Bioanorganische Modellkomplexe für Metalloproteine des Eisen(III):

Synthese, Kristallstrukturen und Magnetismus der zweikernigen Komplexe

$[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_3)_2] \cdot 5/3 \text{NaClO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3,67}$

(L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)

Bioinorganic Model Complexes for Metalloproteins of Iron(III):

Syntheses, Crystal Structures, and Magnetism of the Binuclear Complexes

$[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{L}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_3)_2] \cdot 5/3 \text{NaClO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3,67}$

(L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)

Karl Wieghardt*, Stefan Drücke, Phalguni Chaudhuri

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität, D-4630 Bochum, FRG

Ulrich Flörke, Hans-Jürgen Haupt

Lehrstuhl für Allgemeine Anorganische und Analytische Chemie der Universität,
Gesamthochschule, D-4790 Paderborn, FRG

Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg, FRG

Z. Naturforsch. **44b**, 1093–1101 (1989); eingegangen am 26. April 1989

Synthesis, X-Ray Structure, Magnetism, Binuclear Iron(III) Complexes

The reaction of LFeCl_3 (L = N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) with Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaClO}_4$, and $\text{Na}_2\text{SeO}_3/\text{NaClO}_4$ in aqueous solution affords the binuclear oxo bridged complexes $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_3)_2] \cdot 5/3 \text{NaClO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3,67}$ (**2**), $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SeO}_3)_2](\text{NaClO}_4)_{2,75} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**3**). The reaction of LFeCl_3 in dry methanol with Na_2SO_4 yields yellow crystals of $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-SO}_4)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**4**). The crystal structures of **1** and **2** have been determined by X-ray crystallography. Crystals of **1**, **2**, and **3** consist of neutral, binuclear μ -oxo bridged diiron(III) complexes which contain two additional O,O'-coordinated sulfato, sulfito, and selenito bridging ligands, respectively. The high spin ferric ions in **1**, **2**, and **3** are strongly intramolecularly antiferromagnetically spin exchange coupled with J values of $-97(1)$, $-104(2)$, and $-104(2) \text{ cm}^{-1}$ ($H = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, $S_1 = S_2 = 5/2$), respectively. **4** contains three μ -sulfato bridges between two Fe^{III} ions. Only a very weak antiferromagnetic coupling has been detected ($J = -5.5(5) \text{ cm}^{-1}$). Complex **1** serves as a model compound for the diiron(III) complex of the sulfate treated, oxidized form of the biomolecule uteroferrin.

Violette, saure Phosphatasen der Säugetiere sind eisenhaltige Metalloproteine, die die Hydrolyse von Phosphateestern katalysieren [1–3]. Das aktive Zentrum besteht aus einem zweikernigen Eisenkomplex mit einem $[\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}]$ -Strukturelement. In der rosafarbenen, aktiven Form liegt ein gemischtvalenter $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex vor, der in Gegenwart von tetraedrischen Oxoanionen wie HPO_4^{2-} , HAsO_4^{2-} , MoO_4^{2-} oder SO_4^{2-} und (möglicherweise) Sauerstoff zur katalytisch inaktiven, violetten Fe_2^{III} -Form oxidiert wird [4–8]. Die Oxoanionen werden dabei an die Fe^{III} -Ionen koordiniert. Aus EXAFS-Spektren dieser oxidierten, phosphathaltigen Formen wurden Abstände $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ von 3,0–3,2 Å und $\text{Fe} \cdots \text{P}$ von

3,1–3,2 Å bestimmt [9]. Beide Abstände sind in guter Übereinstimmung mit dreifach verbrückten Modellkomplexen des Eisen(III) vom Typ A [10, 11].

In Komplexen des Typs B, die drei μ -Arsenato-[11] oder drei μ -Chromato-Brücken [12] enthalten, beträgt der $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ -Abstand $\approx 4,5 \text{ Å}$, so daß dieser Typ für die Struktur des aktiven Zentrums in den Biomolekülen ausgeschlossen werden kann.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Wieghardt.

Die Existenz der $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{III}}]$ -Einheit in der oxidierten, phosphathaltigen Form des Biomoleküls wird als gesichert angenommen, weil eine starke antiferromagnetische Kopplung der beiden high spin Fe^{III} -Ionen nachgewiesen wurde ($-J > 150 \text{ cm}^{-1}$) [13].

Nachdem wir kürzlich über niedermolekulare, zweikernige μ -Phosphato-, μ -Arsenato- und μ -Chromato-Modellkomplexe des Eisen(III) berichtet haben [11], stellen wir hier die analogen μ -Sulfato-, μ -Sulfito- und μ -Selenito-Komplexe vor. Anatanaitis und Aisen haben nämlich berichtet [6], daß auch Sulfationen in der aktiven, rosafarbenen Form des Enzyms an das aktive Zentrum koordiniert werden. Über zweikernige μ -Sulfato-, μ -Sulfito- und μ -Selenito-Komplexe des Typs A oder B ist unseres Wissens noch nicht berichtet worden.

1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Bei der Hydrolyse von LFeCl_3 ($\text{L} = \text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) in einer 10-proz. wäßrigen Lösung von Natriumsulfat entstehen nach 2–3 d grüne Kristalle von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ **1**. Im IR-Spektrum ist deutlich zu erkennen, daß die beiden Sulfationen zweizählig koordiniert sind; die T_d -Symmetrie des unkoordinierten SO_4^{2-} ist in **1** auf C_{2v} erniedrigt. Es werden vier $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Streckschwingungen bei 1200, 1120, 1000 und 990 cm^{-1} beobachtet.

Die analoge Umsetzung von LFeCl_3 mit Natriumsulfit in wäßriger Lösung führte nach Zugabe von NaClO_4 zur Kristallisation von braun-schwarzen Kristallen von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SO}_3)_2] \cdot 5/3 \text{NaClO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3,67}$ **2**. Das IR-Spektrum dieser Substanz zeigt drei starke $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Schwingungen bei 1010, 940 und 850 cm^{-1} , die der $\nu(\text{S}=\text{O})$ - und den beiden IR-aktiven $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Valenzschwingungen von O, O' -koordiniertem SO_3^{2-} zugeordnet werden. Die $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})$ -Valenzschwingung wurde bei 780 cm^{-1} beobachtet.

Wurde die obige Umsetzung mit $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ anstelle von Natriumsulfit durchgeführt, so kristallisierten grüne Kristalle von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-SeO}_3)_2](\text{NaClO}_4)_{2,75} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ **3** aus. Im IR-Spektrum wurden Banden bei 840 (m), 800 (sh, m) und 750 (s) cm^{-1} beobachtet, die den über O, O' -verbrückten SeO_3^{2-} -Liganden zugeordnet werden können.

Die Umsetzung von LFeCl_3 in wasserfreiem Methanol mit Na_2SO_4 führt zu einer klaren, gelben Lösung, aus der innerhalb von 12 h gelbe Kristalle von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-SO}_4)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **4** ausfallen. Aus dem IR-Spektrum läßt sich klar erkennen, daß O, O' -verbrückte, zweizählig koordinierte Sulfatgruppen mit lokaler C_{2v} -Symmetrie vorliegen. Es werden vier $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Valenzschwingungen bei 1250 (m), 1120 (s), 1090 (s), 1000 (s) beobachtet.

In Abb. 1 werden die Elektronenspektren von **1** und **4** gezeigt, die typisch sind für Komplexe des Typs A und B. Auffällig ist der Bandenreichtum der Komplexe mit $[\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}]$ -Einheit und zwei weiteren Oxoanionenbrücken, während Komplexe mit drei derartigen Brücken (also *ohne* μ -Oxobrücke) im sichtbaren Bereich keine Absorptionsmaxima zeigen; nur eine breite charge transfer (CT)-Bande im nahen UV-Bereich wird beobachtet. Die Absorptionsmaxima der Komplexe des Typs A im Bereich 500–12000 nm werden spin-verbotenen d–d-Übergängen der high spin Fe^{III} -Ionen zugeordnet. Die beachtliche Intensität dieser Banden wird durch die starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Fe^{III} -Ionen im Zweikernkomplex erreicht. Dieser Effekt wurde kürzlich von McCarthy und Güdel eingehend diskutiert [14]. Die Maxima im Bereich 350–480 nm mit Absorptionskoeffizienten $> 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wurden ursprünglich sog. „simultaneous pair excitation“-Banden zugeordnet [15]. Neuere Untersuchungen von Sanders-Loehr *et al.* [16] zeigen jedoch, daß es sich bei diesen Absorptionsbanden wahrscheinlich um CT-Banden der gewinkelten $[\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}]$ -Einheit handelt. Diese Banden wurden auch für das Biomolekül Hämyerthrin (oxidierte Form) beobachtet [17]. Interessanterweise sind diese Banden in den dreifach verbrückten Komplexen des Typs B nicht zu sehen; auch die (d–d)-Übergänge sind so intensitätsschwach, daß sie nicht beobachtet wurden. Typ-B-Komplexe sind, wie weiter unten gezeigt wird, nur sehr schwach antiferromagnetisch gekoppelt. Sie zeigen daher keine Intensitätssteigerung der spin-verbotenen (d–d)-Übergänge [14].

Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität wurden an gepulverten Proben von **1**, **2**, **3** und **4** nach der Faraday-Methode im Bereich 4,2–300 K durchgeführt [18]. Abb. 2 zeigt einen typischen Verlauf von χ_M gegen T. Das temperaturabhängige Verhalten der Suszeptibilität wurde gemäß der Theorie von Heisenberg, Dirac und Van

Abb. 1. Elektronenspektren von **1** (oben) und **4** (unten) in Acetonitril bei 20 °C.

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **1** (... experimentelle Werte, die durchgezogene Kurve wurde nach Gl. (1) berechnet).

Vleck für Spinaustauschkopplung zweier high spin Fe^{III}-Ionen berechnet. Der Ausdruck [19] für die temperaturabhängige Suszeptibilität χ_M wurde von dem allgemeinen, isotropen Austausch-Hamilton-operator $H = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ mit $S_1 = S_2 = 5/2$ abgeleitet,

$$\chi_M = \frac{(1-p)C(2e^{2x} + 10e^{6x} + 28e^{12x} + 60e^{20x} + 110e^{30x})}{1+3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x}} + 4,4 p/(T-\vartheta) \quad (1)$$

wobei $C = Ng^2\mu_B^2/k \cdot T$, $x = J/kT$ und p der prozentuale Anteil einer paramagnetischen Verunreinigung mit Curie-Weiss-Verhalten ist. Eine Anpassung der experimentellen Daten mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab die durchgezogene Kurve in Abb. 2 und die in Tab. I zusammengefaßten Werte für J , g und p .

In Komplexen des Typs A **1**, **2** und **3** sind die Fe^{III}-Ionen intramolekular stark antiferromagnetisch gekoppelt. Die J -Werte liegen im typischen Bereich von -80 bis -120 cm^{-1} , der für alle *oxo*-verbrückten Komplexe des Eisen(III) beobachtet wird [20]. In Komplex **4** sind dagegen die Fe^{III}-Ionen nur sehr schwach antiferromagnetisch gekoppelt. Ganz ähnliche Werte für J wurden für die Komplexe $[L_2Fe_2(\mu-XO_4)_3]$ mit $XO_4 = CrO_4^{2-}$, MoO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , $HAsO_4^{2-}$ beobachtet [11, 12].

Tab. I. Elektronenspektren (UV-vis; CH₃CN) und magnetische Eigenschaften der Komplexe.

Komplex	$\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ , [M ⁻¹ cm ⁻¹] pro Zweikern)	J [cm ⁻¹] ^a	g^b	p^c
1	665 (170), 575 (sh), 530 (250), 500 (sh), 490 (780), 450 (1000), 425 (1200), 340 (sh), 320 (5500)	– 97(2)	1,9(1)	0,14
2	660 (260), 539 (sh), 505 (1100), 433 (1700), 335 (sh), 275 (sh)	–104(2)	2,1(1)	0,3
3	634 (228), 536 (270), 470 (sh), 428 (1400), 361 (4200), 336 (4400), 270 (sh), 240 (17000)	–104(2)	2,07(7)	1,5
4	360 (sh) (3200)	– 5,5(5)	2,1(1)	0,6

^a $H = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ ($S_1 = S_2 = 5/2$); ^b die g -Werte wurden aus der temperaturabhängigen Suszeptibilität ermittelt; ^c Prozentgehalt einer paramagnetischen Verunreinigung mit Curie-Weiss-Verhalten.

Röntgenstrukturanalysen

Die Struktur des zweikernigen Neutralkomplexes im Kristall von **1** ist in Abb. 3 gezeigt; die Atomkoordinaten sind in Tab. II, Bindungsabstände und -winkel in Tab. III zusammengestellt. Zwei high spin Eisen(III)-Ionen sind über eine symmetrische Oxo-Brücke und zwei zweizählige Sulfatbrücken (C_{2v}-Symmetrie) miteinander verbunden. Die oktaedrische Koordinationssphäre der Eisenzentren wird durch je einen dreizähligen, facial koordinierten Aminliganden vervollständigt. Der Neutralkomplex besitzt die kristallographisch bedingte Lagesymmetrie m . Diese Symmetrie ist mit den Konformationen der drei fünfgliedrigen Chelatringe desamins ($\lambda\lambda\lambda$) oder ($\delta\delta\delta$) nicht kompatibel. Die anisotropen ther-

mischen Parameter der Methylenkohlenstoffatome sind bezeichnenderweise unrealistisch groß und spiegeln nur eine Fehlordnung wider, die allerdings durch ein Split-Atommodell nicht aufgelöst werden konnte. Dieses Fehlordnungsphänomen wird in den Festkörperstrukturen von Komplexen mit koordinierten N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononanliganden häufig beobachtet [11, 21].

Die [Fe–O–Fe]-Gruppe ist gewinkelt (122,1°); der mittlere Fe–O_{oxo}-Abstand ist mit 1,824 Å relativ lang. Der nichtbindende Fe...Fe-Abstand von 3,191(2) Å entspricht dem in anderen μ -Oxo-bis-(oxoanion)dieisen(III)-Komplexen gefundenen. Die beiden Fe–N-Bindungen, die sich in *trans*-Stellung zu den Fe–O_{oxo}-Bindungen befinden, sind um

Abb. 3. Struktur des Neutralkomplexes in Kristallen von **1**.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von $[\text{L}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
Fe(1)	2021(1)	2500	1982(1)	44(1)
Fe(2)	1988(2)	2500	– 416(2)	45(1)
S(1)	3066(2)	4112(4)	763(2)	56(1)
O(1)	1455(5)	2500	786(8)	47(3)
O(2)	2826(5)	3552(5)	1667(5)	61(3)
O(3)	2780(5)	3555(5)	– 135(5)	57(3)
O(4)	3946(5)	4216(7)	737(7)	83(3)
O(5)	2638(6)	5019(6)	778(7)	84(3)
N(1)	2623(8)	2500	3546(9)	50(4)
N(2)	1202(6)	1495(7)	2813(6)	59(3)
N(3)	1135(6)	3503(7)	– 1212(7)	57(3)
N(4)	2537(8)	2500	– 1963(11)	55(5)
C(1)	2343(11)	1649(12)	4090(13)	116(7)
C(2)	1635(10)	1157(10)	3728(11)	85(6)
C(3)	441(9)	2016(12)	3049(14)	119(8)
C(4)	3520(12)	2500	3504(15)	80(8)
C(5)	953(12)	664(13)	2211(10)	123(8)
C(6)	1585(11)	3847(11)	– 2129(11)	97(7)
C(7)	2281(13)	3380(14)	– 2498(14)	159(10)
C(8)	372(10)	2986(11)	– 1438(15)	115(8)
C(9)	918(10)	4324(11)	– 587(10)	90(6)
C(10)	3439(14)	2500	– 1978(16)	90(9)
O(6)	4977(8)	5889(10)	883(11)	141(4)
O(7)	4395(17)	7500	770(25)	225(12)

Äquivalente isotrope U sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

0,041 Å länger als die, die sich in *cis*-Positionen zu den Fe–O_{oxo}-Bindungen befinden. Es ist also der für diese Komplexe übliche strukturelle *trans*-Einfluß der μ -Oxobrücke zu beobachten. Allerdings ist er hier relativ schwach ausgeprägt, weil die Fe–O_{oxo}-Abstände relativ lang sind.

Die Schwefelatome sind tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Zwei unterschiedliche S–O-Abstände von 1,495 Å und 1,443 Å (Mittelwerte) sind typisch für zweizählige, verbrückende Koordination der SO_4^{2-} -Ionen. Holm *et al.* haben kürzlich über die Struktur eines μ -Sulfato-dieisen(III)-Komplexes berichtet [22]. Die (S–O)-Abstände in **1** und diesem Komplex sind sehr ähnlich, während die Fe–O_{SO}-Abstände in **1** etwas länger sind. In Holms Komplex sind die Fe^{III}-Ionen penta-, in **1** dagegen hexa-koordiniert.

Kristalle von **2** sind aus dem zweikernigen Neutralkomplex $[\text{L}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_3)_2]$, Natriumionen, Perchlorationen und Kristallwassermolekülen aufgebaut. Abb. 4 zeigt die Struktur des Neutralkomplexes; die Atomkoordinaten sind in Tab. IV, die Bindungsabstände und -winkel in Tab. V zusammengefaßt. Die Struktur des zweikernigen Neutralkomplexes entspricht der von **1**: zwei Fe(III)-Ionen sind über eine

Fe(1)–O(1)	1,833(10)	Fe(1)–O(2)	2,005(7)
Fe(1)–N(1)	2,295(13)	Fe(1)–N(2)	2,223(9)
Fe(2)–O(1)	1,815(10)	Fe(2)–O(3)	1,986(7)
Fe(2)–N(3)	2,231(9)	Fe(2)–N(4)	2,240(14)
S(1)–O(2)	1,488(7)	S(1)–O(3)	1,500(7)
S(1)–O(4)	1,421(8)	S(1)–O(5)	1,446(9)
N(1)–C(1)	1,466(15)	N(1)–C(4)	1,441(21)
N(2)–C(2)	1,480(15)	N(2)–C(3)	1,457(17)
N(2)–C(5)	1,470(17)	N(3)–C(6)	1,499(16)
N(3)–C(8)	1,456(17)	N(3)–C(9)	1,462(15)
N(4)–C(7)	1,483(15)	N(4)–C(10)	1,449(24)
C(1)–C(2)	1,415(19)	C(6)–C(7)	1,385(20)
		Fe(1)⋯Fe(1)'	3,191(2)
		Fe(1)⋯S(1)	3,250(2)
O(2)–Fe(1)–O(1)	97,9(3)	N(1)–Fe(1)–O(1)	175,2(4)
N(1)–Fe(1)–O(2)	85,3(3)	N(2)–Fe(1)–O(1)	98,0(3)
N(2)–Fe(1)–O(2)	162,1(3)	N(2)–Fe(1)–N(1)	78,3(3)
O(3)–Fe(2)–O(1)	97,9(3)	N(3)–Fe(2)–O(1)	97,4(3)
N(3)–Fe(2)–O(3)	90,8(3)	N(4)–Fe(2)–O(1)	175,0(5)
N(4)–Fe(2)–O(3)	85,5(3)	N(4)–Fe(2)–N(3)	78,8(3)
O(3)–S(1)–O(2)	106,9(4)	O(4)–S(1)–O(2)	109,4(5)
O(4)–S(1)–O(3)	109,8(6)	O(5)–S(1)–O(2)	109,3(5)
O(5)–S(1)–O(3)	108,9(5)	O(5)–S(1)–O(4)	112,5(6)
Fe(2)–O(1)–Fe(1)	122,1(5)	S(1)–O(2)–Fe(1)	136,4(5)
S(1)–O(3)–Fe(2)	137,2(5)		

Tab. III. Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] im Neutralkomplex von **1**.

Abb. 4. Struktur des Neutralkomplexes in Kristallen von **2**.Tab. IV. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von $[\text{L}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_3)_2] \cdot 5/3 \text{NaClO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3.67}$ (**2**).

Atom	x	y	z	U
Fe(1)	3887(1)	760(1)	2987(1)	35(1)*
O(1)	3919(5)	0	2500	35(5)*
N(1)	4974(6)	1586(5)	2504(8)	47(6)*
N(2)	4549(6)	880(5)	4298(7)	43(6)*
N(3)	3990(5)	1757(5)	3684(8)	49(6)*
C(1)	5497(7)	1624(8)	3232(10)	69(9)*
C(2)	5218(8)	1022(8)	3893(11)	73(10)*
C(3)	4607(7)	1446(7)	4902(10)	58(9)*
C(4)	4076(7)	1652(7)	4714(9)	66(7)*
C(5)	4629(7)	2408(7)	3308(10)	67(9)*
C(6)	4928(8)	2234(8)	2424(9)	74(9)*
C(7)	5142(8)	1393(8)	1586(9)	63(9)*
C(8)	4280(7)	212(6)	4811(10)	53(8)*
C(9)	3376(8)	1835(8)	3488(11)	78(10)*
S(1)	3017(2)	546(2)	1037(3)	55(2)*
O(2)	3501(5)	983(4)	1844(6)	57(5)*
O(3)	2363(6)	607(6)	1083(9)	113(8)*
O(4)	2987(4)	238(4)	3718(6)	50(5)*
Cl(1)	6667	3333	5243(4)	43(2)*
O(11)	7256(5)	3977(5)	4898(7)	78(6)*
O(12)	6667	3333	6218(12)	84(7)*
Cl(2)	0	3663(3)	7500	81(3)*
O(21)	– 268(8)	3166(7)	6773(9)	146(12)*
O(22)	– 518(6)	3778(7)	7841(12)	169(11)*
O _w (1)	8229(8)	434(8)	1399(11)	181(7)
Na(1)	9083(14)	435(15)	3055(19)	148(11)
O _w (3)	0	0	2038(37)	199(25)
O _w (4)	9846(15)	1555(12)	2781(18)	109(9)
O _w (5)	1455(15)	822(18)	4640(21)	184(14)

* Äquivalente isotrope U sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Oxo- und zwei O,O'-koordinierte Sulfidbrücken miteinander verknüpft; jedes Fe-Zentrum ist an einen Aminliganden koordiniert, so daß ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder entsteht. Der Neutralkomplex besitzt die kristallographische Lagesymmetrie C_2 , die Moleküle sind im Gegensatz zu **1** nicht fehlgeordnet. Daher sind die C–N- und C–C-Abstände und die thermischen Parameter in **2** normal.

Auch in **2** übt die Oxobrücke einen strukturellen *trans*-Einfluß auf die *trans*-ständigen Fe–N-Bindungen aus ($\Delta(\text{Fe}–\text{N}_{\text{trans}})–(\text{Fe}–\text{N}_{\text{cis}}) = 0,028 \text{ \AA}$), der hier allerdings sehr schwach ausgeprägt ist, weil die Fe–O_{sulfur}-Abstände (1,985 Å) etwas kürzer sind als die Fe–O_{sulfur}-Abstände in **1**. Die Fe–O_{oxo}-Abstände sind in **1** und **2** gleich und ebenso der Fe–O–Fe-Winkel, und – dadurch erzwungen – auch der Fe...Fe-Abstand. Die Schwefelatome sind pyramidal von jeweils drei O-Atomen umgeben; der terminale (S=O)-Abstand ist kurz (1,49(2) Å), während die (S–O)-Abstände der an die Fe-Zentren gebundenen O-Atome länger sind (1,54(1) Å).

Die beiden terminalen Atome O3 und O3' der beiden Sulfidbrücken eines Neutralkomplexes in **2** sind mit einem Kristallwassermolekül (O_w1) über H-Brücken intramolekular verbunden; O_w1 ist an ein Na⁺-Ion gebunden (Na–O_w1 2,96 Å). Das Na⁺-Ion ist verzerrt tetraedrisch von drei weiteren Atomen O_w3, O_w4 und O_w5 umgeben. O_w4 ist auch mit O3 der Sulfidbrücke über eine H-Brücke verbunden.

Fe(1)–O(1)	1,817(6)	Fe(1)–N(1)	2,236(10)
Fe(1)–N(2)	2,273(11)	Fe(1)–N(3)	2,282(12)
Fe(1)–O(2)	1,985(10)	Fe(1)–O(4)	1,985(8)
O(1)–Fe(1)'	1,818(5)	S(1)–O(2)	1,515(9)
S(1)–O(3)	1,490(15)	S(1)–O(4)'	1,536(9)
O(4)–S(1)'	1,536(8)	Fe(1)···Fe(1)'	3,166(3)
		Fe(1)···S(1)	3,234(4)
O(1)–Fe(1)–N(1)	96,2(4)	O(1)–Fe(1)–N(2)	95,9(4)
N(1)–Fe(1)–N(2)	78,7(4)	O(1)–Fe(1)–N(3)	172,4(4)
N(1)–Fe(1)–N(3)	78,9(4)	N(2)–Fe(1)–N(3)	77,5(5)
O(1)–Fe(1)–O(2)	97,2(3)	N(1)–Fe(1)–O(2)	87,8(4)
N(2)–Fe(1)–O(2)	162,1(3)	N(3)–Fe(1)–O(2)	88,4(4)
O(1)–Fe(1)–O(4)	98,7(4)	N(1)–Fe(1)–O(4)	162,9(4)
N(2)–Fe(1)–O(4)	91,5(4)	N(3)–Fe(1)–O(4)	85,4(4)
O(2)–Fe(1)–O(4)	98,4(4)	Fe(1)–O(1)–Fe(1)'	121,1(6)
O(2)–S(1)–O(3)	107,6(7)	O(2)–S(1)–O(4)'	106,5(5)
O(3)–S(1)–O(4)'	103,8(6)	Fe(1)–O(2)–S(1)	134,5(6)
Fe(1)–O(4)–S(1)'	135,4(7)		

Tab. V. Bindungsabstände [$\text{\AA}$] und -winkel [$^\circ$] im Neutralkomplex von **2**. Abb. 5. Idealisiertes H-Brückensystem in Kristallen von **2**.

Abb. 5 zeigt schematisch dieses H-Brückensystem. Es muß allerdings angemerkt werden, daß dieses eine idealisierte Darstellung ist, insofern als die Na-Ionen auf einer allgemeinen Lage in der Elementarzelle lokalisiert sind, der Besetzungsfaktor aus Elektroneutralitätsgründen aber nur 0,83 sein kann, weil die Cl-Atome der ClO_4^- -Anionen auf zwei speziellen Lagen mit den Besetzungsfaktoren 0,333 und 0,5 liegen. Die Qualität der Einkristalle von **2** war nicht ausreichend, das H-Brückenbindungssystem genauer zu definieren. Das Kristallwassermolekül O_w3 ist

fehlgeordnet und hat einen Besetzungsfaktor von 0,167.

Experimenteller Teil

Die Darstellung des Liganden N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (**L**) und des Komplexes LFeCl_3 erfolgte nach Literaturangaben [12, 23].

0,20 g (6 mmol) LFeCl_3 wurden in 30 ml einer 10-proz. wäßrigen Natriumsulfatlösung unter leicht-

tem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde bei 50 °C 30 min lang gerührt und an der Luft bei 20 °C 2–3 Tage stehengelassen. Grüne Kristalle wurden dann abfiltriert, mit Et₂O/EtOH (1:1) gewaschen und an der Luft getrocknet (Ausbeute: 0,13 g).

Analyse für [(C₉H₂₁N₃)₂Fe₂O(SO₄)₂] · 3 H₂O

Ber. C 30,18 H 6,75 N 11,73 Fe 15,59 S 8,95,

Gef. C 30,2 H 6,7 N 12,0 Fe 15,5 S 9,0.

[L₂Fe₂(μ-O)(μ-SO₃)₂] · 5/3 NaClO₄ · (H₂O)_{3,67} (**2**)

In 30 ml einer konzentrierten, wäßrigen Natriumsulfitlösung wurden 0,20 g LFeCl₃ gegeben und 40 min bei 20 °C gerührt. Die orangegelbe Suspension wurde dabei klar und färbte sich dunkelbraun. Dann wurden 0,2 g NaClO₄ zugegeben. Innerhalb von 12 h bei 20 °C bildeten sich braunschwarze Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden (Ausbeute: 0,12 g).

Analyse für

[(C₉H₂₁N₃)₂Fe₂O(SO₃)₂] · 5/3 NaClO₄ · (H₂O)_{3,67}

Ber. C 24,00 H 5,52 N 9,33 Fe 12,40 S 7,12,

Gef. C 23,8 H 5,6 N 9,1 Fe 12,0 S 7,1.

[L₂Fe₂(μ-O)(μ-SeO₃)₂](NaClO₄)_{2,75} · 5 H₂O (**3**)

Zu 20 ml einer wäßrigen Lösung von 0,20 g Na₂SeO₃ · 5 H₂O wurden 0,20 g (6 mmol) LFeCl₃ ge-

geben. Diese Suspension wurde 40 min bei 70 °C gerührt und anschließend mit 0,30 g NaClO₄ versetzt. Nach 12 h Stehens bei 20 °C hatten sich grüne Kristalle gebildet, die abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet wurden (Ausbeute: 0,15 g).

Analyse für

[(C₉H₂₁N₃)₂Fe₂O(SeO₃)₂](NaClO₄)_{2,75} · 5 H₂O

Ber. C 18,77 H 4,52 N 7,29 Fe 9,71,

Gef. C 18,8 H 4,5 N 7,1 Fe 9,5.

[L₂Fe₂(μ-SO₄)₃] · 2 H₂O (**4**)

Zu einer klaren Lösung von 0,50 g (1,5 mmol) LFeCl₃ in 40 ml CH₃OH (wasserfrei) wurden 1,5 g wasserfreies Na₂SO₄ gegeben und 40 min bei 50 °C gerührt. Ein unlöslicher farbloser Rückstand wurde von der gelben Lösung abfiltriert. Über Nacht fielen aus dem Filtrat quaderförmige, gelbe Kristalle aus, die abfiltriert und an der Luft getrocknet wurden (Ausbeute: 0,25 g).

Analyse für [(C₉H₂₁N₃)₂Fe₂(SO₄)₃] · 2 H₂O

Ber. C 27,75 H 5,91 N 10,79 Fe 14,35,

Gef. C 27,7 H 6,0 N 10,8 Fe 14,4.

Kristallstrukturanalysen

Die Abmessungen der Elementarzellen von **1** und **2** und Details der Intensitätsmessungen sind in

Tab. VI. Kristallographische Daten.

Formel	[(C ₉ H ₂₁ N ₃) ₂ Fe ₂ O(SO ₄) ₂] · 3 H ₂ O 1	[(C ₉ H ₂₁ N ₃) ₂ Fe ₂ O(SO ₃) ₂] · 5/3 NaClO ₄ · (H ₂ O) _{3,67} 2
Molgewicht	716,4	900,6
Kristallsystem	orthorhombisch	hexagonal
Raumgruppe	Pnma	P $\bar{3}$ c1
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 16,059(9) Å <i>b</i> = 14,021(6) Å <i>c</i> = 13,311(7) Å	<i>a</i> = 21,674(7) Å <i>c</i> = 14,099(4) Å
Zahl der Formeleinheiten	4	6
Zellvolumen [Å ³]	2997,0	5735,8
Kristallgröße [mm]	0,65 × 0,71 × 0,75	0,3 × 0,3 × 0,45
Diffraktometer	Nicolet R3m/V	AED II (Siemens)
Strahlung	Mo-K _α (Graphitmonochromator)	Mo-K _α (Graphitmonochromator)
Meßtemperatur [°C]	25(1)	22(1)
Scan-Typ	ω-2θ	ω-θ
Meßbereich [°]	3 ≤ 2θ < 55	3 ≤ 2θ < 50
Unabhängige Reflexe	2160 (I > 4σ(I))	1772 (I ≥ 2,5σ(I))
LS-Parameter	187	221
Absorptionskoeffizient	μ = 11,3 cm ⁻¹	μ = 10,5 cm ⁻¹
R-Wert	0,088	0,088
R _w -Wert	0,081	0,074
max. Restelektronendichte [e/Å ³]	0,3	1,0

Tab. VI zusammengefaßt. Die gemessenen Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert; empirische Absorptionskorrekturen (ψ -scans) wurden in beiden Fällen durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels Patterson- und Fouriersynthesen gelöst. Mit

Ausnahme der H-Atome wurden alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert [24].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] B. C. Antanaitis und P. Aisen, *Adv. Inorg. Biochem.* **5**, 111 (1983).
- [2] L. Que (Jr.) und R. C. Scarrow, in L. Que (Jr.) (Herausg.): *Metal Clusters in Proteins*, S. 152, ACS Symposium Series 372, ACS Washington (1988).
- [3] S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **100**, 353 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 344 (1988).
- [4] D. T. Keough, J. L. Beck, J. de Jersey und B. Zerner, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **108**, 1643 (1982).
- [5] B. C. Antanaitis und P. Aisen, *J. Biol. Chem.* **259**, 2066 (1984).
- [6] B. C. Antanaitis und P. Aisen, *J. Biol. Chem.* **260**, 751 (1985).
- [7] J. W. Pyrz, J. T. Sages, P. G. Debrunner und L. Que (Jr.), *J. Biol. Chem.* **261**, 11015 (1986).
- [8] S. Burman, J. C. Davis, M. J. Weber und B. A. Averill, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **136**, 490 (1986).
- [9] S. M. Kauzlarich, B. K. Teo, T. Zirino, S. Burman, J. C. Davis und B. A. Averill, *Inorg. Chem.* **25**, 2781 (1986).
- [10] W. H. Armstrong und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3730 (1985).
- [11] S. Drüeke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, H.-P. Fleischhauer und W. Haase, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [12] P. Chaudhuri, M. Winter, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chem.* **27**, 1564 (1988).
- [13] a) G. M. Mockler, J. de Jersey, B. Zerner, C. J. O'Connor und E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1891 (1983);
b) R. B. Lauffer, B. C. Antanaitis, P. Aisen und L. Que (Jr.), *J. Biol. Chem.* **258**, 14212 (1983);
c) B. A. Averill, J. C. Davis, S. Burman, T. Zirino, J. Sanders-Loehr, T. M. Loehr, J. T. Sage und P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3760 (1987).
- [14] P. J. McCarthy und H. U. Güdel, *Coord. Chem. Rev.* **88**, 69 (1988).
- [15] H. J. Schugar, G. R. Rossman, C. G. Barraclough und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2683 (1972).
- [16] J. Sanders-Loehr, W. D. Wheeler, A. K. Shiemke, B. A. Averill und T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [17] I. M. Klotz und D. M. Kurtz, *Acc. Chem. Res.* **17**, 16 (1984).
- [18] Wir danken Herrn Dipl.-Ing. H. P. Fleischhauer und Herrn Prof. Dr. W. Haase (TH Darmstadt) für die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten.
- [19] C. J. O'Connor, *Progr. Inorg. Chem.* **29**, 1203 (1982).
- [20] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **12**, 1 (1974).
- [21] J. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel und S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7387 (1987).
- [22] M. S. Reynolds und R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* **155**, 113 (1989).
- [23] K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chem.* **21**, 3086 (1982).
- [24] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53828, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.