Heteronukleare Mehrkernkomplexe. Darstellung und Struktur von Komplexen mit den Kationen $[M^{II}{(OH)_2Co^{III}(en)_2}_3]^{5+}$, M = Ni, Zn, Mg

Polynuclear Mixed-Metal Complexes. Preparation and Structures of Complexes with the Cations $[M^{II}{(OH)_2Co^{III}(en)_2}_3]^{5+}$, M = Ni, Zn, Mg

Susanne Müller und Ulf Thewalt*

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. 44b, 257-260 (1989); eingegangen am 27. Oktober 1988

Heteronuclear Complexes, Ligand [(en)₂Co(OH)₂]⁺

Reaction of $[(en)_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_3$ with the dichlorides of nickel, magnesium, and zinc, leads at an pH of *ca*, 8 to the heterometallic, isomorphous complexes

 $[M^{II}{(OH)_2Co^{III}(en)_2}_3](CIO_4)_4CI\cdot 3H_2O$. The central metal(2+) cations of these complexes are surrounded octahedrally by three $[(en)_2Co(OH)_2]^+$ chelate ligands. This has been confirmed by X-ray structure analyses. The cation antipodes of the racemic salts exhibit the conformations $\Delta(\wedge\wedge\wedge)/\wedge(\Delta\Delta\Delta)$.

Einführung

Eine Reihe seit langem bekannter mehrkerniger Cobaltkomplexe enthalten $(en)_2Co(OH)_2$ -Baugruppen, die an einem zentralen Co^{II}- oder Co^{III}-Kation gebunden sind. Als Beispiel sei das "Hexol"-Kation **A** genannt [1].



Das $[(en)_2Co(OH)_2]^+$ -Ion kann auch gegenüber anderen Zentralionen als Ligand fungieren. In einem Tagungsreferat berichten Mori *et al.* über die Bildung von Salzen mit Komplexkationen des Typs $[(H_2O)_2M^{II}{(OH)_2Co^{III}(en)_2}_2]^{4+}$ in Lösungen, die $[(en)_2Co(OH)_2]^+$ - und M²⁺-Kationen enthalten [2]. Komplexkationen, die analog zu **A** gebaut sind, aber zweiwertige Zentralionen enthalten (Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ und Ni²⁺), werden in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Hodgson *et al.* [3] erwähnt. Dies veranlaßt uns, unsere eigenen Ergebnisse über die Komplexe $[Ni{(OH)_2Co(en)_2}_3](ClO_4)_4Cl \cdot 3H_2O (1)$ $[Zn{(OH)_2Co(en)_2}_3](ClO_4)_4Cl \cdot 3H_2O (2)$ $[Mg{(OH)_2Co(en)_2}_3](ClO_4)_4Cl \cdot 3H_2O (3)$ zu veröffentlichen.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung von 1, 2 und 3 kann man von $[(en)_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_3$ ausgehen. Eine wäßrige, sauere Lösung dieses Salzes wird mit verdünnter Natronlauge auf einen pH von etwa 8 gebracht. Nach dem Zusatz der Metall(II)-Chloride bilden sich die vierkernigen Komplexkationen entsprechend der folgenden Gleichung:

3 [(en)₂Co(OH)(H₂O)]²⁺ + M²⁺ → [M{(OH)₂Co(en)₂}]⁵⁺ + 3H⁺

Die dunkelroten Kristalle der Komplexe scheiden sich innerhalb einiger Stunden aus den Lösungen ab. Die Kristalle sind an der Luft beständig. Wäßrige Lösungen der drei Komplexe weisen Absorptionsmaxima bei 362 und 510 nm auf. Das bei Raumtemperatur für **1** bestimmte magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 2,98$ BM. Dieser Wert ist charakteristisch für oktaedrisch koordinierte Ni(II)-Komplexe [4].

Obwohl 1, 2 und 3 isomorph sind, wie sich aus einem Vergleich der Kristalldaten ergibt (Tab. III), wurden an allen drei Salzen Röntgenstrukturbestimmungen durchgeführt, um detaillierte Informationen über die Koordinationsgeometrie der zentralen M^{2+} -Ionen zu erhalten. Da in den Bereichen der Anionen und des Kristallwassers der Komplexe Fehlordnung auftritt, sind die Atomkoordinaten mit teilweise relativ hohen Ungenauigkeiten behaftet. Dies gilt besonders für den Magnesium-Komplex. Die Atome der

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Thewalt.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932–0776/89/0300–0257/\$ 01.00/0

interessierenden zentralen Bereiche der Kationen sind aber nicht von Fehlordnung betroffen (s. therm. Ellipsoide in Abb. 1), so daß eine Diskussion der entsprechenden Atomabstände sinnvoll ist.

Die untersuchten Salze sind Racemate. Sie enthalten Kationen mit einer $\triangle(\land\land\land\rangle)$ - und Kationen mit einer $\land(\triangle\triangle\triangle)$ -Konfiguration. Abb. 1 zeigt ein Kation aus **1.** Die an Co(1) gebundenen en-Liganden sind fehlgeordnet, wobei aber je eine Ringkonformation dominiert (λ beim N(1) enthaltenden und δ beim N(3) enthaltenden Ring). Dem Komplexkation von Abb. 1 ist das folgende Stereosymbol zugeordnet:



Abb. 1. Projektion eines Komplexkations aus $[Ni\{(OH)_2Co(en)_2\}_3](ClO_4)_4Cl\cdot 3H_2O$ auf die Ebene der Co-Atome. Dies Kation besitzt die Konfiguration $\wedge(\triangle\triangle\triangle)$.

Tab. II. Beobachtete und aus Ionenradien berechnete M-O-Abstände in $[M{(OH)_2Co(en)_2}_3]^{n+}$ -Kationen. Ionenradien aus [5]. $r(O^{2-}) = 1,36$ Å, entsprechend

KZ = 3, benutzt.



Die vier Metallatome der Komplexkationen sind jeweils coplanar (die Ni- und Zn-Zentren liegen um weniger als 0,1 Å außerhalb der Ebene, die durch

Tab. I. Abstände [Å] und Winkel [°] für die zentralen Bereiche der Komplexkationen **1** und **2**.

	M = Ni (Verbindung 1)	M = Zn (Verbindung 2)
$ \frac{M\cdots Co(1)}{M\cdots Co(2)} $ $ M\cdots Co(3) $	2,955(2) 2,973(2) 2,979(2)	2,990(2) 3,015(2) 3,024(2)
M-O(1) M-O(2) M-O(3) M-O(4) M-O(5) M-O(6)	2,061(6) 2,049(6) 2,070(6) 2,060(6) 2,070(6) 2,060(6)	2,10(1) 2,08(1) 2,12(1) 2,08(1) 2,12(1) 2,12(1) 2,10(1)
Co(1)-O(1)Co(1)-O(2)Co(2)-O(3)Co(2)-O(4)Co(3)-O(5)Co(3)-O(6)	$\begin{array}{c} 1,903(6) \\ 1,914(6) \\ 1,913(6) \\ 1,898(6) \\ 1,913(6) \\ 1,908(6) \end{array}$	1,90(1)1,90(1)1,91(1)1,92(1)1,92(1)1,91(1)
O(1)-M-O(2) O(3)-M-O(4) O(5)-M-O(6)	79,9(2) 79,0(2) 79,1(2)	78,0(3) 78,1(3) 77,8(3)
O(1)-Co(1)-O(2) O(3)-Co(2)-O(4) O(5)-Co(3)-O(6)	87,4(3) 87,2(3) 86,9(2)	87,7(3) 87,6(3) 87,5(3)
$\begin{array}{l} M-O(1)-Co(1)\\ M-O(2)-Co(1)\\ M-O(3)-Co(2)\\ M-O(4)-Co(2)\\ M-O(5)-Co(3)\\ M-O(6)-Co(3) \end{array}$	96,3(3) 96,4(3) 96,5(3) 97,3(3) 96,7(2) 97,2(3)	96,8(3) 97,5(4) 96,6(4) 97,7(3) 96,9(3) 97,7(3)

Zentralion M ⁿ⁺	Summe der effektiven Ionenradien	Beobachteter mittlerer M–O-Abstand	Quelle
Ni ²⁺ (KZ 6)	2,05	2,06	diese Arbeit
Zn^{2+} (KZ 6)	2,10	2,10	diese Arbeit
Mg^{2+} (KZ 6)	2,08	2,07	diese Arbeit
Mn^{3+} (KZ 6; high-spin)	2,01	2,02	[6]
Co^{2+} (KZ 6; high-spin)	2,11	2,09	[7]
Co^{3+} (KZ 6; low-spin)	1,91	1,92	[8]

die Co-Atome verläuft). Die Abstands- und Winkelwerte für die zentralen Bereiche der Komplexkationen in **1** und **2** sind in Tab. I zusammengestellt. Wegen ihrer relativ großen Fehler sind die Werte für den Mg-Komplex nicht wiedergegeben. Die Mittelwerte der M–O-Abstände (M = Ni, Zn, Mg) stimmen ausgezeichnet mit den Summen der effektiven Ionenradien [5] von O^{2–} und M²⁺ überein. Tab. II zeigt, daß Entsprechendes auch für die anderen Komplexe mit Kationen des Typs A gilt. Die Kationen sind in den Kristallen von **1** bis **3** so angeordnet, daß ihre Co₃-Ebenen annähernd parallel zueinander und zur (001)-Ebene orientiert sind. Jedes Kation ist von den Perchlorat- und Chloridanionen und Kristallwassermolekülen völlig umgeben.

Experimentelles und Strukturbestimmungen

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit 5N NaOH. Das bei den Umsetzungen benötigte $[(en)_2Co(H_2O)_2](CO_4)_3$ war nach [9] dargestellt worden. Die Metallanalysen wurden mittels AAS durchgeführt.

Darstellung von 1

Eine Lösung von 462 mg $[(en)_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (0,9 mmol) in 2 ml Wasser wurde auf pH = 9 gebracht. Dann wurde eine Lösung von 144 mg NiCl₂·6H₂O (0,6 mmol) in 2 ml Wasser zugegeben. Innerhalb von 4 h schieden sich 160 mg (45%) nadelförmiger Kristalle von **1** aus der Lösung ab.

$C_{12}H$	$[_{60}Cl_5]$	Co_3N	12NiC	$D_{25}(1)$	1185,4)

Ber. Ni4,95 Co14,91 C12,16 H5,10 N14,18, Gef. Ni5,12 Co15,20 C12,05 H4,98 N14,26.

	1	2	3
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	12,436(2)	12,460(3)	12,485(3)
<i>b</i> [Å]	23,118(3)	23,244(6)	22,922(6)
c [Å]	15,922(2)	15,904(4)	15,840(4)
β [°]	108,51(1)	108,48(2)	108,75(3)
Zellvolumen, Å ³	4340,6	4368,6	4292,4
Ζ	4	4	4
$D_{ber} [g/cm^3]$	1,814	1,812	1,781
$D_{gem} [g/cm^3]$	1,82	1,81	1,78
Kristallabmessungen, mm	$0,7 \cdot 0,5 \cdot 0,4$	$0, 6 \cdot 0, 5 \cdot 0, 4$	$0, 6 \cdot 0, 4 \cdot 0, 3$
μ (MoK α), cm ⁻¹	18,6	19,6	14,8
unabh. Refl.	7909	7616	7959
benutzte Refl.	5985	5592	6375
mit $F_o > A\sigma(F_o)$; A =	2,4	3,0	2,4
R	8,79	10,10	15,40
$R_{\rm w}({\rm F})$	9,69	10,10	15,40

Darstellung von 2

Eine Lösung von 616 mg $[(en)_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (1,2 mmol) in 2 ml Wasser wurde auf pH = 8,5 gebracht und anschließend mit einer Lösung von 55 mg ZnCl₂ (0,4 mmol) in 2 ml Wasser versetzt. Die Ausbeute an dunkelroten, nadelförmigen Kristallen, die innerhalb eines Tages gewachsen waren, betrug 190 mg (40%).

 $C_{12}H_{60}Cl_5Co_3N_{12}O_{25}Zn$ (1192,1)

Ber. Zn 5,48 Co 14,83 C 12,09 H 5,07 N 14,10, Gef. Zn 5,66 Co 15,00 C 11,90 H 4,80 N 13,90.

Darstellung von 3

Eine Lösung von 1,285 g $[(en)_2Co(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (2,5 mmol) in 5 ml Wasser wurde auf pH = 8 eingestellt und anschließend mit einer Lösung von 508 mg MgCl₂·6H₂O (2,5 mmol) in 5 ml Wasser versetzt. Im Verlauf mehrerer Tage kristallisierte **3** in Form roter Nadeln aus; Ausbeute 575 mg (60%).

 $C_{12}H_{60}Cl_5Co_3MgN_{12}O_{25}$ (1151,0)

Ber. Mg2,11 Co15,36 C12,52 H5,25 N14,60, Gef. Mg2,06 Co15,24 C12,36 H5,27 N14,47.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen wurden bei R.T. (23 °C) auf einem Philips-PW 1100-Einkristalldiffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å) durchgeführt. LP- und empirische Absorptionskorrekturen wurden an den Intensitätswerten angebracht. Die Strukturen wurden mit der direkten Methode gelöst. Die erwähnte Fehlordnung zeigt sich darin, daß ein Teil der zu den ClO₄⁻-Anionen gehörenden Atome, die Wasser-O-Atome und die Cl⁻-Ionen unrealistisch hohe Temperaturfakto-

Tab. III. Kristalldaten.

S. Müller-U. Thewalt · Heteronukleare Mehrkernkomplexe

ren aufweisen und daß das Cl⁻-Anion offenbar auf zwei Positionen statistisch verteilt ist. Die abschließenden Verfeinerungen mit isotropen Temperaturfaktoren für das Cl(4) enthaltende ClO₄⁻-Anion und die O(8)- und O(9)-Wassermoleküle und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die übrigen Nichtwasserstoffatome, führten zu den in Tab. III angegebenen R-Werten. Die Beiträge der H-Atome der en-Liganden an ihren berechneten Positionen zu den F_c's wurden berücksichtigt. Die Atomparameter für 1 sind in Tab. IV aufgelistet. Die Rechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programmsystem durchgeführt [10]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung von 1 und 2 können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53382, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise durch den Fonds der Chemischen Industrie und durch das Land Baden-Württemberg im Rahmen des Forschungsschwerpunktes 44, Strukturforschung, gefördert.

Tab. IV. Atomparameter von 1.

Atom	x	у	z	U bzw. U _{eq}		
Komp	Komplexkation					
Ni	0,69038(8)	0,24854(5)	0,56589(7)	0,029(1)		
Co(1)	0,44005(9)	0,24322(5)	0,50634(8)	0,035(1)		
Co(2)	0,82357(10)	0,13936(5)	0,59647(8)	0,034(1)		
Co(3)	0,80626(9)	0,36303(5)	0,59319(8)	0,032(1)		
O(1)	0,5579(5)	0,2108(3)	0,4689(4)	0,036(3)		
O(2)	0,5560(5)	0,2804(3)	0,5996(4)	0,037(3)		
O(3)	0,7047(5)	0,1713(3)	0,6344(4)	0,037(3)		
O(4)	0,8166(5)	0,2081(3)	0,5297(4)	0,034(3)		
O(5)	0.8133(5)	0,2941(3)	0,6613(3)	0,034(3)		
O(6)	0,6902(5)	0,3256(3)	0,5010(4)	0,034(3)		
N(1)	0,4360(7)	0,3124(4)	0,4374(5)	0,046(4)		
N(2)	0,3242(6)	0,2808(4)	0,5480(6)	0,053(5)		
N(3)	0.3278(6)	0,2016(4)	0,4112(6)	0,051(5)		
N(4)	0,4499(7)	0,1739(4)	0,5765(5)	0,048(5)		
N(5)	0,7034(6)	0,1023(3)	0,5024(5)	0,044(4)		
N(6)	0,8245(9)	0,0685(4)	0,6643(6)	0,059(6)		
N(7)	0,9499(6)	0,1117(3)	0,5567(5)	0,044(4)		

Tab. IV. (Fortsetzung)

Atom	x	у	z	U bzw. U_{eq}
N(8)	0,9401(7)	0,1792(4)	0,6906(5)	0,045(5)
N(9)	0,9273(6)	0,3293(3)	0,5566(5)	0,040(4)
N(10)	0.9280(6)	0.3974(4)	0,6913(5)	0,047(5)
N(11)	0,7920(7)	0,4328(3)	0,5216(5)	0,048(5)
N(12)	0.6833(7)	0,3949(4)	0,6307(6)	0,047(5)
C(1)	0,3520(12)	0,3548(7)	0,4502(12)	0,095(11)
C(2)	0,3160(16)	0,3396(8)	0,5202(12)	0,114(13)
C(3)	0,3031(14)	0,1474(6)	0,4453(12)	0,119(11)
C(4)	0,3832(13)	0,1257(7)	0,5227(10)	0,098(10)
C(5)	0,6593(10)	0,0509(5)	0,5382(8)	0,062(7)
C(6)	0,7643(10)	0,0218(5)	0,6055(8)	0,064(7)
C(7)	1,0578(10)	0,1274(6)	0,6264(10)	0,079(9)
C(8)	1,0464(10)	0,1794(7)	0,6711(9)	0,084(9)
C(9)	1,0356(9)	0,3346(6)	0,6263(8)	0,068(8)
C(10)	1,0392(9)	0,3897(6)	0,6744(8)	0,068(8)
C(11)	0,7192(11)	0,4760(5)	0,5498(9)	0,074(8)
C(12)	0,6259(10)	0,4424(5)	0,5700(8)	0,069(8)
Perch	loratanionen			
Cl(1)	1,0171(2)	0,2741(1)	0,8918(2)	0,056(2)
O(11)	1,0813(7)	0,2613(5)	0,8345(6)	0,084(6)
O(12)	1,0786(7)	0,2597(5)	0,9806(5)	0,090(7)
O(13)	0,9172(9)	0,2385(6)	0,8647(7)	0,116(9)
O(14)	0,9869(11)	0,3300(4)	0,8854(7)	0,120(9)
Cl(2)	1,0174(3)	0,0700(1)	0,8911(2)	0,058(2)
O(21)	0,9128(11)	0,0960(6)	0,8779(8)	0,138(10)
O(22)	1,0048(11)	0,0231(6)	0,8389(9)	0,161(11)
O(23)	1,0716(13)	0,0587(8)	0,9772(7)	0,177(14)
O(24)	1,0777(13)	0,1094(6)	0,8586(12)	0,179(14)
Cl(3)	0,8356(2)	0,0176(1)	0,3499(2)	0,059(2)
O(31)	0,8010(8)	0,0773(4)	0,3466(7)	0,087(6)
O(32)	0,8063(14)	-0,0093(5)	0,4142(9)	0,155(12)
O(33)	0,7834(10)	-0,0058(5)	0,2689(6)	0,110(8)
O(34)	0,9516(8)	0,0124(5)	0,3655(11)	0,147(11)
Cl(4)	0,4259(5)	0,0767(3)	0,2590(4)	0,131(2)
O(41)	0,3420(32)	0,1124(17)	0,2383(24)	0,393(19)
O(42)	0,4584(22)	0,0398(13)	0,3320(18)	0,288(11)
O(43)	0,5382(25)	0,1035(13)	0,2743(18)	0,296(12)
O(44)) 0,4137(31)	0,0501(17)	0,1774(27)	0,396(18)
Zwei halbbesetzte Chloridionenpositionen:				
Cl(5)	0,3388(7)	0,2123(5)	0,7305(5)	0,093(6)
Cl(6)	0,4267(12)	0,2386(6)	0,7501(6)	0,146(11)
Krista	allwasser			
O(7)	0,7035(13)	0,1829(7)	0,8208(7)	0,155(12)
O(8)	0,6892(14)	0,1909(7)	0,3129(11)	0,174(6)
O(9)	0,6521(21)	0,0660(11)	0,8058(17)	0,286(11)

- [1] A. Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 2103 (1907).
- [2] M. Mori, M. Hatta und T. Shibahara, XVth Intern. Conf. Coord. Chem., Proceedings 1, 272, Moscow (1973).
- [3] D. J. Hodgson, K. Michelsen, E. Pedersen und D. K. Towle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988, 426.
- [4] A. Weiss und H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1973).
- [5] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
- [6] U. Thewalt und S. Müller, Chem. Ber. 121, 2111 (1988).
- [7] E. Schüle, S. Müller und U. Thewalt, unveröffentlicht.
- [8] U. Thewalt, Chem. Ber. 104, 2657 (1971).
- [9] M. Linhard und G. Stirn, Z. Anorg. Allg. Chem. 268, 105 (1952).
- [10] SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. G. M. Sheldrick, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).