

4. Zusammenfassung

Im Hinblick auf das relativ häufige Vorkommen elektronenstoß-induzierter Skelettumlagerungen ist es sehr wahrscheinlich, daß in naher Zukunft weitere Beispiele bekannt werden. Sie alle werden unabhängig von der Wahrscheinlichkeit des Prozesses von spezifisch mechanistischem Interesse sein, während bei der Interpretation von „Element-Karten“ nur die stärkeren Spitzen zu berücksichtigen sind.

Gegenwärtig ist die Eliminierung stabiler neutraler Spezies (z.B. CO, CO₂, SO₂, HCN, CH₂O) aus nicht endständigen Positionen in aromatischen oder anderen ungesättigten Molekülen die größte Gruppe von Umlagerungsprozessen. Oft läßt sich die wandernde Gruppe als nucleophile Spezies ansehen, die bevorzugt zur positivsten Stelle wandert. In den Molekülonen der entsprechenden gesättigten Analoga treten diese Umlagerungen gewöhnlich selten oder überhaupt nicht auf. Häufig muß eine primäre Spaltung,

durch die eine volle positive Ladung erzeugt wird, die Wanderung einer Gruppe einleiten. Als wandernde Gruppen am besten geeignet sind offenbar Gruppen wie Methyl und Phenyl, die wenig Neigung zur Fragmentierung haben.

Betrachtet man die bereits erkennbaren Tendenzen, so ist es wahrscheinlich, daß thermische, photochemische und säurekatalysierte Umlagerungen wichtige Anhaltspunkte für den Entwurf elektronenstoß-induzierter Parallelreaktionen sein können. Gegenwärtig ist es sicher nicht falsch zu behaupten, daß bei der Entdeckung der meisten, wenn nicht aller massenspektrometrischer Umlagerungen glückliche Zufälle ihre Hand im Spiel hatten. Ein kritischer Vergleich solcher Prozesse mit Reaktionen aus der Radikal- und Carboanion-Chemie ist nötig. In diesem Zusammenhang könnte sich die Kenntnis der relativen Wanderungsfähigkeiten als wertvoll erweisen. Sie werden gegenwärtig untersucht.

Übersetzt von Dr. G. Koch, Grünwettersbach über Karlsruhe
Eingegangen am 8. August 1966 [A 583]

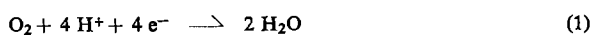
Reaktionen mit molekularem Sauerstoff

VON S. FALLAB [1]

Molekularer Sauerstoff spielt als Oxidationsmittel sowohl in technischen als auch in biologischen Prozessen eine bedeutende Rolle. Radikale, häufig paramagnetische Metallionen, sind dabei oft die bevorzugten Reaktionspartner des O₂-Moleküls. Die in der Literatur beschriebenen homogenen Systeme dieser Art werden diskutiert, und es wird versucht, die für den Reaktionsverlauf und -mechanismus bestimmenden Faktoren zu ermitteln.

1. Einleitung

Nach seiner Stellung in der Spannungsreihe ist molekularer Sauerstoff ein kräftiges Oxidationsmittel. Das für das Redoxgleichgewicht (1) errechnete Normalpotential beträgt +1,23 V [1]. Dennoch verlaufen im



allgemeinen Reaktionen mit molekularem Sauerstoff bei Zimmertemperatur sowohl in der Gasphase als auch in homogener Lösung sehr träge. Dies ist um so erstaunlicher, als das Sauerstoff-Molekül im Grundzustand zwei unpaarige Elektronen besitzt.

Die Gründe für die Reaktionsträgheit liegen zum Teil im schrittweisen Ablauf der Reduktion (1). Das

volle Redoxpotential resultiert nur dann, wenn die Oxidation in einem mehr oder weniger gleichzeitigen Vierelektronen-Schritt bewerkstelligt werden kann. Es wird vermutet, daß in enzymatischen Oxidationen derartige Vierelektronen-Schritte eine Rolle spielen [1]. Sie setzen ein räumlich spezifisch fixiertes Substrat voraus, was vermutlich nur in hochmolekularer Umgebung möglich ist.



Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so muß die Reduktion des Sauerstoff-Moleküls in Zweielektronen-Schritten (2) und (3), oder gar in Einelektronen-Schritten (4) bis (7) erfolgen. Das Normalpoten-

[*] Prof. Dr. S. Fallab
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Basel (Schweiz), Spitalstraße 51

[**] Zum Vergleich seien hier verschiedene Redoxsysteme angeführt, deren Normalpotentiale in der gleichen Größenordnung liegen: Pb²⁺/PbO₂: +1,46 V; Cl⁻/Cl₂: +1,36 V; Cr³⁺/Cr₂O₇²⁻: +1,33 V; J₂/JO₃⁻: +1,20 V; Br⁻/Br₂: +1,07 V; VO²⁺/VO₂⁺: +1,00 V.

[1] J. H. Wang u. W. S. Brinigar, Proc. nat. Acad. Sci. 46, 958 (1960); T. Nakamura, Biochim. Biophysica Acta 42, 499 (1960).

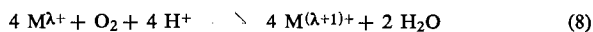
tial der Reaktion (2) beträgt aber nur +0,68 Volt [2], d.h. die O₂-Molekel ist ein wesentlich schwächeres Oxidationsmittel, wenn durch strukturelle Gegebenheiten des zu oxidierenden Reaktionspartners oder durch das Milieu ein Zweielektronenschritt vorgeschrieben ist. Die den vier Einzelschritten (4) bis (7) zugeordneten Normalpotentiale betragen -0,32, +1,68 +0,80 bzw. +2,74 V [2]. Die für die Reaktivität der O₂-Molekel in erster Linie verantwortliche erste Stufe (4) ist damit in einem in vier Einzelschritte getrennten Mechanismus thermodynamisch außerordentlich ungünstig. Bevor es zu den gewinnbringenden späteren Schritten kommt, muß der Energieberg zum Radikal HO₂· erklommen werden.

Zum anderen Teil liegt die Reaktionsträgheit im elektronischen Bau des Moleküls begründet. Die homonucleare zweiatomige Struktur bedingt eine Entartung der aus den Atomorbitalen 2p_x und 2p_y (z = Molekülachse) gebildeten Molekülorbitale mit π-Symmetrie [3]. Da die oxidierende Wirkung des Moleküls auf der Tendenz beruht, die halbbesetzten antibindenden Orbitale π*2p_x und π*2p_y zu komplettieren, ist die Konfiguration des Übergangszustandes für einen solchen Elektronenübertritt durch die Geometrie dieser Orbitale vorgeschrieben und das Reaktionsvermögen ist dementsprechend eingeschränkt.

Bei einer vollständigen Reduktion des O₂-Moleküls gemäß Gleichung (1) muß in irgendeiner Reaktionsphase die O-O-Bindung gespalten werden. Da zur Spaltung der Einfachbindung der Peroxogruppe O₂²⁻ wesentlich weniger Energie aufzuwenden ist als in O₂, darf im allgemeinen angenommen werden, daß zunächst ein Elektronentransfer auf das O₂-Molekül und danach erst die Spaltung der O-O-Bindung erfolgt.

2. Oxidationsmechanismen

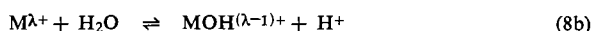
Die Autoxidation [4] hydratisierter Übergangsmetall-Ionen hängt stark vom Reaktionsmilieu ab. In einer Reihe kinetisch gut untersuchter Reaktionen des Typs (8) gilt bei konstanter Sauerstoffkonzentration



Gleichung (8a). In schwach saurer Lösung sind Metallionen M^{λ+} gemäß Gl. (8b) mehr oder weniger

$$d[M^{(\lambda+1)+}]/dt = k'[M^{\lambda+}]/[H^+] \quad (8a)$$

hydrolysiert. Substituiert man nun in Gl. (8a) [M^{λ+}]



durch den sich aus Gl. (8b) ergebenden Massenwirkungsausdruck, so erhält man Gleichung (8c). Die

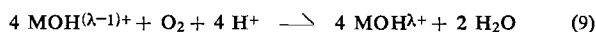
$$d[M^{(\lambda+1)+}]/dt = k''[MOH^{(\lambda-1)+}] \quad (8c)$$

[2] P. George: Oxidases and Related Redox Systems. Wiley, New York 1965, S. 3.

[3] C. A. Coulson: Valence. Oxford University Press, Oxford 1961, S. 71.

[4] Unter Autoxidation versteht man die bei Zimmertemperatur „von selbst“ ablaufende Oxidation durch freien Sauerstoff. — Vgl. M. Traube, „Über Aktivierung des Sauerstoffs“, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 659 (1882).

scheinbare Geschwindigkeitskonstante k'' enthält jetzt die Hydrolysenkonstante von Gl. (8b) und die experimentell gefundene Beziehung (8a) läßt somit den Schluß zu, daß das in geringer Konzentration vorliegende MOH^{(λ-1)+} die eigentliche reaktive Partikel ist. Dieses Verhalten trifft zu für die Autoxidation von Fe²⁺ in schwach saurer Lösung [5], von U⁴⁺ in perchlorsaurer Lösung [6], von Ti³⁺ in salzsaurer Lösung [7] und von V³⁺ in perchlorsaurer Lösung [8]. Die ermittelte Reaktionskinetik paßt



in allen diesen Fällen auf einen Mechanismus, in dem der erste Schritt, die Reaktion mit dem O₂-Molekül selbst (10), geschwindigkeitsbestimmend ist.



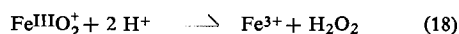
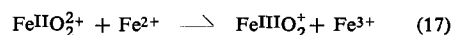
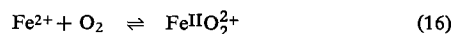
In einer Folge von Teilreaktionen wirkt sich vor allem der langsamste Schritt auf die Geschwindigkeit der Bildung des Endproduktes aus. Die Reaktionsstufen (11) bis (13), bei denen es sich um Umsetzungen mit H₂O₂ bzw. den reaktionsfähigen Radikalen HO₂· oder OH· handelt, sind vergleichsweise rasch und beeinflussen daher die experimentell beobachtbare Kinetik nur insofern, als pro Zeiteinheit die Konzentration an M^{λ+} um den Faktor 4 abnimmt.

Das von Haber und Weiss [9] erstmals vorgeschlagene Schema (10) bis (13) deutet die Experimente befriedigend. Ein sicherer Beweis für diesen vierstufigen Mechanismus der O₂-Reduktion liegt allerdings nicht vor.

Auf andere Reaktionsmechanismen deuten kinetische Studien zur Autoxidation des Fe²⁺ und Pu³⁺ in stark saurer Lösung. Unter Bedingungen, da die Bildung von FeOH⁺ bzw. PuOH²⁺ außer Betracht bleibt, bietet sich offenbar ein anderer, über ein relatives Energieminimum führender Weg. Neben linearer Abhängigkeit von der O₂-Konzentration, die für alle oben erwähnten Systeme gilt, ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit (14) bzw. (15) von der Metallionen-Konzentration, die von George [10] durch die

$$-d[Fe^{2+}]/dt = k[Fe^{2+}]^2[O_2] \quad (14)$$

$$(-d[Pu^{3+}]/dt = k[Pu^{3+}]^2[O_2] \quad (15))$$



[5] Th. Kaden, D. Walz u. S. Fallab, Helv. chim. Acta 43, 1639 (1960).

[6] J. Halpern u. J. G. Smith, Canad. J. Chem. 34, 1419 (1956).

[7] H. A. Mackenzie u. F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 38, 465 (1942).

[8] J. B. Ramsey, R. Sugimoto u. H. J. DeVorkin, J. Amer. chem. Soc. 63, 3480 (1941).

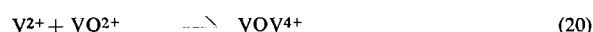
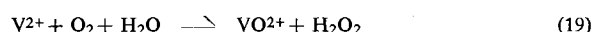
[9] F. Haber u. J. Weiss, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 147, 332 (1934).

[10] P. George, J. chem. Soc. (London) 1954, 4349.

geschwindigkeitsbestimmende bimolekulare Umsetzung (17), der die reversible Bildung (16) eines vermutlich äußerst instabilen Eisen(II)-O₂-Adduktes vorausgeht, gedeutet wird. Reaktion (17) liefert zunächst durch Elektronentransfer den Eisen(III)-Peroxo-Komplex $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2^{2+}$, der dann dissoziiert und nach Protonierung gemäß Gl. (18) H₂O₂ liefert. Ein völlig analoger Mechanismus könnte für die $\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ -Oxidation [11] formuliert werden.

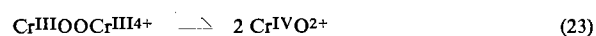
Damit liegt im Gegensatz zum Haber-Weiss-Mechanismus, Gleichungen (10) bis (13), ein Zweielektronenschritt vor, unter Umgehung der energetisch ungünstigen Stufe (4). Diese sehr plausible Erklärung wird weiterhin durch Autoxidationsstudien an V²⁺ und Cr²⁺ gestützt. In beiden Fällen konnte ein binucleares Oxidationsprodukt, VOV⁴⁺ bzw. CrOCr⁴⁺, nachgewiesen werden, für dessen Auftreten verschiedene Deutungen möglich sind, das aber jedenfalls den Haber-Weiss-Mechanismus sehr unwahrscheinlich macht.

Nach Swinehart [12] beginnt die Autoxidation mit einem Zweielektronenschritt (19), der zu einer Vanadin(IV)-Partikel als Zwischenprodukt führt. VO²⁺



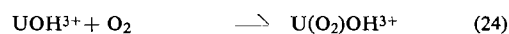
reagiert alsdann mit noch nicht umgesetztem V²⁺ unter Bildung von VOV⁴⁺, siehe Gl. (20). Die Bildung dieses binuclearen Zwischenproduktes nach Gl. (20) ist in einer unabhängigen Arbeit bestätigt worden [13]. VOV⁴⁺ absorbiert bei 425 nm und läßt sich spektrophotometrisch eindeutig nachweisen.

Wiederum ist damit das energetisch ungünstige HO₂-Radikal umgangen. Ein analoger Mechanismus kann für die Autoxidation des Cr²⁺ [14] formuliert werden. Das Zwischenprodukt CrO²⁺ ist allerdings wesentlich instabiler, als das im Vanadin-System. Denkbar wäre auch eine Reduktion des O₂-Moleküls (21) bis (23) in zwei aufeinander folgenden Zweielektronenschritten, wobei ein nach Gl. (21) reversibel gebildetes O₂-Addukt mit Cr²⁺ unter intermediärer Bildung eines binuclearen Peroxokomplexes gemäß Gl. (22) reagiert, der alsdann homolytisch zerfällt, gemäß Gl. (23).



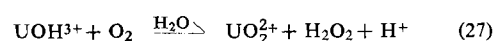
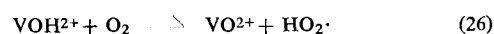
Der für die Autoxidation von Uran(IV)-Salzen von Halpern und Smith [6] vorgeschlagene Haber-Weiss-Mechanismus ist durch die ¹⁸O-Tracer-Studie von Gordon und Taube [15] wieder in Zweifel gezogen worden. Danach kann im Endprodukt UO₂²⁺ nur ein

Sauerstoffatom aus O₂ stammen. Andererseits aber findet sich nach beendeter Reaktion praktisch der gesamte indizierte Sauerstoff des Oxidationsmittels O₂ in gebundener Form in UO₂²⁺. Diese Verteilung wäre auf Grund eines Mechanismus (10) bis (13) mit vier Einelektronenschritten nicht verständlich. Auch hier sind Zweielektronenschritte wahrscheinlicher: UOH³⁺ würde im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (24) zu einer Uran(VI)-Peroxoverbindung reagieren, die sich alsdann in einer raschen Folgereaktion (25) mit einem weiteren UOH³⁺ umsetzt.



Auch an einem Vanadin(IV)-Chelat mit Picolinsäure konnte beobachtet werden, daß partiell hydrolysierte Metall-Ionen besonders leicht autoxidieren. Das in schwach saurer Lösung gebildete Chelat Bis(picolinato)-oxovanadin(IV), VOZ₂ (Z = Picolinat), autoxidiert nur äußerst langsam. In neutraler Lösung hydrolysiert das Chelat zu V(OH)OZ₂ mit trans-ständiger Hydroxogruppe bezüglich des Vanadyl-Sauerstoffs [16]. Die Autoxidation dieser hexakoordinierten Partikel läuft wegen der vollen Besetzung der Koordinationssphäre ebenfalls sehr langsam ab. Erst bei weiterer Hydrolyse zu V(OH)₂OZ⁻ unter Austritt eines Picolinsäure-Liganden tritt rasche Autoxidation ein [17].

Es stellt sich die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Hydrolyse und Autoxidierbarkeit. Da bei einem Redoxpaar M^{λ+}/M^{(λ+1)+} die höher oxidierte Stufe stets auch stärker hydrolysiert sein wird, nimmt notwendigerweise das Redoxpotential mit steigender OH⁻-Konzentration ab, d.h. M^{λ+} wird scheinbar zu einem stärkeren Reduktionsmittel. Obwohl die durch kinetische Größen bestimmte Reaktivität von der thermodynamischen Gleichgewichtslage prinzipiell unabhängig ist, sind doch verschiedentlich lineare Beziehungen zwischen der Freien Aktivierungsenergie ΔF[‡] und der totalen Änderung der freien Energie ΔF⁰ gefunden worden [18]. Für eine Redoxreaktion vom Typ (8) stellt das Redoxpotential von M^{λ+}/M^{(λ+1)+} ein relatives Maß für ΔF⁰ dar. Unter vergleichbaren Bedingungen betragen die in saurer Lösung gemessenen Autoxidationsgeschwindigkeiten für V³⁺ und U⁴⁺ 7·10⁻¹⁰ bzw. 2,5·10⁻⁴ mol·l⁻¹·min⁻¹. Legt man den beiden Autoxidationsreaktionen den allgemeinen Mechanismus (10) bis (13) zugrunde, so geben diese experimentellen Werte die Geschwindigkeiten der bimolekularen Reaktionsschritte (26) oder (27) wieder. Für die thermodynamische Gleichgewichtslage dieser Redoxschritte (26) und (27) bilden



[11] F. B. Baker u. T. W. Newton, J. phys. Chem. 60, 1417 (1956).

[12] J. H. Swinehart, Inorg. Chem. 4, 1069 (1965).

[13] T. W. Newton u. F. B. Baker, Inorg. Chem. 3, 569 (1964).

[14] M. Ardon u. R. A. Plane, J. Amer. chem. Soc. 81, 3197 (1959).

[15] G. Gordon u. H. Taube, Inorg. Chem. 1, 69 (1962).

[16] Th. Kaden u. S. Fallab, Chimia 20, 51 (1966).

[17] Th. Kaden u. S. Fallab, Chimia 19, 176 (1965); Th. Kaden, Helv. chim. Acta 49, 1915 (1966).

[18] J. O. Edwards: Inorganic Reaction Mechanism. Benjamin, New York 1964, S. 31.

die Normalpotentiale der Systeme V^{3+}/VO^{2+} mit 0,33 V und U^{4+}/UO_2^{2+} mit 0,36 V ein relatives Maß. Eine Gegenüberstellung der beiden Zahlenpaare zeigt sofort, daß die beiden relativ nahe beieinanderliegenden Potentiale niemals den riesigen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit erklären [19].

Ein zweiter Vergleich dieser Art kann an den Redox-Systemen Fe^{2+}/Fe^{3+} und Pu^{3+}/Pu^{4+} mit den Normalpotentialen $E^0 = 0,77$ bzw. 0,97 V geführt werden. Die unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Autoxidation (vgl. Gl. (14) und (15)) betragen 0,2 bzw. $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$; die Autoxidation des schwächeren Reduktionsmittels Pu^{3+} verläuft also rund 10^5 mal rascher.

Diese beiden Beispiele zeigen, daß eine Parallelität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage nicht existiert und daß daher der beschleunigende Einfluß der koordinativ gebundenen Hydroxogruppe eher durch spezifische reaktionskinetische Faktoren gedeutet werden muß.

Bei einer Erwägung der sterischen Verhältnisse von Reaktion (26) drängt sich die Idee eines Wasserstoff-Transfers auf (Abb. 1a). Damit wäre der Einfluß der

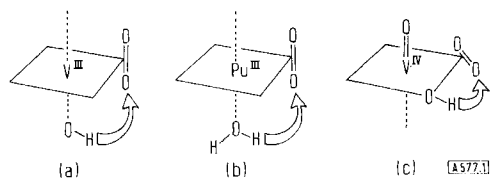


Abb. 1. Schematische Darstellung von Wasserstoff-Transfer-Mechanismen.

Hydroxogruppe auf die Reaktivität gegenüber O_2 zwanglos erklärt. Ein Wasserstoff-Transfer-Mechanismus könnte im Prinzip auch für die Reaktion des hydratisierten Pu^{3+} [11] gelten (Abb. 1b). Der die entscheidende Aktivierungsenergie fordernde Reaktionsschritt wäre hier die Spaltung einer O–H-Bindung; und da monomolekulare Zerfallsreaktionen empfindlich von der Schwingungsenergie des Systems abhängen, müßte bei einem Vergleich der in H_2O und D_2O gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten ein kinetischer Isotopeneffekt beobachtbar sein. Bei der Spaltung einer O–H- bzw. O–D-Bindung ist bei 25 °C theoretisch ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_H/k_D \approx 10$ zu erwarten [20]. Entsprechende Messungen bei der Autoxidation von $VO(OH)_2Z^-$ (Abb. 1c) ergaben $k_H/k_D = 0,92$. Bei der Autoxidation von Pu^{3+} wurden Werte zwischen 1,2 und 1,3 gefunden [11]. Da bei beiden Systemen das Verhältnis k_H/k_D nur insignifikant von 1 verschieden ist, darf ein H-Transfer mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Für den Mechanismus der generell formulierten Redoxreaktion (10) mit molekularem Sauerstoff bleibt damit die an und für sich naheliegende Annahme eines Elektronentransfers aus der Valenzschale des Metall-

ions auf das O_2 -Molekül weiterhin vernünftig und unwidersprochen. Über die Geometrie des Übergangszustandes einer solchen Reaktion können bis heute keine gesicherten Angaben gemacht werden, doch lassen sich rein theoretisch mindestens Möglichkeiten aufzeigen: Aus der Elektronenkonfiguration des O_2 -Moleküls [3] kann geschlossen werden, daß bei der Reduktion der Übertritt eines Elektrons in ein antibindendes Molekülorbital mit π -Symmetrie erfolgt. Das ist nur dann möglich, wenn das entsprechende Atomorbital des Elektronendonators passende Symmetrie besitzt.

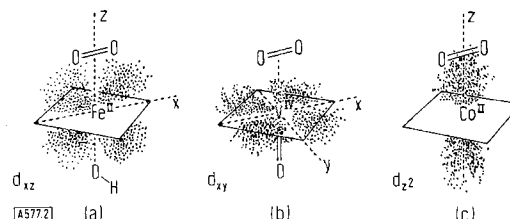


Abb. 2. Schematische Darstellung der bei Elektronentransfer-Mechanismen in Frage stehenden Orbitale des zentralen Metallatoms.

In Abbildung 2a ist eine für den Elektronentransfer günstige Situation dargestellt [21]. Die bei der Redoxreaktion erfolgende Ladungserhöhung des Metallions bedingt eine erhebliche Umorganisation der Koordinationssphäre: die Abstände der koordinativen Bindungen werden kleiner, die Hydratationssphäre wächst. Der Elektronentransfer läuft im Vergleich zu diesen Verschiebungen von Atomkernen sehr rasch ab – „energielos“ aus der Hochspin- d^6 -Konfiguration (in Abb. 2a aus d_{xz}) auf das ebenfalls durch Kernschwingungen günstig veränderte O_2 -Molekül –, nachdem die Aktivierungsenergie zur Reorganisation aufgebracht worden ist.

Diese Hypothese wird durch Autoxidationsversuche mit VO^{2+} -Chelaten [17] bestätigt. Nach Berechnungen von Ballhausen [22] ist das eine d-Elektron des Vanadyl-Ions notwendigerweise in d_{xy} lokalisiert (Abb. 2b). Da nun für das Bis(picolino)-oxovanadin(IV) eine quadratisch pyramidale Konfiguration angenommen werden muß [16], kann der Angriff des O_2 -Moleküls ausschließlich in trans-Stellung zum Vanadyl-Sauerstoff erfolgen.

In der in Abbildung 2b skizzierten Position müßte das Elektron in ein π^*2p_z - oder π^*2p_y -Antibindungsorbital des O_2 -Moleküls eintreten. Die maximalen Werte der Funktion π^*2p_z liegen in der xz-Ebene und fallen somit in eine Knotenebene des d_{xy} -Orbitals des Vanadins. Andererseits dürfte die Überlappung von d_{xy} mit π^*2p_y erst bei sehr starker Annäherung des O_2 -Moleküls an das Vanadin-Ion ins Gewicht fallen. Ein „energielooser“ Elektronentransfer wie im Falle der Fe^{3+} -Autoxidation (Abb. 2a) ist daher hier nicht möglich.

Weitere Bestätigung erfährt die Elektronentransfer-Hypothese durch Untersuchungen über den Ligandeneinfluß auf die Autoxidationsgeschwindigkeit. Bei der $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ -Autoxidation hatte sich gezeigt, daß der Übertritt des Elektrons von Fe^{2+} auf das O_2 -Molekül durch Koordination weiterer Liganden an Fe^{2+} beeinflusst werden kann, und daß offenbar die Natur der koordinativen Bindung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Stark basische Ligandatome wie z.B.

[19] Die in die Rechnung eingehenden Hydrolysenkonstanten von V^{3+} und U^{4+} ändern an diesem Vergleich nur wenig.

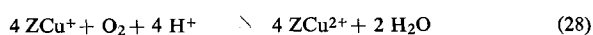
[20] R. P. Bell: The Proton in Chemistry. Cornell University Press, New York 1959, S. 184.

[21] Die hier angenommene Anordnung des O_2 -Moleküls quer zur z-Achse wird im folgenden begründet werden.

[22] C. J. Ballhausen u. H. B. Gray, Inorg. Chem. 1, 111 (1962).

Amino-Stickstoff binden sich vermöge ihres freien Elektronenpaares über eine σ -Bindung an das Metallion. σ -Donatoreigenschaften sind vorherrschend, was bedeutet, daß das in der trans-Position zum O_2 -Molekül in Abb. 2a neu hinzugekommene Bindungselektronenpaar nur auf diejenigen d-Elektronen des Fe^{2+} direkten Einfluß haben kann, die in Richtung der z-Achse hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen. Dies trifft aber, wie aus Abb. 2a ohne weiteres hervorgeht, für das d_{xz} -Elektron nicht zu. Wir fanden nun^[23], daß im allgemeinen N-Ligandatome den Redoxvorgang wenig beeinflussen, daß aber O-Ligandatome, vor allem im Hydroxid- und Phenolat-Anion, den Elektronentransfer beschleunigen. In diesen Fällen besitzt das Ligandatom ein zusätzliches nichtbindendes Elektronenpaar, das der Base π -Donatoreigenschaften verleiht und das auf das Eisen- d_{xz} -Elektron eine direkte abstoßende Wirkung hat.

Die bisher dargelegten Beobachtungen über Milieuabhängigkeit und Kinetik der Autoxidation beziehen sich ausschließlich auf Metall-Ionen mit unvollständiger d- oder f-Schale. In gewissem Gegensatz zur Reaktionsweise der oben genannten Metall-Ionen steht das Verhalten von Sn^{2+} und Cu^+ ^[24]. Aus der pH-Abhängigkeit folgt, daß in diesen Fällen die Hydroxogruppe nicht die ihr oben zugeordnete Rolle spielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht in signifikanter Weise von der Wasserstoffionen-Konzentration ab. Mit zunehmender Acidität der Lösung beobachtet man eine geringe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die an und für sich für beide Ionen, Cu^+ und Sn^{2+} , im Vergleich zur Oxidationsgeschwindigkeit der Metall-Ionen mit teilweise gefüllten d- und f-Elektronenschalen relativ groß ist. Für Cu^+ liegt eine Studie über den Einfluß von Liganden Z auf die Geschwindigkeit der Reaktion (28) vor. Anders als bei Fe^{2+} ist Reaktion



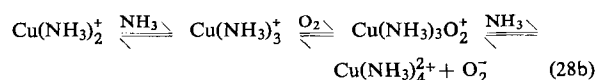
(28) nur wenig abhängig von der Art des Liganden^[25]. Beim Cu^+ und Sn^{2+} handelt es sich um kugelsymmetrische Ionen mit d^{10} - bzw. $d^{10}s^2$ -Konfiguration, deren Reaktivität offenbar durch koordinativ gebundene Gruppen weniger beeinflussbar ist.

Eine neuere kinetische Untersuchung der Autoxidation nach Gl. (28) hat interessante Besonderheiten zutage gefördert^[25a]. Cu^I wird in Form von $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ vorgelegt und mit Lösungen bestimmter O_2 -Konzentration versetzt. Mit Hilfe eines elektrochemischen Sauerstoff-Analysators und eines „Stopped-flow“-Spektrophotometers wird zur Verfolgung von Absorptionsänderungen im Millisekundenbereich die Geschwindigkeit $d[O_2]/dt$ bzw. $d[Cu^{2+}]/dt$ in Abhängigkeit von den Konzentrationen an Cu^I , O_2

und Komplexbildnern Z gemessen. In Lösungen, in denen Cu^I praktisch vollständig in Form der Komplexe $Cu(NH_3)_2^+$ und $Cu(Im)_2^+$ mit den im Überschuß zugesetzten Puffern Ammoniak bzw. Imidazol vorliegt, ergibt sich der kinetische Ausdruck (28a). k liegt in der Größenordnung von $10^4 l^2 \cdot mol^{-2} \cdot sec^{-1}$ und ist im Fall von Imidazol um ca. einen Faktor 3 kleiner als bei

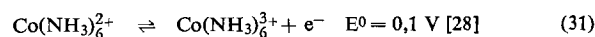
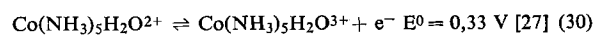
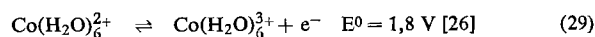
$$d[Cu^{2+}]/dt = k[Cu(NH_3)_2^+][O_2][NH_3] \quad (28a)$$

NH_3 . Die Geschwindigkeit ist im übrigen pH-unabhängig, was eine partiell hydrolysierte Partikel als reaktives Zwischenprodukt ausschließt. Die lineare Abhängigkeit von der Pufferbasen-Konzentration kann nur so gedeutet werden, daß der eigentliche Elektronentransfer innerhalb einer Partikel $Cu(NH_3)_3 \cdot O_2^+$ bzw. $Cu(Im)_3 \cdot O_2^+$ stattfindet, gemäß Schema (28b).



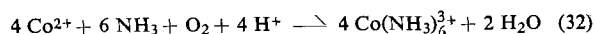
Die linear gebauten Komplexe $Cu(NH_3)_2^+$ und $Cu(Im)_2^+$ sind offenbar gegenüber O_2 äußerst wenig reaktiv und erst das Hinzutreten eines dritten Liganden, wodurch ein räumlicher Konfigurationswechsel erzwungen wird, macht das System redoxaktiv.

Besondere Betrachtung verdient die Autoxidation $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$. Das hohe Normalpotential des Systems



Co^{2+}/Co^{3+} in Wasser (vgl. Gl. (29)) macht eine Autoxidation von Co^{2+} in saurer wäßriger Lösung thermodynamisch unmöglich. Das hydratisierte Co^{3+} ist ($E^0 = 1,8 \text{ V}$) ein so starkes Oxidationsmittel, daß es umgekehrt H_2O zu O_2 zu oxidieren vermag. In Koordinationsverbindungen, vorzüglich mit Stickstoff als Ligandatom, ist die Co^{III} -Stufe aber hinreichend stabilisiert, d.h. das Normalpotential ist so stark erniedrigt (siehe Gl. (30) und (31)), daß Reaktion (32) in Gegenwart von Komplexbildnern wie NH_3 thermodynamisch möglich wird.

Dennoch tritt Reaktion (32) nicht spontan, – wie etwa beim Fe^{2+} –, sondern nur unter bestimmten Milieubedingungen ein. Der zu formierende Koordinationsverband muß schon in der Co^{II} -Stufe vorgebildet sein.



Dies ist mit Aminen als Komplexbildnern also meist erst bei relativ hohem pH möglich; aber auch in diesem basischen Milieu ist die Oxidationsgeschwindigkeit nur sehr gering. Der Aktivierungsschritt besteht in einer Reorganisation des Ausgangskomplexes, d.h. der

[23] Th. Kaden u. S. Fallab, *Helv. chim. Acta* 44, 714 (1961); Th. Kaden u. S. Fallab: *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds*, MacMillan, New York 1961, S. 654; S. Fallab, *Chimia* 16, 189 (1962).

[24] H. Nord, *Acta chem. scand.* 9, 430 (1955); G. W. Filson u. J. H. Walton, *J. phys. Chem.* 36, 740 (1932).

[25] L. Graf u. S. Fallab, *Experientia* 20, 46 (1964).

[25a] A. Zuberbühler, *Helv. chim. Acta* 50, 466 (1967).

[26] A. A. Noyes u. T. J. Deahl, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 1337 (1937).

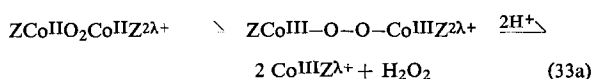
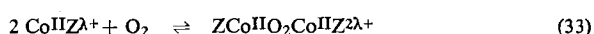
[27] R. G. Yalman, *Inorg. Chem.* 1, 16 (1962).

[28] K. L. Cheng, *Analyt. Chem.* 30, 1035 (1958).

Elektronenübertritt von Co^{2+} auf das O_2 -Molekül kann nur erfolgen, wenn die Bindungsabstände $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N}$ durch Kernschwingungen auf die durch den Endkomplex geforderte Distanz reduziert werden. Da nun $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Amin-Komplexe}$ durchwegs die diamagnetische d^6 -Konfiguration aufweisen, ist die Reorganisationsenergie und damit die Aktivierungsenergie relativ groß [29]. Die den Elektronenübertritt ermöglichende Reorganisation zwingt überdies das d^7 -Ion (Co^{II}), eine der $d^6d\gamma$ -(Niedrigspin-)Konfiguration entsprechende Ladungsverteilung anzunehmen. Es folgt daraus, daß sich das übertretende Elektron im Ausgangszustand in einem $d_{x^2-y^2}$ - oder d_{z^2} -Orbital befindet, was wiederum für den Elektronenübergang aus Symmetriegründen ungünstig ist (vgl. Abb. 2c).

Diese Überlegungen gelten für ein ungestörtes oktaedrisches Ligandfeld. Falls aber die sechs Koordinationsplätze nicht gleichmäßig durch starke σ -Donatoren besetzt sind, tritt eine den Elektronentransfer begünstigende Deformation der Ladungsverteilung im Ausgangskomplex ein. Ein solcher Ligandeneinfluß wurde bei der Autoxidation von 3-Azapentyl-1,5-diamin-kobalt(II)-Komplexionen $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}^{2+}$ beobachtet [29], bei denen zusätzliche Liganden wie PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ und CO_3^{2-} mit π -Donatoreigenschaften die Umsetzung mit O_2 wesentlich begünstigen.

Hier spielt sich der eigentliche Oxidationsschritt (33a), wie durch die quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Kobaltkonzentration belegt ist, in einem binuclearen Komplex ab. Struktur und Zusammensetzung dieses sich gemäß Gl. (33) primär bildenden Sauerstoffkomplexes sind weiterhin durch zahlreiche spektrophotometrische Versuche (siehe Abschn. 3) sichergestellt. Aus der Reaktionskinetik muß geschlossen werden, daß ein relativ stabiler Kobalt(III)-Peroxo-Komplex als weiteres Zwischenprodukt entsteht.



Einen analogen Verlauf beobachteten Haim und Wilmarth bei der Autoxidation von $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$ [30].

Eine eindeutige mechanistische Interpretation der Autoxidation organischer Stoffe ist meist schwierig [31], und nur in Ausnahmefällen kann ein einheitlicher Reaktionsverlauf beobachtet werden, da der zu oxidierende Stoff meist verschiedene Angriffsmöglichkeiten bietet.

In zwei Punkten verhalten sich die meisten organischen Stoffe gegenüber O_2 ähnlich: 1. Die Oxidationsgeschwindigkeit wächst im Laufe der Reaktion; 2. Verlauf, Ausbeute und Geschwindigkeit hängen empfindlich von Verunreinigungen, speziell Metallsuren [32]

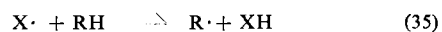
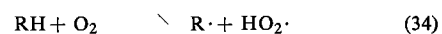
[29] B. Erdem u. S. Fallab, *Chimia* 19, 463 (1965).

[30] A. Haim u. W. K. Wilmarth, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 509 (1961). – Vgl. Mechanismus der Autoxidation von Äthylen-diamin-tetraacetatokobalt(II): R. G. Yalman, *J. phys. Chem.* 65, 556 (1961).

[31] G. H. Twigg, *Chem. and Ind.* 1962, 4.

[32] Die Abhängigkeit von Verunreinigungen ist besonders deutlich bei der Autoxidation des Acetaldehyds. – Die ersten Beobachtungen über die aerobe Oxidation von Acetaldehyd stammen von

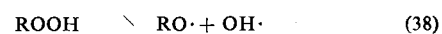
ab. Dieses Verhalten ist typisch für Radikalkettenprozesse. Über das folgende allgemeine Reaktionsschema der Autoxidation eines Kohlenwasserstoffs, Alkohols oder Aldehyds (RH) herrscht Übereinstimmung. Da eine direkte Reaktion (34) mit O_2 sehr unwahrscheinlich ist, muß ein Radikal X^\cdot vorausgesetzt werden, das durch Strahlung oder zugesetzte Peroxide erzeugt sein



kann. X^\cdot reagiert gemäß Gl. (35) mit RH unter homolytischer Spaltung der schwächsten C–H-Bindung und setzt damit die Kettenreaktion gemäß Gl. (36), (37) in Gang.



Das Radikal RO_2^\cdot und das Peroxid ROOH können in mannigfacher Weise weiterreagieren. Ist RH beispielsweise ein sekundärer Alkohol [33], so entsteht aus RO_2^\cdot das entsprechende Keton und HO_2^\cdot , und schließlich reagiert HO_2^\cdot mit RH unter Bildung von H_2O_2 und einem weiteren Radikal R^\cdot . Das nach Gl. (37) gebildete Peroxid kann zum Beispiel nach Gl. (38) in



neue Radikale zerfallen, die ihrerseits zur Fortsetzung der Radikalkette beitragen. Geschwindigkeitsbestimmend ist in erster Linie die zu den Radikalen X^\cdot führende Reaktion, die die Autoxidation erst in Gang setzt. Wesentlich ist auch die Geschwindigkeit der Reaktionen (37) und (38), die neue Radikale nachliefern. Die Reaktivität des O_2 -Moleküls selbst ist damit, falls dieses allgemeine Schema zutrifft, für die Kinetik der Oxidation nur von untergeordneter Bedeutung, da einerseits der direkte Angriff (34) von O_2 auf RH so langsam vonstatten geht, daß er außer Betracht bleiben kann [34], und andererseits die Radikalreaktion (36) außerordentlich rasch abläuft.

3. Zur Bildung stabiler und instabiler O_2 -Addukte

Für die Mechanismen der beschriebenen Autoxidationen wird häufig die Bildung eines reversiblen O_2 -Adduktes postuliert, die dem eigentlichen Elektronentransfer vorausgehen soll. Für die Existenz solcher Addukte, die nicht etwa einem Übergangszustand, sondern einem realen Zwischenprodukt mit

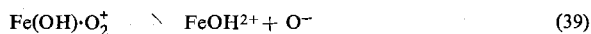
J. v. Liebig, *Liebigs Ann. Chem.* 14, 139 (1835). Später kamen Zweifel auf, ob sehr reiner Acetaldehyd überhaupt autoxidierbar sei: H. Wieland u. D. Richter, *Liebigs Ann. Chem.* 495, 284 (1932).

[33] Das Radikal greift in diesem Fall an dem die Hydroxygruppe tragenden C-Atom an [31].

[34] Im Fall der Autoxidation von n-Decanal fanden H. R. Cooper u. H. W. Melville, *J. chem. Soc. (London)* 1951, 1994, für Gl. (34) die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie betrug 15,6 kcal/mol.

einem (relativem) Minimum im Energie-Reaktionskoordinaten-Diagramm^[35] entsprechen, liegen in den meisten Fällen keine direkten Beweise vor^[36].

Für die Spezies $\text{Fe}(\text{OH})\cdot\text{O}_2^+$ (Abb. 1a) als Zwischenprodukt bei der Autoxidation in schwach saurer Lösung (vgl. Reaktion (16)) gibt es nur unsichere kinetische Anhaltspunkte^[23]. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit errechnet sich eine erstaunlich niedrige Aktivierungsenergie von etwa 5 bis 6 kcal/mol. Und hieraus ergibt sich unter Voraussetzung eines normalen Frequenzfaktors von $10^{11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ^[37] eine Aktivierungsentropie von ca. $-30 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für eine bimolekulare Reaktion, bei der ein Reaktionspartner ungeladen ist, ist diese stark negative Aktivierungsentropie nicht recht plausibel^[38]. Die kineti-

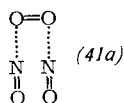


schon Parameter passen eher auf den intramolekularen Elektronenübertritt (39) als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und deuten damit auf die der Oxidation vorausgehende reversible Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})\cdot\text{O}_2^+$.

Ein reversibles O_2 -Addukt wird auch für die Autoxidation von NO postuliert. Schon *Bodenstein* hatte eine quadratische Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von der Stickstoffmonoxid-Konzentration gefunden und mit einem zweistufigen Mechanismus nach Gl. (40) und (41) gedeutet^[39]. Neuere Arbeiten haben diesen Mechanismus bestätigt^[40].



Das in reversibler Weise sich bildende instabile Zwischenprodukt $\text{ON}\cdot\text{O}_2$ ist nicht identisch mit einer in der „Nitratform“ vorliegenden Partikel NO_3 . Zur Geometrie des aktivierten Komplexes können aufgrund von Berechnungen von *Gerschinowitz* und *Eyring*^[41] Angaben gemacht werden. Die Autoren erhalten gute Übereinstimmung der rein theoretisch berechneten Geschwindigkeit der Autoxidation von NO mit den experimentellen Werten von *Bodenstein*, wenn sie für die Radikalkombination (40) eine vernachlässigbar kleine Aktivierungsenergie annehmen und für den Übergangszustand von (41) die Struktur (41a) voraussetzen. Die im Vergleich



zu den übrigen Atomabständen große Distanz $\text{N}\cdots\text{O}$ (5 Å) schließt die Nitratform für das Zwischenprodukt NO_3 aus. Analoge Zwischenprodukte $\text{Cl}\cdot\text{O}_2$ und $\text{SO}_3\cdot\text{O}_2$ sind bei der photoaktivierten Autoxidation von Chlor^[42] und bei der Autoxidation von Sulfid^[43] postuliert worden.

[35] S. Fallab, Z. naturwiss. med. Grundlagenforsch. 1, 366 (1963).

[36] In einzelnen Fällen folgt auch aus koordinationschemischen Überlegungen, daß die O_2 -Molekel beim Oxidationsprozeß einen festen Platz in der Koordinationssphäre einnehmen muß (siehe z.B. [17]).

[37] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetics and Mechanism. Wiley, New York 1953, S. 92.

[38] W. C. E. Higginson, D. R. Rosseinsky, J. B. Stead u. A. G. Sykes, Discuss. Faraday Soc. 29, 49 (1960).

[39] M. Bodenstein, Z. physik. Chem. 100, 88 (1922).

[40] P. G. Ashmore, M. G. Burnett u. B. J. Tyler, Trans. Faraday Soc. 58, 685 (1962).

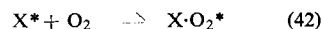
[41] H. Gerschinowitz u. H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 57, 985 (1935).

[42] G. Porter u. F. J. Wright, Discuss. Faraday Soc. 14, 23 (1953).

[43] W. A. Waters, Rep. Progr. Chem. 1945, 152.

Auch im Mechanismus der schematisch beschriebenen Autoxidation organischer Verbindungen spielt ein O_2 -Addukt mit dem Radikal $\text{R}\cdot$ (siehe Gl. (36)) eine bedeutende Rolle. Näheres über Struktur, Stabilität und Reversibilität der Bildung von $\text{RO}_2\cdot$ ist noch nicht bekannt. Untersuchungen von *Cooper* und *Melville*^[34] über die Autoxidation von n-Decanal ergaben, daß die Folgereaktionen von $\text{RO}_2\cdot$ außerordentlich rasch sind.

Auf der Neigung des O_2 -Moleküls, sich an Partikeln mit einsamen Elektronen zu binden, beruht die Fluoreszenzunterdrückung durch O_2 ^[44], z.B. bei substituierten Anthracenen und höher anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ein photoaktiviertes Molekül X^* reagiert im Triplettzustand



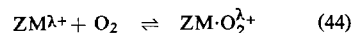
reversibel mit O_2 (42); das Strahlungsquantum wird im O_2 -Komplex in Wärme umgewandelt. Reaktion (42) liegt auch der im Abschnitt 4 besprochenen Photosensibilisierung zugrunde.

Die Bindung des O_2 -Moleküls an paramagnetische Partikeln oder an Moleküle im Triplettzustand ist auf Grund des Radikalcharakters beider Reaktionspartner ohne weiteres verständlich. Überraschender ist, daß O_2 offensichtlich auch mit sonst „inerten“ Partnern labile Assoziate bilden kann. *Mulliken* deutet so die in O_2 -haltigen basischen organischen Lösungsmitteln auftretenden geringen UV-Absorptionen als Ladungstransferbanden von O_2 -Lösungsmittel-Komplexen^[45]. Ebenso fand *Heidt*^[46], daß O_2 in wäßriger Lösung gemäß Gl. (43) Hydrate bildet. Obwohl es sich, kinetisch gesehen, zweifellos nur um äußerst labile Kollisionskomplexe handelt, ist deren Lebensdauer doch



um einige Zehnerpotenzen größer als die Verweilzeit beim elastischen Stoß, da eine Anregung zu einem Ladungstransfer-Übergang möglich ist.

Man kennt jedoch auch eine Reihe außerordentlich stabiler Sauerstoffkomplexe. Eine sehr beschränkte Auswahl paramagnetischer Metallkomplexe $\text{ZM}^{\lambda+}$, als „Sauerstoffträger“ bezeichnet^[47], reagiert mit O_2 in reversibler Weise (siehe Gl. (44)) unter partieller oder vollständiger Spinabsättigung. $\text{ZM}\cdot\text{O}_2^{\lambda+}$ geht praktisch keine oder höchstens sehr langsame weiteren Reaktionen ein und zerfällt bei Milieuänderung wieder vollständig in die Ausgangskomponenten. Es ist bis



[44] C. Reid: Excited States in Chemistry and Biology. New York 1957, S. 100.

[45] H. Tsubomura u. R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 82, 5966 (1960).

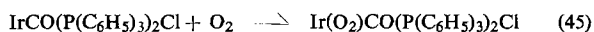
[46] L. J. Heidt u. L. Ekstrom, J. Amer. chem. Soc. 79, 1260, 5587 (1957).

[47] Auf die biologisch wichtigen Sauerstoffträger kann hier nicht eingegangen werden. Das erste synthetische System, an dem diese Reaktivität festgestellt wurde, ist N,N'-Äthylen-bis(salicyliden-iminato)kobalt(II): P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe u. T. Tsunaki, Liebigs Ann. Chem. 503, 84 (1933). — Vgl. die zusammenfassende Darstellung: L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum u. E. S. Wiberley, Chem. Reviews 63, 269 (1963).

heute nicht gelungen, die Faktoren eindeutig festzulegen, die für eine so weitgehende Verschiebung des Gleichgewichts (44) auf die Seite des Addukts verantwortlich sind. Offenbar ist die Elektronenkonfiguration des Metall-Ions von entscheidendem Einfluß, denn diese Komplexbildung kann nur bei wenigen Metallen beobachtet werden [47].

Hervorragende Sauerstoffträger sind Fe^{II} und Co^{II} in Verbindung mit bestimmten mehrzähligen Komplexbildnern. Fe^{II} vermag, wie durch eine spektrophotometrische Studie gezeigt wurde [48], als Chelat der Phthalocyanin-tetrasulfonsäure O_2 reversibel zu binden. Kobalt(II)-bis(salicylaldehydimin)-Chelate waren die ersten synthetischen Sauerstoffträger. Die ausgedehnten Untersuchungen von *M. Calvin* (vgl. [47]) haben ergeben, daß je nach der Struktur des organischen Liganden das Molverhältnis von Metall und Sauerstoff $\text{Co}^{\text{II}} : \text{O}_2$ oder $\text{Co}_2^{\text{II}} : \text{O}_2$ ist. Die reversible O_2 -Fixierung kann sowohl im Festkörper als auch in Lösung beobachtet werden.

1963 ist ein tetragonal ebener Ir^{1+} -Komplex [49] gefunden worden, der in benzolischer Lösung gemäß Gl. (45) O_2 reversibel aufnimmt [50].



Durch Eintritt des O_2 -Moleküls in die Koordinationssphäre lagert sich der Komplex zu einem annähernd trigonal bipyramidalen Gebilde um (siehe Abb. 3) [51]. Auf Grund der Röntgen-Strukturanalyse konnte – was bis dahin nur vermutet wurde [52] – eindeutig gezeigt werden, daß die O_2 -Hantel quer zur Bindungsachse steht. Durch die koordinative Bindung wird der Abstand der O-Atome im O_2 -Molekül von 1,21 auf 1,30 Å erhöht, woraus auf einen Ladungstransfer vom Metall auf O_2 geschlossen werden darf.

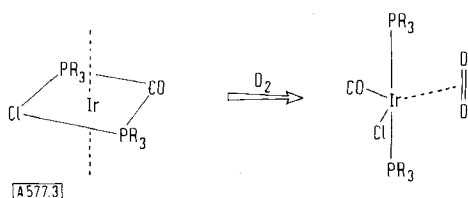
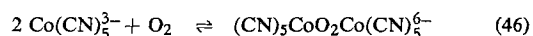


Abb. 3. Räumlich-schematische Darstellung der Bildung eines Iridium-Sauerstoff-Komplexes.

Am Iridium-Sauerstoff-Komplex fällt auf, daß die Liganden – mit Ausnahme von Cl^- – zu den gut polarisierbaren „weichen“ Lewis-Basen gehören. CO und Phosphine PR_3 sind nach *Pearson* [53] typische „weiche“, schwache Protonen-Acceptoren, die eher zur koordinativen Bindung an d-Metall-Ionen mit stark besetzter Valenzschale in niedrigem Oxidationszu-

stand neigen. Ihre „Weichheit“ beruht auf der Fähigkeit, Elektronen in niedrigliegende unbesetzte π -Orbitale aufzunehmen. Das Sauerstoff-Molekül, von *Jørgensen* [54] zu den „non innocent ligands“ gezählt, ist vermöge seiner π -Acceptor-eigenschaften ebenfalls als „weich“ zu bezeichnen. Für die Stabilität eines Koordinationsverbandes ist nun, wie von *Jørgensen* dargelegt wurde [55], eine gewisse Übereinstimmung in der Natur der Liganden von ausschlaggebender Bedeutung. So wird ein ausschließlich „weiche“ Liganden enthaltender Komplex durch einen „symbiotischen“ Effekt stabilisiert. Für den Iridium-Sauerstoff-Komplex treffen diese Überlegungen in hervorragender Weise zu. Auf dieser Basis sind auch die Eigenschaften der Fe^{II} - und Co^{II} -Chelate als Sauerstoffträger plausibel. Die hydratisierten Metallionen Fe^{2+} und Co^{2+} können keine meßbaren O_2 -Mengen binden. Aber ein makrocyclischer ungesättigter Ligand wie Porphyrin oder Phthalocyanin verändert die koordinativen Eigenschaften des Metallions so weit – macht es offenbar „weich“ genug –, so daß O_2 in meßbarer Weise gebunden werden kann.

Beim Co^{II} können außer mehrzähligen ungesättigten Komplexbildnern wie Bis-salicylaldehydimine auch einzählige Liganden wie CN^- oder NH_3 [56] das Metall-Ion zur O_2 -Aufnahme befähigen. *Haim* und *Wilmarth* [30] fanden, daß $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ mit O_2 gemäß Gl. (46) zu einem binuclearen Komplex reagiert. Der



aus Bis(histidinato)kobalt(II) gebildete, binucleare O_2 -Komplex [57] konnte von *Sano* und *Tanabe* [58] in kristallisierter Form erhalten werden.

In gleicher Weise reagieren Kobalt(II)-Chelate in Verbindung mit den aliphatischen Polyaminen 3,6-Diazo-octylen-1,8-diamin (DODA), 3-Azapentyl-1,5-diamin (APDA) und Äthylendiamin (ÄDA) [59]. Unter Sauerstoffausschluß bilden diese Amine in wäßriger Lösung die normalen Chelate $\text{Co}(\text{DODA})^{2+}$, $\text{Co}(\text{APDA})^{2+}$ und $\text{Co}(\text{ÄDA})^{2+}$. Die entsprechenden Komplexgleichgewichte können leicht pH-metrisch verfolgt werden, da die freien Amine bis hinauf zu $\text{pH} = 9$ teilweise protoniert sind und durch die Chelatbildung Protonen freigesetzt werden. Die Absorptionsbanden dieser Partikeln sind sehr schwach ($\epsilon < 10^2$). In luftgesättigten Lösungen dieser Systeme beobachtet man hingegen breite, starke Absorptionsbanden im Gebiet 300 bis 500 nm ($\epsilon > 10^3$). Die Reaktion ist reversibel wie die Chelatbildung unter Luftausschluß selbst. Auf Zusatz starker Säuren oder beim Spülen mit N_2 verschwinden die Absorptionsbanden und entstehen bei entsprechender Milieuänderung wieder. Aufgrund quantitativer Auswertung der Konzentrations- und Milieuabhängigkeit der Absorptionen muß die Reaktion mit (47) bzw. (47a) beschrieben werden. Das Verhältnis von gebundenem Sauerstoff zu Kobalt(II)-Chelat konnte durch eine colorimetrische Titration von 10^{-4} M Lösungen an $\text{Co}(\text{DODA})^{2+}$ und $\text{Co}(\text{ÄDA})^{2+}$ mit luftgesättigtem H_2O bestimmt werden. Für den Liganden APDA ergibt die spektrophoto-

[48] *S. Fallab*, Z. naturwiss. med. Grundlagenforsch. 2, 220 (1965); *D. Vonderschmitt*, *K. Bernauer* u. *S. Fallab*, Helv. chim. Acta 48, 951 (1965).

[49] Die Oxidationszahl 1+ hat hier nur formale Bedeutung und sagt nichts über die wahre Ladungsverteilung aus.

[50] *L. Vaska*, Science (Washington) 140, 809 (1963).

[51] *S. J. Placa* u. *J. A. Ibers*, J. Amer. chem. Soc. 87, 2581 (1965).

[52] Stereochemische und bindungstheoretische Überlegungen führten *A. A. Vlcek* zur Annahme einer analogen Struktur bei binuclearen O_2 -Komplexen des Kobalts: Trans. Faraday Soc. 56, 1137 (1960).

[53] *R. G. Pearson*, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

[54] *C. K. Jørgensen*, Z. naturwiss. med. Grundlagenforsch. 2, 248 (1965).

[55] *C. K. Jørgensen*, Inorg. Chem. 3, 1201 (1964).

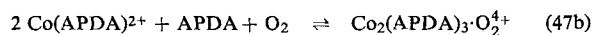
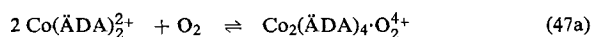
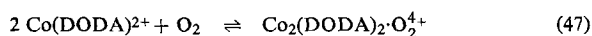
[56] *L. Michaelis*, Arch. Biochemistry 17, 201 (1948).

[57] *L. Michaelis*, Arch. Biochemistry 14, 17 (1942).

[58] *Y. Sano* u. *H. Tanabe*, J. inorg. nuclear Chem. 25, 11 (1963).

[59] *O. Bekároglu* u. *S. Fallab*, Helv. chim. Acta 46, 2120 (1963).

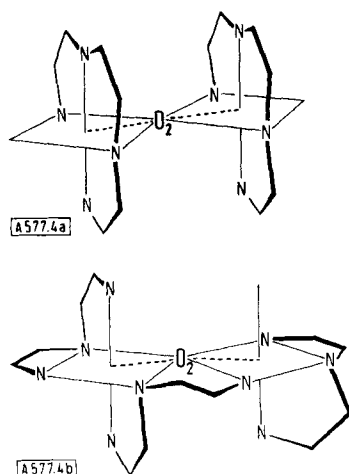
metrische Untersuchung die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Co}_2(\text{APDA})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ (siehe Gl. (47b)).



Die Reaktionen verlaufen rasch. O_2 -Sättigung vorausgesetzt, ist die Bildung der Sauerstoff-Addukte nach den Gleichungen (47), (47a) und (47b) nach einer Minute komplett. Nach längerer Zeit, im Fall des DODA und $\ddot{\text{A}}\text{DA}$ nach Stunden, im Fall des APDA nach etwa 10 Minuten, tritt als Folgereaktion Autoxidation zu den entsprechenden Kobalt(III)-Chelaten im Sinne der Reaktion (33) ein. Der Nachweis gelang durch Synthese der Kobalt(III)-Chelate und durch spektrophotometrischen Vergleich [60].

Die Fähigkeit des Co^{II} , im Sinne von Gl. (47) O_2 zu binden, hängt wesentlich von der Struktur des Komplexliganden ab. Ersetzt man das Polyamin durch Aminopolycarbonsäuren, z.B. durch Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure oder Äthylendiamin-*N,N*-diessigsäure, so geht das O_2 -Bindungsvermögen völlig verloren. Der dreizählige Komplexbildner Iminodiessigsäure (IDE) hingegen erlaubt im Verein mit $\ddot{\text{A}}\text{DA}$ die Bildung einer Partikel $\text{Co}(\text{IDE})(\ddot{\text{A}}\text{DA}) \cdot \text{O}_2$.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß anscheinend mindestens drei N-Ligandatome im Koordinationsverband vorliegen müssen, um O_2 -Bindung zu ermöglichen. $\text{Co}(\text{ADPA})^{2+}$ kann im Verein mit weiteren zweizähligen Liganden, z.B. Glykokoll, $\ddot{\text{A}}\text{SA}$ oder Oxalat, mit O_2 zu $\text{Co}(\text{APDA})(\text{GLY}) \cdot \text{O}_2^+$, $\text{Co}(\text{APDA})(\ddot{\text{A}}\text{DA}) \cdot \text{O}_2^{2-}$ bzw. $\text{Co}(\text{APDA})(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{O}_2$ reagieren. Bei vollständiger Besetzung der sechs Koordinationsplätze des Co^{II} hingegen entfällt die O_2 -Bindung wieder. So bildet $\text{Co}(\text{APDA})(\text{IDE})$ keinen O_2 -Komplex mehr. Ebenso ist mit $\text{Co}(\text{APDA})_2^{2+}$ keine Sauerstoff-Fixierung im Sinne von Gl. (47b) beobachtbar. Durch die Versuche ist belegt, daß das O_2 -Molekül in der innersten Koordinationsosphäre direkt an Co^{II} gebunden ist und daß eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung binuclearer



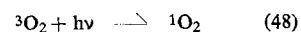
[60] S. Fallab, unveröffentlicht.

Komplexe vorliegt (vgl. Abb. 4a. – Die Darstellung von $\text{Co}_2(\text{APDA})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ ist schematisch aufzufassen; über die räumliche Stellung des Liganden im Koordinationsoktaeder kann vorerst nichts gesagt werden). Für die Struktur der binuclearen Partikel $\text{Co}_2(\text{APDA})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ folgt aus Ligandenaustauschversuchen, daß zwei $\text{Co}(\text{APDA})^{2+}$ -Einheiten über O_2 als Brückenligand verknüpft sein müssen und daß das dritte Molekül APDA, sehr viel labiler als die beiden andern, ebenfalls brückenartig gebunden ist. Eine mutmaßliche Strukturformel ist in Abb. 4b dargestellt.

Die Frage der räumlichen Stellung der O_2 -Hantel in diesen Sauerstoffkomplexen ist noch offen [61]. Aus Versuchen mit präparativ hergestellten Kobalt-Polyamin-Chelaten folgt jedenfalls, daß die spektrophotometrisch eindeutig charakterisierten O_2 -Addukte mit entsprechenden Kobalt(III)-Peroxo-Komplexen nicht identisch sind. Das spricht für die Richtigkeit der theoretischen Überlegungen Vlcecks [52], wonach π -Bindung dominiert und somit die O_2 -Gruppe quer zur Bindungsachse steht. Die nach den Gleichungen (47), (47a) und (47b) gebildeten Sauerstoffkomplexe sind kinetisch stabil, d.h. Zerfalls- und Ligandenaustauschreaktionen sind im Gegensatz zu normalen Kobalt(II)-Chelaten meßbar langsam. Diese Beobachtung deutet auf eine Niedrigspin(d^6)-Konfiguration des Kobalts, die nur mit einer Ladungsverteilung $\text{Co}^{3+} \cdot \text{O}_2^{2-} \cdot \text{Co}^{3+}$ zu vereinbaren wäre. Aus Gründen der oben erwähnten Reversibilität der Reaktionen mit O_2 scheint aber die Zuordnung des Valenzzustandes Co^{II} richtiger.

4. Aktivierung des Sauerstoff-Moleküls

Eine bisher nicht diskutierte Reaktionsmöglichkeit besteht über die niedrigen angeregten Singlettzustände $^1\Delta$ oder $^1\Sigma$ des molekularen Sauerstoffs mit gepaarten Elektronenspins (siehe Gl. (48)), die sich um 0,977 bzw. 1,63 eV vom Triplett-Grundzustand unterscheiden [62].



Wexler konnte zeigen, daß bei der Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Singlett-Sauerstoff, der im Entladungsrohr oder durch Reaktion von H_2O_2 mit Natriumhypochlorit erzeugt sein kann, die gleichen Produkte entstehen wie bei der photosensibilisierten Autoxidation [63].

Durch die Untersuchungen von Schenck [64] ist gezeigt worden, daß die Autoxidation von Olefinen in Gegen-

[61] Die vor einiger Zeit publizierte vollständige Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_5$, wonach die O–O-Achse zur Co····Co-Verbindungsline schief steht, bietet hierzu keinen sicheren Anhaltspunkt, da hier ein anderer Oxidationszustand des Kobalts vorliegt. – W. P. Schaefer u. R. E. Marsh, J. Amer. chem. Soc. 88, 178 (1966).

[62] J. W. Linnett, J. Amer. chem. Soc. 83, 2643 (1961).

[63] C. S. Foote, S. Wexler u. W. Ando, Tetrahedron Letters 46, 4111 (1965).

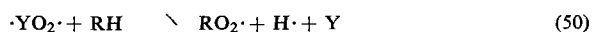
[64] G. O. Schenck, Naturwissenschaften 35, 28 (1948); G. O. Schenck u. E. Koch, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 170 (1960).

wart von Farbstoffen wie Eosin, Fluorescein oder Anthracen beschleunigt wird. Durch Anregung des Farbstoffs Y und Reaktion mit $^3\text{O}_2$ wird über die Reaktion



(49) das Biradikal $\cdot\text{YO}_2$ gebildet, das nun mit einem Substrat RH nach Gl. (50) reagiert.

Nach Schenck^[64] ist die Existenz eines Biradikals $\cdot\text{YO}_2$ durch die beiden Tatsachen belegt, daß, zum Beispiel im Fall des Anthracens, bei der Belichtung in Abwesenheit von O_2 bloß Dimerisierung eintritt, während in Gegenwart von O_2 ein Stoff der Zusammensetzung YO_2 gebildet wird, was nur als Reaktion photochemisch erzeugter Radikale gedeutet werden kann.



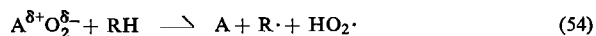
Der Reaktionsverlauf (49) bis (50), aus dem der Sensibilisator unverändert hervorgeht, wird weiterhin vor allem durch kinetische Untersuchungen gestützt. Die Kinetik entsprechender nichtsensibilisierter Photooxidationen zeigt die typischen Merkmale einer Kettenreaktion und eine Quantenausbeute $\gg 1$ ^[48].

Die erwähnten Versuche von Wexler^[63] deuten auf einen anderen Mechanismus, wonach $\cdot\text{YO}_2$ auf dem Weg (51) zerfällt und der so entstandene Singlett-Sauerstoff mit dem Substrat RH gemäß Gl. (52) reagiert; $\cdot\text{YO}_2$ ist danach nur ein äußerst kurzlebiger



Ladungstransfer-Komplex, der der Übertragung der Anregungsenergie auf das O_2 -Molekül dient.

Des weiteren ist auch eine rein chemische Aktivierung des Sauerstoff-Moleküls denkbar. Die durch eine mehr oder weniger labile Bindung an ein Aktivator-Molekül A hervorgerufene Polarisierung der Elektronenhülle von O_2 mag genügen, um die Umsetzung mit einem autoxidablen Substrat RH zu erleichtern. Die



Gleichungen (53) und (54) zeigen mögliche Schritte der im Abschnitt 5 zu besprechenden Autoxidationskatalyse. Prinzipiell ist auch denkbar, daß eine stark elektropositiver Aktivator A eine heterolytische Spaltung (55) des O_2 -Moleküls in hochreaktive atomare Partikeln bewirkt^[65]; ein solcher Reaktionsablauf ist aber experimentell bisher nie gefunden worden.

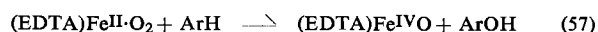


Uri^[66] deutet die durch Metallchelate katalysierte Autoxidation ungesättigter Fettsäuren als Aktivierung im Sinne der Gleichungen (53) und (54). Besonders

wirksam war Co^{II} in Verbindung mit den makrocyclischen Komplexbildnern Phthalocyanin und Octamethyl-tetrazaporphin. Die Aktivierung erfolgt hier durch koordinative Bindung des O_2 -Moleküls an das Metall. Auf einen ähnlichen Aktivierungsmechanismus schloß Kropf für die Autoxidation von Cumol in unpolaren Lösungsmitteln in Gegenwart von Kupfer(II)-phthalocyanin^[67]. Gegenüber der unkatalysierten Reaktion wird die Aktivierungsenergie um 6,7 kcal/mol erniedrigt, was deutlich für den Mechanismus (54) spricht. Bei Studien über den Mechanismus der Autoxidation von *o*-Phenylendiamin^[68] in wäßrigem Milieu ergab sich – in gewissem Gegensatz zu den Resultaten von Kropf^[67] –, daß Kupfer(II)-phthalocyanin-tetrasulfonsäure als Autoxidationskatalysator völlig unwirksam ist. Die gegensätzlichen Resultate können möglicherweise darauf beruhen, daß ein polares Milieu den Kropfschen Aktivierungsmechanismus unmöglich macht^[69].

Die katalytische Wirkung von Eisen(II)-Salzen bei der Hydroxylierung aromatischer Verbindungen in belüfteten Lösungen^[70] könnte ebenfalls als Sauerstoff-Aktivierung im allgemeinsten Sinne aufgefaßt werden. Doch handelt es sich hier vermutlich um die Reaktionen der bei der Autoxidation von Fe^{2+} auftretenden hochreaktiven Zwischenprodukte H_2O_2 und $\text{OH} \cdot$ (vgl. den Haber-Weiss-Mechanismus nach Gl. (10) bis (13)), denn die beiden Systeme $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ergeben im wesentlichen den gleichen Reaktionsverlauf und die gleichen Oxidationsprodukte^[71].

Einen anderen Verlauf nimmt die von Udenfriend untersuchte Hydroxylierung mit dem System $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2/\text{EDTA}/\text{Ascorbinsäure}$ ^[72]. Unter Verwendung von $^{18}\text{O}_2$ konnte gezeigt werden, daß der Sauerstoff der in das aromatische System eintretenden Hydroxygruppe



zur Hauptsache aus dem O_2 -Molekül stammt. Der von Mason^[73] dazu vorgeschlagene Mechanismus (56)/(57) entspräche einer echten O_2 -Aktivierung im Sinne von Gl. (53).

Die große Zahl der im Abschnitt 2 formulierten reaktiven O_2 -Addukte berechtigt zur Annahme, daß auch das in den Kobalt-Polyamin-Chelaten relativ fest gebundene O_2 -Mole-

[67] H. Kropf, Liebigs Ann. Chem. 637, 73, 86 (1960).

[68] K. Wüthrich u. S. Fallab, Helv. chim. Acta 47, 1440 (1964).

[69] Unter Umständen spielt hier auch eine heterogene Katalyse eine Rolle, da das nicht sulfurierte Kupferphthalocyanin außerordentlich schwerlöslich ist und die Phthalocyanine überdies zur Assoziation neigen; vgl. K. Bernauer u. S. Fallab, Helv. chim. Acta 44, 1287 (1961).

[70] C. Nofre, A. Cier u. A. Lefrier, Bull. Soc. chim. France 1961, 530.

[71] Die Reaktionen des als „Fentons Reagens“ bezeichneten Gemisches $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sind ausführlich beschrieben worden: J. H. Baxendale, Advances Catalysis related Subjects 4, 31 (1950); W. C. Bray u. M. H. Gorin, J. Amer. chem. Soc. 54, 2124 (1932).

[72] B. B. Brodie, J. Axelrod, J. R. Cooper, L. Gandette, B. N. La Du, C. Mitoma u. S. Udenfriend, Science (Washington) 121, 603 (1955); S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod u. B. B. Brodie, J. biol. Chemistry 208, 731 (1954).

[73] H. S. Mason, Advances in Enzymol. 19, 79 (1957).

[65] A. Goudot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 251, 722 (1960).

[66] N. Uri, Nature (London) 177, 1177 (1956).

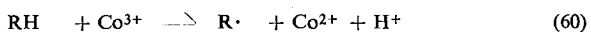
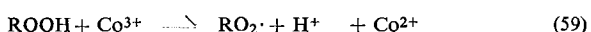
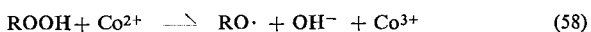
kül aktiviert und zur glatten Reaktion mit oxidierbaren Substraten geeignet ist. Insbesondere wäre zu erwarten, daß das binucleare O₂-Addukt von 3-Azapentyl-1,5-diamin-kobalt(II) (Abb. 4), in dem noch „freie“, d.h. durch leicht austauschbare H₂O-Moleküle besetzte Koordinationsstellen zur Verfügung stehen, redoxaktiv ist. Überraschenderweise verliefen alle Versuche, den so gebundenen Sauerstoff zur Reaktion zu bringen, negativ^[74]. Auch mit leicht oxidierbaren Substraten wie aromatischen Diaminen und 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxybiphenyl konnte keine beschleunigte Autoxidation beobachtet werden. Anscheinend sind die Acceptoreigenschaften des binuclear gebundenen O₂-Moleküls gegenüber freiem Sauerstoff eher abgeschwächt. Ein Aktivierungsmechanismus im Sinne der Gleichung (53) wäre hier auch aus Symmetriegründen (vgl. Abb. 4) nicht denkbar.

5. Metallkatalysierte Autoxidation

Autoxidationen organischer Stoffe können in vielen Fällen durch Metallsalze katalysiert werden. Insbesondere bilden die Übergangsmetalle Mangan, Eisen, Kobalt und Kupfer als Redoxsysteme M²⁺/M³⁺ oder M⁺/M²⁺ effektvolle Katalysatoren^[75]. Während der Mechanismus der vorstehend beschriebenen nicht-katalysierten Autoxidation als in groben Zügen geklärt gelten darf, herrscht über die Rolle des Metall-Ions noch große Unklarheit.

Das Redoxpaar Co²⁺/Co³⁺ kann in verschiedener Weise in den in den Gleichungen (34) bis (38) beschriebenen Oxidationsmechanismus eingreifen. Durch Reaktion mit dem in Gl. (37) gebildeten Peroxid ROOH kann nach den Gleichungen (58) und (59) beschleunigt ein weiteres Radikal nachgeliefert und dadurch die Kettenreaktion beschleunigt werden^[76].

Nach Twigg^[31] führt zunehmende Metallionen-Konzentration zur Verkürzung der mittleren Kettenlänge, die als Anzahl der pro Initialschritt (34) verbrauchten O₂-Moleküle definiert ist. Für die Kettenlänge ist der



zwei Radikale erzeugende thermische Zerfall des Hydroperoxids ROOH gemäß Gl. (38) von ausschlaggebender Bedeutung und die ROOH-Konzentration wird eben durch die Reaktionen (58) und (59) erniedrigt.

Ein wesentliches Merkmal im Reaktionsverlauf der kobalt-katalysierten Autoxidation ist die im Vergleich zur nicht-katalysierten Reaktion erheblich verkürzte Induktionsperiode^[76]. Diese Beobachtung könnte im Rahmen des postulierten Katalyse-Mechanismus nur so erklärt werden, daß zuerst auch das mit dem Katalysator reagierende Hydroperoxid ROOH in beschleunigtem Maße gebildet wird, zum Beispiel durch die

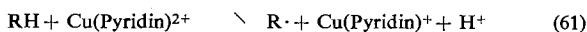
[74] S. Fallab, unveröffentlicht.

[75] A. J. Chalk u. F. Smith, Trans. Faraday Soc. 53, 1214 (1957).

[76] C. E. H. Bawn u. J. B. Williamson, Trans. Faraday Soc. 47, 721, 735 (1951).

Initialreaktion (60). Reaktion (60) könnte aber nur dann die Gesamtoxidation wesentlich beschleunigen, wenn die Rückoxidation von Co²⁺ durch O₂ rasch wäre, was aufgrund von Modellversuchen nicht angenommen werden darf. Es muß daher gesagt werden, daß die bisher vorgeschlagenen Mechanismen die Metallionen-Katalyse der Autoxidation organischer Stoffe nur unvollständig zu deuten vermögen.

Bei verschiedenen Cu-katalysierten Autoxidationen ist diese Voraussetzung erfüllt. Es ergibt sich dann ein sehr einfacher als „Zweitakt-Mechanismus“ bezeichneter Ablauf nach Gl. (61) und (62)^[77]. In der

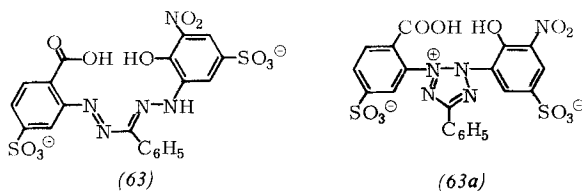


ersten, der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe, erfährt das Substrat durch Cu²⁺ eine Einelektronen-Oxidation (61), und die rasche Rückoxidation (62) bringt alsdann das Kupfer-Ion wieder in den zweiwertigen Zustand. Eine Induktionsperiode entfällt vollkommen; Anwendungsgrenzen sind durch das relativ niedrige Redoxpotential von Cu⁺/Cu²⁺ gesetzt. Pyridine können, wie bei der Autoxidation von *o*-Phenylendiamin gezeigt wurde, die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts (61) zugunsten der Reaktionsprodukte verschieben. Ein ähnlicher Mechanismus mag bei der durch Kupfersalze katalysierten oxidativen Kupplung von Phenolen und Aminen wirken^[78].

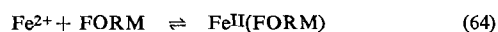
Für unsere Betrachtung des „Zweitakt-Mechanismus“ ist wesentlich, daß eine unmittelbare Wechselwirkung zwischen dem zu oxidierenden Substrat und dem Oxidationsmittel O₂ entfällt: Das Katalysator-Ion spielt die Mittlerrolle.

Auch ein Katalyschemechanismus ist naheliegend und plausibel, bei dem das Metall-Ion die beiden Reaktionspartner in einem ternären Komplex vereinigt.

Ein solcher Mechanismus konnte im Falle der Autoxidation des Formazan-Farbstoffs 1-(2-Carboxy-5-sulphophenyl)-5-(2-hydroxy-3-nitro-5-sulphophenyl)-3-phenylformazan (63) zum entsprechenden Tetrazoliumsalz (63a) nachgewiesen werden. Der Farbstoff (FORM)



bildet in Reaktion (64) mit Fe²⁺ ein stabiles planares FeII-Chelat, das gemäß Gleichung (64a) seinerseits

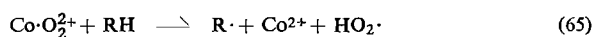


[77] K. Wüthrich u. S. Fallab, Helv. chim. Acta 47, 1609 (1964).

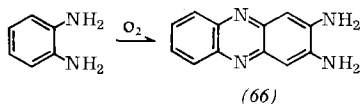
[78] E. Ochiai, Tetrahedron 20, 1831 (1964); Y. Ogata u. T. Movimoto, ibid. 21, 2791 (1965).

O₂ bindet. Der Redoxvorgang erfolgt alsdann innerhalb dieses ternären Komplexes. Ein „Zweitakt-Mechanismus“ kann hier eindeutig ausgeschlossen werden, denn die Oxidation des Formazan-Farbstoffes durch Fe³⁺ unter O₂-Ausschluß verläuft sehr viel langsamer. Die Mittlerrolle des Katalysator-Ions ist in diesem Fall eine intimere: einerseits fixiert es die Reaktionspartner innerhalb seiner Koordinationssphäre räumlich günstig und andererseits ist es den Redoxpartnern Brücke für den Elektronenübertritt.

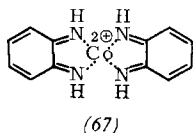
Solche ternäre Komplexe lassen sich erwartungsgemäß nur dann nachweisen, wenn das zu oxidierende Substrat Komplexbildner-Eigenschaften aufweist^[80]. So ist es unwahrscheinlich, daß bei der diskutierten Co-katalysierten Autoxidation von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aldehyden Kobalt-Substrat-Komplexe in meßbarer Konzentration auftreten. Angesichts des spezifischen O₂-Bindevormögens von Co^{II}-Partikeln ist aber ein derartiger Mechanismus nicht von vornherein auszuschließen. Das Katalysator-Ion würde dann bereits in der ersten, der Radikale erzeugenden Stufe gemäß Gl. (65) aktiv eingreifen, womit die in Gegenwart von Kobalt-



Salzen beobachtete Verkürzung der Induktionsperiode erklärt wäre. Die Frage, ob bei Reaktion (65) ein ternärer Komplex Co(O₂)RH²⁺ als Zwischenprodukt auftaucht, kann bisher nicht entschieden werden; aber ein Übergangszustand hätte notwendigerweise die Zusammensetzung Co(O₂)RH²⁺. Daß bei Co²⁺-katalysierten Autoxidationen reaktive Zwischenprodukte dieser Art auftreten müssen, folgt aus der spektroskopischen Untersuchung der Autoxidation von *o*-Phenylendiamin zu 2,3-Diaminophenazin (66). In Abwesenheit von Katalysator-Ionen erfolgt



die Reaktion in neutraler verdünnter wäßriger Lösung (ca. 10⁻³ M) innerhalb mehrerer Stunden; der Reaktionsverlauf, gemessen an der Zunahme an 2,3-Diaminophenazin (λ_{max} = 415 nm), ist durch eine lange Induktionsperiode gekennzeichnet. In Gegenwart von Kobalt(II)-Salzen in einem NH₃-Puffer beobachtet man eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um ca. einen Faktor 10. Überdies wird unter diesen Umständen ein violettes Zwischenprodukt Z (67) gebildet, dessen Zusammensetzung aufgrund quantitativer Versuche mit H₂O₂-Lösung in Dimethylformamid als Oxidationsmittel bestimmt werden konnte^[74]. Jedes Ligandmolekül hat dabei eine Zweiäquivalent-Oxidation erfahren. Über den weiteren Verlauf der Reaktion vom Zwischenprodukt (67) zum Endprodukt 2,3-Diaminophenazin ist aus den spektroskopischen Daten nichts zu erfahren, aber die Kinetik der Bildung



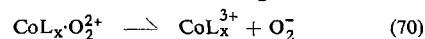
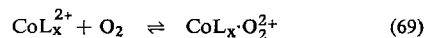
[79] K. Trefzer u. S. Fallab, *Helv. chim. Acta* 48, 945 (1965).

[80] Vgl. den Mechanismus der Fe²⁺-katalysierten Autoxidation von 1-Hydrazinophthalazin: D. Walz u. S. Fallab, *Helv. chim. Acta* 44, 13 (1961).

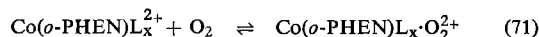
des Zwischenproduktes Z erlaubt einen Einblick in den Mechanismus der Initialreaktion mit O₂. Gleichung (68) beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit d[Z]/dt von den Konzentrationen für Reaktionslösungen, in denen ein

$$d[\text{Z}]/dt = k[\text{Co}^{2+}] [\text{o-PHEN}] [\text{O}_2] \quad (68)$$

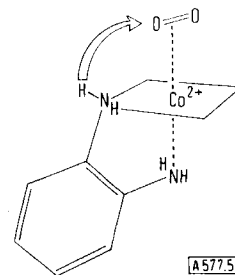
großer Überschuß an *o*-Phenylendiamin (*o*-PHEN) vorliegt. Die Geschwindigkeit d[Z]/dt ist überdies wesentlich vom Milieu abhängig. Im Phosphatpuffer ist die Autoxidation praktisch vollständig unterdrückt. Fügt man andererseits dem NH₃-Puffer noch Imidazol zu, so wird die Oxidation noch einmal bedeutend beschleunigt. Diese Beobachtungen führen im Zusammenhang mit den in Abschnitt 4 beschriebenen Untersuchungen über Kobalt(II)-Sauerstoff-Komplexe zur Annahme, daß der erste Schritt in einer reversiblen Bindung von O₂ an das Katalysator-Ion besteht, siehe Gl. (69). Da die irreversible Oxidation zur Kobalt(III)-Stufe (70) sehr langsam verläuft, kann die Oxidation



von *o*-Phenylendiamin nicht mittels einer primär gebildeten Kobalt(III)-Partikel erfolgen, sondern ist nur so denkbar, daß nach Gl. (71) ein ternärer Komplex



gebildet wird und daß der geschwindigkeitsbestimmende Redoxschritt intramolekular erfolgt. Stickstoff enthaltende Liganden L verschieben das Gleichgewicht nach rechts und machen daher den spezifischen Pufferbasen-Einfluß verständlich. Der intramolekulare Redoxschritt kann nun im Prinzip auf einem Wasserstofftransfer- oder einem Elektronentransfer-Mechanismus beruhen. Beim letzten müßte man sich vorstellen, daß das Elektron über die koordinierte Aminogruppe und über das d-Metallion auf O₂ übertragen wird. Nun haben aber alle Orbitale, die das koordinativ gebundene N-Atom für den Elektronentransport zur Verfügung stellen kann, bindenden Charakter und sind voll besetzt. Der Abzug eines Bindungselektrons aus der Aminogruppe ist energetisch ungünstig und ein Wasserstofftransfer-Mechanismus (Abb. 5) ist daher wahrscheinlicher.



Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer für Förderung und stetes Interesse an den hier diskutierten Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Gedankt sei auch dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 14. April 1966, ergänzt am 16. März 1967 [A 577]