

Kinetik und Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Komplexverbindungen, 47. Mitt. :

Aquationskinetik des cis -[Co(en)₂Cl(m-Toluidin)]²⁺ in sauren
Lösungen

Von

Cs. Várhelyi, J. Zsakó und A. Ionuț

Aus der Chemischen Fakultät der „Babeş-Bolyai“-Universität Cluj,
Rumänien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Januar 1973)

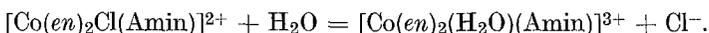
*Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Com-
plexes XLVII: Aquation Kinetics of cis-[Co(en)₂Cl(m-toluidine)]²⁺
in Acid Solutions*

The complex salt [Co(en)₂Cl(m-toluidine)](NO₃)₂ has been synthesized and its *cis* configuration has been proved on the basis of i.r. spectra. The aquation kinetics of the complex ion has been studied at 4 temperatures in the presence of various amounts of perchloric acid. Experimental data are explained by assuming the following reaction scheme: the amino complex (I) is in equilibrium with its conjugated base, i.e. with the amido-complex (II). The equilibrium constant seems to be of the order of magnitude of 10⁻³. Both forms of the complex ion participate to aquation reactions. For the amino-form an activation energy of $\Delta H = 25.6$ kcal/mole and for the amido-form $\Delta H = 20.4$ kcal/mole have been found. These data are compared to the kinetic parameters of the aquation reaction of analogous complexes, and they are discussed, by presuming a dissociation mechanism.

Es wurde zuerst von *Meisenheimer* und *Kiderlen*¹ beobachtet, daß das Praseosalz (*trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl) mit einigen aromatischen und aliphatischen Aminen unter Bildung von Monoacidopentammin-Komplexen des Typs [Co(en)₂Cl(Amin)]X₂ reagiert. Diese Substitutionsreaktion wurde später von *Ablow*² als Funktion der Basenstärke der aromatischen Amine untersucht. Die aromatischen Amine mit p*K*-Werten 9—11 können leicht ein Chloratom im [Co(en)₂Cl₂]⁺ austauschen. Die viel schwächeren Basen mit p*K*-Werten 13—16 rufen nur eine geo-

metrische *trans*—*cis*-Umlagerung (1,6-[Co(en)₂Cl₂]Cl—1,2-[Co(en)₂Cl₂]Cl oder die Bildung des Aquo-chloro-Salzes: [Co(en)₂Cl(H₂O)]Cl₂ hervor). Eine analoge Erscheinung wurde auch im Falle des Dibromo-Salzes: *trans*-[Co(en)₂Br₂]Br von *Ablow* beobachtet³. Substitutionsreaktionen dieses Typs wurden später von *Bailar* und *Clapp* untersucht, die bestätigten, daß die Richtung der Reaktion außer von der Basenstärke auch von anderen, noch nicht aufgeklärten Faktoren abhängt. In einigen Fällen entstehen auch [Co(en)₃]X₃-Salze nach einem sehr komplizierten Mechanismus. Die Monochloro- und Monobromo-Komplexe vom Typ [Co(en)₂X(Amin)]²⁺ sind relativ beständig und vom kinetischen Standpunkt aus inert.

In wäßrigen Lösungen reagieren diese Komplexe z. B. nach der folgenden Gleichung:

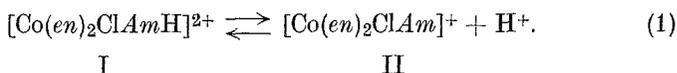


Die Reaktionskinetik der [Co(en)₂X(Amin)]²⁺-Komplexe in Wasser war im letzten Jahrzehnt mehrmals Gegenstand von Untersuchungen. Einige Derivate mit aromatischen Aminen und Benzylamin wurden von *Panasiuk* und Mitarb. sowohl in wäßrigen Lösungen als auch in Mischungen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln untersucht⁵. Eine eingehende Abhandlung auf diesem Gebiete stammt von *Chan* und *Leh*⁶; sie haben die Solvolyse der [Co(en)₂Cl(Amin)]²⁺-Derivate mit Methylamin, Äthylamin, Propyl- und Isopropylamin, Allylamin, Propargylamin, Hydroxylamin usw. untersucht.

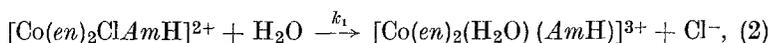
In vorhergehenden Arbeiten haben wir den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Aquisitions geschwindigkeit einiger Chloro- und Bromo-Derivate mit Benzylamin und mit heterocyclischen Aminen, wie [Co(en)₂Cl Pyridin]²⁺, [Co(en)₂Br(Picolin)]²⁺ untersucht⁷⁻¹⁰. Im Falle dieser Komplexe erniedrigen sich die Geschwindigkeitskonstanten mit der Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, wenn pH > 2,5—3,0, sie bleiben aber unverändert in stärker sauren Lösungen. Die Gegenwart von aromatischen Aminen in der inneren Koordinationssphäre der Komplexionen dieses Typs verändert grundsätzlich das Verhalten dieser Komplexe in den Aquisitionsreaktionen; die Geschwindigkeitskonstanten erniedrigen sich nämlich mit der Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration, wenn das pH niedriger als 3 ist¹¹⁻¹². *Chan* und *Lau* haben auch die Aquisition des *m*-Toluidin-Derivates (bei einer einzigen Temperatur) untersucht¹². Über ein eingehendes Studium der Aquisition des Anilin-Derivates bei sechs verschiedenen Temperaturen haben wir in unserer vorhergehenden Mitteilung berichtet¹³.

Die Abhängigkeit der Aquisitions geschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration kann man auf Grund eines vorgelagerten

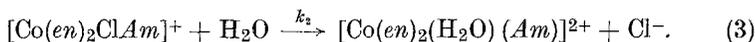
protolytischen Gleichgewichtes erörtern:



Die Amino-Form (I) nimmt an der folgenden Reaktion teil:



die Amido-Form (II) gemäß der Gleichung



Da die Reaktion (3) viel schneller als die Reaktion (2) ist, kann man leicht die pH-Abhängigkeit der globalen Reaktion verstehen. Wenn man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) mit K , die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen erster Ordnung (2) und (3) mit k_1 bzw. k_2 bezeichnet, erhält man für die scheinbare (globale) Geschwindigkeitskonstante der Aquisitionsreaktion folgenden Ausdruck:

$$k_{\text{exp}} = k_1 + (k_2 - k_1) \frac{K}{K + [\text{H}^+]}. \quad (4)$$

In sehr sauren Lösungen kann man folgende Bedingungen annehmen:

$$k_2 \gg k_1 \quad \text{und} \quad [\text{H}^+] \gg K,$$

d. h. die Gl. (4) geht in folgende über,

$$k_{\text{exp}} \approx k_1 + \frac{k_2 \cdot K}{[\text{H}^+]}, \quad (5)$$

welche mit der von *Nanda*¹¹ bzw. von *Chan* und *Lau*¹² vorgeschlagenen identisch ist.

In dieser Arbeit wurde die Aquisitionskinetik des *cis*-[Co(en)₂-Cl (*m*-Toluidin)](NO₃)₂ in sauren Lösungen untersucht.

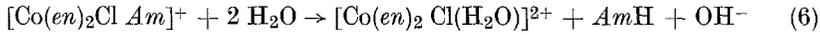
Die Darstellung der oben erwähnten Verbindung und die Bestimmung ihrer geometrischen Konfiguration sind im „Experimentellen Teil“ beschrieben.

Die Aquisitionskinetik wurde durch potentiometrische Bestimmung der freigewordenen Cl⁻-Ionen verfolgt. Alle Messungen wurden bei einer Ionenstärke von $I = 0,1$ M in Gegenwart von verschiedenen HClO₄-Mengen durchgeführt.

Die graphische Darstellung von $\log \frac{c_0}{c}$ als Funktion der Zeit gibt meistens Gerade, die für eine Reaktion erster Ordnung sprechen. Abweichungen, und zwar positive, beobachtet man nur bei höheren Tempe-

turen und bei niedrigen, mit der Konzentration des Komplexes vergleichbaren Mineralsäure-Konzentrationen.

Die Beschleunigung der Reaktion ist vielleicht eine Folge der Umsetzung:



(wo AmH ein m -Toluidin-molekül bedeutet),

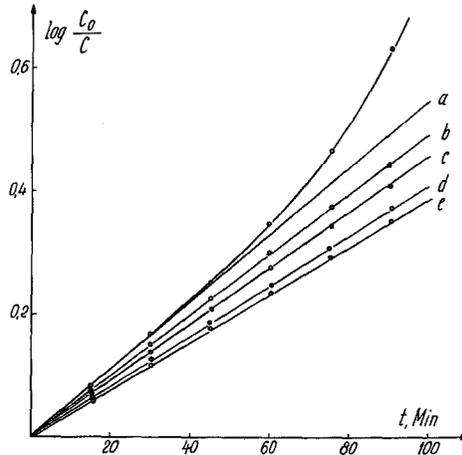


Abb. 1. Bestimmung der scheinbaren (globalen) Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} bei $66,7^\circ\text{C}$; $c_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $[\text{H}^+]$: a — $5 \cdot 10^{-3}$; b — $7 \cdot 10^{-3}$; c — $10 \cdot 10^{-3}$; d — $15 \cdot 10^{-3}$; e — $20 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

welche die Alkalisierung der Lösung verursacht. Die Reaktion (6) ist sehr wahrscheinlich, da die Substitution des Anilins im Falle des analogen Anilino-Komplexes auch auf experimentellem Wege bestätigt wurde^{12, 14}.

Einige kinetische Kurven sind in der Abb. 1 wiedergegeben.

Aus der Neigung der erhaltenen Geraden, bzw. aus der Neigung der

Tabelle 1. *Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung*
 $k_{\text{exp}} \cdot 10^3, \text{sec}^{-1}$

$[\text{H}^+] \cdot 10^3$ Mol/l	$50,9^\circ\text{C}$	$56,3^\circ\text{C}$	$61,2^\circ\text{C}$	$66,7^\circ\text{C}$
2	—	12,2	—	—
5	4,32	7,75	12,2	21,3
7	3,78	6,84	10,9	19,0
10	3,25	5,95	9,62	17,7
15	2,83	5,20	8,71	15,8
20	2,65	4,80	—	15,1

Nullzeit-Tangenten der kinetischen Kurven, erhält man die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} , die für verschiedene Säurekonzentrationen und Temperaturen in der Tab. 1 zusammengestellt sind.

Das Vergleichsgewicht (1) und die Gültigkeit der Gl. (4) annehmend, kann man mit Hilfe der Daten der Tab. 1 die Geschwindigkeitskonstante k_1 auf graphischem Wege erhalten.

Bei größeren Wasserstoffionenkonzentrationen geht die Gl. (4) in Gl. (5) über. Die graphische Darstellung von k_{exp} als Funktion von

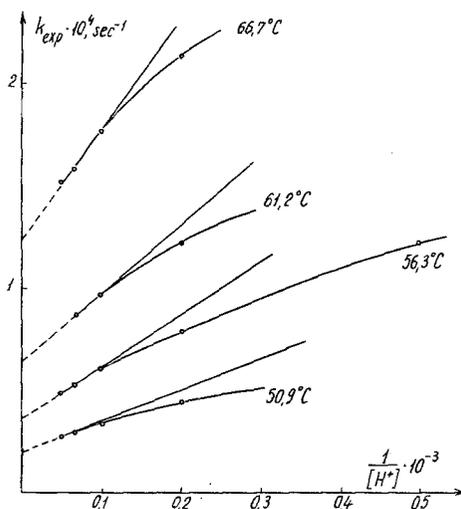


Abb. 2. Bestimmung der Konstante k_1 durch Extrapolation

$1/[\text{H}^+]$ und Extrapolation der erhaltenen Kurve auf die Abszisse Null ergibt direkt den k_1 -Wert. Diese Möglichkeit ist durch Abb. 2 illustriert.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, erhält man keine Gerade, das heißt, daß die Gl. (4) nicht im ganzen pH-Gebiete durch Gl. (5) ersetzt werden kann.

Die durch Extrapolation erhaltene k_1 -Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Die Werte der Konstanten k_1 , k_2 und K

t, °C	50,9 °C	56,3 °C	61,2 °C	66,7 °C
$k_1 \cdot 10^5, \text{sec}^{-1}$	1,90	3,50	6,40	12,40
$k_2 \cdot 10^4, \text{sec}^{-1}$	1,12	2,03	3,03	5,16
$K \cdot 10^3$	1,72	1,65	1,57	1,47

Gl. (4) kann man auch in folgender Form schreiben:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}} - k_1} = \frac{1}{k_2 - k_1} + \frac{1}{K(k_2 - k_1)} [\text{H}^+] \quad (7)$$

Da die k_1 -Werte durch Extrapolation erhalten wurden, kann man die Größe $\frac{1}{k_{\text{exp}} - k_1}$ als Funktion der $[\text{H}^+]$ graphisch als Gerade darstellen (Abb. 3).

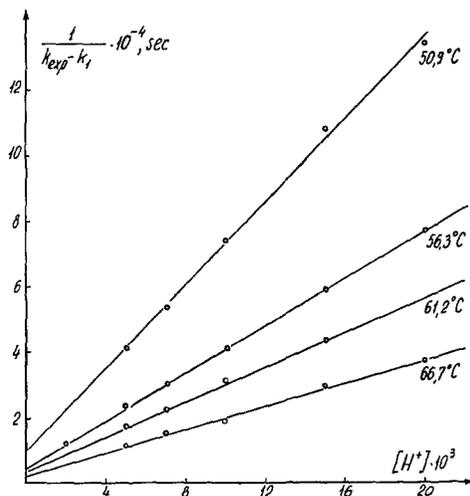


Abb. 3. Bestimmung der Konstanten k_2 und K mit Hilfe der Gl. (4)

Die gute Linearität spricht für die Wahrscheinlichkeit des oben gegebenen Schemas, welches sich auf das Gleichgewicht (1) stützt. Die Parameter der Geraden wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die erhaltenen k_2 - und K -Werte sind auch aus Tab. 2 ersichtlich.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Aktivierungsentropie der Reaktionen (2) und (3) haben wir die $-\log k_1/T$ - bzw. die $-\log k_2/T$ -Werte als Funktion der reziproken Temperatur graphisch dargestellt. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, erhält man Gerade. Aus den Parametern dieser Geraden berechnet man die in der Tab. 3 gegebenen kinetischen Parameter.

Aus dem Vergleich der erhaltenen Aktivierungsenergie der Reaktion (2) mit den Aktivierungsenergie-Werten der analogen Komplexe geht hervor, daß der für $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl } m\text{-Toluidin}]^{2+}$ erhaltene Wert ein

wenig größer als die Aktivierungsenergie der Aquation der Komplexe: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl Amin}]^{2+}$ (mit „Amin“ = Benzylamin⁷, Pyridin, β - und γ -Picolin⁸), aber praktisch identisch mit jenem des Anilino-Komplexes¹³ ist. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit unserer Beobachtung, daß die Aktivierungsenergie der Aquation der Komplexe des oben erwähnten Typs mit der Verminderung des nukleophilen Charakters des koordiniertenamins sich erhöht¹⁰.

Da das Anilin und das *m*-Toluidin schwächere Basen als die Pyridinderivate sind, ist die Co—N-Bindung auch schwächer, und die ent-

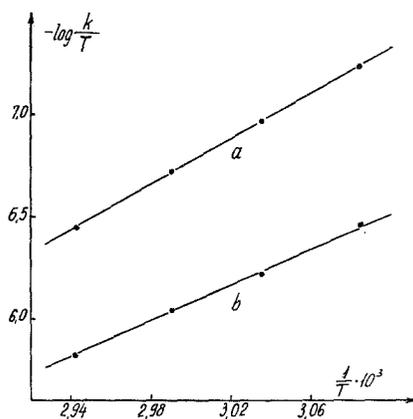


Abb. 4. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktionen: *a* — (2);
b — (3)

Tabelle 3. Aktivierungsenergie der Reaktionen (2) und (3)

Reaktion	ΔH , kcal/Mol
(2)	$25,6 \pm 0,4$
(3)	$20,4 \pm 1,0$

sprechende Bindungslänge größer. Diese Tatsache erlaubt die Stabilisierung der Bindungen der Liganden, die in *cis*-Stellung sich befinden.

Wenn die Reaktion (2) nach einem Dissoziationsmechanismus verläuft, ist diese Stabilisierung mit der Erhöhung der Aktivierungsenergie gleichwertig.

Die Bildung der konjugierten Base führt dagegen zur Verstärkung der Co—N-Bindung, da die Bildung einer π -Bindung möglich wird¹². Das Oktaeder wird verlängert und die Co—Cl-Bindung schwächer. Außerdem wird die positive Ladung des Komplexions kleiner, was den

Austritt des Cl^- -Anions erleichtert. So ist die niedrige Aktivierungsenergie der Reaktion (3) leicht erklärlich.

Was die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) betrifft, erhält man Werte der Größenordnung 10^{-3} , ebenso wie im Falle des Anilino-Komplexes. Diese Komplexverbindungen scheinen also ziemlich starke Säuren zu sein, obwohl *Nanda*¹¹ bzw. *Chan* und *Lau*¹² annehmen, daß die Säuredissoziationskonstanten dieser Verbindungen nicht größer als 10^{-10} sein können. Um die Richtigkeit des oben gegebenen Reaktionsschemas zu prüfen, ist eine eingehende Untersuchung der Säurestärke dieser Verbindungen notwendig.

Experimenteller Teil

Darstellung von [Co(en)₂Cl(m-Toluidin)](NO₃)₂

28,5 g (0,1 Mol) säurefreies *trans*-[Co(en)₂Cl₂]Cl werden in einer Reibschale mit 60 ml Wasser und mit 12,5 g *m*-Toluidin (0,11 Mol) behandelt. Die grüne Suspension wird mit dem Pistill während 6—8 Stdn. mehrfach gerührt. Die Masse verfärbt sich langsam nach rot. Sie wird über Nacht stehen gelassen, dann mit etwa 300 ml 1—2 proz. HNO₃ (45—50 °C) aufgenommen, filtriert und mit überschüss. festem NH₄NO₃ versetzt. Die ausgeschiedene rotviolette krist. Masse wird abgesaugt, mit eisgekühltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 40—45% d. Th. (C₁₁H₂₅ClCoN₅)(NO₃)₂. Ber. Co 13,23, N 22,00. Gef. Co 13,15, N 21,91.

Für die Bestimmung der geometrischen Konfiguration des Komplexes haben wir IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Nach *Baldwin*¹⁵ tritt in den IR-Spektren der [Co(en)₂XY]-Komplexe mit *trans*-Konfiguration nur eine schwache Absorptionsbande im Bereich 860 bis 900 cm⁻¹ auf. Diese Bande entspricht den Deformationsschwingungsfrequenzen (Rocking vibration) der CH₂-Gruppe im Co-en-Ringsystem. Im Falle der *cis*-Isomeren spaltet sich diese Bande auf. Die CH₂-Deformationsschwingungsfrequenzen einiger *cis*- und *trans*-[Co(en)₂XY]-Komplexe finden sich in Tab. 4.

Tabelle 4. CH₂-Deformationsschwingungsfrequenzen (cm⁻¹) einiger *cis*- und *trans*-[Co(en)₂XY]Z-Komplexe

Verbindung	Schwingungsfrequenz	Literatur
<i>trans</i> -[Co(en) ₂ (NH ₃)(H ₂ O)](NO ₃) ₃	888	15
<i>trans</i> -[Co(en) ₂ Cl(NH ₃)](ClO ₄) ₂	888	15
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ Cl(NH ₃)](NO ₃) ₂	900, 893	15
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ Cl(Pyridin)]Cl ₂	899, 883	8
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ Br(Pyridin)](NO ₃) ₂	901, 881	9
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ Cl(Anilin)](NO ₃) ₂	896, 873	13
<i>cis</i> -[Co(en) ₂ Cl(<i>m</i> -Toluidin)](NO ₃) ₂	890, 870	—

Wie aus ihr ersichtlich, spricht die Aufspaltung der CH_2 -Deformationsbande bei 890 und 870 cm^{-1} (schw) für eine *cis*-Konfiguration. Die $\nu_{\text{N-H}}$ -Valenzschwingungsfrequenzen des koordiniertenamins erscheinen bei 3250 cm^{-1} (stark) und 3138 cm^{-1} (stark) (Verschiebung gegen das freie, nichtkoordinierte Amin um $200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$). Die Co-N -Valenzschwingungsfrequenzen treten bei 515 und 475 cm^{-1} (m) auf, wie im Falle des klassischen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Komplexes¹⁶. Die Co-N -Bindungen haben dann einen stark kovalenten Charakter.

Kinetische Messungen. Das abgewogene Komplexsalz wird mit den für die Einstellung der gewünschten Säurekonzentration und Ionenstärke nötigen Mengen HClO_4 und NaNO_3 in auf die jeweilige Arbeitstemperatur erwärmtem Wasser aufgelöst und in einem Ultrathermostat aufbewahrt. Aliquote Teile der Lösung (je 10 ml) werden im Laufe der Messungen in gewissen Zeiträumen herausgenommen, mit 10 ml $0,1n\text{-HNO}_3$ behandelt, mit Eis gekühlt und die freigewordenen Cl^- -Ionen mit $0,01n\text{-AgNO}_3$ potentiometrisch titriert.

Literatur

- ¹ H. Meisenheimer und E. Kiderlen, Ann. Chem. **438**, 217 (1924).
- ² A. V. Ablov, Bull. Soc. Chim. France [5] **3**, 2270 (1936).
- ³ A. V. Ablov, Bull. Soc. Chim. France [5] **4**, 1783 (1937).
- ⁴ J. Bailar und L. B. Clapp, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 171 (1945).
- ⁵ V. D. Panasyuk und L. G. Reiter, J. Neorg. Khim. **8**, 1131 (1963); **11**, 607 (1966); **12**, 2434 (1967); V. D. Panasyuk, L. G. Reiter und N. T. Maiboroda, J. Neorg. Khim. **12**, 402 (1967).
- ⁶ S. C. Chan und F. Leh, J. Chem. Soc. A **1966**, 124, 129; 137; 138; **1967**, 573, 908; 1730; **1968**, 1079.
- ⁷ J. Zsakó, Cs. Várhelyi und L. Banici, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **13** (2), 21 (1968).
- ⁸ J. Zsakó, Cs. Várhelyi und D. Dobocan, J. inorg. nuclear Chem. **31**, 1459 (1969).
- ⁹ Cs. Várhelyi und J. Zsakó, Rev. Roum. Chim. **16**, 1185 (1971).
- ¹⁰ J. Zsakó, Cs. Várhelyi und S. Bleoca, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **70**, 175 (1971).
- ¹¹ J. Nanda, Inorg. Chem. **8**, 104 (1969).
- ¹² S. C. Chan und O. W. Lau, Austral. J. Chem. **22**, 1851 (1969).
- ¹³ J. Zsakó, Cs. Várhelyi und E. J. Maxim, Rev. Chim. Minérale, 1973, im Druck.
- ¹⁴ N. K. Chawla, D. G. Lambert und M. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 557 (1967).
- ¹⁵ M. E. Baldwin, J. Chem. Soc. **1960**, 4369.
- ¹⁶ H. Block, Trans. Faraday Soc. **55**, 867 (1959).