O(3), O(4) und O(5) (zwei, sechs, sechs bzw. eins für jedes Eisenzentrum) kann das Proton zweifelsfrei dem

O(5)-Zentrum, das auch eine spezielle Lage in der Struktur einnimmt, zugeordnet werden und muß nicht in das Netz aus Wassermolekülen eingefügt werden. Die Fehlordnungen der NMe₄⁺- und der H₃O₃⁺-Ionen sowie die einiger Wassermoleküle wird wahrscheinlich wegen der dreizähligen Symmetrie der Struktur verstärkt. Die Verfeinerung von 103 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern für alle Zentren, ausgenommen das O(5)-Zentrum, das isotrop verfeinert wurde, ergab: R = 0.094, R_{w} = 0.108, S = 1.2. Die graphischen Darstellungen der Kristallstruktur wurden mit dem Programm CRYSTAL MAKER angefertigt.^[10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100457“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 22. Januar 1998 [Z11392]

Stichwörter: Chiralität • Eisen • O-Liganden • Schichtverbindungen • Strukturaufklärung

- [1] A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2328, zit Lit.
 [2] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13.
 [3] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1888.
 [4] R. Ruiz, M. Traianidis, A. Aukuloo, Y. Journaux, I. Fernández, J. R. Pedro, B. Cervera, I. Castro, M. C. Muñoz, *Chem. Commun.* **1997**, 2283.
 [5] Derzeit untersuchen wir den Mechanismus der Cyclisierung, um zu verstehen, ob das Metallion bei dieser Reaktion eine Rolle spielt (und wenn ja, welche).
 [6] S. Ito, T. Okuno, H. Matsushima, T. Tokii, Y. Nishida, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4479.
 [7] K. N. Raymond, S. S. Isied, L. D. Brown, F. R. Fronczek, J. H. Nibert, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1767.
 [8] Dem Vergleich der Strukturdaten der Liganden in **3** mit denen des freien Liganden H₂[2] zufolge, der bereits angestellt wurde (C. Svensson, *Acta Chem. Scand. B* **1976**, *30*, 582), sind die überschüssigen Elektronen der deprotonierten Stickstoffatome teilweise über die Sauerstoffatome der Amidogruppen von $[\eta^2\text{-}2]^{2-}$ delokalisiert, so daß die Resonanzformeln **I** und **II** formuliert werden können. Bei **3** scheinen die C-O-Bindungen schwächer zu sein als bei H₂[2] (1.283 Å gegenüber 1.232 und 1.225 Å), während die zentrale C-C-Bindung stärker ist (1.484 Å gegenüber 1.522 Å), was auf einen weniger ausgeprägten Doppelbindungscharakter der C-O-Bindung und einen stärker ausgeprägten Doppelbindungscharakter der C-C-Bindung hinweist (**I**). Die C-N-Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen des Phenylrings und den Stickstoffatomen im Heterocyclus ähneln bei **3** dagegen Einfachbindungsängen (1.392 Å), wie es bei H₂[2] der Fall ist (1.392 und 1.398 Å). Dies steht im Gegensatz zu den C-N_{Amid}-Bindungsängen, die mit 1.307 Å in **3** kürzer als die in H₂[2] sind (1.345 und 1.337 Å; **II**).
 [9] a) G. M. Sheldrick, *SHELX. A Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1993**.
 [10] D. Palmer, *Crystal Maker*, Cambridge University Technical Services, Cambridge, Großbritannien, **1996**.

