

Prom. Nr. 3411

**Die Kobalt-III-Komplexe
von N-N-N'-N'-Tetrakis-(β -aminoäthyl)
-äthylendiamin**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
FRANZPETER EMMENEGGER
dipl. Naturwissenschaftler E. T. H.
von Schüpfheim (LU) und Luzern

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach
Korreferent: Herr Prof. Dr. J. D. Dunitz

Juris-Verlag Zürich
1963

Zusammenfassung

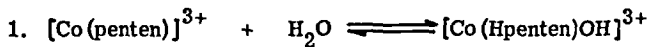
Die Synthese des Hexamins N-N'-N''-Tetrakis-(β -aminoäthyl)-äthylendiamin (= Penten) wurde verbessert, so dass davon ausreichende Mengen für präparative Zwecke zugänglich wurden.

Es wurden folgende kristallisierte Salze mit dem Kation $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ hergestellt: Jodid, Bromid, Chlorid, Nitrat und Perchlorat.

In alkalischer Lösung wird in der Koordinationssphäre des Kobalt eine Aminogruppe von Penten durch Hydroxyl verdrängt. Das so entstehende $[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}]^{2+}$ ist eine zweiprotonige Base, deren pK gemessen wurden:

$$\frac{[\text{Co}(\text{penten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}]} = 10^{-7,84}; \quad \frac{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}] \cdot [\text{H}]}{[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]} = 10^{-4,78}$$

Von den folgenden Reaktionen wurden die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sowie deren Abhängigkeit von pH und Temperatur gemessen (die Zahlen gelten für 20° und $I = 0,1$):



$$K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$$

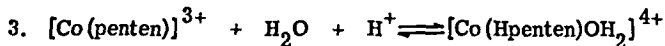
\vec{k} , \overleftarrow{k} : Dieses Gleichgewicht stellt sich sehr langsam ein gegenüber demjenigen der folgenden Reaktion.



$$K_2 = 260$$

Hinreaktion: $\vec{k} = 0,22 \text{ Min.}^{-1} \text{ Liter Mol}^{-1}$; $E_a = 25 \text{ Kcal/Mol}$

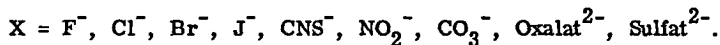
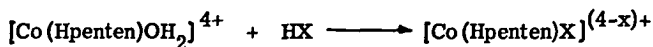
Rückreaktion: $\overleftarrow{k} = 0,87 \cdot 10^{-3} \text{ Min.}^{-1}$; $E_a = 28 \text{ Kcal/Mol}$



$$K_3 = 12$$

\vec{k} , \overleftarrow{k} : Bei Zimmertemperatur und ohne Katalysator ist das Gleichgewicht selbst nach Monaten noch nicht erreicht.

In $[\text{Co}(\text{Hpenten})\text{OH}_2]^{4+}$ konnte das koordinativ gebundene Wasser durch andere Heteroliganden ersetzt werden:



Die Spektren dieser Komplexe wurden ermittelt und mit denen der entsprechenden Acido-pentammin-Kobalt-III-Komplexe verglichen.

Die Komplexe mit Heteroligand haben natürlich eine freie, nicht-koordinierte Aminogruppe, die auf Grund ihrer basischen Eigenschaften, durch IR-Spektroskopie, durch ihre Reaktion mit Nitrit (\longrightarrow Alkohol) sowie durch ihre Komplexbildung mit Methylquecksilber nachgewiesen wurde.

Penten reagierte gegenüber dreiwertigem Kobalt auch dann als hexa- oder pentadentater Ligand, wenn der Heteroligand bidentat war: es gelang nicht, Kobalt-III-penten-Komplexe mit tetradentatem Penten herzustellen.

Ebenso misslang die Einführung der Heteroliganden Phosphat, Cyanid, Ammoniak, Sulfid oder Hydrogensulfid sowie Thioglykol.

Das Kation $[\text{Co}(\text{penten})]^{3+}$ existiert in zwei optischen Antipoden. Diese wurden getrennt und daraus optisch aktive Komplexe mit Heteroligand hergestellt.

Ausgehend von Kobalt-II-penten Perchlorat wurden die binuklearen Komplexe $[(\text{penten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{penten})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{Hpenten})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Hpenten})](\text{ClO}_4)_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erhalten.