

## 201. Mehrkernige Kobaltkomplexe.

### III. Über *meso*-[(en)<sub>2</sub>Co(OH)<sub>2</sub>Co(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>1)</sup>

von Ulf Thewalt und Margareta Zehnder  
Universität Ulm, Sektion Röntgenbeugung

(7.VI.77)

#### Polynuclear Cobalt Complexes.

#### III. On *meso*-[(en)<sub>2</sub>Co(OH)<sub>2</sub>Co(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

#### Summary

The structure of the title compound has been determined by X-ray analysis and refined to  $R=0,060$ . The crystals are monoclinic, space group very probably  $C2/m$ , with cell dimensions  $a = 16,113(3)$ ,  $b = 10,946(2)$ ,  $c = 7,193(2)$  Å,  $\beta = 113,22(2)^\circ$  and  $Z = 2$ . The configuration of the cation is  $\delta \Delta \lambda$ . IR. and UV./VIS. spectroscopic data are given.

Binucleare Kobaltkomplexe mit einem [(en)<sub>2</sub>Co(L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>)Co(en)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>-Gerüst (L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>=Brückenliganden wie beispielsweise NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) sind bereits von *Werner* untersucht und beschrieben worden [2]. Für die Konfiguration dieser Komplexkationen sind die drei in *Figur 1* gezeigten Möglichkeiten denkbar. Drei Gruppen von [(en)<sub>2</sub>Co(L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>)Co(en)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>-Kationen sind bekannt; diesen entsprechen auch drei verschiedene Herstellungswege:

(1) [(en)<sub>2</sub>Co(NH<sub>2</sub>,L)Co(en)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>-Kationen, mit L beispielsweise O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Diese Verbindungen werden ausgehend von [(en)<sub>2</sub>Co(NH<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>)-Co(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> durch Oxydation bzw. Ersatz der Peroxogruppen mit den genannten

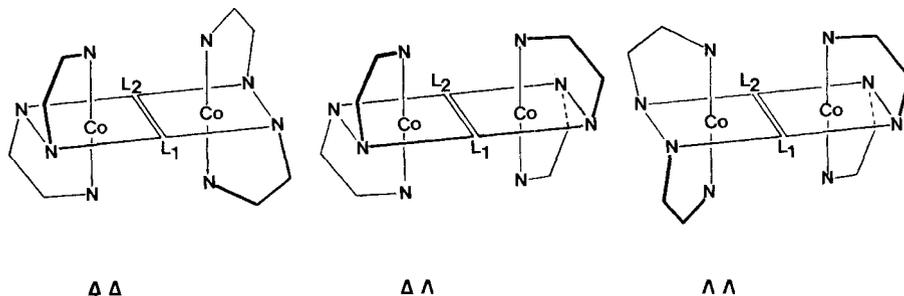


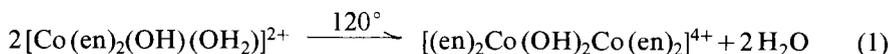
Fig. 1. Die drei möglichen Konfigurations-Isomeren von Kationen mit einem [(en)<sub>2</sub>Co(L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>)Co(en)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>-Gerüst; L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>=Brückenliganden

<sup>1)</sup> Siehe [1].

Brückenliganden L hergestellt [2]. Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass sowohl die Ausgangsverbindung [3] [4] als auch die daraus herstellbaren binuclearen Kationen, zum Beispiel  $[(en)_2Co(NH_2,NO_2)Co(en)_2]^{4+}$  [5] oder  $[(en)_2Co(NH_2,SO_4)Co(en)_2]^{3+}$  [6] als  $\Delta\Delta/\Delta\Delta$ -Racemate vorliegen;

(2)  $[(en)_2Co(OH,L)Co(en)_2]^{n+}$ -Kationen mit  $L = O_2^{2-}$  bzw.  $O_2^-$ . Zu der Peroxo-verbindung gelangt man durch Oxygenierung schwach alkalischer, äthylendiamin-haltiger Co(II)-Salzlösungen [7-9]. Vorläufige Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Reaktionslösung ein Gemisch aller drei Konfigurationsisomeren enthält [10]. An einem aus der oxygenierten Lösung leicht isolierbaren Nitrat-Dithionat des Peroxokations  $[(en)_2Co(OH,O_2)Co(en)_2]^{3+}$ , sowie an einem Nitrat des Superoxo-kations  $[(en)_2Co(OH,O_2)Co(en)_2]^{4+}$  durchgeführten Röntgenuntersuchungen er-gaben, dass auch diese Verbindungen als  $\Delta\Delta/\Delta\Delta$ -Racemate vorliegen [9];

(3)  $[(en)_2Co(OH)_2Co(en)_2]^{4+}$ . Dieses Kation bildet sich in einer Kondensations-reaktion aus einkernigen Kobalt (III)-Komplexen, gemäss [2]:



Als Hinweis dafür, dass das binucleare Diol die  $\Delta\Delta$ -Konfiguration besitzt (*meso*-Form), ist die Erfolglosigkeit von Versuchen zu werten, eine Auftrennung in optisch aktive Antipoden zu erreichen [11]. Durch die vorliegende Untersuchung sollte eine eindeutige Klärung der Konfiguration von  $[(en)_2Co(OH)_2Co(en)_2]^{4+}$  her-beigeführt werden.

Die Herstellung von  $[(en)_2Co(OH)_2Co(en)_2](Br)_4$  erfolgte nach [2]. Für die Röntgenuntersuchungen geeignete Kristalle des entsprechenden Tetranitrates bildeten sich im Verlauf einiger Stunden, nachdem eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung des Tetrabromids in einem Becherglas mit festem  $KNO_3$  versetzt worden war.

$C_8H_{34}Co_2N_{12}O_{14}$  (640,30) Ber. C 15,01 H 5,35 N 26,25 Gef. C 15,19 H 5,49 N 26,12<sup>2)</sup>

Ein typischer Kristall zeigt die Flächen {100}, {001} und {110}. Die Kristalle sind gut spaltbar nach {001}. Die Vermessung der Beugungswinkel und der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Syntex  $P_1$ -Diffraktometer mit  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ); Graphitmonochromator. Kristalldaten: monoklin, wahrscheinliche und hier angenommene Raumgruppe  $C2/m^3$  mit den Gitterkonstanten  $a = 16,113(3)$ ,  $b = 10,947(2)$ ,  $c = 7,193(2)$  und  $\beta = 113,32(2)^\circ$ ,  $D_{exp} = 1,82$ ,  $D_{ber} = 1,819 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  für  $Z = 2$ . Die Gitterkonstanten wurden aus den  $\theta$ -Werten mehrerer unabhängiger Reflexe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Der Kristall war mit seiner *b*-Achse annähernd parallel zur

2) Der auf den Ergebnissen einer Elementaranalyse basierende Befund von *Rasmussen & Bjerrum* [12], wonach das Diolnitrat Kristallwasser enthalten soll (0,5 mol pro Kation) wird durch die vorliegende Untersuchung nicht bestätigt.

3) Die beobachteten Auslöschungen (hkl fehlt für h + k ungerade) entsprechen den drei Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$ . Die Verfeinerung der Struktur, die unter Zugrundelegung der Raumgruppe  $C2/m$  erfolgreich war, schliesst *a priori* die beiden anderen nicht aus (das Kation und die Anionen besässen dann eine an echte Symmetrie grenzende Pseudosymmetrie). Separat in den Raumgruppen  $C2$  und  $Cm$  durchgeführte Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergaben keine besseren Endergebnisse als die in  $C2/m$  erhaltenen. Dies bezieht sich sowohl auf die Bindungsabstände und -winkel, wie auch auf die Temperaturfaktoren und R-Indices. Die auch in  $C2/m$  erhaltenen teilweise hohen Temperaturfaktoren der Nitratsauerstoffatome und die von der idealen Geometrie etwas abweichende Geometrie des Co-Äthylendiamin-Chelatringes (*vide infra*) deuten möglicherweise auf das Vorliegen von Fehlordnung hin, deren Ausmass allerdings nur gering sein kann, da sich die Struktur durch ein einfaches geordnetes Modell beschreiben lässt.

$\varphi$ -Achse des Diffraktometers montiert. Die Abmessungen des verwendeten Kristalles waren:  $0,20 \times 0,15 \times 0,25 \text{ mm}^3$ . Die Intensitätsdaten wurden auf dem genannten Instrument gesammelt<sup>4)</sup>. Von den 1798 unabhängigen vermessenen Reflexen wurden alle 1757 mit  $I_0 > 0$  zu den nachfolgenden Berechnungen berücksichtigt. Ausser einer Absorptionskorrektur wurden alle üblichen Korrekturen angebracht. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels der Schweratommethode. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei  $R = 0,060$  ( $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ). H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die Atomparameter sind in *Tabelle 1* zusammengestellt. Eine abschliessende Differenz-Fouriersynthese zeigte keine  $1.1 \text{ e. \AA}^{-3}$  übersteigende Restmaxima. Da sich nur ein Teil dieser Maxima H-Atomen zuordnen liess, wurden die im Zusammenhang mit dem H-Brückenbindungsschema benötigten H-Positionen auf Grund geometrischer Überlegungen berechnet (s. *Tabelle 2*;  $sp^3$ -Geometrie an den Zentralatomen Z (Z = O, N, C); H-Z-H-Winkel  $109,5^\circ$ ; Z-H-Abstände  $1,0 \text{ \AA}$ . Die benutzten Formfaktoren stammen von Cromer et al. [13] [14], die Rechenprogramme von Sheldrick [15] und aus dem eigenen Arbeitskreis.

*Tabelle 1. Lage- und Temperaturparameter der schwereren Atome.* Die Atomparameter sind mit  $10^4$ , die Temperaturparameter mit  $10^3$  multipliziert. Die Zahlen in Klammern geben die auf die letzte Stelle der Parameterwerte bezogenen Standardabweichungen an. Die Temperaturfaktoren haben die Form  $T = \exp\{-2\pi^2(U_1)h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}kh^*c^*\}$

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Kation									
Co	0	1348(1)	0	18(1)	29(1)	22(1)	0	8(1)	0
O(1)	182(2)	0	1838(4)	24(2)	31(2)	21(2)	0	8(1)	0
N(1)	216(2)	2540(3)	2160(4)	37(2)	33(2)	31(1)	-3(1)	16(1)	8(1)
N(2)	1305(2)	1506(3)	717(6)	21(2)	49(2)	58(2)	-26(2)	13(2)	-7(1)
C(1)	1107(3)	3139(5)	2761(8)	42(2)	75(4)	82(4)	-56(3)	17(2)	-11(2)
C(2)	1732(3)	2372(4)	2348(7)	41(2)	59(3)	78(3)	-42(3)	26(2)	-23(2)
Anionen									
N(3)	1494(3)	0	-3732(6)	30(2)	69(3)	33(2)	0	13(2)	0
O(2)	1154(3)	1002(5)	-3535(7)	68(3)	107(3)	78(3)	-42(3)	32(3)	10(3)
O(3)	2109(3)	0	-4285(8)	38(2)	67(3)	86(4)	0	37(3)	0
N(4)	3628(3)	0	1741(8)	32(2)	56(3)	54(3)	0	24(2)	0
O(4)	3305(5)	1026(6)	1098(11)	116(5)	154(5)	141(6)	-4(5)	61(5)	87(5)
O(5)	4389(3)	0	1710(9)	44(3)	37(2)	119(5)	0	42(3)	0

*Tabelle 2. Abstände und Winkel innerhalb des Kations*

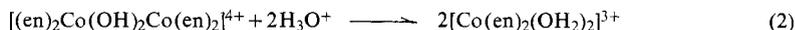
Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Co-Co	2,951(1)	O(1)-Co-O(1')	79,8(1)
Co-O(1)	1,925(2)	Co-O(1)-Co'	100,1(1)
Co-N(1)	1,952(3)	N(1)-Co-N(2)	84,1(1)
Co-N(2)	1,965(4)	Co-N(1)-C(1)	112,0(3)
N(1)-C(1)	1,479(6)	Co-N(2)-C(2)	112,6(3)
N(2)-C(2)	1,452(6)	N(1)-C(1)-C(2)	111,2(5)
C(1)-C(2)	1,429(7)	N(2)-C(2)-C(1)	113,8(4)

Im IR.-Spektrum von  $AA-[(en)_2Co(OH)_2Co(en)_2](NO_3)_4$  (Beckman 4240, KBr fest) erscheint die OH-Streckschwingung der Brückenliganden wie auch der NH-Streckschwingungsbereich des Polyaminliganden in breiten, schlecht aufgelösten Banden, was auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen schliessen lässt. Die Existenz dieser H-Brücken wird durch die Röntgenuntersuchung

<sup>4)</sup>  $\theta/2\theta$ -Methode;  $\theta_{\text{min}} = 30^\circ$ .

bestätigt (*vide infra*). Die NH-Deformationsabsorption erscheint in einem scharfen Dublett bei 1560 und 1540  $\text{cm}^{-1}$ . Eine Aufspaltung der NH-Deformationsschwingung in zwei Banden wurde bereits bei demjenigen Isomeren von  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beobachtet [10], dem die  $\Delta\Delta$ -meso-Konfiguration zugeordnet worden ist, während die  $\Delta\Delta\Delta$ -Racemate der unter (2) beschriebenen binuclearen Komplexe ihre NH-Beugungsschwingungsabsorption in einer Singulett-Bande zeigen. Die von Nakomoto [16] beschriebene, für OH-verbrückte Co(III)-Komplexe charakteristische Co-O-H-Beugungsschwingung tritt bei 1050  $\text{cm}^{-1}$  als scharfe Bande auf, die nach mehrmaligem Deuterieren der Verbindung beinahe vollständig verschwindet.

Das UV/VIS.-Spektrum (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) weist eine Hauptbande bei 525 nm und eine Schulter bei 360 nm auf. Die molaren Extinktionen betragen  $2,69 \cdot 10^2$  und  $2,60 \cdot 10^2$ . In neutraler oder schwach alkalischer Lösung beobachtet man nur eine sehr langsame Abnahme der Hauptbande, während in saurer Lösung eine rasche spektrale Änderung erfolgt, die der Reaktion:



zuzuschreiben ist [12].

Sowohl das Komplexkation als auch die Nitratanionen nehmen spezielle Lagen bezüglich der kristallographischen Symmetrieelemente ein. Die raumgruppenbedingte Eigensymmetrie des Kations ist  $2/m$ . Seine Konfiguration ist dementsprechend  $\Delta\Delta$ -meso und das Stereosymbol, unter Berücksichtigung der Chelatring-Konfigurationen ist  $\delta \Delta \Delta \lambda \lambda^5$ . Die Nitratgruppen liegen auf Spiegelebenen. *Figur 2* zeigt eine Projektion der Kristallstruktur und *Figur 3* zeigt ein einzelnes Komplexkation. Abstände und Winkel sind (für das Kation) in *Tabelle 3* zusammengestellt.

Die einzelnen Werte stimmen mit den entsprechenden Werten ähnlicher Komplexkationen gut überein - beispielsweise mit denjenigen von  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{NH}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$  [18].

Bemerkenswert ist die starke Deformation der Chelatringe: während normalerweise (z. B. in  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH}, \text{NH}_2)\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$ ) beide C-Atome um je ca. 0,30 Å aus der N-Co-N-Ebene herausragen und zwar nach entgegengesetzten Seiten, befinden sich im hier beschriebenen Kation beide C-Atome auf der gleichen Seite mit einem Abstand von 0,69 bzw. 0,03 Å von der N-Co-N-Ebene. Auch die Diederwinkel

Tabelle 3. Berechnete Ortsparameter der Wasserstoffatome

Atom	gebunden an	x	y	z
H(1)	O(1)	-0,0269	0,0	0,2472
H(2)	O(1)	0,0805	0,0	0,2931
H(3)	N(1)	0,0188	0,2116	0,3365
H(4)	N(1)	-0,0267	0,3178	0,1683
H(5)	N(2)	0,1594	0,0688	0,1144
H(6)	N(2)	0,1404	0,1784	-0,0504
H(7)	C(1)	0,1351	0,3324	0,4243
H(8)	C(1)	0,1033	0,3921	0,1993
H(9)	C(2)	0,2093	0,1906	0,3605
H(10)	C(2)	0,2149	0,2902	0,1978

<sup>5)</sup> Die grossen bzw. kleinen griechischen Buchstaben charakterisieren hierbei Konfigurationen bzw. Konformationen. Weitere Informationen zu diesen Stereosymbolen s. [17].

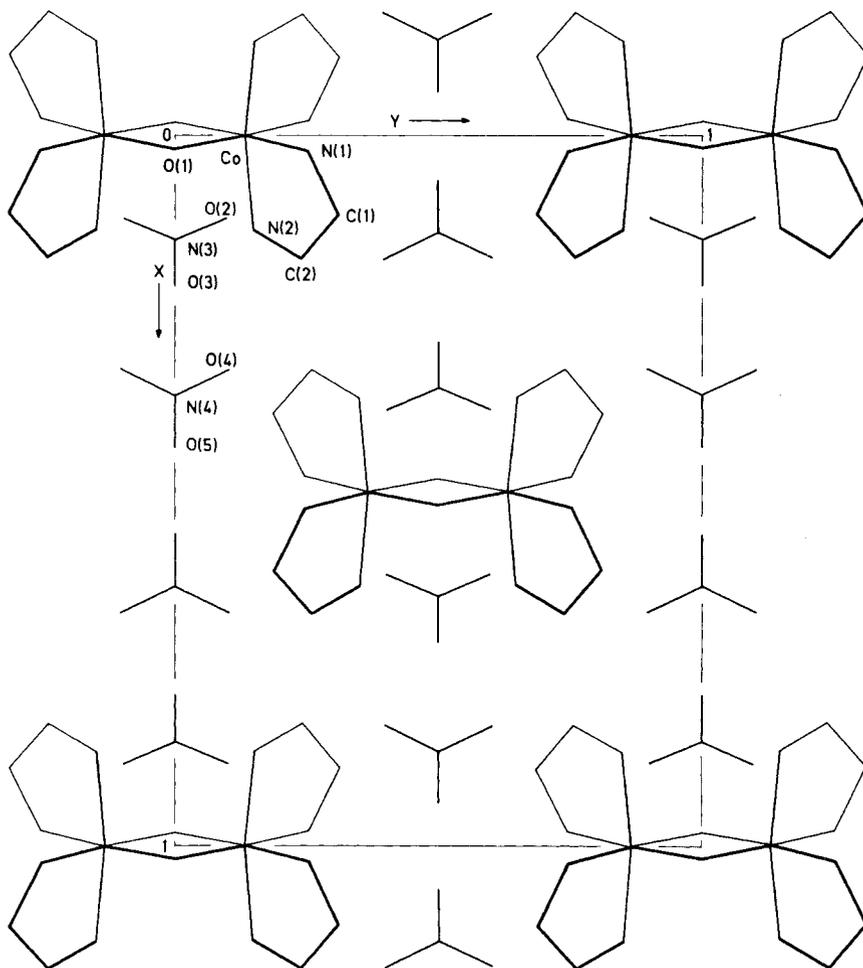


Fig. 2. Die Kristallstruktur von  $[(en)_2Co(OH)_2Co(en)_2](NO_3)_4$  entlang der z-Achse gesehen

Tabelle 4. Enge Kontakte und angenommenes Wasserstoffbrückenbindungsschema.

D = Donor, A = Akzeptor, Symmetrieschlüssel: kein Buchstabe: Koordinaten von Tabelle 1;

(a)  $x, y, z + 1$ ; (b)  $-x, y, -z$ ; (c)  $x - 0,5, -y + 0,5, z$ ; (d)  $x - 0,5, -y + 0,5, z$

D	H	A	D-A (Å)	D-H-A (°)
O(1)	H(2)	O(3a)	3,25	172
O(1)	-	O(2a)	3,26	-
O(1)	H(1)	O(2b)	3,07	149
N(1)	H(3)	O(2b)	3,23	127
N(1)	H(4)	O(5c)	2,96	147
N(1)	H(4)	O(4c)	3,35	148
N(2)	H(6)	O(2)	3,02	135
N(2)	-	O(4)	3,06	-
N(2)	H(6)	O(4d)	3,40	132

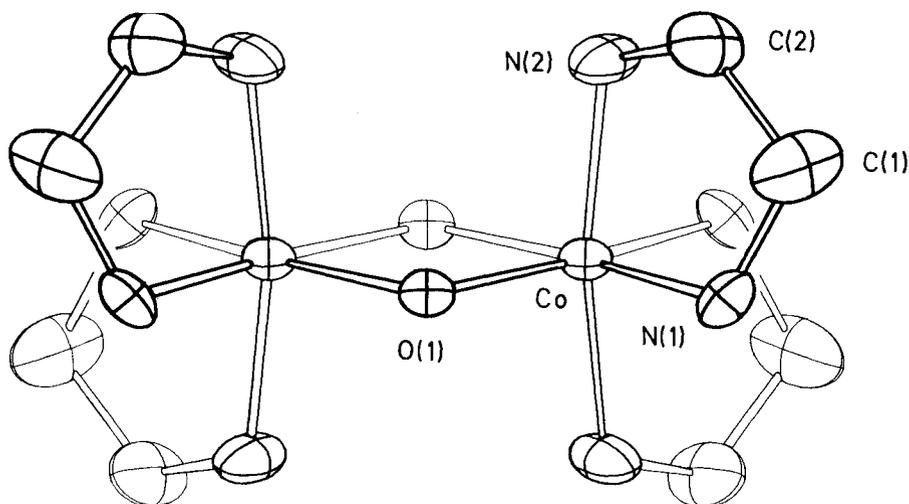


Fig. 3. Ein  $\Delta A$ -meso- $[(en)_2Co(OH)_2Co(en)_2]^{4+}$ -Kation. Die thermischen Ellipsoide sind entsprechend 50proz. Wahrscheinlichkeit mit dem ORTEP-Programm [19] gezeichnet

N,Co,N-Ebene/C,Co,C-Ebene und N(1),C(1),N(2)-Ebene/C(1),C(2),N(2)-Ebene weichen mit  $14,0^\circ$  bzw.  $26,1^\circ$  beträchtlich von den entsprechenden durchschnittlichen Winkeln in  $[(en)_2Co(OH,NH_2)Co(en)_2]^{4+}$  ( $26^\circ$  bzw.  $48^\circ$ ) ab [18]. Die Abstands- und Winkelwerte für die Anionen weichen ebenfalls zum Teil beträchtlich von den erwarteten Werten ab: N-O-Abstände 1,205(6) bis 1,259(6) Å; O-N-O-Winkel  $114,4(5)$  bis  $119,2(5)^\circ$ . Dies ist auf die hohen thermischen Schwingungen der Atome im Kristall zurückzuführen.

Zwischen den N- und O-Atomen des Komplexkations und den Nitrat-O-Atomen treten mehrere als Wasserstoffbrückenbindungen anzusehende enge Kontakte auf. Die diesbezüglichen Daten sind in *Tabelle 4* zusammengestellt. Die angegebenen Donator-H-Akzeptor-Winkel sind dabei nur als Näherungswerte anzusehen, die genauen Atomstellungen sind nicht bekannt (*vide supra*). Keine der beiden denkbaren H-Atomstellungen der  $\mu$ -OH-Gruppe (H(1) bzw. H(2) entsprechend der  $sp^3$ -Geometrie an O(1)) ist deutlich bevorzugt: für beide Stellungen sind H-Brückenakzeptoren vorhanden (O(3a) bzw. O(2b)) (vgl. *Tabelle 4*). Dementsprechend kann angenommen werden, dass bei dem einen Teil der Kationen das H-Atom die erste, bei dem andern Teil die zweite Atomlage einnimmt.

Wir danken Herrn Prof. H. Hess (Universität Stuttgart) für die Messung der Intensitätsdaten auf dem Syntex P<sub>1</sub>-Diffraktometer. Dem Fonds der Chemie (BRD) danken wir für finanzielle Unterstützung. Margareta Zehnder dankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Gewährung eines persönlichen Stipendiums.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *U. Thewalt, M. Zehnder & S. Fallab*, *Helv.* 60, 867 (1977).
- [2] *A. Werner*, *Liebigs Ann. Chem.* 375, 1 (1910).
- [3] *U. Thewalt*, *Z. Naturforsch.* 25b, 569 (1970).
- [4] *U. Thewalt*, *Z. anorg. allg. Chem.* 393, 1 (1972).
- [5] *P. Goldstein*, *Dissertation*, *Chem. Abstr.* 24, 2708 (1964).
- [6] *U. Thewalt*, *Acta crystallogr.* B27, 1744 (1971).
- [7] *S. W. Foong, J. D. Miller & F. D. Oliver*, *J. chem. Soc. A* 1969, 2847.
- [8] *M. Zehnder & S. Fallab*, *Helv.* 55, 1691 (1972).
- [9] *U. Thewalt & G. Struckmeier*, *Z. anorg. allg. Chem.* 419, 163 (1976).
- [10] *M. Zehnder & S. Fallab*, *Helv.* 58, 2312 (1975).
- [11] *J.-P. Mathieu*, *Bull. Soc. chim. France* 5, 105 (1938).
- [12] *S. E. Rasmussen & J. Bjerrum*, *Acta chem. Scand.* 9, 735 (1955).
- [13] *D. T. Cromer & J. B. Mann*, *Acta crystallogr.* A24, 321 (1968).
- [14] *D. T. Cromer & D. Libermann*, *J. chem. Physics* 53, 1891 (1970).
- [15] *G. M. Sheldrick*, Cambridge, unveröffentlicht.
- [16] *K. Nakamoto*, 'Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Compounds', edited by J. Wiley & Sons, New York 1970, p. 169.
- [17] *U. Thewalt, K. A. Jensen & C. E. Schäffer*, *J. inorg. Chemistry* 11, 2129 (1972).
- [18] *U. Thewalt & R. E. Marsh*, *J. inorg. Chemistry* 10, 1789 (1971).
- [19] *C. K. Johnson*, ORTEP, Report ORNL-3794, *Oak Ridge National Laboratory*, Oak Ridge, Tennessee 1965.