

**187. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Komplexe.
X. 1,4,7,10-Tetraazadecan-Kobalt(II) und
4,7-Dimethyl-1,4,7,10-Tetraazadecan-Kobalt(II) als Sauerstoffträger¹⁾**

von H. Mäcke, M. Zehnder, U. Thewalt und S. Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, CH-4056 Basel,
Universität Ulm, Sektion für Röntgenbeugung, D-7900 Ulm/Donau

Herrn Prof. Dr. *Edgardo Giovannini* zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

(5. VI. 79)

**Reactions of oxygenated cobalt(II) complexes. X. 1,4,7,10-tetraazadecanecobalt(II) and
4,7-dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecanecobalt(II) as dioxygen carriers¹⁾**

Summary

Oxygenation of cobalt(II) chelates with fourdentate amines such as 1,4,7,10-tetraazadecane (= tad) in aqueous solution yields μ -peroxo- μ -hydroxo-dicobalt(III) complexes. Due to facultative ligand disposition of the amine, 8 different diastereoisomers are possible. Introducing methyl groups in positions 4 and 7 of tad stabilizes the isomers with β -configuration. A crystallized perchlorate, obtained by oxygenation of 4,7-dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecanecobalt(II) (= dmtad) in alkaline solution, proved to be of the expected μ -peroxo- μ -hydroxo type. The ligand configuration is *a* (*AA/AA*). The X-ray structure was solved by *Patterson's* method and refined to $R=0.093$. The crystals are orthorhombic with space group *Pna*2₁ and lattice constants $a=14.632$ (4), $b=17.525$ (5), $c=12.888$ (5) Å. In its UV/VIS. absorption spectrum and its solution reactivity the binuclear cation is closely related to oxygenation products obtained with the chelate of unsubstituted tad. The kinetic parameters of the decomposition reaction of the μ -peroxo complexes in acidic solution are compared. The binuclear cations with 4,7-dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecane as ligand are generally more reactive. In slightly alkaline solution isomerization of the μ -peroxo- μ -hydroxo complexes has been observed.

Kobalt(II)-Aminkomplexe reagieren mit O₂ in wässriger Lösung unter oxydativer Addition und Bildung binuclearer peroxoverbrückter Kationen, deren Struktur heute durch mehrere Röntgenbeugungsanalysen belegt ist. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die Oxygenierung der Kobalt(II)-Chelate von 1,4,7,10-Tetraazadecan (tad) und 4,7-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecan (dmtad). Im Falle vier-

¹⁾ IX: siehe [1].

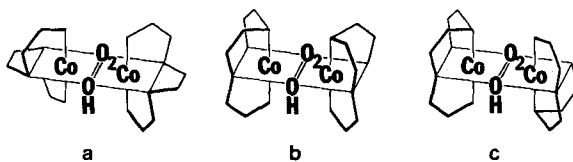
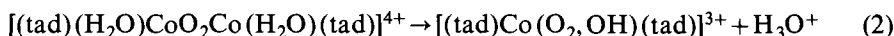
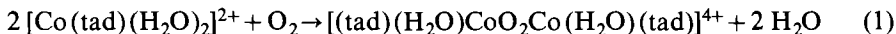


Fig. 1. Schematische Darstellung von drei isomeren Kationen $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$

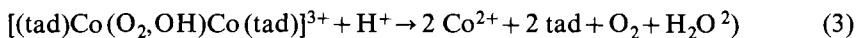
zähniger Amine entsteht intermediär ein instabiler Bis(aquo)- bzw. Aquohydroxo-Komplex (1), welcher rasch zum μ -Hydroxo- μ -peroxodikobalt(III)-Ion weiterreagiert (2).



Die Bildung dieses doppeltverbrückten Komplexes ist leicht am UV./VIS.-Spektrum erkennbar, welches im Gebiet 250–400 nm die charakteristische Doppelbande aufweist (Fig. 6).

Die Untersuchung von Struktur und Reaktivität solcher Komplexe ist durch die fakultative Liganddisposition der vierzähnigen Liganden erschwert. Nimmt man an, dass in beiden, starr über die Brückenliganden verknüpften Koordinationsoktaedern die gleiche Konfiguration (α oder β) vorliegt, so sind allein acht Diastereoisomere denkbar, von denen drei in *Figur 1* schematisch dargestellt sind: **a** weist $\Delta\Delta$ -Konfiguration auf und ist somit symmetriegleich mit dem racemischen $\Delta\Delta/\Delta\Delta[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$ (Fig. 4f), dessen Struktur durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt wurde [2]; ein zweites α -Isomeres hat die entsprechende *meso*-Struktur ($\Delta\Delta$); zu den β -Isomeren **b** und **c** existieren je zwei weitere, die sich durch die Stellung der N-Atome der sekundären Aminofunktionen bezüglich der Peroxogruppe unterscheiden.

Wie früher berichtet wurde [3], sind (1) und (2) reversible Reaktionen. In saurer Lösung zerfällt der μ -Peroxo-Komplex in bestimmtem pH-Gebiet hauptsächlich zu Co^{2+} und O_2 (3). Die kinetischen Daten von (3) liessen vermuten, dass drei si-



multan reagierende Diastereoisomere vorliegen, welche mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zerfallen. Präparative Versuche haben nun diese Interpretation bestätigt, indem sowohl auf dem Oxygenierungswege als auch durch Umsetzen von $[\text{Co}(\text{tad})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^{2+}$ mit H_2O_2 isomerenreine μ -Hydroxo- μ -peroxokomplexe erhalten werden konnten, deren separat untersuchte Zerfallsreaktionen (3) die gleichen kinetischen Parameter ergeben, die auch im Versuch mit dem Isomerengemisch gefunden werden.

Die Arbeiten von Searle *et al.* über mononucleare Kobalt(III)-Komplexe von 4,7-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecan [4] zeigen, dass das methylsubstituierte Poly-

²⁾ tad ist entsprechend den Milieubedingungen protoniert.

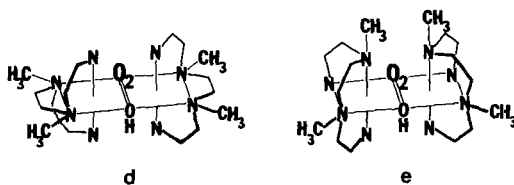


Fig. 2. Schematische Darstellung eines α - und eines β -isomeren Kations $[(dmtad)Co(O_2OH)Co(dmtad)]^{3+}$

amin die α -Konfiguration bevorzugt. Aufgrund von Modellbetrachtungen kann überdies erwartet werden, dass bei der Oxygenierung von $Co(dmtad)^{2+}$ die binuclearen Isomeren mit β -Konfiguration (vgl. Fig. 2) durch sterische Hinderung zusätzlich destabilisiert sein müssen. Die Untersuchung der Zerfallskinetik der in Lösung gebildeten Oxygenierungsprodukte ergab denn auch, dass im Falle von dmtad eine raschere Selektion der thermodynamisch stabileren Isomeren stattfindet. Dementsprechend gelang es mit diesem Liganden leichter, einen nach unseren kinetischen Kriterien isomerenreinen μ -Hydroxo- μ -peroxo-dikobalt(III)-Komplex zu kristallisieren. Die Röntgenbeugungsanalyse dieses Produktes ergab die durch **d** (vgl. Fig. 2) dargestellte Konfiguration.

Experimenteller Teil

Herstellung von $[(dmtad)Co(O_2OH)Co(dmtad)]$ $(ClO_4)_3 \cdot 2 H_2O$. Eine Lösung von 2 g 4,7-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecan-tetrahydrochlorid³⁾ und 1,5 g $Co(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ in 50 ml H_2O wurde mit 3M NaOH auf pH 8,5 gebracht und filtriert. Anschliessend wurde während 5 Min. O_2 über die Lösung geblasen und nach 1stdg. Stehenlassen 1 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ zugefügt. Innerhalb weniger Stunden bildeten sich im verschlossenen Reaktionsgefäss kleine schwarze Kristalle, welche abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

$C_{16}H_{49}Cl_3Co_2N_8O_{17}$ (849,83)	Ber. C 22,61 Gef. „ 22,76	H 5,81 „ 5,83	Cl 12,51 „ 12,65	N 13,18% „ 13,08%
---	------------------------------	------------------	---------------------	----------------------

Zur Diffraktionsmessung geeignete Kristalle erhielten wir durch Umkristallisieren aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in H_2O .

Herstellung von $[(tad)Co(O_2OH)Co(tad)]$ $(ClO_4)_3 \cdot H_2O$. Durch Oxygenierung einer 1,4,7,10-Tetraazadecankobalt(II)-Lösung [6] erhielten wir ein nadelförmiges, dunkelbraunes Kristallinat, das sowohl monokline als auch orthorhombische Kristalle enthielt. 0,5 g dieses Isomerenmischs wurden in 25 ml H_2O gelöst, filtriert und auf eine Sephadex-G-10-Säule (Länge 40 cm, Durchmesser 4 cm) gegeben. Eluierung mit 0,05M NaCl führte nach ca. 12 cm Lauflänge zu einer deutlichen Trennung in zwei Zonen, deren Volumina sich etwa wie 1:4 verhielten. Die Fraktionen wurden mit 0,5 g bzw. 3 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ versetzt und im geschlossenen Gefäss bei 0° zur Kristallisation gebracht. Die abgesaugten und an der Luft getrockneten Kristallinate ergaben eine übereinstimmende Verbrennungsanalyse:

$C_{12}H_{39}Cl_3Co_2N_8O_{16}$ (775,71)	Ber. C 18,58 Gef. „ 18,66 Gef. „ 18,56	H 5,07 „ 5,01 „ 5,33	Cl 13,71 „ 13,36 „ 13,42	N 14,45% „ 14,28% „ 14,56%
---	--	----------------------------	--------------------------------	----------------------------------

Von den beiden Fraktionen erwies sich die weniger Produkte enthaltende, rascher laufende (I) nach reaktionskinetischen Kriterien als isomerenrein. Die Hauptfraktion (II) enthielt mindestens zwei in ihrer Reaktivität verschiedene Isomere.

³⁾ Der Ligand wurde nach [5] im Technikum beider Basel, Muttentz, hergestellt.

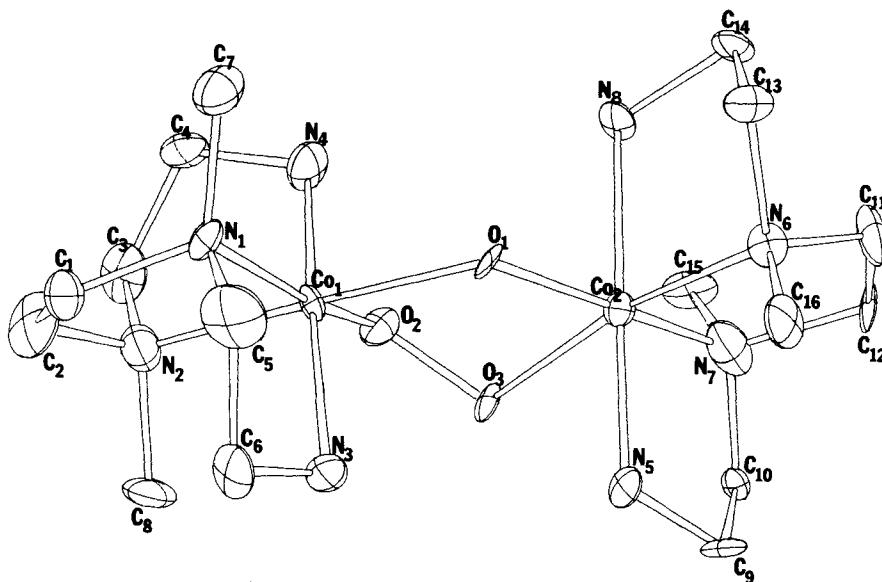


Fig. 3. ORTEP-Projektion des binuclearen Kations $[(dmtad)Co(O_2,OH)Co(dmtad)]^{3+}$. Numerierung entsprechend Tabellen 2 und 3.

Kristallographische Untersuchung von $[(dmtad)Co(O_2,OH)Co(dmtad)](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Raumgruppe: $Pna2_1$. In den Weissenberg-Aufnahmen fehlen die Reflexe $0kl$ für $k+l=2n+1$ und $h0l$ für $h=2n+1$. Gitterkonstanten: $a=14,632$ (4), $b=17,525$ (5), $c=12,888$ (5) Å. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $3304,82$ Å³. $D_{\text{ber}}=1,709$ für $Z=4$. $D_{\text{exp}}=1,70$ gcm⁻³. Die Vermessung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda=0,71069$ Å) im $\theta/2\theta$ -Betrieb. Zu den nachfolgenden Berechnungen wurden von den im θ -Bereich von 2 bis 25° erfassten 2355 unabhängigen Reflexen alle 1950 Reflexe mit $(F_o) \geq 2\sigma(F_o)$ berücksichtigt. Ausser einer Absorptionskorrektur wurden alle üblichen Korrekturen angebracht.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe der Patterson-Methode. Die benutzten Atomformfaktoren für Neutralatome und die Werte für die anomale Dispersion stammen von Cromer et al. [7]. Die Verfeinerung der Atomparameter wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Nachdem bei isotroper Verfeinerung bei $R=0,128$ Konvergenz eingetreten war ($R=\sum ||F_o|-F_c|/\sum |F_o|$), wurde bis zu einem R-Wert von 0,093 anisotrop verfeinert, wobei alle Temperaturfaktoren konvergierten. H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Die maximale Abweichung vom Nullniveau in einer abschliessenden ΔF -Synthese betrug $1,01$ e.Å⁻³. Die verwendeten Rechenprogramme stammen von G. Sheldrick [8] und aus dem eigenen Arbeitskreis. Zur Anfertigung von Figur 3 wurde das ORTEP-Programm [9] benutzt.

Spektrophotometrische Versuche. Die intensiven Ladungstransferbanden der μ -Peroxo- μ -hydroxokomplexe erlauben eine genaue spektrophotometrische Untersuchung der Lösungsreaktivität in Verdünnungen bis zu $5 \cdot 10^{-5}M$. Die Extinktionsmessungen wurden mit einem Spektrophotometer Beckman 25 gemacht, das über ein Interface Kontron WP 3800 direkt an einen Tischrechner Hewlett Packard 9825 gekoppelt ist.

Für die kinetischen Versuche wurde jeweils ca. 1 mg eines Kristallisats in 20 ml 0,02M Boratpuffer gelöst und mit Reagenzlösung in der früher beschriebenen Weise [1] zur Reaktion gebracht. Die Mischapparatur gestattet die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten $k=(dE/dt)/E$ bis zu $1s^{-1}$.

Bei der Bestimmung der kinetischen Parameter des Zerfalls der μ -Perokokomplexe in saurer Lösung hat sich das folgende Verfahren bewährt: Aus den insgesamt 400 gespeicherten, zeitlich äquidistanten Extinktionsablesungen wird eine Auswahl von 50 Messwerten getroffen, deren Zeitintervalle mit abnehmender Steilheit der Extinktionszeit-Kurve wachsen. An diese Punkte wird alsdann mit Hilfe

Tabelle 1. Typische Zerfallsdaten eines durch Oxygenierung in verdünnter Lösung erhaltenen Isomeren-gemisches $[(Z)Co(O_2, OH)Co(Z)]^{3+}$

Isomere		Anteil	Geschwindigkeitskonstante in 0,3M KCl bei 25° (s ⁻¹)	pH
Z = tad		16 (± 3)%	$2,9 (\pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	2,20
		49 (± 2)%	$6,4 (\pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	
		35 (± 2)%	$9,7 (\pm 0,7) \cdot 10^{-4}$	
Z = dmtad	A	20 ± 3%	$6,0 (\pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	2,04
	B	40 ± 2%	$1,7 (\pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	
	C	40 ± 1%	$3,0 (\pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	

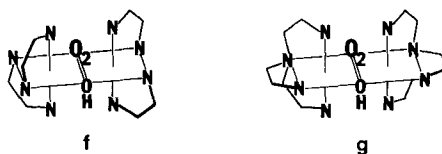
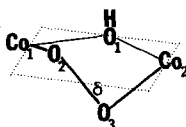
Fig. 4. Schematische Darstellung von $AA/AA[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2]^{3+}$ (f) und $[(tren)Co(O_2, OH)Co(tren)]^{3+}$ (g)

Fig. 5. Konformation des bimetallicen Brückenringes

der Marquart-Methode [10] eine Funktion $E = E_{\infty} + \sum a_i \exp(-k_i t)$ angepasst. Optimale experimentelle Bedingungen vorausgesetzt, erreicht man dabei $\sigma_E \approx 0,0005$ und es können bis zu drei Geschwindigkeitskonstanten mit ihren Reaktionsamplituden a_i mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Resultate und Diskussion. – Figur 3 zeigt ein einzelnes Kation $[(dmtad)Co(O_2, OH)Co(dmtad)]^{3+}$. Seine Lage- und Temperaturparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es weist denselben Strukturtyp auf wie die beiden bisher untersuchten μ -Peroxo- μ -hydroxokomplexe f [2] und g [11]. Die Atomgruppe $CoOOCO$ ist nicht planar und die Stellung der Metallzentren ist cisoid bezüglich der O–O-Achse. Der Schnittwinkel der beiden Ebenen, welche durch die Atome $Co_1O_2O_3$ und $O_2O_3Co_2$ aufgespannt werden, charakterisiert die Torsion der beiden OCo-Bindungen. Dieser Diederwinkel wird jedoch bei den doppelverbrückten Komplexen weniger durch bevorzugte Bindungsrichtungen der Peroxogruppe als durch die Gesamtheit der Bindungsabstände und Winkel im bimetallicen 5-Ring bestimmt. Die in Tabelle 3 gezeigten Winkel und Abstände weichen nur geringfügig von den entsprechenden Werten von f und g ab:

(i) Der Abstand der O-Atome der Peroxogruppe scheint mit 1,429 (20) Å etwas kürzer als in den Komplexen f und g, in welchen 1,465 (24) bzw. 1,462 (26) gefunden wurde.

(ii) Die Abweichung des bimetallicen Ringes von der planaren Konformation (vgl. Fig. 5) ist etwas stärker als in f und g. Anschaulicher als durch den er-

Tabelle 2. *Oris- und Temperaturparameter der Atome*
 Die Temperaturfaktoren haben die Form $T = \exp(-\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*))$.

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Kation									
Co(1)	0,2289 (2)	0,6402 (2)	0,7577 (1)	0,0250 (2)	0,0177 (2)	0,0117 (1)	0,0060 (1)	0,0067 (1)	0,0031 (1)
O(1)	0,2737 (8)	0,5952 (6)	0,6274 (18)	0,0245 (6)	0,0195 (6)	0,0248 (6)	-0,0188 (10)	-0,0113 (8)	0,0064 (5)
O(2)	0,1853 (10)	0,7199 (9)	0,6793 (13)	0,0220 (8)	0,0308 (8)	0,0400 (8)	-0,0098 (7)	-0,0060 (8)	0,0099 (7)
O(3)	0,1393 (10)	0,6895 (9)	0,5924 (11)	0,0208 (8)	0,0362 (9)	0,0149 (8)	-0,0136 (7)	-0,0106 (6)	0,0181 (7)
N(1)	0,2970 (13)	0,5721 (13)	0,8622 (15)	0,0292 (10)	0,0586 (10)	0,0138 (9)	0,0041 (9)	-0,0136 (9)	-0,0022 (9)
N(2)	0,1762 (10)	0,6985 (8)	0,8869 (10)	0,0545 (5)	0,0695 (6)	0,0407 (5)	-0,0008 (4)	0,0102 (4)	0,0131 (6)
N(3)	0,1352 (13)	0,5515 (11)	0,7601 (17)	0,0330 (10)	0,0419 (10)	0,0417 (10)	-0,0144 (10)	0,0062 (10)	-0,0110 (9)
N(4)	0,3042 (15)	0,7257 (11)	0,7443 (17)	0,0549 (10)	0,0362 (10)	0,0313 (10)	-0,0100 (10)	-0,0075 (10)	-0,0073 (9)
C(1)	0,2515 (20)	0,5838 (20)	0,9722 (21)	0,0537 (10)	0,1125 (10)	0,0196 (10)	0,0244 (10)	-0,0047 (10)	-0,0212 (10)
C(2)	0,2054 (23)	0,6636 (20)	0,9819 (24)	0,0684 (10)	0,0861 (10)	0,0444 (10)	0,0189 (10)	-0,0310 (10)	0,0266 (10)
C(3)	0,2026 (22)	0,7826 (16)	0,8884 (22)	0,0867 (10)	0,0497 (10)	0,0298 (10)	0,0313 (10)	-0,0076 (10)	0,0050 (10)
C(4)	0,3017 (17)	0,7730 (15)	0,8423 (22)	0,0422 (10)	0,0514 (10)	0,0590 (10)	-0,0133 (10)	0,0055 (10)	-0,0306 (10)
C(5)	0,2728 (23)	0,4863 (17)	0,8570 (26)	0,0834 (10)	0,0520 (10)	0,0710 (10)	0,0253 (10)	0,0085 (10)	-0,0152 (10)
C(6)	0,1563 (19)	0,4972 (14)	0,8494 (19)	0,0665 (10)	0,0457 (10)	0,0191 (10)	0,0193 (10)	0,0046 (10)	-0,0111 (10)
C(7)	0,4005 (18)	0,5829 (16)	0,8524 (23)	0,0388 (10)	0,0630 (10)	0,0611 (10)	-0,0190 (10)	-0,0113 (10)	0,0118 (10)
Co(2)	0,2252 (2)	0,5402 (2)	0,5000 (0)	0,0236 (2)	0,0196 (1)	0,0218 (2)	-0,0011 (1)	0,0005 (1)	0,0009 (1)
N(5)	0,1113 (12)	0,5856 (12)	0,5028 (14)	0,0240 (9)	0,0932 (10)	0,0142 (8)	0,0081 (9)	-0,0094 (8)	0,0076 (9)
N(6)	0,2954 (12)	0,5691 (10)	0,4030 (15)	0,0323 (9)	0,0258 (9)	0,0316 (9)	0,0060 (8)	-0,0041 (8)	0,0223 (8)
N(7)	0,1769 (12)	0,6922 (13)	0,3824 (9)	0,0633 (8)	0,0479 (10)	0,0510 (10)	-0,0044 (9)	0,0238 (10)	-0,0019 (10)
N(8)	0,3467 (12)	0,6982 (10)	0,4925 (16)	0,0451 (10)	0,0301 (9)	0,0249 (9)	-0,0030 (9)	0,0172 (9)	-0,0288 (8)
C(8)	0,0721 (19)	0,6886 (21)	0,8799 (27)	0,0160 (10)	0,0755 (10)	0,0617 (10)	-0,0376 (10)	0,0200 (10)	-0,0179 (10)
C(9)	0,0568 (15)	0,6083 (16)	0,4082 (21)	0,0093 (9)	0,0733 (10)	0,0464 (10)	-0,0173 (10)	0,0036 (10)	-0,0203 (10)
C(10)	0,0733 (17)	0,6960 (16)	0,3713 (18)	0,0283 (10)	0,0428 (10)	0,0148 (10)	0,0021 (10)	0,0045 (9)	-0,0050 (10)
C(11)	0,2910 (18)	0,6095 (16)	0,3021 (17)	0,0596 (10)	0,0871 (10)	0,0161 (10)	0,0043 (10)	0,0054 (10)	0,0413 (10)
C(12)	0,2183 (12)	0,6589 (11)	0,2802 (13)	0,0216 (8)	0,0521 (9)	0,0060 (8)	-0,0091 (7)	-0,0122 (7)	0,0163 (8)
C(13)	0,3976 (16)	0,5681 (13)	0,4272 (22)	0,0243 (10)	0,0278 (10)	0,0734 (10)	-0,0395 (10)	0,0089 (10)	-0,0032 (9)
C(14)	0,4144 (15)	0,6607 (13)	0,4118 (20)	0,0303 (10)	0,0380 (10)	0,0560 (10)	-0,0219 (10)	0,0227 (10)	-0,0259 (9)
C(15)	0,1962 (16)	0,7772 (12)	0,3957 (20)	0,0412 (10)	0,0317 (10)	0,0598 (10)	0,0268 (10)	-0,0065 (10)	-0,0217 (9)
C(16)	0,2664 (17)	0,4879 (13)	0,4159 (19)	0,0602 (10)	0,0396 (10)	0,0430 (10)	-0,0249 (10)	0,0218 (10)	-0,0049 (10)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Anionen									
Cl(1)	0,3725 (4)	0,9150 (3)	0,6432 (9)	0,0341 (3)	0,0300 (3)	0,1347 (7)	0,0046 (5)	0,0223 (5)	0,0003 (3)
O(11)	0,4237 (15)	0,8576 (14)	0,6579 (25)	0,0739 (10)	0,1083 (10)	0,1596 (10)	0,0241 (10)	-0,0491 (10)	0,0232 (10)
O(12)	0,4171 (21)	0,9292 (21)	0,7545 (31)	0,1032 (10)	0,2047 (10)	0,1507 (10)	-0,0125 (10)	-0,0398 (10)	0,0181 (10)
O(13)	0,3624 (29)	0,9830 (23)	0,6101 (39)	0,2345 (10)	0,1644 (10)	0,2042 (10)	-0,0022 (10)	-0,0705 (10)	0,0257 (10)
O(14)	0,2860 (17)	0,8886 (17)	0,6853 (25)	0,0879 (10)	0,1467 (10)	0,1817 (10)	-0,0958 (10)	0,0582 (10)	-0,0420 (10)
Cl(2)	0,0356 (4)	0,8901 (3)	0,1335 (8)	0,0455 (3)	0,0433 (3)	0,0378 (3)	-0,0232 (5)	0,0062 (4)	-0,0025 (2)
O(21)	0,0455 (17)	0,8737 (13)	0,2370 (15)	0,1098 (10)	0,0787 (10)	0,0317 (10)	0,0278 (9)	-0,0206 (10)	-0,0078 (10)
O(22)	0,0486 (26)	0,8375 (19)	0,0585 (25)	0,1610 (10)	0,1411 (10)	0,1255 (10)	-0,0697 (10)	0,0245 (10)	0,0062 (10)
O(23)	-0,0550 (24)	0,9179 (24)	0,1183 (50)	0,1428 (10)	0,2681 (10)	0,2137 (10)	0,0085 (10)	0,0243 (10)	0,0862 (10)
O(24)	0,0954 (30)	0,9545 (23)	0,1232 (53)	0,2744 (10)	0,2070 (10)	0,2099 (10)	0,0071 (10)	0,0117 (10)	-0,1195 (10)
Cl(3)	0,6045 (5)	0,1406 (3)	0,6321 (11)	0,1007 (5)	0,0278 (2)	0,0619 (4)	-0,0103 (5)	-0,0000 (7)	-0,0082 (3)
O(31)	0,5000 (18)	0,1363 (15)	0,6213 (34)	0,1306 (10)	0,1238 (10)	0,1410 (10)	0,0464 (10)	-0,0660 (10)	-0,0457 (10)
O(32)	0,6236 (32)	0,1755 (29)	0,7218 (42)	0,1908 (10)	0,1847 (10)	0,2072 (10)	-0,0486 (10)	-0,0408 (10)	0,0817 (10)
O(33)	0,6217 (24)	0,1836 (22)	0,5417 (27)	0,1354 (10)	0,1492 (10)	0,1160 (10)	0,0870 (10)	0,0591 (10)	0,0398 (10)
O(34)	0,6521 (22)	0,0700 (14)	0,6435 (32)	0,2359 (10)	0,0805 (10)	0,1517 (10)	0,0154 (10)	-0,0429 (10)	0,0439 (10)
Kristallwasser									
W(1)	0,0025 (9)	0,1948 (8)	0,1202 (30)	0,0191 (7)	0,0418 (8)	0,1518 (10)	0,0184 (10)	0,0143 (10)	0,0096 (6)
W(2)	0,1067 (14)	0,9273 (11)	0,6723 (18)	0,0740 (10)	0,0556 (10)	0,1091 (10)	-0,0009 (10)	-0,0208 (10)	-0,0169 (9)

Tabelle 3. Abstände und Winkel innerhalb des Kations

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Co(1)-Co(2)	3,321	Co(1)-μO(1)-Co(2)	115,8 (5)
Co(1)-μO(1)	1,987 (19)	Co(1)-μO(2)-μO(3)	107,3 (10)
Co(1)-μO(2)	1,843 (15)	Co(2)-μO(3)-μO(2)	109,9 (10)
Co(1)-N(1)	2,035 (19)	μO(1)-Co(1)-μO(2)	87,3 (6)
Co(1)-N(2)	2,072 (13)	μO(1)-Co(2)-μO(3)	84,6 (6)
Co(1)-N(3)	2,068 (18)	N(1)-Co(1)-N(2)	86,5 (6)
Co(1)-N(4)	1,866 (19)	N(1)-Co(1)-N(3)	82,9 (7)
Co(2)-μO(1)	1,934 (19)	N(1)-Co(1)-N(4)	103,2 (8)
Co(2)-μO(3)	1,946 (14)	N(6)-Co(2)-N(5)	98,4 (7)
Co(2)-N(5)	1,923 (18)	N(6)-Co(2)-N(7)	89,7 (8)
Co(2)-N(6)	2,043 (17)	N(6)-Co(2)-N(8)	80,7 (7)
Co(2)-N(7)	1,841 (22)	Co(1)-μO(2)-μO(3)-Co(2)	67,98
Co(2)-N(8)	2,066 (18)		
μO(2)-μO(3)	1,429 (20)		

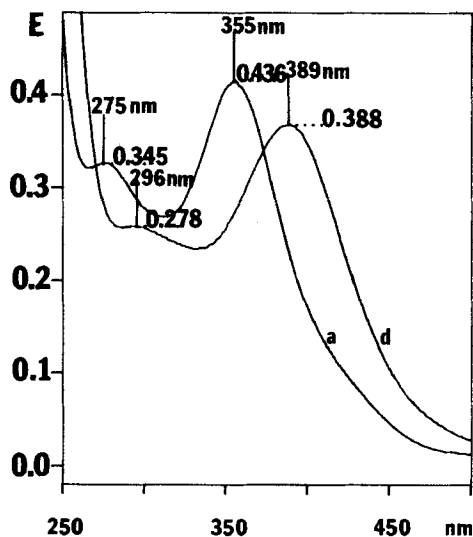


Fig.6. UV./VIS.-Spektren von $6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Lösungen von $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2\text{OH})\text{Co}(\text{tad})] (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) und $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2\text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (d) in 0,02 M Boratpuffer pH 9

wähnten Diederwinkel, 68° , wird diese Abweichung durch die Neigung δ wiedergegeben, die die O—O-Achse bezüglich der $\text{Co}_1\text{O}_1\text{Co}_2$ -Ebene besitzt. δ beträgt hier 37° . In f und g war $\delta = 32$ bzw. 33° .

(iii) Auffallend im Vergleich zu f und g ist die stärkere Abweichung von der ideal oktaedrischen Struktur. Die Bindungswinkel N—Co—N variieren zwischen $80,7$

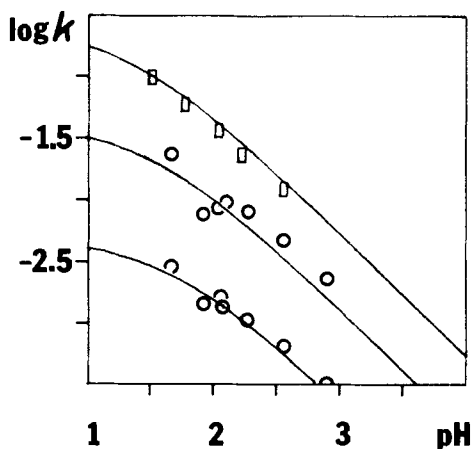


Fig.7. pH-Abhängigkeit des Zerfalls von $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$. Ausgezogene Kurven: Optimierter pH-Verlauf der drei beim Zerfall des Isomerengemisches beobachteten Geschwindigkeitskonstanten. ○ = Kristallisat I, □ = Kristallisat II.

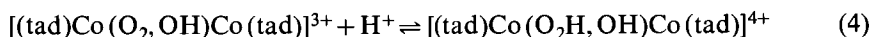
(0,7)° und 103,2 (0,8)° und die Co, N-Abstände liegen zwischen 1,841 (22) und 2,066 (18) Å. Eine Korrelation der koordinativen Bindungslängen mit bestimmten Oktaederstellen oder mit der Ligandstruktur (primäre oder tertiäre Aminogruppe) ist nicht sichtbar.

Das in Figur 6 dargestellte UV./VIS.-Spektrum des neuen μ -Peroxo- μ -hydroxo-komplexes (d) weist zwei intensive Banden bei 296 und 389 nm mit $\epsilon \approx 6 \cdot 10^3$ auf. Nach einem approximativen MO-Schema von Gray & Lever [12] dürfte es sich dabei um Ligand \rightarrow Metall Ladungstransferbanden vom Typ $\pi^* \rightarrow d_{\sigma}^*$ handeln. Die für μ -Peroxo- μ -hydroxo-Komplexe typische Doppelbande ist demnach eine Folge der Nichtplanarität der CoOOCO-Gruppe.

Die Spektren der Kristallisate I und II des analogen Komplexes $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$ haben übereinstimmend Absorptionsbanden bei 279 und 357 nm (Fig. 6). Die Verschiebung von ca. 25 nm nach kürzeren Wellen weist auf ein stärkeres Ligandfeld von tad im Vergleich zu dmtad. In beiden Spektren ist bei 500 nm eine dritte sehr breite Bande mit $\epsilon \approx 5 \cdot 10^2$ angedeutet. Im übrigen kann aus der grossen Ähnlichkeit der Spektren mit Sicherheit geschlossen werden, dass die in den Kristallisaten I und II vorliegenden Isomeren eine weitgehend ähnliche peroxoverbrückte Struktur haben wie das hier untersuchte Kation $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})]^{3+}$.

Die beiden Komplexe zeigen aber dennoch charakteristische Reaktivitätsunterschiede. Beim Ansäuern einer durch Oxygenierung von $\text{Co}(\text{tad})^{2+}$ erhaltenen verdünnten Lösung des μ -Peroxo-komplexes tritt der Zerfall (3) ein. Die spektrophotometrischen Messdaten lassen sich als simultane Reaktion von drei sehr ähnlich reagierenden Isomeren deuten [3]. Dieses Resultat ist durch die oben beschriebene digitale Auswertungsmethode bestätigt worden. Trägt man die in jedem Zerfallsversuch erhaltenen drei Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung logarithmisch als

Funktion des pH auf, so ergibt sich das in *Figur 7* dargestellte Bild. Der nach tieferen pH-Werten abflachende Kurvenverlauf erklärt sich durch ein dem Zerfall (3) vorgelagertes Protonierungsgleichgewicht (4). Die ausgezogenen Kurven



stellen die optimal an die $\log k$ -Messwerte angepassten Funktionen $k_i = k_i^+ [\text{H}^+] / (K_i + [\text{H}^+])$ dar. Für $\text{pH} > 2,5$ sind die Konstanten angenähert proportional der $[\text{H}^+]$, woraus geschlossen werden kann, dass praktisch nur der protonierte Komplex zerfallsaktiv ist. Die so berechneten Deprotonierungskonstanten K_i haben die Werte $\approx 5 \cdot 10^{-2}, 3 \cdot 10^{-2}, 2 \cdot 10^{-2}$.

Ein Beweis für das Vorliegen verschieden rasch zerfallender Isomere ist damit allerdings nicht gegeben. Die Zerfallskurven $E = f(t)$ können an sich ebenso gut durch ein Reaktionsschema mit konsekutiven Reaktionsschritten gedeutet werden. Unwahrscheinlich wäre aber das sehr ähnliche pH-Profil für drei als konsekutiv interpretierte Geschwindigkeitskonstanten. Die kinetischen Versuche mit den oben beschriebenen Kristallisaten I und II zeigen nun aber eindeutig, dass ein Isomerenmisch vorliegen muss. Der Zerfall von I ergab eine einphasige Reaktion 1. Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstante mit jener der reaktivsten Komponente des Gemisches übereinstimmt (vgl. die mit \square markierten Messpunkte in *Fig. 7*). I erweist sich somit nach kinetischen Kriterien als isomerenreiches Produkt. Das Kristallinat II (mit \circ markierte Punkte) muss ein Gemisch aus den beiden langsamer zerfallenden Komponenten im Verhältnis $\approx 15:85$ sein.

In der den Messpunkten angepassten Funktion $E = E_\infty + \sum a_i \exp(-k_i t)$ stellen die a_i -Werte die Amplituden der Simultanreaktionen dar. Da sowohl die isomeren Reaktanden als auch die Produkte des Zerfalls (3) praktisch gleich absorbieren, kann aus dem Verhältnis der optimierten Parameter a_i auf die Zusammensetzung des Isomerenmisch geschlossen werden. Ein typisches kinetisches Resultat des Zerfalls einer frisch hergestellten Lösung von $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$ ist in *Tabelle 1* dargestellt. Danach werden bei der Oxygenierung von $\text{Co}(\text{tad})^{2+}$ in verdünnter Lösung hauptsächlich drei Isomere in den Anteilen 15:50:35 gebildet. Die entsprechende kinetische Analyse einer bei pH 9 gealterten Lösung ergibt eine deutliche Verschiebung dieser Anteile: Nach 7 Tagen beträgt das Isomerenverhältnis *ca.* 5:30:65. Da im gleichen Zeitraum die Totalextinktion abnimmt, bedeutet die Änderung des Amplitudenverhältnisses den ungleich raschen Zerfall der μ -Peroxo- μ -hydroxo-Komplexe zu Produkten, die kein O_2 mehr freizusetzen vermögen.

In Lösungen von $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})]^{3+}$ beobachtet man eine analoge Zerfallsreaktion nach (3). Aus einer frisch oxygenierten Lösung werden $95 \pm 2\%$ des aufgenommenen Sauerstoffs wieder freigesetzt. Die kinetische Analyse des Zerfalls bei pH 2 ergibt auch hier drei isochrome Simultanreaktionen (s. *Tab. 1*). Die aus kinetischen Messungen an gealterten Lösungen bestimmte Verschiebung des Isomerenverhältnisses ist in diesem Fall wesentlich rascher. Schon nach 1 Stunde ist bei pH 9 die Anwesenheit des Isomeren A mit der höchsten Zerfallsreaktivität nicht mehr feststellbar. Für die restlichen Isomeren B und C erhält man das Verhältnis 10:90. Da im gleichen Zeitraum sich weder die Gesamtextinktion der Lösung noch

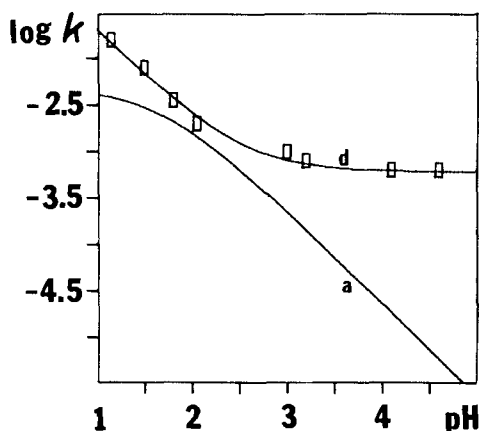
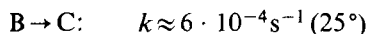
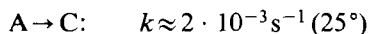


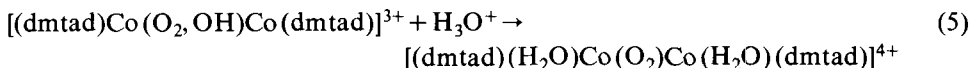
Fig. 8. pH-Profil der Zerfallsgeschwindigkeit von $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$ (a) und $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})]^{3+}$ (d)

die O_2 -Rückgabe im sauren Milieu (3) signifikant verändert, muss aus diesen Versuchen auf eine Isomerisierung geschlossen werden:



Dasjenige Isomere (C), das bei der Oxygenierung in verdünnter Lösung kinetisch offenbar wenig bevorzugt war, erweist sich schliesslich thermodynamisch als das stabilste. Es kann daher nicht überraschen, dass das oben beschriebene Kristallisat, dessen Struktur nun aufgeklärt ist, kinetisch mit der stabileren Komponente C übereinstimmt.

Obwohl die beiden Komplexe der verwandten Liganden tad und dmtad in ihrer Reaktivität recht ähnlich sind, zeigt der Zerfall (3) grundsätzliche Unterschiede. Die mit dem isomerenreinen Kristallisat $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})]^{3+}$ durchgeführten Zerfallsversuche ergaben die in Figur 8 dargestellte pH-Charakteristik. Zum Vergleich enthält die Figur 8 auch das pH-Profil der Geschwindigkeitskonstanten des stabilsten Isomeren von $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$. Während die Zerfallsgeschwindigkeit dieses Komplex-Ions bis hinauf zu pH 5 proportional zur $[\text{H}^+]$ bleibt, erreicht die Kurve des dmtad-Komplexes bei $\text{pH} > 3,5$ einen Grenzwert. Dies bedeutet, dass beim Zerfall von $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})]^{3+}$ in schwach saurer Lösung die unkatalysierte Öffnung des bimetalischen Ringes (5) eine wesentliche Rolle spielt.



Ihre Geschwindigkeitskonstante beträgt $\text{ca. } 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($0,3 \text{ M KCl}$, 25°). In der pH-Abhängigkeit des Zerfalls von $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$ finden sich keine An-

zeichen einer analogen Reaktion (5). Die betreffende Geschwindigkeitskonstante wäre jedenfalls $< 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Auf der anderen Seite lässt $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})]^{3+}$ bis pH 0 kein Protonierungsgleichgewicht analog (4) erkennen. Daraus kann man abschätzen, dass der Zerfall des protonierten μ -Hydroxo- μ -peroxo-Komplexes im Falle von dmtad um mindestens einen Faktor 200 rascher ist. Beide Grenzwerte belegen die auch in den Isomerisierungsgeschwindigkeiten zum Ausdruck kommende geringere kinetische Stabilität von $[(\text{dmtad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dmtad})]^{3+}$ im Vergleich zu $[(\text{tad})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tad})]^{3+}$.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die finanzielle Unterstützung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.474-0.75), der *Ciba-Geigy AG* und dem *Fonds der Chemie* (FRG) ermöglicht. Die Durchführung der reaktionskinetischen Versuche verdanken wir *Ursi Lutz* und *Franziska Rahm*. Herrn Dr. *Karl Trefzer*, Dozent am Technikum Muttens, danken wir für seine Bemühungen um die Herstellung einer grösseren Menge von 4,7-Dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecan.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Brüstlein-Banks & S. Fallab, *Helv.* 60, 1601 (1977).
- [2] U. Thewalt & G. Struckmeier, *Z. anorg. allg. Chem.* 419, 163 (1976).
- [3] M. Zehnder, H. Mücke & S. Fallab, *Helv.* 58, 2306 (1975).
- [4] D. J. Francis & G. H. Searle, *Austral. J. Chemistry* 27, 269 (1974).
- [5] G. H. Searle, M. Petkovic & F. R. Keene, *Austral. J. Chemistry* 25, 2045 (1972).
- [6] M. Zehnder & S. Fallab, *Helv.* 55, 1691 (1972).
- [7] D. T. Cromer & J. B. Mann, *Acta crystallogr. A* 24, 321 (1968); D. T. Cromer & D. Liebermann, *J. chem. Physics* 53, 1891 (1970).
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELX-Programmsystem*, unveröffentlicht.
- [9] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [10] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. appl. Math.* 11, 431 (1963).
- [11] M. Zehnder, U. Thewalt & S. Fallab, *Helv.* 59, 2290 (1976).
- [12] H. B. Gray & A. B. P. Lever, *Accounts chem. Res.* 11, 348 (1978).