

7 Das Reaktionssystem Co₂(CO)₈/[Et₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]/Ph₄PCl

Der Grund für die Untersuchung des Systems Co₂(CO)₈/[Et₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]/Ph₄PCl ist die Prüfung der in unserem Arbeitskreis erstmals synthetisierten Verbindung [Me₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]/14g/ auf ihre Eignung als Selenquelle für die Darstellung größerer Cobalt-Selen-Cluster. Das [Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]⁻-Anion besitzt eine Co₂Se₅-Baueinheit, die aus zwei verzerrt tetraedrisch koordinierten CoSe₄-Einheiten besteht, die über eine gemeinsame Fläche verknüpft sind. An jedes der Se-Atome ist eine iso-Propyl-Gruppe gebunden, diese besitzt eine mittlere Dealkylierungstendenz. Dazu haben Vorarbeiten gezeigt, daß die Reaktivität des [Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]⁻-Anions gegenüber Carbonylen äußerst vielversprechend ist.

Tatsächlich kann bei der Stöchiometrie (4:1:4) im oben genanntem System das [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻-Anion (**15a**) als [Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀] synthetisiert werden. Eine Darstellung von **15a** im System Co₂(CO)₈/Na₂Se₂/Ph₄PCl in Analogie zur Synthese von **13a** gelang bisher nicht.

7.1 Synthese der Verbindungen

[Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀]

Methode a:

In einer Pyrex-Glasampulle (Länge 20 cm, Durchmesser 10 mm) werden 0.040 g (0.05 mmol) [Me₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅], 0.068 g (0.20 mmol) Co₂(CO)₈ und 0.085 g (0.22 mmol) Ph₄PCl sowie 1 ml Methanol eingefüllt (s. Abschnitt 3.1). Das Reaktionsgemisch wird im Ofen bei 80 °C drei Tage getempert. Es bilden sich gold-bronze glänzende Nadeln.

Ausbeute: 52 mg (0.024 mmol); 68% bezogen auf [Me₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]

Elementaranalyse für C₅₈H₄₀O₁₀Co₁₁P₂Se₇: (M=2159.79 g/mol)

Berechnet: C 32.25 % H 1.87 % O 7.41 %

Gefunden: C 32.23 % H 1.86 % O 7.39 %

Schwingungsspektrum:

IR ν(CO, in KBr): 1980(w), 1986(vs) cm⁻¹

Methode b:

0.200 g (0.20 mmol) [Me₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅] werden mit 10 ml DMF in einem 50-ml-Kolben suspendiert. Dazu werden 0.272 g (0.80 mmol) Co₂(CO)₈ gegeben. Dabei ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Die Reaktionslösung wird dann ca. 10 Minuten unter Rückfluß gehalten, bevor

0.340 g (0.88 mmol) Ph₄PCl zugegeben werden. Die Lösung wird 10 Minuten gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter Vakuum abdestilliert. Der resultierende Feststoff wird in CH₂Cl₂ aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Nach ca. 1-2 Tagen fallen gold-bronze glänzende Kristalle aus.

Ausbeute: 51 mg (0.023 mmol); relative Ausbeute: 60% bezogen auf [Me₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]

Elementaranalyse für C₅₈H₄₀O₁₀Co₁₁P₂Se₇: (M=2159.79 g/mol)

Berechnet: C 32.25 % H 1.87 % O 7.41 %

Gefunden: C 32.23 % H 1.86 % O 7.39 %

Schwingungsspektren:

IR ν(CO, in KBr): 1980(w), 1986(vs) cm⁻¹

IR ν(CO, CH₂Cl₂-Film): 1984(s), 1675(m) cm⁻¹

7.2. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse

[Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀]

[Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden zu a=14.686(14), b=23.237(23), c=19.375(18) Å und β=94.30(7)° bestimmt. Das Strukturmodell ließ sich mit einer Güte von R=0.0722 anpassen. Weitere Einzelheiten können Tabelle 7.1 entnommen werden.

Tabelle 7.1: Daten zur Kristallstrukturanalyse [Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀] (15)

Summenformel	C ₅₈ H ₄₀ O ₁₀ P ₂ Co ₁₁ Se ₇
Formelgewicht	2159.79
Kristallgröße [mm]	ca. 0.66•0.35•0.32
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n
a [Å]	14.686(14)
b [Å]	23.237(23)
c [Å]	19.375(18)
β [°]	94.30(7)
V [Å ³]	6593.27
Z	4
μ(MoKα) [mm ⁻¹]	1.65
D _x [gcm ⁻³]	2.175
Meßgerät	Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, (Drehanodengenerator, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, λ = 0.71073 Å (MoKα))
Meßmethode	ω-Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ-Scan)
Transmissionsbereich	0.981 - 0.554
Meßbereich	4° < 2θ < 48° (±h, +k, ±l)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (6 bis 29° min ⁻¹)
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (direkte Methoden)
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, H-Atome berechnet und gruppenweise mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	w = [σ ² (F _o) + (0.01 • F _o) ²] ⁻¹
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe	14406, davon 8387 beobachtet (I > 2 • σ(I))
Zahl der Variablen	796
R = (Σ F _o - F _c)/Σ F _o	0.0722
R _w = [Σw(F _o - F _c) ² /ΣwF _o ²] ^{1/2}	0.0574

Tabelle 7.2: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻-Anion (**15a**)

Abstände:		Winkel:	
Co(2)-Co(3)	2.571(3)	Co(2)-Co(1)-Co(5)	108.1(1)
Co(4)-Co(5)	2.590(3)	Co(2)-Co(1)-Co(5)	108.0(1)
Mittelwert (Co-Co) (Innerhalb der pentagonalen Flächen)	2.576 Å	Mittelwert (Co-Co-Co) (Innerhalb der pentagonalen Fläche)	108.0(1)
Co(2)-Co(7)	2.556(3)	Co(3)-Co(2)-Co(7)	89.3(1)
Co(3)-Co(8)	2.584(3)	Co(2)-Co(1)-Co(6)	90.3(1)
Mittelwert (Co-Co) (Innerhalb der viereckigen Fläche)	2.571 Å	Mittelwert (Co-Co) (Innerhalb der viereckigen Fläche)	90.0(1)
Co(7)-Co(11)	2.520(3)	Co(1)-Co(2)-Co(11)	59.1(1)
Co(2)-Co(11)	2.550(3)	Co(2)-Co(3)-Co(11)	59.9(1)
Mittelwert (Co-Co) (Zum zentralen Co)	2.539 Å	Mittelwert (Co-Co-Co) (Zum zentralen Co)	59.5(1)
Se(2)-Co(8)	2.425(3)	Co(6)-Se(2)-Co(7)	63.0(1)
Se(2)-Co(7)	2.458(3)	Co(1)-Se(1)-Co(2)	64.0(1)
Mittelwert μ ₆ Se-Co	2.442 Å	Co(1)-Se(1)-Co(3)	116.6(1)
Se(4)-Co(3)	2.334(3)	Co(6)-Se(2)-Co(8)	116.8(1)
Se(5)-Co(4)	2.370(3)	Co(1)-Se(1)-Co(11)	63.5(1)
Mittelwert μ ₄ Se-Co	2.350 Å	Co(6)-Se(2)-Co(11)	63.8(1)
Se(1)-Co(11)	2.367(3)	Co(1)-Se(3)-Co(6)	66.3(1)
Se(2)-Co(11)	2.371(3)	Co(1)-Se(3)-Co(2)	67.1(1)
Mittelwert μ ₆ Se-Co(11)	2.369 Å	Co(1)-Se(3)-Co(7)	100.9(1)
		Co(2)-Se(4)-Co(8)	101.8(1)

7.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

[Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀]

Die Verbindung [Ph₄P]₂[Co₁₁Se₇(CO)₁₀] (**15**) besteht aus isolierten [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻-Anionen (**15a**) und Tetraphenylphosphonium-Kationen im Verhältnis 1:2. **15a** ist isostrukturell mit dem tellurhaltigen [Co₁₁Te₇(CO)₁₀]²⁻-Anion (**13a**), welches in dieser Arbeit in Abschnitt 6.2.3

beschrieben und diskutiert wird /30/. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **15a** sind in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Das [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻-Anion enthält als Grundgerüst ein innen-zentriertes pentagonales Prisma aus elf Cobaltatomen, welches über den zwei pentagonalen und über den fünf quadratischen Flächen mit Selen überbrückt ist. Vervollständigt wird dieses Cobalt-Selen-Gerüst durch terminale Carbonylgruppen, die jeweils an die zehn äußeren Cobaltatome gebunden sind. Jedes der zehn äußeren Co-Atome ist tetraedrisch von zwei μ₄-Se-, einem μ₆-Se- und dem CO-Liganden koordiniert. Berücksichtigt man zusätzlich die drei äußeren Se-Atome und das innere Co(11)-Atom, so ist jedes der Co-Atome achtfach koordiniert. Das innere Co(11)-Atom wird von zehn Cobaltatomen umgeben, zusätzlich mit den beiden koordinierenden μ₆-Se-Atomen hat es die Koordinationszahl 12. Auch im Cobalt-Metall ist die Gesamt-Koordinationszahl 12, allerdings hat hier ein Cobaltatom sechs Nachbarn in gleicher Ebene und je drei in der darüber und darunter liegenden Ebene.

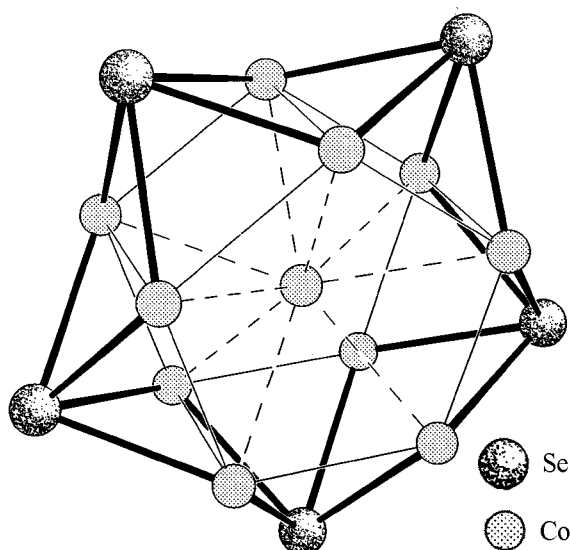


Abbildung 7.1: Das Co₁₁Se₇-Gerüst im [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻-Anion (ohne μ₆Se-Atome)

15a ist eine bisher völlig unbekannte Baueinheit und kann nur mit dem in dieser Arbeit neu dargestellten Telluranalogon **13a** verglichen werden (siehe Abschnitt 6.2). Eine Gegenüberstellung der Bindungsabstände und -winkel der Anionen [Co₁₁Te₇(CO)₁₀]²⁻ und [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻ zeigt Tabelle 7.3.

Die Co-Co-Abstände in beiden Metallclustern sind ähnlich lang. Die Differenz des Co-Co(11)-Abstandes in **13a** und **15a** beträgt nur 0.017 Å.

Innerhalb der pentagonalen Flächen des Prismas sind die Co-Co-Abstände praktisch gleich (die Differenz 0.006 Å liegt im Fehlerbereich). Dagegen ist innerhalb der quadratischen Flächen der Unterschied der Abstände zwischen **13a** und **15a** durchschnittlich um 0.045 Å am größten. Dies zeigt, daß das [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻-Anion gegenüber seinem Telluranalogon entlang der fünfzähligen Symmetrieachse gestaucht ist.

Auch der etwas stumpfere Co-μ₄Se-Co-Winkel (62.7° gegenüber 66.4°) ist eine Folge dieser Stauchung.

Tabelle 7.3: Gegenüberstellung der Bindungslängen und -winkel der Anionen [Co₁₁Te₇(CO)₁₀]²⁻ und [Co₁₁Se₇(CO)₁₀]²⁻

Ausgewählte Bindungen und Winkel	[Co ₁₁ Te ₇ (CO) ₁₀] ²⁻	[Co ₁₁ Se ₇ (CO) ₁₀] ²⁻
	13a	15a
Co-Co Innerhalb der pentagonalen Fläche	2.582 Å	2.576 Å
Co-Co Innerhalb der viereckigen Fläche	2.616 Å	2.571 Å
Co-Co* Zentrum	2.556 Å	2.539 Å
Co-Co Durchschnitt	2.581 Å	2.560 Å
Co-μ ₆ -E	2.579 Å	2.442 Å
Co*-μ ₆ -E	2.645 Å	2.369 Å
Co-μ ₄ -E	2.570 Å	2.350 Å
Co-E Durchschnitt	2.582 Å	2.379 Å
Co-C	1.755 Å	1.733 Å
C-O	1.143 Å	1.141 Å
Co-Co-Co Innerhalb der pentagonalen Fläche	108.0°	108.0°
Co-Co-Co Innerhalb der viereckigen Fläche	89.9°	90.0°
Co-Co*-Co	59.6°	59.5°
E-Co*-E	179.7°	179.4°
Co-μ ₄ E-Co	62.7°	66.4°

Alle Cobalt-Cobalt-Abstände liegen im bindenden Bereich wie auch in [Co₄Te₂(CO)₁₁] (**12**) (durchschnittlicher Co-Co-Abstand 2.616 Å, zum Vergleich 2.549 Å im [Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]⁻-Anion).

Wie zu erwarten ist, unterscheiden sich die Cobalt-Chalcogen-Bindungen in **13a** und **15a** in ihrer Länge erheblich, und zwar durchschnittlich um 0.203 Å, was aus der unterschiedlichen Größe der

Se- und Te-Atome resultiert. Dabei liegt der Unterschied für die Co- μ_4 -E Abstände bei 0.220 Å, während der für den Co- μ_6 -E Abstand zum zentralen Co-Atom sogar bei 0.276 Å liegt. Der Co- μ_6 -E Abstand der anderen Cobaltatomen nimmt nur um durchschnittlich 0.137 Å zu.

Beide Clusteranionen haben einen $\mu_6\text{E-Co}^*-\mu_6\text{E}$ -Winkel von fast 180° (**13a** 179.7(1)°; **15a** 179.4(1)°), der in dieser Form bisher unbekannt ist.