

Heteronucleare Mehrkernkomplexe. Darstellung und Struktur von $[\text{Mn}^{\text{III}}\{(\text{OH})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\}_3](\text{ClO}_4)_4\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ulf Thewalt* und Susanne Müller

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Eingegangen am 15. Juli 1988

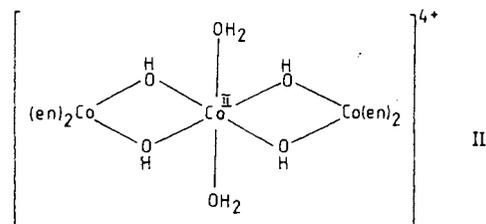
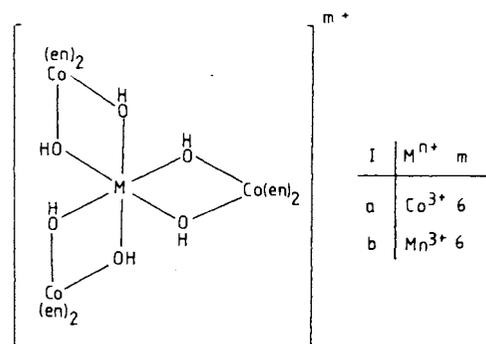
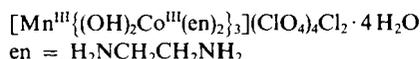
Polynuclear Mixed-Metal Complexes. Preparation and Structure of $[\text{Mn}^{\text{III}}\{(\text{OH})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\}_3](\text{ClO}_4)_4\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Aerial oxidation of Mn^{II} in an aqueous solution containing $[(\text{en})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH}(\text{H}_2\text{O}))_2]^{2+}$ cations at pH ca. 7 gives the title complex **1**, which has been characterized by a single crystal X-ray structure determination. Three bidentate $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH})_2]^+$ groups are coordinated at the Mn^{III} central ion giving rise to a Jahn-Teller distorted octahedron with two long Mn—O bonds [2.139(5) and 2.155(5) Å] and four short Mn—O bonds [1.930(4) to 1.965(5) Å]. The magnetic moment of 4.79 BM is close to the expected value for four unpaired electrons at the Mn^{III} central ion. The cation antipodes exhibit the configurations $\Delta(\text{AAA})$ and $\Lambda(\Delta\Delta\Delta)$.

Vor über 80 Jahren entdeckte Werner die vier- und dreikernigen Cobaltkomplexe mit den Kationen **Ia** und **II**^{1,2)}. In beiden Komplexkationen fungieren $[(\text{en})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+$ -Einheiten als Liganden an einem Co^{III} - bzw. Co^{II} -Zentral-Ion. Die Richtigkeit des Wernerischen Strukturvorschlags für **Ia** haben wir durch Röntgenstrukturanalysen an zwei Salzen bestätigt^{3,4)}. Das naheliegende Konzept, $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH})_2]^+$ -Gruppen als Liganden an andere Zentralionen als Cobalt zu binden, wandten Mori et al. 1973 erfolgreich zur Synthese von heteronuclearen Mehrkern-Komplexkationen an, die analog zu **II** gebaut sind und als Zentral-Ionen Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} oder Cd^{2+} statt Co^{2+} enthalten⁵⁾. In zwei neueren Arbeiten wird die Bildung solcher Komplexkationen mit den zweiwertigen Zentralionen Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} in wässriger Lösung untersucht^{6,7)}. Als Feststoffe isoliert wurden die zugehörigen Salze allerdings nicht. Eine soeben erschienene Mitteilung von Hodgson et al.⁸⁾ über die Darstellung einiger Komplexe mit Kationen des Typs **I** ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}) und analoger Komplexe, die andere Chelatgruppen als Ethylendiamin enthalten, veranlaßt uns nun, einen Teil unserer Ergebnisse über die Darstellung und Strukturchemie heteropolymetallischer Komplexe zu veröffentlichen. Die vorliegende Notiz betrifft den Mn^{III} -Komplex **1** mit dem Kation **Ib**.

Die Darstellung von **1** beruht auf der Oxidation von Mn^{II} in wässriger Lösung durch Luftsauerstoff, die dann leicht abläuft, wenn geeignete Komplexliganden anwesend sind. Als solche kommen anionische Chelatliganden mit O-Haftatomen in Frage, beispielsweise Acetylacetonat⁹⁾. In unserem Fall werden $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH})_2]^+$ -Gruppen als Liganden angelagert. Bei der Darstellung von **1** sollte die Reaktionslösung einen pH-Wert von etwa 7 aufweisen. Dann jedenfalls kristallisiert **1** innerhalb von zwei Tagen aus. Bei diesem pH enthält die Lösung in relativ hoher Konzentration $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH}(\text{H}_2\text{O}))_2]^{2+}$ -Kationen (hervorgegangen aus dem eingesetzten $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$). Bei niedrigeren pH-Werten erfolgt die Kristallisation langsamer. Bei höheren pH-Werten entsteht neben Kristallen von **1** ein brauner, nichtcharakterisierter Niederschlag. Das bei Raumtemperatur für **1** bestimmte effektive magne-

tische Moment $\mu_{\text{eff}} = 4.79$ BM weicht nur wenig vom „Spin-only“-Wert für Mn^{III} ab.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) in **1**

Mn	-O(1)	2.155(5)	O(1)	-Mn	-O(2)	78.2(2)
Mn	-O(2)	1.937(4)	O(3)	-Mn	-O(4)	78.5(2)
Mn	-O(3)	1.964(4)	O(5)	-Mn	-O(6)	82.1(2)
Mn	-O(4)	2.139(5)	O(1)	-Co(1)	-O(2)	84.5(2)
Mn	-O(5)	1.930(4)	O(3)	-Co(2)	-O(4)	85.0(2)
Mn	-O(6)	1.964(5)	O(5)	-Co(3)	-O(6)	82.8(2)
Co(1)	-O(1)	1.917(4)	N(1)	-Co(1)	-N(2)	85.8(2)
Co(1)	-O(2)	1.931(4)	N(3)	-Co(1)	-N(4)	85.8(2)
Co(2)	-O(3)	1.942(4)	N(5)	-Co(2)	-N(6)	85.4(3)
Co(2)	-O(4)	1.905(5)	N(7)	-Co(2)	-N(8)	85.5(3)
Co(3)	-O(5)	1.931(4)	N(9)	-Co(3)	-N(10)	86.3(2)
Co(3)	-O(6)	1.934(4)	N(11)	-Co(3)	-N(12)	86.7(2)
Co(1)	-N(1)	1.966(6)	Mn	-O(1)	-Co(1)	95.2(2)
Co(1)	-N(2)	1.951(6)	Mn	-O(2)	-Co(1)	102.2(2)
Co(1)	-N(3)	1.956(6)	Mn	-O(3)	-Co(2)	100.6(2)
Co(1)	-N(4)	1.954(6)	Mn	-O(4)	-Co(2)	95.8(2)
Co(2)	-N(5)	1.956(6)	Mn	-O(5)	-Co(3)	98.1(2)
Co(2)	-N(6)	1.968(6)	Mn	-O(6)	-Co(3)	96.9(2)
Co(2)	-N(7)	1.962(6)				
Co(2)	-N(8)	1.951(6)				
Co(3)	-N(9)	1.953(6)	Mn...Co(1)			3.010(1)
Co(3)	-N(10)	1.945(6)	Mn...Co(2)			3.005(1)
Co(3)	-N(11)	1.939(6)	Mn...Co(3)			2.917(1)
Co(3)	-N(12)	1.956(6)				

Es ist anzunehmen, daß bei der Bildung von **1** auch andere Isomere (insbesondere andere Konfigurationsisomere) als die in **1** vorliegenden auftreten. Daß allerdings nur **1** isoliert wird, bedeutet lediglich, daß gerade die entsprechende Kombination von Anionen

und Kationen ein relativ schwer lösliches Salz ergibt, welches dann auskristallisiert.

Das Koordinationspolyeder des Mn^{III}-Zentral-Ions ist ein tetragonal gedehntes Oktaeder (Abb. 1, Tab. 1). Die beiden „axialen“ Mn–O-Abstände Mn–O(1) und Mn–O(4) betragen 2.155(4) bzw. 2.139(5) Å; die vier „äquatorialen“ Mn–O-Abstände [1.930(4) bis 1.965(5) Å] besitzen einen Mittelwert von 1.949 Å. Eine tetragonale Dehnung und Mn–O-Abstandswerte, die mit den hier gefundenen ausgezeichnet übereinstimmen, wurden auch in γ -Mn(acac)₃¹⁰ sowie in Mn(trop)₃¹¹ (acac⁻ = Acetylacetonat-Anion, trop⁻ = Tropolonat-Anion) angetroffen. Diese Verzerrung ist als das Ergebnis des Jahn-Teller-Effekts für ein High-spin-d⁴-Mn(III)-System anzusehen.

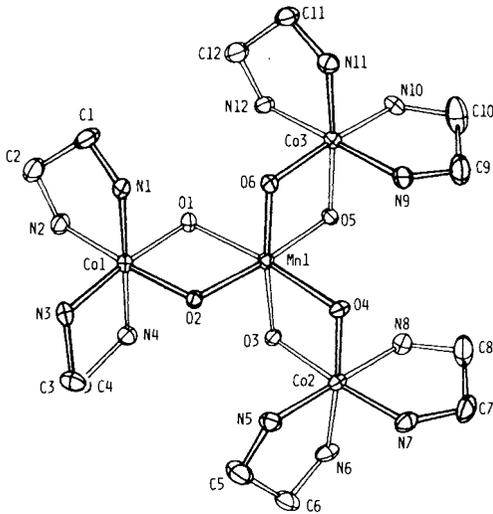
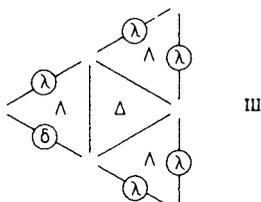


Abb. 1. Projektion eines Komplexkations I von 1 auf die Ebene der Co-Atome

Die vier Metallatome des Komplexkations liegen nahezu in einer gemeinsamen Ebene (Abweichung des Mn von der Co₃-Ebene 0.034 Å). Die Bindungsabstände und -winkel für die Cobaltkoordinationspolyeder besitzen innerhalb enger Grenzen die auch im Kation Ia angetroffenen Werte. Die relevanten Mittelwerte und ihre Fehler für Ib (und in Klammern für Ia³⁾) sind:

Co–O	1.927 ± 0.013 Å	(1.922 ± 0.018 Å)
Co–N	1.955 ± 0.008 Å	(1.956 ± 0.018 Å)
O–Co–O	84.1 ± 1.2°	(82.7 ± 1.0°)
N–Co–N	85.9 ± 0.5°	(86.3 ± 1.3°)

Jedes der vier Metallzentren des Komplexes kann a priori eine Δ- oder eine Λ-Konfiguration aufweisen. Dies führt zu acht möglichen Konfigurationsisomeren. I ist ein Racemat und enthält in gleicher Menge die Δ(ΔΔΔ)- und Λ(ΔΔΔ)-Isomeren. Berücksichtigt man, daß zusätzlich zur Konfigurationsisomerie jeder einzelne Metall-en-Chelatring eine δ- oder λ-Konformation besitzt, so kommt man auf die Zahl von 208 möglichen Isomeren¹²⁾. Das in Abb. 1 gezeigte Komplexkation aus I besitzt das komplette Stereosymbol III.



Die Kationen sind im Kristall so angeordnet, daß ihre Co₃-Ebenen (die senkrecht zur z-Achse orientiert sind) parallel zueinander verlaufen. Enge Kontakte zwischen Kationen treten nicht auf. Jedes Kation ist völlig von den relativ kleinvolumigen Anionen und Kristallwassermolekülen umgeben.

Diese Untersuchung wurde in dankenswerter Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Tris[bis(ethylendiamin)-di-μ-hydroxo-cobalt(III)]mangan(III)-tetrapchlorat-dichlorid-Tetrahydrat (1): Eine Lösung von 1.16 g [(en)₂Co(H₂O)₂](ClO₄)₃ (2.26 mmol), dargestellt nach Lit.¹³⁾ in 5 ml H₂O wird mit einer wäßrigen Lösung von 0.15 g MnCl₂·4H₂O (0.76 mmol) in 5 ml H₂O bei Raumtemp. vermischt. Der pH-Wert wird mit 10 N NaOH auf 6.5 eingestellt. Dann läßt man die Lösung in einem Schnappdeckelglas mehrere Tage an der Luft stehen. Dabei kristallisiert 1 in Form prächtiger dunkelroter, lattenförmiger

Tab. 2. Atomparameter von 1

Atom	x	y	z	U(eq)
Komplex-Kation				
Co(1)	0.10868(4)	0.13396(4)	0.87039(5)	0.022(1)
Co(2)	0.29303(3)	0.24368(4)	0.88034(6)	0.024(1)
Co(3)	0.11364(4)	0.35788(4)	0.87333(5)	0.023(1)
Mn	0.17138(4)	0.24671(4)	0.87248(6)	0.020(1)
O(1)	0.1086(2)	0.2030(2)	0.8002(3)	0.026(3)
O(2)	0.1654(2)	0.1732(2)	0.9340(3)	0.024(2)
O(3)	0.2338(2)	0.2132(2)	0.8110(3)	0.027(3)
O(4)	0.2376(2)	0.2812(2)	0.9459(3)	0.027(3)
O(5)	0.1700(2)	0.3191(2)	0.8084(3)	0.025(3)
O(6)	0.1155(2)	0.2867(2)	0.9409(3)	0.025(2)
N(1)	0.0519(2)	0.1698(3)	0.9423(4)	0.030(3)
N(2)	0.0492(3)	0.0991(3)	0.8050(4)	0.034(4)
N(3)	0.1169(3)	0.0660(2)	0.9461(3)	0.031(3)
N(4)	0.1643(3)	0.0974(3)	0.7983(3)	0.029(3)
N(5)	0.2879(3)	0.1729(3)	0.9508(4)	0.035(4)
N(6)	0.3453(3)	0.1992(3)	0.8101(4)	0.038(4)
N(7)	0.3496(3)	0.2788(3)	0.9530(4)	0.036(4)
N(8)	0.2988(3)	0.3145(3)	0.8106(4)	0.035(4)
N(9)	0.1713(3)	0.3936(3)	0.9420(4)	0.032(3)
N(10)	0.1176(3)	0.4271(3)	0.8006(4)	0.033(3)
N(11)	0.0558(3)	0.3904(3)	0.9435(3)	0.032(3)
N(12)	0.0567(2)	0.3215(3)	0.8035(3)	0.029(3)
C(1)	-0.0005(3)	0.1655(4)	0.8950(5)	0.046(5)
C(2)	-0.0027(3)	0.1066(4)	0.8536(5)	0.048(5)
C(3)	0.1698(3)	0.0387(4)	0.9280(5)	0.042(5)
C(4)	0.1760(3)	0.0376(3)	0.8298(6)	0.044(5)
C(5)	0.3128(4)	0.1226(4)	0.9043(6)	0.054(6)
C(6)	0.3593(4)	0.1439(4)	0.8555(6)	0.055(6)
C(7)	0.3709(4)	0.3329(4)	0.9114(6)	0.058(6)
C(8)	0.3288(4)	0.3608(4)	0.8577(6)	0.059(6)
C(9)	0.1928(4)	0.4437(4)	0.8932(7)	0.062(6)
C(10)	0.1533(5)	0.4703(4)	0.8386(6)	0.071(7)
C(11)	0.0030(3)	0.3818(4)	0.8990(5)	0.040(5)
C(12)	0.0050(3)	0.3255(3)	0.8545(5)	0.040(4)
Anionen				
Cl(1)	-0.0033(1)	0.2174(1)	0.6232(1)	0.040(1)
Cl(11)	-0.0362(3)	0.2261(3)	0.5480(4)	0.072(5)
Cl(12)	0.0172(3)	0.1592(3)	0.6238(4)	0.068(4)
Cl(13)	0.0413(3)	0.2582(3)	0.6197(5)	0.077(5)
Cl(14)	-0.0348(2)	0.2287(3)	0.6997(4)	0.060(4)
Cl(2)	-0.0080(1)	0.4382(1)	0.6346(1)	0.042(1)
Cl(21)	-0.0595(3)	0.4650(3)	0.6245(4)	0.069(4)
Cl(22)	-0.0137(4)	0.3829(3)	0.6695(7)	0.123(7)
Cl(23)	0.0213(4)	0.4716(4)	0.6977(5)	0.104(7)
Cl(24)	0.0175(4)	0.4354(6)	0.5575(5)	0.160(10)
Cl(3)	0.1049(2)	0.0041(1)	0.6068(2)	0.079(2)
Cl(31)	0.0735(6)	-0.0064(5)	0.5344(6)	0.179(12)
Cl(32)	0.1535(13)	-0.0203(13)	0.5662(15)	0.443(37)
Cl(33)	0.1125(5)	0.0606(4)	0.6192(5)	0.110(8)
Cl(34)	0.0962(5)	-0.0281(5)	0.6775(6)	0.187(12)
Cl(4)	0.2989(2)	0.0797(2)	0.6273(2)	0.102(3)
Cl(41)	0.2789(5)	0.0823(6)	0.5500(6)	0.149(10)
Cl(42)	0.3041(11)	0.0170(7)	0.6340(12)	0.300(26)
Cl(43)	0.3443(8)	0.1108(11)	0.6278(11)	0.292(23)
Cl(44)	0.2789(5)	0.0848(6)	0.7039(6)	0.171(12)
Cl(5)	0.1407(1)	0.3509(1)	0.6225(1)	0.049(1)
Cl(6)	0.2688(2)	0.2487(2)	0.6319(2)	0.115(3)
Kristallwasser				
Ow(1)	0.3641(2)	0.2946(4)	0.6288(3)	0.075(5)
Ow(2)	0.1478(3)	0.2034(3)	0.6163(3)	0.059(4)
Ow(3)	0.2606(5)	0.4094(5)	0.6652(10)	0.176(11)
Ow(4)	0.4593(7)	0.0265(7)	0.8697(12)	0.261(19)

Darstellung und Struktur von $[\text{Mn}^{\text{III}}\{(\text{OH})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_2\}_3](\text{ClO}_4)_4\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kristalle aus. Die abfiltrierten Kristalle werden mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Sie sind an der Luft beständig. Ausb. 0.55 g (60%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{62}\text{Cl}_6\text{Co}_3\text{MnN}_{12}\text{O}_{26}$ (1235.1)

Ber. C 11.67 H 5.06 Co 14.31 Mn 4.45 N 13.61

Gef. C 11.71 H 4.85 Co 14.21 Mn 4.53 N 13.69

Röntgenstrukturanalyse von I: Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator, $T = 23^\circ\text{C}$. Kristalldaten: $\text{C}_{12}\text{H}_{62}\text{Cl}_6\text{Co}_3\text{MnN}_{12}\text{O}_{26}$, $M_r = 1235.14$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 24.678(4)$, $b = 22.895(4)$, $c = 15.426(3) \text{ \AA}$, $Z = 8$, $d_{\text{ber}} = 1.882 \text{ g cm}^{-3}$, $d_{\text{gem}} = 1.87 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha) = 17.7 \text{ cm}^{-1}$. Im Bereich ($4^\circ < 2\Theta < 54^\circ$) wurden 9010 unabhängige Reflexe gemessen. Eine Lp- und eine empirische Absorptionskorrektur wurden durchgeführt. Nach der Mittelung äquivalenter Reflexe wurden die 5735 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit der direkten Methode¹⁴⁾ gelöst. Die Wasserstoffatome der Ethylendiamin-Liganden wurden konstruiert. Sie wurden nicht verfeinert, jedoch bei den F_c -Rechnungen berücksichtigt. Die abschließende Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.064$ und $R_w(F) = 0.069$. Die Atomparameter sind in Tab. 2 aufgeführt. Vollständige Parameter- und F_o/F_c -Listen wurden hinterlegt¹⁵⁾.

CAS-Registry-Nummern

I: 116785-53-6 / $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$: 41930-91-0

¹⁾ A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, (1907) 2103.

²⁾ A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 4426.

³⁾ U. Thewalt, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2657.

⁴⁾ U. Thewalt, J. Ernst, *Z. Naturforsch., Teil B*, **30** (1975) 818.

⁵⁾ M. Mori, M. Hatta, T. Shibahara, XVth. Intern. Conf. Coord. Chem., Moscow 1973, Proceedings **1**, 272.

⁶⁾ R. D. Cannon, S. Benjarvongkulchai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981** 1924.

⁷⁾ S. Benjarvongkulchai, R. D. Cannon, *J. Sci. Soc. Thailand* **8** (1982) 147.

⁸⁾ D. J. Hodgson, K. Michelsen, E. Pedersen, D. K. Towle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 426.

⁹⁾ Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Mangan D1, S. 85, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo 1979.

¹⁰⁾ B. R. Stults, R. S. Marianelli, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1853.

¹¹⁾ A. Avdeef, J. A. Costamagna, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1854.

¹²⁾ U. Thewalt, K. A. Jensen, C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2129.

¹³⁾ M. Linhard, G. Stirn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **268** (1952) 105.

¹⁴⁾ *XY-Programm*, T. Debaerdemaeker, Universität Ulm, 1986.

¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53103, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[196/88]