

DIE STRUKTUR VON TRICHLORONITROSYLFERRAT, $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$

MANFRED STEIMANN, ULRICH NAGEL, REINHARD GRENZ und WOLFGANG BECK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. November 1982)

Summary

The X-ray structure of $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ has been determined. In the nearly perfect tetrahedral anion $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$ the Fe–N–O group is almost linear (Fe–N–O 177°).

Zusammenfassung

Die Röntgenstruktur von $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ wurde bestimmt. In dem nahezu ideal tetraedrisch gebauten Anion $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$ ist die Fe–N–O-Gruppe praktisch linear (Fe–N–O 177°).

Bei der Umsetzung des Roten Roussin'schen Salzes $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]$ mit Chlorwasserstoff in Pentan entsteht $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$ [1], das sich in Lösung allmählich in $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ umwandelt [2]. Die beiden Anionen $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]^-$ und $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$ wurden früher von Connelly und Gardner auf anderem Wege als $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ -Salze isoliert [2]. Im folgenden berichten wir kurz über die Struktur von $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]$. Das $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$ -Anion bildet ein fast ideales Tetraeder mit dem Eisenatom der formalen Oxidationsstufe +I im Zentrum (Fig. 1 und Tab. 2). Wie bei tetraedrischer Struktur mit d^7 -Elektronenkonfiguration am Metall zu erwarten ist, wurde für $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$ ein magnetisches Moment entsprechend drei ungepaarten Elektronen festgestellt [2]. Die Fe–N–O-Gruppe ist wie bei vielen Komplexen mit "NO⁺-Liganden" [3] nahezu linear (Tab. 2). Die Fe–N- und N–O-Abstände sind ähnlich gross wie in $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}]_2$ [4] und in $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ [5]. Die Fe–Cl-Abstände (Tab. 2) entsprechen dem Fe–Cl-Abstand in $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ [5]. Sie sind signifikant kürzer als die Fe–Cl-Abstände in $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ (~ 230 pm) [6,7].

Experimentelles

Wie in Lit. [1] beschrieben, wurde $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]$ mit HCl-Gas in Pentan umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus THF/Pentan wurden tiefrotbraune Nadeln erhalten, von denen eine zur Röntgenstrukturbestimmung ausgewählt wurde.

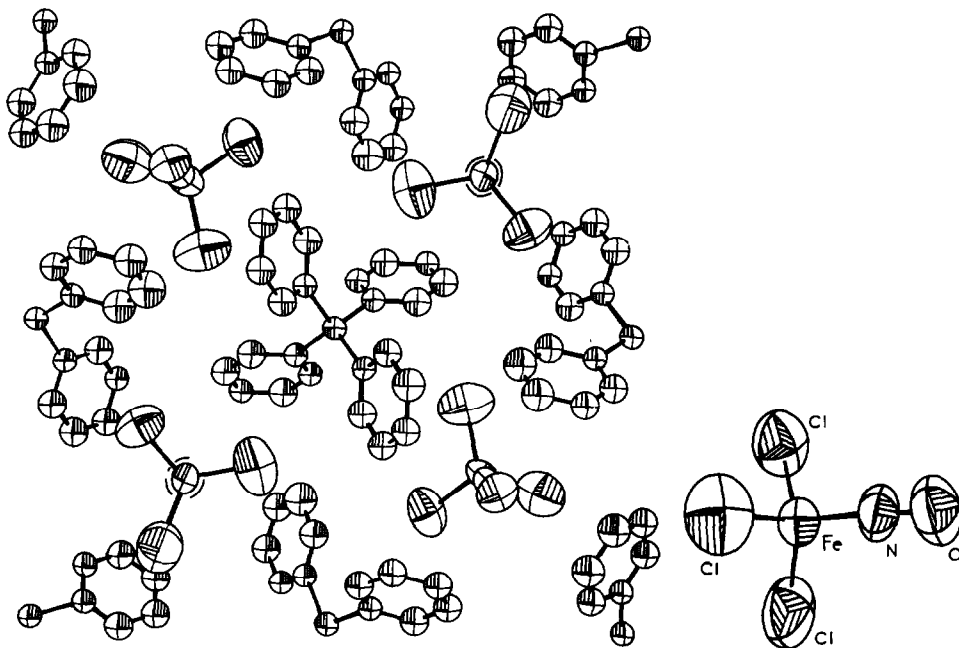


Fig. 1. Einheitszelle von $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Fig. 2. Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsCl}_3\text{FeNO}$. $M = 575.25 \text{ g mol}^{-1}$; tetragonal $P\bar{4}$, $a = b = 1833.5(6) \text{ pm}$, $c = 750.7(2) \text{ pm}$. $V = 2.524(2) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{gef}} = 1.507(2) \text{ g ml}^{-1}$, $d_{\text{ber}} = 1.51 \text{ g ml}^{-1}$.

Ein Kristallbruchstück der Grösse $0.2 \times 0.1 \times 0.4 \text{ mm}$ wurde auf einem Syntex R3-Diffraktometer vermessen; $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, Graphitmonochromator, ω -Scan, $\Delta\omega = 1.2^\circ$, $3^\circ \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$, 1480 Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$). Die Absorption wurde korrigiert ($\mu = 21.31 \text{ cm}^{-1}$). Die Strukturlösung erfolgte mit dem Shelx-Programmsystem und führte bei $R_1 = 0.0638$ und $R_w = 0.0569$ zu den in Tab. 1 und 2 angegebenen Daten,

$$R_w = \frac{\sum |F_0 - |F_c||w}{\sum F_0} \times w, \quad w = (\sigma^2(F_0) + 0.0003 F_0^2)^{-1}.$$

Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen eingesetzt, ihre Atomparameter sind in Tabelle 1 weggelassen. Die Arsenatome sitzen auf speziellen Lagen; die Phenylringe wurden bei der Strukturlösung als reguläre Sechsecke eingesetzt, wobei für die C-Atome ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert wurde. Die Restelektronendichte betrug nach der abschliessenden Verfeinerung $< 0.7 \text{ e } 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON $\text{Ph}_4\text{As}[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^a$

Atom	x/a	y/b	z/c	U
As(1)	0	0	0	0.052(1)
C(1)	0.0391(3)	0.0849(5)	-0.298(1)	0.065(5)
C(2)	0.0867(3)	0.1187(5)	-0.417(1)	0.082(5)
C(3)	0.1616(3)	0.1177(5)	-0.385(1)	0.073(5)
C(4)	0.1889(3)	0.0828(5)	-0.234(1)	0.082(5)
C(5)	0.1413(3)	0.0489(5)	-0.115(1)	0.074(5)
C(6)	0.0664(3)	0.0500(5)	-0.147(1)	0.054(4)
As(2)	0.5	0.5	0	0.057(1)
C(7)	0.4275(4)	0.4275(5)	-0.277(1)	0.069(5)
C(8)	0.3705(4)	0.4127(5)	-0.395(1)	0.087(5)
C(9)	0.3063(4)	0.4533(5)	-0.386(1)	0.088(5)
C(10)	0.2990(4)	0.5086(5)	-0.260(1)	0.091(5)
C(11)	0.3560(4)	0.5233(5)	-0.142(1)	0.077(5)
C(12)	0.4202(4)	0.4828(5)	-0.151(1)	0.061(4)
As(3)	0.5	0	0.0206(3)	0.0558(8)
C(13)	0.4501(4)	-0.0834(5)	0.319(1)	0.067(5)
C(14)	0.3975(4)	-0.1112(5)	0.435(1)	0.074(4)
C(15)	0.3239(4)	-0.0958(5)	0.407(1)	0.095(5)
C(16)	0.3028(4)	-0.0527(5)	0.263(1)	0.124(7)
C(17)	0.3554(4)	-0.0249(5)	0.147(1)	0.094(5)
C(18)	0.4290(4)	-0.0402(5)	0.175(1)	0.055(4)
C(19)	0.4126(5)	0.0504(3)	-0.267(1)	0.073(5)
C(20)	0.3834(5)	0.1025(3)	-0.385(1)	0.071(4)
C(21)	0.4023(5)	0.1758(3)	-0.366(1)	0.075(5)
C(22)	0.4504(5)	0.1970(3)	-0.232(1)	0.086(5)
C(23)	0.4796(5)	0.1450(3)	-0.116(1)	0.084(5)
C(24)	0.4607(5)	0.0717(3)	-0.136(1)	0.057(4)
Fe	0.2573(1)	-0.2414(1)	-0.0938(3)	
Cl(1)	0.1696(3)	-0.3139(4)	-0.1960(8)	
Cl(2)	0.2307(4)	-0.1246(4)	-0.1643(8)	
Cl(3)	0.3661(4)	-0.2758(4)	-0.196(1)	
N(1)	0.2655(7)	-0.2518(7)	0.130(1)	
O(1)	0.2710(8)	-0.2550(8)	0.278(2)	

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.101(3)	0.090(2)	0.069(2)	-0.002(1)	0.007(2)	-0.007(2)
Cl(1)	0.176(6)	0.246(7)	0.125(5)	-0.011(5)	-0.028(4)	-0.051(5)
Cl(2)	0.342(9)	0.192(6)	0.127(6)	0.014(5)	-0.003(6)	0.049(6)
Cl(3)	0.259(8)	0.206(7)	0.194(7)	-0.022(6)	0.067(6)	-0.027(6)
N(1)	0.12(1)	0.13(1)	0.064(9)	-0.021(9)	0.011(8)	-0.04(1)
O(1)	0.16(1)	0.14(1)	0.09(1)	0.01(1)	-0.00(1)	0.01(1)

^a Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch: $T = \exp. [-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND – WINKEL IM $[\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_3]^-$ -ANION

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Fe–Cl(1)	222.4(7)	Cl(1)–Fe–Cl(2)	109.3(3)
Fe–Cl(2)	225.8(7)	Cl(1)–Fe–Cl(3)	111.0(3)
Fe–Cl(3)	222.8(8)	Cl(1)–Fe–N(1)	109.8(5)
Fe–N(1)	170(1)	Cl(2)–Fe–Cl(3)	112.4(3)
N(1)–O(1)	112(2)	Cl(2)–Fe–N(1)	111.0(5)
		Cl(3)–Fe–N(1)	103.3(5)
		O(1)–N(1)–Fe	177(1)

Literatur

- 1 W. Beck, R. Grenz, F. Götzfried und E. Vilsmaier, Chem. Ber., 114 (1981) 3184.
- 2 N.G. Connelly und C. Gardner, J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 1525.
- 3 J.H. Enemark und R.D. Feltham, Coord. Chem. Rev., 13 (1974) 339.
- 4 L.F. Dahl, E.R. de Gil und R.D. Feltham, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 1653.
- 5 J. Kopf und J. Schmidt, Z. Naturforsch. B,30 (1975) 149.
- 6 F.A. Cotton und C.A. Murillo, Inorg. Chem., 14 (1975) 2467.
- 7 J.W. Lauher und J.A. Ibers, Inorg. Chem., 14 (1975) 348.