

(TMPO)Co(CO)₂: SYNTHESE UND RÖNTGENSTRUKTURANALYSE EINES PLANAR KOORDINIERTEN COBALT(I)-KOMPLEXES

P. JAITNER*, W. HUBER,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a,
 A-6020 Innsbruck (Österreich)*

A. GIEREN* und H. BETZ

*Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie, Am Klopferspitz,
 D-8033 Martinsried (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 11. März 1986)

Summary

The compound (TMPO)Co(CO)₂ was synthesized by the reaction of 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TMPO) with Co₂(CO)₈ and characterized by ⁵⁹Co NMR, IR and mass spectroscopy, and X-ray structure analysis. In the coordinatively unsaturated 16-electron compound the Co^I atom is in a planar coordination with the two carbonyls and an O,N-bonded TMPO ligand.

Zusammenfassung

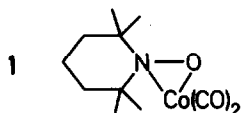
Die Verbindung (TMPO)Co(CO)₂ wurde durch Reaktion des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyls (TMPO) mit Co₂(CO)₈ synthetisiert und durch ⁵⁹Co-NMR, infrarot-, massen-spektroskopisch, sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. In der koordinativ ungesättigten 16-Elektronenverbindung ist das Co^I-Atom von zwei Carbonylgruppen und einem O,N-gebundenen TMPO-Liganden planar koordiniert.

Einleitung

Monomere, polykristalline Tetracarbonylcobalt-Radikale konnten erstmals von Keller beim Sublimieren von Octacarbonyldicobalt bei Raumtemperatur auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Oberfläche erhalten werden. ESR-spektroskopische Charakterisierung der Co(CO)₄-Radikale machen eine planare Struktur mit D_{4h}-Symmetrie wahrscheinlich [1]. Von uns durchgeführte Sublimationsversuche mit Mn₂(CO)₁₀ zur Isolierung von Radikalen blieben erfolglos. Wir konnten aber zeigen, dass sich photochemisch erzeugte Mangancarbonylfragmente durch

organische stabile Nitroxylradikale abfangen lassen. Bei Bestrahlung des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit TMPO in *n*-Pentan erhielten wir die pentakoordinierte Verbindung $(\text{TMPO})\text{Mn}(\text{CO})_3$ [2].

Dieses neue Syntheseprinzip zur Darstellung von Hydroxylamido(1- λ^5)-(R₂NO⁻)-Übergangsmetallkomplexen [3] lässt sich auch auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ übertragen. Wir konnten jetzt zeigen, dass Octacarbonyldicobalt sowohl photolytisch wie auch spontan in *n*-Pentanlösung mit TMPO reagiert, wobei in sehr guter Ausbeute $(\text{TMPO})\text{Co}(\text{CO})_2$ (**1**) anfällt.



Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Charakterisierung von **1**

Schnelle, quantitative Reaktion ohne Nebenprodukte von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit TMPO bei Raumtemperatur in Pentanlösung zu burgunderrotem $(\text{TMPO})\text{Co}(\text{CO})_2$ ist selbst ohne UV-Bestrahlung der Reaktionslösung zu beobachten; dies deutet auf bereits in Lösung vorhandene $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Radikale hin. Die Zusammensetzung der monomeren Titelverbindung ist durch Infrarot-, Massenspektren und Röntgenstrukturanalyse gesichert. Das ^{59}Co -kernmagnetische Resonanzspektrum von $(\text{TMPO})\text{Co}(\text{CO})_2$ weist ein Singulett bei $\delta -1205$ ppm (rel. $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$) auf. Eine ähnliche chemische Verschiebung tritt auch bei der tetraedrischen Nitrosylverbindung $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ ($\delta(^{59}\text{Co}) -1322$ ppm) und ihren Phosphinderivaten auf [4,5]. Zur Klärung der Stereochemie von $(\text{TMPO})\text{Co}(\text{CO})_2$, unter anderem zur Frage, ob eine planare oder tetraedrische Anordnung der Liganden vorliegt, haben wir eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Diskussion der Molekülstruktur von **1**

Die Molekülstruktur von **1** ist in den Fig. 1–3 dargestellt. Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 aufgeführt. Das Co-Atom ist planar von zwei Carbonylgruppen und einem bidentalen TMPO-Liganden, der daher η^2 ("side-on") gebunden ist, koordiniert. Wie bei dem analogen $(\text{TMPO})\text{Mn}(\text{CO})_3$ handelt es sich um eine koordinativ ungesättigte 16-Elektronenverbindung. Da Co^I gegenüber Mn^I zwei zusätzliche Elektronen in der *d*-Schale besitzt, enthält der Co^I-Komplexe eine CO-Gruppe weniger.

1 besitzt eine nichtkristallographische Spiegelebene (*m*) durch die (NO)Co(CO)₂-Gruppierung (Fig. 2). Diese Spiegelebene ist gut erfüllt. Die Bindungslängen zeigen keine signifikante Abweichung von dieser Symmetrie, bei den Bindungswinkeln beträgt die maximale Differenz nur 2.7°. Der Co–N-Abstand beträgt 1.915(3), der Co–O-Abstand 1.845(3) und der N–O-Abstand 1.379(5) Å. Wie in allen η^2 (side-on)-Hydroxylamido(1- λ^5)-Komplexen [2,3,6] ist der Metall–O-Abstand kürzer als der Metall–N-Abstand. Der Metall–O-Abstand ist innerhalb der Fehlergrenzen derselbe wie im analogen $(\text{TMPO})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (1.839(3) Å) [2]. Der N–O-Abstand differiert nur um 0.034 Å ($(\text{TMPO})\text{Mn}(\text{CO})_3$: 1.413(3) Å [2]). Der Metall–N-Abstand ist aber in der Vergleichsverbindung deutlich um 0.066 Å länger. Bereits beim

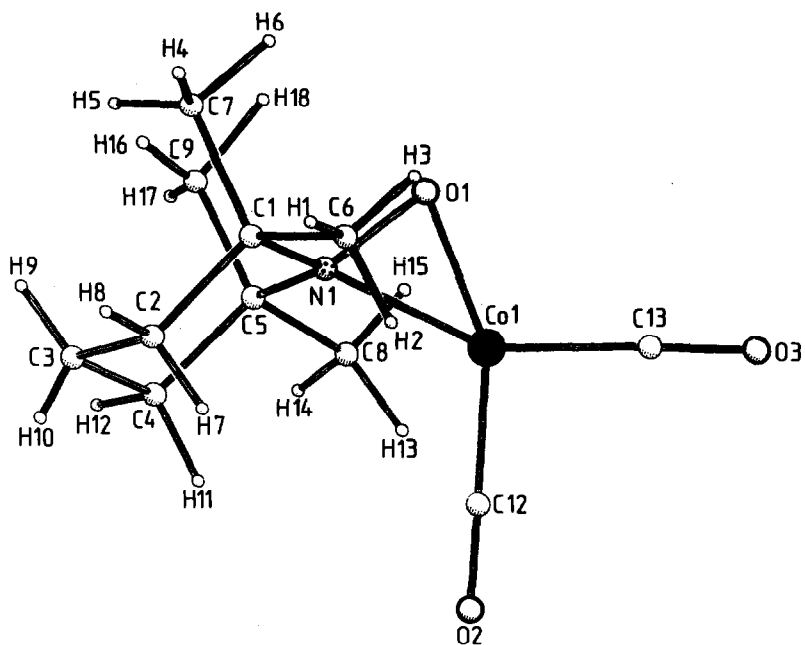


Fig. 1. Molekülstruktur von 1. Spiegelebene gegenüber der Projektionsebene aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit leicht verkippt.

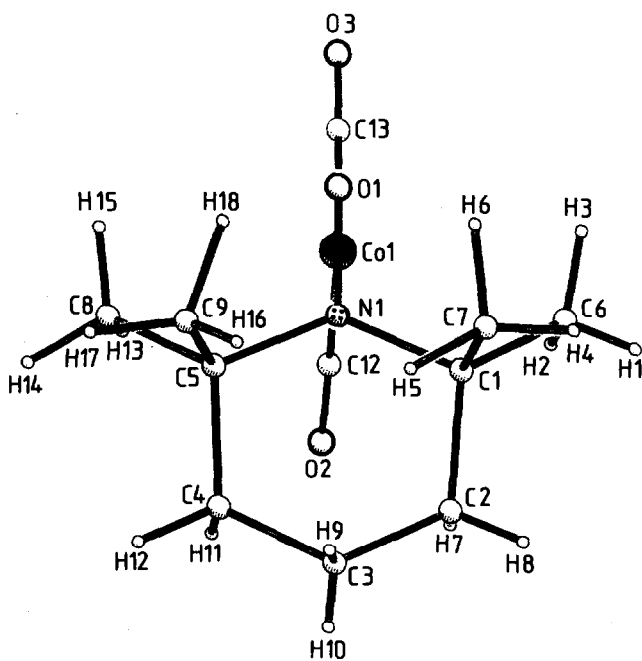


Fig. 2. Molekülstruktur von 1 mit der molekularen Spiegelebene senkrecht zur Projektionsebene.

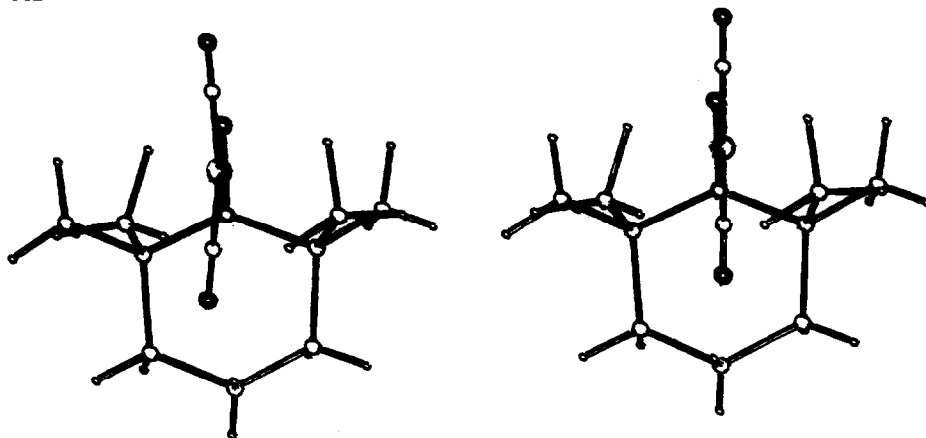


Fig. 3. Molekülstruktur von **1** in einer stereoskopischen Darstellung.

Vergleich von $(\text{TMPO})_2\text{MoO}_2$ [3] mit anderen $(\text{R}_2\text{NO})_2\text{MoO}_2$ -Komplexen [7,8] konnten wir zeigen, dass im Me–N–O-Metallacyclus der Me–N-Abstand gegenüber dem Me–O-Abstand die grössere Variationsbreite besitzt. Die Winkel im Metallacyclus von **1** sind sehr ähnlich denen im analogen Mangankomplex. Der Winkel N–Me–O ist gleich; die beiden anderen Winkel an N–O differieren nur um 2.7° (1: O–Co–N $43.0(2)^\circ$, $[(\text{TMPO})\text{Mn}(\text{CO})_3]$: $43.2(1)^\circ$, Co–N–O: $65.8(2)^\circ$ [$63.0(1)^\circ$], Co–O–N: $71.2(2)^\circ$ [$73.7(1)^\circ$]). **1** besitzt den kürzesten Me–N-Abstand aller bisher bekannten Me–N–O-Metallacyklen. Ausserdem gehört die Differenz zwischen dem Me–O- und dem Me–N-Abstand in **1** zu den kleinsten bisher gefundenen.

Ein wesentlicher stereochemischer Unterschied zu $(\text{TMPO})\text{Mn}(\text{CO})_3$ [2] und auch $(\text{TMPO})_2\text{MoO}_2$ [3] besteht darin, dass in **1** der Sauerstoff der N–O-Gruppe eine equatoriale Stellung im Piperidingerüst einnimmt – und das Metall eine quasiauxiale – während in den beiden anderen TMPO-Komplexen der Sauerstoff axial steht. Diese Konformationsänderung wird in **1** dadurch ermöglicht, dass der $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Rest sterisch weniger anspruchsvoll ist als der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ - bzw. $\text{MoO}_2(\text{TMPO})$ -Rest. Die sterisch günstigere $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Gruppe scheint auch den kurzen N–Co-Abstand zu bedingen. Bereits beim Vergleich von $(\text{TMPO})_2\text{MoO}_2$ [3] mit $(\text{CH}_3\text{NHO})_2\text{MoO}_2$ [7] und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}]_2\text{MoO}_2$ [8] konnten wir eine Abhängigkeit des Metall–N-Abstandes von sterischen Einflüssen postulieren.

Die Me–C-Bindung der zur Co–O-Bindung *trans*-ständigen C–O-Gruppe ist geringfügig ($\Delta 0.019(5)$ Å) kürzer als die analoge Bindung *trans* zur Co–N-Bindung. Die C–O-Abstände weisen erwartungsgemäss eine Differenz mit umgekehrtem Vorzeichen auf ($\Delta 0.021(7)$ Å).

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, rote Kristalle von **1** ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{CoNO}_3$) wurden durch Sublimation im Vakuum erhalten. Der Messkristall mit den Dimensionen $0.8 \times 0.2 \times 0.1$ mm wurde in einer Glaskapillare unter Argon-Schutzgas präpariert. Die Raumgruppen- und Gitterkonstantenbestimmung erfolgte mit Hilfe eines Enraf–Nonius–CAD4-Einkristalldiffraktometers (Mo– K_α -Strahlung, Graphit-

TABELLE 1

DURCH NICHTWASSERSTOFFATOME DEFINIERTE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°) IN 1 (Über die *m*-Symmetrie äquivalente Grössen sind gegenübergestellt)

Co(1)–O(1)	1.845(3)		
Co(1)–N(1)	1.915(3)		
Co(1)–C(12)	1.716(5)		
Co(1)–C(13)	1.735(5)		
O(2)–C(12)	1.152(7)		
O(3)–C(13)	1.131(7)		
N(1)–O(1)	1.379(5)		
N(1)–C(1)	1.532(6)	N(1)–C(5)	1.517(7)
C(1)–C(2)	1.521(7)	C(5)–C(4)	1.521(6)
C(1)–C(6)	1.515(10)	C(5)–C(8)	1.533(7)
C(1)–C(7)	1.537(6)	C(5)–C(9)	1.527(6)
C(2)–C(3)	1.497(12)	C(4)–C(3)	1.509(8)
O(1)–Co(1)–C(12)	156.5(2)		
O(1)–Co(1)–C(13)	109.4(2)		
O(1)–Co(1)–N(1)	43.0(2)		
N(1)–Co(1)–C(12)	113.6(2)		
N(1)–Co(1)–C(13)	152.4(2)		
C(12)–Co(1)–C(13)	93.9(3)		
Co(1)–O(1)–N(1)	71.2(2)		
Co(1)–N(1)–O(1)	65.8(2)		
Co(1)–C(12)–O(2)	178.6(6)		
Co(1)–C(13)–O(3)	177.8(6)		
C(1)–N(1)–C(5)	119.3(3)		
Co(1)–N(1)–C(1)	117.1(3)	Co(1)–N(1)–C(5)	117.2(3)
O(1)–N(1)–C(1)	113.0(4)	O(1)–N(1)–C(5)	112.2(3)
N(1)–C(1)–C(2)	106.7(4)	N(1)–C(5)–C(4)	107.5(4)
N(1)–C(1)–C(6)	106.8(4)	N(1)–C(5)–C(8)	107.9(4)
N(1)–C(1)–C(7)	110.6(4)	N(1)–C(5)–C(9)	112.5(4)
C(2)–C(1)–C(6)	111.6(5)	C(4)–C(5)–C(8)	108.9(4)
C(2)–C(1)–C(7)	112.2(4)	C(4)–C(5)–C(9)	112.4(4)
C(6)–C(1)–C(7)	108.9(5)	C(8)–C(5)–C(9)	107.5(4)
C(1)–C(2)–C(3)	114.0(4)	C(5)–C(4)–C(3)	113.1(5)
C(2)–C(3)–C(4)	110.2(5)		

monochromator). Über die Winkelpositionen von 11 Reflexen wurden die Gitterkonstanten und die sich daraus ableitenden Grössen bestimmt: monoklin, $P2_1$, a 7.888(2), b 11.329(2), c 8.030(2) Å, β 113.84(2)°, V 656.3 Å³, $Z = 2$, D_x 1.372 g cm⁻³, D_0 1.36 g cm⁻³. Mit dem erwähnten Einkristalldiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) wurden in der $\omega/2\theta$ -Abtastung im Bereich von $0^\circ < \theta < 25^\circ$ die Reflexintensitäten vermessen. Sie wurden Lp- und absorptionskorrigiert. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe von 9 ausgewählten Reflexen, deren Intensitäten bei verschiedenen Drehwinkeln um den Beugungsvektor (PSI-Abtastungen) gemessen wurden ($\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 1.23 mm⁻¹) [9]. Die Datenreduktion ergab 2006 unabhängige Reflexe mit einer Intensität grösser $2\sigma(I)$, die zur Strukturlösung und Verfeinerung herangezogen wurden.

Die Position des Co-Atoms konnte über eine Pattersonsynthese ermittelt werden. Es wurde zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturparametern mit

TABELLE 2

RELATIVE ATOMKOORDINATEN DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON 1 (Die angegebenen isotropen Temperaturfaktoren berechnen sich als 1/3 der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors)

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Co(1)	0.39357(7)	0.5(-)	1.20528(6)	4.33(2)
N(1)	0.2078(5)	0.4550(3)	0.9735(5)	3.7(1)
O(1)	0.1749(5)	0.5618(3)	1.0374(5)	5.1(2)
O(2)	0.6982(6)	0.3378(5)	1.3413(7)	7.8(3)
O(3)	0.5530(8)	0.6565(5)	1.5094(6)	9.8(3)
C(12)	0.5759(6)	0.4031(5)	1.2887(7)	5.0(2)
C(13)	0.4871(9)	0.5960(5)	1.3882(7)	6.6(3)
C(1)	0.0714(5)	0.3584(4)	0.9724(6)	4.6(2)
C(2)	0.1368(7)	0.2446(4)	0.9169(9)	5.7(3)
C(3)	0.1668(9)	0.2544(5)	0.7448(10)	6.2(3)
C(4)	0.3090(7)	0.3485(4)	0.7643(8)	5.7(2)
C(5)	0.2548(6)	0.4694(3)	0.8092(5)	4.4(2)
C(6)	0.0809(10)	0.3509(7)	1.1643(10)	7.5(3)
C(7)	-0.1273(7)	0.3911(7)	0.8421(11)	6.8(3)
C(8)	0.4222(8)	0.5522(5)	0.8627(8)	5.9(3)
C(9)	0.0967(10)	0.5251(6)	0.6473(7)	6.3(3)

dem Kleinsten-Quadrate-Verfahren "anverfeinert". Aus während des Verfeinerungsprozesses sukzessiv eingeschobenen Differenz-Fourier-Synthesen konnten die Lagen aller Nichtwasserstoffatome bestimmt werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden zunächst mit isotropen und dann mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert. Im Laufe der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturmetern wurden alle Wasserstoffatome in Differenz-Fourier-Synthesen aufgefunden und mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung mit einbezogen. In den letzten Verfeinerungszyklen wurden 13 Reflexe mit $\Delta F = \|F_0\| - \|F_c\| > 4$ nicht mehr berücksichtigt. Die enantiomorphe Struktur wurde parallel verfeinert und konnte mit einer statistischen Signifikanz von mindestens 99.5% ausgeschlossen werden [10]. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R -Wert von 0.035 ($R_w = 0.037$). Das Gewichtsschema lautete: $w = k/(\sigma^2(F_0)^2 + 0.008|F_0|^2)$. Die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturparameter von 1 sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Computerrechnungen wurden grösstenteils mit dem Programm SHELX-76 [11] an einer VAX 11/782 Anlage durchgeführt. Die Atomformfaktoren, soweit nicht Bestandteil des Programms SHELX-76, wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen. Weitere Strukturdaten können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51842 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese und Charakterisierung

Eine Lösung von 342 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (1.0 mmol, frisch sublimiert) und 312 mg 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (2.0 mmol) in 40 ml n-Pentan wurde bei Raumtemperatur ca. 10 h gerührt. Während der Reaktion wechselt die Farbe der Lösung von dunkelbraun nach dunkelrot. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand vakuumsublimiert (40°C 10^{-2} mmHg) wobei geeignete Einkristalle erhalten wurden. Alle Reaktionen wurden unter Ar-Schutzgas in Schlenkrohrtechnik

durchgeführt. Frisch absolutiertes, N₂-gesättigtes n-Pentan wurde verwendet. Unter photolytischen Bedingungen (UV-Lampe Hanau, 150 W) ist die Reaktion bereits nach 30 min beendet. C₁₁H₁₈CoNO₃: Ausbeute > 90%, Schmp. 70°C; IR(ν (CO)) 2033sst, 1949sst (n-Pentan); MS (Varian MATCH7, 70 eV, 298 K): m/z (%) = 271(M^+ , 53), 243($M^+ - \text{Co}$, 98), 228($M^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$, 48), 215($M^+ - 2\text{CO}$, 52), 200($M^+ - 2\text{CO} - \text{CH}_3$, 100), 185($M^+ - 2\text{CO} - 2\text{CH}_3$, 17); ⁵⁹Co NMR: Bruker SWL 3-100.

Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien (Projekt 5159) zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Karl Jäger danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 H.J. Keller und H. Wawersik, Z. Naturforsch. B, 20 (1965) 938.
- 2 P. Jaitner, W. Huber, G. Huttner und O. Scheidsteiger, J. Organomet. Chem., 259 (1983) C1.
- 3 P. Jaitner, W. Huber, A. Gieren und H. Betz, Z. Anorg. Allg. Chem., (1986), im Druck.
- 4 L.O. Brockway und J.S. Anderson, Trans. Faraday Soc., 33 (1937) 1233.
- 5 D. Rehder, Magn. Reson. Rev., 9 (1984) 125.
- 6 K. Wieghardt, E. Hofer, W. Holzbach, B. Nuber und J. Weiss, Inorg. Chem., 19 (1980) 2927; und dort zitierte Literatur.
- 7 K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber und B. Prikner, Angew. Chem., 91 (1979) 582; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 548.
- 8 L. Saussine, H. Mimoun, A. Mitschler und J. Fischer, Nouv. J. Chim., 4 (1980) 235.
- 9 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, Acta Cryst., A24 (1968) 351.
- 10 W.C. Hamilton, Acta Cryst., 18 (1965) 502.
- 11 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, University of Cambridge, England, 1976.