

289. Mehrkernige Kobaltkomplexe. V¹). Präparative Herstellung von Tetrakis(äthylendiamin)- μ -peroxo- μ -amido- und μ -peroxo- μ -thiocyanato-dikobalt (III)-Komplexen ausgehend von Tetrakis(äthylendiamin)bis-(ammin)- μ -peroxo-dikobalt (III)-tetraperchlorat

von Margareta Zehnder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Spitalstrasse 51, 4056 Basel

(17.IX.79)

Polynuclear Cobalt Complexes. V. Preparation of tetrakis(ethylenediamine)- μ -peroxo- μ -amido and μ -peroxo- μ -thiocyanato-dicobalt (III) complexes starting from tetrakis(ethylenediamine)bis-(ammine)- μ -peroxo-dicobalt (III)-tetraperchlorate

Summary

Racemic tetrakis(ethylenediamine)- μ -peroxo- μ -amido-dicobalt (III) thiocyanate and its corresponding hydroperoxo- and superoxo-complexes have been isolated from $[(en)_2(NH_3)Co(O_2)(NH_3)(en)_2](ClO_4)_4$. A new binuclear peroxy complex containing thiocyanate as bridging ligand was prepared by the same method. The stretching frequencies of the CN- and CS-group as well as the NCS-bending frequency in the IR. spectrum of $[(en)_2Co(O_2, SCN)Co(en)_2](NO_3)_3$ suggest that the μ -thiocyanato group is *N*-bonded ($2050, 750, 475\text{ cm}^{-1}$). A comparison of IR. spectra of known singly and doubly bridged μ -peroxy complexes is made. Characteristic absorption bands, assignable to $\nu(O-O)$ and $\nu(Co-O)$ are given.

Die Synthese der roten Tetrakis(äthylendiamin)- μ -hydroperoxo- μ -amido-dikobalt (III)- und der grünen μ -superoxo- μ -amido-dikobalt (III)-Kationen wurde 1910 von Werner beschrieben [2]. Er fand, dass sich das binucleare Kation $[(NH_3)_4Co(O_2, NH_2)Co(NH_3)_4]^{3+}$ mit Äthylendiamin substituieren lässt und dass nach Umsetzung der alkalischen Reaktionslösung mit konz. Salpetersäure das rote Hydroperoxid leicht als Nitrat isoliert werden kann. Das grüne Superoxid bildet sich aus der Hydroperoxoform beim Stehenlassen der salpetersauren Lösung. Die Strukturen beider Verbindungen sind durch Röntgenbeugungsanalysen sichergestellt [3]. Im Superoxo-Kation beträgt der (O-O)-Abstand 1,36 Å, der Torsionswinkel ϕ wird mit $23,4^\circ$ angegeben. In $[(en)_2Co(O_2H, NH_2)Co(en)_2](NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, dessen frühere, teilweise unsicheren Strukturdaten durch eine neue, kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse sichergestellt worden sind [4], liegt die (O-OH)-Gruppe nur mit einem koordinativ an die beiden Metallzentren gebundenen O-Atom vor, während das zweite aus dem bimetallischen Brückenring heraus-

¹) IV s. [1].

ragt und protoniert ist; der (O–O)-Abstand liegt bei 1,42 Å. Aus der alkalischen, äthylenaminhaltigen Lösung lässt sich eine weitere Form isolieren, die typische Merkmale eines echten Peroxokomplexes zeigt. Die von Thewalt [5] durchgeführte Röntgenbeugungsanalyse ergab einen (O–O)-Abstand von 1,46 Å und einen Torsionswinkel ϕ von 62°. Werner hat auch diese Verbindung, die er als Trijodid isoliert hatte, beschrieben und als binucleares μ -Imido-kobalt(III)-kobalt(IV)-Kation aufgefasst [2]. Als gemeinsames Merkmal weisen alle diese drei Kationen die Aminligand-Konfiguration $\Delta\Delta/\Lambda\Lambda$ auf [6]. Wir haben nun gezeigt, dass μ -Amido-peroxo-Komplexe mit Äthylenamin als Liganden einfacher und mit wesentlich besseren Ausbeuten synthetisiert werden können, wenn man vom einfach verbrückten, transplanaren Peroxo-Kation $[(en)_2(NH_3)Co(O_2)Co(NH_3)(en)]^{4+}$ ausgeht, das sowohl als Thiocyanat als auch Perchlorat leicht hergestellt werden kann [7]. Die Identität der daraus isolierten μ -Peroxo- μ -amido-Komplexe wurde durch Weissenberg-Aufnahmen erhärtet. Metrik, Symmetrie und Röntgendiffraktion stimmen bei den entsprechenden Salzen in allen drei Fällen überein mit den bei den Röntgenstrukturanalysen ermittelten Daten. Ausgehend von $[(en)_2(NH_3)Co(O_2)Co(NH_3)(en)]^{4+}$ konnte auch ein bisher nicht beschriebener μ -Peroxo- μ -thiocyanato-Komplex als Nitrat isoliert werden, über dessen Röntgenbeugungsanalyse in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll.

Experimenteller Teil

Herstellung von Tetrakis(äthylenamin)- μ -peroxo- μ -amido-dikobalt(III)-trithiocyanat-monohydrat $[(en)_2Co(O_2NH_2)Co(en)_2](SCN)_3 \cdot H_2O$ (1) ausgehend von Tetrakis(äthylenamin)bis(ammin)- μ -peroxo-dikobalt(II)-tetrapерchlorat $[(en)_2(NH_3)Co(O_2)Co(NH_3)(en)]_2(ClO_4)_4$ (2).

Die Lösung von 1 g 2 in 40 ml 8N NH₃ wird tropfenweise und unter mechanischem Rühren mit der Lösung von 0,7 g festem KOH in der minimalen Menge H₂O versetzt. Nach 5 Min. Röhren wird die Lösung filtriert und 90 Min. in einem verschlossenen Gefäß bei 30–35° gehalten. Nach Abkühlen auf RT. wird nochmals filtriert und danach mit 3 g festem KSCN versetzt. Die tiefdunkelbraune Lösung wird in einem verschlossenen Kölben belassen. Innerhalb von Stunden entsteht 1 als feines Kristallisat. Dieses wird abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,45 g (64%).

C ₁₁ H ₃₆ Co ₂ N ₁₂ O ₃ S ₃	Ber. C 22,07	H 6,06	N 28,08	S 16,07%
(598,54)	Gef. „ 21,90	„ 6,08	„ 27,90	„ 16,16%

Geeignete Kristalle für die Weissenberg-Aufnahmen wurden durch Abkühlen einer bei 45° gesättigten wässrigen Lösung erhalten.

Kristallographische Daten: orthorhombisch, Raumgruppe Pbca, Gitterkonstanten $a = 26,81$, $b = 12,66$, $c = 14,50$ Å, $D_{exp.} = 1,60$, $D_{ber.} = 1,61$ g · cm⁻³ für Z = 8 (vgl. [5]: $a = 26,77$, $b = 12,73$, $c = 14,46$ Å).

Herstellung von Tetrakis(äthylenamin)- μ -peroxo- μ -thiocyanato-dikobalt(III)-trinitrat $[(en)_2Co(O_2SCN)Co(en)_2](NO_3)_3$ (3), ausgehend von 2.

Die Lösung von 1 g 2 in 30 ml 1N NH₃ wird tropfenweise und unter mechanischem Rühren mit der Lösung von 2 g festem KSCN und 0,7 g festem KOH in 10 ml H₂O versetzt. Die filtrierte Lösung wird 90 Min. auf 30–35° gehalten, auf RT. abkühlen gelassen, nochmals filtriert und danach mit 2,5 g festem NaNO₃ versetzt. Die tiefdunkelbraune Lösung wird 2 Tage in einem verschlossenen Kölben bei 0° belassen, dabei entsteht 3 in gutausgebildeten, prismenförmigen Kristallen, die abgesaugt und an der Luft getrocknet werden.

C ₉ H ₃₂ Co ₂ N ₁₂ O ₁₁ S	Ber. C 17,04	H 5,08	N 26,45	S 5,05%
(634,41)	Gef. „ 17,36	„ 6,11	„ 26,77	„ 5,19%

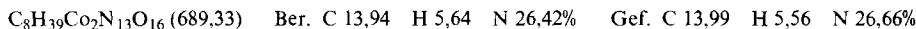
²⁾ Herstellung gemäß [7].

*Herstellung von Tetrakis(äthylendiamin)- μ -peroxo- μ -amido-dikobalt(III)-trinitrat-2,5-hydrat
([(en)₂Co(O₂,NH₂)Co(en)₂](NO₃)₃ · 2,5 H₂O) (4).*

Die Umsetzung von **2** erfolgt wie oben beschrieben; anstelle von KSCN werden 4 g NaNO₃ zugegeben. Die Ausfällung erfolgt mit Aceton gemäss den Vorschriften von Mori & Weil [8]. Dieses Komplexsalz kann eingesetzt werden, um die Hydroperoxo- und Superoxoform des μ -Amido- μ -peroxo-Komplexes herzustellen.

*Herstellung von Tetrakis(äthylendiamin)- μ -hydroperoxo- μ -amido-dikobalt(III)-tetranitrat-dihydrat
([(en)₂Co(O₂H,NH₂)Co(en)₂](NO₃)₄ · 2 H₂O) (5).*

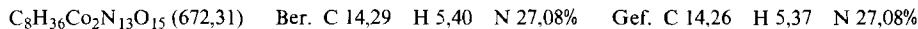
Die filtrierte Lösung von **4** in 20 ml H₂O wird in einem Eisbad gekühlt und tropfenweise mit eiskalter konz. Salpetersäure versetzt, bis ein Farbumschlag der tiefbraunen Lösung nach Rot erfolgt. Beim Stehenlassen der Lösung in der Kälte kristallisiert der Hydroperoxo-Komplex innerhalb von wenigen Minuten aus. Das Kristallat wird abgesaugt und mit wenig eiskalter, verd. Salpetersäure gewaschen. Die Kristalle können direkt für die Weissenberg-Aufnahmen verwendet werden.



Kristallographische Daten: monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Gitterkonstanten $a = 8,21$, $b = 15,41$, $c = 20,44$ Å, $\beta = 99,1^\circ$, $D_{\text{exp.}} = 1,78$, $D_{\text{ber.}} = 1,79$ g · cm⁻³ für Z = 4 (vgl. [3]: $a = 8,23$, $b = 15,41$, $c = 20,48$ Å, $\beta = 98,9^\circ$).

*Herstellung von Tetrakis(äthylendiamin)- μ -superoxo- μ -amido-dikobalt(III)-tetranitrat-hydrat
([(en)₂Co(O₂,NH₂)Co(en)₂](NO₃)₄ · H₂O) (6).*

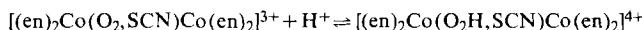
Die filtrierte Lösung von 0,5 g **4** in 20 ml H₂O wird in einem Eisbad gekühlt und tropfenweise mit eiskalter konz. Salpetersäure versetzt. Nach Farbumschlag zu Rot, das die Bildung des Hydroperoxo-Komplexes anzeigen, werden rasch weitere 2 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Nach leichter Aufwärmung tritt erneut ein Farbumschlag nach Grün ein. Nach stundenlangem Stehenlassen bei 0° entsteht ein grünes Kristallat in Form von dicken Nadeln, die abgesaugt und mit wenig eiskaltem H₂O gewaschen werden.



Geeignete Kristalle für die Weissenberg-Aufnahmen wurden durch Auskristallisierenlassen aus einer bei 30° in H₂O gesättigten Lösung erhalten.

Kristallographische Daten: monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Gitterkonstanten $a = 8,78$, $b = 23,98$, $c = 12,51$ Å, $\beta = 95,40^\circ$, $D_{\text{exp.}} = 1,71$, $D_{\text{ber.}} = 1,71$ g · cm⁻³ für Z = 4 (vgl. [3]: $a = 8,78$, $b = 23,97$, $c = 12,50$ Å, $\beta = 95,80^\circ$).

Spektren. Figur 1 zeigt das UV./VIS.-Spektrum von [(en)₂Co(O₂,SCN)Co(en)₂](NO₃)₃ in Boratpuffer (pH=9) mit einer Hauptbande bei 337 nm und angedeuteten Schultern bei 295 nm und 493 nm mit molaren Extinktionen von 4,14 · 10³, 5,04 · 10³ und 3,63 · 10². Damit weist der μ -Thiocyanato-peroxo-Komplex ein ähnliches Spektrum auf wie das entsprechende μ -Amido-Kation [8]. Beim Ansäuern der gelbbraunen, schwach alkalischen Lösung auf pH ≤ 2 erfolgt ein rascher Farbumschlag nach Rot und die Bande bei 337 nm verschwindet; wird die Lösung erneut alkalisch gestellt, wechselt die Farbe wieder zurück nach Gelbbraun und das Absorptionsspektrum ist identisch mit dem oben beschriebenen. Diese Beobachtung deutet auf ein reversibles Protonierungsgleichgewicht hin, wie dies auch bei [(en)₂Co(O₂,NH₂)Co(en)₂]³⁺ gefunden wird, wobei eine Isomerisierung an der Peroxo-gruppe stattfindet [8].



IR.-Spektrum (Beckman 4240, KBr fest) von [(en)₂Co(O₂,SCN)Co(en)₂](NO₃)₃: 3385m, 3210vs, 3110sh, 2940s, 2880s, 2050vs, 1580vs, 1460s, 1375s, 1275s, 1210s, 1127s, 1082s, 1054vs, 996m, 828s, 820w, 805w, 750m, 578m, 520m, 475s, 410w.

Die Frage, ob die koordinativ gebundene Thiocyanato-Gruppe N- oder S-gebunden vorliegt, kann mit der Lage der Absorptionsbanden von CS-Streck- und NCS-Beugeschwingungen relativ zuverlässig entschieden werden [9]. Die Banden des CS- Streck- und NCS-Beugeschwingungen bei 820, 805 bzw. 475 cm⁻¹ lassen den Schluss zu, dass in der vorliegenden Verbindung μ -Thiocyanato-Gruppe N-gebunden zwischen den beiden Kobaltzentren liegt.

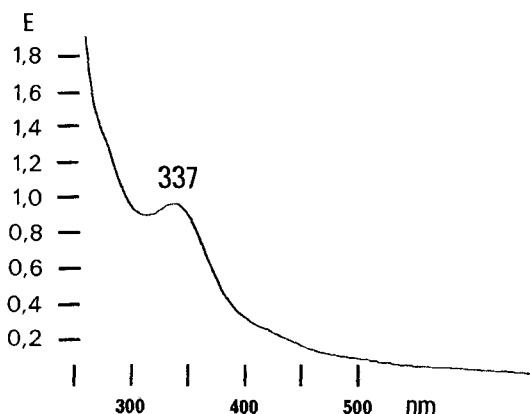


Fig. 1.
UV-Spektrum einer frischen Lösung von
 $[(en)_2Co(O_2, SCN)Co(en)_2J-(NO_3)]$
bei pH 9 (Boratpuffer)

IR-Spektren von $\mu(O_2)$ -Dikobalt(III)-Komplexen sind von *Shibahara & Mori* beschrieben worden [10], wobei sich diese Ausführung allerdings beschränkt auf einfach verbrückte und zusätzlich μ -Amido-peroxo- und -superoxo-Komplexe mit NH_3 im Koordinationsverband. Verglichen mit binuclearen Kobalt(III)-Peroxo-Komplexen, die als zweiten μ -Liganden OH^- , SCN^- oder auch ein Polyamin besitzen (*vide infra*) und deren Koordinationssphäre außerdem mit N -Donor-chelatbildnern abgesättigt ist, kann man jedoch für den fernen IR-Bereich einige offensichtlich allgemein gültige und typische Absorptionsbanden und deren Frequenzen zuordnen: (i) Für einfach- und doppeltverbrückte binucleare Kobalt(III)-Peroxo-Komplexe werden im Bereich von $500-600\text{ cm}^{-1}$ zwei Absorptionsbanden beobachtet, die den asymmetrischen $\nu(Co-O)$ -Schwingungen zugeordnet werden können. Die tieferliegende ist abhängig vom Polyaminliganden und erscheint bei $560-590\text{ cm}^{-1}$, die zweite liegt für alle untersuchten Beispiele bei

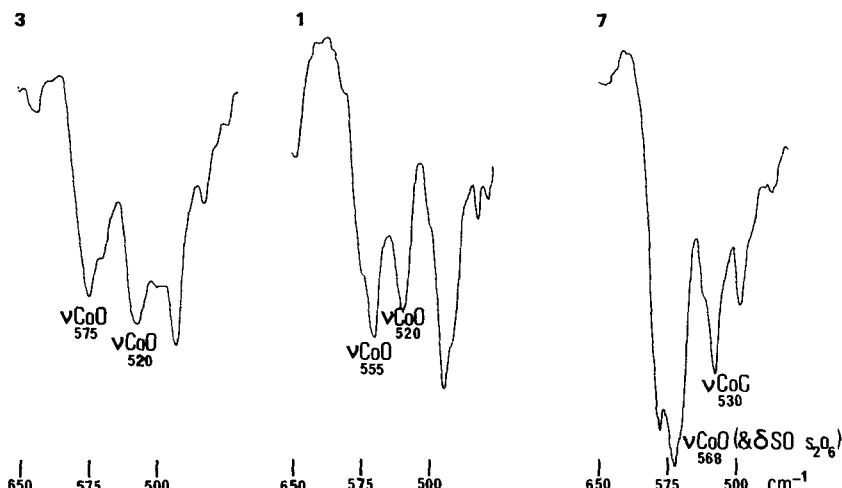


Fig. 2. IR-Spektren von $[(en)_2Co(O_2, SCN)Co(en)_2J-(NO_3)]$ (3), $[(en)_2Co(O_2, NH_2)Co(en)_2J-(SCN)_3 \cdot H_2O$ (1), $[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2] \cdot 3 H_2O$ (7) im Bereich von $650-500\text{ cm}^{-1}$

$515\text{--}525\text{ cm}^{-1}$. Ausserdem ist die Lage der beiden Banden unabhängig von der Symmetrie der ($\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$)-Einheit und deren Torsionswinkel ϕ . Figur 2 zeigt die IR.-Spektren von $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{SCN})\text{Co}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ (3), $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{NH}_2)\text{Co}(\text{en})_2](\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) und $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2](\text{S}_2\text{O}_6)(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ (7) im Bereich von $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ und Figur 3 zeigt die entsprechenden IR.-Spektren von $[(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{tren})](\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ (8), $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ (9) und $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2,\text{tren})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ (10). Alle diese Verbindungen, ausser (3), sind durch Röntgenstrukturanalysen belegt [5] [11–14]; (ii) Bei transplanaren, einfach verbrückten Peroxo-Komplexen ($\phi=180^\circ$) erscheint keine $\nu(\text{O}-\text{O})$ -Absorptionsbande, da die ($\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}$)-Einheit in diesem Falle zentrosymmetrisch ist. Diese wird dagegen im Raman-Spektrum bei ca. 800 cm^{-1} beobachtet [10]. Doppelt verbrückte Peroxo-Komplexe mit Torsionswinkeln von $60\text{--}70^\circ$ zeigen alle eine typische $\nu(\text{O}-\text{O})$ -Absorptionsbande bei $810\text{--}830\text{ cm}^{-1}$. Ihre Lage wird von der übrigen Koordinationssphäre des Kations sowie dessen Anionen kaum beeinflusst. Sie scheint bei dieser Absorptionsfrequenz für die Peroxogruppe spezifisch zu sein. Nach Shibahara & Mori [10] besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen der Lage dieser $\nu(\text{O}-\text{O})$ -Streckschwingungsbande und der Bindungsordnung der ($\text{O}-\text{O}$)-Bindung. Figur 4 zeigt die IR.-Spektren von $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{SCN})\text{Co}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ (3), $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{NH}_2)\text{Co}(\text{en})_2](\text{SCN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) und $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2](\text{S}_2\text{O}_6)(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ (7) zwischen 750 und 900 cm^{-1} ; (iii) OH-verbrückte Peroxokomplexe weisen im $\nu(\text{Co}-\text{O})$ -Streckschwingungsbereich zwischen 515 und 590 cm^{-1} eine zusätzliche, schwächere Bande oder Schulter auf, die vermutlich der ($\text{Co}-\text{O}$)-Streckschwingung der Hydroxo-Brücke zugeordnet werden kann. Diese Bande liegt bei $540\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Ausserdem zeigen

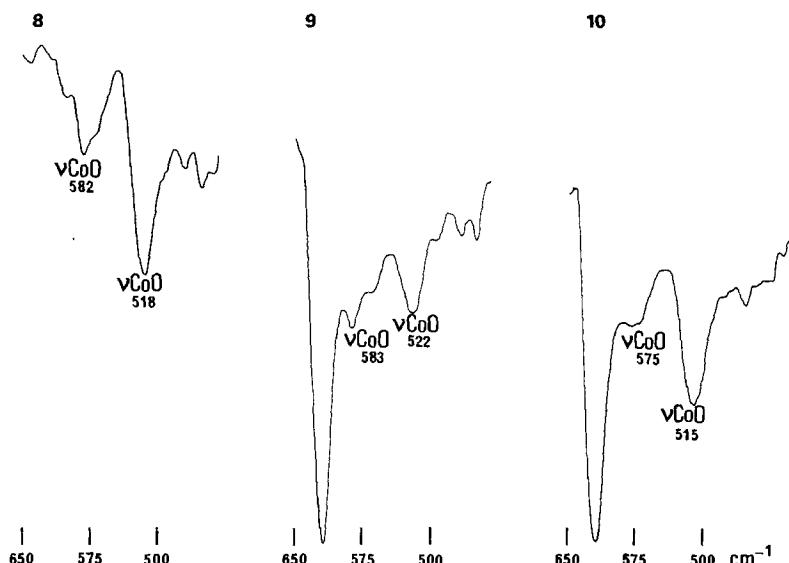


Fig. 3. IR.-Spektren von $[(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{tren})](\text{SCN})_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ (8), $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ (9), $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2,\text{tren})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ (10) im Bereich von $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$

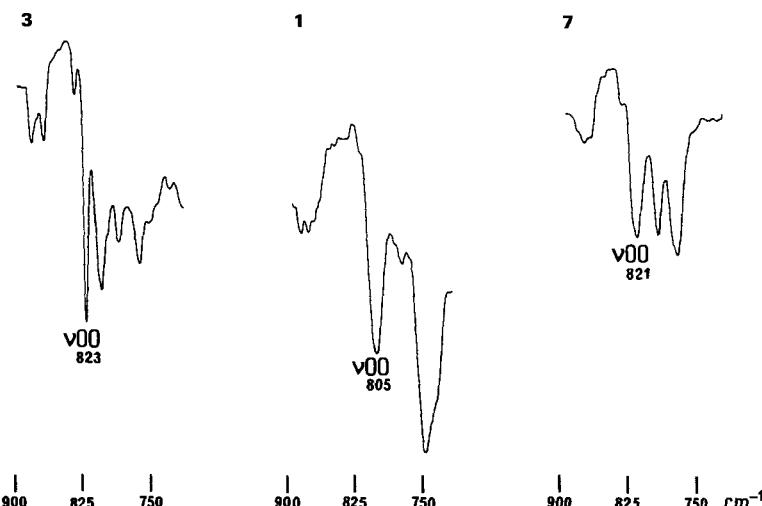


Fig. 4. IR-Spektren von $[(en)_2Co(O_2SCN)Co(en)_2](NO_3)$ (3), $[(en)_2Co(O_2NH_2)Co(en)_2]-(SCN)_3 \cdot H_2O$ (1), $[(en)_2Co(O_2OH)Co(en)_2](S_2O_6)(NO_3) \cdot 3 H_2O$ (7) im Bereich von $900-750\text{ cm}^{-1}$

die zusätzlich μ -Hydroxo-Peroxo-Komplexe eine weitere Bande bei ca. 935 cm^{-1} , die der $\delta(\text{Co}-\text{OH})$ -Beugeschwingung zugeschrieben wird, wie dies auch bei anderen binuclearen μ -Hydroxo-Komplexen beobachtet worden ist [15]. Diese Bande verschwindet beim Deuterieren. Ihre Absorptionsfrequenz scheint vom Winkel der ($\text{Co}-\text{OH}-\text{Co}$)-Einheit im bimetallischen Brückenring abhängig zu sein sowie von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Verfasserin dankt der *Portlandcementsfabrik Laufen* und der *Stiftung für Lehre und Forschung der Universität Basel* für die Finanzierung einer Weissenberg-Kamera und eines Röntgengenerators. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.180-0.78) wird für die Unterstützung dieser Arbeit und der *Ciba-Geigy AG Basel* (Dr. W. Padowetz) für die Verbrennungsanalysen gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Zehnder & U. Thewalt, *Z. anorg. allg. Chem.* in Druck.
- [2] A. Werner, *Ann. Chim.* 375, 1 (1910).
- [3] U. Thewalt & R. Marsh, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6364 (1967).
- [4] U. Thewalt, private Mitteilung.
- [5] U. Thewalt, *Z. Naturforsch.* 25b, 569 (1970).
- [6] U. Thewalt, K. A. Jensen & C. E. Schäffer, *J. inorg. Chemistry* 11, 2129 (1972).
- [7] M. Zehnder & S. Fallab, *Helv.* 55, 1691 (1972).
- [8] M. Mori, J. A. Weil & M. Ishiguro, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3722 (1967).
- [9] K. Nakamoto, 'Infrared Spectra of Inorg. and Coord. Compounds', edited by Wiley & Sons, New York 1970, p. 187.
- [10] T. Shibahara & M. Mori, *Bull. chem. Soc. Japan* 51, 1374 (1978).
- [11] U. Thewalt & G. Struckmeier, *Z. anorg. allg. Chem.* 419, 169 (1976).
- [12] M. Zehnder, U. Thewalt & S. Fallab, *Helv.* 59, 2290 (1976).
- [13] U. Thewalt, M. Zehnder & S. Fallab, *Helv.* 60, 867 (1977).
- [14] M. Zehnder, U. Thewalt & S. Fallab, in Druck.
- [15] U. Thewalt & M. Zehnder, *Helv.* 60, 2000 (1977).