

296. Ein Kobalt(II)-Corrin-Komplex als reversibler Sauerstoffträger. Eine ESR.-spektroskopische Untersuchung¹⁾

von A. von Zelewsky

Institut für anorganische Chemie der Universität Fribourg, 1700 Fribourg

(9. X. 72)

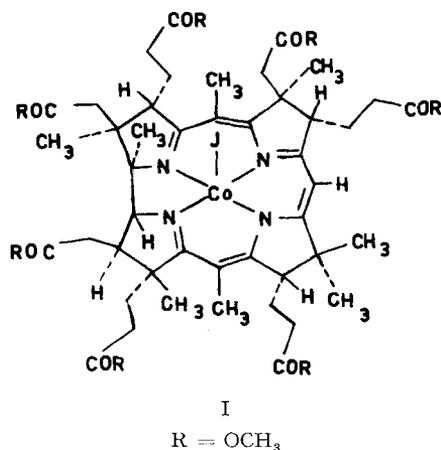
Summary. The diamagnetic crystalline Jodo-Co(II)-cobyricacid-heptamethylester dissolves in benzene or toluene forming solutions which contain the monomeric paramagnetic complex unit. From anisotropic ESR.-parameters, measured in frozen solutions, follows a ground state configuration $(d_{xz}, d_{yz})^4 (d_{xy})^2 (d_z)^1$ 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 bekannt²⁾. 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:O₂ = 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 B₁₂ 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-

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

²⁾ 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

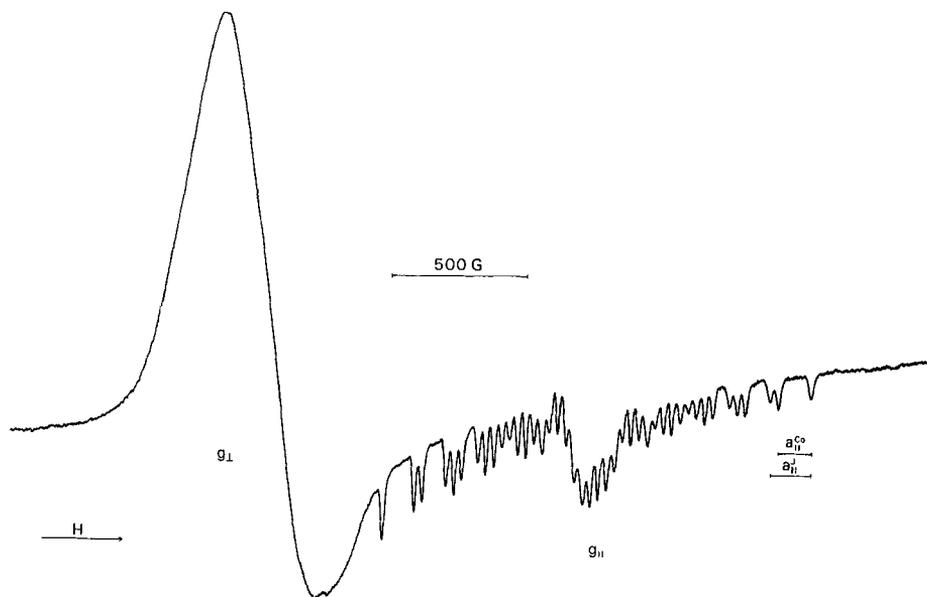


Fig. 1. Q-Band-Spektrum von Co(cobyr) bei 120°K in Toluol

Die zusätzliche Absorption bei $g \approx 2$ rührt von einem kleinen Anteil Co(cobyr) · O₂ her (ca. 1⁰/₁₀₀). Beim Arbeiten mit den engen Q-Band-Röhrchen konnte O₂ nicht vollständig entfernt werden.

polykristalline oder amorphe Proben typischen Merkmalen. Das Q-Band-Spektrum³⁾ (Fig. 1) erlaubt eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Linien, die innerhalb der erreichbaren Auflösung auf eine axiale Symmetrie des g - und der Hyperfeintensoren A^{Co} und A^{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}^{J} , der auf eine ausgeprägte Kovalenz der Co-J-Bindung hindeutet. Das ungepaarte Elektron beherbergende σ -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 $a_{\text{iso}}^{\text{J}} \approx 4,67 \text{ mK}^4$)⁵⁾ sowie aus dem experimentellen Wert für A_{\parallel}^{J} als grobe Schätzung $\beta_s = 0,12$ und $\beta_{p\sigma} = 0,44$)⁶⁾. 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-

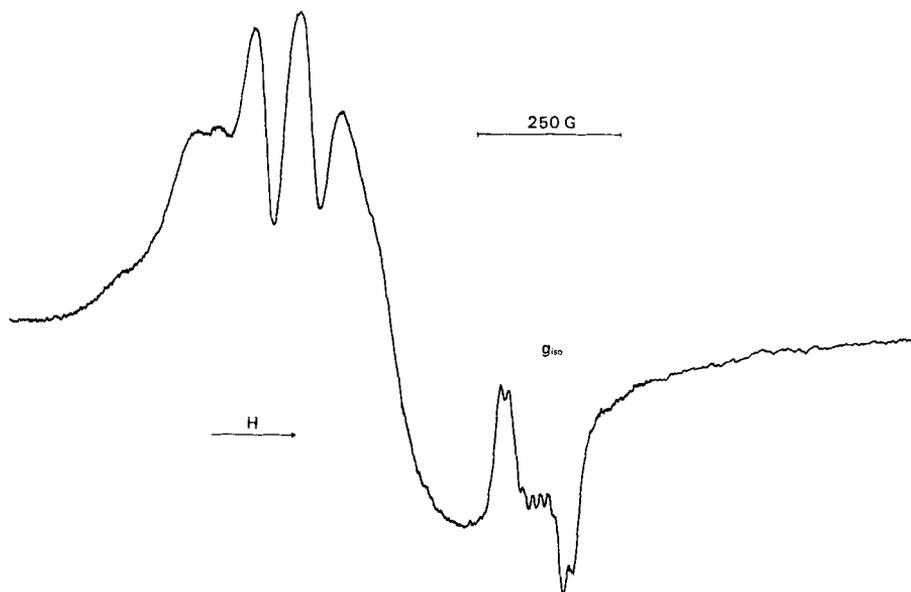


Fig. 2. X-Band-Spektrum von $\text{Co}(\text{cobyr})$ und $\text{Co}(\text{cobyr}) \cdot \text{O}_2$
Sauerstoffhaltige Lösung in Toluol bei 253°K

3) 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.

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

5) Kopplungskonstanten werden in Millikayser angegeben.

6) 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

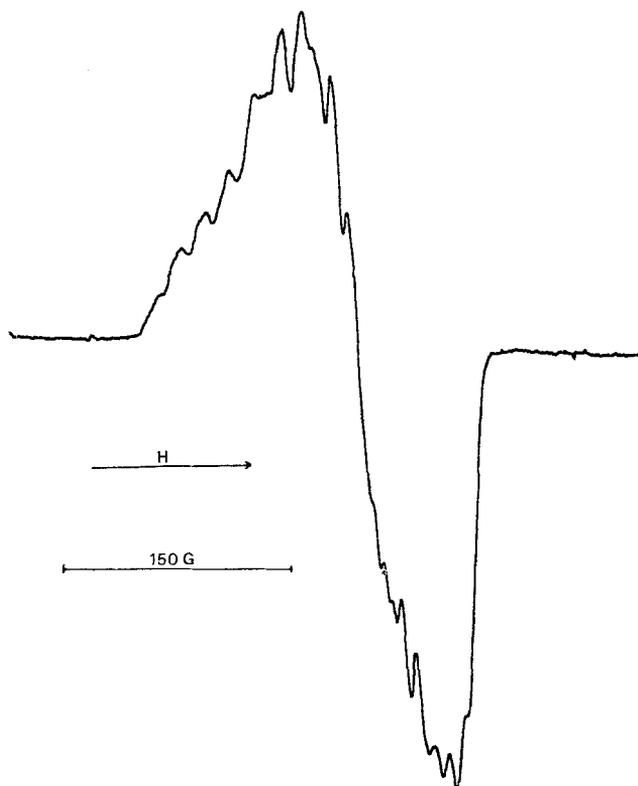


Fig. 3. X-Band-Spektrum von $Co(cobyr) \cdot O_2$ in Toluol
 $T = 120^\circ K$

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

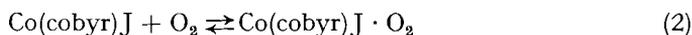
Tabelle 1. ESR.-Parameter. g -Werte: $\pm 0,003$
 Kopplungskonstanten in mK ($1 \text{ mK} = 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$): $\pm 2\%$

	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	≈ 0	14,0	≈ 0	–
Co(cobyr)J · O ₂	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_{12r} [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) O₂[–] erklärt werden, d. h. das ungepaarte Elektron des Co(II)(cobyr)J wird bei der Adduktbildung weitgehend in ein π -antibindendes Orbital des Sauerstoffs übertragen.

Da die Spektren von Co(cobyr)J und von Co(cobyr)J · O₂ gleichzeitig beobachtet werden können, ist eine direkte Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (2) bei verschiedenen Temperaturen möglich. Da [O₂] 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 O₂ durchgeführt, so dass [O₂] \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 O₂ in Toluol zu $\Delta S = -28 \pm 10 \text{ e.u.}$ abgeschätzt wurde (Standardzustand 1 M O₂ 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 ΔH '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.

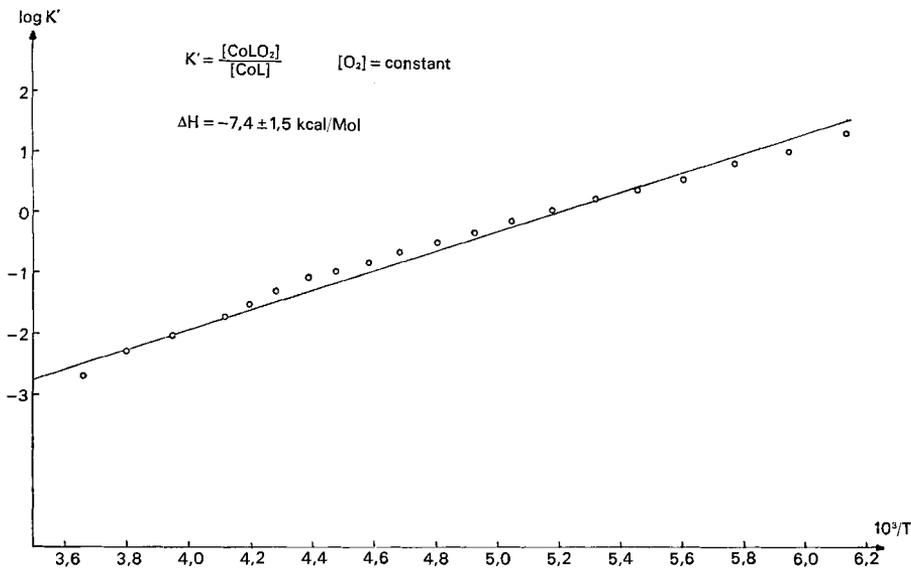


Fig. 4. $\log K'$ als Funktion von $10^3/T$
Lösung bei 293°K mit Luft gesättigt

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-Donner-Frequenzzähler 1017/1292) und DPPH als Standard bestimmt.

Ich danke Herrn Dr. L. Werthemann für die Überlassung von kristallinem Jodo-Co(II)-cobyrinheptamethylester 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)phosphorique¹⁾

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

¹⁾ Extrait de la thèse de *W. Hirsbrunner* [1].