

Diaqua(1,8-di-2-pyridyl-3,6-dithiaoctan-*N,S,S',N'*)cobalt(II)-diperchlorat,
[Co(C₁₆H₂₀N₂S₂)(H₂O)₂](ClO₄)₂

VON A. CASTINEIRAS, W. HILLER UND J. STRÄHLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland

UND M. V. PAREDES UND J. SORDO

Departamento de Química Inorganica, Facultad de Farmacia, Centro Coordinado del CSIC, Universidad de Santiago, Santiago de Compostela, Spanien

(Eingegangen am 4. April 1984; angenommen am 19. September 1984)

Abstract. $M_r = 598.34$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.676(4)$, $b = 13.357(4)$, $c = 15.835(6)$ Å, $\beta = 107.33(3)^\circ$, $V = 2357.4$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.686$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 11.770$ cm⁻¹, $F(000) = 1228$, $T = 293$ K. The final R value is 0.053 for 3179 significant [$I > 3\sigma(I)$] reflections. The compound is built up of discrete [Co(C₁₆H₂₀N₂S₂)(H₂O)₂]²⁺ and ClO₄⁻ ions. In the octahedral cations the ligand molecule bpdto is coordinated to one Co *via* the N and S atoms, forming one five-membered (CoSC₂S) and two six-membered (CoSC₃N) chelate rings. The two remaining positions are occupied by water molecules.

Einleitung. Der Chelatligand 1,8-di-2-pyridyl-3,6-dithiaoctan (bpdto) (Castineiras, Paredes & Hiller, 1984) kann eine Vielfalt von Konformationen in seinen Metallkomplexen annehmen. Bisher sind sowohl vierzählige bpdto-*N,S,S',N'*-Komplexe (Worrell, Genova & duBois, 1978; Nikles, Powers & Urbach, 1983; Goodwin & Lions, 1960; Brubaker, Brown, Yoo, Kinsey, Kutchan & Mottel, 1979) als auch zweizählige *N,N'*-Komplexe bekannt (Castineiras, Molleda, Masaguer & Coto, 1983). Die Verbindungen besitzen interessante Eigenschaften für die homogene Katalyse und als bioanorganische Modellschubstanzen. Im Rahmen unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit bpdto berichten wir im folgenden über die Kristallstruktur von [Co(bpdto)(H₂O)₂](ClO₄)₂.

Experimentelles. Prismatische Kristalle, $1,1 \times 0,6 \times 0,5$ mm; Gitterkonstanten wurden auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Fa. Enraf-Nonius, Delft) anhand von 25 Reflexen ($9^\circ < \theta < 17^\circ$) bestimmt; monoklin, $P2_1/n$, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω/θ scan, $\theta_{\max} = 24^\circ$, keine signifikante Änderung der drei Monitor-Reflexe im Verlauf der Messung; $h \pm 13$, $k \pm 15$, $l \pm 18$, 7681 gemessene Reflexe, 3828 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,036$), 3179 Reflexe mit einer Intensität $I > 3\sigma(I)$, die für die

Verfeinerung verwendet wurden. LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur (North, Phillips & Mathews, 1968), Extinktionskorrektur, Strukturaufklärung mit *MULTAN* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); H-Atomlagen wurden berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen; anisotrope Temperaturparameter für alle Atome (ausser H), $R = 0,053$, $R_w = 0,063$, 299 Parameter, $w = 1/\sigma_F^2$, $S = 2,581$, $\Delta\rho < |0,64|$ e Å⁻³, max. (Δ/σ) $< 0,021$. Die Atomformfaktoren entstammen den *International Tables for X-ray Crystallography* (Cromer & Waber, 1974). Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des *Structure Determination Package* (Frenz, 1982) auf einem Digital PDP 11/60 Computer durchgeführt.

Diskussion. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1, ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 2 aufgeführt.* Die Struktur des Kations [Co(bpdto)(H₂O)₂]²⁺ und die Atombezeichnung findet sich in Fig. 1, eine stereoskopische Darstellung in Fig. 2.

Der Komplex besteht aus diskreten [Co(bpdto-*N,S,S',N'*)(H₂O)₂]²⁺ Kationen und Perchlorat-Anionen. Die verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre des Kobaltatoms besteht aus den *cis* angeordneten S-Atomen und *trans*-ständigen N-Atomen des Liganden bpdto, sowie zweier O-Atome der Wassermoleküle. Das Kation enthält als Strukturelemente den Fünfring Co—S(1)—C(3)—C(4)—S(2) (Ring A) sowie die beiden sechsgliedrigen Chelatringe

* Listen der anisotropen Temperaturparameter, der berechneten Lageparameter der H-Atome, aller Bindungsabstände und -winkel, der Ausgleichsebenen, sowie der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind hinterlegt bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39753: 44 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Co–S(1)–C(2)–C(1)–C(11)–N(1) (Ring *B*) und Co–S(2)–C(5)–C(6)–C(21)–N(2) (Ring *C*). Der fünfgliedrige Ring *A* besitzt eine envelope-Konformation. Die Atome Co, S(1), S(2) und C(4) liegen nahezu in einer Ebene, das Atom C(3) befindet

sich 0,60 (1) Å oberhalb dieser Ebene. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen Co–S(1)–S(2)–C(4) und S(1)–C(3)–C(4) beträgt 45°. Die Sechsringe *B* und *C* liegen in einer Boot-Konformation vor. Die Atome Co und C(1) befinden sich 0,354 (1) bzw. 0,73 (1) Å oberhalb der Ausgleichsebene, die von den Atomen S(1), C(2), C(11) und N(1) gebildet wird. Die entsprechenden Werte im Ring *C* betragen 0,457 (1) Å (Co) und 0,77 (1) Å [C(6)]. Die Co–S-Bindungsabstände sind mit 2,467 (1) bzw. 2,487 (1) Å deutlich aufgeweitet. Bei terminalen S-Liganden werden die Co–S-Abstände im Bereich von 2,30 Å (Raper & Nowell, 1979) gefunden. Die Distanzen Co–N sind

Tabelle 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter (Å²)

Standardabweichungen in Klammern. $B_{\text{äq}} = \frac{4}{3}(B_{11}a^*{}^2 + \dots + B_{12}a^*b^*\cos\gamma + \dots)$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{äq}
Co	0,53599 (7)	0,01034 (5)	0,25977 (5)	2,3
S(1)	0,5133 (1)	0,0842 (1)	0,1129 (1)	2,8
S(2)	0,3174 (1)	0,0396 (1)	0,2314 (1)	3,1
O(1)	0,7268 (4)	–0,0005 (3)	0,2915 (3)	3,3
O(2)	0,5680 (4)	–0,0719 (3)	0,3821 (3)	3,4
N(1)	0,5491 (5)	0,1527 (4)	0,3249 (3)	2,7
N(2)	0,5012 (5)	–0,1325 (4)	0,1947 (3)	2,7
C(1)	0,6349 (6)	0,2394 (4)	0,2197 (4)	3,0
C(2)	0,5454 (7)	0,2176 (5)	0,1307 (5)	3,6
C(3)	0,3533 (6)	0,0789 (6)	0,0675 (5)	3,9
C(4)	0,2833 (7)	0,1090 (6)	0,1293 (5)	4,4
C(5)	0,2388 (6)	–0,0777 (6)	0,1962 (5)	4,0
C(6)	0,3200 (6)	–0,1666 (5)	0,2389 (5)	3,9
C(11)	0,5865 (5)	0,2398 (4)	0,2969 (4)	2,8
C(12)	0,5784 (6)	0,3286 (4)	0,3412 (5)	3,5
C(13)	0,5354 (6)	0,3292 (5)	0,4125 (5)	3,9
C(14)	0,4978 (6)	0,2412 (5)	0,4402 (5)	3,8
C(15)	0,5046 (6)	0,1549 (5)	0,3935 (4)	3,2
C(21)	0,4095 (6)	–0,1949 (5)	0,1924 (4)	3,2
C(22)	0,4009 (7)	–0,2862 (5)	0,1482 (5)	4,3
C(23)	0,4827 (8)	–0,3127 (5)	0,1068 (5)	4,7
C(24)	0,5761 (7)	–0,2494 (5)	0,1086 (5)	3,8
C(25)	0,5814 (6)	–0,1588 (5)	0,1535 (4)	3,0

Chlorat-Anionen

Cl(1)	0,1239 (2)	–0,1271 (1)	–0,1121 (1)	3,8
Cl(2)	0,1999 (2)	–0,0633 (1)	0,4504 (1)	3,6
O(11)	0,1710 (6)	–0,0698 (4)	–0,1672 (4)	8,7
O(12)	0,1326 (9)	–0,2260 (4)	–0,1311 (6)	12,0
O(13)	0,0092 (7)	–0,1059 (8)	–0,1216 (8)	17,4
O(14)	0,178 (1)	–0,1075 (8)	–0,0292 (6)	18,3
O(21)	0,3031 (5)	–0,0048 (5)	0,4514 (4)	6,4
O(22)	0,1075 (6)	–0,0500 (4)	0,3714 (4)	6,2
O(23)	0,2327 (6)	–0,1662 (4)	0,4634 (6)	7,8
O(24)	0,1605 (6)	–0,0332 (5)	0,5236 (4)	6,3

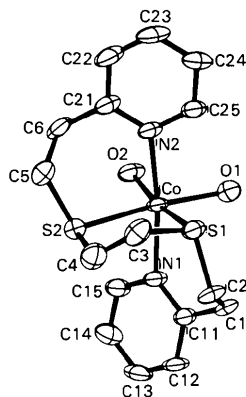


Fig. 1. Struktur des Kations mit Atombezeichnung. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°) mit Standardabweichungen in Klammern

Co–S(1)	2,467 (1)	N(1)–C(11)	1,362 (5)
Co–S(2)	2,487 (1)	C(11)–C(12)	1,396 (6)
Co–O(1)	2,138 (3)	C(12)–C(13)	1,366 (7)
Co–O(2)	2,161 (3)	C(13)–C(14)	1,372 (6)
Co–N(1)	2,146 (3)	C(14)–C(15)	1,384 (6)
Co–N(2)	2,149 (3)	C(15)–N(1)	1,338 (5)
S(1)–C(2)	1,826 (4)		
S(1)–C(3)	1,792 (5)	N(2)–C(21)	1,348 (5)
S(2)–C(4)	1,802 (5)	C(21)–C(22)	1,395 (6)
S(2)–C(5)	1,817 (4)	C(22)–C(23)	1,356 (7)
C(1)–C(11)	1,491 (6)	C(23)–C(24)	1,373 (7)
C(1)–C(2)	1,512 (6)	C(24)–C(25)	1,395 (6)
C(3)–C(4)	1,504 (7)	C(25)–N(2)	1,338 (5)
C(5)–C(6)	1,544 (7)		
C(6)–C(21)	1,495 (6)		
S(1)–Co–S(2)	87,16 (4)	Co–S(1)–C(2)	106,5 (2)
S(1)–Co–O(1)	93,46 (8)	Co–S(1)–C(3)	99,7 (2)
S(1)–Co–O(2)	171,88 (8)	C(2)–S(1)–C(3)	104,0 (2)
S(1)–Co–N(1)	94,08 (9)	Co–S(2)–C(4)	100,6 (2)
S(1)–Co–N(2)	87,21 (9)	Co–S(2)–C(5)	108,5 (2)
S(2)–Co–O(1)	174,08 (8)	C(4)–S(2)–C(5)	102,3 (3)
S(2)–Co–O(2)	97,81 (9)		
S(2)–Co–N(1)	82,56 (9)	C(11)–C(1)–C(2)	116,0 (4)
S(2)–Co–N(2)	90,9 (1)	C(1)–C(2)–S(1)	112,6 (3)
O(1)–Co–O(2)	82,3 (1)	S(1)–C(3)–C(4)	115,6 (3)
O(1)–Co–N(1)	91,5 (1)	C(3)–C(4)–S(2)	115,4 (3)
O(1)–Co–N(2)	95,0 (1)	S(2)–C(5)–C(6)	109,9 (3)
O(2)–Co–N(1)	92,9 (1)	C(5)–C(6)–C(21)	114,0 (4)
O(2)–Co–N(2)	86,3 (1)		
N(1)–Co–N(2)	173,2 (1)		

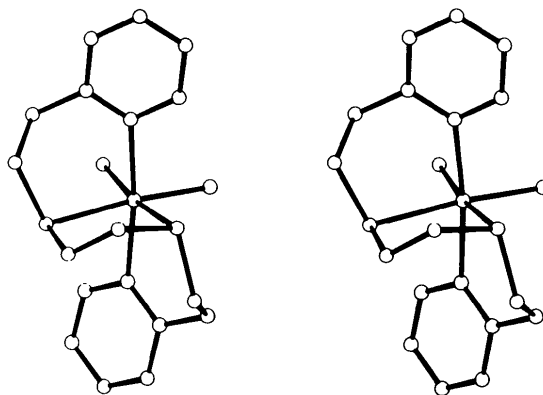


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Struktur des Kations.

vergleichbar mit denen in $[\text{Co}(\text{pyridin})_4]\text{Cl}_2$ (2,18 Å) (Long & Clarke, 1978) und $[\text{Co}(\text{1-vinylimidazol})_4]\text{Cl}_2$ (DeVaal, Hulsbergen & DeGraaff, 1983). Die Geometrie der ClO_4^- -Anionen entspricht den Erwartungswerten; die beobachteten Werte der Temperaturparameter lassen auf eine geringe Fehlordnung schliessen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums (AC).

Literatur

- BRUBAKER, G. R., BROWN, J. N., YOO, M. K., KINSEY, R. A., KUTCHAN, T. M. & MOTTEL, E. A. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 299–302.
- CASTINEIRAS, A., MOLLEDA, C., MASAGUER, J. R. & COTO, V. (1983). *Transition Met. Chem.* **8**, 129–131.
- CASTINEIRAS, A., PAREDES, M. V. & HILLER, W. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 2078–2079.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, Tabelle 2.2B. Birmingham: Kynoch Press.
- DEVAAL, P., HULSBERGEN, F. B. & DEGRAAFF, R. A. G. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1543–1544.
- FRENZ, B. A. (1982). *SDP-Plus, Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- GOODWIN, H. A. & LIONS, F. (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5013–5023.
- LONG, G. J. & CLARKE, P. J. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 1394–1401.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- NIKLES, D. E., POWERS, M. J. & URBACH, F. L. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 3210–3217.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- RAPER, E. S. & NOWELL, I. W. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1600–1603.
- WORRELL, J. H., GENOVA, J. J. & DUBOIS, T. D. (1978). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 441–446.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 43–45

Structure of *catena*-Aqua(1,10-phenanthroline)- μ -phthalato-copper(II) Hemihydrate, $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

BY I. KRSTANOVIĆ AND LJ. KARANOVIC

Crystallographic Laboratory, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Djušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia

AND DJ. STOJAKOVIC

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnedžijeva 4, 11000 Belgrade, Yugoslavia

(Received 26 June 1984; accepted 25 September 1984)

Abstract. $M_r = 434.9$, orthorhombic, $Pbcm$, $a = 11.670$ (3), $b = 11.175$ (3), $c = 14.073$ (3) Å, $V = 1835.3$ (8) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.57$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 1.23$ mm⁻¹, $F(000) = 888$, room temperature, $R = 0.055$ for 1708 independent reflections. The structure consists of square-pyramidal $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ complexes linked in polymeric chains by bridging phthalate anions. Pentacoordination of Cu involves two O atoms from different phthalate anions, two N atoms from a phenanthroline ligand, and the apical O atom of a water molecule. Another water molecule, occupying only one half of the available sites, is bonded to phenanthroline through two C—H...OH₂ interactions. The chains are joined in layers parallel to (100) by hydrogen bonds between H₂O ligands and phthalate ions.

Introduction. Phthalate anions within mixed Cu^{II} complexes have been shown to act as bridging ligands

through two, three or four O atoms from both their carboxylate groups (Biagini Cingi, Manotti Lanfredi, Tiripicchio & Tiripicchio Camellini, 1981; Krstanović, Karanović, Stojaković & Golič, 1982; Prout, Caruthers & Rossotti, 1971). The polymeric chains so obtained can be held together in the lattice in various ways. In $[\text{Cu}(\text{pht})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (pht = phthalate anion) there are only van der Waals interchain contacts (Biagini Cingi *et al.*, 1981), whereas in the $[\text{Cu}(\text{pht})(\text{NH}_3)_2]$ (Biagini Cingi, Guastini, Musatti & Nardelli, 1970) and $[\text{Cu}(\text{pht})(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)]$ (Krstanović *et al.*, 1982) complexes the carboxylate O atom belonging to one chain forms the apex of the Cu coordination polyhedron in the adjacent chain. In the present compound, $[\text{Cu}(\text{pht})(\text{H}_2\text{O})(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, pht behaves as a bridging ligand using only two O atoms, and the interchain contacts are realized through hydrogen bonds between carboxylate groups in one chain and the coordinated H₂O molecule in the next chain.