

durch Umsetzung von **2** mit der trifunktionellen Base N,N,N',N'',N'' -Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) unter Bildung des Komplexkations in **6** verdrängen. Dessen ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Me_3Pt -Einheit zwei Signalsätze bei $\delta = 0.66$ (3H, $^2J = 65.1$ Hz) und 0.80 (6H, $^2J = 68.7$ Hz). Die deutliche Hochfeldlage dieser Signale stimmt mit der starken Donorwirkung von PMDTA überein.

Eingegangen am 3. April 1997 [Z 10305]

Stichworte: Arenkomplexe · Brückenliganden · Platin · Silber

- [1] Übersicht: V. K. Jain, G. S. Rao, L. Jain, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 113.
 [2] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 686.
 [3] Kristallstrukturanalysen: Vierkreisdiffraktometer STOE STADI IV, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω - 2θ -Scans, Patterson-Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , semiempirische Absorptionskorrektur, H-Atomlagen in berechneten Positionen, Rechenprogramme SHELXS-86, SHELXL-93. – **2**: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{O}_{12}\text{Pt}_4\text{S}_4$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 1151.8(6)$, $c = 484.7(2)$ pm, $V = 5568(5)$ Å³, $Z = 6$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.786$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 153.59$ cm⁻¹, 2452 gemessene Reflexe, davon 2207 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, 150 Parameter, $R_1 = 0.102$, wR_2 (alle Daten) = 0.2932. – **3**: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{AgF}_9\text{O}_9\text{Pt}_2\text{S}_3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1147.6(4)$, $b = 1976.1(5)$, $c = 1583.1(4)$ pm, $\beta = 93.84(4)^\circ$, $V = 3582(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.262$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 85.98$ cm⁻¹, 6259 gemessene Reflexe, 5619 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0765$), davon 4575 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 432 Parameter, $R_1 = 0.047$, wR_2 (alle Daten) = 0.1284. – **4**: $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{O}_8\text{Pt}_2\text{S}_2$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 852.7(2)$, $b = 917.5(2)$, $c = 958.3(2)$ pm, $\alpha = 85.82(2)^\circ$, $\beta = 70.62(2)^\circ$, $\gamma = 67.592(14)^\circ$, $V = 652.6(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.348$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 109.47$ cm⁻¹, 3144 gemessene Reflexe, davon 3047 mit $I > 2\sigma(I)$, 157 Parameter, $R_1 = 0.030$, wR_2 (alle Daten) = 0.0795. – **5**: $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{PtS}$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 787.58(7)$, $b = 1373.63(13)$, $c = 1466.94(13)$ pm, $V = 1587.0(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.116$ g cm⁻³, $T = 203(2)$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 90.12$ cm⁻¹, 4153 gemessene Reflexe, 2773 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0278$), 2734 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 188 Parameter, Flack-Parameter = 0.010(13), $R_1 = 0.030$, wR_2 (alle Daten) = 0.0785. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406778 (2), – 406779 (3), – 406780 (4) und – 406781 (5) angefordert werden.
 [4] P. J. J. A. Timmermans, A. Mackor, A. L. Spek, B. Kojić-Prodić, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 287.
 [5] P. L. Dedert, T. Sorrell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3506.
 [6] S. Komiya, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2138.
 [7] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17.
 [8] T. G. Spiro, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2165.
 [9] ^1H -NMR: 300 MHz, CDCl_3 , 20 °C, Bruker-AM300.
 [10] H. G. Smith, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5075; S. H. Strauss, M. D. Noiro, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4307; M. J. Begley, D. B. Sowerby, R. D. Verma, A. Vig, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 243.
 [11] T. G. Appleton, J. R. Hall, T. G. Jones, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, 127.

Lösungsstrukturen eines Paares stabiler Hexaamincobalt(III/II)-Konformere**

Peter Comba* und Achim F. Sickmüller

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die meisten Hexaamincobalt(III)-Komplexe sind gelb und haben Redoxpotentiale von $(-0.2 \pm 0.25)\text{V}$ (wäßrige Lösung, gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE)). Bei einzelnen stark

gespannten Verbindungen mit „extrem“ schwachem Ligandenfeld werden der erste d-d-Übergang ($^1A_1 \rightarrow ^1T_1$) von ca. 480 nm (20800 cm^{-1}) bis auf ca. 510 nm (19600 cm^{-1}) und das Redoxpotential bis auf ca. +0.3 V verschoben. Kürzlich wurde eine erstaunliche blaue Hexaamincobalt(III)-Käfigverbindung vorgestellt (Lewis-Formel siehe Abb. 1a),^[1] bei welcher der $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Übergang auf 600 nm (16700 cm^{-1}) und das Redoxpotential auf +0.84 V (vs. NHE) verschoben sind. Dies schlägt alle Rekorde, eröffnet eine ganz neue Art von Hexaamincobalt(III)-Chemie und zeigt Möglichkeiten auf, wie strukturelle und elektronische Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen tiefgreifend verändert werden können. Interessant ist auch die Tatsache, daß zwei Formen dieser neuen Verbindung isoliert werden können, welche Konformere mit ähnlicher Stabilität zu sein scheinen. Die zweite Spezies ist ein „normaler“ gelber Hexaamincobalt(III)-Komplex mit einem $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Übergang bei 480 nm (20800 cm^{-1}) und einem Redoxpotential bei ca. 0 V (vs. NHE). Eine Röntgenstrukturanalyse der gelben Form wurde publiziert, die Struktur der blauen Verbindung ist nicht bekannt.^[1] Wir diskutieren hier die folgenden zwei wichtigen Fragen: a) Welche Strukturunterschiede bestehen zwischen dem gelben und dem blauen Konformer? b) Wo liegt der Grund für die beispiellose Verschiebung der Ligandenfeldübergänge von über 4000 cm^{-1} und des Redoxpotentials von ca. 800 mV?

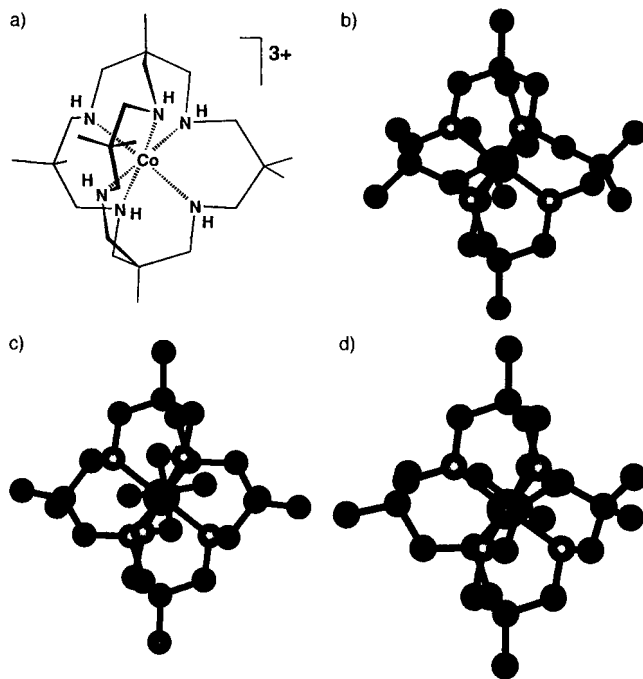


Abb. 1. a) Lewis-Formel und berechnete Strukturen der stabilsten Konformere: b) $\text{twist}_3\text{-D}_3\text{ob}_3$, c) $\text{twist}_3\text{-D}_3\text{lel}_3$ und d) $\text{chair}_3\text{-C}_3$.

Abbildung 1 b zeigt die Struktur des gelben Konformers. Die abgebildete berechnete Struktur ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (siehe unten). Alle Methylsubstituenten der anularen Chelat-Sechsringe sind zur Peripherie der Struktur hin orientiert, was nur mit einer Twistkonformation dieser Chelatringe möglich ist. Die N-N-Achse jedes dieser drei Ringe steht quasi senkrecht (oblique) zur molekularen C_3 -Achse, die durch das Metallzentrum und die beiden trigonalen „Kappen“ des Käfigs definiert ist (ob-Konformation). Die Konfiguration des Koordinationspolyeders des berechneten Moleküls ist Δ , jene der sechs Stickstoffdonoren ist

[*] Prof. Dr. P. Comba, Dr. A. F. Sickmüller
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
 Telefax: Int. +6221/546617
 E-mail: comba@akcomba.oci.uni-heidelberg.de

[**] Wir bedanken uns bei Professor Alan M. Sargeson für interessante Kommentare und bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

(S) und die beiden „Kappen“ sind gleich orientiert, so daß das Moleküle D_3 -symmetrisch ist und das Konformer als $twist_3$ - D_3ob_3 beschrieben werden kann. Die Vermutung liegt nahe, daß das entsprechende lel_3 -Konformer (N-N-Achsen der anularen Chelatringe parallel zur C_3 -Achse) einen entlang der C_3 -Achse elongierten Hohlraum aufweist. Diese Idee wird durch strukturelle Studien an kleineren Käfigverbindungen, welche anulare Chelat-Fünfringe aufweisen, unterstützt.^[2] Der Hohlraum des entsprechenden lel_3 -Konformers ist also größer und weist längere Co-N-Bindungen auf, was zu einem schwächeren Ligandenfeld und einer Stabilisierung des größeren Cobalt(II)-Ions und damit zu einem positiveren Redoxpotential führt. Dies sind qualitativ die Eigenschaften des blauen Konformers.

Zur quantitativen Analyse dieser Ideen wurden verschiedene mögliche Konformere der Hexaamincobalt(III)-Käfigverbindung berechnet. Die Analyse wurde auf die wichtigsten Geometrien beschränkt: Strukturen mit anularen Sechsringen in unterschiedlichen Geometrien oder mit unterschiedlicher absoluter Konfiguration der Stickstoffdonoren (*R* und *S*) sind stark verzerrt, weisen daher hohe Spannungsenergien auf und wurden nicht berücksichtigt. Die Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm MOMECC^[3] und dem dazugehörigen Kraftfeld^[4] durchgeführt. Für die blaue Verbindung wurden Cobalt(III)-Amin-Bindungslängen erwartet, die außerhalb der Interpolationsgrenze des verwendeten Kraftfeldes liegen.^[5] Darum wurde die Co^{III} -N-Streckschwingung mit einem Morse-Potential beschrieben.^[6–8] Die berechneten Spannungsenergien und die Co-N-Abstände der optimierten Cobalt(III)- und Cobalt(II)-Konformere sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Resultate zeigen, daß die $twist_3$ - D_3ob_3 -, $twist_3$ - D_3lel_3 - und $chair_3$ - C_3 -Cobalt(III)-Konformere am stabilsten sind. Die ersten beiden haben Twistkonformationen für die drei anularen Chelatringe, das dritte weist Sesselkonformationen auf.

Tabelle 1. Berechnete Metall-Ligand-Bindungslängen und Spannungsenergien der stabilsten Konformere.

Konformer	Co ^{III} -N (Co ^{II} -N) [Å]	Spannungsenergie $H_{Co^{III}}(H_{Co^{II}})$ [kJ mol ⁻¹]
$twist_3$ - D_3ob_3	1.985 [a] (2.124)	279.01 (238.40)
$twist_3$ - D_3lel_3	2.046 (2.224)[b]	281.8 (177.11)
$chair_3$ - C_3	2.031 (2.189)	268.77 (190.37)
$twist_3$ - C_3lel_2ob	2.008 (2.204)	312.1 (194.42)
$twist_3$ - $C_3lel_2ob_2$	2.001 (2.219)	313.27 (201.47)

[a] Beobachtet [1]: 1.990 Å. [b] Beobachtet [1]: 2.235 Å.

Die elektronischen Übergänge und die Redoxpotentiale aller in Tabelle 1 aufgeführten Konformere wurden mit der MM-AOM-^[5, 9–11] oder mit der MM-Redox-Methode^[5, 7, 13] berechnet. Die entsprechenden Resultate sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die berechneten Werte für die Redoxpotentiale und Ligandenfeldübergänge des $twist_3$ - D_3lel_3 - und des $twist_3$ - D_3ob_3 -Konformers stimmen gut mit den beobachteten Daten der gelben und der blauen Spezies, die auch in der Tabelle aufgeführt sind, überein.

Zusammen mit der guten Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten strukturellen Daten für das gelbe Konformer und für die reduzierte Form der blauen Verbindung ist die gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen spektroskopischen und elektrochemischen Parametern eine solide Basis für unsere strukturelle Analyse der blauen Hexaamincobalt(III)-Verbindung. Dies stärkt uns in der Meinung, daß die Kombination von Kraftfeldrechnungen mit der Simulation von

Tabelle 2. Berechnete [a] und beobachtete Redoxpotentiale [1] sowie Ligandenfeld-Übergänge der drei stabilsten und der zwei isolierten Konformere.

Konformer	Co ^{III} -N [Å]	Redoxpotential [V]	Absorptions- maxima [nm]
$twist_3$ - D_3ob_3	1.985	-0.10	481, 344
$twist_3$ - D_3lel_3	2.046	+0.89	612, 416
$chair_3$ - C_3	2.031	+0.49	583, 402
orange	1.990	~0	480, 350
blau	-	+0.84	600, 370

[a] $E^0 = \{[(H_{Co^{III}}H_{Co^{II}})/64.818] - 0.724\}$ V [7].

d-d-Übergängen und/oder Redoxpotentialen, ausgehend von den optimierten Strukturen, im allgemeinen eine verlässliche Methode zur Strukturbestimmung von Hexaamincobalt(III)-Komplexen ist.

Eingegangen am 14. März 1997 [Z 10237]

Stichworte: Cobalt • Elektrochemie • Konformation • Molecular Modeling • N-Liganden

- [1] R. J. Geue, J. Hanna, A. Höhn, C. J. Qin, S. F. Ralph, A. M. Sargeson, A. C. Willis in *Electron Transfer Reactions* (Hrsg.: S. Isied) (ACS Symp. Ser. **1997**, Kap. 8).
- [2] P. Comba, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 426.
- [3] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon *MOMECC, A Strain Energy Minimization Package*, **1995**, Lauer & Okon, Heidelberg, E-mail: CVS-HD(a)T-Online.de.
- [4] P. Comba, T. W. Hambley, M. Ströhle, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2042.
- [5] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [6] P. M. Morse, *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57.
- [7] P. Comba, A. F. Sickmüller, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, im Druck.
- [8] Wegen der ungewöhnlich langen Co-N-Bindungen sind die hier berechneten Verbindungen die ersten Beispiele, bei welchen ein anharmonisches Potential zur Strukturoptimierung benötigt wird. Zur Parametrisierung wurden die Strukturdaten des gelben Konformers und einer Reihe von Verbindungen mit relativ langen Co-N-Bindungen sowie die berechneten Ligandenfeld- und Redoxpotentiale (siehe unten und [7]) verwendet.
- [9] a) P. V. Bernhardt, P. Comba, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2798; b) P. Comba, *ibid.* **1994**, *33*, 4755; c) P. Comba, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, H. Strateimer, *ibid.* **1995**, *34*, 3903; d) P. Comba, P. Hilfenhaus, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [10] a) P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 1; b) P. Comba, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 133; c) P. Comba in *Fundamental Principles of Molecular Modeling* (Hrsg.: W. Gans, A. Amann, J. C. A. Boeyens), Plenum Press, New York, **1996**, S. 167.
- [11] CAMMAG [12] wurde für die AOM-Berechnungen verwendet.
- [12] a) M. Gerloch, M. CAMMAG, a fortran program for AOM calculations, University of Cambridge, Großbritannien; b) H. Strateimer, M. A. Hitchman, P. Comba, P. V. Bernhardt, M. J. Riley, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4088; die Parametrisierung wird in Lit. [9] beschrieben.
- [13] Liganden-induzierte Spannung ist nicht der einzige Beitrag zum Redoxpotential von Koordinationsverbindungen. Andere wichtige Effekte wurden an anderer Stelle eingehend diskutiert [5, 7]. Der zugegebenerweise stark vereinfachte Ansatz, der hier verwendet wird, führt mit Hexaamincobalt(III)-Redoxpaaren allgemein zu guten Resultaten [7].