Nitrosyl- und Nitrokomplexe des Cobalts, 1. Mitteilung

Kristallstruktur von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$ und seinen Oxidationsprodukten $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-N,O-NO}_2)_2$

Nitrosyl and Nitro Complexes of Cobalt, Part 1

Crystal Structure of $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$ and its Oxidation Products

$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-N,O-NO}_2)_2$

Ullrich Englert und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **42b**, 959–966 (1987); eingegangen am 6. April 1987

Bis(acetylacetonato)(nitrosyl)cobalt(III), Bis(acetylacetonato)aquonitro-cobalt(III),
Octa(acetylacetonato)-bis(μ_3 -hydroxo)-bis(μ -N,O-nitro)-pentacobalt(II, III), Synthesis,
Crystal Structure

The compound $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$ (**1**) crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with lattice constants $a = 806.4(2)$, $b = 1095.3(7)$, $c = 776.4(3)$ pm, $\alpha = 105.62(4)^\circ$, $\beta = 113.18(2)^\circ$, $\gamma = 75.14(3)^\circ$, $Z = 2$. The Co atom exhibits a square pyramidal coordination with the chelating acac ligands in the basis and the NO group at the apex, the angle Co–N–O being 120.4° . **1** is very sensitive to oxygen and, with air in aqueous acetone, yields $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (**2**). **2** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with lattice constants $a = 704.9(9)$, $b = 1314.2(7)$, $c = 1451.3(7)$ pm, $\beta = 97.93(2)^\circ$, $Z = 4$. The structure of **2** is built up by octahedral complexes with the aquo and the nitro ligand in *trans* positions. A CH_2Cl_2 solution containing **1** and $\text{Co}(\text{acac})_2$ reacts with O_2 to form $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-N,O-NO}_2)_2$ (**3**) which precipitates on cooling to -30°C and addition of hexane. **3** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 2227(1)$, $b = 1128.9(7)$, $c = 2293(2)$ pm, $\beta = 104.79(3)^\circ$, $Z = 4$. The structure consists of pentanuclear complexes with C_2 symmetry. Two Co_3 -triangles sharing one corner are each bridged by one $\mu_3\text{-OH}$ -group. The NO_2 ligand functions as a N,O-bonded bridging group. The acac ligands complete the coordination of the Co-atoms to distorted octahedra.

$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$ (**1**) ist bereits seit 1959 durch die Arbeiten von R. Nast und H. Bier [1] bekannt, die es aus $\text{Co}(\text{acac})_2$ und NO-Gas erhielten. **1** wird als luftempfindliche Substanz beschrieben. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Nitrosylkomplexe des Cobalts interessierten wir uns für die noch unbekannte Struktur von **1** und seine Oxidationsprodukte.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (**2**)

Leitet man Luft durch eine Lösung von $\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}$ (**1**) in wasserhaltigem Aceton, so entsteht in quantitativer Ausbeute **2**, das nach Abziehen des Lösungsmittels isoliert werden kann.

Beim langsamen Abkühlen einer gesättigten Lösung in Aceton auf -30°C kristallisiert **2** in Form schwarzer, quaderförmiger Kristalle, die luftstabil sind.

Im beobachteten Diamagnetismus erweist sich die Verbindung als Co(III)-Komplex. Im IR-Spektrum werden die NO-Valenzschwingungen des NO_2^- -Liganden bei $\nu_s = 1320$ und $\nu_{as} = 1450 \text{ cm}^{-1}$ aufgefunden; δNO_2 liegt bei 822 cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** findet man in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Herberhold *et al.* [2] für Verbindung **1** die Signale der Methylgruppen bei $\delta = 2,0$ und die der CH-Protonen bei $\delta = 5,5$ ppm.

Eine Methylenchloridlösung von $\text{Co}(\text{acac})_2$, die nur unvollständig mit NO zu $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$ umgesetzt wurde, reagiert mit feuchter Luft nach Gl. (2) unter Bildung von **3**, das nach Zugabe von Hexan als dunkelrotes Produkt ausgefällt wird.

Fast schwarze, quaderförmige Kristalle von **3** entstehen nach dem vorsichtigen Übersichten der Re-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

aktionslösung mit Hexan und Kühlung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Verlauf einiger Tage.

Die Schwingungen des NO_2 -Liganden liegen bei $\nu_s = 1260\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} = 1460\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{NO}_2) = 840\text{ cm}^{-1}$. Sie weisen damit im Vergleich zu den Werten von **2** auf eine unterschiedliche Koordination der NO_2 -Gruppe hin, wie sie auch durch die Kristallstrukturanalyse gefunden wird. Die OH-Valenzschwingung des μ_3 -OH-Liganden tritt bei 3265 cm^{-1} auf.

*Kristalldaten von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$,
 $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ und
 $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-NO}_2)_2$*

Blauschwarze Kristalle von **1** entstehen nach der Zugabe von viel Hexan zu einer konzentrierten Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 . Ein nahezu würfelförmiger Kristall der Größe $0,45 \times 0,45 \times 0,50\text{ mm}$ wurde für alle röntgenographischen Untersuchungen eingesetzt. **1** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten.

Die in Tab. I aufgeführten Kristalldaten von **2** wurden mit einem quaderförmigen Kristall der Größe $0,20 \times 0,50 \times 0,35\text{ mm}$ bestimmt. **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

Unter den schwarzen, quaderförmigen Kristallen von **3**, die zur Zwillingsbildung neigen, wurde nach längerer Suche ein Einkristall der Größe $0,50 \times 0,40 \times 0,30\text{ mm}$ ausgewählt. **3** kristallisiert in

der monoklinen Raumgruppe $P2/n$ mit den in Tab. I aufgeführten Kristalldaten.

Diskussion der Strukturen

$\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$ (**1**) bildet Einkernkomplexe mit quadratisch-pyramidalen Koordination des zentralen Co^{3+} -Ions (Abb. 1). Die Acetylacetonationen wirken als Chelatliganden und besetzen die Pyramidenbasis. Die Nitrosylgruppe befindet sich an der Pyramidenspitze. Auffällig ist die starke Winkelung der Anordnung Co-N-O . Der Bindungswinkel ist mit $120,4^{\circ}$ (Tab. II) einer der kleinsten bisher bei Nitrosylkomplexen gefundenen Werte [3].

In den von uns ebenfalls bezüglich ihrer Struktur untersuchten Dimethylglyoximato- und Diphenylglyoximato-Nitrosylkomplexen $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{NO}$ und $\text{Co}(\text{dpgH})_2\text{NO}$ liegen die Bindungswinkel Co-N-O zwischen 123 und 133° [4].

Der Abstand $\text{N-O} = 116,3\text{ pm}$ (Tab. II) liegt zwischen den Erwartungswerten für eine N-O -Dreifach- und eine Doppelbindung [5] und entspricht den Werten, die auch in anderen NO -Komplexen gefunden wurden [3].

Der Abstand $\text{Co-N} = 182,0\text{ pm}$ ist in Einklang mit der Annahme einer etwas verkürzten kovalenten Einfachbindung. Ein Vergleich mit den Strukturen der Komplexe $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{NO}$ und $\text{Co}(\text{dpgH})_2\text{NO}$ ergibt eine eindeutige Korrelation zwischen dem Abstand Co-N und den Bindungswinkeln Co-N-O .

	1	2	3
Meßtemperatur:	$-80\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$
Wellenlänge:	MoK_{α}	CuK_{α}	MoK_{α}
Raumgruppe:	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2/n$
Gitterkonstanten			
in pm bzw. Grad:	$a = 806,4(2)$	$704,9(9)$	$2227(1)$
	$b = 1095,3(7)$	$1314,2(7)$	$1128,9(7)$
	$c = 776,4(3)$	$1451,3(7)$	$2293(2)$
	$\alpha = 105,62(4)$	90	90
	$\beta = 113,18(2)$	$97,93(2)$	$104,79(3)$
	$\gamma = 75,14(3)$	90	90
Volumen in pm^3 :	$V = 598,3 \cdot 10^6$	$1331,6 \cdot 10^6$	$5572,3 \cdot 10^6$
Formeleinheiten:	$Z = 2$	4	4
Dichte:	$\rho_x = 1,594\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1,602\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1,447\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$:	1512	2313	2561
Anzahl verfeinerter Parameter:	163	173	344
Gütefaktor:	$R = 4,2\%$	$8,7\%$	$5,3\%$
	$R_w = 4,9\%$	$9,8\%$	$6,8\%$

Tab. I. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung der Komplexe $\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}$ (**1**), $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (**2**) und $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2$ (**3**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abb. 1. Darstellung der Struktur von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$.Tab. II. Ausgewählte Abstände und Winkel in $\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}$ (**1**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände in pm

Co–N	182,0(4)
Co–O11	188,8(4)
Co–O15	187,9(3)
Co–O21	186,2(3)
Co–O25	187,2(3)
N–O1	116,3(6)

Winkel in Grad

Co–N–O1	120,4(3)
O11–Co–O15	94,1(1)
O21–Co–O25	95,1(1)

Beim Bindungswinkel von 133° beträgt der Abstand Co–N 178,5 pm [4]. Aufgrund der gefundenen Atomanordnung muß die Verbindung **1** als Co(III)-Komplex mit einem koordinierten NO^- -Liganden interpretiert werden. Dementsprechend wird die Verbindung auch als diamagnetisch beschrieben [2]. Die koordinativ gebundenen Acetylacetonatliganden bilden Co–O-Abstände zwischen 186,2 und 188,8 pm aus.

Im Oxidationsprodukt von **1**, $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (**2**), ist das Co-Atom verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Nitrit- und der Aquo-Ligand nehmen *trans*-Positionen ein (Abb. 2). Der

Abb. 2. Darstellung der Struktur von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$.

Tab. III. Ausgewählte Abstände und Winkel in $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (**2**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Abstände in pm	
Co–N	190,1(5)
Co–O1	186,0(3)
Co–O3	187,0(4)
Co–O4	187,7(3)
Co–O6	186,8(4)
Co–O9	203,9(4)
N–O7	120,6(5)
N–O8	123,2(5)
Winkel in Grad	
Co–N–O7	120,1(4)
Co–N–O8	117,7(4)
N–Co–O9	178,0(2)
N–Co–O1	90,1(2)
N–Co–O3	91,0(2)
N–Co–O4	90,5(2)
N–Co–O6	92,7(2)
O1–Co–O3	96,4(2)
O4–Co–O6	95,7(2)
O1–Co–O9	89,1(2)
O3–Co–O9	87,3(2)
O4–Co–O9	90,3(2)
O6–Co–O9	89,0(2)

Cobalt-Stickstoff-Abstand ist mit 190,1 pm (Tab. III) etwas länger als im NO-Komplex **1**. Er entspricht genau der Summe der Kovalenzradien [5]. Erwartungsgemäß sind auch die N–O-Abstände mit 120,6 und 123,2 pm länger als der entsprechende Wert in **1**. Das N-Atom ist sp^2 -hybridisiert, demgemäß ist die Atomanordnung CoNO_2 planar, und die Bindungswinkel liegen bei 120° (Tab. III). Die Abstände vom Co-Atom zu den O-Atomen der Acetylacetonatliganden stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten in **1** überein. Der längste Metall-Ligand-Abstand wird mit 203,9 pm zum H_2O -Molekül ausgebildet.

Der Komplex $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-NO}_2)_2$ **3** bildet eine Fünfkernstruktur. In der Kristallstruktur liegen zwei symmetrieunabhängige Fünfkernkomplexe vor, die sich jedoch nicht wesentlich voneinander unterscheiden. In Abb. 3 ist einer der beiden Komplexe dargestellt. Zwei Co_3 -Dreiecke sind über eine gemeinsame Ecke verknüpft und schließen einen Interplanarwinkel von 93° (bzw. 98°) ein. Das beiden Dreiecken gemeinsame Co-Atom liegt auf einer zweizähligen Symmetrieachse der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, so daß sich für den Komplex die Punktsymmetrie C_2 ergibt. Jedes der Co_3 -Dreiecke ist von einem μ_3 -Hydroxoliganden überbrückt. Außerdem sind längs von

zwei der Kanten jedes Co_3 -Dreiecks zugleich chelatisierend als auch verbrückend wirkende Acetylacetonatliganden angeordnet. Die dritte Dreiecksseite wird von einer N,O-gebundenen NO_2 -Gruppe überbrückt (Abb. 3). Der NO_2^- -Ligand zeigt somit einen bisher nur selten gefundenen Koordinationstyp. Die Brückenfunktion der NO_2 -Liganden bewirkt überraschenderweise keine deutliche Differenzierung der N–O-Abstände, die im Mittel 122,9 pm für die terminale und 124,7 pm für die verbrückende N–O-Gruppe betragen. Dementsprechend wird nur eine relativ schwache Co–O-Bindung ausgebildet, die mit einer Bindungslänge von 207 pm länger als eine kovalente Einfachbindung ist. Der Abstand Co–N stimmt mit dem entsprechenden Wert im Komplex **2** innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Koordinationspolyeder der Co-Atome unterscheiden sich deutlich voneinander. Die oktaedrische Koordination von Atom Co1 bzw. Co4 ist gegenüber der Koordination der Atome Co2 und Co3 bzw. Co5 und Co6 weitgehend unverzerrt. Außerdem sind die Abstände Co1–O bzw. Co4–O in einem engeren Bereich zwischen 186,9 und 191,9 pm und im Mittel mit 189,6 bzw. 189,3 pm signifikant kürzer als die Werte der anderen Polyeder, die im Mittel 208 bis 210 pm betragen (Tab. IV). Es ist daher möglich, den Co-Atomen eine definierte Oxidationsstufe zuzuordnen. Für ein Co^{3+} -Ion mit

Tab. IV. Cobalt-Sauerstoff-Abstände in $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-N,O-NO}_2)_2$ (**3**). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Molekül 1		Molekül 2	
Co1–O123	191,0(4)	Co4–O456	191,9(4)
Co1–O11	187,7(4)	Co4–O41	189,9(4)
Co1–O13	190,1(4)	Co4–O43	188,0(4)
Co1–O16	188,0(5)	Co4–O46	189,7(5)
Co1–O18	191,2(4)	Co4–O48	186,9(4)
Mittelwert:	189,6	Mittelwert:	189,3
Co2–O123	205,4(4)	Co5–O456	205,9(4)
Co2–O38	213,7(4)	Co5–O68	212,9(4)
Co2–O2	206,9(5)	Co5–O3	206,8(5)
Mittelwert:	208,7	Mittelwert:	208,5
Co3–O123	209,4(4)	Co6–O456	212,6(4)
Co3–O18	226,8(4)	Co6–O41	230,1(4)
Co3–O31	198,9(5)	Co6–O61	200,0(5)
Co3–O33	203,4(4)	Co6–O63	204,4(5)
Co3–O36	203,7(5)	Co6–O66	202,0(5)
Co3–O38	211,8(4)	Co6–O68	210,4(4)
Mittelwert:	209,0	Mittelwert:	209,9

Abb. 3. Darstellung der Struktur von einem der beiden symmetrieunabhängigen Komplexe in $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\text{NO}_2)_2$. Zur besseren Übersicht sind in a) neben den NO_2^- - und $\mu_3\text{-OH}$ -Gruppen nur die unmittelbar an die Co-Atome gebundenen Atome eingezeichnet. In b) sind alle Atome mit Ausnahme der H-Atome eingezeichnet.

d^6 -Konfiguration erwartet man eine unverzerrte Koordinationssphäre und kürzere Co–O-Abstände. Co^{2+} bewirkt als d^7 -Ion im Falle einer low-spin Elektronenverteilung eine Jahn-Teller-Verzerrung und längere Co–O-Abstände. Demnach ist den Atomen Co1 bzw. Co4 die Oxidationsstufe +III und den Atomen Co2 und Co3 bzw. Co5 und Co6 die Oxidationsstufe +II zuzuordnen, und es stehen zwei Co(III) drei Co(II) im Fünfkernkomplex gegenüber. Dies ist im Einklang mit der Summe der negativen Ladungen der Liganden bei der Annahme einer NO_2^- -Gruppe.

Experimenteller Teil

Synthesen

$\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}$ wurde nach Literaturangaben dargestellt [1].

Darstellung von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$

105 mg $\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}$ (0,37 mmol) werden in 25 ml Aceton gelöst. Man leitet 3 h lang Luft durch die Lösung, filtriert und zieht das Lösungsmittel des klaren, dunklen Filtrats ab.

Man erhält $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ in nahezu quantitativer Ausbeute.

Analyse für $\text{CoC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$ (321,2)

Ber. C 37,4 H 5,0 N 4,4,

Gef. C 39,2 H 5,6 N 4,1.

Darstellung von $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2$

1,11 g $\text{Co}(\text{acac})_2$ (4,3 mmol) werden in 50 ml absolutem CH_2Cl_2 gelöst. Man leitet bei R.T. 45 min lang trockenes NO-Gas durch die Lösung und bricht dann die Reaktion ab, indem man die Reaktionslösung auf 300 ml Petrolether gießt.

Die Lösung wird im offenen Gefäß auf -30°C abgekühlt, nach einigen Tagen kristallisiert das Produkt aus.

Analyse für $\text{Co}_5\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_{22}\text{N}_2$ (1213,6)

Ber. C 39,6 H 4,8 N 2,3,

Gef. C 41,4 H 5,7 N 2,2.

Bestimmung der Struktur von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO})$ (1)

Die Gitterkonstanten (Tab. I) wurden bei -80°C auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 [6] mit MoK_α -Strahlung anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert. Für die Intensitätsmessung, die mit monochromatisierter MoK_α -Strahlung bei -80°C durchgeführt wurde, diente ein Kristall der Größe $0,45 \times 0,45 \times 0,5$ mm. Im Beugungswinkelbereich von

$\theta = 3$ bis 23° wurden mit ω/θ -scan 2411 Reflexe erfaßt, von denen nach der Mittelung 1512 mit $I > 3\sigma(I)$ verblieben. Die Lage des Co-Atoms ergab sich aus einer Pattersonsynthese, die Lage der C-, N- und O-Atome aus einer Differenzfouriersynthese [7]. Eine Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert von 5,1%. Eine erneute Differenzfouriersynthese zeigte nun die Lage aller H-Atome. Durch Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle außer den H-Atomen und Berücksichtigung der Wasserstoffatome bei der Strukturfaktorrechnung wurde der endgültige R -Wert von 4,2% erreicht. In Tab. VI sind die Orts- und isotropen Temperaturparameter der Atome von **1** aufgeführt*.

Bestimmung der Struktur von $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (2)

Die Bestimmung der Gitterkonstanten von **2** erfolgte wie bei **1**, jedoch mit CuK_α -Strahlung und bei R.T. Die Intensitätsmessung bei 20°C mit CuK_α -Strahlung im Beugungswinkelbereich von $\theta = 4$ bis 65° mit ω/θ -scan ergab 5627 Reflexe, von denen nach der Mittelung 2313 mit $I > 3\sigma(I)$ für die weitere Rechnung verwendet wurden.

Direkte Methoden [8] erbrachten bereits das nahezu vollständige Strukturbild. Die Verfeinerung des mit Hilfe einer Differenzfouriersynthese vervollständigten Modells mit isotropen Temperaturfaktoren

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52396, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. V. Ausgewählte Abstände und Winkel in $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-N,O-NO}_2)_2$ (3). Co–O-Abstände sind in Tabelle IV angeführt. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Molekül 1		Molekül 2	
Abstände in pm			
Co1–N1	194,1(6)	Co4–N2	193,2(6)
N1–O1	123,3(7)	N2–O4	122,4(6)
N1–O2	124,3(7)	N2–O3	125,1(6)
Winkel in Grad			
Co1–N1–O1	118,3(6)	Co4–N2–O4	119,6(5)
Co1–N1–O2	122,8(5)	Co4–N2–O3	122,4(5)
O1–N1–O2	118,9(6)	O4–N2–O3	117,9(6)
Co1–O123–Co2	114,6(2)	Co4–O456–Co5	115,4(2)
Co2–O123–Co3	101,2(2)	Co5–O456–Co6	104,8(2)
Co1–O123–Co3	105,5(2)	Co4–O456–Co6	99,5(2)

Tab. VI. Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $\text{Co}(\text{acac})_2\text{NO}$ mit Standardabweichungen in Klammern. Anisotrop verfeinerte Atome sind in der Form der isotropen äquivalenten Temperaturfaktoren angegeben gemäß: $B_{\text{eq}} = 4/3 [a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab(\cos\gamma) \cdot B(1,2) + ac(\cos\beta) \cdot B(1,3) + bc(\cos\alpha) \cdot B(2,3)]$.

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(10^4 \cdot \text{pm}^2)$
Co	0,32730(8)	0,20965(6)	0,44212(8)	1,69(1)
O1	0,2286(5)	0,2348(4)	0,0889(5)	3,19(9)
O11	0,1267(4)	0,2553(3)	0,5279(4)	2,09(7)
O15	0,4360(4)	0,3521(3)	0,5998(4)	2,18(7)
O21	0,2366(4)	0,0571(3)	0,3159(4)	1,88(7)
O25	0,5505(4)	0,1520(3)	0,4006(4)	1,80(7)
N	0,2117(5)	0,2860(4)	0,2345(6)	2,4(1)
C12	0,0895(6)	0,3615(4)	0,6361(6)	1,8(1)
C13	0,1925(6)	0,4585(5)	0,7081(6)	2,2(1)
C14	0,3594(6)	0,4494(5)	0,6901(6)	1,9(1)
C22	0,3136(6)	-0,0395(4)	0,2271(6)	1,7(1)
C23	0,4856(6)	-0,0515(5)	0,2178(6)	2,1(1)
C24	0,5957(6)	0,0427(4)	0,3043(6)	1,6(1)
C121	-0,0775(6)	0,3756(5)	0,6846(7)	2,3(1)
C141	0,4645(7)	0,5601(5)	0,7796(7)	2,7(1)
C221	0,2062(6)	-0,1481(5)	0,1247(7)	2,5(1)
C241	0,7816(6)	0,0183(5)	0,2923(6)	2,1(1)

Tab. VII. Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $\text{Co}(\text{acac})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$.

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}(10^4 \cdot \text{pm}^2)$
Co	0,3877(2)	0,1331(1)	0,61319(9)	1,71(2)
O1	0,4187(8)	0,1153(5)	0,7416(4)	2,3(1)
O3	0,2769(8)	0,0059(5)	0,5830(4)	2,4(1)
O4	0,3601(8)	0,1515(5)	0,4838(4)	2,4(1)
O6	0,5136(9)	0,2563(5)	0,6428(4)	2,7(1)
O7	0,104(1)	0,2735(5)	0,5819(5)	3,5(2)
O8	0,0258(9)	0,1422(4)	0,6547(5)	4,0(2)
O9	0,6471(9)	0,0655(5)	0,6103(5)	2,9(1)
N	0,142(1)	0,1916(6)	0,6171(5)	2,5(2)
C1	0,368(1)	0,0364(7)	0,7816(6)	2,1(2)
C2	0,282(1)	-0,0478(7)	0,7379(7)	2,9(2)
C3	0,241(1)	-0,0608(7)	0,6416(7)	2,2(2)
C4	0,399(1)	0,2339(8)	0,4446(7)	2,8(2)
C5	0,489(1)	0,3167(8)	0,4890(7)	3,2(2)
C6	0,540(1)	0,3248(7)	0,5847(8)	2,9(2)
C11	0,395(2)	0,0401(8)	0,8867(7)	3,3(2)
C31	0,136(2)	-0,1523(8)	0,6026(8)	3,7(2)
C41	0,349(2)	0,234(1)	0,3398(2)	5,1(3)
C61	0,650(2)	0,4153(8)	0,6247(9)	4,6(3)

führte auf $R = 15,6\%$. Nun wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [9] durchgeführt und erneut bis zu $R = 10,8\%$ verfeinert. Die H-Atome ergaben sich aus einer Differenzfouriersynthese. Sie wurden mit in die Strukturfaktorrechnung einbezogen; der endgültige R -Wert nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren lag bei $R = 8,7\%$. In Tab. VII sind die Orts- und Temperaturparameter von **2** aufgeführt*.

Bestimmung der Struktur von

$\text{Co}_5(\text{acac})_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2$ (**3**)

Alle Röntgenuntersuchungen wurden bei R.T. mit MoK_α -Strahlung ausgeführt. Die Gitterkonstantenverfeinerung erfolgte wie bei **1**.

Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 18° wurden mit ω/θ -scan 4231 Reflexe registriert. Die Mitteilung ergab 2561 symmetrieunabhängige Werte mit $I > 3\sigma(I)$. Direkte Methoden [8] führten auf die Lage der Co-Atome. Das Modell wurde daraufhin mit Differenzfouriersynthesen vervollständigt. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei $R = 7,5\%$. Nach der Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS verbesserte sich R auf $6,7\%$. Die Verfeinerung wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Co-Atome, die O-Atome der μ_3 -OH-Gruppen und die Atome der NO_2 -Liganden fortgeführt. Eine erneute Differenzfouriersynthese zeigte jetzt die Lage der meisten H-Atome. Insbesondere wurden auch die H-Atome der OH-Brücken lokalisiert. Nach Berechnung der restlichen H-Atome und Berücksichtigung in der Strukturfaktorrechnung lag der endgültige R -Wert bei $5,3\%$. In Tab. VIII sind die Orts- und isotropen Temperaturparameter angegeben*.

Der Firma Daimler-Benz AG und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Tab. VIII. Orts- und isotrope Temperaturparameter der Atome in $\text{Co}_5(\text{acac})_8(\mu_3\text{-OH})_2(\mu\text{-NO}_2)_2$. Mit * gekennzeichnete Atome wurden isotrop verfeinert.

Atom x	y	z	$B_{\text{eq}} (10^4 \cdot \text{pm}^2)$
Co1	0,29121(9)	0,4410(2)	0,62281(9) 3,66(5)
Co2	0,250	0,3835(3)	0,750 3,41(8)
Co3	0,35879(9)	0,5673(2)	0,74664(9) 3,73(5)
Co4	0,39796(9)	0,1255(2)	0,32604(9) 3,78(6)
Co5	0,250	0,1784(3)	0,250 3,65(8)
Co6	0,2830(1)	0,0003(2)	0,3618(1) 4,13(6)
O1	0,3362(5)	0,214(1)	0,6443(5) 5,8(3)
O2	0,2709(4)	0,2519(9)	0,6955(4) 4,2(3)
O3	0,3132(5)	0,3104(9)	0,2855(5) 4,5(3)
O4	0,3917(5)	0,361(1)	0,3549(5) 5,5(3)
O11	0,2074(4)	0,4011(9)	0,5908(4) 4,2(2)*
O13	0,2872(4)	0,5918(9)	0,5852(4) 4,2(2)*
O16	0,3072(5)	0,3815(9)	0,5517(4) 4,6(2)*
O18	0,3754(4)	0,4752(9)	0,6642(4) 3,8(2)*
O31	0,3712(5)	0,7153(9)	0,7041(4) 4,5(2)*
O33	0,3222(4)	0,6598(9)	0,8055(4) 4,1(2)*
O36	0,4477(5)	0,561(1)	0,7988(5) 4,9(3)*
O38	0,3480(4)	0,4017(9)	0,7862(4) 3,7(2)*
O41	0,3760(4)	0,0963(9)	0,3995(4) 3,7(2)*
O43	0,4772(4)	0,1886(9)	0,3608(4) 4,2(2)*
O46	0,4362(5)	−0,0258(9)	0,3351(4) 4,7(3)*
O48	0,4122(4)	0,1591(9)	0,2509(4) 4,4(2)*
O61	0,3332(5)	−0,146(1)	0,3882(5) 5,3(3)*
O63	0,2116(5)	−0,0961(9)	0,3095(5) 4,7(3)*
O66	0,2514(5)	0,005(1)	0,4369(5) 5,3(3)*
O68	0,2359(4)	0,1616(9)	0,3380(4) 3,9(2)*
O123	0,2735(4)	0,5063(8)	0,6935(4) 3,0(2)
O456	0,3182(4)	0,0584(8)	0,2888(4) 3,3(2)
N1	0,3005(6)	0,285(1)	0,6592(6) 4,1(3)
N2	0,3632(5)	0,283(1)	0,3221(5) 3,9(3)
C10	0,1074(9)	0,409(2)	0,5269(9) 7,2(5)*
C11	0,1722(8)	0,459(2)	0,5477(7) 5,2(4)*
C12	0,1882(8)	0,558(2)	0,5206(8) 5,6(4)*
C13	0,2432(7)	0,621(2)	0,5401(7) 4,9(4)*
C14	0,2551(9)	0,734(2)	0,5097(9) 7,0(5)*
C15	0,3578(8)	0,368(2)	0,4750(8) 6,0(5)*

Tab. VIII (Fortsetzung).

Atom x	y	z	$B_{\text{eq}} (10^4 \cdot \text{pm}^2)$
C16	0,3589(7)	0,397(2)	0,5396(7) 4,8(4)*
C17	0,4129(7)	0,433(2)	0,5770(7) 4,8(4)*
C18	0,4199(8)	0,471(2)	0,6367(7) 5,2(4)*
C19	0,4823(8)	0,512(2)	0,6759(8) 5,4(4)*
C30	0,3692(9)	0,917(2)	0,6762(8) 6,6(5)*
C31	0,3607(7)	0,820(2)	0,7201(7) 4,8(4)*
C32	0,3399(7)	0,849(2)	0,7706(7) 4,7(4)*
C33	0,3214(7)	0,771(2)	0,8087(7) 4,7(4)*
C34	0,2967(8)	0,823(2)	0,8594(8) 6,4(5)*
C35	0,5455(9)	0,497(2)	0,8505(9) 7,5(5)*
C36	0,4750(7)	0,473(2)	0,8235(7) 4,8(4)*
C37	0,4530(7)	0,364(1)	0,8304(7) 4,5(4)*
C38	0,3918(7)	0,330(1)	0,8120(7) 4,4(4)*
C39	0,3719(8)	0,207(2)	0,8231(8) 6,1(5)*
C40	0,3937(8)	0,060(2)	0,5031(8) 6,1(5)*
C41	0,4154(7)	0,100(1)	0,4500(7) 4,3(4)*
C42	0,4745(7)	0,144(2)	0,4600(7) 4,9(4)*
C43	0,5009(7)	0,188(2)	0,4159(7) 4,6(4)*
C44	0,5648(8)	0,247(2)	0,4371(8) 6,0(5)*
C45	0,5015(9)	−0,179(2)	0,3204(8) 6,5(5)*
C46	0,4689(8)	−0,062(2)	0,2999(7) 5,2(4)*
C47	0,4757(8)	−0,008(2)	0,2501(7) 5,4(4)*
C48	0,4492(7)	0,096(2)	0,2292(7) 5,0(4)*
C49	0,4581(9)	0,154(2)	0,1733(9) 7,8(6)*
C60	0,3645(9)	−0,345(2)	0,3961(9) 7,8(6)*
C61	0,3140(8)	−0,249(2)	0,3723(8) 5,3(4)*
C62	0,2573(8)	−0,283(2)	0,3370(8) 5,8(5)*
C63	0,2097(8)	−0,210(2)	0,3090(7) 5,0(4)*
C64	0,149(1)	−0,259(2)	0,273(1) 8,3(6)*
C65	0,2219(9)	0,077(2)	0,5221(8) 6,8(5)*
C66	0,2278(7)	0,093(2)	0,4575(7) 5,1(4)*
C67	0,2103(7)	0,200(2)	0,4296(7) 4,7(4)*
C68	0,2153(7)	0,231(1)	0,3743(7) 4,4(4)*
C69	0,1955(8)	0,352(2)	0,3502(8) 5,8(5)*
H123	0,2363	0,5839	0,6816 8
H456	0,3260	−0,0086	0,2530 8

- [1] R. Nast und H. Bier, Chem. Ber. **92**, 1858 (1959).
- [2] M. Herberhold und H. Kratzer, Z. Naturforsch. **32b**, 1263 (1977).
- [3] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th. ed., S. 812, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [4] U. Englert und J. Strähle, unveröffentlicht.
- [5] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 221, Verlag Chemie, Weinheim (1968).

- [6] Einkristalldiffraktometer CAD4, Fa. ENRAF-NONIUS, Delft.
- [7] Programmsystem SDP Structure Determination Package, Fortran Programm zur Kristallstrukturanalyse, B. A. Frenz und Fa. ENRAF-NONIUS, (1983).
- [8] Programm MULTAN, Peter Main (1982).
- [9] N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 159 (1983).