

**211. Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Chelate. VII.  
Zur Stabilität einfach und doppelt verbrückter  
 $\mu$ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexe<sup>1)</sup>**

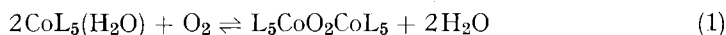
von **Dorothee Braun-Steinle, Helmut Mäcke** und **Silvio Fallab**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

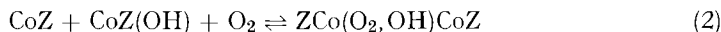
(3. VI. 76)

**On reactions of oxygenated Cobalt(II) Chelates. VII. Stability of mono and doubly bridged  $\mu$ -Peroxo-dicobalt(III) Complexes.** – *Summary.* The oxygen carrier properties of the cobalt(II) chelates of symmetrical diethylenetriamine-4-acetic acid (dtma) and unsymmetrical ethylenediamine-1,1-diacetic acid (edda) have been investigated by  $O_2$  equilibrium measurements in alkaline solution. Maximum  $O_2$  uptake is at  $pH = pK_H$  (4), indicating that  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -hydroxo-dicobalt(III) ion is the only oxygenated species formed in aqueous solution. Relationships between stability and structural factors are discussed.

Gewisse Kobalt(II)-Komplexe vermögen in wässriger Lösung  $O_2$  reversibel zu binden, wobei unter Substitution von  $H_2O$  durch  $O_2$  ein hexakoordiniertes binukleares Addukt entsteht (1). Die klare Herausschälung der Strukturaktoren von  $CoL_5(H_2O)$ ,



die (1) begünstigen, ist bisher nicht gelungen<sup>2)</sup>. Offensichtlich spielt die Donorstärke der Liganden L eine ausschlaggebende Rolle, denn Reaktionen vom Typ (1) sind vornehmlich bei Komplexen beobachtet worden, in denen starke Donoren wie Amine überwiegen. Innerhalb einer Reihe von Kobalt(II)-Chelaten mit mehrzähligen Polyaminen und Aminocarbonsäuren als Liganden zeigte sich qualitativ, dass die Ausbildung eines in verdünnter Lösung stabilen binuklearen Oxygenierungsproduktes von der Zahl n der Aminogruppen in jedem der beiden  $O_2$ -verbrückten Koordinationsverbände abhängt. Für  $n \geq 3$  fanden wir stabile  $O_2$ -Addukte. Diese Beobachtung hat sich in der Folge als nützliche Faustregel erwiesen. Eine exakte Minimumsbedingung ist jedoch daraus nicht herleitbar. Die Regel bewahrheitet sich auch bei Chelaten mit vierzähligen Liganden Z, die mit  $O_2$  nach (2) zu doppelt verbrückten Komplexen



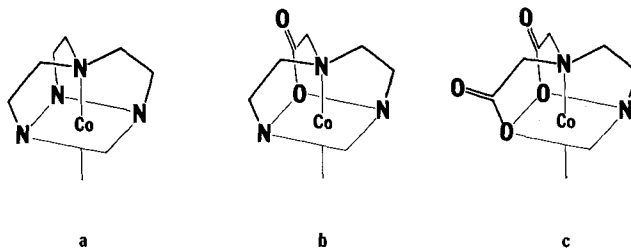
reagieren. In der Reihe der im *Schema* schematisch dargestellten Kobalt(II)-Chelate nimmt die nach (2) definierte Gleichgewichtskonstante sehr stark ab. In einer luftgesättigten  $10^{-4}M$  Lösung von  $Co(tren)^{2+3)}$  (a) ist die  $O_2$ -Aufnahme schon bei pH 7 praktisch vollständig.  $Co(edda)^{3)}$  (c) ist ein Grenzfall eines in stark alkalischer Lösung gerade noch messbaren  $O_2$ -Trägers. Mit dem Chelat  $Co(nta)^{-3)}$ , in dem eine Aminogruppe und drei Carboxylatgruppen vorliegen, kann bis pH 13 keine  $O_2$ -Aufnahme mehr festgestellt werden. Den im *Schema* dargestellten Kobalt(II)-Chelaten mit ver-

1) VI. siehe [1].

2) Siehe z. B. [2].

3) tren = Tris-(2-aminoäthyl)amin, edda = Äthylenediamin-1,1-diessigsäure, nta = Nitrilotriessigsäure, dtma = Diäthylentriamin-4-essigsäure.

Schema



zweigten 4-zähligen Liganden kommt ein besonderes Interesse zu, da ihre Oxygenierung in wässriger Lösung, wie im Falle von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  gezeigt worden ist, weitgehend stereoselektiv verläuft [3]. In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für eine genauere Untersuchung der Oxygenierung von  $\text{Co}(\text{edda})$  sowie des strukturell verwandten  $\text{Co}(\text{dtma})^{+3}$ . Über beide Systeme ist kürzlich von *Martell et al.* berichtet worden [4]. Ihre Resultate weichen von den unserigen ab, was vermutlich auf die unterschiedliche Arbeitsmethodik zurückzuführen ist. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine Methode zur Bestimmung von Oxygenierungsgleichgewichten, die in Fällen nur mässiger  $\text{O}_2$ -Aufnahme besonders geeignet scheint.

Zur quantitativen Bestimmung der  $\text{O}_2$ -Aufnahme nach (2) wurde eine Borat-gepufferte Ligandlösung von gewünschtem pH in einem kapillarverschlossenen thermostatisierten ( $25^\circ$ ) Gefäss mit eingeschliffener  $\text{O}_2$ -Elektrode (*Beckman*) vorgelegt. Die Ionenstärke wurde mit  $\text{KNO}_3$  auf 0,1 konstant gehalten. Das Reaktionsvolumen betrug 16 ml. Nach Einstellung der gewünschten Totalkonzentration  $[\text{O}_2]_{\text{T}}$  durch Spülen mit Luft<sup>4</sup>) bzw. mit  $\text{N}_2$  wurde mit einer Aglar Mikrometerspritze ein Äquivalent<sup>5</sup>) einer  $10^{-2}\text{M}$   $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zugegeben und die sofort beginnende Abnahme der  $[\text{O}_2]$  mittels *Beckman* Field Lab Oxygen Analyser und Recorder *Hitachi* 56 aufgezeichnet. Aus dem nach 5-10 Min. erhaltenen Messwert können direkt die Konzentration des gebundenen  $\text{O}_2$  und damit auch des Adduktes A und die freie Gleichgewichtskonzentration  $[\text{O}_2]_{\text{G}}$  bestimmt werden.

Als Mass für die Stabilität des gebildeten  $\text{O}_2$ -Adduktes A wählten wir die mit (3) definierte Gleichgewichtskonstante, deren Berechnung auf der Basis der Stoffbilanzgleichungen  $[\text{O}_2]_{\text{T}} =$

$$K = \frac{[\text{A}]}{[\text{CoZ}] [\text{CoZ}(\text{OH})] [\text{O}_2]_{\text{G}}} \quad (3)$$

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{CoZ}(\text{OH})] [\text{H}^+]}{[\text{CoZ}]} \quad (4)$$

$[\text{A}] + [\text{O}_2]_{\text{G}}$  und  $[\text{CoZ}]_{\text{T}} = [\text{CoZ}] + [\text{CoZ}(\text{OH})] + 2[\text{A}]$  erfolgt. Die Hydrolysenkonstante  $K_{\text{H}}$  (4) wurde durch kolorimetrische Titration von 4 ml einer  $10^{-2}\text{M}$   $\text{CoZ}$ -Lösung mit 1N  $\text{NaOH}$  direkt in einer mit Glaselektrode versehenen 1 cm-Küvette bestimmt. Trägt man die Messgrösse  $M = \frac{[\text{A}]}{[\text{CoZ}]_{\text{T}}}$  als Funktion des pH auf, so entstehen glockenförmige Kurven, die stets bei  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}}$  ein Maximum aufweisen (Fig.).

Aus den oben erwähnten Stoffbilanzgleichungen und den Definitionen (3) und (4) lässt sich für  $[\text{A}]$  eine Bestimmungsgleichung 3. Grades erhalten. Zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten (3) wurde die Funktion  $[\text{A}] = f(K, K_{\text{H}}, [\text{O}_2]_{\text{T}}, \text{pH})$  unter Variation von  $K$  mit Hilfe eines nicht linearen Regressionsverfahrens optimal an die Messwerte angepasst. Im Falle von  $\text{Co}(\text{edda})$  waren die Messlösungen vor Beginn der  $\text{O}_2$ -Aufnahme luftgesättigt ( $[\text{O}_2]_{\text{T}} = 2,58 \cdot 10^{-4}$ ). Bei stärkerer Komplexbildung muss, um die Gleichgewichtslage genau genug erfassen zu können, mit geringerer  $[\text{O}_2]_{\text{T}}$  gearbeitet werden. Im Falle von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  beobachten wir auch mit  $[\text{O}_2]_{\text{T}} = 4 \cdot 10^{-5}$  und  $[\text{CoZ}]_{\text{T}} = 4 \cdot 10^{-5}$  im ganzen pH-Bereich 7-12 praktisch vollständige  $\text{O}_2$ -Aufnahme und  $K$  kann daher mit dieser Methode nicht mehr bestimmt werden.

4) Luftspülung bei  $25^\circ$  ergibt  $[\text{O}_2]_{\text{T}} = 2,58 \cdot 10^{-4}\text{M}$ .

5) Im Fall von  $\text{dtma}$  wurde ein 2,5facher Ligandüberschuss verwendet.

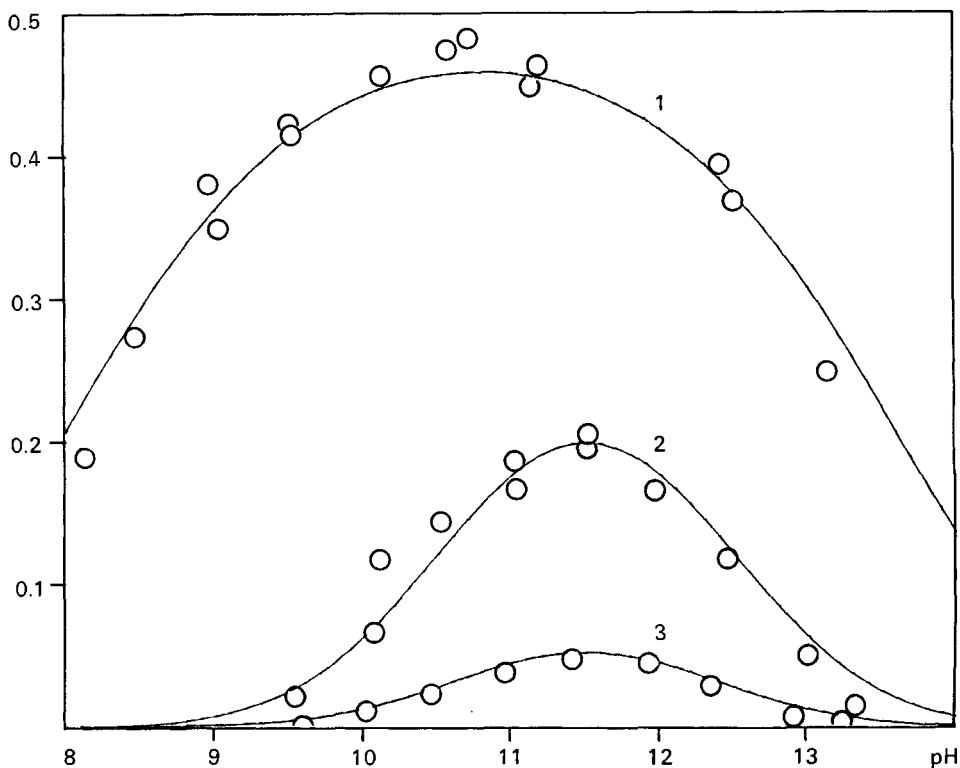


Fig. Oxigraphisch bestimmte  $O_2$ -Aufnahme bei  $25^\circ$  und  $KNO_3$  0,1 M.  $[O_2]$  (gebunden)/ $[CoZ]$  (total) als Funktion des pH. 1)  $[Co(dtma)^+] = 4 \cdot 10^{-5} M$ ,  $[O_2]$  (total) =  $4,2 \cdot 10^{-5}$ . 2)  $[Co(edda)] = 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $[O_2]$  (total) =  $2,58 \cdot 10^{-4}$ . 3)  $[Co(edda)] = 4 \cdot 10^{-4}$ ,  $[O_2]$  (total) =  $4,2 \cdot 10^{-5}$

Die relativ starke Streuung der Messpunkte um die berechnete Kurve ist z. T. auf die limitierte Messgenauigkeit der  $O_2$ -Elektrode und z. T. darauf zurückzuführen, dass innerhalb einer Serie von Experimenten  $[O_2]_T$  nicht immer konstant ( $\pm 5\%$ ) war, während für die berechnete Funktion ein konstanter mittlerer Wert eingesetzt wurde. Die Standardabweichungen der optimierten  $\log K$ -Werte (Tab. 3) liegen dennoch in vernünftigem Rahmen.

In Tab. 1 sind die in 0,1 M  $KNO_3$  unter  $O_2$ -Ausschluss gemessenen Absorptionsmaxima von  $Co(dtma)^+$  und  $Co(edda)$  zusammengestellt. Die Spektren der  $O_2$ -Komplexe wurden in  $10^{-2} M$  Boratpuffer ohne  $KNO_3$ <sup>6)</sup> bei pH 9 bzw. pH 11 aufgenommen.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima (nm) und molare Extinktionen ( $M^{-1} cm^{-1}$ )

	pH 9	pH 12,5
$Co(dtma)^+$	450 (30)	420, 560 (64, 64)
$Co(edda)$	510 (30)	490, 615 (45, 45)
$(dtma)Co(O_2, OH)Co(dtma)^+$	287, 352	$(7,3 \cdot 10^3, 7,5 \cdot 10^3)$
$(edda)Co(O_2, OH)Co(edda)^-$	300, 360	$(6,7 \cdot 10^3, 7,5 \cdot 10^3)$

<sup>6)</sup> Die starke Eigenabsorption von  $KNO_3$  unterhalb 300 nm interferiert mit der niedrigeren Ladungstransferbande der  $\mu$ -Peroxo- $\mu$ -hydroxo-dikobalt(III)-Komplexe.

Die beiden vierzähligen Komplexbildner Äthylendiamin-1,1-diessigsäure (edda) und die symmetrische Diäthylentriamin-4-essigsäure (dtma) bilden in verdünnter wässriger Lösung, wie andernorts bereits ausführlich beschrieben [4], die (1:1)-Chelate  $\text{Co(edda)}$  und  $\text{Co(dtma)}^+$  (Schema: **b** und **c**) mit den Stabilitätskonstanten  $10^{11.6}$  bzw.  $10^{12.1}$  ( $25^\circ$ ,  $0,1\text{ M KNO}_3$ ). Der von uns früher veröffentlichte [5] niedrigere Wert  $10^{11.7}$  für  $\text{Co(dtma)}^+$  dürfte auf das unterschiedliche Milieu ( $20^\circ$ ,  $0,2\text{ M KNO}_3$ ) zurückzuführen sein. Unter den gewählten Versuchsbedingungen für die  $\text{O}_2$ -Aufnahme sind die Partikeln  $\text{Co(edda)}$  und  $\text{Co(dtma)}^+$  bei pH 6 bzw. 7,3 zu 99% ausgebildet. Sie weisen in neutraler Lösung unter  $\text{O}_2$ -Ausschluss im sichtbaren Teil des Spektrums eine Bande auf. Die Spektren von  $[\text{Co(edda)OH}]^-$  und  $[\text{Co(dtma)OH}]$  hingegen sind zweibandig, was auf pentakoordinierte Partikeln schliessen lässt. Bei der auf diesen spektralen Unterschieden beruhenden Bestimmung der Hydrolysenkonstanten  $K_H$  (4) kommen wir zu anderen Resultaten als *Martell et al.* [4], die sich der pH-Tritrationsmethode bedienen (vgl. Tab.2). Den direkt mit den relevanten Konzentrationen

Tabelle 2.  $pK_H$ -Werte bei  $25^\circ$  in  $0,1\text{ M KNO}_3$ 

	spektrophotometrisch	potentiometrisch
$\text{Co(tren)}^{2+}$	$10,0 \pm 0,03$	
$\text{Co(dtma)}^+$	$10,7 \pm 0,05$	10,4 [4]
$\text{Co(edda)}$	$11,6 \pm 0,05$	10,75 [4]

$[\text{CoZ}]$  und  $[\text{Co(Z)OH}]$  verknüpften Extinktionsmessungen ist in diesem Fall der Vorzug zu geben, da der Potentialverlauf bei pH 11 schon sehr flach ist und die Differenzen im Basenverbrauch nur ungenau bestimmt werden können.

In Abweichung von den Resultaten von *Martell et al.* finden wir für die Oxygenierungsprodukte von  $\text{Co(edda)}$  und  $\text{Co(dtma)}^+$  das nach unseren Erfahrungen für den doppelt verbrückten Komplex ( $\mu\text{-O}_2, \mu\text{-OH}$ ) typische zweibandige Ladungstransferpektrum. In Fig. 1 ist die  $\text{O}_2$ -Aufnahme von  $\text{Co(dtma)}^+$  und  $\text{Co(edda)}$  in Abhängigkeit vom pH dargestellt. Aus luftgesättigter  $4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  Lösung vermag  $\text{Co(edda)}$  somit maximal 40% der theoretischen  $\text{O}_2$ -Menge aufzunehmen, während  $\text{Co(dtma)}^+$  beim optimalen pH ca. 90% bindet.  $\text{Co(tren)}^{2+}$  liegt vergleichsweise im ganzen dargestellten pH-Bereich an der 100% Linie. Entsprechend der Gleichung (2) muss das pH-Optimum mit  $pK_H$  von  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$  zusammenfallen. Die gute Übereinstimmung der berechneten Kurve mit den Messwerten und die Symmetrie der Glockenkurve beweisen, dass die Oxygenierung mit einer einzigen Gleichung formuliert werden muss. Einfach verbrückte Spezies wie  $[\text{Z(H}_2\text{O)Co(O}_2\text{)Co(H}_2\text{O)Z}]$  oder  $[\text{Z(OH)Co(O}_2\text{)Co(OH)Z}]$  können in diesen Fällen nicht in analytischen Konzentrationen vorliegen<sup>7)</sup>. Die Gleichgewichtskonstante von (2)  $K = \frac{[\text{ZCo(O}_2, \text{OH)Co(Z)}]}{[\text{CoZ}] \cdot [\text{CoZOH}] \cdot [\text{O}_2]}$  scheint uns ein sinnvolles Mass für die Tendenz zur  $\text{O}_2$ -Aufnahme von  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$  bzw.  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Z)OH}^8)$  und ermöglicht einen Vergleich der Stabilitäten von einfach und doppelt verbrückten  $\text{O}_2$ -Addukten. In Tab.3 sind unsere Ergebnisse und einige von anderen Autoren ermittelten Konstanten zusammengestellt.

7) Dies schliesst nicht aus, dass sie im Mechanismus der Bildung als echte Zwischenprodukte auftreten.

8) Die von *Martell et al.* definierte Stabilitätskonstante für  $\mu$ -Peroxo- $\mu$ -hydroxo-dikobalt(III)-Komplexe enthält die Hydrolysenkonstante von  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$ .

Tabelle 3. Gleichgewichtskonstanten gemäss (1) bzw. (2)

	log <i>K</i>	
$[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$	14,5	[11]
$[(\text{dtma})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{dtma})]^+$	11,4 ± 0,1	
$[(\text{edda})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{edda})]^-$	7,6 ± 0,1	
$[(\text{trien})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{trien})]^{3+}$	17,3	[11]
$[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$	21,8	[11]
$[(\text{hben})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{hben})]^-$	> 12	
$[(\text{dtda})\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{dtda})]^9$	6,6 ± 0,1	[6]
$[(\text{tetren})\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{tetren})]^{4+}$	15	[11]
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$	6,4	[8]

Eine eindeutige Definition der Struktur Faktoren, die die «Affinität» von  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}$  zu  $\text{O}_2$  bestimmen, ist bisher nicht gelungen. Die eingangs erwähnte Abhängigkeit von der Zahl der Aminogruppen hat nur qualitative Gültigkeit. Wie Tab. 3 zeigt, setzt der Ersatz von zwei Aminogruppen durch Carboxylat die  $\text{O}_2$ -Trägereigenschaften stark herab. So unterscheiden sich z. B. die Konstanten für den  $\text{O}_2$ -Komplex mit  $\text{Z} = 1, 4, 7, 10$ -Tetraazadecan-kobalt(II)<sup>10</sup> (mit 4 Aminogruppen) und 2, 5-Diazahexan-1, 6-dicarboxylato-kobalt(II) (mit 2 Aminogruppen und 2 Carboxylatgruppen) um 12 Zehnerpotenzen. Ersetzt man hingegen in trien die beiden endständigen Aminogruppen durch Phenolat-Sauerstoff als Donor, so resultiert wieder ein recht stabiles  $\text{O}_2$ -Addukt [7]: Das Kobalt(II)-Chelat von 1, 4-Bis(2-hydroxybenzyl)-1, 4-diazabutan ( $\text{Co}(\text{hben})$ ) bindet  $\text{O}_2$  in vergleichbarer Weise wie  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  (siehe Tab. 3).

Eine andersartige Abweichung von der eingangs formulierten Faustregel leitete Wilkins [8] aus seiner Untersuchung der Reaktionen von  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  mit  $\text{O}_2$  ab. Er konnte seine kinetischen Daten gut damit erklären, indem er von den im Gleichgewicht vorliegenden Amminokomplexen nur jene mit  $n > 4$  als gegen  $\text{O}_2$  reaktiv annahm. Ausserdem fand er in einem relativ weiten  $[\text{NH}_3]$ -Bereich ( $9\text{M} > [\text{NH}_3] > 2\text{M}$ ) eine konstante Zusammensetzung  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  und keinen Hinweis für die Bildung von  $[(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$  oder  $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ .

Es ist verschiedentlich versucht worden, die Stabilität der Oxygenierungsprodukte mit der Basizität der übrigen im Koordinationsverband vorliegenden Liganden zu korrelieren. Annähernd gelingt dies in einer Reihe von Chelaten mit planaren makrocyclischen Liganden vom Porphyrintyp, in denen nur die in *trans*-Stellung zu  $\text{O}_2$  befindliche Base variiert wird. Solche Chelate bilden in nicht wässrigen Medien Addukte mit dem Metall/Sauerstoff-Verhältnis 1:1 [9]. Aber auch hier beschränkt sich die Beziehung auf reine  $\sigma$ -Donorbasen. Ungesättigte N-Heterocyclen mit guten  $\pi$ -Donoreigenschaften, wie z. B. Imidazol, stabilisieren die Metall- $\text{O}_2$ -Bindung ungeachtet ihrer niedrigen Basizität weit stärker. Es scheint, dass das Redoxpotential für  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Z} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{III}}\text{Z} + e^-$  ein besseres Mass für die Oxygenierungstendenz darstellt, weil damit viel eher die Donoreigenschaften des ganzen Komplexes erfasst sind. Diesen Schluss ziehen Basolo *et al.* aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen über die  $\text{O}_2$ -Affinität von  $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexen mit vierzähligen Schiffischen Basen und einem variablen einzähligen Liganden in axialer Position [10].

<sup>9)</sup> dtda = Diäthylentriamin-1, 7-diacetat, hben = 1, 4-Bis(2-hydroxybenzyl)-1, 4-diazabutan.

<sup>10)</sup> trien = 1, 4, 7, 10-Tetraazadecan.

*Martell et al.* postulieren für  $\mu$ -Peroxo- $\mu$ -hydroxo-Komplexe eine lineare Beziehung zwischen  $\Sigma pK_s$  der Liganden und der «Affinität» zu  $O_2$  [11]. Die Linearität wird durch ihr Datenmaterial überraschend gut bestätigt, dürfte aber theoretisch schwerlich zu begründen sein.  $\Sigma pK_s$  ist für ein n-zähniges Amin im Vergleich zu n entsprechenden einzähnigen Aminen infolge ungünstiger elektrostatischer Wechselwirkung im vollständig protonierten Liganden relativ niedrig. Es müssten also die «mikroskopischen» Basizitäten in Rechnung gestellt werden. In diesem Fall wäre aber z. B. die um 5 Zehnerpotenzen erhöhte Konstante  $K$  für  $Co(en)_2^{2+}$  im Vergleich zu  $Co(trien)^{2+}$  kaum verständlich (vgl. Tab. 3).

Mit Sicherheit geht aus Tab. 3 die Bedeutung der zusätzlichen OH-Brücke für die Stabilität des  $O_2$ -Adduktes hervor. Bei Liganden vergleichbarer Struktur erhöht sich  $\log K$  um 5–10 Einheiten. Dies entspricht einer Abnahme von  $\Delta G$  in der Größenordnung von 10 kcal. *Nancollas* [12] schätzt  $\Delta H$  für die  $CoO_2Co$ -Bindung auf 30 kcal/mol. In den doppelt verbrückten  $O_2$ -Addukten ist somit der durch die Metall- $O_2$ -Bindung verursachte Enthalpieanteil wesentlich durch die stabilisierende Wirkung der OH-Brücke mitbestimmt, die ihrerseits unter anderem von der Hydrolysentendenz des einfach verbrückten  $[ZCoO_2CoZ]$  abhängt. Wenn daher für solche Komplexe in der Reihe  $Co(tren)^{2+}$   $Co(dtma)^+$   $Co(edda)$  abnehmende Oxygenierungstendenz festgestellt wird, dann ist dies nicht nur ein Ausdruck der abnehmenden totalen Ligandbasizität, sondern auch der abnehmenden Nettoladung der Chelate  $Co^{II}Z$ .

Obwohl die Donorstärke der Liganden die Bildung von  $O_2$ -Addukten zweifellos beeinflusst, kann sie kaum allein für die Erklärung geringerer Stabilitätsunterschiede der  $\mu$ -Peroxo-Komplexe in Anspruch genommen werden. Neben Solvatisierungseffekten, die durch Ladung und Volumen der Komplexe bestimmt werden, spielt vor allem auch die Ligandgeometrie eine Rolle. Bei unseren Untersuchungen über die Kinetik der Dissoziation von  $[(en)_2Co(O_2, OH)Co(en)_2]^{3+}$  in saurer Lösung fanden wir erhebliche Reaktivitätsunterschiede der beiden diastereoisomeren Komplexe mit identischen Donorgruppen [3]. Damit war zum ersten Mal demonstriert, dass bei gleicher Chelatkonfiguration die Symmetrie des binuklearen Gebildes dessen kinetische Stabilität wesentlich beeinflusst.

Wie sehr stereochemische Faktoren das Gleichgewicht (2) mitbestimmen, zeigt auch der Vergleich der Reaktionen von  $Co(trien)^{2+}$  und  $Co(dmtrien)^{2+}$  <sup>11)</sup> mit  $O_2$ . In  $dmtrien$  sind die sekundären Aminogruppen von  $trien$   $CH_3$ -substituiert. Die Basizität wird dadurch nur geringfügig geändert ( $\Sigma pK_s = 27,5$  im Vergleich zu  $\Sigma pK_s = 29$  im unsubstituierten  $trien$ ). Die Stabilität des doppelt verbrückten  $O_2$ -Adduktes hingegen sinkt um 5 Zehnerpotenzen <sup>12)</sup>.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch finanzielle Unterstützung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.051.73) und der *Ciba-Geigy AG*. Herrn Dr. *B. Prijs* danken wir für seine Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Zehnder & S. Fallab*, *Helv.* 58, 2312 (1975).  
 [2] *K. T. Sew & H. K. J. Powell*, *J. chem. Soc. Dalton* 1975, 2023.

<sup>11)</sup>  $dmtrien = 4,7$ -Dimethyl-1,4,7,10-tetraazadecan.

<sup>12)</sup> *H. Mücke & S. Fallab*, unveröffentlichte Resultate.

- [3] *M. Zehnder, H. Mücke & S. Fallab*, *Helv.* **58**, 2306 (1975).  
 [4] *G. McLendon, R. J. Motekaitis & A. E. Martell*, *Inorg. Chemistry* **14**, 1993 (1975); *G. McLendon, D. T. McMillan, M. Haviharan & A. E. Martell*, *Inorg. Chemistry* **14**, 2322 (1975).  
 [5] *A. Conzetti & S. Fallab*, *Chimia* **27**, 435 (1973).  
 [6] *R. Caraco, D. Braun-Steinle & S. Fallab*, *Co-ord. Chemistry Rev.* **16**, 147 (1975).  
 [7] *H. Mücke & S. Fallab*, *Chimia* **26**, 422 (1972).  
 [8] *J. Simplicio & R. G. Wilkins*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1325 (1969).  
 [9] *F. Basolo, B. M. Hoffmann & J. A. Ibers*, *Accounts chem. Res.* **8**, 384 (1975).  
 [10] *M. J. Carter, L. M. Engelhardt, D. P. Rillema & F. Basolo*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 810.  
 [11] *G. McLendon & A. E. Martell*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 223.  
 [12] *H. K. J. Powell & G. H. Nancollas*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 2664 (1972).

## 212. ESR. Spectra and Structures of Radical Anions in the Dibenzo[*a, e*]cyclooctene Series

by **Fabian Gerson**<sup>1)</sup>, **William B. Martin, jr.**<sup>1)2)</sup>, **Georges Plattner**<sup>1)</sup>, **Franz Sondheimer**<sup>3)</sup> and **Henry N. C. Wong**<sup>3)</sup>

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel,  
 Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel, Switzerland,  
 and Department of Chemistry, University College London,  
 20, Gordon Street, London WC1H 0AJ, United Kingdom

Herrn Prof. Dr. V. Prelog zum 70. Geburtstag gewidmet

(4. VI. 76)

*Summary.* ESR. studies are reported for the radical anions of 5,6-didehydro- and 5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[*a, e*]cyclooctene (III and IV, resp.), in addition to that of dibenzo[*a, e*]cyclooctene (II) itself, the spectrum of which has been reexamined. Comparison of the proton and <sup>13</sup>C coupling constants for II · <sup>−</sup>, III · <sup>−</sup> and IV · <sup>−</sup> indicates that the three radical anions do not differ greatly in their electronic and molecular structures. This statement implies that II · <sup>−</sup> should also be substantially planar, *i. e.*, the tub-shaped eight-membered ring in II is expected to flatten on passing from the neutral molecule to its radical anion. Support for postulating such a change in geometry, analogous to that encountered with the parent cyclooctatetraene (I), is provided by INDO calculations.

**Introduction.** – Although, to our knowledge, the geometry of dibenzo[*a, e*]cyclooctene (*sym*-dibenzocyclooctatetraene; II) has not yet been determined, it is generally assumed [1] [2] that the eight-membered ring in II possesses the tub-like shape resembling the parent cyclooctatetraene (I) [3]. In other words, there should exist a considerable twist about the essential single bonds (4a–5, 6–6a, 10a–11 and 12–12a) between the benzene and ethylene  $\pi$ -systems in II. As for II · <sup>−</sup>, one may expect that the eight-membered ring in this radical anion will exhibit less tendency than I · <sup>−</sup> to ‘aromatize’ by adopting a planar arrangement of the carbon centres. This point has given rise to some controversy in the past. Whereas *Carrington et al.* [4] successfully treated II · <sup>−</sup> as consisting of four weakly coupled  $\pi$ -systems, *Katz et al.* [2] put forward some powerful arguments in favour of a substantial  $\pi$ -electron delocalization over the eight-membered ring in this radical anion. The two views advocated in [4]

1) Universität Basel.

2) Permanent address: Union College, Schenectady, New York, 12308.

3) University College London.