

Tripod-Cobalt-Formiat-Komplexe in den Oxidationsstufen +II und +I

Volker Sernau, Gottfried Huttner*, Johannes Scherer, und Olaf Walter

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Received September 11, 1995

Key Words: Tripodal ligands / Cobalt complexes / Formate complexes

Tripod-Cobalt Formate Complexes of Oxidation States +II and +I

The syntheses of the (tripod)cobalt formate complexes [(tripod)Co(O₂CH)]ⁿ⁺ (1/1⁺; n = 0, 1; tripod = CH₃C(CH₂PPh₂)₃)

are presented. The structures are established by X-ray analyses as well as the usual analytical techniques.

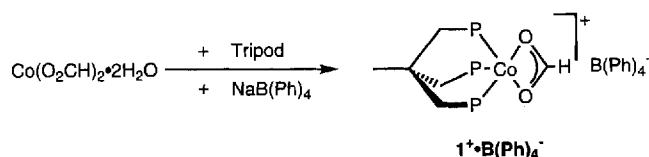
Formiat-Komplexe werden vielfach als Intermediate in wichtigen Katalysen postuliert. So ist z.B. das Wassergasgleichgewicht ein industriell sehr wichtiger Prozeß, für dessen Ablauf das Formiat-Teilchen eine Schlüsselstellung zu besetzen scheint^[1]. Ein zweites aktuelles Gebiet der Katalysforschung ist die Transferhydrierung, bei der u.a. Ameisensäure als Protonenspende fungiert^[2]. Wegen der Relevanz der beteiligten Intermediate ist die Stabilisierung von reaktiven Zwischenstufen und die Untersuchung der Reaktivität von mutmaßlichen, katalytisch aktiven Spezies von großer Bedeutung.

Ein selten strukturell nachvollzogener Elementarschritt in chemischen Reaktionen und Katalysen ist der Oxidationsstufenwechsel am Metall. Dabei ist die Frage nach der strukturellen Konsequenz von Elektronenaufnahme oder -abgabe ein wesentlicher Aspekt vieler mechanistischer Fragestellungen.

Wir berichten hier über die Synthese und die strukturelle Charakterisierung labiler Formiat-Komplexe des Tripod-Co-Templats, [CH₃C(CH₂PPh₂)₃Co(Formiat)]ⁿ⁺, in den Oxidationsstufen +II (n = 1) und +I (n = 0) des Cobalts.

Wird Cobaltformiat, Co(O₂CH)₂ · 2 H₂O, in methanolischer Lösung mit dem dreizähligen Chelatliganden Tripod umgesetzt, so kann nach Zugabe des nicht koordinierenden Anions Tetraphenylborat der thermisch labile Komplex 1⁺ · B(Ph)₄⁻ in Ausbeuten bis 40% isoliert werden (Schema 1).

Schema 1. Darstellung von 1⁺ · B(Ph)₄⁻, P = PPh₂



Suszeptibilitätsmessungen an 1⁺ · B(Ph)₄⁻ zeigen, daß 1⁺ mit 3.9 Bohrschen Magnetonen, d.h. drei ungepaarten Elektronen, ein high-spin-Komplex ist. Der d⁷-Co^(II)-Komplex 1⁺ zeigt im ESR-Spektrum (THF-Lösung, 10⁻³ mol/

dm³) bei g = 2.06 ein breites Signal ohne Feinstruktur, das auch bei Abkühlung auf 100 K nicht aufgelöst werden kann. Die ν_{CO}-Banden des Formiat-Liganden von 1⁺ liegen bei 1515 und 1370 cm⁻¹ und deuten damit auf eine η²-Koordination des Formiat-Liganden hin^[3].

Die Kristallstruktur zeigt, daß der Formiat-Ligand nicht als Brückenligand fungiert^[4,5], sondern einen ebenen, viergliedrigen Co–O–C–O-Chelatingring ausbildet (Abb. 1): Die beiden Co–O-Abstände im Chelatingring sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang (199.6 pm, Abb. 1). Der transannulare Kontakt Co···CH ist mit 232 pm nur etwa 30 pm länger als eine kovalente Co–C-Bindung. Der Chelatingring zeigt damit die für η²-Carboxylato-Komplexe charakteristische^[5], bislang aber offenbar nie diskutierte Merkwürdigkeit eines idealisiert quadratisch-planar koordinierten Kohlenstoff-Atoms^[6].

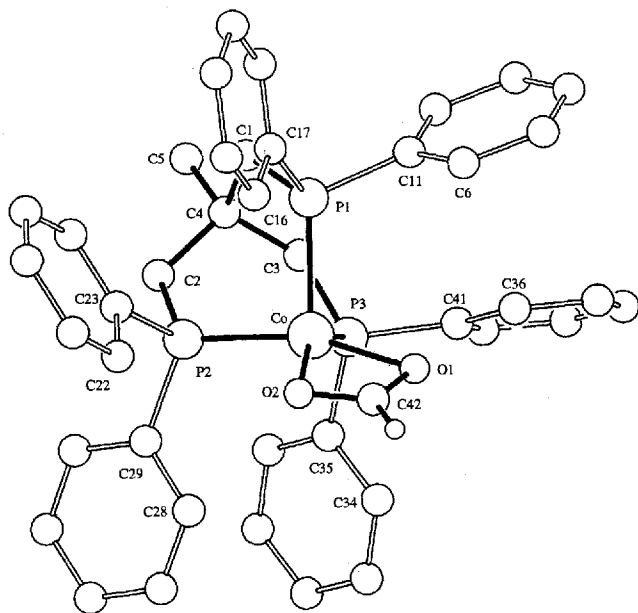
Die Koordination am Cobalt-Atom entspricht annähernd einer quadratisch-pyramidalen Anordnung mit P1 im Apex (Abb. 1). Die apikale Bindung Co–P1 ist mit 225.8 pm um ca. 8 pm länger als die äquatorialen Co–P-Kontakte (217.6 pm, Abb. 1).

Das Salz 1⁺ · B(Ph)₄⁻ zeigt bei 20 °C in THF im Cyclovoltammogramm eine Reduktionsstufe bei E_{1/2} = -0.42 V (gegen gesättigte Kalomelektrode), die bei Vorschubgeschwindigkeiten von v ≥ 400 m Vs⁻¹ reversibel erscheint. Bei langsameren Vorschubgeschwindigkeiten erkennt man, daß die Reduktion von 1⁺ eine chemische Folgereaktion auslöst. Die Oxidation von 1⁺ verläuft irreversibel bei E_{1/2} = +0.88 V.

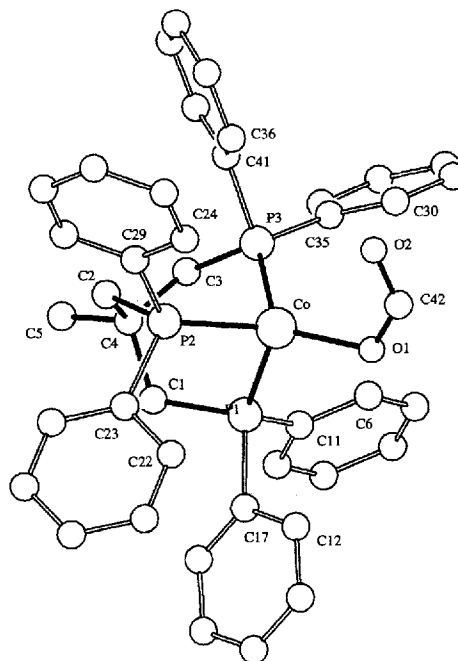
Eine präparativ ergiebige Reduktion von 1⁺ gelang nicht, daher wurde der Co(I)-Komplex [CH₃C(CH₂PPh₂)₃Co(OC(O)H)], **1**, auf anderem Wege dargestellt:

Der Allylkomplex **2**^[8] reagiert mit Ameisensäure zum neutralen Formiat-Komplex **1**.

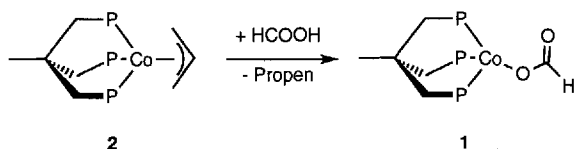
1 ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwach löslich und zersetzt sich selbst in THF bei 20 °C innerhalb weniger Minuten, so daß keine zufriedenstellenden NMR-Spektren erhalten werden konnten; dennoch kann **1** aus Benzol umkristallisiert werden. Die ν_{CO}-Banden des Formiatrestes von **1** bei 1609 und 1362 cm⁻¹

Abb. 1. Molekülstruktur des Kations 1^+ im Kristall^[7]

Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Co–P1 = 225.8(2), Co–P2 = 217.4(2), Co–P3 = 217.7(2), Co–O1 = 199.2(5), Co–O2 = 200.0(5), O1–C42 = 123.2(9), O2–C42 = 122.2(8), O1–Co–O2 = 63.7(2), O1–C42–O2 = 118.2(8), Co–O1–C42 = 89.1(5).

Abb. 2. Molekülstruktur des Neutralkomplexes **1** im Kristall^[7]

Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Co–P1 = 224.1(1), Co–P2 = 223.0(2), Co–P3 = 223.5(2), Co–O1 = 198.6(4), Co···O2 = 297.4(4), O1–C42 = 121.2(8), C42–O2 = 120.3(9), O1–C42–O2 = 127.8(8), Co–O1–C42 = 117.2(5).

Scheme 2. Synthese des Neutralkomplexes **1**, P = PPh₂

deuten auf eine η^1 -Koordinations hin^[3]. Die Strukturanalyse zeigt, daß **1** idealisiert tetraedrisch gebaut ist (Abb. 2).

Drei Positionen des Koordinationstetraeders sind durch die Phosphanfunktionen des Tripod-Liganden besetzt, die vierte durch eines der beiden Sauerstoff-Atome des η^1 -koordinierten Formiat-Liganden. Die tetraedrische Koordination mit nur 16 Valenzelektronen am Cobalt in **1** ist offenbar energetisch günstiger als die Fünffach-Koordination, die ein in seiner Struktur dem 17 Elektronenkomplex 1^+ entsprechender 18 Elektronen Komplex aufwies. Die leichte Zersetzlichkeit von **1** ist damit eine Folge der Unterkoordination des Cobalts, welche die β -Eliminierung des Formiat-Wasserstoffatoms präjudiziert. Die Bildung von Tripod-Metall-Hydridkomplexen durch Reduktion mit Ameisensäure ist grundsätzlich bekannt^[9], so daß für **1** eine reiche Folgechemie erwartet werden kann.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247, Graduierten-Kolleg „Selektivität in der organischen und metallorganischen Synthese und Katalyse“), dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, dem Fonds der chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. Herrn D. Günauer danken wir für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme. Für die Durchführung der Mikroanalysen danken wir der Beleg-

schaft des Mikroanalytischen Labors des Institutes für Organische Chemie der Universität Heidelberg.

Experimenteller Teil

$[\{CH_3C(CH_2PPh_2)_3\}Co(O_2CH)] \cdot B(Ph)_4^- \cdot CH_2Cl_2$ ($1^+ \cdot B(Ph)_4^- \cdot CH_2Cl_2$): Zu einer Suspension von 430 mg (3 mmol) $Co(O_2CH)_2 \cdot 2 H_2O$ in 50 ml Methanol wird während 5 min eine Lösung von 1.28 g (2 mmol) $CH_3C(CH_2PPh_2)_3$ (tripod) in 50 ml CH_2Cl_2 gegeben. Die zunächst rosa erscheinende Suspension verfärbt sich nach Rot. Nach 10 min werden 640 mg (2 mmol) $NaB(Ph)_4$ in 20 ml Ethanol zugegeben und filtriert. Danach wird im Ölpumpenvakuum auf ca. 4/5 des Volumens eingengt. Die Verbindung $1^+ \cdot B(Ph)_4^- \cdot CH_2Cl_2$ kristallisiert in Form roter Nadeln während 1–2 Tagen bei $-20^\circ C$ aus. Ausbeute: 850 mg (40%) $1^+ \cdot B(Ph)_4^- \cdot CH_2Cl_2$, Schmp. $135^\circ C$ (Zers.). Wird vor dem Einengen der Reaktionslösung 5 ml THF zugegeben, können tiefrote, für eine Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle von $1^+ \cdot B(Ph)_4^- \cdot THF$ erhalten werden. – $C_{66}H_{60}BCoO_2P_3 \cdot CH_2Cl_2$ (1132.28): ber. C 71.01, H 5.61; gef. C 71.08, H 5.69.

$[\{CH_3C(CH_2PPh_2)_3\}Co(O_2CH)]$ (**1**): Zu einer Lösung von 360 mg (0.5 mmol) (Tripod)Co^(I)Allyl in 20 ml Benzol werden 92 mg (2 mmol) HCOOH in 5 ml Diethylether gegeben. Es wird 1 h bei $20^\circ C$ gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert. Man erhält den Komplex **1** in Form dunkelgelber Kristalle. Ausbeute: 110 mg (30%) **1**. – $C_{42}H_{40}CoO_2P_3$ (729.17): ber. C 69.12, H 5.67, P 12.74; gef. C 68.61, H 5.79, P 12.73.

^[1] T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3411; *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 14 (Kohlenstoff), Teil C2, 8. Aufl., S. 37–38, Springer, **1970**.

^[2] H. Brunner, M. Kunz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2868, zit. Lit.; W.

- Leitner, J. M. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 152; G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladioli, *Chem. Rev.* **1992**, 1051.
- [3] K. Nakamoto; *Infrared and Raman-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., Wiley Interscience, N. Y., **1977**.
- [4] C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, C27, zit. Lit.; V. Sernau, Diplomarbeit, Hamburg **1991**.
- [5] C. Oldham in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J.A. McCleverty) Pergamon, Oxford, **1987**, Vol. 2, p. 435ff.
- [6] G. Erker, D. Röttger, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1691, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1623; R. Gleiter, I. Hyla-Krystin, S. Niu, G. Erker, *ibid.* **1993**, *105*, 753, *ibid.* **1993**, *32*, 754; zit. Lit.
- [7] Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α , Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme *SHELX93* (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**) und *SHELX86* (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1986**).
 $I^+ \cdot BPh_4$, $C_{66}H_{60}B_1Co_1O_2P_3 \cdot THF$, $M = 1131.87 \text{ g mol}^{-1}$, $0.2 \times 0.25 \times 0.3 \text{ mm}$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 1686(1)$, $b = 1853(1)$, $c = 1991(1) \text{ pm}$, $\beta = 110.96(5)^\circ$, $V = 5807 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, Dichte (berechnet) = 1.272 g cm^{-3} , $T = 210 \text{ K}$, Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung: 25, $2.0 < 2\Theta < 50.0^\circ$, Meßverfahren: ω -Scan, $\Delta\omega = 0.75^\circ$, Scan-Geschwindigkeit: $1.8 < d\omega/dt < 29.3^\circ/\text{min}$, Zahl der gemessenen Reflexe: 8324, davon unabhängig: 7824, davon beobachtet ($I > 2\sigma$): 5177, verfeinerte Parameter: 592, maximale Restelextronendichte $0.71 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$, Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, Übereinstimmungsfaktoren: $R1 = 0.079$ und $Rw = 0.060$.
I: $C_{42}H_{40}Co_1O_2P_3$, $M = 728.63 \text{ g mol}^{-1}$, $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$, orthorhombisch, $Pna2_1$ (Nr. 33), $a = 2079.6(5)$, $b = 1006.6(3)$, $c = 1701.6(4) \text{ pm}$, $V = 3562.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, Dichte (berechnet): 1.359 g cm^{-3} , $T = 210 \text{ K}$, Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung: 25, $4.5 < 2\Theta < 52.0^\circ$, Meßverfahren: ω -Scan, $\Delta\omega = 0.75^\circ$, Scan-Geschwindigkeit: $2.1 < d\omega/dt < 29.3^\circ/\text{min}$, Zahl der gemessenen Reflexe: 3634, davon unabhängig: 3634, davon beobachtet ($I > 2\sigma$): 3031, verfeinerte Parameter: 441, maximale Restelextronendichte $0.31 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$, Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktoren, experimentelle Absorptionskorrektur (ψ -scan, $\Delta\psi = 10^\circ$), Übereinstimmungsfaktoren: $R1 = 0.037$ und $Rw = 0.099$; Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-40429 und CSD-40428 angefordert werden.
- [8] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C23; V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer, L. Zsolnai, T. Seitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 293.
- [9] C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Polo, A. Vacca, F. Zanobini, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 543.

[95136]