

97. Struktur zweier *trans*-Bis(*N,N*-dimethylethylendiamin)kobalt(III)-Komplexe. Simulation der sterischen Ligand-Ligand-Wechselwirkungen durch ein 'Molecular-Mechanics'-Modell

von Roman Eminger, Silvio Fallab* und Margareta Zehnder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

und Max Dobler

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(8. I. 92)

The Crystal and Molecular Structures of Two *trans*-Bis(*N,N*-dimethylethylenediamine)cobalt(III) Complexes. Estimate of Steric Ligand-Ligand Interactions by a Molecular-Mechanics Model

Two *trans*-bis(*N,N*-dimethylethylenediamine)cobalt(III) complexes with different axial ligands (SNC^- , NO_2^-) have been synthesized starting from the corresponding Co^{III} -amine species. An X-ray crystal-structure analysis revealed widely differing Co–N bond distances. While for the primary amino groups, as in complexes of unsubstituted bidentate amines, bond distances are close to 196 pm, those for the tertiary amino groups are stretched by ca. 10 pm. The good agreement between the molecular geometry as calculated by a molecular-mechanics model and experimental data suggests that the differences in bond distances must be primarily due to simple steric effects.

Einleitung. – Koordinative Bindungsabstände können selbst innerhalb begrenzter Klassen von Komplexen mit bestimmtem Ligand-Typ stark variieren. So schwanken experimentell bestimmte Co–N-Abstände in Co^{III} -Amin-Komplexen um mindestens 14 pm. Der kürzeste, für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ publizierte (Co–N)-Abstand [1], 193,6 pm, liegt nur geringfügig über dem theoretischen spannungs-freien Wert, der von *Hancock et al.* auf 192,0 [2], bzw. 192,5 pm [3] geschätzt wurde. In einem ternären Co^{III} -Chelat mit 1,4,7-Triazacyclononan und Triphosphat wurde sogar 192,2 pm gefunden [4].

In Koordinationssphären grösserer Packungsdichten, wie z. B. in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2)_6]^{3+}$ sind die koordinativen Bindungslängen bis auf 202 pm erhöht [5]. Bei konstitutionell eingeschränkter Flexibilität des Ligand-Gerüsts können ähnlich hohe Werte beobachtet werden¹⁾. Der längste bisher publizierte Abstand wurde in einem Co^{III} -Chelat des sterisch gehindertenamins *N*-(2-Aminoethyl)-*N*-ethylethan-1,2-diamin gefunden [6]. Für diese Variabilität werden ganz verschiedenartige Ursachen genannt: Aufgrund quantenmechanischer Rechnungen kommen *Yoneda* und Mitarbeiter [5] zur Überzeugung, dass die anomal lange Bindung in $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2)_6]^{3+}$ die Folge eines elektronischen Effekts des Alkyl-Substituenten sei, der zu Delokalisierung des freien Elektronenpaares der Amino-Gruppe tendiert. Andere Autoren begründen die Bindungsverlängerung in erster Linie durch *Van-der-Waals*-Abstossungen zwischen H-Atomen benachbarter Liganden [3].

¹⁾ Z. B. mit 1,9-Dimethyl-3,7,11,15,18,22-hexaazabicyclo[7.7.7]tricosan, *A. J. Sargeson*, private Mitteilung.

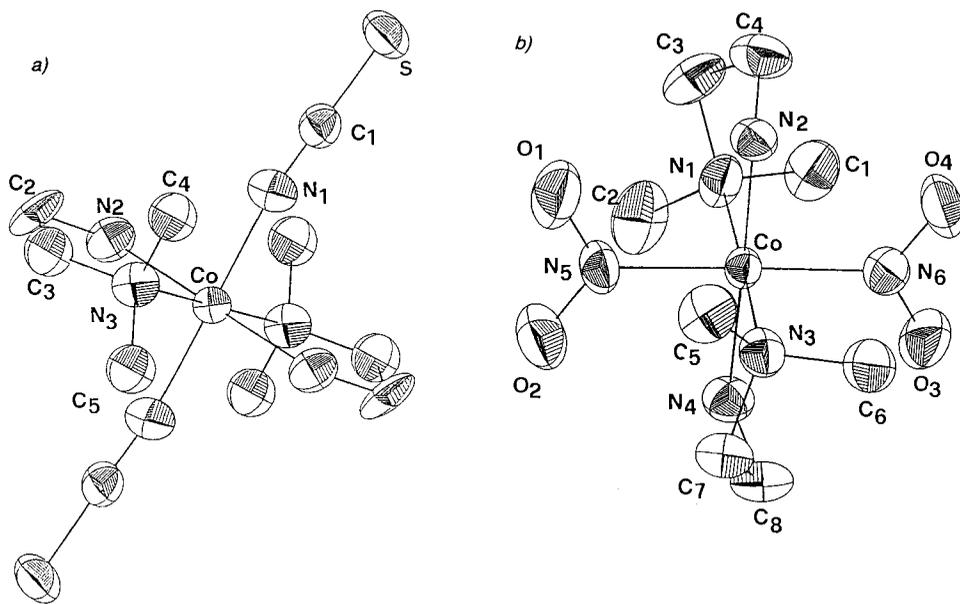
In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturen zweier Co^{III} -Komplexe des sterisch gehinderten Liganden *N,N*-Dimethylethylendiamin (= dmen) beschrieben. Ihre Kationen haben analoge Zusammensetzung und die gleiche Konfiguration: *trans-trans*- $[\text{Co}(\text{dmen})_2\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{SCN}^-$, NO_2^-). In beiden unterscheiden sich die (Co–N)-Bindungsabstände der primären und der tertiären Amino-Gruppen um *ca.* 10 pm, was auf starke sterische Wechselwirkungen deutet.

Bis zu welcher Limite die koordinative Bindung gestreckt werden darf, ohne zum Zerfall des Koordinationsverbands zu führen, kann nur grob empirisch abgeschätzt werden. Ebenso ist es schwierig, die zur Bindungsverlängerung führende Packungsdichte der Koordinationssphäre zu definieren oder gar zu messen. Zur approximativen Erfassung des Kräftegleichgewichts in Koordinationssphären scheinen zur Zeit 'Molecular-Mechanics'-Methoden am besten geeignet.

Isolierung der Komplex-Salze und Kristallstrukturen. – Die beiden Komplex-Salze *trans*- $[\text{Co}(\text{dmen})_2(\text{SCN})_2]\text{ClO}_4$ (**1**) und *trans*- $[\text{Co}(\text{dmen})_2(\text{NO}_2)_2]\text{ClO}$ (**2**) wurden nach bekannten Methoden durch Autoxidation der entsprechenden Co^{II} -Verbindungen erhalten. Der Dinitro-Komplex **2** entsteht in guter Ausbeute nach einem für die Herstellung von $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{ClO}_4$ beschriebenen Verfahren [7]. Der Dithiocyanato-Komplex **1** hingegen konnte nur in geringer Menge als Nebenprodukt der Herstellung von *cis*- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmen})_2(\text{SCN})_2]$ gewonnen werden.

Das Kation *trans*- $[\text{Co}(\text{dmen})_2\text{X}_2]^+$ hat die Möglichkeit zur Zentrosymmetrie, wenn die alkyl-substituierten Amino-Gruppen *trans*-ständig sind. Dies ist in beiden Komplexen der Fall. Eine quadratisch planare *cis*-Konfiguration von $[\text{Co}(\text{dmen})_2]^3+$ wäre aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Diese Eigensymmetrie des Komplex-Kations wird von **1** im Festkörper ausgenutzt, indem ein Inversionszentrum der Zelle mit der Raumgruppe $C2/c$ vom Metall-Zentrum belegt wird und die Zähligkeit *Z* von 8 und 4 reduziert wird; das Kation weist damit exakte Zentrosymmetrie auf. In **2** findet man eine doppelt unabhängige Besetzung der Elementarzelle. In der Raumgruppe $P2_1/n$ wird die Zähligkeit *Z* von 4 auf 8 erhöht, indem pro asymmetrische Einheit drei unabhängige Metall-Zentren gefunden werden, wobei eines (Co(1)) einen Besetzungsfaktor von 1 aufweist und zwei (Co(2), Co(3)) auf Inversionszentren der Zelle liegen C(Co(2): 0,0,0; Co(3): 0,5,0,5,0,5) mit Besetzungsfaktoren von 0,5 und somit ebenfalls exakt zentrosymmetrisch sind. Die Metall-Zentren Co(2) und Co(3) steuern je ein zentrosymmetrisches halbes Komplexkation zur asymmetrischen Einheit bei, so dass deren Zähligkeit *Z* mit $[(\text{Co}(1)\text{L} + 0,5 \text{Co}(2)\text{L} + 0,5 \text{Co}(3)\text{L})]$ insgesamt 2 ergibt. Co(1) hat C_2 -Pseudosymmetrie. Von den beiden NO_2 -Gruppen ist die auf der Seite der äquatorialen Me-Gruppe liegende durch H-Bindungen zu den beiden primären Amino-Gruppen um *ca.* 10° aus ihrer symmetrischen Lage gedreht.

Beide Strukturen weisen mehr oder weniger grosse Fehlordnungen in den Chelat-Ringen auf, die sich vor allem in den Ethylen-C-Atomen des zweizähligen Amins deutlich machen. Es wurden starke thermische Vibrationen, zu kurze (N–C)- und (C–C)-Abstände (z. B. C(2)–C(3): 1,368(14)) und Bindungswinkel weit über den erwarteten Tetraederwinkeln gefunden (z. B. N(2)–C(2)–C(3) $113,1(8)^\circ$, N(3)–C(3)–C(2) $121,9(9)^\circ$). *Fig. 1* zeigt die ORTEP-Plots von **1** und **2**. Die C-Atome C(3), C(4) und C(5) von **1** wurden mit isotropen Schwingungsparametern von 0,05 dargestellt. *Tab. 1* enthält relevante Abstände und Winkel von **1** und **2**.



Diskussion der Resultate. – Die Kationen von **1** und **2** haben unterschiedliche Symmetrie. In **1** liegt das Metall in einem Inversionszentrum der Elementarzelle und die Chelat-Ringe haben spiegelbildliche *gauche*-Konformationen. Die durch die voluminösen tertiären Amino-Gruppen verursachte intramolekulare Abstoßung wirkt sich auf beide axialen Liganden gleichmässig aus (Fig. 2a). Die asymmetrische Einheit von **2** weist ein dissymmetrisches Kation auf, dessen Chelat-Ringe identische *gauche*-Konformationen

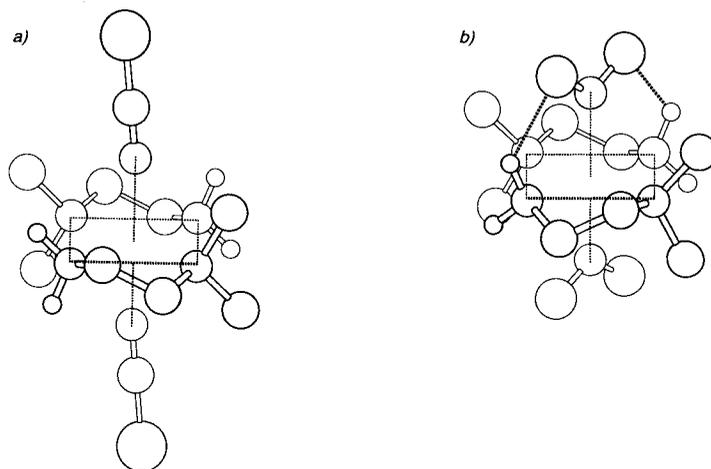


Fig. 2. Schematische Darstellung des zentrosymmetrischen (a) und des dissymmetrischen (b) Kations $[Co(dmen)_2X_2]^+$

haben. Die beiden axialen Positionen des Komplex-Ions sind folglich im Gegensatz zu **1** unterschiedlichen sterischen Einflüssen ausgesetzt. Die Orientierung der nahezu koplaren NO_2 -Gruppen ist einerseits durch die Abstossung der tertiären Amino-Gruppen, andererseits durch H-Bindungen zu den primären Amino-Gruppen diktiert (Fig. 2b). Das eine, auf der Seite der axialen Me-Gruppen befindliche Anion erhält stärkere, nicht kovalente Wechselwirkungen und ist zudem durch eine weniger günstige Geometrie der H-Brückenbindung benachteiligt. Obwohl die H-Bindungen relativ schwach sind, führen sie zu einer fester gefügten Koordinationssphäre und stabilisieren die Chelat-Ringkonformationen. Während die Struktur von **2** befriedigend aufgelöst ist, konnte mit **1** nur ein *R*-Wert von 0,09 erreicht werden, was zu scheinbar anomal kurzen (C–C)- und (C–N)-Bindungslängen und zu stark abgeflachten Chelat-Ringen führte.

Das hervorstechendste Merkmal von **1** und **2** ist die starke Diskriminierung der (Co–N)-Abstände. Der Abstand zur sterisch gehinderten Amino-Gruppe ist um 9 bzw. 10 pm länger. Das gleiche Phänomen wurde in einem *trans*-[Cu(dmen)₂X₂] [8] und einem *trans*-[Ni(dmen)₂X₂] [9] beobachtet. Zur Abschätzung der intramolekularen sterischen Wechselwirkungen benutzten wir das von Dunitz und Mitarbeitern beschriebene ‘Molecular-Mechanics’-Modell [10], das, den Besonderheiten der koordinativen Bindung angepasst, die Energie der (M–L)-Wechselwirkung mit einer unsymmetrischen Funktion vom Lennard-Jones-Typ berechnet. Dies gestattet die realistischere Simulation von stärker deformierten Strukturen mit gestreckten (M–L)-Bindungsabständen. Das Modell lässt den Liganden grundsätzlich Torsionsfreiheit, vernachlässigt aber die relativ kleinen Änderungen, die Bindungslängen und Bindungswinkel innerhalb des Ligand-Gerüsts bei der Koordination erfahren. Die durch die Fixierung der Ligand-Geometrie entstehenden Deformationen in anderen Molekül-Teilen sind erfahrungsgemäss kleiner als ihre Ursachen und, obwohl eine genaue Struktursimulation nicht erwartet werden kann, weist der energie-minimierte Koordinationsverband doch die charakteristischen Abweichungen von der idealen Koordinationsgeometrie auf. Die so berechneten (Co–N)-Abstände in

Tab. 1. Relevante Abstände und Winkel der Kationen von **1** und **2**

[Co(dmen)SCN) ₂] ⁺ (1)		[Co(dmen)(NO ₂) ₂] ⁺ (2)			
		[CO(1)L]	[Co(2)L]		
Co–N(1)	1,875(5)	Co–N(1)	2,073(9)	Co–N(7)	2,049(8)
Co–N(2)	1,948(6)	Co–N(2)	1,964(8)	Co–N(8)	1,960(9)
Co–N(3)	2,052(5)	Co–N(3)	2,046(9)	Co–N(9)	1,949(8)
C(1)–S(1)	1,159(7)	Co–N(4)	1,965(8)	N(7)–Co–N(8)	85,9(4)
N(1)–Co–N(2)	89,2(3)	Co–N(5)	1,932(9)	N(7)–Co–N(9)	90,3(4)
N(1)–Co–N(3)	89,4(2)	Co–N(6)	1,963(8)	N(8)–Co–N(9)	90,4(5)
N(2)–Co–N(3)	86,0(2)	N(1)–Co–N(2)	86,3(4)		
		N(1)–Co–N(5)	90,4(3)	[Co(3)L]:	
		N(1)–Co–N(6)	89,4(3)	Co–N(10)	2,062(8)
		N(2)–Co–N(5)	91,2(4)	Co–N(11)	1,946(8)
		N(2)–Co–N(6)	89,6(4)	Co–N(12)	1,955(7)
		N(3)–Co–N(4)	86,0(3)	N(10)–Co–N(11)	85,8(4)
		N(3)–Co–N(5)	90,7(3)	N(10)–Co–N(12)	88,6(3)
		N(3)–Co–N(6)	89,5(4)	N(11)–Co–N(12)	91,4(4)
		N(5)–Co–N(6)	179,2(4)		

den Kationen **1** und **2**, 195 bzw. 197 ppm für primäre Amino-Gruppen und 204 bzw. 206 ppm für sekundäre Amino-Gruppen, stimmen befriedigend mit den experimentellen Daten (Tab. 1) überein. Da im Modell primäre und tertiäre Amino-Gruppen gleich behandelt werden, weist das Resultat auf eher sterische Ursachen der beobachteten Abstandsdiskriminierung.

Ein Vergleich der einzelnen atomaren Wechselwirkungen ergibt, dass vor allem die (NCS···dmn)- bzw. die (NO₂···dmn)-Interaktionen für die beobachtete Deformation verantwortlich gemacht werden müssen. Die *trans*-ständigen tertiären Amino-Gruppen beeinflussen sich gegenseitig wenig. Die stärksten Interaktionen zwischen *cis*-benachbarten Amino-Gruppen betragen ca. 1 kJ/mol. (N(Thiocyanat)···C(Methyl))-Wechselwirkungen dagegen haben 4 kJ/mol.

Experimentelles. – *trans-Bis(N,N-dimethylethyldiamin)kobalt(III)(SCN)₂ClO₄* entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von *cis*-[Co(dmen)₂(SCN)₂]. Co(ClO₄)·6 H₂O (3,3 g) in 20 ml EtOH wird 30 min mit N₂ gespült, dann mit 1,6 g *N,N*-Dimethylethyldiamin (*Fhuka*) und nach 5 min unter N₂ noch mit 3,3 g NH₄SCN in 5 ml H₂O versetzt. Der sofort als feiner hellroter Niederschlag ausfallende *cis*-Komplex wird abfiltriert (Ausbeute: 2,6 g (82%)) und das Filtrat in einem offenen Becher-Glas über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag kann *trans*-[Co(dmen)₂(SCN)₂]ClO₄ in gut ausgebildeten dunkelbraunen Kristallen abfiltriert werden (0,04 g). Anal. ber. für C₁₀H₂₄ClCoN₆O₄S₂ (450,85): C 26,64, H 5,36, N 18,64, S 14,22, Cl 7,86; gef.: C 26,34, H 5,39, N 18,71, S 14,37, Cl 7,90.

trans-Bis(N,N-dimethylethyldiamin)kobalt(III)(NO₂)₂ClO₄ wurde nach einer modifizierten, in [7] beschriebenen Methode zur Synthese von *trans*-[Co(en)₂(NO₂)₂]NO₃ hergestellt. Zu einer Lsg. von 5,8 g Co(NO₃)₂·6 H₂O und 2,8 g NaNO₂ in 10 ml H₂O werden 3,6 g *N,N*-Dimethylethyldiamin und 1,5 ml conc. HNO₃ in 5 ml H₂O gegeben. Durch diese Lsg. wird während 3 h Luft geleitet. Danach versetzt man mit 3 g NaClO₄·H₂O in 3 ml H₂O. Der sofort entstehende gelbrote Niederschlag (Ausbeute: 7,3 g (84%)) wird abfiltriert und aus heissem H₂O umkristallisiert. Anal. ber. für C₈H₂₄ClCoN₆O₈ (426,70): C 22,52, H 5,67, N 19,70, S 8,31; gef.: C 22,36, H 5,59, N 19,97, S 8,44.

Tab. 2 orientiert über Kristall-Daten und Parameter der Strukturbestimmung von **1** und **2**.

Tab. 2. Kristall-Daten und Parameter

Verbindung	1	2
Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ ClCoN ₆ O ₄ S ₂	C ₈ H ₂₄ ClCoN ₆ O ₈
Raumgruppe	monoklin, C2/c	monoklin, P2 ₁ /c
a [Å]	14,114(6)	7,894(1)
b [Å]	11,502(1)	18,598(7)
c [Å]	12,375(2)	22,894(3)
α [grad]	90,0	90,0
β [grad]	106,31(3)	92,54(1)
γ [grad]	90,0	90,0
V [Å ³]	1928,3	3358,0
Z	4	8
Kristallgrösse [mm]	0,1 × 0,2 × 0,2	0,1 × 0,2 × 0,2
Temp. [K]	293	293
θ _{max} [grad]	27	27
Strahlung	MoK _α (λ = 0,71069 Å)	MoK _α (λ = 0,71069 Å)
μ [cm ⁻¹]	5,98	11,57
F(000)	462	1752
Mess-Modus	ω/2θ	ω/2θ
Datenkollektion	±h, +k, +l	±h, +k, +l
Anzahl unabh. Reflexe	1931	7538
Anzahl verfeinerter Reflexe	1461 (F _o > 2σ(F _o))	3521 (F _o > 2σ(F _o))
Anzahl der Variablen	143	455

Tab. 2 (Forts.)

Reflexe/Parameter	10,22	7,74
Grösste Standardabweichung	0,10	0,10
Restelektronendichte in DF	1,23 e/Å ³	1,24 e/Å ³
R-Wert	0,074	0,084 (R_w)
Gewichtungssystem	'unit weights'	1,27/($\sigma^2(F) + 3,55 \cdot 10^{-3}F^2$)
Lösungsweg	<i>Patterson</i>	<i>Patterson</i>
Programme	SHELX-76 [11]	SHELX-76 [11]
Atomform-Faktoren	<i>Cromer und Mann</i> [12]	<i>Cromer und Mann</i> [12]

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. E. Kime, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, 25, 168.
 [2] R. D. Hancock, G. J. McDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6551.
 [3] V. J. Thöm, J. C. A. Boeyens, G. J. McDougall, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3198.
 [4] a) R. D. Hancock, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1875; b) G. P. Haight jr., T. W. Hambley, P. Hendry, G. Lawrence, A. Sargeson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 488.
 [5] K. Sueoko, K. Murakami, H. Yoneda, XXVI International Conference on Coordination Chemistry, Porto, 1988, Abstract A23.
 [6] D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 551, 33.
 [7] H. F. Holtzclaw, D. P. Sheetz, B. D. McCarty, *Inorg. Synth.* **1953**, 4, 176.
 [8] A. J. Finney, M. A. Hitchman, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 2047.
 [9] M. A. Bush, D. E. Fenton, *J. Chem. Soc. (A)* **1981**, 2246.
 [10] A. Vendani, M. Dobler, J. D. Dunitz, *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 701.
 [11] G. M. Sheldrick, Göttingen, SHELX-76.
 [12] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1968**, 24, 321.