Notizen 563

Synthese und Kristallstruktur von [Co(15-Krone-5)(CH₃CN)₂]CoCl₄·CH₃CN

Synthesis and Crystal Structure of [Co(15-Crown-5)(CH₃CN)₂]CoCl₄·CH₃CN

Werner Massa, Thilo Ernst und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **45b**, 563–566 (1990); eingegangen am 3. November 1989

Crown Ether Complex of CoCl₂, Synthesis, IR-Spectrum, Crystal Structure

The title compound has been prepared by the reaction of 15-crown-5 with a solution of $CoCl_2$ in acetonitrile. It forms blue crystals, which were characterized by an X-ray structure determination. Space group $Pca2_1$, Z=4, 2883 observed unique reflexions, R=0.032. Lattice dimensions at -80 °C: a=1420.9(3), b=1017.2(2), c=1775.0(3) pm. The lattice contains the complex ions $[Co(15\text{-crown-5})(CH_3CN)_2]^{2+}$ and $CoCl_4^{2-}$, and interstitial CH_3CN molecules. In the cation Co^{II} is seven-coordinate by the five oxygen atoms of the crown ether molecule and by two nitrogen atoms of the acetonitrile molecules in axial positions of a pentagonal bipyramide.

Die von uns anhand zahlreicher Beispiele ausgeführten Fluorierungsreaktionen von Metallchloriden mittels Natriumfluorid, die in Acetonitril bei Gegenwart von Kronenethern meist sehr schonend verlaufen (vgl. z. B. [1]), machen die Kenntnis der Strukturen der beteiligten Reaktanden erforderlich.

Wir berichten im folgenden über den Kronenetherkomplex

[Co(15-Krone-5)(CH₃CN)₂]CoCl₄·CH₃CN, der sich beim Eindampfen einer gesättigten Lösung von CoCl₂ in Acetonitril in Gegenwart von 15-Krone-5 in Form blauer Kristalle isolieren läßt.

Strukturuntersuchungen an Kronenetherkomplexen von Co^{II} liegen vor von

 $[Co(NO_3)_2(12-Krone-4)][2],$

[Co(15-Krone-5)(H₂O)₂](NO₃)₂[2],

 $[Co(15-Krone-5)(C_2H_5OH)_2]CoCl_4[3]$ und

[Co(18-Krone-6)(CH₃CN)]CoCl₄ [3]. In allen Fällen erweist sich das Co^{II} wie auch in unserem Beispiel als siebenfach koordiniert. Dagegen liegen in [Co(OH₂)₆][CoCl₄]·18-Krone-6·Aceton Hexaquo-

cobaltionen vor, während das Kronenethermolekül nur eingelagert ist [4].

Im IR-Spektrum von

[Co(15-Krone-5)(CH₃CN)₂]CoCl₄·CH₃CN lassen sich koordiniertes Acetonitril (ν CN bei 2313 und 2291 cm⁻¹) und eingelagertes Acetonitril (ν CN 2246 cm⁻¹) anhand der Lage ihrer CN-Valenzschwingungen unterscheiden [5]. Im langwelligen Bereich läßt sich eine starke Absorption bei 291 cm⁻¹ ν CoCl₄ des Anions (Rasse F₂) zuordnen, während Banden bei 374 und 221 cm⁻¹ nach allen Erfahrungen [6] für ν Co-O bzw. ν Co-N in Betracht kommen. Weitere Einzelheiten zum IR-Spektrum siehe [7].

Kristallstruktur

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung enthält Tab. I. Die Qualität des vermessenen Kristallindividuums ließ die Bestimmung der Polarität in der Raumgruppe Pca 2₁ zu; Näheres hierzu siehe auch experimentellen Teil. Die Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. II, die Atomkoordinaten sind in Tab. III enthalten*.

In Abb. 1 ist das Kation von [Co(15-Krone-5)(CH₃CN)₂]CoCl₄·CH₃CN wiedergegeben. Seine Symmetrie ist nur C₁, jedoch wird näherungsweise D_{5h} erfüllt. Das Gegenion CoCl₄²⁻ ist nahezu ideal tetraedrisch, die Anordnung der Komplexionen und die Orientierung des eingelagerten Acetonitril-Moleküls kann der Wiedergabe der Elementarzelle (Abb. 2) entnommen

werden. In dem Kation

[Co(15-Krone-5)(CH₃CN)₂]²⁺ ist das Co^{II} äquatorial von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenethermoleküls mit nahezu gleich langen Co-O-Abständen (216,9 bis 220,5 pm) umgeben. Die Abweichungen von der pentagonalen CoO5-Ebene sind nur gering; sie betragen (in pm) für die "beste Ebene" der fünf Atome: O(1) - 3,0(9); O(2) - 6(1); O(3) 13(1); O(4) -14(1); O(5) 11(1). Das Co-Atom liegt mit -1(1) pm Abweichung fast genau in dieser Ebene. Dementsprechend betätigen auch die beiden axial angeordneten Acetonitrilmoleküle zwei nahezu gleich lange Co-N-Abstände (207,6 208.1 pm) und der Bindungswinkel N(1)-Co(1)-N(2) ist mit 175,9° nahezu gestreckt.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/90/0400-0563/\$ 01.00/0

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54226, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristalldaten und Meßparameter.

```
Formel, M,
                              C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>, 603,1
Kristallformat [mm]
                              0.55 \times 0.5 \times 0.25
Absorption \mu [cm<sup>-1</sup>]
                              17,4 nicht korrigiert
Raumgruppe
                              Pca 2_1, Z = 4
Gitterkonstanten
                              a = 1420,9(3)
                                  = 1017,2(2)
                                  = 1775,0(3)
Temperatur
                              193 K
Dichte [gcm<sup>-3</sup>]
                              d_c = 1,561
Gerät
                              4-Kreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung
                              Mo-K_{\alpha}, Graphitmonochromator
Scan-Breite (\omega-modus) 0.75^{\circ} + (0.14 \operatorname{tg} \theta)^{\circ} und 25% vor und nach jedem Reflex zur
                              Untergrundmessung
Meßbereich [^{\circ} \theta]
                              2 - 25
Reflexzahl gesamt
                              4977
Unabhängige > 3 \sigma(F_0)
                             2883
Parameteranzahl
                              284
Extinktionskoeffizient \varepsilon = 3.5 \cdot 10^{-7}
Zuverlässigkeits-
                              R = 0.032
  faktoren
                              WR = 0.026 (W = 1/\sigma^2(F_0))
```

Co(1) - O(1)	218,4(3)	O(1)-Co(1)-O(2)	70,4(1)
Co(1) - O(2)	216,9(3)	O(1)-Co(1)-O(3)	141,7(1)
Co(1) - O(3)	219,9(3)	O(1) - Co(1) - O(4)	144,9(1)
Co(1) - O(4)	220,0(3)	O(1) - Co(1) - O(5)	72,3(1)
Co(1) - O(5)	220,5(3)	O(2) - Co(1) - O(3)	
Co(1) - N(1)	207,6(3)	O(2) - Co(1) - O(4)	144,2(1)
Co(1) - N(2)	208,1(3)	O(2) - Co(1) - O(5)	142,7(1)
N(1) - C(11)	113,7(5)	O(3)-Co(1)-O(4)	
N(2) - C(21)	114,1(6)	O(3) - Co(1) - O(5)	
C(11) - C(12)	144,6(6)	O(4) - Co(1) - O(5)	
C(21) - C(22)	145,7(7)	N(1)-Co(1)-N(2)	
C-O (Krone)	136,2(7)-144,7(5)	N(1)-Co(1)-O	84,5(1)-93,7(1)
im Mittel	142,1(5)	im Mittel	89,7(1)
C-C (Krone)	143,6(8) - 151,5(6)	N(2)-Co(1)-O	84,6(1)-93,4(1)
im Mittel	148,6(6)	im Mittel	90,3(1)
		Co(1)-N(1)-C(11)	
		Co(1)-N(2)-C(21)	
		N(1)-C(11)-C(12)	
		N(2)-C(21)-C(22)	
$C_{2}(2) = C_{1}(1)$	227.0(1)		
Co(2) - Cl(1)	227,0(1)	Cl(1) - Co(2) - Cl(2)	
Co(2) - Cl(2)	228,6(2)	Cl(1)-Co(2)-Cl(3)	
Co(2) - Cl(3)	229,3(1)	Cl(1) - Co(2) - Cl(4)	
Co(2)-Cl(4)	228,3(2)	Cl(2) - Co(2) - Cl(3)	
		Cl(2) - Co(2) - Cl(4)	
		Cl(3)-Co(2)-Cl(4)	109,46(5)

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°].

Die beiden Co-N-Bindungen stehen mit Neigungswinkeln von 87,5(1)° (N1) bzw. 88,0(1)° (N2) praktisch senkrecht zur O₅-Ebene. Eine ähnliche Anordnung wurde kürzlich auch im Kation

von [Co(15-Krone-5)(C₂H₅OH)₂]CoCl₄ gefunden, in dem der Bindungswinkel O-Co-O der beiden axial angeordneten Ethanol-Moleküle 172° beträgt [3].

Tab. III. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (ohne H-Atome).

Atom	X	y	Z	\mathbf{U}_{eq}
Co 1	0,33926(3)	0,69726(5)	0,18230(0)	0,0238(1)
O1	0,3096(2)	0,4904(3)	0,1595(2)	0,042(1)
O_2	0,1992(2)	0,6488(3)	0,2222(2)	0,052(1)
O3	0,2805(2)	0.8706(3)	0,2395(2)	0,036(1)
O4	0,4388(2)	0.8595(2)	0,1630(1)	0,030(1)
O 5	0,4660(2)	0,6110(2)	0,1305(2)	0,031(1)
N1	0,4034(2)	0,6473(3)	0,2834(2)	0,031(1)
N 2	0,2846(2)	0,7507(3)	0,0779(2)	0,034(1)
C 1	0,2447(4)	0,4306(5)	0,2044(5)	0,088(3)
C2	0,1707(3)	0,5179(4)	0,2274(3)	0,052(2)
C3	0,1424(3)	0,7446(5)	0,2567(3)	0,050(2)
C4	0,1791(3)	0,8759(5)	0,2329(3)	0,052(2)
C 5	0,3251(3)	0,9933(4)	0,2189(3)	0,042(2)
C6	0,4295(3)	0,9631(4)	0,2171(3)	0,040(2)
C7	0,5338(3)	0.8178(4)	0,1488(3)	0,038(1)
C8	0,5260(3)	0,7058(4)	0,0946(2)	0,037(1)
C9	0,4458(3)	0,4981(4)	0,0858(2)	0,039(1)
C10	0,3857(3)	0,4110(4)	0,1331(3)	0,043(2)
C11	0,4412(3)	0,6118(4)	0,3361(2)	0,030(1)
C12	0,4885(3)	0,5664(5)	0,4034(3)	0,042(2)
C21	0,2597(3)	0,7830(4)	0,0197(3)	0,034(1)
C 22	0,2284(4)	0,8244(5)	-0.0547(3)	0,054(2)
Co2	0,27565(3)	0,25978(5)	0,41758(4)	0,0290(2)
Cl 1	0,2515(1)	0,4759(1)	0,44290(8)	0,0490(4)
C12	0,26841(8)	0,1408(1)	0,52672(7)	0,0448(4)
C13	0,15812(7)	0,1930(1)	0,33778(6)	0,0389(3)
Cl4	0,41812(8)	0,2307(1)	0,36046(8)	0,0498(4)
N 3	0,5322(3)	0,1892(5)	0,0744(3)	0,069(2)
C31	0,5039(4)	0,1142(5)	0,0338(3)	0,049(2)
C 32	0,4680(4)	0,0149(5)	-0.0180(3)	0,067(2)

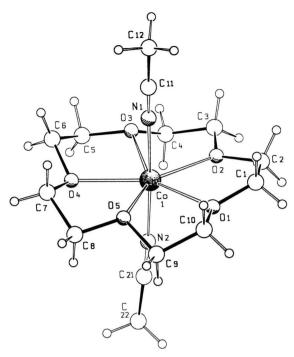


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung [10] eines Kations [Co(15-Krone-5)(CH $_3$ CN) $_2$] $^{2+}$ (willkürliche Atomradien).

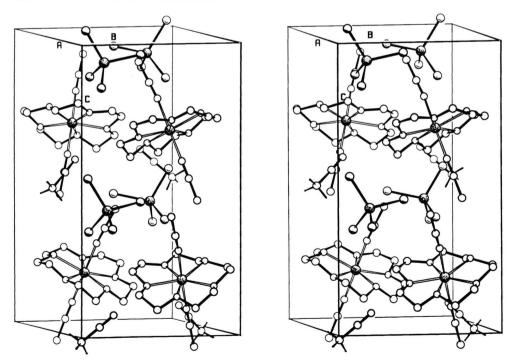


Abb. 2. Stereo-Darstellung (SCHAKAL) einer Elementarzelle von [Co(15-Krone-5)(CH₃CN)₂]CoCl₄·CH₃CN.

566 Notizen

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. CoCl₂ erhielten wir durch Entwässern des Hydrats mit Thionylchlorid, Acetonitril wurde über P₄O₁₀ destilliert. 15-Krone-5(1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan) war ein handelsübliches Produkt (Merck). Das IR-Spektrum wurde mit Hilfe eines Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, Cslbzw. Lupolen-Scheiben, Nujolverreibungen.

$[Co(15\text{-}Krone\text{-}5)(CH_3CN)_2]CoCl_4 \cdot CH_3CN$

Man löst 2,33 g CoCl₂ (17,9 mmol) in 50 ml Acetonitril und fügt unter Rühren 1,97 g 15-Krone-5 (8,95 mmol) hinzu. Der entstehende Niederschlag wird filtriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und kurze Zeit i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wird bei R.T. ruhiggestellt, wobei nach 2 d blaue Einkristalle entstehen. Ausbeute 4,38 g (81%).

 $C_{16}H_{29}Cl_4Co_2N_3O_5(603,1)$

Ber. C 31,87 H 4,85 N 6,97 Cl 23,51 Co 19,54, Gef. C 31,46 H 4,95 N 6,75 Cl 23,38 Co 20,04.

Zur Strukturanalyse wurde ein Einkristall in Form eines gestauchten Tetraeders auf einem Vierkreis-Diffraktometer untersucht. Die beobachteten Auslöschungen 0kl: $l \neq 2n$ und h0l: $h \neq 2n$ führten auf die möglichen Raumgruppen Pcam (Pbcm) oder Pca 2₁, von denen sich nur in letzterer die Struktur lösen und beschreiben ließ. In Tab. I sind die wichtigsten Kristalldaten und Meßparameter zusammengestellt. Die Lösung wurde mit Hilfe direkter Methoden und Differenzfouriersynthesen [8] gefunden. Die schwereren Atome wurden alle mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die H-Atome des Kronenethers auf berechneten Lagen mitgeführt, die der Acetonitril-Moleküle aus einer gewichteten Differenzfouriersynthese lokalisiert und die Methylreste nach Idealisierung der Geometrie (d(C-H) = 96 pm) als starre Gruppen verfeinert. Für alle H-Atome wurden isotrope Temperaturfaktoren gruppenweise gemeinsam verfeinert [9]. Die richtige Polarität in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe gab sich durch einen mit 2,60% gegenüber 3.00% deutlich besser gewogenen R-Wert zu erkennen.

Frau B. Schwarz und Frau S. Wocadlo danken wir für ihre Mithilfe bei den kristallographischen Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

A. El-Kholi, K. Völp, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 572, 18 (1989); siehe dort weitere Literatur.

^[2] E. M. Holt, N. W. Alcock, R. R. Hendrixson, G. D. Malpass (Jr.), R. G. Ghirardelli und R. A. Palmer, Acta Crystallogr. B37, 1080 (1981).

^[3] N. R. Strelzowa, L. W. Iwakina, P. A. Storochenko, W. K. Belskii, B. M. Bulitschew und A. I. Gorbinov, J. Obtschei Chimii 59, 40 (1989).

^[4] T. B. Vance, Jr., E. M. Holt, C. G. Pierpont und S. L. Holt, Acta Crystallogr. B36, 150 (1980).

^[5] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1981).

^[6] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen II, G. Thieme-Verlag, Stuttgart– New York (1986).

^[7] T. Ernst, Dissertation, Universität Marburg (1990).

^[8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).

^[9] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).

^[10] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1988).