

**161. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Komplexe.  
IX. Oxydative Eigenschaften von  
Tetrakis(äthylendiamin)- $\mu$ -peroxo- $\mu$ -hydroxo-dikobalt(III)<sup>1)</sup>**

von Pauline Brüstlein-Banks und Silvio Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, CH-4056 Basel

(7. II. 77)

**Reactions of oxygenated cobalt(II) complexes. IX. Oxidative properties of tetrakis(ethylenediamine)- $\mu$ -peroxo- $\mu$ -hydroxo-dicobalt(III)<sup>1)</sup>**

*Summary*

[(en)<sub>2</sub>Co(O<sub>2</sub>, OH)Co(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (**a**) reacts with I<sup>-</sup> in acidic aqueous solution according to: Co<sup>III</sup>(O<sub>2</sub>, OH)Co<sup>III</sup> + 2I<sup>-</sup> + 5H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  2Co<sup>III</sup> + 3H<sub>2</sub>O + I<sub>2</sub>. Using I<sup>-</sup> in excess first order rate constants are obtained which, to a first approximation, are independent of [I<sup>-</sup>]. Comparison with kinetic data of deoxygenation of [(en)<sub>2</sub>Co(O<sub>2</sub>, OH)Co(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> under analogous conditions suggests that both reactions have the same rate determining step. The singly bridged species [(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)CoO<sub>2</sub>Co(H<sub>2</sub>O)(en)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> is shown to be the reactive intermediate in the iodide oxidation (*Schema 2*).

Verschiedene experimentelle Befunde weisen darauf hin, dass die binuklearen Oxygenierungsprodukte von Kobalt(II)-Aminen eine  $\mu$ -Peroxo-dikobalt(III)-Struktur aufweisen und nicht jene eines  $\mu$ -Disauerstoffdikobalt(II)-Komplexes<sup>2)</sup>. Qualitativ lässt sich feststellen, dass die Redoxreaktivität von O<sub>2</sub> durch die koordinative Bindung vermindert wird. So sind z. B. binukleare Komplexe vom Typ [(N<sub>5</sub>)CoO<sub>2</sub>Co(N<sub>5</sub>)]<sup>4+</sup> oder [(N<sub>4</sub>)Co(O<sub>2</sub>, OH)Co(N<sub>4</sub>)]<sup>3+</sup> mit 5 bzw. 4 *N*-Donorgruppen pro Zentralatom in neutraler Lösung praktisch inert gegenüber Fe<sup>2+</sup> oder S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Für reaktionskinetische Studien der Redox Eigenschaften von  $\mu$ -Peroxoverbindungen eignet sich I<sup>-</sup> besonders gut, weil das Oxydationsprodukt I<sub>2</sub> noch in sehr verdünnter Lösung spektrophotometrisch genau bestimmt werden kann. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir Kinetik und Mechanismus der Reaktion des Tetrakis(äthylendiamin)- $\mu$ -hydroxo- $\mu$ -peroxo-dikobalt(III)-Ions (*Fig. 1, a*) mit I<sup>-</sup> in schwach saurer Lösung. Analoge Studien sind von *Sykes* [3] mit einem sehr ähnlich strukturierten peroxoverbrückten Komplex-Ion (*Fig. 1, b*) gemacht worden. Beide Strukturen sind durch Röntgenbeugungsanalyse [4] sichergestellt. Die schematische Darstellung in *Fig. 1* lässt die übereinstimmende Symmetrie in der Ligandanordnung erkennen. Der bimetallische Ring ist nicht planar, da die Gruppe Co–O–O–Co einen Torsionswinkel von 61 bzw. 62,5° hat (*Fig. 1, c*). Der O–O-Abstand beträgt 146,5 bzw. 147 pm.

<sup>1)</sup> VIII s. [1].

<sup>2)</sup> Z. B. beträgt der O–O-Abstand, soweit bisher bekannt, 142–147 pm und ist damit nur geringfügig kleiner als in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (149 pm). Eine Oxygenierung von Co<sup>II</sup>, auch wenn sie vollständig reversibel ist, wird daher am besten als «Oxydative Addition» bezeichnet. Die Frage wird in einem kürzlich erschienenen Review von *Vaska*: «Dioxygen-Metal Complexes: Towards a Unified View» [2] ausführlich diskutiert.

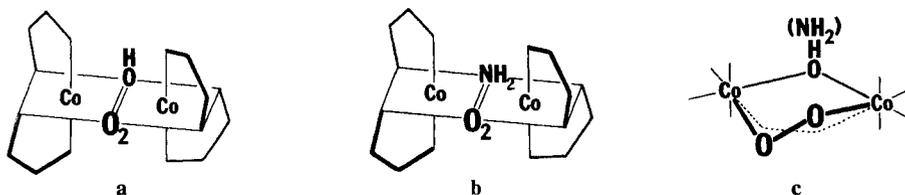
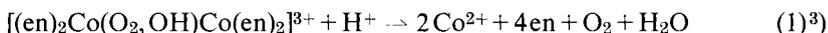


Fig. 1. (a) Schematische Darstellung von  $\text{rac.} [(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ , (b)  $\text{rac.} [(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{NH}_2)\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ , (c) Geometrie der bimetallicen Ringe  $\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}$  und  $\text{Co}(\text{O}_2,\text{NH}_2)\text{Co}$

Bedingt durch die unterschiedliche Natur der einatomigen Brücke sind Reaktivität und Stabilität der beiden Peroxokomplexe verschieden. **b** reagiert in saurer Lösung unter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung zu  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{NH}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$  mit einer Halbwertszeit von  $\text{ca. } 10^5 \text{ s}$  ( $25^\circ$ ) [5], während **a** bei pH 0–3 praktisch vollständig nach (1) zerfällt und



damit als reversibler Sauerstoffträger charakterisiert ist [6]. **a** und **b** zeigen übereinstimmende Basizitäten ( $\text{p}K_2 \approx 1$ ), was aufgrund der ähnlichen Konformation der Peroxobrücke (Fig. 1c) nicht überrascht. Die beiden Komplexe zeigen jedoch ein sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber  $\text{I}^-$  in saurer Lösung. **b** wird durch  $\text{I}^-$  in relativ rascher Reaktion zu  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{NH}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert. Die kinetischen Resultate sind von Sykes als konzertierter Angriff von  $2\text{I}^-$  auf die protonierte Peroxogruppe von **b** interpretiert worden [3]. Die Reaktion von **a** mit  $\text{I}^-$  ist unter vergleichbaren Bedingungen um  $\text{ca.}$  einen Faktor 20 langsamer und führt zu mononuklearen Kobalt(III)-Komplexen (2). Hinsichtlich des Mechanismus kommen wir



aufgrund unserer Versuche zum Schluss, dass der Redoxprozess erst nach Öffnung der  $\mu\text{-OH}$ -Brücke eintritt, während der intakte bimetalliche 5-Ring (Fig. 1, c) praktisch unreaktiv ist. In neutraler Lösung reagieren beide Komplexe nicht mit  $\text{I}^-$ .

Die präparative Darstellung von Tetrakis(äthylendiamin)- $\mu$ -peroxy- $\mu$ -hydroxo-dikobalt(III)-Salzen erfolgte nach früher beschriebenen Methoden [7]. Das  $\text{O}_2$ -Addukt kann als Perchlorat, Thiocyanat oder als Dithionat-Nitrat analysenrein erhalten werden. Schwach alkalische wässrige Lösungen (pH 8–10) sind über mehrere Stunden ohne nennenswerte Veränderung des Absorptionsspektrums und der Reaktivität haltbar. Geschwindigkeit und Verlauf des Zerfalls (1) und der Oxydation (2) wurden mit dem früher beschriebenen Stopped-Flow-Verfahren [6] bestimmt; bei (2) wird eine schwach Borat-gepufferte,  $\text{ca. } 10^{-4} \text{ M}$  Stammlösung des Komplex-Ions mit der sauren Jodidlösung im Verhältnis 1:1 gemischt. Die gewünschte Acidität wurde entweder (pH < 2) durch HCl- oder (pH > 2) durch Monochloressigsäure-Zugabe (0,25 M) eingestellt. Beim Zerfall (1) untersuchten wir die Milieu-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Fig. 2 zeigt die bei verschiedenen pH-Werten und verschiedenen KCl- bzw.  $\text{KNO}_3$ -Konzentrationen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten. Im Standardversuch war die Reaktionslösung stets 0,46 M an KCl.  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$  weist bei 350 nm eine starke Ladungsübertragungsbande auf. Die  $\text{ca.}$  5mal intensiveren Absorptionsbanden von  $\text{I}_3^-$  liegen bei 355 und 290 nm. Die Extinktionen der übrigen Reaktionsteilnehmer sind vergleichsweise gering. Wir wählten 355 nm für sämtliche Extinktionsmessungen (als Funktion der Zeit). Typische  $E(355)=f(t)$  Kurven in Abhängigkeit von der  $[\text{I}^-]$  sind in Fig. 3 dargestellt.

Anstelle der früher beschriebenen graphischen Auswertungsmethode [6] entwickelten wir ein numerisches Verfahren: Je nach Komplexität des Reaktionsverlaufs werden 10–40 Extinktions-Zeit-

<sup>3)</sup> en wird beim Zerfall (1) je nach Acidität der Lösung protoniert. Der Einfachheit halber ist diese Protonierung in der Gleichung weggelassen.

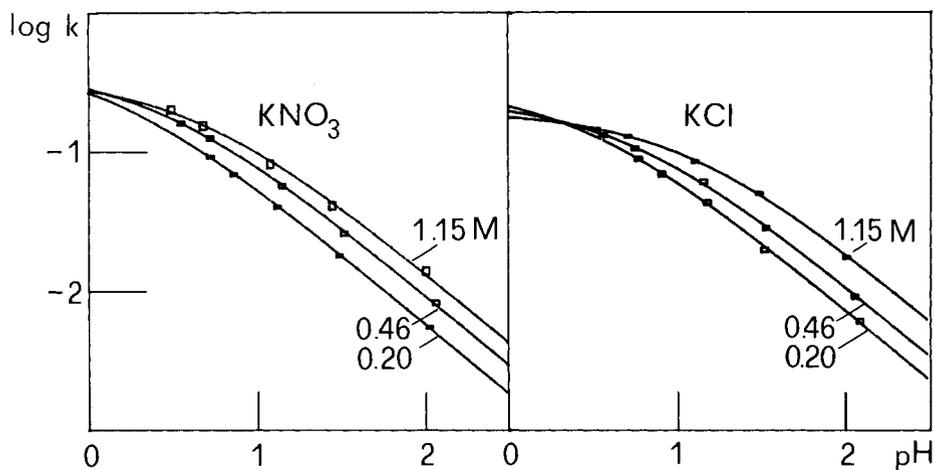


Fig. 2. Elektrolyt- und pH-Abhängigkeit der beim Zerfall (1) beobachteten Geschwindigkeitskonstanten

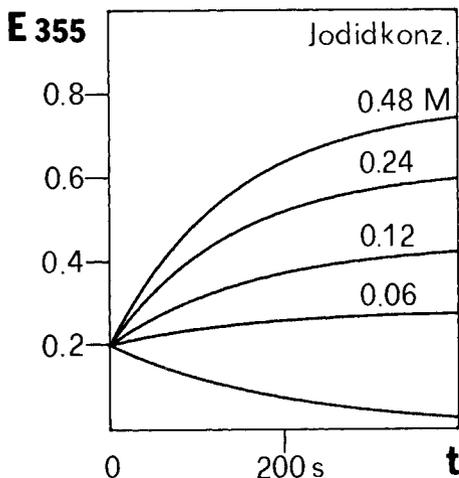


Fig. 3. Verlauf der bei 355 nm beobachteten Extinktion bei der Reaktion von  $[(en)_2Co(O_2,OH)Co(en)_2]^{3+}$  mit  $I^-$  bei pH 2,5 in Abhängigkeit von  $[I^-]$

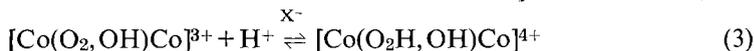
wertepaare ausgewählt und mit Hilfe einer programmierten (Hewlett-Packard 9820) iterativen *Newton-Gauss*-Approximation eine Exponentialfunktion angepasst. Die Funktion enthält wahlweise 1–3 exponentielle Terme, die auf simultanen oder konsekutiven Elementarschritten 1. Ordnung basieren. Wie früher berichtet [6], beobachtet man bei der Zerfallsreaktion (1) mit dem isomerenreinen Racemat stets nur eine Relaxationsphase.

Auch die in Fig. 3 dargestellten Kurven lassen sich am besten mit einer nur einen Relaxationsprozess enthaltenden Funktion deuten. Allerdings werden in Gegenwart von  $I^-$  günstigstenfalls Standardabweichungen  $\sigma(Ext.)$  von  $7 \cdot 10^{-4}$  erreicht. Da nicht unter  $O_2$ -Ausschluss gearbeitet werden kann, ist eine photoinduzierte Autoxydation von  $I^-$  als Nebenreaktion nicht ganz auszuschalten.

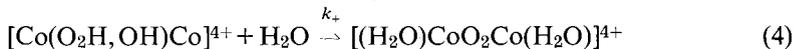
$I^-$ -Oxydation (2) und Zerfall (1) sind kompetitiv und finden unter denselben Reaktionsbedingungen statt. Beim Studium der uns hier interessierenden Redoxreaktion (2) muss daher stets der Zerfall (1) mitberücksichtigt werden. Das Verhältnis der

beiden Reaktionsanteile hängt, wie *Fig. 3* verdeutlicht, von der  $[I^-]$  ab<sup>4)</sup>. Die in Gleichung (2) wiedergegebene Stöchiometrie stellt einen bei hoher  $[I^-]$  beobachteten Grenzfall dar. Die Geschwindigkeit beider Reaktionen ist stark milieu-abhängig (pH, Ionenstärke). Eine kinetische Analyse der Redoxreaktion mit  $I^-$  setzt also zunächst die genaue Kenntnis der kinetischen Parameter von (1) voraus.

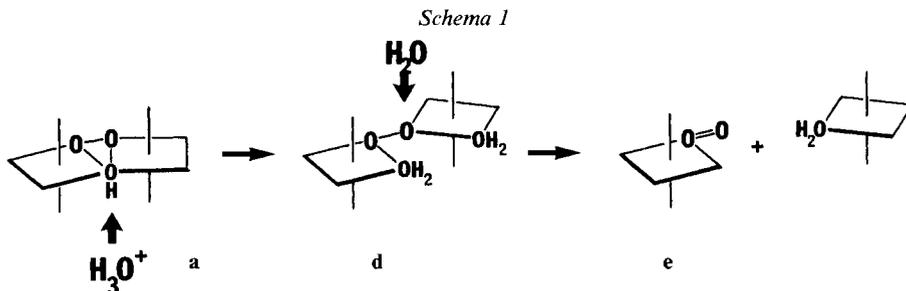
Das Kation **a** zerfällt in saurer Lösung, wie durch Messung der  $[O_2]$  mit der *Clark*-Elektrode gezeigt werden kann, praktisch vollständig nach (1). Bei Verwendung eines isomerenreinen Produktes ist die Zerfallsreaktion 1. Ordnung. Entsprechende Geschwindigkeitskonstanten  $k(1)$  sind für einige Reaktionsbedingungen in der *Tabelle* zusammengestellt. Aus der pH-Abhängigkeit von  $k(1)$  (*Fig. 2*) lässt sich, wie früher beschrieben [6], auf einen  $H^+$ -katalysierten Zerfall schliessen. Für das Protonierungsgleichgewicht (3) errechnet sich aus den kinetischen Daten ein  $pK_s$ -Wert von  $0,7 \pm$



0,05 (25°, 0,46 M KCl). Unter der Wirkung des Protons, für dessen Position die Peroxogruppe angenommen werden kann<sup>5)</sup>, öffnet sich der bimetallische Ring unter Koordination eines  $\text{H}_2\text{O}$  (Schritt **a**  $\rightarrow$  **d**, *Schema 1*). Die Basizität der Peroxogruppe im einfach verbrückten Komplex  $[(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{en})_2]^{4+}$  ist wesentlich geringer. Dies folgt aus Versuchen mit  $[(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]^{4+}$ , dessen Zerfall im pH-Bereich 0–4 nicht  $H^+$ -katalysiert ist. In **d** (*Schema 1*) ist wegen der Öffnung des bimetallischen Ringes die Peroxobrücke labilisiert und der nächste Schritt dürfte in der Spaltung einer  $\text{Co}-\text{O}$ -Bindung bestehen. Das mononukleare **e** (*Schema 1*) zerfällt schliesslich unter  $\text{O}_2$ -Abgabe zu  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Da **a** und **d** stark absorbierende Species sind, bei der spektrophotometrischen Verfolgung der Reaktion jedoch nie ein Zwischenprodukt beobachtet wurde, muss angenommen werden, dass der Folgeschritt **d**  $\rightarrow$  **e** (*Schema 1*) vergleichsweise rasch ist. Geschwindigkeitsbestimmend ist somit die Brückenringöffnung des protonierten Komplexes **a** (4). Wie aus der graphischen Darstel-



lung (*Fig. 2*) ersichtlich ist, gehen alle Kurven unabhängig von der Konzentration des zugesetzten Salzes (KCl oder  $\text{KNO}_3$ ) unterhalb pH 0,5 gegen einen gemeinsamen Grenzwert  $k_+ = 0,32 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$ . Die Geschwindigkeit der Reaktion (4) ist somit höch-



4) Eine qualitative Produktanalyse bestätigt, dass nach dem Zerfall (1) praktisch nur  $\text{Co}^{\text{II}}$  vorliegt. Bei der  $I^-$ -Oxydation (2) kann nach Trennung über Sephadex G10  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  nachgewiesen werden.

5) Prinzipiell muss auch die Möglichkeit einer Protonierung der  $\mu$ -OH-Brücke berücksichtigt werden.

stens in geringfügiger Weise vom Milieu abhängig. Die starke Milieu-Abhängigkeit der gemessenen  $k(1)$ -Werte bei  $\text{pH} > 1$  muss also auf eine Beeinflussung des Protonierungsgleichgewichtes (3) zurückgeführt werden. Da, wie Fig. 2 zeigt,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KCl}$  recht unterschiedliche Wirkungen haben, kann an eine mehr oder weniger spezifische Ionenpaarbildung mit dem höher geladenen Kation gedacht werden. Auf der Basis dieser Modellvorstellungen lassen sich für  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  Assoziationskonstanten von ca.  $5\text{M}^{-1}$  bzw.  $20\text{M}^{-1}$  abschätzen<sup>6)</sup>.

In Gegenwart von  $\text{I}^-$  verfolgen wir mit der Extinktion bei 355 nm nicht nur die Abnahme des Eduktes **a**, sondern auch die Zunahme von  $\text{I}_3^-$  und eventuell intermediär auftretende, die Peroxogruppe enthaltende Zwischenprodukte. Die Absorption aller übrigen in den Reaktionen (1) und (2) vorkommenden Partikeln ist vergleichsweise gering. Da nun die Kurven  $E(355)=f(t)$  (Fig. 3) wiederum Reaktionen 1. Ordnung entsprechen, können die erwähnten Zwischenprodukte nicht in analytischer Konzentration auftreten.

Tabelle. Beobachtete Geschwindigkeitskonstanten  $k(2)$  der Reaktion (2) und Geschwindigkeitskonstanten  $k(1)$  des Zerfalls (1) in Abwesenheit von  $\text{I}^-$  unter vergleichbaren Bedingungen<sup>7)</sup>

pH	KCl [ $\text{M}^{-1}$ ]	KI [ $\text{M}^{-1}$ ]	$k(2)$	$k(1)$	pH
2,47	0,92	0,115	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	2,52
2,51	0,46	0,115	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	2,48
2,47	–	0,115	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,50
2,47	0,46	0,0575	$6,1 \cdot 10^{-3}$		
2,48	0,46	0,115	$6,1 \cdot 10^{-3}$		
2,46	0,46	0,23	$7,4 \cdot 10^{-3}$		

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die in der Redoxreaktion (2) gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k(2)$  recht gut mit den in Abwesenheit von  $\text{I}^-$  bestimmten  $k(1)$ -Werten überein. Redoxreaktion (2) und Zerfall (1) müssen folglich denselben geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aufweisen. Dies bedeutet, dass der Angriff des  $\text{I}^-$  erst nach der Öffnung des bimetalischen Brückenringes (**a**  $\rightarrow$  **d**) erfolgt und sehr viel rascher ist als die Ringöffnung. Während **a** praktisch nicht mit  $\text{I}^-$  reagiert<sup>8)</sup>, ist dessen Reaktion mit **d** rasch, so dass die Konzentration von  $\text{I}^-$  nicht in das Geschwindigkeitsgesetz für den Prozess (2) eingeht. Die geringfügige Zunahme von  $k(2)$  mit wachsender  $[\text{I}^-]$  (Tabelle) muss als Milieu-Effekt gedeutet werden. Da der Einfluss von KI auf das Protonierungsgleichgewicht (3) der  $\text{I}^-$ -Oxydation wegen nicht separat untersucht werden kann, haben wir es für den Vergleich von  $k(1)$  und  $k(2)$  vorgezogen, die KCl-Konzentration und nicht die totale Ionenstärke konstant zu halten.

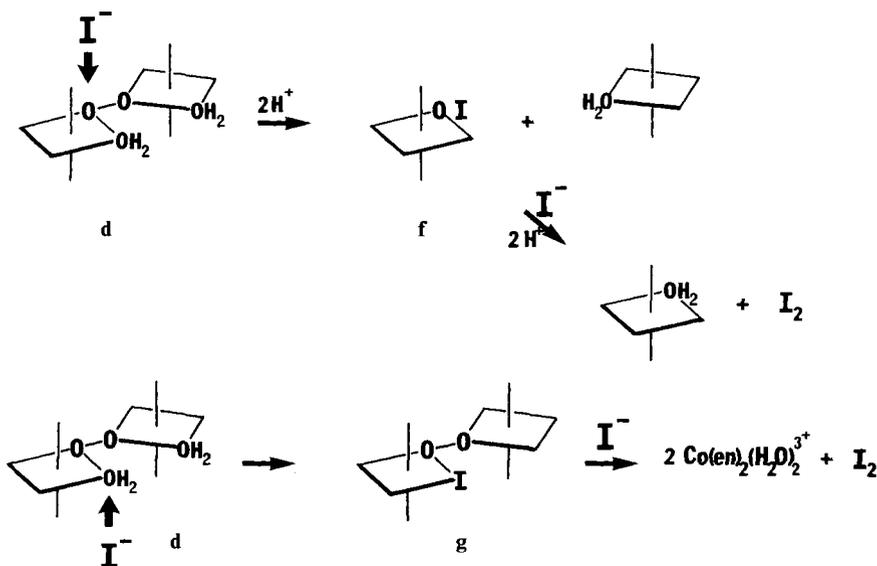
<sup>6)</sup> Diese Zahlenwerte stimmen schlecht mit Resultaten von Sykes *et al.* [8] überein. Sie fanden z. B. für das Ionenpaar  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{NH}_2, \text{O}_2)\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}\text{Cl}^-$  einen Wert von ca.  $1\text{M}^{-1}$ . Eine theoretische Abschätzung der Assoziationskonstanten ist kaum möglich, da die binuklearen Kationen nicht als kugelförmig angenommen werden dürfen.

<sup>7)</sup> Die Berechnung der  $k(1)$ - und  $k(2)$ -Werte ergibt im Einzelversuch Standardabweichungen von ca. 1%. Die Konstanten sind jedoch, bedingt durch Ungenauigkeiten der Thermostatisierung ( $25 \pm 0,5^\circ$ ), mit einem Fehler von ca. 5% behaftet.

<sup>8)</sup> Würde der Angriff von  $\text{I}^-$  auf **a** stattfinden, analog wie es bei der Reduktion von **b** postuliert worden ist [3], so müsste sich die beobachtete Geschwindigkeitskonstante additiv aus den Konstanten für Zerfall und  $\text{I}^-$ -Oxydation zusammensetzen. Dies aber widerspricht der Beobachtung  $k(1)=k(2)$  (vgl. Tabelle).

Aufgrund der vorliegenden kinetischen Daten allein kann ein detaillierter Mechanismus der Redoxreaktion (2) nicht aufgestellt werden, aber es geht aus den Versuchen klar hervor, dass  $I^-$  das Zwischenprodukt **d** angreift. Redox-aktiv dürfte sicher auch das mononukleare Fragment **e** sein (Schema 1). Da eine Umsetzung mit **e** aber zur Oxydation von mindestens 3 Äquivalenten  $I^-$  führt – was der beobachteten Redox-Stöchiometrie (2) widerspricht – kann diese Reaktion nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der Mechanismus des Reaktionsschrittes von  $I^-$  mit **d** kann vorerst nicht festgelegt werden. Am naheliegendsten ist die Annahme eines direkten Angriffs von  $I^-$  auf die Peroxogruppe des Diaquo- $\mu$ -peroxo-dikobalt(III)-Ions unter heterolytischer Spaltung der O–O-Bindung (**d**  $\rightarrow$  **f**, Schema 2). Denkbar ist aber auch ein

Schema 2



«inner sphere» Redoxmechanismus mit vorgelagerter Ligandsubstitution **d**  $\rightarrow$  **g** (Schema 2), die von einer raschen intramolekularen Übertragung von zwei Elektronen  $I^- \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}\text{--O--O--Co}^{\text{III}}$  und schliesslich von  $I^+ + I^- \rightarrow I_2$  gefolgt ist.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.474-0.75) und der Ciba-Geigy AG ermöglicht. Für die Durchsicht des Manuskripts danken wir Herrn Dr. B. Priejs, Herrn Prof. U. Thewalt, Universität Ulm, sind wir für freundliche Ratschläge zu Dank verpflichtet.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Mäcke & S. Fallab, *Chimia* 31, 10 (1977).
- [2] L. Vaska, *Accounts Chem. Res.* 9, 175 (1976).
- [3] R. Davies, M. B. Stevenson & A. G. Sykes, *J. chem. Soc. (A)* 1970, 1261.
- [4] U. Thewalt & G. Struckmeier, *Z. anorg. allg. Chem.* 419, 163 (1976); U. Thewalt, *ibid* 393, 1 (1972).
- [5] R. Davies & A. G. Sykes, *J. chem. Soc. (A)* 1968, 2840.
- [6] M. Zehnder, H. Mäcke & S. Fallab, *Helv.* 58, 2306 (1975).
- [7] M. Zehnder & S. Fallab, *Helv.* 55, 1691 (1972); 58, 2312 (1975).
- [8] A. G. Sykes & J. A. Weil, in «Inorganic Reaction Mechanisms», Ed. J. O. Edwards, Wiley, New York 1970, S. 52.