

Journal of Organometallic Chemistry, 92 (1975) 65–68
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

VERFEINERUNG DER KRISTALLSTRUKTUR VON DICYCLOPENTADIENYLKOBALT, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$

WOLFGANG BÜNDER und ERWIN WEISS*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Papendamm 6, D2 Hamburg 13
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 21. Dezember 1974)

Summary

The crystal structure of Cp_2Co has been refined. Both cyclopentadienyl rings are parallel to each other and in a staggered conformation. The average C—C distance is 1.41(1) Å and the Co—C distance 2.096(8) Å.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Cp_2Co wurde verfeinert. Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe sind parallel und "auf Lücke" (staggered) angeordnet mit einem durchschnittlichen C—C-Abstand von 1.41(1) Å und einem Co—C-Abstand von 2.096(8) Å.

Einleitung

Die Kristallstruktur des Cp_2Co ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) konnte schon kurz nach dessen Synthese [1] durch einen röntgenographischen Vergleich [2] mit Cp_2Fe ermittelt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse einer vollständigen Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt.

Strukturbestimmung

Durch Sublimation erhaltene Einkristalle wurden mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer vermessen. Bis zu einem Winkel $\theta = 25^\circ$ wurden 765 unabhängige Intensitätswerte bestimmt. Zur Sammlung und Verarbeiten der Daten vgl. Ref. 3.

Die verfeinerten Zellparameter sind: $a = 5.926(4)$, $b = 7.732(6)$, $c = 10.618(8)$ Å, $\beta = 121.38(11)^\circ$, $V = 415.4$ Å³.

* Korrespondenzautor.

TABELLE 1

ATOMPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON Cp_2Co Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$.

Atom	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^4$	$\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\beta_{23} \times 10^4$
Co	0,0	0,0	0,0	-12(6)	10(2)	10(2)	-2(3)	12(3)	-3(2)
C(1)	0,020(2)	0,235(1)	0,176(1)	123(7)	12(2)	20(2)	-3(3)	39(3)	-4(2)
C(2)	0,219(2)	0,320(1)	0,166(1)	75(6)	25(2)	18(2)	13(3)	20(3)	-3(2)
C(3)	0,080(2)	0,431(1)	0,339(1)	86(6)	22(2)	18(2)	-9(3)	28(3)	-7(2)
C(4)	-0,179(2)	0,118(1)	0,279(1)	77(6)	21(2)	13(2)	8(3)	9(2)	-7(2)
C(5)	-0,225(2)	0,206(1)	0,365(1)	67(6)	36(3)	36(3)	-30(3)	39(3)	-7(2)

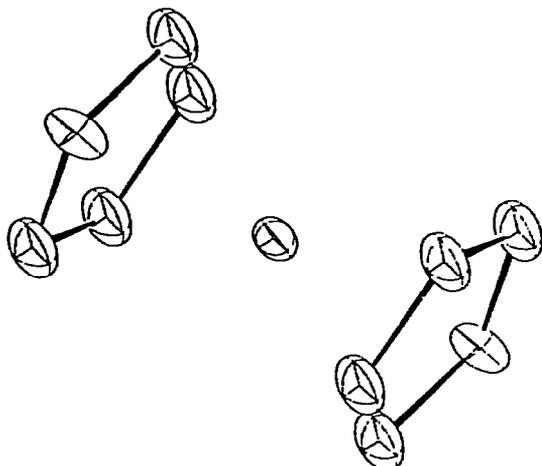


Fig. 1 Molekülgestalt von Cp_2Co (ohne H-Atome).

In der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 2$) besetzen die Co-Atome die Lagen $0,0,0$ und $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Die C-Lagen wurden über Fouriersynthese und LSQ-Rechnungen (unter Vernachlässigung der H-Atome) verfeinert bis zu $R = 7.6\%$ (anisotrop). Vgl. Tabelle 1.

Beschreibung der Struktur

Wie bereits früher gefunden [2], kristallisiert Cp_2Co isotyp zu Cp_2Fe [4] mit einer antiprismatischen Molekülgestalt (staggered form). Vgl. hierzu auch Ref. 5 sowie Fig. 1. Bezüglich der Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle vgl. Fig. 2 in Ref. 5. Tabelle 2 enthält die interatomaren Abstände.

Die Co—C-Abstände sowie die Abstände benachbarter C-Atome sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und betragen im Mittel $2.096(8)$ bzw. $1.41(1)$ Å. Jeder C_5 -Ring ist planar, wobei die Abweichungen von der "besten Ebene" maximal 0.006 Å betragen (vgl. hierzu Ref. 5).

Diskussion

Bei einem Vergleich der Metall—C-Abstände in den Cyclopentadienylverbindungen der $3d$ -Metalle (Tab. 3) ergibt sich ein deutliches Minimum beim

TABELLE 2
INTERATOMARE ABSTÄNDE IN Cp_2Co

Abstände Co—C-Atom (Å)	Abstände der Atome im Ring (Å)
Co—C(1) 2.082(8)	C(1)—C(2) 1.41(1)
Co—C(2) 2.111(8)	C(1)—C(5) 1.42(1)
Co—C(3) 2.109(8)	C(2)—C(3) 1.37(1)
Co—C(4) 2.101(9)	C(3)—C(4) 1.38(1)
Co—C(5) 2.079(9)	C(4)—C(5) 1.43(1)
Mittelwert 2.096(8)	Mittelwert 1.41(1)

TABELLE 3
METALL—C—ABSTÄNDE (Å) IN Cp—METALLVERBINDUNGEN

V	Cr	Mn ^b	Fe	Co	Ni
2.24 ^a	2.14 ^c	—	2.045 [4]	2.096	2.15 ^a

^aGeschätzte Werte nach Ref. [7]. ^bCp₂Mn ist im Kristall polymer und daher nicht vergleichbar [8].

Cp₂Fe [2,6]. Diesem Minimum entspricht die Besetzung aller bindenden Orbitale im MO-Diagramm des Cp₂Fe [9]. Die beim Cp₂Co erfolgende Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons in ein lockerndes Orbital (a_{1g}^*) führt zu einer Bindungsschwächung und damit zur beobachteten Vergrößerung des Metall—C—Abstandes. Fehlt dieses zusätzliche Elektron, wie in den nachstehend aufgeführten Beispielen, so ist der Abstand von Co zu den Ring-C-Atomen nahezu identisch mit dem Fe—C-Abstand in Cp₂Fe (2.045 Å [4]): η^5 -Cyclopentadienyl (η^5 -tetramethylcyclopentadienon)kobalt (Co—C(Cp) 2.07 Å [10]), η^5 -Cyclopentadienyl(η^4 -1-benzoylcyclopentadien)kobalt (Co—C(Cp) 2.05 Å [11]), η^5 -Cyclopentadienyl(η^4 -1-phenylcyclopentadien)kobalt (Co—C(Cp) 2.01 Å [12]).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Der Firma Stoe, Darmstadt, sind wir für Messungen auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer zu Dank verpflichtet, ferner den Herren Dr. Kopf, Dr. Kl. Hoffmann und J. Schulze (Hamburg) sowie Herrn Dr. G. Huttner (München) für die Bereitstellung von Rechenprogrammen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch., B, 8 (1953) 217.
- 2 W. Pfab und E.O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem., 274 (1953) 316.
- 3 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 50 (1973) 25.
- 4 J.O. Dunitz, L.E. Orgel und A. Rich, Acta Crystallogr., 9 (1956) 373.
- 5 W. Bündler und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 92 (1975) 1.
- 6 E. Weiss und E.O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem., 284 (1956) 69.
- 7 P.J. Wheatley, Perspectives in Structural Chemistry, Bd. 1, New York, 1967.
- 8 W. Bündler und E. Weiss, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 9 F.A. Cotton und G. Wilkison, Anorganische Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 3. Auflage, 1974.
- 10 L.F. Dahl und D.L. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 752.
- 11 M.R. Churchill, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 258.
- 12 M.R. Churchill und R. Mason, Proc. Chem. Soc., (1963) 112.