

## 296. Ein Kobalt(II)-Corrin-Komplex als reversibler Sauerstoffträger. Eine ESR.-spektroskopische Untersuchung<sup>1)</sup>

von A. von Zelewsky

Institut für anorganische Chemie der Universität Fribourg, 1700 Fribourg

(9. X. 72)

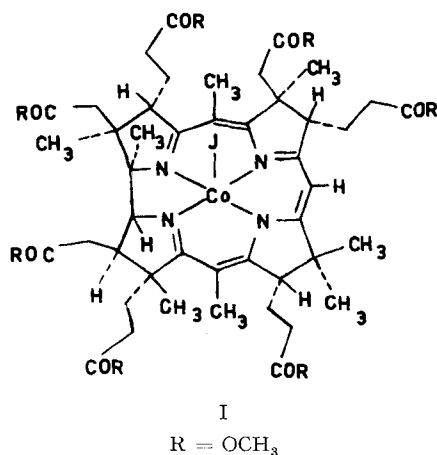
*Summary.* The diamagnetic crystalline Jodo-Co(II)-cobyricacid-heptamethylester dissolves in benzene or toluene forming solutions which contain the monomeric paramagnetic complex unit. From anisotropic ESR.-parameters, measured in frozen solutions, follows a ground state configuration  $(d_{xz}, d_{yz})^4 (d_{xy})^2 (d_z)^1$  for the Co(II). The unpaired electron is highly delocalized to the axially coordinated iodide ion, giving rise to a strong hyperfine coupling with the iodine nucleus. The complex forms in a very fast and completely reversible reaction a 1:1 adduct with molecular oxygen in toluene solutions below ca. 280°K. ESR.-parameters of the oxygen adduct are presented and discussed. Thermodynamic data for the formation reaction of the adduct are estimated.

Kobalt(II)-Komplexe von verhältnismässig einfacher Struktur, die molekularen Sauerstoff teilweise reversibel zu binden vermögen, sind schon lange bekannt<sup>2)</sup>. Seit den umfangreichen Arbeiten von *M. Calvin et al.* [2], über Kobalt(II)-Komplexe mit Schiff'schen Basen als Liganden, ist eine grosse Zahl weiterer Kobalt(II)-Sauerstoffträger untersucht worden [1]. In der weitaus überwiegenden Zahl der untersuchten Komplexe ist sowohl in Lösung als auch bei Festkörperaddukten ein Verhältnis Metall:O<sub>2</sub> = 2:1 gefunden worden. Bereits in *Calvin's* Arbeiten [2] findet sich aber ein Hinweis auf die Bildung eines 1:1-Adduktes im Falle des N,N'-di-*n*-propylamino-bis-(salicylideniminato)-Kobalt(II) (= Co(SalPr)). *Floriani & Calderazzo* [3] konnten dann allerdings nachweisen, dass Co(SalPr) je nach Lösungsmittel Gemische verschiedener Addukte bildet, die zudem nur teilweise reversibel deoxygeniert werden können. Erst kürzlich ist nun bei einigen Co(II)-Komplexen eine ausschliessliche 1:1-Adduktbildung nachgewiesen worden [3], [4].

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über ESR.-spektroskopische Untersuchungen eines Co(II)-Corrin-Komplexes sowie von dessen 1:1-Sauerstoffaddukt. Der untersuchte Jodo-Co(II)-cobyriinsäureheptamethylester (I) (= Co(cobyr)J) wurde im organisch-chemischen Laboratorium der ETH Zürich von *A. Eschenmoser et al.* aus einem Produkt eines partiellen Abbaus von Vitamin B<sub>12</sub> synthetisiert [5]. Der kristalline Festkörper ist sowohl bei 77°K als auch bei 298°K diamagnetisch, während das NMR.-Spektrum in Benzol auf einen paramagnetischen Grundzustand des Komplexes hinweist [5]. In der Tat zeigt eine benzolische Lösung von Co(cobyr)J bereits bei 25°C ein asymmetrisches ESR.-Spektrum mit teilweise aufgelöster Hyperfeinstruktur. Der Diamagnetismus des Festkörpers muss demnach durch eine Di- bzw. Polymerisation des Komplexes über Jodbrücken bei der Bildung des Gitters verur-

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen an der XIIIth International Conference on Coordination Chemistry. Krakau-Zakopane 1970.

<sup>2)</sup> Für einen neueren Übersichtsartikel der reversiblen Oxygenierung von Metallkomplexen siehe [1].



sacht werden; Metall-Metall-Bindungen, wie sie in anderen *low-spin* Co(II)-Komplexen vorliegen [6], dürften aus sterischen Gründen kaum zu erwarten sein.

Das ESR.-Signal einer benzolischen Lösung von Co(cobyr)J verschwindet nach Abkühlung unter den Gefrierpunkt, auch wenn die Probe sehr rasch von Raumtemperatur auf 77°K gebracht wird. In sauerstofffreiem Toluol hingegen kann das Signal über den ganzen Temperaturbereich von 77°K bis 393°K beobachtet werden. In gefrorenen Lösungen erhält man unterhalb ca. 160°K ein Spektrum mit den für

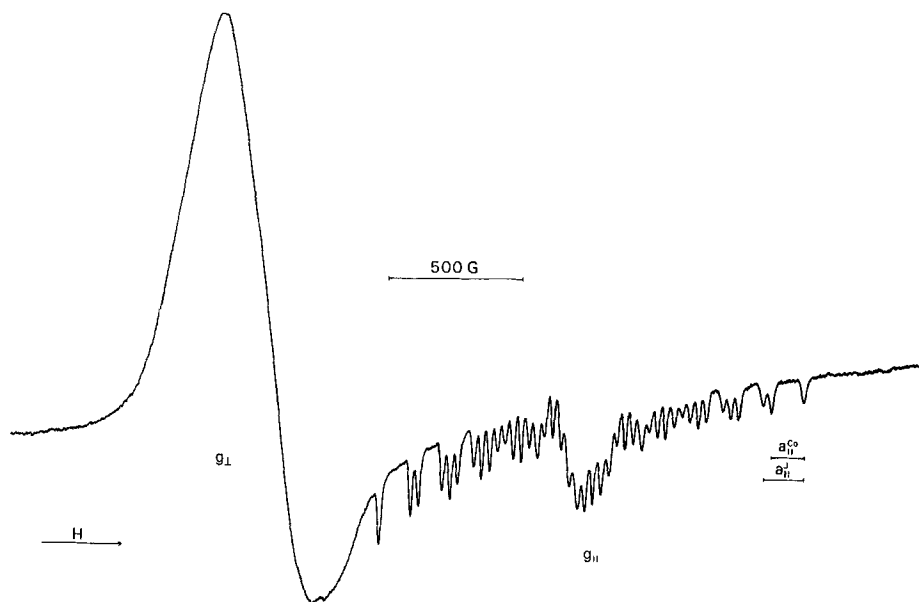


Fig. 1. Q-Band-Spektrum von Co(cobyr) bei 120°K in Toluol

Die zusätzliche Absorption bei  $g \approx 2$  rührt von einem kleinen Anteil Co(cobyr) · O<sub>2</sub> her (ca. 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>). Beim Arbeiten mit den engen Q-Band-Röhrchen konnte O<sub>2</sub> nicht vollständig entfernt werden.

polykristalline oder amorphe Proben typischen Merkmalen. Das Q-Band-Spektrum<sup>3)</sup> (Fig. 1) erlaubt eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Linien, die innerhalb der erreichbaren Auflösung auf eine axiale Symmetrie des  $g$ - und der Hyperfeintensoren  $A^{\text{Co}}$  und  $A^{\text{J}}$  hinweisen (Tab. 1). Sowohl die Werte des  $g$ -Tensors als auch die Kopplungskonstanten sind nur mit einer Konfiguration  $(d_{xz}, d_{yz})^4(d_{xy})^2(d_{z^2})^1$  für das Co(II) vereinbar [7]. Überraschend ist der ausserordentlich grosse Wert für  $A_{\parallel}^{\text{J}}$ , der auf eine ausgeprägte Kovalenz der Co-J-Bindung hindeutet. Das ungepaarte Elektron beherbergende  $\sigma$ -antibindende Orbital kann als Linearkombination (1) dargestellt werden:

$$\psi_{z^2} = \alpha \cdot \psi_{d_{z^2}}^{\text{Co}} - (\beta_s \psi_{5s}^{\text{J}} + \beta_{p\sigma} \psi_{5p\sigma}^{\text{J}}) \quad (1)$$

Verwendet man die von Windsor *et al.* [8] angegebenen Parameter für Jodid als Ligand, so erhält man aus  $a_{\text{iso}}^{\text{J}} \approx 4,67 \text{ mK}^4$ )<sup>5)</sup> sowie aus dem experimentellen Wert für  $A_{\parallel}^{\text{J}}$  als grobe Schätzung  $\beta_s = 0,12$  und  $\beta_{p\sigma} = 0,44$ <sup>6)</sup>. Wegen dieser starken Delokalisierung des ungepaarten Elektrons ist es möglich, das ESR.-Spektrum bei für Co(II)-Komplexe ungewöhnlich hohen Temperaturen in Lösung zu beobachten. Aller-

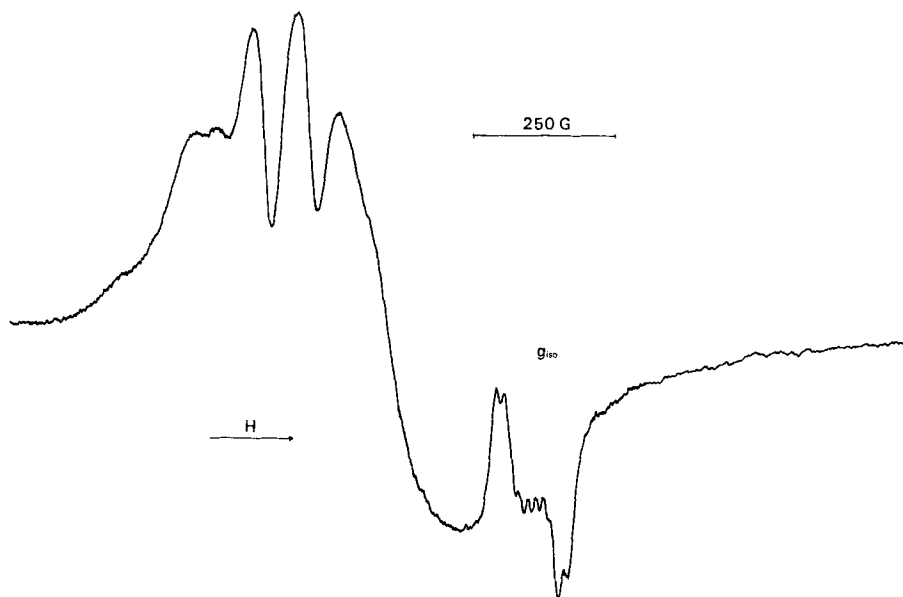


Fig. 2. X-Band-Spektrum von  $\text{Co}(\text{cobyr})$  und  $\text{Co}(\text{cobyr}) \cdot \text{O}_2$   
Sauerstoffhaltige Lösung in Toluol bei 253°K

<sup>3)</sup> X-Band-Spektren sind wegen der starken Überlappung der Linien und aufgrund der auftretenden Effekte höherer Ordnung weniger leicht zu interpretieren, führen aber prinzipiell zu denselben Resultaten.

<sup>4)</sup> Berechnet als  $\frac{1}{3} (A_{\parallel}^{\text{J}} + 2A_{\perp}^{\text{J}})$ .

<sup>5)</sup> Kopplungskonstanten werden in Millikayser angegeben.

<sup>6)</sup> Es muss darauf hingewiesen werden, dass diesen Koeffizientenwerten nur eine qualitative Bedeutung zugeschrieben werden kann, da die erhältlichen Angaben über  $|s(o)|^2$  und  $\langle r^{-3} \rangle$  nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse im vorliegenden Komplex übertragen werden können und zudem keinerlei Einflüsse der Spinpolarisation innerer s-Schalen berücksichtigt werden.

dings ist das Spektrum auch bei 393°K in Toluol bei 9,4 GHz noch stark asymmetrisch, da die relativ langsame Rotationsbewegung der grossen Molekeln für eine vollständige Ausmittlung der anisotropen Anteile nicht genügt. Q-Band-Spektren in Lösung sind dementsprechend noch ausgeprägter asymmetrisch und zeigen keine aufgelöste Hyperfeinstruktur. Die isotropen ESR.-Parameter können wegen der Asymmetrie der Spektren selbst bei hohen Temperaturen nicht zuverlässig bestimmt werden.

In sauerstoffhaltigen Lösungen von Co(cobyr)J in Toluol werden bis ca. 280°K identische Spektren wie in sauerstofffreien Lösungen beobachtet. Kühlt man die Lösung unter diese Temperatur ab, so erscheint ein neues, wesentlich schmaleres Signal mit Hyperfeinstruktur bei  $g_{iso} = 2,02$  (Fig. 2), dessen Intensität bei sinkender Temperatur schnell zunimmt, während das Signal von Co(cobyr)J entsprechend schwächer wird. Sofern  $O_2$  im Überschuss vorliegt, kann ab ca. 160°K das Signal von Co(cobyr)J nicht mehr beobachtet werden, während das schmale Signal eine asymmetrische Linienform mit zusätzlicher Hyperfeinstruktur (Fig. 3) aufweist. Diese Temperaturabhängigkeit des ESR.-Spektrums ist auch nach 20 Abkühlungs-Erwärmungszyklen innerhalb der Messgenauigkeit völlig reversibel, sofern für vollständig wasserfreie Bedingungen gesorgt wird. Das Tieftemperatursignal kann auch zum Verschwinden gebracht

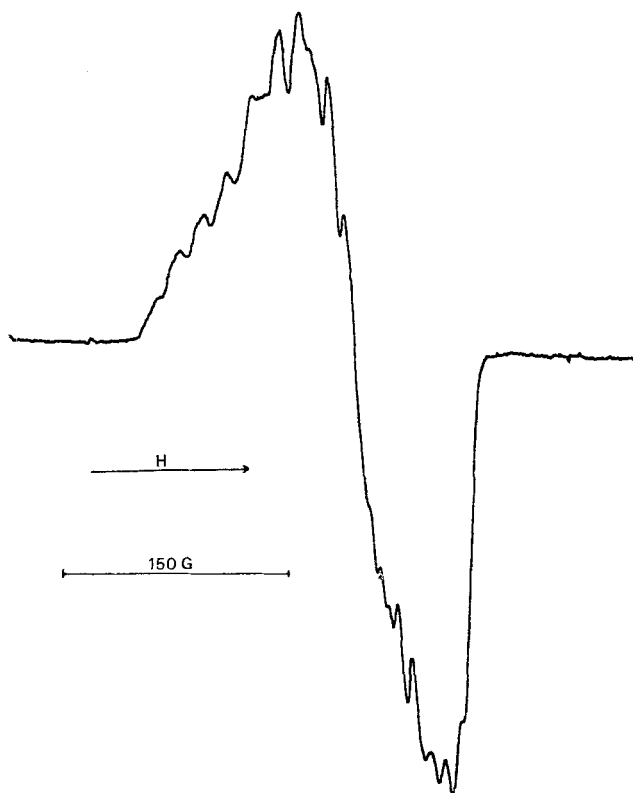


Fig. 3. X-Band-Spektrum von  $Co(cobyr) \cdot O_2$  in Toluol  
 $T = 120^\circ K$

werden, indem in die kalte Lösung (220°K) reiner Stickstoff eingeleitet wird. Ohne Zweifel muss das schmale Signal einem Sauerstoffaddukt von Co(cobyr)J zugeschrieben werden, wobei die in flüssiger Lösung beobachteten 8-Linien-Hyperfeinstruktur (Fig. 2) die Existenz eines (1:1)-Komplexes beweist. Aus dem Spektrum einer gefrorenen Lösung unterhalb 160°K können auch die anisotropen ESR.-Parameter bestimmt werden (Tab. 1). Diese Parameterwerte sind sehr ähnlich denjenigen, die in

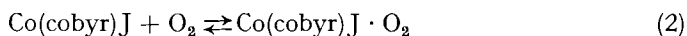
Tabelle 1. ESR.-Parameter.  $g$ -Werte:  $\pm 0,003$   
 Kopplungskonstanten in mK ( $1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ):  $\pm 2\%$

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_{iso}$	$A_{\parallel}^{Co}$	$A_{\perp}^{Co}$	$A_{\parallel}^J$	$A_{\perp}^J$	$a_{iso}^{Co}$
Co(cobyr)J	2,003	2,263	–	11,2	$\approx 0$	14,0	$\approx 0$	–
Co(cobyr)J · O <sub>2</sub>	2,060	2,001	2,020	1,92	1,10	–	–	1,40

anderen (1:1)-Sauerstoffaddukten von Co(II)-Komplexen gemessen wurden [4]. Komplexe mit sehr ähnlichen Parameterwerten sind auch als erstes Zwischenprodukt der Autoxydation von Vitamin B<sub>12r</sub> [9] sowie in Sauerstoffaddukten von Cobaloximen [10] nachgewiesen worden.

In Übereinstimmung mit den Folgerungen von *B. M. Hoffman et al.* und *A. S. Cockle et al.* [4] können die gemessenen ESR.-Parameter des Sauerstoffadduktes nur durch die Annahme einer Bildung des Superoxokomplexes Co(III) O<sub>2</sub><sup>–</sup> erklärt werden, d. h. das ungepaarte Elektron des Co(II)(cobyr)J wird bei der Adduktbildung weitgehend in ein  $\pi$ -antibindendes Orbital des Sauerstoffs übertragen.

Da die Spektren von Co(cobyr)J und von Co(cobyr)J · O<sub>2</sub> gleichzeitig beobachtet werden können, ist eine direkte Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (2) bei verschiedenen Temperaturen möglich. Da [O<sub>2</sub>] nur schwer genau



$$K = \frac{[\text{Co(cobyr)J} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Co(cobyr)J}] \cdot [\text{O}_2]} \quad K' = \frac{[\text{Co(cobyr)J} \cdot \text{O}_2]}{[\text{Co(cobyr)J}]}$$

gemessen werden kann, wurde die Messung in einer Lösung mit einem grossen Überschuss an O<sub>2</sub> durchgeführt, so dass [O<sub>2</sub>]  $\approx$  konstant. Die erhaltenen Werte für log K' sind in Fig. 4 gegen 1/T aufgetragen. Daraus ergibt sich für die Reaktionsenthalpie von (2) der Wert  $\Delta H = -7,4 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$ , während die Reaktionsentropie mittels bekannter Löslichkeitsdaten [11] von O<sub>2</sub> in Toluol zu  $\Delta S = -28 \pm 10 \text{ e.u.}$  abgeschätzt wurde (Standardzustand 1 M O<sub>2</sub> in Toluol).

Die thermodynamischen Daten für die Sauerstoffadduktbildung von Co(cobyr)J sind sehr ähnlich denjenigen für die analogen Reaktionen von Co(II)-Porphyrinen [12]. Insbesondere scheint die stark negative Reaktionsentropie bei den Sauerstoffadduktbildungen eine ungefähr konstante Grösse zu sein, und Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität sind dementsprechend durch verschiedene  $\Delta H$ 's bedingt.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die von *Amiconi et al.* angegebenen thermodynamischen Daten der Oxygenierung von Waal-Myoglobin  $\Delta H = -14,8 \text{ kcal/Mol}$  und  $\Delta S = -23 \text{ e.u.}$  [13], die darauf hinweisen, dass möglicherweise auch in kompliziert aufgebauten biologischen Sauerstoffträgern der Hauptbeitrag zum Entropieglied vom Verlust der Translationsentropie herrührt.

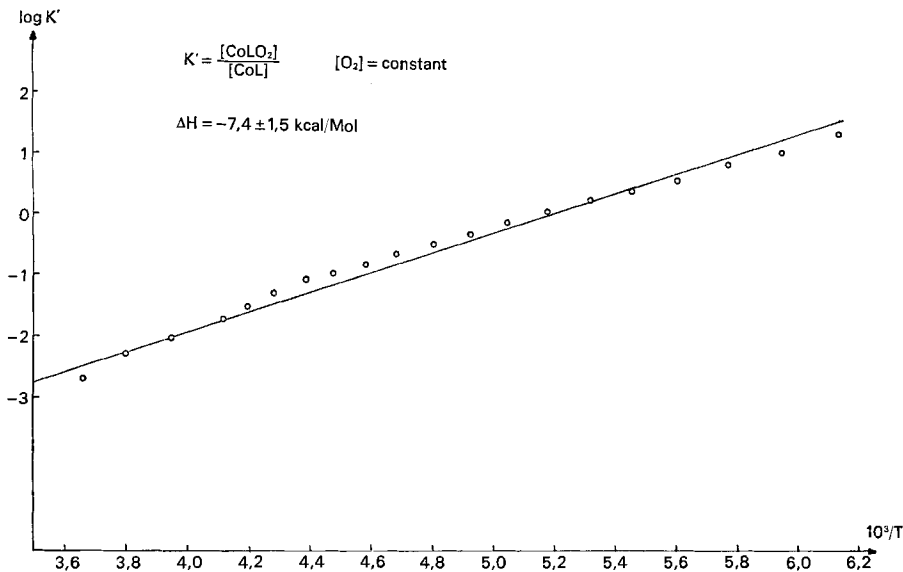


Fig. 4.  $\log K'$  als Funktion von  $10^3/T$   
Lösung bei 293°K mit Luft gesättigt

Bemerkenswert ist die Geschwindigkeit, mit der die Bildungsreaktion (2) auch bei sehr tiefen Temperaturen abläuft. Die zwischen 200°K und 190°K noch deutlich zu beobachtende Intensitätsänderung der beiden Signale verläuft ohne messbare Verzögerung gegenüber der Temperaturänderung im ESR.-Hohlraumresonator. Aus bekannten Daten für die Geschwindigkeit der Temperaturänderung in der Messapparatur lässt sich eine untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Bildungsreaktion (2) von  $k_{\rightarrow} \gg 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $T = 195^\circ\text{K}$ ) abschätzen.

### Experimenteller Teil

Sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Proben wurden an einer Vakuumanlage vorbereitet. ESR.-Messungen wurden an einem Varian-E-9-ESR.-Spektrometer, ausgerüstet mit X- und Q-Band-Brücke, durchgeführt.  $g$ -Werte wurden im X-Band durch Mikrowellenfrequenzmessung (Systrom-Domner-Frequenzzähler 1017/1292) und DPPH als Standard bestimmt.

Ich danke Herrn Dr. L. Werthemann für die Überlassung von kristallinem Jodo-Co(II)-cobyri-nheptamethylester und Herrn M. Zobrist für die Ausführung der Q-Band-Messungen. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts 2.466.71 des Schweizerischen Nationalfonds ausgeführt. Der CIBA-GEIGY AG danke ich für finanzielle Unterstützung.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Bayer & P. Schretzmann, *Structure and Bonding* 2, 181 (1967).
- [2] M. Calvin, R. H. Bailes & W. K. Wilmarth, *J. Amer. chem. Soc.* 68, 2254 (1946); M. Calvin & C. H. Barkelew, *ibid.* 68, 2267 (1946); R. H. Bailes & M. Calvin, *ibid.* 69, 1886 (1947).
- [3] C. Floriani & F. Calderazzo, *J. chem. Soc. A*, 1969, 946.
- [4] A. L. Crumbliss & F. Basolo, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 55 (1970); B. M. Hoffman, D. L. Diemente & F. Basolo, *ibid.* 92, 61 (1970); D. Diemente, B. M. Hoffman & F. Basolo, *Chem. Commun.* 1970, 467; S. A. Cockle, H. A. O. Hill & R. J. P. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 6, 131 (1970).

- [5] *L. Werthemann, R. Keese & A. Eschenmoser* (unveröffentlicht); *L. Werthemann*, Dissertation Nr. 4097, ETH Zürich (1968).
- [6] *G. N. Schrautzer & R. J. Windgassen*, Chem. Ber. 99, 602 (1966).
- [7] *A. H. Maki, N. Edelstein, A. Davidson & R. H. Holm*, J. Amer. chem. Soc. 86, 4580 (1964).
- [8] *C. G. Windsor, J. H. M. Thornley, J. H. E. Griffiths & J. Owen*, Proc. Phys. Soc. (London) 80, 803 (1962).
- [9] *J. H. Bayston, N. K. King, F. D. Looney & M. E. Winfield*, J. Amer. chem. Soc. 91, 2775 (1969).
- [10] *G. N. Schrautzer & L. P. Lee*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1551 (1970).
- [11] *F. Fischer & G. Pfeleiderer*, Z. anorg. allg. Chem. 124, 61 (1922).
- [12] *H. C. Stynes & J. A. Ibers*, J. Amer. chem. Soc. 94, 1559 (1972); *F. A. Walker*, Proceedings of the Fourteenth International Conference on Coordination Chemistry, Toronto 1972, 424.
- [13] *G. Amiconi, M. Brunori & E. Magnusson*, Nature 228, 549 (1970).

## 297. Extraction liquide-liquide par des esters alkylphosphoriques

### I. Extraction de l'yttrium par l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique<sup>1)</sup>

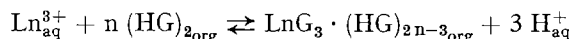
par **G. Brunisholz**, **W. Hirsbrunner** et **R. Roulet**

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(11 IX 72)

*Summary.* The extraction of macro-amounts of Yttrium from solutions of nitric and perchloric acids by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid has been studied. The extraction of Yttrium is more effective from the perchloric medium and takes place by two mechanisms: an ion-exchange reaction  $Y^{3+}/H^+$  at low concentrations and a solvation reaction at high concentrations of Yttrium. The stability constant of the mononitratocomplex  $YNO_3^{2+}$  has been estimated.

**1. Introduction.** – La grande majorité des publications concernant la séparation des terres rares par extraction liquide-liquide au moyen d'esters dialkylphosphoriques (HG) sont consacrées à des systèmes où le métal est en concentration de traceur radioactif ( $< 10^{-5} M$ ) [2]–[8]. Dans ces conditions, l'extraction a lieu par un mécanisme selon :



(Ln = terre rare;  $(HG)_2$  = dimère en solution organique; les indices aq et org indiquent la phase dans laquelle se trouve l'espèce)

La valeur de n dépend de la nature du diluant (hydrocarbures aliphatiques n = 2,5; hydrocarbures aromatiques n = 3,0).

L'extraction à des macroconcentrations n'a fait l'objet que de quelques travaux. *Harada & Smutz* [9] ont étudié le système  $YCl_3-HCl-H_2O-H(DEHP)/kérosène$   $H(DEHP)$  = acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique; l'extraction par échange d'ions n'est mise en évidence que pour des faibles concentrations d'yttrium et dans un domaine d'acidité limité (2 à 6M). Un autre travail concerne l'extraction du chlorure d'yttrium par le même extractant, en présence d'autres terres rares [10]. La séparation de mélanges Ho–Y–Er en milieu nitrique ou chlorhydrique est reportée par

<sup>1)</sup> Extrait de la thèse de *W. Hirsbrunner* [1].