

Neue  $\mu$ -Hydroxo-Übergangsmetallkomplexe, I

## Darstellung und Struktur des *trans*-Diaqua-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-Kations; Kinetik und Mechanismus seiner Bildung

Karl Wiegardt<sup>\*,\*</sup>, Wilfried Schmidt<sup>\*</sup>, Bernhard Nuber<sup>\*\*</sup> und Johannes Weiss<sup>\*\*</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover\*,  
Callinstr. 9, D-3000 Hannover 1, und  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>\*\*</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 6. Oktober 1978

Das zweikernige Tri- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-Kation (**1**) wird dargestellt. In saurer Lösung entsteht daraus das *trans*-Diaqua-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)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- $\mu$ -hydroxo-bis[aminocobalt(III)]-Komplexen widerspruchsfrei deutet.

### Novel $\mu$ -Hydroxo-Transition Metal Complexes, I

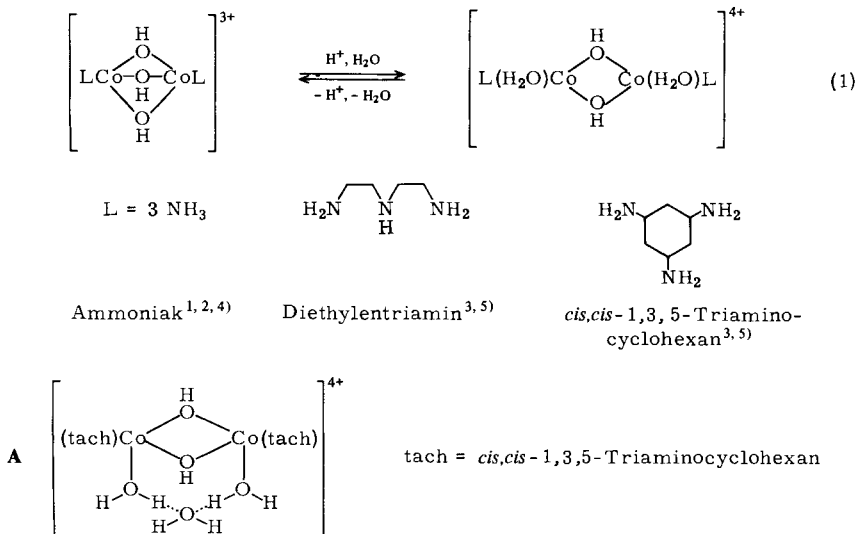
#### Preparation and Crystal Structure of the *trans*-Diaqua-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)] Cation; Kinetics and Mechanism of its Formation

The binuclear tri- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)] cation (**1**) is prepared. In acidic solutions **1** forms the *trans*-diaqua-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)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- $\mu$ -hydroxo-bis[aminocobalt(III)] complexes.

Durch eine Reihe kinetischer<sup>1-4)</sup> und strukturchemischer Arbeiten<sup>5-7)</sup> 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- $\mu$ -hydroxo-bis[aminocobalt(III)]-Komplex, zu isolieren. Die Beispiele in (1) wurden bisher genauer untersucht.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Nitrats des Di- $\mu$ -hydroxo-bis[aquatriammincobalts(III)] zeigte, daß die Aqua-Liganden in *trans*-Stellung zueinander stehen<sup>7)</sup>. Demzufolge wurde der erste Reaktionsschritt der OH-Spaltung und der zweite einer *cis-trans*-Isomerisierung zugeordnet<sup>4)</sup>. Schwarzenbach et al.<sup>3, 5)</sup> haben dagegen für die analogen Komplexe mit den sterisch anspruchsvolleren Amin-Liganden Diethylen-triamin

und vor allem dem *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan eine *cis*-Anordnung der Aqua-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 ordneten sie eine sehr langsame Protonierung (und ebensolche Deprotonierung) einer OH-Brücke (bzw. Brücken-H<sub>2</sub>O) als 1. Schritt zu und eine anschließende Co—O-Brückenspaltung der Brücke Co—O—Co als 2. Schritt<sup>3)</sup>.



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 starren cyclischen Amin 1,4,7-Triazacyclononan hergestellt, die Struktur des Diaqua-dihydroxo-Komplexes röntgenographisch bestimmt, und die Kinetik der Bildungsreaktion untersucht.

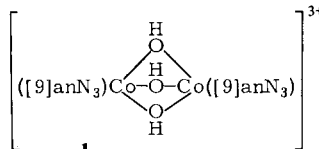
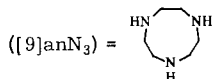
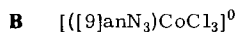
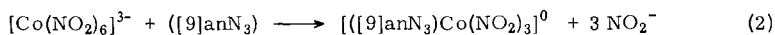
## Darstellung und Reaktivität der Komplexe 1, 2

Das Tri- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-Kation (**1**) wurde durch Behandlung von Trichloro(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III) mit wäßriger, alkalischer Lösung dargestellt („Verolung“) analog der von *Schwarzenbach*, *Boesch* und *Egli* beschriebenen Methode<sup>5)</sup> [Gl. (2)–(4)], wobei das Triperchlorat isoliert wurde.

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

Das Kation **2** wurde als Tetraerchlorat 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.

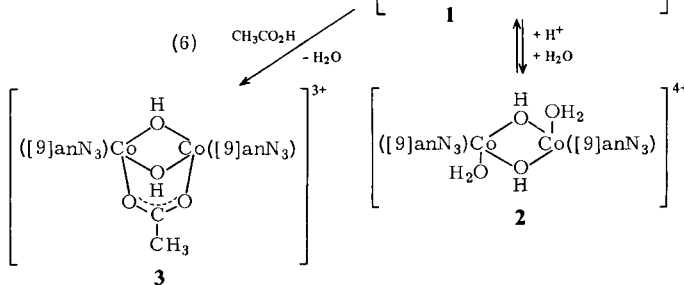
Mit Essigsäure reagiert **1** in saurer Lösung glatt unter Bildung von  $\mu$ -Acetato-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)] (**3**).



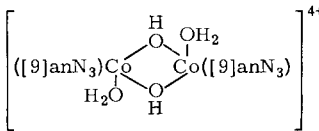
**1**



(5)



**3**



**2**

Die Carboxylato(*O,O'*)-Brücke ist symmetrisch an beide Co-Atome koordiniert<sup>8)</sup>. 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**

$[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus 1M Perchlorsäure in monoklinen Säulen. Es wurde ein Einkristall von  $0.08 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$  diffraktometrisch vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik,  $2\Theta \leq 60^\circ$ ). Die Verbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $C_{2h}^2 - P2_1/c$ ) mit den Zellparametern  $a = 978.4(11) \text{ pm}$ ,  $b = 1590.6(20) \text{ pm}$ ,  $c = 1111.4(13) \text{ pm}$ ,  $\beta = 110.37(20)^\circ$ ,  $V = 1.621 \times 10^9 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ . Die Struktur wurde mit 2163 symmetrieunabhängigen 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-Verfeinerungsrechnungen<sup>9)</sup> 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- $\mu$ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)]<sup>7)</sup>. Zwei oktaedrisch koordinierte  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentren sind durch zwei Hydroxobrücken miteinander verbunden (Kantenverknüpfung). Jedes Cobaltatom ist facial an einen 1,4,7-Triazacyclononan-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



bis[triämincobalt(III)]-Kation. Der dreizählige cyclische Amin-Ligand ist zu einer unverzerrten, oktaedrischen Koordination – ohne Spannungen – am  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zentrum hervorragend befähigt. Dies erklärt sicherlich zu einem großen Teil die ungewöhnlich großen Stabilitätskonstanten dieses Liganden mit Übergangsmetallen<sup>11)</sup>. Die stärksten Abweichungen von idealen Oktaederwinkeln am  $\text{Co}^{\text{III}}$  werden durch die beiden  $\mu$ -Hydroxo-Brücken hervorgerufen,  $\text{O1} - \text{Co} - \text{O1}'$   $79.4^\circ$ , wie dies auch für analoge Amminkomplexe gefunden wurde<sup>7, 10)</sup>.

### 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 ( $[\text{H}^+] = 0.05 - 1.0 \text{ M}$ ,  $[\textbf{1}] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M}$  ( $\text{LiClO}_4$ )). Die Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung,  $k_{\text{obs}}$ , von  $[\text{H}^+]$  läßt sich durch Gleichung (7) beschreiben (Abb. 2)

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

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) ( $K = 11 \pm 2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M}$

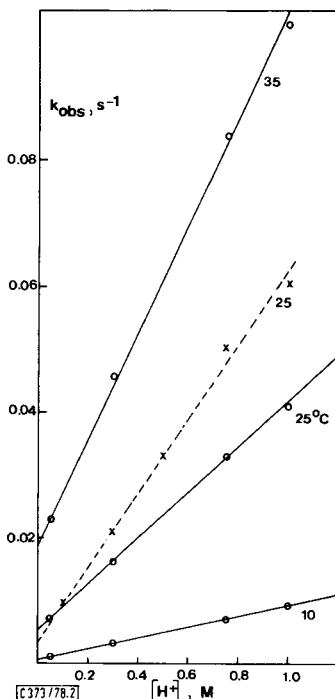


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtseinstellung,  $k_{\text{obs}}$ , von  $[\text{H}^+]$  für die Reaktion (5) (—) und von  $[\text{D}^+]$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (---)

( $\text{LiClO}_4$ ) mit der kinetisch bestimmten Größe ( $K = a/b = 9.4 \text{ mol}^{-1}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M}$  ( $\text{LiClO}_4$ )), schließt einen signifikanten Beitrag einer säureunabhängigen Umwandlung  $1 \rightarrow 2$  zur Größe von  $b$  aus;  $k_{\text{obs}}$  entspricht also einer Äquilibriumsgeschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von **1** in  $\text{D}_2\text{O}$  mit  $[\text{D}^+] = 0.1 - 1.0 \text{ M}$  wurden bei  $25^\circ\text{C}$  ( $\mu = 1.0 \text{ M}$  ( $\text{LiClO}_4$ ))) bestimmt.

Tab. 2. Zusammenstellung der kinetischen Daten für die Gleichgewichtseinstellung Trihydroxo  $\rightleftharpoons$  Diaqua-dihydroxo-Komplexe [Gl. (8) und (9)] bei  $20^\circ\text{C}$  ( $\mu = 1.0 \text{ M}$ ,  $\text{LiClO}_4$ )

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

a) Die Geschwindigkeitskonstanten sind aus den entsprechenden Aktivierungsparametern für  $20^\circ\text{C}$  berechnet.

b) Thermodynamische Parameter:  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ .

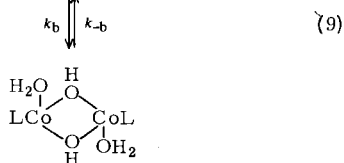
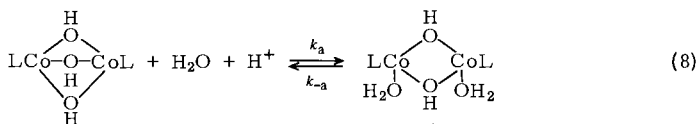
Bei  $25^\circ\text{C}$  betragen die Werte:  $a^H = 0.037 \pm 0.001 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $a^D = 0.064 \pm 0.002 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $b^H = 0.0052 \pm 0.0005 \text{ s}^{-1}$ ,  $b^D = 0.0035 \pm 0.0003 \text{ s}^{-1}$  und  $a^H/a^D = 0.58$  bzw.  $b^H/b^D = 1.49$ . Die zugehörigen 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-triazacyclononan)cobalt(III)-Kation selbst in  $1 \text{ M HClO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  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- $\mu$ -hydroxo-dicobalt(III)  $\rightleftharpoons$  Di- $\mu$ -hydroxo-diaquadicobalt(III), die zweistufig ablaufen und wo als Liganden  $\text{NH}_3$ <sup>1, 2, 4)</sup>, Diethylentriamin<sup>3)</sup> oder *cis,cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan<sup>3)</sup> fungieren, wird in dem hier beschriebenen Fall nur *ein* Reaktionsschritt bei der Einstellung des Gleichgewichtes (5) beobachtet. Für die Reaktion des Tri- $\mu$ -hydroxo-bis[tri-aminocobalts(III)] mit  $\text{H}^+$  ist das Reaktionsschema Gl. (8), (9) als plausibler Mechanismus vorgeschlagen worden<sup>4)</sup>; der erste, schnellere Schritt wird der OH-Brückenspaltung zum *cis*-

Diaqua-di- $\mu$ -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<sup>2, 3, 4)</sup>.



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

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

Protonierung einer OH-Brücke der Trihydroxo-Komplexe als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wie es von *Schwarzenbach* et al.<sup>3)</sup> 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- $\mu$ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)]-Kations ausführlich diskutiert wurde<sup>4)</sup>.

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  $b = k_{-b}$ .

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

Ein oberer Wert von ca.  $0.02 \text{ mol}^{-1}$  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  $9.4 \text{ mol}^{-1}$  würde sich hier zwanglos einfügen ( $a/b$ , bei  $20^\circ\text{C}$ ) 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-Brückenbildung), wenn man die einzähnigen  $\text{NH}_3$ -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  $0.02 \text{ mol}^{-1}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt initiiert wird. (Gegenwärtig wird jedenfalls für nahezu alle untersuchten  $\text{H}_2\text{O}$ -Substitutionsreaktionen an Cobalt(III)-Amin-Komplexen ein dissoziativer „Interchange“-Mechanismus,  $I_d$ , angenommen <sup>12)</sup>.) 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- $\mu$ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)]-Kations auch experimentell gezeigt werden <sup>4)</sup>. Sehr ähnliche Aktivierungsparameter werden auch für *cis-trans*-Umlagerungen von monomeren Diaquaaminocobalt(III)-Komplexen gefunden <sup>13)</sup>. Aus Gl. (12) folgt nun, daß im Fall von Mechanismus II  $b = k_{-b}$ . Die zugehörigen Werte für  $\Delta H_b^\ddagger$  und  $\Delta S_b^\ddagger$  stimmen tatsächlich fast überein mit den entsprechenden Werten, die für das Tri- $\mu$ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)] gemessen wurden (Tab. 2).  $a$  in Gl. (7) entspricht dann einer zusammengesetzten Größe [ $=k_b K_a$ ; Gl. (12)], und die gemessenen Aktivierungsparameter,  $\Delta H_{\text{gem.}}^\ddagger$ ,  $\Delta S_{\text{gem.}}^\ddagger$ , stellen Summen aus echten Aktivierungsgrößen ( $\Delta H_b^\ddagger$ ,  $\Delta S_b^\ddagger$ ) und den thermodynamischen Parametern ( $\Delta H_a^\circ$ ,  $\Delta S_a^\circ$ ) für das Gleichgewicht (8) dar:

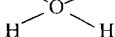
$$\Delta H_{\text{gem.}}^\ddagger = \Delta H_b^\ddagger + \Delta H_a^\circ \quad (13)$$

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

Nimmt man nun an, daß die Aktivierungsparameter für  $k_b$  für die Reaktion von 1 (*cis*  $\rightarrow$  *trans*-Umlagerung) auch den für das Tri- $\mu$ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)]-Kation gemessenen Werten gleichen ( $\Delta H_b^\ddagger \approx 22 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta S_b^\ddagger \approx +15 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), so können mittels Gl. (13) und (14) die thermodynamischen Parameter  $\Delta H_a^\circ$  und  $\Delta S_a^\circ$  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  $20^\circ\text{C}$  von  $0.01 \text{ mol}^{-1}$ , 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  $\Delta H^\circ$ -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- $\mu$ -hydroxodibis(cobalt(III))-Komplexe die kinetischen Details der Reaktionen und strukturellen Eigenschaften der Edukte und Produkte befriedigend zu erklären vermag – vorausgesetzt, daß auch das Di- $\mu$ -hydroxo-bis[aqua(1,3,5-triaminocyclohexan)-cobalt(III)]- und das Di- $\mu$ -hydroxo-bis[aqua(diethylentriamin)-cobalt(III)]-Kation<sup>3, 5)</sup> in der *trans*-Konfiguration vorliegen können. Die Ausbildung einer am Co<sup>III</sup>-Zentrum nur fünffach koordinierten Spezies durch Spaltung einer Co–O–Co-Brücke oder durch Abspaltung eines einzähnig koordinierten



H<sub>2</sub>O-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-Triazacyclononan:** Synthesen des Trihydrochlorids bzw. Trihydrobromids dieser Verbindung wurden, allerdings mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten, beschrieben<sup>11, 14, 15)</sup>. Die Darstellung des freienamins in präparativ sehr guten Ausbeuten und zur weiteren Synthese geeigneten Mengen schließt sich dem Verfahren von *Richman* und *Atkins*<sup>15)</sup> an, das auf die Anwendung des Verdünnungsprinzips<sup>14)</sup> bei der Cyclisierung verzichtet.

530 g Dinatrium-diethylentriamin-*N,N',N''*-tri-*p*-tosylat (dargestellt nach *Richman*<sup>15)</sup>; das erforderliche Diethylentriamin-*N,N',N''*-tri-*p*-tosylat wurde nach *Koyama* und *Yoshino*<sup>14)</sup> 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 Ausbeuten<sup>11)</sup>.) Nach Abkühlen der Lösung wurde sie unter Rühren mit 20 Liter Wasser vermischt; hierbei fiel 1,4,7-Triazacyclononan-*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-Triazacyclononan-*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-Triazacyclononan-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 Kühlen teilweise 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  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta(\text{CH}_2)$  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  $\text{N}_2$  aufbewahrt wurde.

*Tri- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-triperchlorat* (**1** · 3  $\text{ClO}_4$ ): 50 g  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  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  $\{[\text{9}]\text{anN}_3\}\text{Co}(\text{NO}_2)_3$  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 Rühren vorsichtig auf 60 °C erhitzt. Es entstand ein grüner feinkristalliner Niederschlag von  $\{[\text{9}]\text{anN}_3\}\text{CoCl}_3$ , 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 Rühren 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  $\text{NaClO}_4$  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):  $\lambda_{\text{max}}$  = 295 nm ( $\epsilon$  = 3200), 362 (308), 513 (219).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (797.7) Ber. C 18.07 H 5.18 Co 14.78 Cl 13.33 N 10.53  
Gef. C 18.0 H 5.3 Co 14.6 Cl 13.1 N 10.4

*trans-Diaqua-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-tetra-perchlorat* (**2** · 4  $\text{ClO}_4$ ): 1.0 g **1** · 3  $\text{ClO}_4$  wurde in 20 ml 1 M  $\text{HClO}_4$  bei 30 °C gelöst und 24 h bei 0 °C stehengelassen. Violetrote Kristalle wurden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0.80 g (70%). — UV (2 M  $\text{HClO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 295 nm ( $\epsilon$  = 4450), 367 (330), 531 (250).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (916.2) Ber. C 15.73 H 4.84 Co 12.87 Cl 15.48 N 9.17  
Gef. C 15.9 H 4.8 Co 13.4 Cl 15.4 N 9.5

*$\mu$ -Acetato-di- $\mu$ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-triperchlorat* (**3** · 3  $\text{ClO}_4$ ): 1.0 g **1** · 3  $\text{ClO}_4$  in 25 ml 0.5 M  $\text{HClO}_4$  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  $\text{cm}^{-1}$ .

$[\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_4](\text{ClO}_4)_3$  (767.7) Ber. C 21.90 H 4.60 Co 15.35 Cl 13.86 N 10.95  
Gef. C 22.1 H 4.6 Co 15.1 Cl 13.9 N 11.1

**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  $\text{LiClO}_4$  auf  $\mu$  = 1.0 M eingestellt. Wäßrige Lösungen des Komplexes **1** wurden mit der gewünschten Menge  $\text{HClO}_4$  in einer 4-cm-Küvette gemischt. Geschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung,  $k_{\text{obs}}$   $\text{s}^{-1}$ , wurden graphisch ermittelt durch Auftragen von  $\lg(A_\infty - A_t)$  gegen die Zeit  $t$ , wobei  $A_t$  die Absorption der Lösung zur Zeit  $t$  und  $A_\infty$  diejenige nach vollendeter Gleichgewichtseinstellung war. Derartige Auftragungen waren linear bis zu mehr als 5 Halbwertszeiten. Bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung, Gl. (5), wurden zwei isobestische 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 D<sub>2</sub>O zeigten, daß der Wasserstoffaustausch der OH-Brücken bei pH = 7 sehr langsam ist.

Die Aktivierungsparameter sowie deren Standardabweichungen wurden mit einem LSQ-Verfeinerungsprogramm ermittelt <sup>16)</sup>, wobei alle Meßpunkte gleiches Gewicht erhielten.

*Spektralphotometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, Gl (5):* Die Perchlorate von **1** oder **2** ( $1 \times 10^{-3}$  M) wurden in Perchlorsäure,  $[H^+] = 0.05 - 1.0$  M, 20 °C,  $\mu = 1.0$  M (LiClO<sub>4</sub>), gelöst und die Absorption bei 20 °C und 540 nm nach vollendeter Einstellung des Gleichgewichtes gemessen, woraus sich  $\epsilon_{\text{obs}}$ -Werte ergaben.  $\epsilon_1$  ist der molare Extinktionskoeffizient von **1** bei 540 nm;  $\epsilon_2$  der von **2** (gemessen in 5 M HClO<sub>4</sub>). 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

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