

Journal of Organometallic Chemistry, 314 (1986) C59–C62
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Preliminary communication

**CYCLOMETALLIERENDE PHOTODECARBOXYLIERUNG
VON COBALT(III)-KOMPLEXEN MIT
1-DIETHYLENTRIAMINMONO-3-PROPIONAT**

A.L. POZNJAK*, V.I. PAWLOWSKI,

*Institut für Physik der Akademie der Wissenschaften der BSSR, Leninskij Prospekt 70,
220602 Minsk (UdSSR)*

L.M. SCHKOLNIKOWA*, N.M. DJATLOWA und A.B. ILJUCHIN

*Allunionsforschungsinstitut für chemische Reagenzien und extrareine chemische Substanzen,
Bogorodskij Wal 3, 107258 Moskau (UdSSR)*

(Eingegangen den 19. Juni 1986)

Summary

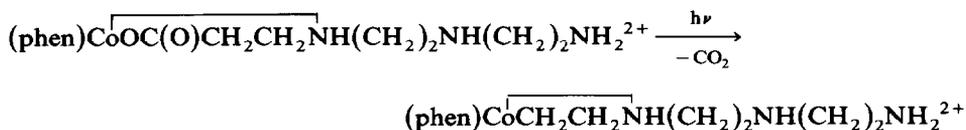
Photodecarboxylation of Co-dtmp(N–N)²⁺ complexes in aqueous solutions (dtmp, 1-diethylenetriaminemono-3-propionate; (N–N), 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridine) leads to compounds which contain the cyclometallated cobalt(III) complex ions (N–N)CoCH₂CH₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂²⁺.

In letzter Zeit wurden mit wachsendem Interesse sogenannte cyclometallierte Übergangsmetallkomplexe untersucht, in denen ein mit dem Metallion mittels einer Metall–Kohlenstoff-σ-Bindung gebundener organischer Ligand zusätzlich über ein Heteroatom (N,S,P,O u.dgl.) unter Bildung eines Chelatringes koordiniert worden ist [1]. Diese zum grössten Teil einen fünfgliedrigen Ring enthaltenden Komplexe werden nach relativ komplizierten Methoden dargestellt, wobei der ringbildende Ligand in der Regel einen aromatischen Kern miteinschliesst [2]. Durch Photodecarboxylierung von Aminocarboxylatkomplexen lassen sich dagegen cyclometallierte Verbindungen mit einfachen Aminoalkylliganden des Typs CH₂(CH₂)_nNR¹R² (n = 0; 1; 2; R¹, R² = H bzw. andere Substituenten) und drei- bis fünfgliedrigen Ringen herstellen [3–9], was nachstehend am Beispiel von Cobalt(III)-Komplexen mit 1-Diethylentriaminmono-3-propionat und α-Diiminen gezeigt werden soll.

Bei UV-Bestrahlung der neutralen wässrigen Lösung von Co-dtmp(phen)²⁺ tritt eine stabile Farbänderung von rot nach gelb auf. Die bestrahlte Lösung wurde erst auf einer mit Kationenaustauscher SP Sephadex C-25 in der Na⁺-Form aufgefüllten kurzen Säule (Eluens 0.5 m NaCl) auf ein kleines Volumen konzentriert und sodann auf eine lange Säule mit Sephadex-Gel G-10 aufgetragen. Beim Eluieren mit Wasser

bildeten sich in der Säule folgende Zonen: eine gelbe Zone (Co-phen₃³⁺-Komplexe), eine orangerote Zone (Ausgangskomplex) und eine grellgelbe Zone (Photodecarboxylierungsprodukt). Aus dem grellgelben Eluat wurden durch Zugabe von LiClO₄ orangefarbene Kristalle ausgefällt, die mit Isopropanol und Ether gewaschen und im Vakuum über NaOH getrocknet wurden.

Es war zu erwarten, dass der Komplex Co-dtmp(phen)²⁺ wie der von uns kürzlich untersuchte Komplex Co-dtma(phen)²⁺ (dtma = 1-Diethylentriaminmonoacetat) [7] bei Einstrahlung in die CTTM-Region unter Verengung des ursprünglichen Chelatringes nach folgendem Schema decarboxyliert wird:



Dementsprechend bleibt am Cobaltatom nicht der Ligand dtmp, sondern dessen Decarboxylierungsprodukt 8-Amino-3,6-diazaoktyl (adao) koordiniert, so dass die isolierte Verbindung der Formel [Co-adao(phen)](ClO₄)₂ entsprechen soll. Die Analysendaten bestätigten diese Annahme. Gef.: C, 38.04; H, 4.26; N, 12.33. C₁₈H₂₄CoCl₂N₅O₈ ber.: C, 38.66; H, 3.69; N, 12.22%.

Durch langsame Abkühlung einer bei 50°C gesättigten wässrigen Lösung von [Co-adao(phen)](ClO₄)₂ wurde ein Individuum erhalten und eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Kristalldaten: C₁₈H₂₄CoCl₂N₅O₈, M.G. 568.26, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2₁/c mit Z = 4, a 11.704(2), b 13.875(2), c 13.684(2) Å, β 90.59(1)°, V 2222(1) Å³, d_{ber.} 1.698(1) g/cm³, μ(Mo-K_α) 10.67 cm⁻¹, R = 0.041, R_w = 0.042 für 2507 Reflexe mit I ≥ 3σ(I) aus einer Gesamtzahl der Reflexe von 3904. Die Messungen erfolgten auf einem automatischen CAD4-Diffraktometer (graphitmochromatisierte Mo-K_α-Strahlung mit λ 0.71069 Å, ω-scan, θ_{max} 25°). Die Cobaltatomlage wurde nach der Patterson-Methode festgelegt, alle übrigen Atomlagen wurden aus Fourier-Synthesen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in anisotrop-isotroper Annäherung verfeinert.

Die Kristallstruktur von [Co-adao(phen)](ClO₄)₂ setzt sich aus den Komplexkationen Co-adao(phen)²⁺ und Perchloratanionen zusammen. In Fig. 1 ist ein einzelnes Komplexkation Co-adao(phen)²⁺ mit Angabe der wichtigen Bindungsabstände und -winkel dargestellt*. Um das Cobaltatom sind ein vierzähliger Ligand adao und ein zweizähliger Ligand phen koordiniert (Donoratome entsprechend C(1), N(1), N(2), N(3) und N(4), N(5)). Im Prinzip sind drei Isomere von Co-adao(phen)²⁺ denkbar. In der von uns dargestellten Verbindung ist der sogenannte symmetrische oder α-Koordinationstyp realisiert, bei dem sich das Kohlenstoffdonoratom C(1) und das Stickstoffatom N(3) des Liganden adao in der *trans*-Stellung zueinander befinden. Die Verzerrungen im Koordinationsoktaeder sind durch einen geringen Winkel (72.43°) im viergliedrigen Ring verursacht. Der Co-N(3)-Abstand ist infolge eines *trans*-Effektes des σ-gebundenen Kohlenstoffatoms auf 2.058 Å vergrößert. Über die Struktur von [Co-adao(phen)](ClO₄)₂ werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten, hier ist nur darauf hinzuweisen, dass der Co-C(1)-Abstand

* Der vollständige Datensatz kann von L.M. Schkolnikowa angefordert werden.

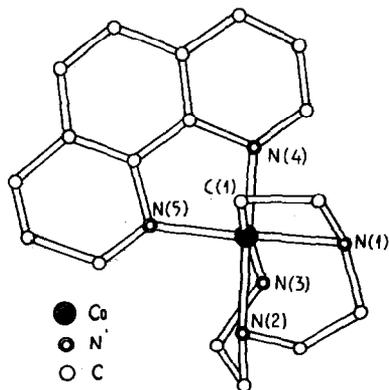


Fig. 1. Ein einzelnes Komplexkation $\text{Co-adao(phen)}^{2+}$. Bindungslängen und -winkel: Co–N(1) 1.959(3), Co–N(2) 1.965(3), Co–N(3) 2.058(3), Co–N(4) 1.951(3), Co–N(5) 1.958(3), Co–C(1) 1.977(4) Å; N(1)–Co–N(2) 84.8(1), N(1)–Co–N(3) 99.9(1), N(1)–Co–N(4) 95.5(1), N(1)–Co–N(5) 165.8(1), N(1)–Co–C(1) 72.4(2), N(2)–Co–N(3) 83.5(1), N(2)–Co–N(4) 177.0(1), N(2)–Co–N(5) 96.7(1), N(2)–Co–C(1) 93.4(2), N(3)–Co–N(4) 93.5(1), N(3)–Co–N(5) 94.3(1), N(3)–Co–C(1) 172.0(2), N(4)–Co–N(5) 83.8(1), N(4)–Co–C(1) 89.5(2), N(5)–Co–C(1) 93.4(2)°.

einen für cobaltorganische Verbindungen üblichen Wert (1.977 Å) aufweist. Daraus lässt sich also schliessen, dass die dargestellte Verbindung in der Tat ein cyclometallierter Komplex ist.

Photolyse und Isolierung des Decarboxylierungsproduktes von $\text{Co-dtmp(bipy)}^{2+}$ erfolgten in ähnlicher Weise. Der einzige Unterschied bestand darin, dass auf der Säule (Sephadex G-10) ausser den drei vorstehend erwähnten Zonen noch eine gelbe Zone eines bisher nicht identifizierten Produktes beobachtet wurde, die der Zone des Decarboxylierungsproduktes folgte. Die Analysendaten wiesen darauf hin, dass das Decarboxylierungsprodukt der Zusammensetzung $[\text{Co-adao(bipy)}](\text{ClO}_4)_2$ entspricht. Gef.: C, 35.46; H, 4.16; N, 12.77. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CoCl}_2\text{N}_5\text{O}_8$ ber.: C, 35.31; H, 4.44; N, 12.87%.

Die auf diese Weise dargestellten Verbindungen $[\text{Co-adao(phen)}](\text{ClO}_4)_2$ mit viergliedrigem Chelatring sind im festen Zustand und in neutralen wässrigen Lösungen thermisch weitgehend stabil, während im sauren Medium ein langsamer Zerfall unter Bildung von $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Ionen beobachtet wird.

Experimentelles

Darstellung von $[\text{Coddtmp(phen)}](\text{ClO}_4)_2$ (2.39 g, 22 mmol) β -Chlorpropionsäure in 15 ml H_2O wurden mit 1.76 g (44 mmol) NaOH in 5 ml H_2O versetzt. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 2.1 g (20 mmol) Diethylentriamin in 20 ml H_2O zugegeben und das Gemisch auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluss im Laufe von 4 h erwärmt. In resultierende Lösung wurde 2.6 g (20 mmol) CoCl_2 zugesetzt und mit 10 ml Perhydrol oxydiert, worauf 0.5 g Aktivkohle und 3.96 g (20 mmol) 1,10-Phenanthrolin zugegeben und bei 70°C im Laufe von 30 min gerührt wurde. Die Kohle wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser auf 500 ml verdünnt und auf einer mit SP Sephadex C-25 in der H^+ -Form gefüllten Säule chromatographiert (Eluens 0.2 M HCl). Aus dem zweifach geladene Kationen enthaltenden Eluat wurden durch Zugabe von LiClO_4 orangerote Kristalle ausgefällt, mit Ethanol, Ether gewaschen und im Vakuum über NaOH getrocknet. Ausbeute: 1.8 g (15% bez.

auf CoCl_2). Gef.: C, 35.95; H, 3.92; N, 10.79. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{CoCl}_2\text{N}_5\text{O}_{11}$ ber.: C, 36.21; N, 4.16; H, 11.11%.

$[\text{Co-dtmp}(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ wurde in analoger Weise hergestellt. Ausbeute: 17% bez. auf CoCl_2 . Gef.: C, 34.76; H, 3.93; N, 11.75. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{CoCl}_2\text{N}_5\text{O}_{10}$ ber.: C, 34.71; H, 4.11; N, 11.91%.

Photolysebedingungen. Die Bestrahlung erfolgte mit ungefiltertem Licht der Quecksilberlampe DRK-120 (UdSSR) von 120 W Leistung. Die Komplexkonzentration in der Lösung überschreitet nicht 1×10^{-3} mol/l, Bestrahlungsdauer bei einer Lösung von 250 ml Volumen (Quarzgefäß) betrug 3 h. Die Isolierung des Decarboxylierungsproduktes aus der bestrahlten Lösung ist bereits oben beschrieben. Elementaranalyse: C,H,N-Analyzer (Hewlett-Packard).

Literatur

- 1 M.I. Bruce, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 75.
- 2 H.P. Abicht und K. Issleib, *Z. Chem.*, 17 (1977) 1.
- 3 A.L. Poznjak und V.I. Pawlowski, *Zh. Neorg. Khim.*, 26 (1981) 539.
- 4 A.L. Poznjak und V.I. Pawlowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 485 (1982) 225.
- 5 A.L. Poznjak und V.I. Pawlowski, *Z. Chem.*, 21 (1981) 74.
- 6 A.L. Poznjak, V.I. Pavlovski, E.B. Chuklanova, T.N. Polynova und M.A. Porai-Koshits, *Monatsh. Chem.*, 113 (1982) 561.
- 7 V.I. Pawlowski und A.L. Poznjak, *Z. Chem.*, 25 (1985) 447.
- 8 A.L. Poznjak und V.I. Pawlowski, *Koord. Khim.*, im Druck.
- 9 T.N. Polynova, E.B. Chuklanova, F.G. Kramarenko, M.A. Porai-Koshits, A.L. Poznjak, V.I. Pawlowski und V.E. Stelmaschok, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, im Druck.
- 10 A. Bigotto, E. Zangrando und L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2 (1976) 96.