

Diss. ETH Nr. 6744

Mechanistische und strukturelle Untersuchungen an μ -Amido- und μ -Hydroxodikobalt(III)-Komplexen.

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
François P. Rotzinger
dipl. Chem. ETH
geboren am 22. März 1953
von Untersiggenthal (AG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. W. Schneider, Referent
Prof. W. Marty, Korreferent

1980

VIII. Kurzfassung

Das Monool-Kation, $(\text{NH}_3)_5\text{CoOHCo}(\text{NH}_3)_5^{5+}$, bildet Ionenpaare mit verschiedenen Anionen Y ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{NCS}, \text{CH}_3\text{SO}_3$). Bei dessen spontaner Spaltung, in der eine Kobalt-Sauerstoff-Bindung gebrochen wird, sind Ionendublette reaktiv, auch wenn sie kinetisch nicht beobachtbar sind. Das Monool und dessen Ionenpaare reagieren mit Wasser, wobei 2 Mol $(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}_2^{3+}$ entstehen, oder mit Anionen Y, wobei ein Mol $(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}_2^{3+}$ und ein Mol $(\text{NH}_3)_5\text{CoY}^{2+}$ gebildet werden. Die Menge gebildetes $(\text{NH}_3)_5\text{CoY}^{2+}$ als Funktion von $[\text{Y}]$ lässt sich nur mit zwei reaktiven Teilchen erklären, nämlich dem Monool und dessen Ionendublett mit Y. Bei der Spaltung des Ionendubletts wird nicht das assoziierte Anion, sondern ein freies Anion aus der Lösung eingefangen.

$\text{rac-cis}-(\text{en}_2\text{NH}_3\text{CONH}_2\text{CONH}_3\text{en}_2)(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a ($a = 17.791(6) \text{ \AA}$, $b = 17.859(6) \text{ \AA}$, $c = 18.382(8) \text{ \AA}$ und $Z = 8$). Die Kobalt-Amid-Bindungen ($2.032(7) \text{ \AA}$ resp. $2.049(6) \text{ \AA}$) sind bedeutend länger als die übrigen Kobalt-Stickstoff-Bindungen ($1.97\text{--}1.98 \text{ \AA}$). Der Brückenwinkel (Kobalt-Amid-Kobalt) beträgt $143.8(3)^\circ$. Diese Verbindung liegt als Racemat vor, und die Konformation der Aethylendiaminliganden ist $\Delta\lambda$. Dieses Kation besitzt eine grosse N-H-Acidität ($\text{pK}_a = 11.7 \pm 0.1$ bei 25°C und $\mu = 0.1$) und bildet Ionenpaare mit Azid und Chlorid. Das volle Geschwindigkeitsgesetz $k^{\text{obs}} = k \cdot K_b [\text{OH}^-] / (1 + K_b [\text{OH}^-])$ für basenkataly-

sierte Reaktionen wurde beobachtet. Zwei Parallelreaktionen des deprotonierten Edukts wurden beobachtet: Die Spaltung einer Kobalt-Amid-Bindung und die Substitution eines Ammoniakliganden. Die Spaltung (80 %) führt zu $\text{cis-en}_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}^{3+}$ und einem Zwischenprodukt, welches mit Wasser oder Azid unter Isomerisierung reagiert, wobei $\text{cis-}, \text{trans-en}_2\text{NH}_3\text{CoOH}^{2+}$ und $\text{cis-}, \text{trans-en}_2\text{NH}_3\text{CoN}_3^{2+}$ entstehen. Die Ammoniaksubstitution (20 %) führt zu $\text{en}_2\text{NH}_3\text{CoNH}_2\text{CoYen}_2^{4+}$ ($\text{Y} = \text{OH}, \text{N}_3$), Erythro-kobalt(III)-Ionen. Die μ -Amido-Brücke ist extrem schwach sauer verglichen mit den andern Liganden. Die Reaktionen laufen über die Deprotonierung eines Ammoniakliganden ab und nicht über die Deprotonierung der Brücke wie bei $(\text{NH}_3)_5\text{CrOHCr}(\text{NH}_3)_5^{5+}$.

Bei $(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{5+}$ wird das volle Geschwindigkeitsgesetz für die basenkatalysierte, reversible Ammoniaksubstitution beobachtet (keine Spaltung einer Kobalt-Amid-Bindung wird beobachtet), $k^{\text{obs}} = k_{-\text{NH}_3} K_b [\text{OH}^-] / (1 + K_b [\text{OH}^-])$. ($K_b = K_a / K_w$, $\text{p}K_a = 11.5-11.8$ bei 25°C und $\mu = 0.1$). $(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4^{4+}$, Hydroxo-erythro-kobalt(III)-Ion genannt, wird gebildet. Dessen Anationsprodukt, $\text{cis}-[(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde charakterisiert: Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pcmn ($a = 10.079(5) \text{ \AA}$, $b = 12.382(8) \text{ \AA}$, $c = 14.57(4) \text{ \AA}$ und $Z = 4$). Der Kobalt-Amid-Kobalt-Winkel beträgt $140.2(4)^\circ$, und das Ammoniak trans zum koordinierten Chlorid weist eine kurze Bindung auf ($1.947(9) \text{ \AA}$). Die beiden Oktaeder, die über die μ -Amido-Brücke verknüpft sind, sind ekliptisch angeordnet. Die Ammoniakliganden sind sehr sauer, die μ -Amido-Brücke dage-

gen hat eine Deprotonierungskonstante von >16 . Die Ammoniaksubstitution läuft über die Deprotonierung eines Ammoniakliganden und nicht über die Deprotonierung des Brückenliganden ab.

IX. Abstract

The monool-cation, $(\text{NH}_3)_5\text{CoOHCo}(\text{NH}_3)_5^{5+}$, forms ion-pairs with various anions Y^- ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{NCS}, \text{CH}_3\text{SO}_3$). In its spontaneous cleavage, in which one cobalt-oxygen-bond is broken, ion doublets with aggregated anions of the monool are reactive species, even if they are not observed in the kinetics. The monool and its ion doublet react with water to form two moles of $(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}_2^{3+}$ or with anions Y^- to form one mole of $(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}_2^{3+}$ and one mole of $(\text{NH}_3)_5\text{CoY}^{2+}$. The amount of $(\text{NH}_3)_5\text{CoY}^{2+}$ formed in function of $[\text{Y}^-]$ requires two reactive species, namely the monool and its ion doublet. The anion captured in the cleavage of the ion doublet is not the one associated with the cation, but a free anion of the bulk solution.

rac-cis- $(\text{en}_2\text{NH}_3\text{CoNH}_2\text{CoNH}_3\text{en}_2)(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallises in the orthorhombic space group Pbc_a ($a = 17.791(6) \text{ \AA}$, $b = 17.859(6) \text{ \AA}$, $c = 18.382(8) \text{ \AA}$, $z = 8$) with a cobalt-amide-cobalt bridging angle of $143.8(3)^\circ$ and long cobalt-(bridging amide) bond length of $2.032(7) \text{ \AA}$ and $2.049(6) \text{ \AA}$, resp. The other cobalt-nitrogen-distances vary between 1.97 \AA and 1.98 \AA . The compound is racemic, and the conformation of the ethylenediamine ligands is $\delta\lambda$. This cation has a high N-H acidity ($\text{pK}_a = 11.7 \pm 0.1$ at 25°C and $\mu = 0.1$) and forms ion doublets and triplets with anions Y^- ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{N}_3$). The full pseudo-first order rate law for base-catalysed reactions $k^{\text{obs}} = k \cdot K_b [\text{OH}^-] / (1 + K_b [\text{OH}^-])$ was observed. Two parallel reaction pathways of the deprotonated reactant

were observed: the cleavage of one cobalt- μ -amido-bond and the substitution of one ammonia ligand. The cleavage pathway (80 %) leads to $\text{cis-en}_2(\text{NH}_3)_2\text{Co}^{3+}$ and a five-coordinated intermediate, which reacts with water or azide with isomerisation to form $\text{cis-}, \text{trans-en}_2\text{NH}_3\text{CoOH}^{2+}$ and $\text{cis-}, \text{trans-en}_2\text{NH}_3\text{CoN}_3^{2+}$. The ammonia substitution pathway (20 %) leads to the μ -amido-erythro-cobalt-ions, $\text{en}_2\text{NH}_3\text{CoNH}_2\text{CoYen}_2^{4+}$ ($\text{Y} = \text{OH}, \text{N}_3$). The μ -amido-bridge is much less acidic than the other ligands. The reactions take place via the deprotonation of an ammonia or ethylenediamine ligand and not via the deprotonation of the bridge as in the case of $(\text{NH}_3)_5\text{CrOHCr}(\text{NH}_3)_5^{5+}$.

For $(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{5+}$, the full rate law for the base-catalysed, reversible ammonia substitution (no cobalt- μ -amido bond cleavage occurs) is $k^{\text{obs}} = k_{-\text{NH}_3} K_b [\text{OH}^-] / (1 + K_b [\text{OH}^-])$ ($K_b = K_a / K_w$, $\text{p}K_a = 11.5\text{-}11.8$ at 25°C and $\mu = 0.1$). $(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4^{4+}$, a μ -amido-hydroxo-erythro-cobalt(III)-ion, is formed in a first step, which was characterised by its anation product, $\text{cis-}[(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a chloro-erythro-salt. It crystallises in the orthorhombic space group Pcmn ($a = 10.079(5) \text{ \AA}$, $b = 12.382(8) \text{ \AA}$, $c = 14.57(4) \text{ \AA}$ and $z = 4$). The cobalt-amide-cobalt angle is $140.2(4)^\circ$ and the ammonia trans to the coordinated chloride has a short bond length of $1.947(9) \text{ \AA}$. The two octahedra, connected by the μ -amido-bridge are arranged ecliptically. The ammonia ligands are very acidic ($\text{p}K_a = 11.5\text{-}11.8$ at 25°C and $\mu = 0.1$), the μ -amido-bridge, however has an acid-dissociation constant of >16 . The ammonia substitution takes place via de-

protonation of an ammonia ligand and not via bridge deprotonation.