

Intramolekulare Oxidation isomerer Dihydroxybenzoesäuren durch Kobalt(III): Kinetik und Mechanismus

Horst Bertram und Karl Wieghardt*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover,
Callinstraße 9, D-3000 Hannover

Eingegangen am 19. April 1977

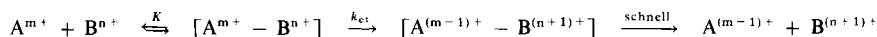
In alkalischer Lösung werden die an den beiden phenolischen Hydroxygruppen mono- bzw. deprotonierten Formen der Komplexe **2**, **3**, **4** zu Kobalt(II) und den entsprechenden Chinoncarbonsäuren intramolekular zersetzt; die vollständig protonierten Formen sind dagegen in saurer Lösung stabil. Intramolekulare Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Gl. (4) bestimmt. Die für die Zersetzung der deprotonierten Form von **2** gefundene positive Aktivierungsentropie ($\Delta H^\ddagger = 22.8$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = +16$ cal K⁻¹ mol⁻¹) wird versuchsweise interpretiert als der Übergang eines Zwitterions mit hohem Ordnungsgrad in eine weniger geordnete Struktur, die nach einem synchronen Zwei-Elektronen-Transfer eine koordinierte Chinoncarbonsäure enthält oder aber nach einem Ein-Elektronen-Übergang eine Semichinoncarbonsäure.

Kinetics and Mechanism of the Intramolecular Oxidation of Three Isomeric Dihydroxybenzoic Acids by Cobalt(III)

The kinetics of the decomposition of complexes **2**, **3**, **4** in basic aqueous solutions have been studied. At the phenolic OH groups monoprotonated (k_{AH}) and unprotonated (k_A) forms of **2**, **3**, **4** react in the rate determining step *via* an intramolecular electron transfer to yield cobalt(II) and the corresponding quinonecarboxylic acids. In contrast, the protonated forms are stable in acidic solution. Activation parameters for the decomposition of the unprotonated form of **2** have been determined ($\Delta H^\ddagger = 22.8$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = +16$ cal K⁻¹ mol⁻¹). Taking into consideration that the precursor complex is a highly ordered „zwitterion“ the positive activation entropy can be interpreted in terms of a less ordered transition state yielding a coordinated quinonecarboxylate (2e⁻-transfer) or the corresponding semiquinonecarboxylate (1e⁻-transfer).

Einleitung

Intramolekulare Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstanten sind für die Aufklärung des eigentlichen Mechanismus des Elektronentransfers (ET) von großer Bedeutung^{1,2)}. Zwei Metallkomplexe (A^{m+} und Bⁿ⁺) können in Lösung ihre jeweiligen Oxidationszahlen dadurch ändern, daß sie in einem ersten Schritt einen zweikernigen Vorläuferkomplex mit einem gemeinsamen Brückenliganden bilden, durch den dann im zweiten Schritt der ET stattfindet. In einem dritten Schritt zerfällt der Folgekomplex in die Endprodukte („inner-sphere“ Mechanismus)²⁾:



¹⁾ A. Haim, Acc. Chem. Res. **8**, 264 (1975).

²⁾ H. Taube, Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution, S. 66, Academic Press, New York 1970.

Unter der Voraussetzung, daß sich das Gleichgewicht der Vorläuferkomplexbildung schnell einstellt und der ET geschwindigkeitsbestimmend ist, ist die beobachtete Reaktion jeweils erster Ordnung bezüglich des Oxidans und erster Ordnung bezüglich des Reduktans:

$$RG = k[A^{m+}] \cdot [B^{n+}] \quad (1)$$

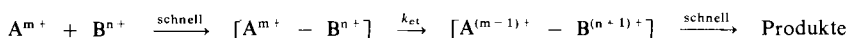
Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante, k , ist dann eine zusammengesetzte Größe:

$$k = k_{et} \cdot K \quad (2)$$

Um nun experimentell Aussagen über die Größe von k_{et} , der intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten, zu gewinnen, wurden zwei Konzepte entwickelt:

1. Unabhängige Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten K würden es erlauben, k_{et} zu berechnen. Dies gelang bisher nur dann, wenn die ET-Reaktionsgeschwindigkeit relativ langsam ist^{3, 4, 5)}.

2. Durch eine schnelle, irreversible Reaktion wird der reaktive Vorläuferkomplex in situ erzeugt, der dann intramolekular abregieren kann^{6, 7)}:

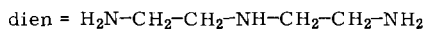
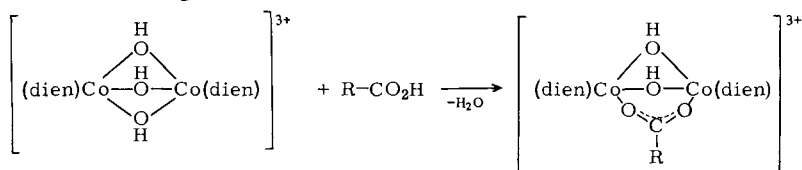


k_{et} kann in diesem Fall direkt gemessen werden.

In dieser Arbeit berichten wir über die Oxidation dreier isomerer Dihydroxybenzoesäuren durch Kobalt(III) in wäßriger, alkalischer Lösung. Die organischen Säuren und zwei Co^{III}-Zentren bilden in saurer Lösung einen stabilen Komplex; der reaktive Vorläuferkomplex wird dann durch schnelle Deprotonierung der phenolischen Hydroxygruppen gebildet, und der ET kann intramolekular ablaufen. Es handelt sich dabei formal um eine Verschiebung zweier Elektronen vom organischen Liganden zu zwei Co^{III}-Ionen.

Darstellung und Reaktivität der Komplexe

Durch Reaktion des zweikernigen, komplexen Kations Tri- μ -hydroxo-bis[(diethylen-triamin)kobalt(III)] in perchlorsaurer Lösung bei 60°C unter Ausschluß von Sauerstoff



	R-CO ₂ H
1	3,5-Dihydroxybenzoesäure
2	2,5-Dihydroxybenzoesäure
3	2,3-Dihydroxybenzoesäure
4	3,4-Dihydroxybenzoesäure
5	3,4-Dimethoxybenzoesäure

³⁾ R. D. Cannon und J. Gardiner, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3800 (1970), Inorg. Chem. **13**, 390 (1974).

⁴⁾ J. K. Hurst und R. H. Lane, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1703 (1973).

⁵⁾ J. J. Iwo und A. Haim, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1172 (1976).

⁶⁾ S. S. Isied und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8198 (1973).

⁷⁾ H. Fischer, G. M. Tom und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5512 (1976).

gelingt die Darstellung einer Reihe von μ -Carboxylato(*O,O'*)-di- μ -hydroxo-bis[(diethylentriamin)kobalt(III)]-Komplexen **1–5**, die eine symmetrische Carboxylato(*O,O'*)-Brücke enthalten.

Diese Reaktion ist der entsprechenden mit dem Tri- μ -hydroxo-bis[triamminkobalt(III)]-Kation vollständig analog^{8,9)}.

Alle hier erstmalig dargestellten komplexen Kationen sind in perchlorsaurer, wäßriger Lösung ($[\text{H}^+] \geq 10^{-4}$ mol/l) bei Ausschluß von Sauerstoff mehrere Tage ohne Veränderung des Lichtabsorptionsspektrums beständig. In alkalischem Medium (pH = 13) sind dagegen nur **1** und **5** bei 25°C mehrere Stunden haltbar – sie können durch Zugabe von Perchlorsäure wieder als Perchloratsalze ausgefällt werden.

Die Komplexe **2, 3, 4** zersetzen sich in alkalischer Lösung rasch. Die ehemals roten Lösungen werden dabei gelb-braun.

Die Produktanalyse (nach beendeter Reaktion wieder angesäuerter Lösungen) ergab, daß sich quantitativ Kobalt(II) und gelbe Verbindungen gebildet hatten. Im Falle von **2** wurde diese isoliert und an Hand der Spektren als *p*-Benzochinoncarbonsäure identifiziert. Die für substituierte *p*-Chinone charakteristischen Absorptionsmaxima (Lit.¹²⁾ S. 195 f.) wurden bei 290, 432 und 470 nm registriert.

Im Falle von **3** und **4** entstehen die Primärprodukte langsamer und gehen mit dem Amin-Liganden Folgereaktionen ein, so daß eine Isolierung der empfindlichen Chinoncarbonsäuren nicht gelang. Ihr Nachweis erfolgte qualitativ an Hand der UV-Differenzabsorptionsspektren von **3** und **4** bei pH 12 und Ansäuern nach einer Halbwertszeit. Dabei treten jeweils drei Maxima bei 280, 460 und 590 nm auf, die für *o*-Chinone typisch sind.

Die Stabilität der Komplexe **1** und **5** in alkalischer Lösung läßt sich damit erklären, daß hier aus strukturellen Gründen weder *o*- noch *p*-Chinone gebildet werden können. In sauren Lösungen liegen nur die vollständig protonierten Formen der Komplexe vor. Die oxidierende Wirkung der Co^{III} -Ionen reicht nicht mehr aus, um die Dihydroxybenzoesäuren in die entsprechenden Chinoncarbonsäuren umzuwandeln, weil durch Komplexbildung mit Aminen die oxidierende Wirkung von Kobalt(III) stark herabgesetzt ist. Das $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Kation ist dagegen dazu in der Lage.

Kinetik der Reaktion von **2** in alkalischer Lösung

Die Kinetik der Zersetzung von **2** in alkalischer Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen (13,9, 25, 39,7°C) in verschiedenen Puffersystemen gemessen. Um die $[\text{H}^+]$ -Konzentration während der Reaktion konstant zu halten und um die Fällung von Kobalhydroxiden zu verhindern, erwiesen sich Diethylentriamin und Thioglycolsäure-Pufferlösungen (0,2 mol/l) als geeignete Reaktionsmedien. In Abb. 1 ist der zeitliche Verlauf der Zersetzung in einem Diethylentriamin-Puffer dargestellt.

Zwei isosbestische Punkte (452, 492 nm) bleiben erhalten, bis etwa 96% des eingesetzten Co^{III} reduziert sind. Ein langsamerer Reaktionsschritt schließt sich an, der einer Folgereaktion des entstandenen Chinons mit Diethylentriamin zugeordnet werden kann. Dieser Schritt wurde nicht näher untersucht.

⁸⁾ H. Siebert und G. Tremmel, Z. Anorg. Allg. Chem. **390**, 292 (1972).

⁹⁾ K. Wieghardt, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2548.

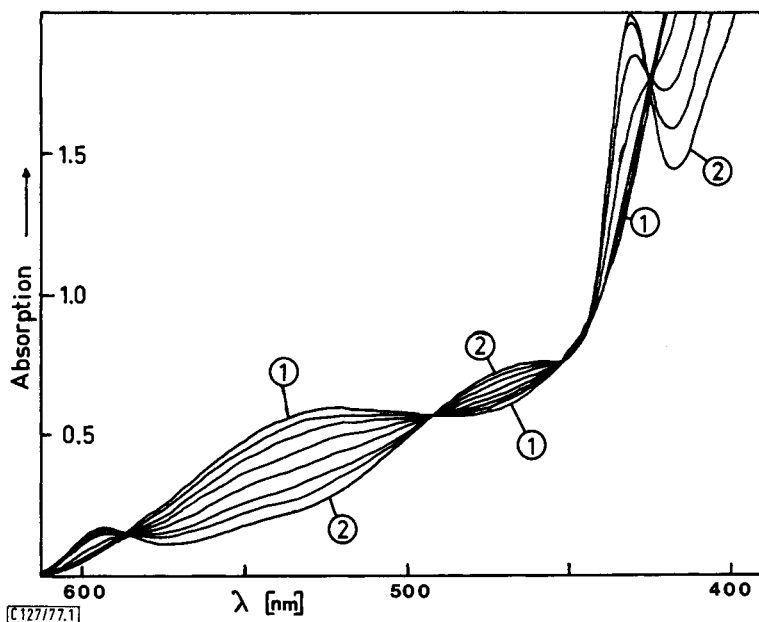


Abb. 1. Lichtabsorptionsspektrum einer etwa 0.5×10^{-3} mol/l-Lösung von 2 als Funktion der Zeit; pH = 9.6 (Diethylentriamin-Puffer), 25°C . 1 wurde nach 1.5 min Reaktionszeit aufgezeichnet, 2 nach 18 min (96% Umsatz)

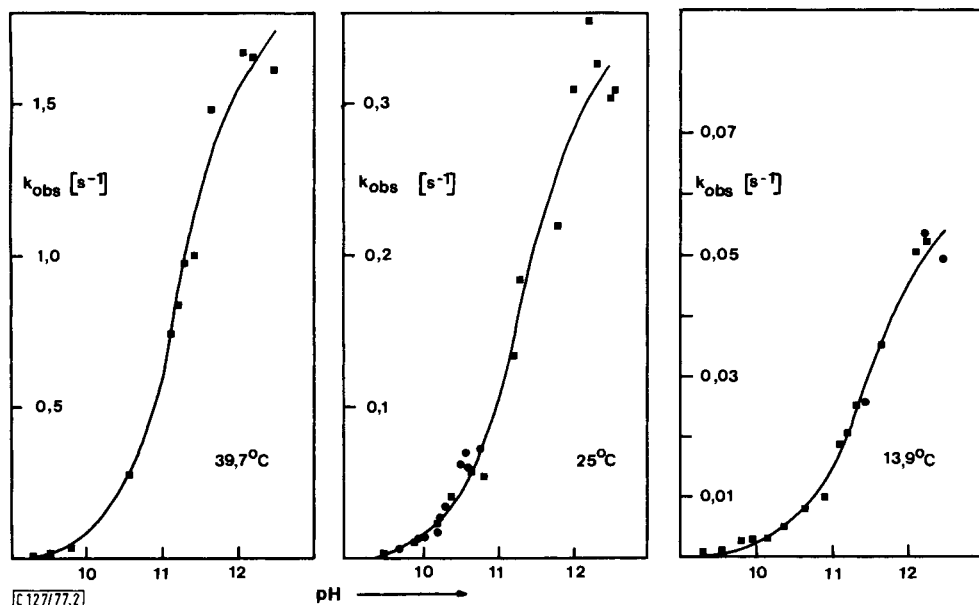


Abb. 2. k_{obs} der intramolekularen Zersetzung von 2 als Funktion des pH-Wertes und der Temperatur. Reaktionsmedium: ■ Diethylentriamin-Puffer (0.2 mol/l); ● Thioglycolsäure-Puffer (0.2 mol/l) Ionenstärke: 1.0 mol/l, eingestellt mit LiClO_4

Bei konstantem pH-Wert der Reaktionslösungen waren Auftragungen des $\lg(A_t - A_\infty)$ gegen die Zeit t linear, wobei A_t die Absorption der Lösung bei $\lambda = 528$ nm zur Zeit t und A_∞ diejenige nach etwa 5 Halbwertszeiten bedeuten. Aus der Steigung dieser Geraden wurde eine Geschwindigkeitskonstante nach erster Ordnung, $k_{\text{obs}} [\text{s}^{-1}]$, ermittelt. Bei konstanter $[\text{H}^+]$ -Konzentration ist diese Geschwindigkeitskonstante *unabhängig* von der jeweiligen Komplexkonzentration ($[(\text{Co}_2^{\text{III}})] = 0.2 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$):

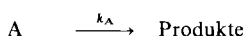
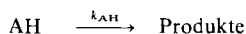
$$-d[(\text{Co}_2^{\text{III}})]/dt = k_{\text{obs}}[(\text{Co}_2^{\text{III}})] \quad (3)$$

Dieses Verhalten stellt den kinetischen Beweis dafür dar, daß es sich um eine *intramolekulare* Reaktion handelt.

k_{obs} ist nun eine komplizierte, nicht lineare Funktion der $[\text{H}^+]$ -Konzentration des Reaktionsmediums. In Abb. 2 ist k_{obs} als Funktion des pH-Wertes bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Es sei darauf hingewiesen, daß k_{obs} ebenfalls unabhängig von der Art des Puffers ist. Dies schließt Protonenübertragung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.

Ein Mechanismus, bei dem die an den beiden phenolischen Hydroxylsauerstoffatomen des organischen Liganden protonierte Form (AH_2) nicht reaktiv ist, die monoprotionierte Form (AH) und die vollständig deprotonierte Form (A) dagegen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (k_{AH} und k_{A}) reagieren, führt zu der formalen kinetischen Gleichung (4)¹⁰⁾.



$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{AH}} \cdot K_{\text{AH}_2} \cdot [\text{H}^+] + k_{\text{A}} \cdot K_{\text{AH}} \cdot K_{\text{AH}_2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{\text{AH}_2}[\text{H}^+] + K_{\text{AH}} \cdot K_{\text{AH}_2}} \quad (4)$$

Mit Hilfe eines Computerprogramms für Gl. (4) wurden die in Abb. 2 dargestellten Kurvenzüge berechnet. Die jeweils „besten“ Werte für die vier Konstanten K_{AH} , K_{AH_2} und k_{AH} , k_{A} bei jeweils einer Reaktionstemperatur wurden dabei nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Auftragung von $\lg(k_{\text{A}}/T)$ gegen $1/T$ (Eyring-Diagramm) ist sehr gut linear. Die daraus ermittelten Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sind gleichfalls in Tab. 1 angegeben. Wegen wesentlich größerer Ungenauigkeit der k_{AH} -Werte können zuverlässige Aktivierungsparameter mit den vorhandenen Meßdaten nicht ermittelt werden.

Daß der hier vorgeschlagene Mechanismus mit großer Wahrscheinlichkeit das tatsächliche Geschehen richtig beschreibt, wird durch drei Argumente erhärtet:

1. Die hier aus *kinetischen* Daten ermittelten Dissoziationskonstanten K_{AH_2} und K_{AH} stimmen recht gut mit denjenigen überein, die für die nicht komplex gebundene 2,5-Di-

¹⁰⁾ R. G. Wilkins, The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes, S. 46, Allyn and Bacon, Inc., Boston 1974.

Tab. 1. Kinetische Daten der intramolekularen Redoxreaktionen nach Gl. (4) der Komplexe 2, 3, 4 (Ionenstärke 1.0 mol/l, eingestellt mit LiClO_4)

Komplex	T [°C]	$\text{p}K_{\text{AH}_2}$	$\text{p}K_{\text{AH}}$	$10^3 k_{\text{AH}}$ [s ⁻¹]	k_{A} [s ⁻¹]
2	13.9	9.0 ± 0.1	11.5 ± 0.1	1.0 ± 1.0	$0.061 \pm 0.005^{\text{a)}}$
	25.0	9.1 ± 0.1	11.3 ± 0.1	1.5 ± 1.0	$0.345 \pm 0.02^{\text{a)}}$
	39.7	9.2 ± 0.1	11.3 ± 0.1	9.9 ± 4.0	$1.83 \pm 0.1^{\text{a)}}$
3	25.0	11.2 ± 0.3	13.1 ± 0.3	5.6 ± 2.0	0.031 ± 0.01
4	25.0	$8.8^{\text{b)}}$	$13.0^{\text{b)}}$	2.0 ± 1.0	0.024 ± 0.01

^{a)} Aktivierungsparameter für die Reaktion der deprotonierten Form von 2:

$$\Delta H^* = 22.8 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}, \Delta S^* = +16 \pm 2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

^{b)} Geschätzte Werte.

hydroxybenzoesäure gefunden wurden ($\text{p}K_{\text{AH}_2} = 10.5$ und $\text{p}K_{\text{AH}} > 12$, Ionenstärke 0.1 mol/l¹¹⁾), wenn man die größere Ionenstärke berücksichtigt sowie die Koordination der Carboxylgruppe an zwei *elektronenziehende* Co^{III} -Ionen im Komplex. Beide Umstände würden die Dissoziation der Hydroxylprotonen erleichtern – die etwas kleineren $\text{p}K$ -Werte für 2 können so plausibel erklärt werden.

2. Aus den Daten der Tab. 1 geht hervor, daß die aus kinetischen Messungen ermittelten Dissoziationskonstanten nur eine sehr geringe, innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegende Temperaturabhängigkeit (13.9–39.7°C) zeigen; die Geschwindigkeitskonstanten k_{A} unterscheiden sich dagegen sehr stark. Ähnliches Verhalten wird für den freien Liganden beobachtet.

3. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{A}}/k_{\text{AH}}$ ist immer $\gg 1$, d. h. die deprotonierte Form des Hydrochinons wird schneller oxidiert als die monoprotionierte Form. Dies spiegelt eigentlich nur die leichtere Oxidierbarkeit von A im Vergleich mit AH wider, wie es gleichfalls durch elektrochemische Untersuchungen für die nicht komplex gebundenen Hydrochinone gezeigt wurde¹²⁾.

Kinetik der Reaktion von 3 und 4 in alkalischer Lösung

Die Zersetzungskinetik der Komplexe 3 und 4 wurde analog gemessen. Da der erste Schritt der Reaktionen wesentlich langsamer ist als bei 2 und wegen der hier ebenfalls beobachteten Folgereaktionen wurden allerdings die numerischen Werte von k_{obs} nach der Methode von *Guggenheim*²⁴⁾ ermittelt, wenn der pH-Wert der Reaktionslösung größer als 10 war. In Abb. 3 sind die jeweiligen Werte von k_{obs} als Funktion des pH-Wertes dargestellt.

Die eingezeichneten Kurven sind mittels Gl. (4) und den Konstanten der Tab. 1 berechnet worden. Da die Fehlergrenzen der ermittelten Werte recht groß sind – eine Folge der experimentellen Schwierigkeiten, Messungen bei $\text{pH} > 13.0$ durchzuführen –, wurden nur Messungen bei 25°C vorgenommen. Es zeigte sich, daß die Meßreihe an Komplex 4 zu keiner eindeutigen Lösung führte, wenn alle vier Parameter (k_{A} , K_{AH_2} , k_{AH} , K_{AH}) als unabhängige Variable behandelt wurden. In diesem Fall wurden daher numerische

¹¹⁾ J. Tsin-jao, L. Sommer und A. Okac, Coll. Czech. Chem. Commun. 27, 1171 (1962).

¹²⁾ The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the Quinoid Compounds, Part 2, Edited by S. Patei, S. 752f., John Wiley & Sons, London 1974.

Werte der Dissoziationskonstanten K_{AH_2} und K_{AH} geschätzt und die dann gültigen „Bestwerte“ für k_{A} und k_{AH} ermittelt. Als Schätzwerte wurden die analogen Daten der nicht komplex gebundenen Carbonsäuren genommen: $\text{p}K_{\text{AH}_2} = 8.8$, $\text{p}K_{\text{AH}} = 13.0$, Ionenstärke: $0.1 \text{ mol/l}^{13)}$.

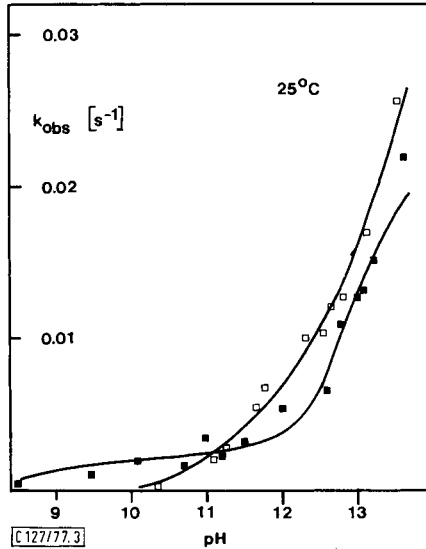


Abb. 3. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} der intramolekularen Zersetzung von 3 (□) und 4 (■) als Funktion des pH-Wertes [25°C, Ionenstärke 1.0 mol/l (LiClO_4), 0.2 mol/l Diethylentriamin-Puffer]

Für Komplex 3 konnte auf obige Annahme verzichtet werden. Die beiden aus kinetischen Daten ermittelten $\text{p}K$ -Werte stimmen wiederum recht gut mit denen für das 2,3-Dihydroxybenzoat-Anion gemessenen überein ($\text{p}K_{\text{AH}_2} = 11.8$, $\text{p}K_{\text{AH}} > 13$, $I = 0.1 \text{ mol/l}^{11)}$). Die auffällige Verschiebung der $\text{p}K_{\text{AH}}$ -Werte der 2,3- und 3,4-Dihydroxybenzoat-Anionen ($\text{p}K_{\text{AH}} 13$) gegenüber dem 2,5-Dihydroxybenzoat-Anion ($\text{p}K_{\text{AH}} = 10.5$) wird mit einer über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Form der monoprotonierten 1,2-Dihydroxyverbindungen erklärt.

Es ist bemerkenswert, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der deprotonierten Formen der beiden komplexen 1,2-Dihydroxyverbindungen 3 und 4 etwa gleich groß sind; andererseits reagieren sie aber deutlich langsamer als die entsprechende Form der 2,5-Dihydroxyverbindung 2. Die Herstellung von *o*-Chinonen aus den Hydrochinonen ist allgemein energetisch ungünstiger als die Darstellung von *p*-Chinonen. Das gleiche Bild ergibt sich bei der intermolekularen Oxidation der nicht komplex gebundenen Dihydroxybenzoesäuren in saurer Lösung durch das starke Oxidationsmittel $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ¹⁴⁾.

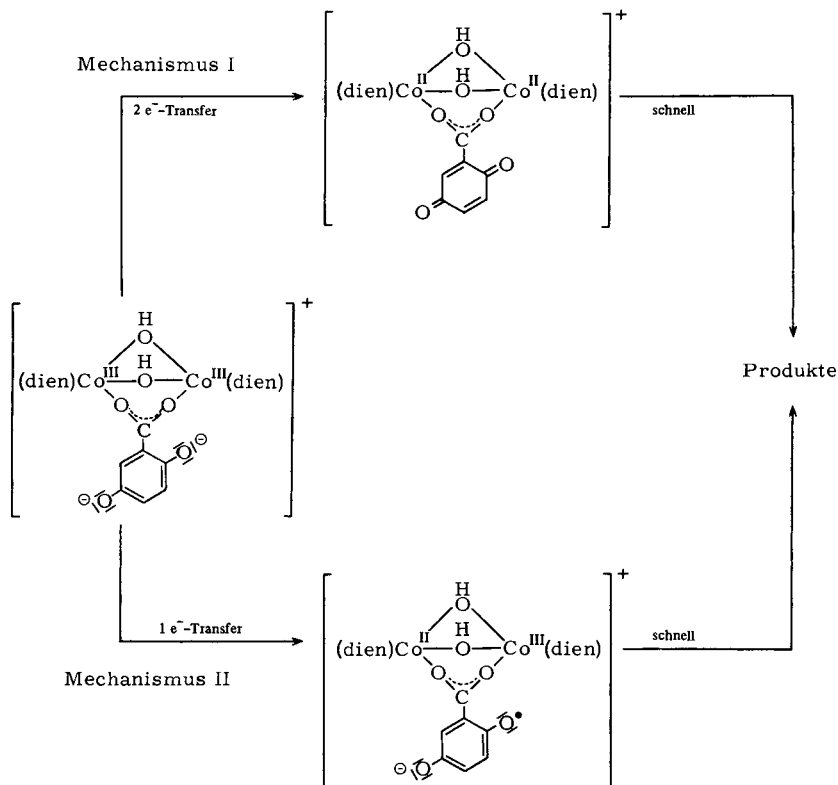
Diskussion

Aus der kinetischen Untersuchung der Zersetzung der Komplexe 2, 3, 4 in alkalischer Lösung geht hervor, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein intramolekularer

¹³⁾ L. Sommer und J. Havel, Coll. Czech. Chem. Commun. **29**, 690 (1964).

¹⁴⁾ E. Pelizzetti und E. Mentasti, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2222.

ET ist, bei dem zum einen die an den phenolischen Hydroxylgruppen monoprotinierten Formen und zum anderen die unprotinierten Formen reagieren. Ein Beweis konnte jedoch nicht erhalten werden, ob es sich bei dem ET um einen synchronen Zwei-Elektronen-Schritt handelt (Mechanismus I), oder ob im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur ein Elektron zu einem Co^{III} -Ion transferiert wird unter Ausbildung eines sehr reaktiven Semichinons, das dann seinerseits schnell abreagiert (Mechanismus II).



Die 2,3-, 3,4- und 2,5-Dihydroxybenzoesäuren werden in saurer Lösung durch starke Ein-Elektronen-Oxidationsmittel wie z. B. $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ^{14, 15}, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bipyridyl})_3]^{3+}$ ¹⁶, oder $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ ¹⁷, im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt über einen intermolekularen outer-sphere-Mechanismus zu den entsprechenden Semichinonen oxidiert und erst in einem schnellen, anschließenden Schritt zu den Chinonen. Besonders auffällig für diese Reaktionen scheinen uns die Aktivierungsparameter zu sein. Die Aktivierungsenthalpien liegen alle zwischen 5 und 10 kcal/mol und die Aktivierungsentropien sind *negativ*.

Ganz im Gegensatz dazu wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Zersetzung von **2** für den k_A -Reaktionsweg, der einen intramolekularen ET darstellt, eine große

¹⁵) E. Pelizzetti, E. Mentasti und E. Pramauro, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 23.

¹⁶) E. Mentasti und E. Pelizzetti, Transition Met. Chem. **1**, 281 (1976).

¹⁷) E. Mentasti, E. Pelizzetti und C. Baiocchi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 132, und J. Phys. Chem. **80**, 2979 (1977).

Aktivierungsenthalpie (22.8 kcal/mol) und eine positive Aktivierungsentropie ($+16 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ermittelt. Aus den geringen bisher zur Verfügung stehenden experimentellen Daten über Aktivierungsenergien intramolekularer ET-Prozesse kann immerhin geschlossen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Franck-Condon-Aktivierungsschwelle bestimmt wird (große ΔH^\ddagger -Werte) und daß im allgemeinen die Aktivierungsentropie nahe Null ist^{18, 19)}.

Für die in unserem System gefundene positive Aktivierungsentropie schlagen wir folgende Interpretation vor: Bei dem reaktiven Vorläuferkomplex für den k_A -Reaktionsweg von **2** handelt es sich formal um ein positiv geladenes Kation mit unsymmetrischer Ladungsverteilung, das als Zwitterion aufgefaßt werden kann. Bei Annahme eines synchronen Zwei-Elektronentransfers entsteht ein Folgekomplex, der natürlich ebenfalls die Ladung $+1$ besitzt, jedoch kein Zwitterion ist. Der Ordnungsgrad des aktivierten Übergangszustandes muß also geringer sein als der des Ausgangskomplexes.

Es soll aber betont werden, daß auch ein Ein-Elektronen-Mechanismus II, bei dem eine koordinierte Semichinoncarbonsäure im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entsteht, zu einer positiven Aktivierungsentropie führt. Denn auch durch die Reduktion nur eines Co^{III} -Zentrums würde die dipolare Ladungsverteilung des Vorläuferkomplexes graduell abgebaut, d. h. der Ordnungsgrad würde ebenfalls kleiner werden.

Wir danken Herrn Dr. R. Wartchow, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover, sehr herzlich für die Erstellung eines Ausgleichprogramms für die Gleichung (4). Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Synthese der Komplexe: Die μ -Carboxylato(O, O')-di- μ -hydroxo-bis[(diethylentriamin)kobalt(III)]-Komplexe **1**–**5** können durch Reaktion von Tri- μ -hydroxo-bis[(diethylentriamin)kobalt(III)]²⁰⁾ in perchlorsaurer Lösung mit den entsprechenden Carbonsäuren dargestellt werden. Zu besseren Ausbeuten gelangten wir jedoch, wenn vom etwas schwerer löslichen und leichter erhältlichen Di- μ -hydroxo-[aqua(diethylentriamin)kobalt(III),nitrat(diethylentriamin)kobalt(III)]-Komplex ausgegangen wurde, der auf folgendem Weg als Nitrat/Perchlorat-Mischsalz erhalten wurde: 16 g des Neutralkomplexes (Diethylentriamin)trinitratokobalt(III), [(dien)- $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$]²¹⁾, wurden bei 40 °C in 100 ml Wasser gelöst. Zur erkalteten Lösung (20 °C) wurde unter Rühren tropfenweise konz. NH_3 gegeben, bis die Lösung pH = 8 erreicht hatte („Verolung“). Nach etwa 30 min wurden 15 ml konz. HClO_4 und bis annähernd zur Sättigung NaClO_4 zugegeben. Die Lösung wurde 2 h bei 0 °C stehengelassen. Violette Kristalle wurden abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen. Ausb. 6.0 g. Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung oder Charakterisierung weiter verwendet.

Da die Synthese der Komplexe mit den verschieden substituierten Benzoesäuren als Ligand ähnlich ist, wird hier nur eine allgemeine Vorschrift angegeben:

¹⁸⁾ H. Fischer, G. M. Tom und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5512 (1976).

¹⁹⁾ H. Spiecker und K. Wieghardt, Inorg. Chem. **16**, 1290 (1977).

²⁰⁾ H. C. Kähler, G. Geier und G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta **57**, 802 (1974), und J. Bösch, Dissertation Nr. 4579, ETH Zürich.

²¹⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., „Kobalt“, Teil B Ergänzungsband, Lieferung 2, S. 596.

1.5 mmol der jeweiligen Benzoesäure wurden in 40 ml 0.5 mol/l-Perchlorsäure unter einer Stickstoffatmosphäre bei 50°C gelöst. In einigen Fällen mußte etwas Ethanol zugegeben werden, bis alles gelöst war. Dann wurden 3.0 g (≈ 0.5 mmol) des oben beschriebenen Rohproduktes an Kobalt(III)-Komplex zugegeben und die Lösung wurde 20 min bei 60°C gerührt. Die ursprünglich violette Farbe der Lösung wurde mit fortschreitender Reaktion rot. Zu der auf 0°C abgekühlten Lösung wurden 20 ml konz. eiskalte Perchlorsäure gegeben. Nach etwa 2 h wurden die ausgefallenen, roten Kristalle abgesaugt, mit wenig 1 mol/l- HClO_4 , Ethanol und Ether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Komplexe wurden durch Lösen in wenig 0.01 mol/l- HClO_4 (30°C) und erneutes Ausfällen mit konz. HClO_4 umkristallisiert, bis das IR-Spektrum keine Anwesenheit von NO_3^- -Ionen (1390 cm^{-1}) mehr zeigte. Alle dargestellten Substanzen (Tab. 2) sind unter Stickstoff wochenlang haltbar, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit sind die Komplexe 2, 3, 4 jedoch empfindlich.

Tab.2. Analytische Daten der μ -Carboxylato(O,O')-di- μ -hydroxo-bis[(diethylentriamin)kobalt(III)]-perchlorat-X-Hydrat-Komplexe

Komplex	X	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
			C	H	N	Cl	Co
1	1	$\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{19}$ (827.7)	Ber. 21.77	4.26	—	—	14.24
			Gef. 22.0	4.3	—	—	13.9
2	2	$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{20}$ (845.8)	Ber. 21.30	4.41	—	12.58	13.94
			Gef. 21.3	3.9	—	12.5	13.8
3	3	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{21}$ (863.8)	Ber. 20.86	4.55	9.73	—	—
			Gef. 20.5	4.3	9.8	—	—
4	2	$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{20}$ (845.8)	Ber. 21.30	4.41	—	—	13.94
			Gef. 21.2	4.5	—	—	13.9
5	2	$\text{C}_{17}\text{H}_{43}\text{Cl}_3\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_{21}$ (891.8)	Ber. 23.36	4.7	9.6	—	—
			Gef. 23.5	4.5	9.4	—	—

Charakteristisch für die zweikernigen Kobalt(III)-Komplexe mit Carboxylato-Brücken ist die Lage der antisymmetrischen $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung bei $1545 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ und die symmetrische $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung bei $1420 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ⁹⁾. Die Differenz der beiden Schwingungen $\Delta\tilde{\nu} = 125 \text{ cm}^{-1}$ beweist die symmetrische Struktur der Carboxylato-Brücke ⁶⁾.

Die Lage und Intensität des ersten UV-Absorptionsmaximums aller hier dargestellten Verbindungen ist praktisch unabhängig von der Natur des organischen Brückenliganden: $\lambda_{\text{max}} = 526 \pm 2 \text{ nm}$ ($\epsilon = 188 \pm 3 \text{ Liter mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Kinetische Messungen: Die Kinetik der Zersetzungen wurde spektralphotometrisch beim ersten Absorptionsmaximum der zweikernigen Komplexe (526 nm) gemessen. Alle Reaktionslösungen wurden 15 min mit Argon durchspült, um sie von Sauerstoff zu befreien. Schnellere Reaktionen ($t_{1/2} < 1 \text{ min}$) wurden mit einer Stopped-Flow-Strömungsapparatur, Durrum Model D-110, gemessen. Dabei wurden saure Komplexlösungen innerhalb von 0.004 s mit dem basischen Puffergemisch durchmischt. Langsamere Reaktionen wurden mit einem Unicam-Spektralphotometer SP 1700 und einer Stoppuhr gemessen. Die beiden Reaktionslösungen (etwa $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ Komplex in $10^{-4} \text{ mol/l-HClO}_4$ einerseits und das jeweilige alkalische Puffergemisch andererseits) wurden mittels Plastikspritzen und V2A-Injektionsnadeln in der Küvette innerhalb von 10 s gemischt.

Geschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung wurden für den jeweils ersten Reaktionsschritt aller untersuchten Reaktionen graphisch ermittelt durch Auftragung von $\lg(A_t - A_\infty)$ gegen die Zeit t , wobei A_t die Absorption der Lösung zur Zeit t und A_∞ diejenige nach etwa 5 Halbwertszeiten war. In den Fällen, wo der langsamere, zweite Reaktionsschritt die Bestimmung von A

ausschloß, konnte die interessierende Geschwindigkeitskonstante des ersten Schrittes durch Anwendung eines „consecutive reaction treatment“^{22, 23)} ermittelt werden.

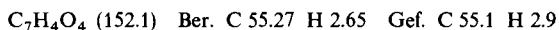
Um die Fällung von Kobalhydroxiden durch das während der Reaktion entstehende Kobalt(II) zu verhindern, war es notwendig, Puffersysteme zu wählen, die das entstehende Kobalt(II) rasch komplexieren. Als besonders geeignet erwiesen sich Gemische aus:

- a) Diethylentriamin/Perchlorsäure bzw. Lithiumhydroxid.
- b) Thioglycolsäure/Lithiumhydroxid.

Die Komplexkonzentration im individuellen Experiment und die Konzentration der Pufferlösung (0.2 mol/l) war so gewählt, daß pH-Änderungen während der Reaktion kleiner als 0.06 Einheiten waren. Die Ionenstärke war mit LiClO_4 auf 1.0 mol/l eingestellt. Der jeweilige pH-Wert der Reaktionslösungen wurde einmal mit einem Digital-pH-Meter E 500 (Metrohm Herisau) direkt in der ausreagierten Lösung unter Sauerstoffausschluß gemessen sowie in einer vollständig analog zusammengesetzten Pufferlösung, die keinen Komplex enthielt. Beide Messungen stimmten befriedigend überein.

Nachweis der Chinoncarbonsäuren aus 2, 3 und 4

a) Eine alkalische Lösung von 2 (0.5 g in 100 ml 0.1 mol/l-Diethylentriamin) wurde nach beendeter Reaktion mit HClO_4 angesäuert (pH 4). Ausethern, Abdampfen und Trocknen über P_2O_5 lieferte 84 mg einer gelben Substanz. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1680 (s, Sh), 1665 (s) und $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1440 (s) cm^{-1} . – UV (0.1 mol/l HClO_4 in Wasser): $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.1$), 432 (2.9), 470 (2.5). ϵ wurde nicht durch Einwaage bestimmt, sondern unter der Annahme von 95% Umsatz und vollständiger Extraktion berechnet.



Das aus einer alkalischen Lösung von 2, 3 und 4 (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) entstandene Co^{II} wurde nach beendeter Reaktion und Ansäuern mit HClO_4 (pH 5) mittels eines schwach sauren Ionenaustauschers (Sephadex C-25, H^+ -Form) von den organischen Reaktionsprodukten abgetrennt, und nach Elution mit HClO_4 durch Titration mit EDTA quantitativ bestimmt.

b) $1 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l Lösungen von jeweils 3 und 4 (pH 12, Diethylentriamin-Puffer) wurden nach genau einer Halbwertszeit angesäuert, um die Reaktion zu unterbrechen. Von dem dann erhaltenen UV-Spektrum wurde der Anteil, der von den nicht reagierten Ausgangskomplexen 3 bzw. 4 stammt, abgezogen. Das so erhaltene Differenzspektrum wurde nochmals korrigiert um den Beitrag von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

²²⁾ Techniques of Chemistry, Volume VI, Part I: Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, S. 758 f., Wiley-Interscience Publication, New York 1974.

²³⁾ K. L. Scott, M. Green und A. G. Sykes, J. Chem. Soc. A 1971, 3657.

²⁴⁾ E. A. Guggenheim, Phil. Mag. 2, 538 (1926).