

217. Reaktion oxygenierter Kobalt (II)-Komplexe. XII. Über einen binuclearen μ -Peroxodikobalt (III)-Komplex mit makrocyclischem Brückenring¹⁾

von Margareta Zehnder, Ulf Thewalt und Silvio Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, CH-4056 Basel

Universität Ulm, Sektion für Röntgenbeugung, D-7900 Ulm/Donau

(17.VIII.79)

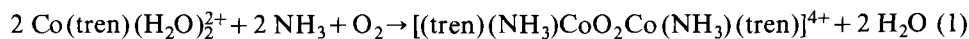
Reactions of oxygenated cobalt (II) complexes. XII. A binuclear μ -peroxodicobalt(III) complex with a macrocyclic bridging ring¹⁾

Summary

Singly bridged $[(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{CoO}_2(\text{NH}_3)(\text{tren})]^{4+}$ reacts with excess tren by replacement of NH_3 in *cis*-position to the peroxo group and formation of a new type of doubly bridged μ -peroxo complex. An X-ray structure determination of $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ showed that the additional tren forms a macrocyclic bridging ring. The conformation of the CoOOCO group is *transoid* with a dihedral angle of 20° . The crystals are monoclinic with space group $P2_1/c$. The lattice constants are $a = 9,798$, $b = 26,385$, $c = 16,385$ Å, $\beta = 110,2^\circ$ with four formula units in the cell. The final R value is 0,124. ClO_4^- anions are disordered.

The reactions of $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})]^{4+}$ in aqueous solution are compared with those of $[(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{tren})]^{4+}$. In acidic solution the new complex mainly decomposes to Co^{II} and O_2 . In alkaline medium the bridging tren is replaced by an OH bridge, forming the well characterized doubly bridged $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$. Differing from the singly bridged bis(ammino) complex, the reactions of which show no pH dependency at all, the decomposition of the tren bridged complex is H^+ -catalyzed. The kinetic data have been interpreted as (i) preceding fast protonation step which is followed by a conformational change of the bridging ring, (ii) acid hydrolysis of a $\text{Co}-\mu$ -tren bond and (iii) fast cleavage of the $\text{Co}-\text{OO}$ bond which is labilized by coordinated H_2O .

Bei der Oxygenierung von tris(2-Aminoäthyl)amin-kobalt(II) in NH_3 -gepufferter Lösung entsteht vorwiegend das bis(tris(2-Aminoäthyl)amin-ammino)- μ -peroxo-dikobalt(III)-Ion (Gl. 1), dessen Struktur mittels Röntgenbeugung bestimmt wurde [2]. Von den drei möglichen Isomeren wird stets nur das in *Figur 4 b* schematisch dargestellte gefunden.

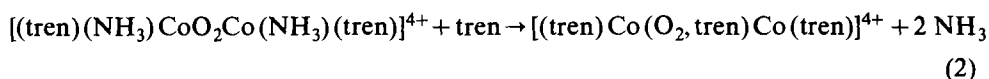


¹⁾ XI: siehe [1].

Setzt man dem Reaktionsgemisch (1) tren im Überschuss zu, so ist das Reaktionsprodukt uneinheitlich. Eine chromatographische Trennung auf *Sephadex G 10* lieferte hauptsächlich 2 Komponenten, von denen die rascher laufende leicht als bis(Ammino)- μ -peroxo-Komplex identifiziert werden konnte. Die Verbrennungsanalyse des auf Zusatz von NaClO_4 erhaltenen Kristallisats der zweiten Fraktion wies annähernd auf die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Co} : \text{tren} : \text{ClO}_4 = 2 : 3 : 4$.

Aus dem UV./VIS.-Spektrum der binuclearen Peroxokomplexe kann nach bisherigen Erfahrungen zuverlässig auf den Strukturtyp geschlossen werden. Ein wichtiges Entscheidungsmerkmal ist die Zahl der Ladungstransferbanden im Gebiet 250–450 nm. Einfachverbrückte Systeme mit dem Chromophor $\text{N}_5\text{CoOOC}_2\text{N}_5$ wie **b** zeigen eine intensive Bande bei ca. 300 nm mit $\epsilon > 10^4$ und meist eine sehr flache Schulter bei 380–420 nm mit $\epsilon < 10^3$, während die doppelverbrückten μ -Peroxokomplexe zwei deutliche Banden ungefähr gleicher Intensität aufweisen. Unser neues Produkt absorbiert bei 305 nm mit $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$. Die gefundene stöchiometrische Zusammensetzung liess daher vermuten, dass das zusätzliche Ligandmolekül tren als Brückenligand koordiniert ist.

Die Reinherstellung des neuartigen binuclearen μ -Peroxokomplexes gelang schliesslich durch Ligandaustausch (Gl. 2) ausgehend vom schon bekannten ein-



fachverbrückten bis-Ammino-Komplex **b**. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Struktur und Reaktivität des Kations $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})]^{4+}$.

Experimenteller Teil

Herstellung von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In eine Lösung von 0,2 g tris(2-Aminoäthyl)amin²⁾ in 10 ml 1M NH_3 wurden unter Rühren 0,5 g $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingetragen. Das Gemisch wurde während 15 Min. weitergerührt und dann filtriert. Zum Filtrat wurde 1 g festes $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugegeben, nochmals filtriert und danach in einem verschlossenen Kölbchen bei RT. aufbewahrt. Die Kristallisation erfolgte innert einer Stunde. Das Produkt wurde abgenutscht und an der Luft getrocknet. Die in Form von transparenten, braunen Blättchen anfallenden Kristalle konnten direkt für die Röntgenmessung verwendet werden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{O}_{20}\text{N}_{12}$	Ber. C 21,15	H 5,72	Cl 13,87	N 16,44%
(1022,41)	Gef. „ 21,12	„ 5,52	„ 13,83	„ 16,39%

Kristallographische Untersuchung. $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 9,798$ (4), $b = 26,385$ (12), $c = 16,385$ (7) Å, $\beta = 110,10$ (5)°. $D_{\text{gef.}} = 1,67$, $D_{\text{ber.}} = 1,674$ g · cm⁻³ für $Z = 4$. Der Kristall wurde auf einem Philips PW-1100 Diffraktometer im $\theta/2\theta$ -Betrieb mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å) vermessen. Ausser einer Absorptionskorrektur wurden alle üblichen Korrekturen angebracht. Für die Berechnungen wurden von den insgesamt 3771 gemessenen unabhängigen Reflexen alle jene (2386) berücksichtigt, die der Bedingung $(F_o) > 2\sigma(F_o)$ genügten. Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Methode gelöst. Schwierigkeiten bereitete die Lokalisierung der ClO_4^- -Sauerstoffatome, da die Perchlorat-Anionen starke Fehlordnung aufweisen und die Atome dementsprechend teilweise sehr hohe Temperaturfaktoren zeigen. Dennoch konvergierten bei isotroper Verfeinerung alle Parameter des

²⁾ Strehm, zur Synthese.

Kationen bei einem R-Wert von 0,145 ($R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c\|}{\sum \|F_o\|}$). Die anisotrope Verfeinerung wurde bei einem R-Wert von 0,124 abgebrochen, wobei wiederum alle Parameter konvergierten. H-Atome wurden nicht berücksichtigt. In einer abschliessenden Differenzfouriersynthese betrug die höchsten Restelektronendichtemaxima $1,3 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$. Die benutzten Atomformfaktoren stammen von *Cromer et al.* [3] und die verwendeten Programme von *Sheldrick* [4] und aus dem eigenen Arbeitskreis.

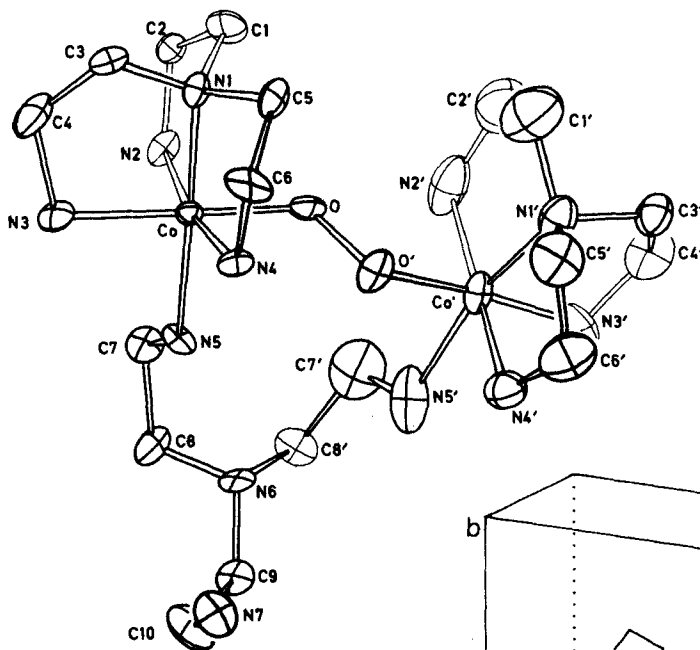


Fig. 1. ORTEP des Kations
 $[(tren)Co(O_2,tren)Co(tren)]^{4+}$
 (Numerierung entsprechend
 Tabellen)

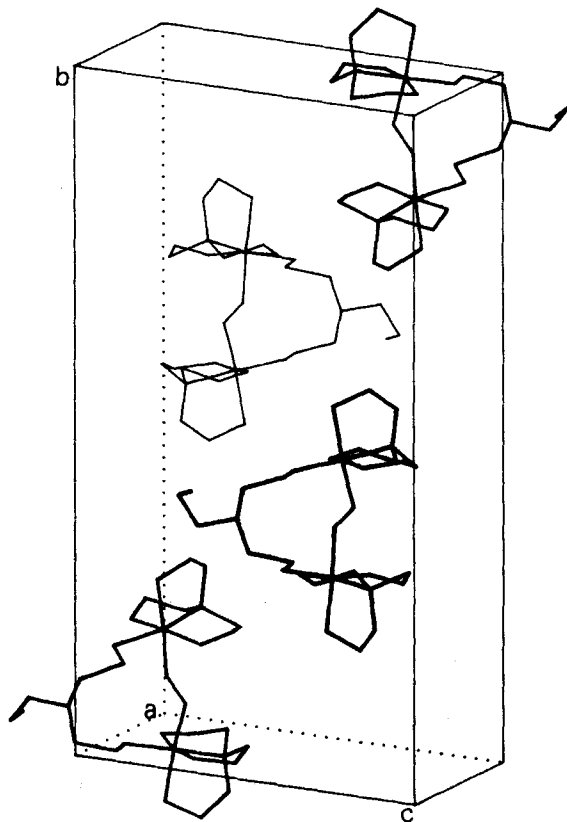


Fig. 2. Elementarzelle von
 $[(tren)Co(O_2,tren)Co(tren)] \cdot$
 $(ClO_4)_4 \cdot 2 H_2O$ ohne Anionen und
 Kristallwasser

Spektrophotometrische Versuche. - Die Reaktivitätsstudien in wässriger Lösung wurden nach früher beschriebenen Methoden gemacht [5] [6]. Beim Auflösen von ca. 1 mg $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 10–20 ml gepufferter Lösung wird je nach pH eine mehr oder weniger rasche Abnahme der Ladungstransferbande beobachtet. In saurer Lösung ($\text{pH} < 5$) geht die Extinktion praktisch gegen Null. Mittels *Beckman Oxygen Analyzer* lässt sich unter diesen Bedingungen eine zeitlich parallele O_2 -Abgabe feststellen. In neutraler oder schwach alkalischer Lösung hingegen wird keine O_2 -Abgabe beobachtet und $E(305)$ sinkt nur auf etwa 50%. Das Endspektrum dieser Lösungen weist zwei Ladungstransferbanden bei 280 und 348 auf.

Bei den Versuchen mit $\text{pH} < 3$ haben wir einen deutlich zweiphasigen Verlauf der Extinktions-Zeitkurve beobachtet. Der raschere Schritt hat eine geringere Extinktionsänderung und erzeugt das Bild einer Induktionsperiode. Es muss folglich ein System von mindestens zwei Folgereaktionen vorliegen. Die numerische Analyse ergibt zwei makroskopische Geschwindigkeitskonstanten, von denen die höhere einen vom pH unabhängigen konstanten Wert von $0,017 \pm 0,006 \text{ s}^{-1}$ hat. Die genauer bestimmbare langsamere Phase ergibt eine pH-abhängige Geschwindigkeitskonstante. Die in *Figur 3* dargestellten Messwerte wurden in 1 M KCl bei 25° erhalten. Die Lösungen mit $2 < \text{pH} < 6$ waren Chloracetat- bzw. Acetat-gepuffert. Im schwach alkalischen Milieu verwendeten wir Boratpuffer (0,02M). Unterhalb pH 2 wurde kein Puffer zugesetzt.

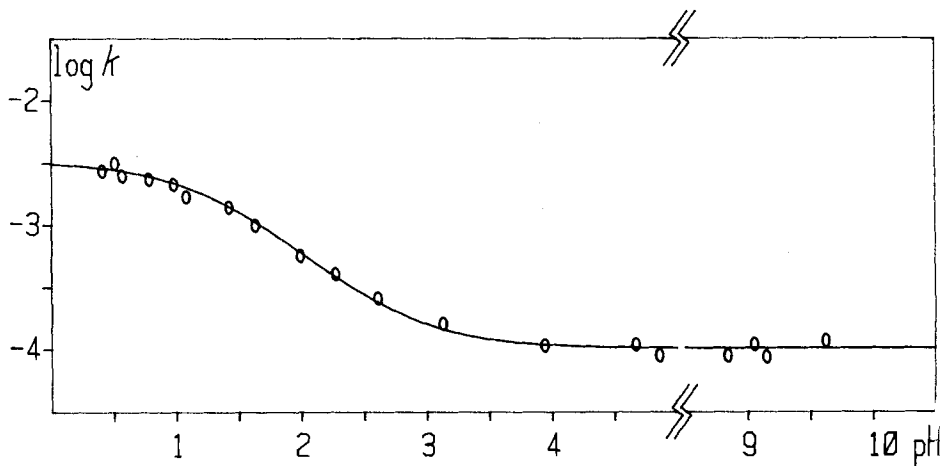


Fig. 3. pH-Abhängigkeit der beobachteten Zerfallsgeschwindigkeit von $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})]^{4+}$

Resultate und Diskussion. - *Figur 1* zeigt das Kation $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{tren})\text{Co}(\text{tren})]^{4+}$ in ORTEP-Darstellung. Neuartig an dieser Struktur ist der 11gliedrige bimetallische Brückenring. Bisher bekannte doppelverbrückte μ -Peroxidokobalt(III)-Komplexe hatten durchwegs 5gliedrige bimetallische Brückenringe, welche eine *cisoid*e Struktur der CoOCo -Gruppe erzwingen. Bedingt durch Winkel und Abstände im Brückenring, die nur in geringen Grenzen variieren können, ergibt sich eine bestimmte Torsion der Co-O -Bindungen um die OO -Achse. In μ -Peroxo- μ -hydroxo-Komplexen, deren Brückenring in *Figur 4 a* schematisch dargestellt ist, beträgt der durch die beiden Ebenen CoOO' und $\text{OO}'\text{Co}'$ bestimmte Diederwinkel 60 – 68° [6].

Tabelle I. Orts- und Temperaturparameter der Atome (Die Temperaturfaktoren haben die Form $T = \exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)\}$)

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Kation									
Co	0,0996 (3)	0,0212 (1)	0,2623 (2)	0,028 (2)	0,031 (2)	0,021 (2)	0,001 (2)	0,009 (1)	-0,002 (2)
Co (')	0,0909 (4)	0,1945 (1)	0,2332 (2)	0,051 (2)	0,031 (2)	0,068 (3)	0,001 (2)	0,034 (2)	0,001 (2)
O (1)	0,1106 (16)	0,0906 (6)	0,2884 (9)	0,039 (9)	0,060 (10)	0,019 (9)	0,001 (8)	0,011 (8)	-0,001 (8)
O (1')	0,1433 (18)	0,1251 (6)	0,2271 (10)	0,067 (11)	0,056 (11)	0,068 (11)	0,011 (9)	0,060 (9)	0,004 (9)
N (1)	0,2770 (19)	0,0055 (7)	0,3576 (12)	0,029 (10)	0,033 (11)	0,046 (12)	0,005 (9)	0,022 (9)	-0,001 (9)
N (2)	0,0011 (19)	0,0180 (7)	0,3485 (12)	0,031 (10)	0,042 (11)	0,060 (12)	0,012 (10)	0,032 (10)	0,005 (10)
N (3)	0,0805 (20)	-0,0542 (7)	0,2389 (13)	0,032 (11)	0,041 (12)	0,055 (12)	0,014 (10)	0,001 (10)	0,017 (10)
N (4)	0,2234 (19)	0,0321 (7)	0,1934 (11)	0,033 (11)	0,048 (12)	0,029 (10)	0,005 (9)	0,010 (9)	0,005 (9)
N (5)	-0,0788 (18)	0,0345 (7)	0,1594 (11)	0,016 (10)	0,035 (11)	0,041 (11)	-0,012 (10)	-0,007 (9)	0,016 (9)
N (6)	-0,3210 (19)	0,0976 (7)	0,0588 (12)	0,027 (10)	0,042 (12)	0,034 (11)	0,007 (10)	-0,003 (9)	0,025 (9)
N (7)	-0,2300 (22)	0,0716 (9)	-0,0951 (15)	0,033 (12)	0,077 (15)	0,084 (15)	-0,012 (13)	0,020 (11)	0,003 (11)
N (1')	0,2905 (26)	0,2157 (8)	0,2888 (15)	0,085 (14)	0,049 (14)	0,075 (14)	0,003 (12)	0,048 (12)	-0,001 (12)
N (2')	0,0806 (37)	0,1823 (10)	0,3477 (20)	0,180 (18)	0,059 (15)	0,137 (17)	0,008 (14)	0,120 (15)	0,002 (15)
N (3')	0,0344 (26)	0,2658 (8)	0,2293 (14)	0,077 (14)	0,057 (13)	0,068 (13)	-0,041 (12)	0,015 (12)	-0,025 (12)
N (4')	0,1752 (33)	0,2012 (9)	0,1279 (13)	0,068 (14)	0,057 (13)	0,056 (13)	0,008 (11)	0,012 (11)	0,013 (12)
N (5')	-0,1231 (32)	0,1795 (10)	0,1454 (23)	0,111 (16)	0,063 (16)	0,192 (19)	-0,016 (16)	0,090 (15)	-0,021 (14)
C (1)	0,2602 (32)	0,0266 (12)	0,4375 (15)	0,091 (17)	0,073 (16)	0,023 (13)	-0,010 (13)	0,022 (13)	-0,022 (13)
C (2)	0,1081 (29)	0,0111 (9)	0,4379 (15)	0,064 (15)	0,051 (15)	0,032 (14)	0,011 (12)	0,018 (12)	-0,022 (13)
C (3)	0,3165 (30)	-0,0493 (11)	0,3631 (16)	0,068 (16)	0,053 (16)	0,043 (14)	0,013 (13)	0,002 (13)	0,004 (14)
C (4)	0,1752 (33)	-0,0774 (11)	0,3203 (20)	0,073 (16)	0,042 (15)	0,097 (17)	0,032 (14)	0,027 (15)	0,013 (14)
C (5)	0,3951 (26)	0,0359 (9)	0,3391 (16)	0,044 (13)	0,043 (14)	0,048 (15)	0,008 (12)	0,027 (12)	-0,007 (12)
C (6)	0,3833 (18)	0,0208 (9)	0,2456 (13)	0,019 (10)	0,122 (14)	0,075 (12)	-0,001 (12)	0,004 (9)	-0,005 (11)
C (7)	-0,2224 (27)	0,0309 (10)	0,1720 (17)	0,033 (14)	0,059 (15)	0,065 (15)	0,006 (13)	0,018 (12)	0,005 (12)
C (8)	-0,3441 (26)	0,0489 (11)	0,0853 (18)	0,021 (13)	0,066 (16)	0,085 (16)	0,035 (14)	0,003 (12)	-0,006 (12)
C (9)	-0,4076 (28)	0,1056 (10)	-0,0316 (17)	0,061 (14)	0,039 (13)	0,055 (15)	0,004 (12)	0,010 (13)	0,043 (12)
C (10)	-0,3774 (33)	0,0736 (13)	-0,0956 (20)	0,056 (16)	0,091 (18)	0,088 (17)	-0,039 (16)	0,015 (14)	0,009 (15)
C (1')	0,3693 (53)	0,1910 (16)	0,3770 (26)	0,206 (21)	0,108 (20)	0,096 (19)	0,011 (18)	0,065 (18)	0,040 (20)
C (2')	0,2404 (60)	0,1948 (17)	0,4135 (26)	0,221 (22)	0,108 (20)	0,090 (19)	-0,009 (18)	0,057 (19)	-0,014 (20)
C (3')	0,3005 (30)	0,2726 (10)	0,3075 (19)	0,067 (15)	0,044 (15)	0,079 (16)	0,013 (14)	0,029 (13)	0,008 (13)
C (4')	0,1442 (30)	0,2945 (12)	0,2973 (22)	0,050 (15)	0,069 (16)	0,126 (18)	0,020 (16)	0,042 (14)	0,041 (14)
C (5')	0,3671 (33)	0,2001 (14)	0,2292 (24)	0,066 (16)	0,122 (19)	0,118 (19)	-0,007 (17)	0,055 (15)	-0,003 (16)
C (6')	0,2797 (41)	0,2154 (14)	0,1457 (22)	0,102 (18)	0,119 (19)	0,084 (17)	0,009 (16)	0,059 (15)	0,013 (17)
C (7')	-0,2030 (58)	0,1592 (17)	0,1810 (26)	0,238 (22)	0,111 (20)	0,118 (18)	-0,039 (17)	0,129 (17)	0,012 (20)
C (8')	-0,3575 (27)	0,1397 (11)	0,1096 (17)	0,045 (14)	0,086 (16)	0,054 (14)	-0,007 (13)	0,028 (12)	0,002 (13)

Tabelle I (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Anionen									
Cl (1)	0,2553 (7)	0,6130 (3)	0,1021 (5)	0,037 (4)	0,071 (5)	0,048 (5)	-0,015 (4)	0,019 (4)	-0,005 (4)
O (11)	0,1109 (26)	0,6212 (11)	0,0912 (19)	0,071 (14)	0,168 (18)	0,203 (18)	0,026 (17)	0,058 (14)	0,010 (14)
O (12)	0,2674 (34)	0,5588 (12)	0,0911 (24)	0,151 (18)	0,128 (18)	0,276 (20)	-0,088 (17)	0,064 (17)	0,026 (16)
O (13)	0,3558 (26)	0,6161 (10)	0,1804 (15)	0,098 (14)	0,162 (17)	0,069 (14)	-0,013 (14)	0,008 (12)	0,053 (14)
O (14)	0,2810 (39)	0,6277 (17)	0,0382 (22)	0,207 (19)	0,335 (22)	0,162 (18)	0,083 (18)	0,122 (16)	-0,034 (19)
Cl (2)	0,2674 (8)	0,0938 (3)	0,6601 (5)	0,056 (5)	0,060 (5)	0,070 (5)	-0,007 (4)	0,024 (4)	-0,008 (4)
O (21)	0,3722 (54)	0,1165 (18)	0,7148 (34)	0,249 (22)	0,211 (22)	0,303 (22)	-0,021 (22)	0,024 (21)	-0,057 (21)
O (22)	0,2217 (55)	0,1205 (19)	0,5920 (28)	0,338 (23)	0,262 (22)	0,153 (20)	0,050 (20)	0,056 (20)	0,053 (21)
O (23)	0,1614 (40)	0,0854 (14)	0,6834 (27)	0,181 (18)	0,197 (20)	0,336 (21)	-0,038 (19)	0,188 (17)	-0,023 (18)
O (24)	0,3158 (36)	0,0464 (14)	0,6495 (24)	0,153 (19)	0,165 (19)	0,247 (21)	-0,051 (19)	0,033 (18)	0,064 (17)
Cl (3)	0,8264 (8)	0,5879 (3)	0,5105 (5)	0,051 (5)	0,073 (5)	0,050 (5)	-0,006 (4)	0,015 (4)	-0,011 (4)
O (31)	0,9337 (29)	0,6098 (12)	0,4891 (21)	0,085 (15)	0,175 (18)	0,221 (19)	0,098 (17)	0,003 (15)	-0,051 (15)
O (32)	0,8756 (39)	0,5379 (12)	0,5060 (18)	0,252 (20)	0,118 (17)	0,118 (17)	0,014 (15)	0,034 (16)	0,014 (17)
O (33)	0,8301 (36)	0,5902 (13)	0,5906 (15)	0,241 (20)	0,207 (20)	0,044 (14)	0,004 (15)	0,037 (15)	0,012 (18)
O (34)	0,6984 (24)	0,5898 (11)	0,4474 (16)	0,057 (13)	0,219 (19)	0,125 (16)	-0,055 (15)	0,033 (13)	0,006 (14)
Cl (4)	0,2207 (12)	0,7839 (4)	0,1419 (8)	0,100 (7)	0,110 (8)	0,160 (9)	0,043 (7)	0,66 (7)	0,002 (6)
O (41)	0,3427 (43)	0,7838 (18)	0,1241 (29)	0,175 (19)	0,334 (22)	0,336 (21)	0,084 (20)	0,179 (17)	-0,040 (19)
O (42)	0,1847 (52)	0,8309 (17)	0,1784 (29)	0,300 (22)	0,195 (21)	0,244 (21)	-0,021 (20)	0,105 (19)	-0,011 (21)
O (43)	0,1178 (58)	0,7874 (24)	0,0635 (36)	0,244 (22)	0,370 (23)	0,247 (22)	-0,036 (22)	-0,064 (22)	0,095 (22)
O (44)	0,2157 (51)	0,7491 (19)	0,1977 (32)	0,306 (21)	0,257 (22)	0,339 (21)	0,101 (20)	0,231 (18)	-0,011 (20)
Kristallwasser									
W (1)	0,9983 (43)	0,2966 (13)	0,0581 (21)	0,264 (21)	0,143 (19)	0,140 (19)	0,050 (18)	-0,038 (19)	-0,006 (19)
W (2)	0,7153 (49)	0,2720 (18)	0,0756 (30)	0,261 (22)	0,231 (22)	0,286 (22)	0,032 (21)	0,053 (20)	0,039 (21)

Im neuen tren-verbrückten μ -Peroxo-komplex wird die Konformation der CoOOCo-Einheit wesentlich durch die Geometrie des zweiten Brückenliganden mitbestimmt. Beobachtungen am Modell³⁾ zeigen, dass hier eine *cisoide* Struktur aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Die grosse Spannweite der 7gliedrigen tren-Brücke führt zu einer *transoiden* Struktur (Fig. 4 c) mit Diederwinkel 160° und erlaubt damit eine bessere Annäherung an das Energieminimum der CoOOCo-Torsion. Die Konformation der CoOOCo-Gruppe ist somit jener in einfachverbrückten μ -Peroxo-komplexen wie **b** vergleichbar. Die Röntgenbeugungsanalyse von **b** sowie von anderen Bis(ammino)- μ -peroxodikobalt(III)-Komplexen [7] hatte eine *transoide*, exakt planare Struktur mit Inversionszentrum(*) auf der Mitte der OO-Achse ergeben.

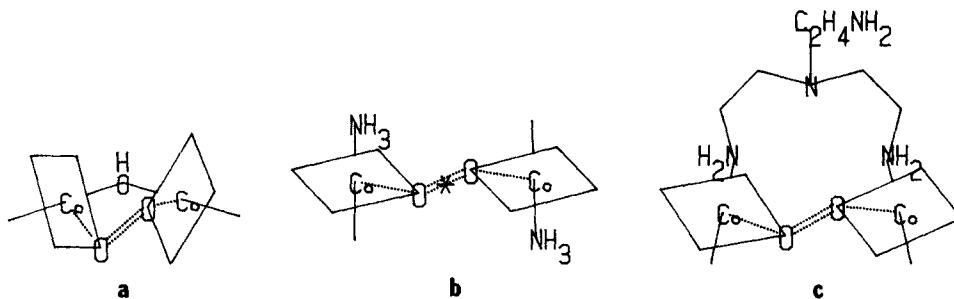


Fig. 4. Schematische Darstellung verschiedener Typen peroxoverbrückter Komplexe: a: μ -Peroxo- μ -hydroxo-dikobalt(III); b: Bis(ammino)- μ -peroxo-dikobalt(III); c: μ -(Tris(2-aminoethyl)amin)- μ -peroxo-dikobalt(III).

Die übrigen geometrischen Parameter weichen kaum signifikant von jenen anderer μ -Peroxo-komplexe ab. Der O—O-Abstand liegt mit 1,486 (0,025) Å im normalen Rahmen. Die Co—O-Abstände (Tab. 2) stimmen gut mit jenen von **b** überein. Einzig die Co—N-Abstände weisen Werte auf, die von der normalen Streuung abweichen. Die beiden koordinativen Bindungslängen von μ -tren sind mit 2,02 (0,02) und 2,14 (0,03) Å deutlich grösser als der Mittelwert sämtlicher Co—N-Abstände (1,97 Å). Die vergleichbaren Abstände in **b** (Co—NH₃-Bindungslängen) betragen ebenfalls 1,97 Å. Der naheliegende Schluss, dass μ -tren labiler gebunden sei, trifft, wie die folgenden kinetischen Resultate zeigen, jedoch nicht zu.

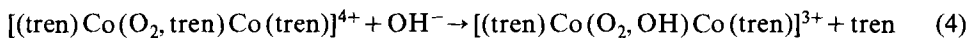
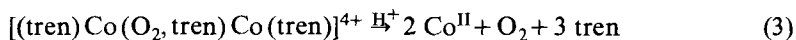
Die Co—O—O'-Winkel liegen durchschnittlich um 4° höher als in **b**, wo 111,5 (0,3)° gefunden wurde. Die Bindungswinkel N—Co—N weisen wie üblich [7] auf eine relativ starke Verzerrung der ideal oktaedrischen Struktur. In der in Figur 2 dargestellten Elementarzelle wurden der Übersichtlichkeit wegen die Anionen weggelassen und nur jene Kationen eingezeichnet, deren OO-Zentrum innerhalb der Zelle liegt. Auffallend sind die wie Kleiderhaken in den Zellenraum ragenden freien Äthylendiamin-enden des Brückenliganden tren. Anzeichen für eine Verankerung der freien primären Aminogruppe über H-Brücken liegen nicht vor.

³⁾ Dreiding-Modell.

Tabelle 2. Abstände und Winkel innerhalb des Kations

Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Co-O	1,877 (16)	N(1)-Co-O	93,0 (7)
Co-N(1)	1,956 (16)	N(1)-Co-N(2)	85,3 (8)
Co-N(2)	1,995 (23)	N(1)-Co-N(3)	87,0 (7)
Co-N(3)	2,023 (19)	N(1)-Co-N(4)	87,3 (8)
Co-N(4)	1,965 (22)	N(2)-Co-O	82,9 (8)
Co-N(5)	2,016 (15)	N(2)-Co-N(3)	93,6 (9)
O-O(')	1,485 (25)	N(2)-Co-N(5)	97,5 (8)
Co-Co(')	4,574 (12)	N(3)-Co-N(4)	93,7 (9)
Co(')-O(')	1,914 (17)	N(3)-Co-N(5)	90,6 (7)
		N(4)-Co-N(5)	90,2 (8)
Co(')-N(1')	1,936 (23)	N(1')-Co(')-O(')	93,3 (8)
Co(')-N(2')	1,979 (36)	N(1')-Co(')-N(2')	87,8 (12)
Co(')-N(3')	1,958 (23)	N(1')-Co(')-N(3')	88,0 (9)
Co(')-N(4')	1,935 (26)	N(1')-Co(')-N(4')	85,8 (10)
Co(')-N(5')	2,143 (28)	N(2')-Co(')-O(')	90,0 (10)
		N(2')-Co(')-N(3')	94,6 (11)
		N(2')-Co(')-N(5')	105,6 (15)
		N(3')-Co(')-N(4')	91,4 (10)
		N(3')-Co(')-N(5')	87,5 (10)
		N(4')-Co(')-N(5')	81,2 (13)
		Co-O-O(')	116,5 (12)
		Co(')-O(')-O	115,1 (13)
		Co-O-O(')-Co(')	19,8

Die Reaktivität des neuen μ -Peroxo-komplexes mit dem Makrobrückenring unterscheidet sich grundsätzlich nicht von jener eines einfachverbrückten Systems vom Typ **b** (Fig. 4). In saurer Lösung beobachtet man hauptsächlich den Zerfall nach (3). Bestimmungen der O_2 -Konzentration ergeben im pH-Gebiet 1-3 eine mindestens 85proz. O_2 -Rückgabe. In alkalischer Lösung reagiert **c** wie **b** unter Erhaltung der μ -Peroxostruktur (4) und Ausbildung einer zusätzlichen OH-Brücke.



Anhand des typischen 2bandigen Endspektrums kann das Produkt eindeutig als $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$ identifiziert werden [8].

Während für den Bis(ammino)- μ -peroxokomplex **b** im ganzen pH-Bereich für beide Reaktionen dieselbe pH-unabhängige Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wird, zeigt **c** ein komplizierteres pH-Profil (Fig. 3). OH-Verbrückung (4) im alkalischen Bereich wie Zerfall (3) unterhalb pH 6 folgen zunächst einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit pH-unabhängiger Geschwindigkeitskonstante von $k = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (25°). Aber unterhalb pH 4 wächst die beobachtete Geschwindigkeitskonstante mit einem der H^+ -Konzentration proportionalen Term und erreicht unterhalb pH 1 wieder einen konstanten Wert von $ca. 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dieses Verhalten

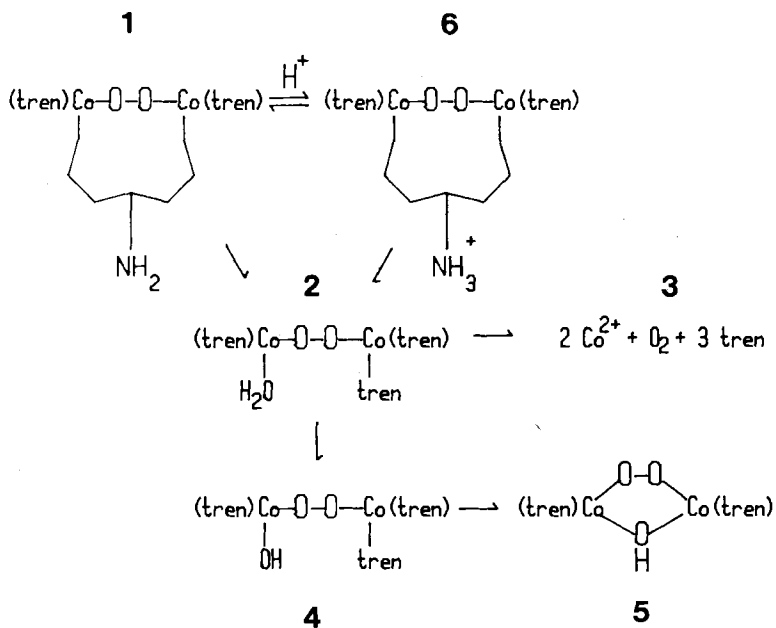
lässt sich zwanglos mit der Annahme einer reaktiveren protonierten Spezies erklären. Die ausgezogene Kurve in *Figur 3* wurde durch optimale Anpassung der 3parametrischen Funktion (5) erhalten, in der die Parameter p_1 und p_2 die Geschwin-

$$k_{\text{gef.}} = \frac{p_1 [\text{H}^+] + p_2 p_3}{[\text{H}^+] + p_3} \quad (5)$$

digkeitsgrenzwerte für tiefes bzw. hohes pH und p_3 eine Deprotonierungskonstante bedeuten. Die optimierten Werte sind: $p_1 = 3,3 (\pm 0,3) \cdot 10^{-3}$, $p_2 = 1,0 (\pm 0,1) \cdot 10^{-4}$, $p_3 = 5,5 (\pm 1) \cdot 10^{-2}$.

Die den Zerfall beschleunigende Protonierung ist naheliegenderweise am nicht koordinierten 2-Aminoäthylarm des Brückenliganden anzunehmen. Wie die Studien mit μ -Peroxo- μ -hydroxokomplexen gezeigt haben [6], muss für die Protonierung prinzipiell auch die Peroxogruppe in Betracht gezogen werden. In diesen Komplexen vom Typ **a** dürfte jedoch die Basizität infolge *cisoider* Konformation der CoOCo -Atomgruppe wesentlich erhöht sein. An einfach-verbrückten μ -Peroxo-komplexen mit *transoid* planarer Konformation (**b**) haben wir bisher nie eine messbare Basizität festgestellt. Im vorliegenden Fall (**c**) ist die Abweichung von der *transoid* planaren Konformation relativ gering (*ca.* 20°), so dass die obige Annahme gerechtfertigt erscheint.

Aus der durchgehend konstanten Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb pH 4 muss wie bei **b** [2] geschlossen werden, dass Zerfall (3) und OH-Verbrückung (4) durch denselben geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eingeleitet werden. Diesen Schritt, dessen Folgereaktionen vergleichsweise rasch sind, sehen wir in der Dissoziation einer $\text{Co-}\mu$ -tren-Bindung. Die zunächst unsymmetrische Abspaltung des



Brückenliganden aus dem Ausgangsprodukt **1** ist im schwach sauren Milieu von einer Substitution durch H₂O begleitet (Bildung von **2**), die die Kobalt-Peroxo-Bindung so stark schwächt, dass relativ rascher vollständiger Zerfall eintritt (**3**). Im alkalischen Bereich führt die Substitution des Brückenliganden zu einem Hydroxokomplex **4**, der im Vergleich zum entsprechenden Aquokomplex **2** stabilisiert ist und unter vollständiger Abspaltung des Brückenliganden tren zu **5** verbrückt. In stärker saurem Milieu ist der Dissoziation der Co- μ -tren-Bindung die rasche Protonierung **1** \rightarrow **6** vorgelagert, welche offenbar einen 30mal rascheren Zerfall bewirkt.

Die unkatalysierte Reaktion **1** \rightarrow **2** kann mit der entsprechenden Reaktion des Bis(ammino)-Komplexes **b** verglichen werden, deren Mechanismus in einer früheren Mitteilung diskutiert wurde [2]. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt fanden wir dort $2 \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (25°). Falls man ihn in Analogie als Dissoziation von NH₃ interpretiert, ergibt sich für den in μ -Peroxidokobalt(III)-Komplexen koordinierten einzähnigen Liganden NH₃ im Vergleich zu μ -tren eine um einen Faktor 50 höhere Substitutionslabilität.

Wie im experimentellen Teil erwähnt, ist die Reaktion im sauren Milieu deutlich zweiphasig. Der raschere pH-unabhängige Schritt erlaubt vorerst keine zwingende Interpretation. Einleuchtend wäre eine dem Dissoziationsschritt **6** \rightarrow **2** vorausgehende Konformationsänderung des bimetallichen Makrobrückenrings. Die numerische Analyse der Extinktions-Zeit-Kurven ergibt eine mit diesem Schritt verknüpfte Extinktionsabnahme von ca. 40%, welche aufgrund einer Änderung des Torsionswinkels in der Atomgruppe CoOOCo ohne weiteres verständlich wäre [9]. Die H⁺-Katalyse wäre danach so zu verstehen, dass unter der Wirkung des Protons eine Konformationsänderung eintritt, welche die Dissoziation begünstigt.

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.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Exnar & H. Mücke, *Helv.* **60**, 2504 (1977).
- [2] U. Thewalt, M. Zehnder & S. Fallab, *Helv.* **60**, 867 (1977).
- [3] D. T. Cromer & J. B. Mann, *Acta crystallogr. A* **24**, 321 (1968); D. T. Cromer & D. Liebermann, *J. chem. Physics* **53**, 1891 (1970).
- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-Programmsystem, unveröffentlicht.
- [5] P. Brüstlein-Banks & S. Fallab, *Helv.* **60**, 1601 (1977).
- [6] H. Mücke, M. Zehnder, U. Thewalt & S. Fallab, *Helv.* **62**, 1804 (1979).
- [7] M. Zehnder & U. Thewalt, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [8] M. Zehnder, U. Thewalt & S. Fallab, *Helv.* **59**, 2290 (1976).
- [9] H. B. Gray & A. B. P. Lever, *Accounts chem. Res.* **11**, 348 (1978).