

Neue μ -Hydroxo-Übergangsmetallkomplexe, I

Darstellung und Struktur des *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanonan)cobalt(III)]-Kations; Kinetik und Mechanismus seiner Bildung

Karl Wieghardt*, Wilfried Schmidt*, Bernhard Nuber** und Johannes Weiss**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover*,

Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg**,

Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 6. Oktober 1978

Das zweikernige Tri- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanonan)cobalt(III)]-Kation (**1**) wird dargestellt. In saurer Lösung entsteht daraus das *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanonan)cobalt(III)]-Kation (**2**), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung der Spaltung der ersten OH-Brücke von **1** wurde gemessen. Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die *cis-trans*-Isomerisierung von **2** den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, und der alle (auch frühere) experimentelle Daten der OH-Brückenspaltung sowie die Bildung von Tri- μ -hydroxo-bis[aminocobalt(III)]-Komplexen widerspruchsfrei deutet.

Novel μ -Hydroxo-Transition Metal Complexes, I

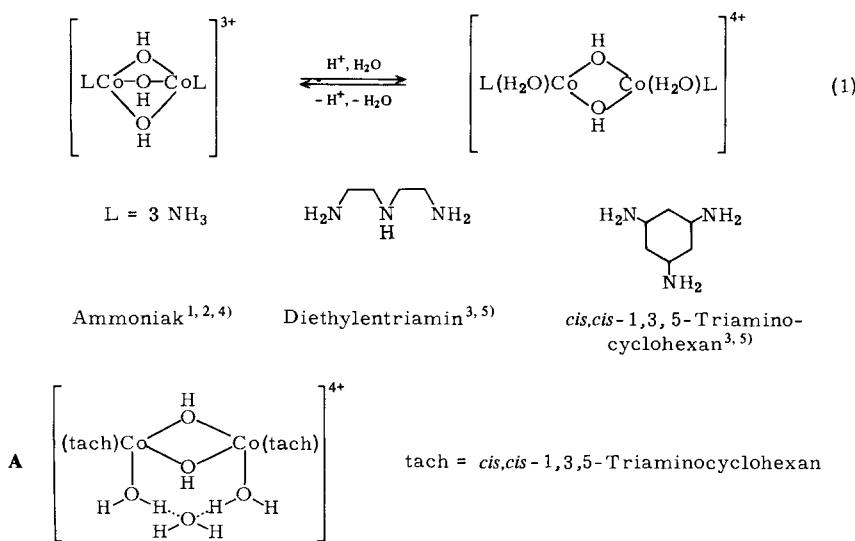
Preparation and Crystal Structure of the *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononane)cobalt(III)] Cation; Kinetics and Mechanism of its Formation

The binuclear tri- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononane)cobalt(III)] cation (**1**) is prepared. In acidic solutions **1** forms the *trans*-diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononane)cobalt(III)] cation (**2**), the structure of which has been established by single crystal X-ray diffraction. The equilibration kinetics of the first hydroxo-bridge cleavage of the triply-bridged complex **1** have been studied. A mechanism is proposed involving *cis-trans* isomerization of **2** as the rate determining step. The mechanism is consistent with all (including previously published) experimental data for the OH-bridge cleavage processes of tri- μ -hydroxo-bis[aminocobalt(III)] complexes.

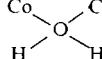
Durch eine Reihe kinetischer^{1–4)} und strukturchemischer Arbeiten^{5–7)} ist versucht worden, den Mechanismus der säurekatalysierten Spaltung (bzw. des Aufbaus) von dreifach OH-verbrückten zweikernigen Komplexen des Cobalts(III) aufzuklären. Dabei wurde gezeigt, daß die Spaltung der 1. OH-Brücke zweistufig abläuft und relativ schneller erfolgt als der weitere Abbau zu Monomeren; es gelingt immer, das erste Spaltungsprodukt, einen Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[aminocobalt(III)]-Komplex, zu isolieren. Die Beispiele in (1) wurden bisher genauer untersucht.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Nitrats des Di- μ -hydroxo-bis[aquatriammincobalts(III)] zeigte, daß die Aqua-Liganden in *trans*-Stellung zueinander stehen⁷⁾. Demzufolge wurde der erste Reaktionsschritt der OH-Spaltung und der zweite einer *cis-trans*-Isomerisierung zugeordnet⁴⁾. Schwarzenbach et al.^{3, 5)} haben dagegen für die analogen Komplexe mit den sterisch anspruchsvoller Amin-Liganden Diethylentriamin

und vor allem dem *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan eine *cis*-Anordnung der Apua-Liganden postuliert, die durch ein zusätzliches Kristallwassermolekül im festen Zustand stabilisiert sein sollte (A).



Es wurde angenommen, daß eine *cis-trans*-Isomerisierung aus sterischen Gründen des nur facial koordinierenden cyclischen Amin-Liganden nicht stattfinden kann. Demzufolge ordnen sie eine sehr langsame Protonierung (und ebensolche Deprotonierung) einer OH-Brücke (bzw. Brücken-H₂O) als 1. Schritt zu und eine anschließende Co-O-Brückenspaltung der Brücke Co—O—Co als 2. Schritt³⁾.



Wir haben nun, um den Nachweis zu führen, daß derartige *cis-trans*-Umlagerungen leicht stattfinden können, die entsprechenden Komplexe **1** und **2** mit dem sterisch noch starreren cyclischen Amin 1,4,7-Triazacyclonanon hergestellt, die Struktur des Diaqua-dihydroxo-Komplexes röntgenographisch bestimmt, und die Kinetik der Bildungsreaktion untersucht.

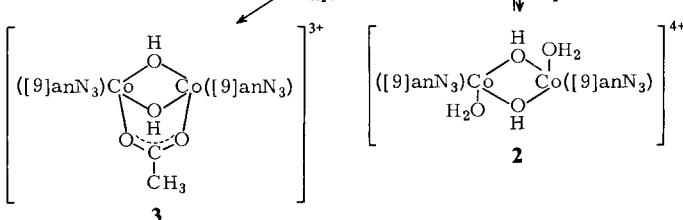
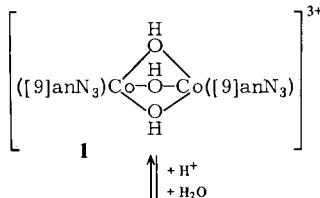
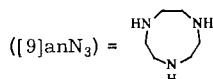
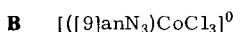
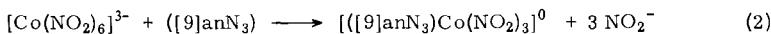
Darstellung und Reaktivität der Komplexe **1**, **2**

Das Tri- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanon)cobalt(III)]-Kation (**1**) wurde durch Behandlung von Trichloro(1,4,7-triazacyclonanon)cobalt(III) mit wässriger, alkalischer Lösung dargestellt („Verolung“) analog der von Schwarzenbach, Boesch und Egli beschriebenen Methode⁵⁾ [Gl. (2)–(4)], wobei das Triperchlorat isoliert wurde.

1 reagiert in sauren wässrigen Lösungen reversibel unter Spaltung einer OH-Brücke und Bildung eines Di- μ -hydroxo-bis[aqua(1,4,7-triazacyclonanon)cobalt(III)]-Kations (**2**).

Das Kation **2** wurde als Tetraprochlorat isoliert. Wie weiter unten gezeigt wird, liegt im festen Zustand die *trans*-Konfiguration der beiden Aqua-Liganden vor. Durch Auflösen von **2** in Wasser und Einstellen des pH auf 7 kann **1** quantitativ zurückgewonnen werden. Gl. (5) repräsentiert also ein echtes Gleichgewicht.

Mit Essigsäure reagiert **1** in saurer Lösung glatt unter Bildung von μ -Acetato-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanon)cobalt(III)] (**3**).

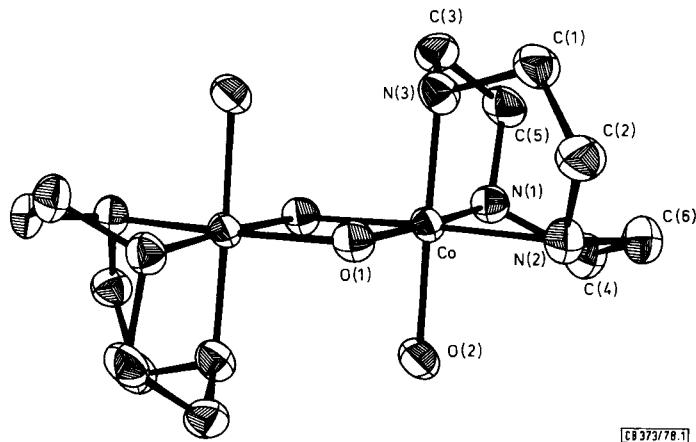


Die Carboxylato(O,O')-Brücke ist symmetrisch an beide Co-Atome koordiniert⁸⁾. Dieses Experiment zeigt, daß die beiden Aminliganden in **2** sehr wohl *cis*-Stellung relativ zueinander einnehmen können: es also keine gegenseitige sterische Behinderung in der *cis*-Konfiguration gibt.

Röntgenstrukturanalyse von 2

[Co₂(C₆H₁₅N₃)₂(OH)₂(OH₂)₂](ClO₄)₄ · 4H₂O kristallisiert aus 1M Perchlorsäure in monoklinen Säulen. Es wurde ein Einkristall von $0.08 \times 0.1 \times 0.2$ mm³ diffraktometrisch vermessen (Mo-K_α-Strahlung, $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, $2\Theta \leq 60^\circ$). Die Verbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe C_{2h}⁵ – P₂/c) mit den Zellparametern $a = 978.4(11)$ pm, $b = 1590.6(20)$ pm, $c = 1111.4(13)$ pm, $\beta = 110.37(20)^\circ$, $V = 1.621 \times 10^9$ pm³, $Z = 2$. Die Struktur wurde mit 2163 symmetrieeinabhängigen Intensitätsdaten ($I > 3\sigma(I)$), die in der üblichen Weise korrigiert waren (auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet), mittels direkter Methoden (MULTAN) gelöst. Die Lagen der H-Atome konnten Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden. LSQ-Verfeinerungsrechnungen⁹ ergaben bei Verwendung eines mittleren, isotropen Temperaturfaktors für alle H-Atome und individueller, anisotroper Temperaturfaktoren für alle anderen Atome einen R-Wert von 0.062. Die Atomparameter sowie die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die Struktur des komplexen Kations 2.

Der Bau des Kations **2** entspricht der Struktur des entsprechenden Ammin-Komplexes: *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)]⁷⁾. Zwei oktaedrisch koordinierte Co^{III}-Zentren sind durch zwei Hydroxobrücken miteinander verbunden (Kantenverknüpfung). Jedes Cobaltatom ist facial an einen 1,4,7-Triazacyclonanon-Liganden koordiniert, die sechste Koordinationsstelle wird durch je einen Aqua-Liganden besetzt, die relativ zueinander in *trans*-Stellung stehen. Der Co – O-Abstand der Hydroxobrücken ist nahezu gleich lang wie in vielen

Abb. 1. Struktur von **2** (ohne H-Atome)

Tab. 1. Kristall- und Strukturdaten von **2**. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert: $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23})]$; für alle H-Atome wurde ein gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor $U = 0.052$ genommen. (Alle Werte sind mit 10^4 multipliziert)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co	8734(1)	291(1)	3915(1)	275(10)	243(10)	208(10)	6(5)	5(5)	6(5)
C11	6950(2)	3907(1)	3078(1)	475(15)	347(13)	413(14)	-36(10)	164(10)	-41(9)
C12	2497(2)	234(1)	1008(2)	598(17)	586(14)	549(16)	-12(10)	225(10)	-19(10)
O1	552(6)	4303(3)	104(5)	384(27)	246(27)	308(28)	24(23)	203(24)	57(22)
O2	7773(6)	533(3)	5168(5)	399(17)	378(17)	317(18)	76(23)	118(25)	51(23)
O3	362(9)	837(5)	4049(5)	902(59)	589(50)	658(47)	-18(43)	389(44)	19(40)
O4	6215(4)	1996(4)	4762(7)	1007(62)	499(47)	704(49)	189(41)	410(46)	132(37)
O5	621(6)	3816(5)	3976(6)	691(49)	356(51)	413(37)	30(40)	258(34)	23(36)
O6	2787(9)	4612(5)	3419(8)	855(56)	533(46)	820(51)	-235(42)	195(44)	-66(40)
O7	5879(8)	4054(6)	1827(6)	693(50)	1207(72)	347(36)	-70(49)	108(34)	-10(42)
O8	7746(11)	3184(5)	3050(10)	1183(78)	505(49)	1408(86)	334(52)	541(67)	72(52)
O9	2772(8)	1492(4)	1332(8)	781(55)	160(42)	924(58)	142(39)	271(46)	166(41)
O10	2806(15)	2494(6)	896(10)	2483(143)	218(62)	1264(85)	239(79)	1322(98)	179(61)
O11	1009(10)	2533(6)	822(11)	723(63)	205(58)	1858(109)	187(49)	453(67)	400(66)
O12	3342(13)	2880(7)	1946(11)	1506(93)	971(76)	1539(101)	-335(69)	302(79)	-65(74)
C1	9555(9)	815(5)	1827(7)	396(47)	376(44)	335(42)	-13(36)	140(37)	60(34)
C2	9238(9)	1586(5)	2467(8)	396(38)	373(44)	362(44)	-5(38)	85(37)	32(37)
C3	1134(9)	4304(5)	3104(7)	381(45)	370(43)	339(40)	-29(36)	77(35)	76(35)
C4	5863(9)	517(5)	2324(7)	324(41)	403(43)	356(41)	12(34)	33(34)	0(34)
C5	2760(9)	4446(5)	3458(7)	468(48)	398(43)	257(36)	23(38)	44(34)	57(32)
C6	6600(9)	3711(5)	7059(7)	339(43)	380(43)	353(41)	-79(35)	39(35)	-60(35)
N1	3034(7)	4811(4)	2304(6)	377(37)	289(35)	323(33)	14(30)	90(28)	-5(30)
N2	8127(7)	1355(4)	3049(6)	316(36)	279(32)	347(28)	12(28)	61(29)	-24(28)
N3	378(8)	5056(4)	2343(6)	503(47)	311(35)	335(37)	43(31)	121(34)	-8(28)

Atom	$x/a \cdot 10^3$	$y/b \cdot 10^3$	$z/c \cdot 10^3$	Atom	Abstand (pm)	Atom	Winkel (°)
H1	329(9)	439(5)	207(8)	Co - O1	190.2(5)	Co - O1 - Co	100.6(2)
H2	816(9)	181(5)	350(7)	Co - O2	197.0(7)	O1 - Co - O1'	79.4(2)
H3	37(9)	73(5)	733(8)	Co - N1	194.4(6)	O1 - Co - O2	90.3(2)
H4	66(8)	113(5)	531(8)	Co - N2	193.5(6)	O1 - Co - N3	90.3(3)
H5	70(9)	143(5)	531(8)	Co - N3	192.3(6)	O2 - Co - O3	179.5(3)
H6	743(9)	482(6)	35(8)	N1 - Co	151.1(10)	O1 - Co - N1	176.0(2)
H11	53(9)	89(5)	163(8)	N1 - C1	151.5(12)	O1 - Co - N2	55.6(2)
H12	879(9)	70(5)	107(8)	N2 - C2	149.1(13)	N1 - Co - N2	87.2(3)
H21	884(9)	207(5)	184(8)	N2 - C6	152.0(9)	O2 - Co - N2	92.3(4)
H22	5(9)	175(5)	306(8)	N3 - C1	150.8(11)		
H31	84(9)	427(5)	388(9)	X3 - C3	150.2(10)		
H32	76(9)	380(5)	261(8)	C1 - C2	150.3(12)		
H41	543(9)	53(5)	315(8)	C3 - C5	151.7(12)		
H42	517(9)	37(5)	148(8)	C4 - C6	150.3(12)		
H51	312(9)	487(5)	410(8)				
H52	339(9)	382(5)	374(8)				
H61	609(9)	180(5)	205(8)				
H62	665(9)	125(5)	111(8)				

anderen Di- μ -hydroxo-dicobalt(III)-Komplexen^{7,10}. Er ist offensichtlich keine einfache Funktion der Natur der nicht-verbrückenden Amin-Liganden. Der Co-O-Abstand des koordinierten Aqua-Liganden in **2** ist um 3 pm länger als im *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-

bis[triammincobalt(III)]-Kation. Der dreizähnige cyclische Amin-Ligand ist zu einer unverzerrten, oktaedrischen Koordination – ohne Spannungen – am Co^{III}-Zentrum hervorragend befähigt. Dies erklärt sicherlich zu einem großen Teil die ungewöhnlich großen Stabilitätskonstanten dieses Liganden mit Übergangsmetallen¹¹⁾. Die stärksten Abweichungen von idealen Oktaederwinkeln am Co^{III} werden durch die beiden μ -Hydroxo-Brücken hervorgerufen, O1 – Co – O1' 79.4°, wie dies auch für analoge Amminkomplexe gefunden wurde^{7, 10)}.

Kinetik der Gleichgewichtseinstellung

Wäßrige Lösungen von **1** reagieren mit Protonen unter Spaltung einer Hydroxobrücke und Bildung von **2** (Gl. (5)). Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung wurde unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung gemessen: spektralphotometrisch konnte nur ein Reaktionsschritt beobachtet werden ($[H^+] = 0.05 - 1.0 \text{ M}$, $[1] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M} (\text{LiClO}_4)$). Die Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung, k_{obs} , von $[H^+]$ lässt sich durch Gleichung (7) beschreiben (Abb. 2)

$$k_{\text{obs}} = a[H^+] + b \quad (7)$$

wobei angenommen wird, daß a der Hinreaktion und b der Rückreaktion bei der Gleichgewichtseinstellung (5) entsprechen. Die gute Übereinstimmung der spektralphotometrisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten der Gl. (5) ($K = 11 \pm 2 \text{ mol}^{-1}$, 20 °C, $\mu = 1.0 \text{ M}$

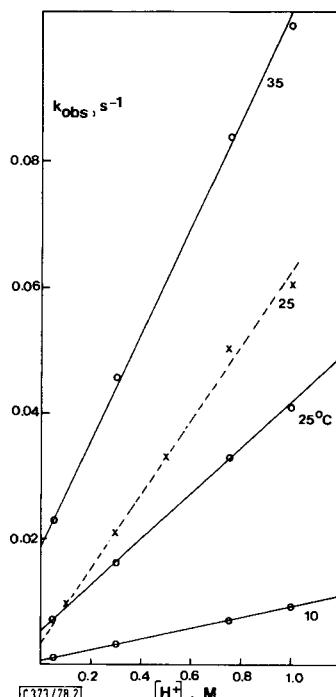


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtseinstellung, k_{obs} , von $[H^+]$ für die Reaktion (5) (—) und von $[D^+]$ in D_2O (---)

(LiClO_4) mit der kinetisch bestimmten Größe ($K = a/b = 9.4 \text{ mol}^{-1}$, 20°C , $\mu = 1.0 \text{ M}$ (LiClO_4)), schließt einen signifikanten Beitrag einer säureunabhängigen Umwandlung **1** → **2** zur Größe von b aus; k_{obs} entspricht also einer Äquilibrierungsgeschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **1** in D_2O mit $[\text{D}^+] = 0.1 - 1.0 \text{ M}$ wurden bei 25°C ($\mu = 1.0 \text{ M}$ (LiClO_4))) bestimmt.

Tab. 2. Zusammenstellung der kinetischen Daten für die Gleichgewichtseinstellung $\text{Trihydroxo} \rightleftharpoons \text{Diaquadihydroxo-Komplexe}$ [Gl. (8) und (9)] bei 20°C ($\mu = 1.0 \text{ M}$, LiClO_4)

Konstante		ΔH^\ddagger kcal mol $^{-1}$	ΔS^\ddagger cal K $^{-1}$ mol $^{-1}$	Komplex	Lit.
k_a , mol $^{-1}$ s $^{-1}$	2.65	11.2	-18	$\text{NH}_3\text{-Trihydroxo}^{\text{a)}$	⁴⁾
k_{-a} , s $^{-1}$	0.94	17.4	+ 0.8		
k_b , s $^{-1}$	0.09	23.4	+ 16.6		
k_{-b} , s $^{-1}$	0.0027	22.8	+ 7.6		
K_a , mol $^{-1}$	2.8	-6 ^{b)}	-19.1 ^{b)}		
k_a , mol $^{-1}$ s $^{-1}$	11.4			Diethylentriamin-trihydroxo	³⁾
k_{-a} , s $^{-1}$	10.7				
k_b , s $^{-1}$	0.12				
K_a , mol $^{-1}$	1.06				
k_a , mol $^{-1}$ s $^{-1}$	260			(tach)-Trihydroxo	³⁾
k_{-a} , s $^{-1}$	12.5				
k_b , s $^{-1}$	0.14				
K_a , mol $^{-1}$	20.8				
$k_b K_a$, mol $^{-1}$ s $^{-1}$	0.0225 ± 0.0007	15 ± 0.4	-15 ± 1.2	([9]anN ₃)-Trihydroxo ^{a)}	diese Arbeit
k_{-b} , s $^{-1}$	0.0024 ± 0.0002	24 ± 2	$+12 \pm 6$		

^{a)} Die Geschwindigkeitskonstanten sind aus den entsprechenden Aktivierungsparametern für 20°C berechnet.

^{b)} Thermodynamische Parameter: ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger .

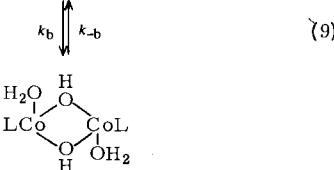
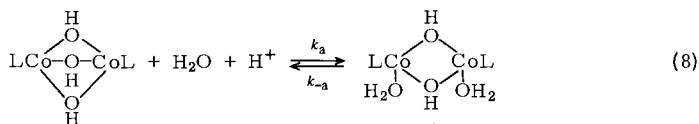
Bei 25°C betragen die Werte: $a^\text{H} = 0.037 \pm 0.001 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $a^\text{D} = 0.064 \pm 0.002 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $b^\text{H} = 0.0052 \pm 0.0005 \text{ s}^{-1}$, $b^\text{D} = 0.0035 \pm 0.0003 \text{ s}^{-1}$ und $a^\text{H}/a^\text{D} = 0.58$ bzw. $b^\text{H}/b^\text{D} = 1.49$. Die zugehörigen Aktivierungsparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Stabilität des Komplexes **2** in saurer Lösung ist so groß, daß dessen Spaltung zum monomeren Triaqua(1,4,7-triazacloronan)cobalt(III)-Kation selbst in 1 M HClO_4 bei 25°C innerhalb von 24 Stunden nicht beobachtet wurde (keine Änderung des UV-Spektrums in dieser Zeit; aus derartigen Lösungen gelingt die vollständige Rückgewinnung von **2** durch Zugabe von festem Natriumperchlorat).

Diskussion

Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten, säurekatalysierten Umwandlungen Tri- μ -hydroxo-dicobalt(III) \rightleftharpoons Di- μ -hydroxo-diaquadicobalt(III), die zweistufig ablaufen und wo als Liganden NH_3 ^{1, 2, 4)}, Diethylentriamin³⁾ oder *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan³⁾ fungieren, wird in dem hier beschriebenen Fall nur ein Reaktionsschritt bei der Einstellung des Gleichgewichtes (5) beobachtet. Für die Reaktion des Tri- μ -hydroxo-bis[triaminocobalts(III)] mit H^+ ist das Reaktionsschema Gl. (8), (9) als plausibler Mechanismus vorgeschlagen worden⁴⁾: der erste, schnellere Schritt wird der OH-Brückenspaltung zum *cis*-

Diaqua-di- μ -hydroxo-Komplex zugeordnet (Gl. (8)), während der zweite Schritt eine *cis-trans*-Isomerisierung der Aqua-Liganden darstellt (Gl. (9)). Die Abhängigkeiten der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung der Gleichgewichtseinstellung, Gl. (8) oder (9), von $[H^+]$ haben dann die Form (10) und (11), wie sie auch für die früheren Beispiele gefunden wurden^{2, 3, 4)}.



$$k_{eq} \text{ (1. Schritt)} = k_a [H^+] + k_{-a} \quad (10)$$

$$k_{eq} \text{ (2. Schritt)} = \frac{k_b K_a [H^+]}{1 + K_a [H^+]} + k_{-b} \quad K_a = k_a / k_{-a} \quad (11)$$

Protonierung einer OH-Brücke der Trihydroxo-Komplexe als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wie es von Schwarzenbach et al.³⁾ für die Amin-trihydroxo-Verbindungen vorgeschlagen wurde, kann aufgrund der gefundenen Deuterium-Isotopieeffekte für die Größen a und b der Gl. (7) in diesem Fall ausgeschlossen werden; wie dies bereits früher an anderer Stelle auch für die Reaktion des Tri- μ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)]-Kations ausführlich diskutiert wurde⁴⁾.

Zwei alternative Möglichkeiten müssen in Betracht gezogen werden für den Mechanismus der Gleichgewichtseinstellung von **1** und **2**, die mit dem gefundenen Zeitgesetz, Gl. (7), konsistent sind.

Mechanismus I: Die Spaltung (Hinreaktion) bzw. die Bildung (Rückreaktion) einer OH-Brücke, Gl. (8)), sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, während die *cis-trans*-Isomerisierung schnell abläuft. Die experimentellen Konstanten a und b der Gl. (7) entsprechen dann k_a bzw. k_{-a} der Gl. (8) und (9).

Mechanismus II: Ist dagegen die *cis-trans*-Umlagerung geschwindigkeitsbestimmend, Gl. (9), während die Spaltung bzw. Bildung der OH-Brücke relativ hierzu schnell ablaufen, so beschreibt Gl. (11) formal das kinetische Geschehen. Ist nun $K_a [H^+] \ll 1$, so vereinfacht sich die Gl. (11) zu Gl. (12), und die experimentellen Konstanten entsprechen dann $a = k_b K_a$ und $b = k_{-b}$.

$$k_{eq} = k_b K_a [H^+] + k_{-b} \quad (12)$$

Ein oberer Wert von ca. 0.02 mol⁻¹ für K_a lässt sich abschätzen, damit unter unseren experimentellen Bedingungen $K_a [H^+] \ll 1$.

Wenn man die kinetischen Daten der Tab. 2 miteinander vergleicht, so fällt auf, daß trotz großer Unterschiede der individuellen k_a -bzw. k_{-a} -Werte für die verschiedenen Komplexe die Gleichgewichtskonstanten, $K_a = k_a/k_{-a}$, alle größer als 1 sind. K_a für die Reaktion (5) – unter der Annahme, daß $a = k_a$ und $b = k_{-a}$ – mit einem Wert von 9.4 mol^{-1} würde sich hier zwangsläufig einfügen (a/b , bei 20°C) und so den Mechanismus I favorisieren (neben der Tatsache, daß das gefundene Zeitgesetz Gl. (7) der Gl. (10) genau entspricht).

Andererseits beobachtet man eine starke Zunahme der OH-Spaltungsgeschwindigkeiten (und ebenso eine der OH-Brückebildung), wenn man die einzähnigen NH_3 -Liganden durch das dreizähnige, nicht cyclische Amin Diethylentriamin und dann durch das cyclische Amin *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan substituiert. Komplex **1** mit einem ebenfalls cyclischen Amin würde plötzlich um $3-4$ Zehnerpotenzen *langsamer* reagieren. Dafür läßt sich aber keine plausible Erklärung geben. Ein weiterer Anstieg der OH-Spaltungsgeschwindigkeit Gl. (8) würde dazu führen, daß dieser Reaktionsschritt – auch unter Verwendung der Stopped-Flow-Strömungsapparatur – nicht mehr beobachtet werden könnte. Mechanismus II wäre also recht plausibel, wenn sich zeigen ließe, daß K_a in diesem Fall kleiner als 0.02 mol^{-1} ist, denn nur dann gilt die Gl. (12).

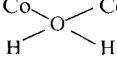
Durch einen Vergleich der Aktivierungsparameter (Tab. 2) kann man nun zeigen, daß Mechanismus II für die Reaktion (5) der wahrscheinlichere ist. Es ist anzunehmen, daß die *cis-trans*-Isomerisierung, Gl. (9), jeweils durch die dissoziative Abspaltung eines koordinierten H_2O im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt initiiert wird. (Gegenwärtig wird jedenfalls für nahezu alle untersuchten H_2O -Substitutionsreaktionen an Cobalt(III)-Amin-Komplexen ein dissoziativer „Interchange“-Mechanismus, I_d, angenommen¹²⁾.) Daraus folgt, daß k_b und k_{-b} (Gl. (9)) sehr ähnliche Aktivierungsparameter haben sollten – mit einer großen Aktivierungsenthalpie und einer positiven Aktivierungsentropie. Dies konnte im Fall des Tri- μ -hydroxo-bis[triamminkobalt(III)]-Kations auch experimentell gezeigt werden⁴⁾. Sehr ähnliche Aktivierungsparameter werden auch für *cis-trans*-Umlagerungen von monomeren Diaquaauminacobalt(III)-Komplexen gefunden¹³⁾. Aus Gl. (12) folgt nun, daß im Fall von Mechanismus II $b = k_{-b}$. Die zugehörigen Werte für ΔH_{-b}^+ und ΔS_{-b}^+ , stimmen tatsächlich fast überein mit den entsprechenden Werten, die für das Tri- μ -hydroxo-bis[triamminkobalt(III)] gemessen wurden (Tab. 2). a in Gl. (7) entspricht dann einer zusammengesetzten Größe [$= k_b K_a$; Gl. (12)], und die gemessenen Aktivierungsparameter, $\Delta H_{\text{gem.}}^+$, $\Delta S_{\text{gem.}}^+$, stellen Summen aus echten Aktivierungsgrößen (ΔH_b^+ , ΔS_b^+) und den thermodynamischen Parametern (ΔH_a° , ΔS_a°) für das Gleichgewicht (8) dar:

$$\Delta H_{\text{gem.}}^+ = \Delta H_b^+ + \Delta H_a^\circ \quad (13)$$

$$\Delta S_{\text{gem.}}^+ = \Delta S_b^+ + \Delta S_a^\circ \quad (14)$$

Nimmt man nun an, daß die Aktivierungsparameter für k_b für die Reaktion von **1** ($cis \rightarrow trans$ -Umlagerung) auch den für das Tri- μ -hydroxo-bis[triamminkobalt(III)]-Kation gemessenen Werten gleichen ($\Delta H_b^+ \approx 22 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S_b^+ \approx +15 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), so können mittels Gl. (13) und (14) die thermodynamischen Parameter ΔH_a° und ΔS_a° für das Gleichgewicht (8) abgeschätzt werden ($\Delta H_a^\circ = -7 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S_a^\circ = -30 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Daraus errechnet sich ein K_a -Wert bei 20°C von 0.01 mol^{-1} , womit sich die Gl. (11) tatsächlich zu Gl. (12) vereinfachen würde. Interessanterweise zeigt diese Abschätzung weiterhin, daß die Verschiebung des Gleichgewichtes (8) im Falle der Reaktion von **1** im wesentlichen ein Entropieeffekt ist (die ΔH° -Werte bleiben etwa gleich groß).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Reaktionsschema, Gl. (8) und (9), für die erste OH-Brückenspaltung (und Bildung) aller bisher untersuchten Tri- μ -hydroxo-dicobalt(III)-Komplexe die kinetischen Details der Reaktionen und strukturellen Eigenschaften der Edukte und Produkte befriedigend zu erklären vermag — vorausgesetzt, daß auch das Di- μ -hydroxo-bis[aqua(1,3,5-triaminocyclohexan)-cobalt(III)]- und das Di- μ -hydroxo-bis[aqua(diethylentriamin)-cobalt(III)]-Kation^{3, 5)} in der *trans*-Konfiguration vorliegen können. Die Ausbildung einer am Co^{III}-Zentrum nur fünffach koordinierten Spezies durch Spaltung einer Co—O—Co-Brücke oder durch Abspaltung eines einzähnig koordinierten



H₂O-Moleküls bei der *cis-trans*-Isomerisierung stellt offensichtlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Selbst die sterisch anspruchsvollen cyclischen – nur facial koordinierenden – Amine sind dann in der Lage, schnell durch kleine N—Co—N-Winkelveränderungen fluktuierend in die *trans*- bzw. *cis*-Stellung relativ zueinander „umzuklappen“. Am Modell läßt sich zeigen, daß dies besonders einfach geht, wenn die Struktur der fünffach koordinierten Spezies trigonal bipyramidal ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,4,7-Triazacyclonanon: Synthesen des Trihydrochlorids bzw. Trihydrobromids dieser Verbindung wurden, allerdings mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten, beschrieben^{11, 14, 15)}. Die Darstellung des freien Amins in präparativ sehr guten Ausbeuten und zur weiteren Synthese geeigneten Mengen schließt sich dem Verfahren von Richman und Atkins¹⁵⁾ an, das auf die Anwendung des Verdünnungsprinzips¹⁴⁾ bei der Cyclisierung verzichtet.

530 g Dinatrium-diethylentriamin-*N,N',N''-tri-p-tosylat* (dargestellt nach Richman¹⁵⁾; das erforderliche Diethylentriamin-*N,N',N''-tri-p-tosylat* wurde nach Koyama und Yoshino¹⁴⁾ erhalten) wurden in 3.5 Liter trockenem Dimethylformamid (DMF) gelöst (110 °C). Zu dieser Lösung wurde innerhalb von 2 h unter Rühren bei 110 °C eine Lösung von 324 g Ethylenglycol-ditosylat in 1.75 Liter DMF getropft. Anschließend wurde weitere 3 h auf 110 °C gehalten. (Es ist für eine gute Ausbeute an cyclischem Tritosylat von entscheidender Bedeutung, daß Ethylenglycol-ditosylat zum Cyclisieren verwendet wird; Dibromethan führt zu wesentlich geringeren Ausbeuten¹¹⁾.) Nach Abkühlen der Lösung wurde sie unter Rühren mit 20 Liter Wasser vermischt; hierbei fiel 1,4,7-Triazacyclonanon-*N,N',N''-tri-p-tosylat* aus. Dies wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und einmal aus 4 Liter siedendem Ethanol umkristallisiert. Ausb. 496 g (96%).

500 g 1,4,7-Triazacyclonanon-*N,N',N''-tri-p-tosylat* wurden in 1.6 Liter 47proz. Bromwasserstoff und 0.9 Liter Eisessig suspendiert. Unter starkem Rühren wurde vorsichtig auf 100 °C erhitzt (diese Temp. sollte anfangs nicht überschritten werden, da sonst eine starke Volumenzunahme der Suspension stattfindet). Nach ca. 20 h Rühren war alles gelöst; es wurde weitere 30 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde aus der abgekühlten Lösung das 1,4,7-Triazacyclonanon-trihydrobromid mit Ethanol und Ether gefällt, abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und bei 120 °C getrocknet. Ausb. 264 g (84%).

Die Suspension von 265 g des so gewonnenen Trihydrobromids in 400 ml Wasser wurde unter starkem Rühren und Kühlung anteilweise mit 84 g NaOH in möglichst wenig Wasser versetzt. Die Lösung wurde filtriert und mit 700 ml Benzol versetzt. Das gesamte Wasser wurde jetzt an einem Wasserabscheider entfernt, anschließend wurde das Benzol im Rotationsverdampfer abgezogen und das freie Amin bei 7 Torr destilliert. Es wurde die Fraktion bei 110–130 °C gesammelt. Bei Raumtemp. erstarrte das Amin zu einer farblosen

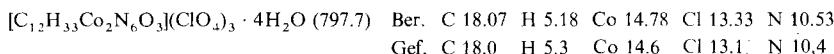
Kristallmasse. Es ist äußerst hygroskopisch und etwas empfindlich gegen Sauerstoff. Ausb. 75 g (70%), Schmp. 62 °C. – $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 : $\delta(\text{CH}_2)$ 2.8 s [12], $\delta(\text{NH})$ 1.83 s [3].

Zur Synthese der Komplexe wurde eine methanolische Lösung (1 M) des freien Amins hergestellt, die unter N_2 aufbewahrt wurde.

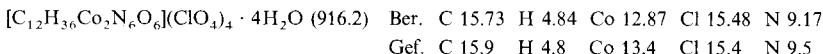
Tri- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanon)cobalt(III)]-triperchlorat (1 · 3 ClO_4): 50 g $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ wurden in 80 ml Wasser gelöst (40 °C). Unter starkem Rühren wurden tropfenweise 50 ml einer 1 M methanolischen Lösung des cyclischen Amins zugegeben. Die Lösung wurde 60 min auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen (2 °C) wurde der gelbe Neutralkomplex $[(9\text{anN}_3)\text{Co}(\text{NO}_2)_3]$ abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 14.7 g (90%).

16 g des Komplexes wurden in 150 ml konz. Salzsäure unter Röhren vorsichtig auf 60 °C erhitzt. Es entstand ein grüner feinkristalliner Niederschlag von $[(9\text{anN}_3)\text{CoCl}_3]$, der abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Ausb. 12 g (83%).

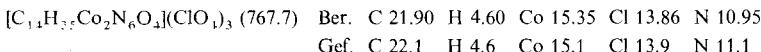
12 g des Trichlorokomplexes wurden in 50 ml Wasser suspendiert, bei 40 °C wurde unter Röhren der pH-Wert durch tropfenweise Zugabe von 1 M NaOH bei etwa 6 gehalten. Gegen Ende der Reaktion (als sich fast alles gelöst hatte) wurde der pH-Wert auf 7 eingestellt. Die nun klare rote Lösung wurde filtriert, mit festem NaClO_4 annähernd gesättigt und gekühlt (5 °C). Rote Kristalle des gewünschten Produktes fielen aus, wurden mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 13 g (80%). UV (Wasser): $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3200$), 362 (308), 513 (219).



trans-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanon)cobalt(III)]-tetrapercchlorat (2 · 4 ClO_4): 1.0 g 1 · 3 ClO_4 wurde in 20 ml 1 M HClO_4 bei 30 °C gelöst und 24 h bei 0 °C stehengelassen. Violettrote Kristalle wurden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0.80 g (70%). – UV (2 M HClO_4): $\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4450$), 367 (330), 531 (250).



μ -Acetato-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclonanon)cobalt(III)]-triperchlorat (3 · 3 ClO_4): 1.0 g 1 · 3 ClO_4 in 25 ml 0.5 M HClO_4 und 5 ml Eisessig wurden 15 min auf 60 °C erhitzt. Beim Abkühlen auf 5 °C fielen rote Kristalle aus, die abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 0.90 g (93.5%). Das IR-Spektrum zeigt die für eine symmetrische Carboxylato(O,O')-Brücke charakteristischen $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen bei 1555 und 1430 cm^{-1} .



Warnung: Alle Perchlorate, die das cyclische Amin als Liganden enthalten, explodieren beim trockenen Erhitzen und sind schlagempfindlich!

Kinetische Messungen: Die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung, Gl. (5), wurde mittels konventioneller, spektralphotometrischer Methoden bei 540 nm gemessen. Die Ionenstärke war in allen Experimenten mit LiClO_4 auf $\mu = 1.0 \text{ M}$ eingestellt. Wäßrige Lösungen des Komplexes **1** wurden mit der gewünschten Menge HClO_4 in einer 4-cm-Küvette gemischt. Geschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung, $k_{\text{obs}} \text{ s}^{-1}$, wurden graphisch ermittelt durch Auftragungen von $\lg(A_t - A_\infty)$ gegen die Zeit t , wobei A_t die Absorption der Lösung zur Zeit t und A_∞ diejenige nach vollendeter Gleichgewichtseinstellung war. Derartige Auftragungen waren linear bis zu mehr als 5 Halbwertszeiten. Bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung, Gl. (5), wurden zwei isosbestische Punkte bei 416 und 506 nm beobachtet. Einige Versuche ($[\text{H}^+] = 0.01$ und 0.5 M) wurden mittels einer Stopped-Flow-Strömungsapparatur durchgeführt um sicherzustellen, daß kein schnellerer Reaktionsschritt dem hier vermessenen vorgelagert ist. $^1\text{H-NMR}$

Spektren von Lösungen von **1** in D₂O zeigten, daß der Wasserstoffaustausch der OH-Brücken bei pH = 7 sehr langsam ist.

Die Aktivierungsparameter sowie deren Standardabweichungen wurden mit einem LSQ-Verfeinerungsprogramm ermittelt¹⁶⁾, wobei alle Meßpunkte gleiches Gewicht erhielten.

Spektralphotometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, Gl (5): Die Perchlorate von **1** oder **2** (1×10^{-3} M) wurden in Perchlorsäure, $[H^+] = 0.05 - 1.0$ M, 20 °C, $\mu = 1.0$ M (LiClO₄), gelöst und die Absorption bei 20 °C und 540 nm nach vollendetem Einstellung des Gleichgewichtes gemessen, woraus sich ϵ_{obs} -Werte ergaben. ϵ_1 ist der molare Extinktionskoeffizient von **1** bei 540 nm; ϵ_2 der von **2** (gemessen in 5 M HClO₄). Für das Gleichgewicht (5) läßt sich folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_{\text{obs}})^{-1}}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1}} = 1 + (K[H^+])^{-1} \quad (15)$$

Die graphische Auftragung von $(\epsilon_1 - \epsilon_{\text{obs}})^{-1}/(\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1}$ gegen $[H^+]^{-1}$ war linear. K wurde aus der Steigung dieser Geraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt: $K = 11 \pm 2 \text{ mol}^{-1}$.

Literatur

- ¹⁾ M. Linhard und H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. **364**, 24 (1969).
- ²⁾ J. D. Edwards, K. Wieghardt und A. G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2198.
- ³⁾ H. C. Kähler, G. Geier und G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta **57**, 802 (1974).
- ⁴⁾ W. Jentsch, W. Schmidt, A. G. Sykes und K. Wieghardt, Inorg. Chem. **16**, 1935 (1977).
- ⁵⁾ G. Schwarzenbach, J. Boesch und H. Egli, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 2141 (1971).
- ⁶⁾ U. Thewalt, Z. Anorg. Allg. Chem. **412**, 29 (1975).
- ⁷⁾ W. H. Baur und K. Wieghardt, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2669.
- ⁸⁾ G. Maas, Z. Anorg. Allg. Chem. **432**, 203 (1977).
- ⁹⁾ J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, The X-Ray 70 System, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1970.
- ¹⁰⁾ U. Thewalt, Chem. Ber. **104**, 2657 (1971), und darin zitierte Literatur.
- ¹¹⁾ R. Yang und L. J. Zompa, Inorg. Chem. **15**, 1499 (1976).
- ¹²⁾ M. L. Tobe, Inorganic Reaction Mechanisms, S. 90–91, Nelson, London 1972.
- ¹³⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanism of Inorganic Reactions, S. 279, Wiley, New York 1967.
- ¹⁴⁾ H. Koyama und T. Yoshino, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 481 (1972).
- ¹⁵⁾ J. E. Richman und T. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2268 (1974).
- ¹⁶⁾ Los Alamos Report LA 2367 (1959) und Zusätze von R. H. Moore und R. K. Zeigler.