

Polyol-Metall-Komplexe. 33 [1]**Struktur eines homoleptischen Bis-xylitolato(5–)-dicobaltats(III)**

Joachim Burger und Peter Klüfers*

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1997.

*Professor Hartmut Bärnighausen zum 65. Geburtstag gewidmet***Polyol Metal Complexes. 33 [1]****Structure of a Homoleptic Bis-xylitolato(5–) Dicobaltate(III)**

Abstract. Dark-green crystals of $\text{Li}_5[\text{Co}_2^{\text{III}}(\text{LH}_5)_2]\text{Cl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (L = Xylitol) are obtained from cobalt(II) and xylitol in alkaline aqueous solution by oxidation with air. In the homoleptic binuclear dicobaltate(III) ions, the O_{10} set of an edge-shared Co_2O_{10} dioctahedron is provided by two entirely deprotonated xylitol ligands.

Keywords: Xylitol; Polyolato Ligands; Cobaltate(III); Crystal Structure

β -Mannofuranose stellt nach vollständiger Deprotonierung einen annähernd ebenen (O^-)₅-Baustein zur Verfügung, der ein verzerrtes Fragment aus einer dichtest gepackten Schicht darstellt [2]. Mit M^{III} -Zentralmetallen bilden sich in wässriger Lösung zweikernige Komplex-Anionen mit einem $[\text{M}_2(\text{O}_5)_2]^{4-}$ -Kern [3], in welchen zwei MO_6 -Oktaeder kantenverknüpft sind – ein in der Oxochemie dreiwertiger Metalle wie Eisen(III) grundlegendes Bauelement. Die Symmetrie eines M_2O_{10} -Dioktaeders ist C_{2h} . Sie bliebe erhalten, wenn anstelle des Furanosegerüsts der Mannose eine einfache C_5 -Zickzackkette als Träger des O_5 -Fragments eingesetzt würde. Der so entworfene Ligand ist das Anion des nichtchiralen Zuckeralkohols Xylit („Xylitol“). Gegenüber Eisen(III) scheinen Xylit und die Hexite mit Xylit-Teilstruktur (Sorbit und Idit) denn auch in gleicher Weise wie Mannose zu reagieren [2]. Während bei Eisen(III)-Komplexen dieser Zuckeralkohole bisher keine Kristalle für Strukturuntersuchungen erhalten wurden, gelang jetzt mit Cobalt(III) die Kristallisation des Bis-xylitolato-dicobaltats(III) **1**, an dem nach unserer Kenntnis zum ersten Mal eine Einkristallstrukturanalyse an einem homoleptischen Cobalt(III)-Komplex mit einem Kohlenhydratliganden gelang. Abb. 1 zeigt den einfachen Aufbau des Komplexanions, das in üblicher Weise durch Luftoxidation wässriger Lösungen von Cobalt(II)-chlorid in

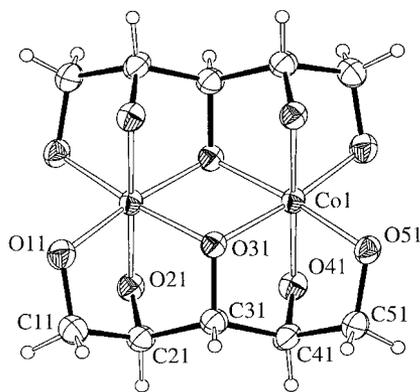


Abb. 1 ORTEP3-Darstellung eines der beiden unabhängigen C_1 -symmetrischen Anionen in **1** (60% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände in Å: von Co1 zu: O41 1,899(2), O21ⁱ 1,910(2), O51 1,914(2), O11ⁱ 1,921(2), O31 1,922(2), O31ⁱ 1,923(2), Co1ⁱ 2,8769(11); von Co2 zu: O42ⁱⁱ 1,904(2), O22 1,905(2), O32ⁱⁱ 1,919(2), O32 1,921(2), O52ⁱⁱ 1,925(2), O12 1,932(2), Co2ⁱⁱ 2,8554(11); Winkel in °: Co1–O31–Co1ⁱ 96,87(8), Co2–O32–Co2ⁱⁱ 96,09(8); Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, 2 – y, 1 – z, ⁱⁱ 1 – x, 1 – y, 1 – z. Mittelwerte (Mittelwert der Standardabweichungen) ± Standardabweichung des Mittelwerts: Co–O 1,916(2) ± 0,009, Li–O 1,961(6) ± 0,059, O–C 1,429(3) ± 0,008, C–C 1,530(4) ± 0,006 Å, O–C–O 45,0(3) ± 2,6°.

* Prof. Dr. P. Klüfers

Institut für Anorganische Chemie der Universität

Engesserstraße, Gebäude 30.45

D-76128 Karlsruhe

Gegenwart des Liganden erhalten wurde. Die Kristalle sind dunkelgrün, so wie dies auch bei anderen low-spin-Komplexen von Cobalt(III) mit O_6 -Umgebung gefunden wird. In Lösung und im Feststoff werden im Vis-Spektrum neben einer in den sichtbaren Bereich hineinragenden *charge-transfer*-Bande drei Kristallfeldübergänge beobachtet ($\tilde{\nu}_{\max} = 14200, 16200, 21200 \text{ cm}^{-1}$, angegeben sind die Werte für das Reflexionsspektrum, das mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion analysiert wurde). Dies entspricht der Erwartung: Da die π -Basizität der beiden verbrückenden O-Atome geringer ist als die der endständigen O^- -Liganden – erstere in der spektrochemischen Reihe also bei höherer Feldaufspaltung erscheinen –, liegt in **1** der $[Co^{III}(cis\text{-Starkfeldligand})_2(\text{Schwachfeldligand})_4]$ -Fall vor, bei dem im Zwei-Banden-Spektrum eines oktaedrischen Cobalt(III)-Komplexes der höherenergetische Übergang (${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$) meist nicht und die niederenergetische Anregung (${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$) schwach aufgespalten erscheint. Die in oktaedrischer Näherung abgeleiteten mittleren Kristallfeldparameter (mittlere Wellenzahl für die aufspaltende Bande) $\Delta_o = 16500$ und $B = 450 \text{ cm}^{-1}$ sind im Vergleich mit dem Trisoxalato-cobaltat(III)-Ion [4] und Diolato-ferraten(III) [5] sinnvoll. Auch die Atomabstände (Abb. 1) entsprechen dem low-spin-Zustand (vergleiche die Abstände in heteroleptischen Amin-polyolato-cobalt(III)-Komplexen [6, 7]).

In der Kristallstruktur von **1** sind die Alkoxo-Funktionen der pentaanionischen Liganden in der für Polyolatometallate üblichen Weise Akzeptoren in Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 1) oder es werden $Li \cdots O$ -Kontakte ausgebildet, so daß jede endständige O-Funktion durch insgesamt zwei solcher Wechselwirkungen stabilisiert ist – nur die verbrückenden O-Atome (O31 und O32) weisen keine weiteren Bindungen auf. Metallat-Ionen, Kationen und Wassermoleküle bilden Schichten der Dicke $d(011)$ entlang [011]. Da sämtliche Wassermoleküle an Li^+ -Ionen binden, finden in der Bilanz zahlreiche Wasser-H-Atome keinen Akzeptor innerhalb dieser Schichten. Es kommt so zu der ungewöhnlichen Struktureinheit, daß die zwischen die Schichten eingelagerten Cl^- -Ionen in verzerrt oktaedrischer Geometrie als (5 + 1)-fache Akzeptoren dienen (Tabelle 1).

Der Aufbau von **1** zeigt erneut, wie deprotonierte Kohlenhydrate fixierte O_n -Muster bereitstellen können, welche sowohl zum Aufbau komplexer M_mO_n -Aggregate [2, 8] als

Tabelle 1 Wasserstoffbrückenbindungen (\AA , $^\circ$) in **1**. O9n: Wasser-O-Atome; Symmetrieschlüssel siehe Abb. 1, sowie: ⁱⁱⁱ $x, y, 1 + z$; ^{iv} $1 + x, y, z$; ^v $2 - x, 2 - y, 1 - z$; ^{vi} $1 + x, y, 1 + z$; ^{vii} $2 - x, 1 - y, 1 - z$. Von H982 geht eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung aus: $A \cdots H \cdots A'$ $83.3(8)^\circ$, Winkelsumme an H: $360(4)$

D	H	A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O91	H912	O11 ⁱⁱⁱ	0,87(3)	1,82(4)	2,633(3)	155(4)
O92	H921	O51 ⁱ	0,87(4)	1,79(3)	2,612(3)	157(4)
O92	H922	O42 ⁱⁱ	0,86(3)	1,78(3)	2,611(3)	163(5)
O93	H932	O22 ⁱⁱ	0,86(4)	1,76(3)	2,621(3)	174(4)
O94	H942	O41 ^v	0,87(3)	1,75(3)	2,608(3)	170(4)
O95	H951	O96	0,87(4)	2,02(4)	2,817(4)	152(4)
O96	H961	O11 ^{vi}	0,88(3)	1,77(3)	2,618(3)	162(5)
O97	H971	O52	0,88(3)	1,74(3)	2,607(3)	171(5)
O98	H982	O97 ^{vii}	0,87(3)	2,48(3)	2,904(5)	111(2)
O98	H982	O98 ^v	0,87(3)	2,52(3)	3,368(6)	166(3)
O93	H931	Cl ^{iv}	0,86(4)	2,48(4)	3,255(3)	149(4)
O94	H941	Cl ⁱ	0,86(4)	2,69(4)	3,435(3)	145(4)
O95	H952	Cl ⁱⁱⁱ	0,87(3)	2,40(3)	3,246(3)	165(3)
O96	H962	Cl ^{vii}	0,87(2)	2,47(3)	3,322(3)	166(4)
O97	H972	Cl ⁱⁱ	0,88(2)	2,60(2)	3,465(3)	172(4)
O98	H981	Cl ⁱ	0,88(3)	2,94(3)	3,769(3)	157(4)

auch zur Synthese einfacher Oxometall-Fragmente nutzbar sind. Für diesen präparativen Aspekt sind Zuckeralkohol-Anionen besonders nützliche Liganden, da sie nicht wie Mannose die für Versuche bei hohem pH-Wert nachteilige Baseempfindlichkeit der Aldosen zeigen.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Landwirtschaft und Forsten (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Förderkennzeichen 95FNR111-F-S) gefördert.

Experimentelles

Herstellung: Eine Lösung aus 0,48 g (2 mmol) Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat und 0,15 g (1 mmol) Xylit in 7 ml Wasser wird unter heftigem Rühren in eine Lösung aus 0,42 g (10 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat und weiteren 0,15 g Xylit in 3 ml Wasser getropft. Durch die blauviolette Lösung wird CO_2 -freie Luft geleitet, bis deren Farbe dunkelgrün ist. Die zentrifugierte Lösung wird Acetondämpfen ausgesetzt; nach einigen Tagen bilden sich dunkelgrüne Kristalle von **1**, die sich an der Luft allmählich zersetzen; die thermische Zersetzung beginnt bei $186^\circ C$.

Strukturanalyse: $C_{10}H_{14}ClCo_2Li_5O_{10} \cdot 8H_2O$ (23,0% H_2O), $M_r = 626,36$; $P\bar{1}$, $a = 7,972(3)$, $b = 10,290(3)$, $c = 13,562(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 93,51(2)$, $\beta = 93,10(3)$, $\gamma = 90,86(3)^\circ$, $V = 1108,7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; Kristall: $0,12 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}$, $\rho_{\text{ber}} = 1,8763(5) \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1,701 \text{ mm}^{-1}$, numerische Absorptionskorrektur, Transmissionsfaktoren: 0,8219 bis 0,9198; $T = 300(2) \text{ K}$; Stoe-IPDS, MoK α , $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, 9006 hkl gemessen (91,5% der Reflexe bis $\theta_{\max} = 28,16^\circ$), 4979 hkl unabhängig, $R_{\text{int}} = 0,0506$, $\langle \sigma(I)/I \rangle = 0,0467$, 4151 hkl mit $I \geq 2\sigma(I)$; Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 (SHELXL), $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + (0,0794 P)^2 + 0,0949 P$, $3 P = \max(F_o^2; 0 + 2 F_c^2)$; H-Atome an C in berechneter Lage, derselbe O-H-Abstand für alle Wassermoleküle sowie $d(H \cdots H) = 1,57 \times d(O-H)$, 25 geometrische Einschränkungen, ein gemeinsames U_{iso} für alle H-Atome, $R_w = 0,1186$, $R_{\text{obs}} = 0,0407$, $S = 1,050$, maximale Parameterverschiebung: $0,001 \sigma$, maximale/minimale Restelektronendichte: $0,608/-0,974 \text{ e \AA}^{-3}$; Analyse der H-Brücken mit PLATON. Ein *Crystallographic Information File* (CIF) kann beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407835 angefordert werden.

- [1] 32. Mitteilung: A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1547–1554.
- [3] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2647–2649.
- [4] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier Amsterdam, **1986**, S. 736ff.
- [5] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1740–1748.
- [6] J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 75–79.
- [7] L. Hausherr-Primo, K. Hegetschweiler, H. Rügger, L. Odier, R. D. Handcock, H. W. Schmalle, V. Gramlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1689–1701.
- [8] J. Burger, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 801–804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 776–779.