

Struktureller Vergleich von Kobalt(III)- und Rhodium(III)-Komplexen als Sauerstoffträger*

Margareta Zehnder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

Abstract

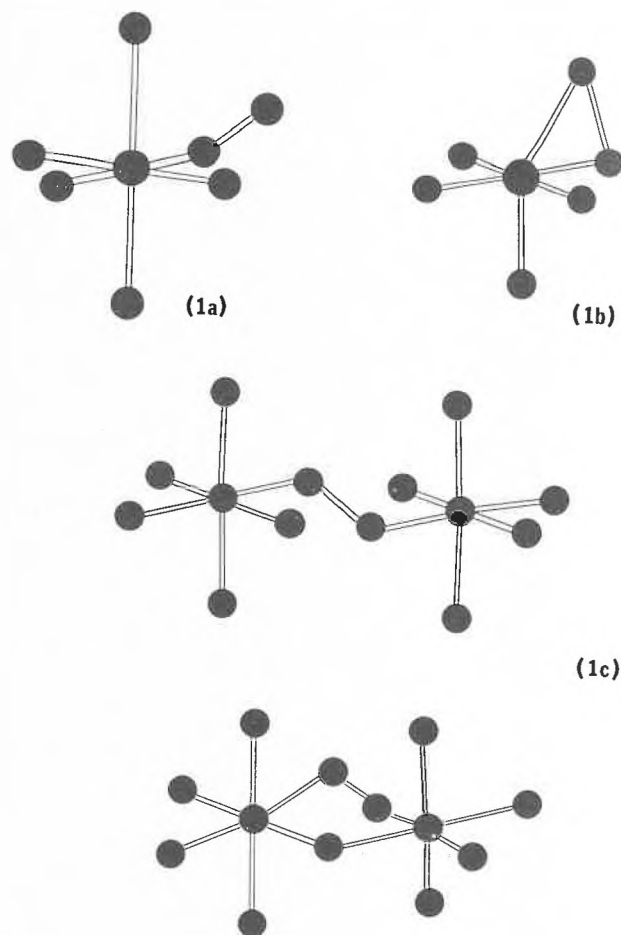
Structures of some cobalt and rhodium peroxy and superoxy complexes as determined by X-ray analysis are compared. Mainly two types of binuclear μ -peroxy- und μ -superoxy complexes may be distinguished: (1) Singly bridged complexes which usually have an exactly planar M-O-O-M-unit. An exception is [(dtma)

(NH₃)Co-O-O-Co(NH₃)(dtma)](NO₃)(PF₆) (dtma = N,N-bis(2-aminoethyl)glycine) where the dihedral angle is 152°. (2) Doubly bridged structures with OH⁻ as a second bridging ligand have a M-O-O-M-unit which deviates by about 63° from planarity. This is true for cobalt as well as for rhodium species. In μ -superoxy complexes the M-O-O-M-unit is closer to planarity: for cobalt and rhodium species the deviations are 23° and 7° respectively. The red [(NH₃)₄Rh(O-O,OH)Rh(NH₃)₄]⁴⁺ superoxy cation deprotonates in alkaline solution to form a planar deep-blue μ -superoxy- μ -oxo-dirhodium(III) cation.

While the binuclear products are normally much more stable, in rare cases mononuclear species may be isolated. The structures of [Co(bipy)₂(O₂)](ClO₄)₂ and of [Rh(NH₃)₄(O₂)(OH)](ClO₄) are described.

(1) Kobalt(III)-Sauerstoffträger

Disauerstoffkomplexe lassen sich ihrer Geometrie nach in vier verschiedene Typen einteilen [1]. Einerseits erfordert der Oxidationszustand der Disauerstoffgruppe eine Klassifizierung in Superoxy- und Peroxykomplexe, andererseits unterscheidet man mononukleare und binukleare Formen von beiden Vertretern.



* Redaktioneller Hinweis:

Der Artikel ist eine gedrängte Fassung des Vortrages, den die Autorin als Empfängerin des Werner-Preises 1983 an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 14. Oktober 1984 in Bern gehalten hat.

Abb. 1: Geometrien mononuklearer und binuklearer Disauerstoffkomplexe: (1a) «end-on-fashion»-gebundene Superoxygruppe; (1b) «side-on-fashion»-gebundene Peroxygruppe; (1c) binukleare Superoxy- und Peroxykomplexe, einfach und doppelt verbrückt.

Mononukleare Superoxokomplexe haben einen O-O-Abstand von etwa 1.32 Å und einen Metall-O-O-Winkel von etwa 120°. Das Zentralatom ist häufig Kobalt³⁺, kann aber auch Rhodium³⁺ sein, die Liganden sind Salene, Cyanid, oder wie ein neuer Vertreter von Kobalt³⁺ zeigt, Bipyridin (vide infra). Rhodium³⁺ bildet dieses Komplexkation auch mit NH₃ als Liganden.

Der zweite Typ von Superoxokomplex ist binuklear, er weist wiederum den charakteristischen O-O-Abstand von etwa 1.32 Å auf sowie den typischen Metall-O-O-Winkel von etwa 120°. Diese zweikernigen Formen, bei welchen das Metall vorwiegend Kobalt³⁺ ist — aber auch Rhodium³⁺ bildet diesen Vertreter — können einfach oder doppelt verbrückt sein. In der doppelt verbrückten Form bildet die Metall-Disauerstoff-Metall-Einheit mit dem zusätzlichen Brückenliganden einen fünfgliedrigen Brückerring, wobei die zentrale Einheit des Komplexmoleküls dann zwangsläufig eine cisoide Anordnung einnimmt. Der Metall-O-O-Metall-Diederwinkel hat dabei einen nahezu konstanten Wert für die Kobalt-Vertreter von 23°. Die wenigen, bisher untersuchten Beispiele von binuklearen Rhodium-Superoxokomplexen sind planar und zeigen einen Diederwinkel von etwa 7°. Als zweite Brückenliganden im fünfgliedrigen Brückerring sind Hydroxo- oder Amidbrücken bekannt.

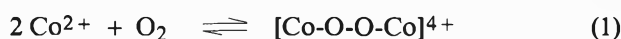
Liegt ein einfach verbrücktes System vor, so findet man die zentrale Metall-O-O-Metall-Einheit immer in transoider Anordnung vor, wobei diese häufig — zumindest im festen Zustand — exakt planar ist und mit der O-O-Achse auf einem Symmetriezentrum der Elementarzelle sitzt.

Der dritte Typ von Disauerstoffadditionsprodukt, den ich nur kurz erwähnen möchte, stellt die mononukleare Form eines Peroxokomplexes dar mit dem charakteristischen O-O-Abstand von etwa 1.48 Å. Hier besetzt die Peroxogruppe zwei einander benachbarte Koordinationsstellen am Metall, der Metall-O-Metall-Winkel beträgt etwa 45°. Diese Geometrie wird beobachtet, wenn sich in der Koordinationssphäre des Metalles Phosphinliganden aufhalten und die Bildung des Komplexmoleküls in nichtwässrigem Medium erfolgt [1].

Die vierte Klasse von Disauerstoffkomplexen, auf die ich hauptsächlich eingehen möchte, sind die zweikernigen Peroxokomplexe, deren Metallzentren mit einer Peroxogruppe als Brückenliganden miteinander verknüpft sind. Der O-O-Abstand hat wiederum den charakteristischen Wert von etwa 1.48 Å und der Metall-O-O-Winkel beträgt etwa 113°. Zur Realisierung dieses Typs von Disauerstoffkomplex müssen N-Donorliganden — NH₃ oder aliphatische Amine — am Metall koordiniert sein und zwar mindestens drei pro Koordinationsoktaeder [2]. Auch hier finden sich, wie bei den Superoxoformen mit analoger Gerüstgeometrie sowohl einfach wie auch doppelt ver-

brückte Vertreter, deren Diederwinkel sowohl für Kobalt(III) wie auch für Rhodium(III) etwa 63° beträgt [3,4]. Für die einfach verbrückten Systeme gilt ebenso, dass das Metall-Peroxogerüst häufig in exakt planarer Anordnung im Festkörper vorliegt, wobei diese zentrosymmetrische, transoide Form durch ein System von Wasserstoffbrücken stabilisiert wird [5]. Dabei bilden die Peroxosauerstoffatome jeweils je zwei Wasserstoffbrücken aus und zwar mit Protonen, die vom Nachbaroktaeder stammen [6].

Die Geometrie, die ein Disauerstoff-Additionsprodukt also einnehmen wird, hängt nebst dem Metallzentrum weitgehend von dessen Koordinationssphäre ab und auch vom Medium, in welchem das Sauerstoffträger-Molekül gebildet wird. Die Ausgangsprodukte, die eine Superoxo- oder Peroxogruppe koordinieren sollen, müssen gewisse Spielregeln erfüllen, um die erwarteten Produkte bilden zu können. Für binukleare Peroxokomplexe zum Beispiel muss ein Kobalt(II)-Komplex als Ausgangsprodukt vorliegen, der wie bereits erwähnt drei N-Donorfunktionen koordiniert hat und dessen Liganden im übrigen keine zu grosse sterische Hinderungen aufweisen. Diese Ausgangssituation ist speziell im Falle von Kobalt extrem günstig, weil ein derart zusammengesetzter Komplex mit molekularem Sauerstoff in alkalischem pH-Milieu eine oxidative Addition eingeht unter Veränderung des Metalloxidationszustandes von der zweiwertigen zur dreiwertigen Stufe, währenddem das Sauerstoffmolekül zur Peroxostufe reduziert wird.



Zur Darstellung analoger Rhodium-Verbindungen ist kein so bequemes Ausgangsprodukt abrufbar; es stehen lediglich reaktionsträge Rhodium(III)-Amine zur Verfügung.

Um zu zweikernigen μ -Peroxo-dikobalt(III)-Komplexen zu gelangen, ist der experimentelle Aufwand also denkbar einfach. Man leitet einfach Sauerstoffgas oder Luft durch eine alkalische Kobalt(II)-Aminligandlösung und die sofort eintretende tiefe Braunfärbung des Reaktionsgemisches zeigt die Bildung des zweikernigen Komplexmoleküls an. Auf diese Weise entsteht aus einer stark ammoniakalischen Kobalt(II)-Lösung der wohl am längsten bekannte Disauerstoffkomplex: $[(\text{NH}_3)_5\text{Co-O-O-Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ [7]. An diesem einfachen Peroxokomplex sind drei unabhängige Röntgenstrukturen durchgeführt worden [8,9,10], weil die erste Strukturermittlung am Disulfat — vermutlich bedingt durch eine besonders günstige Gitterpackung — einen Diederwinkel von 145° ergab. Die Kationen der als Tetrathiocyanat bzw. Tetranitrat gefassten Verbindungen zeigen jedoch beide exakt planare, zentrosymmetrische Anordnungen. Dieses planare Grundgerüst wird in den meisten Fällen beibehalten, wenn Polyaminliganden anstelle von NH₃ verwendet werden. In dieser Anord-

nung nimmt der Kobalt-Kobalt-Abstand der zweiker-nigen Verbindung den grösstmöglichen Wert ein, und es ist deshalb spekuliert worden, dass Coulomb'sche Abstossungseffekte der beiden Metallzentren den Grund für die so häufig anzutreffende Planarität der transoiden Metall-Sauerstoff-Einheit seien [11]. Zur Prüfung dieser Hypothese lag es deshalb nahe, Li-gandsysteme einzusetzen, die negative Ladungen auf-weisen und die Bruttoladung des Kations teilweise oder ganz kompensieren. Dabei hat es sich gezeigt, dass solche Ladungseffekte keine Rolle spielen.

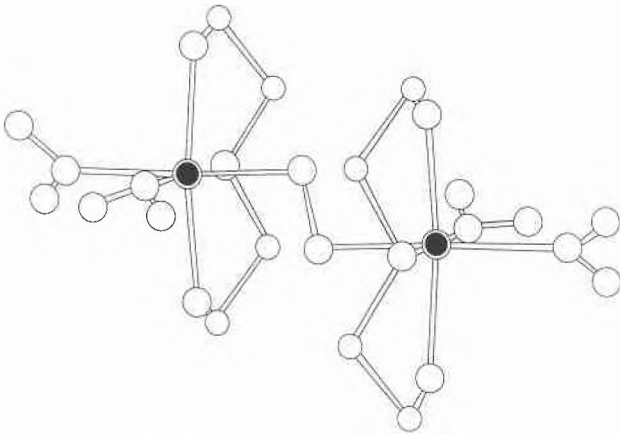


Abb. 2: $[(\text{dien})(\text{NO}_2)_2\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{dien})]$

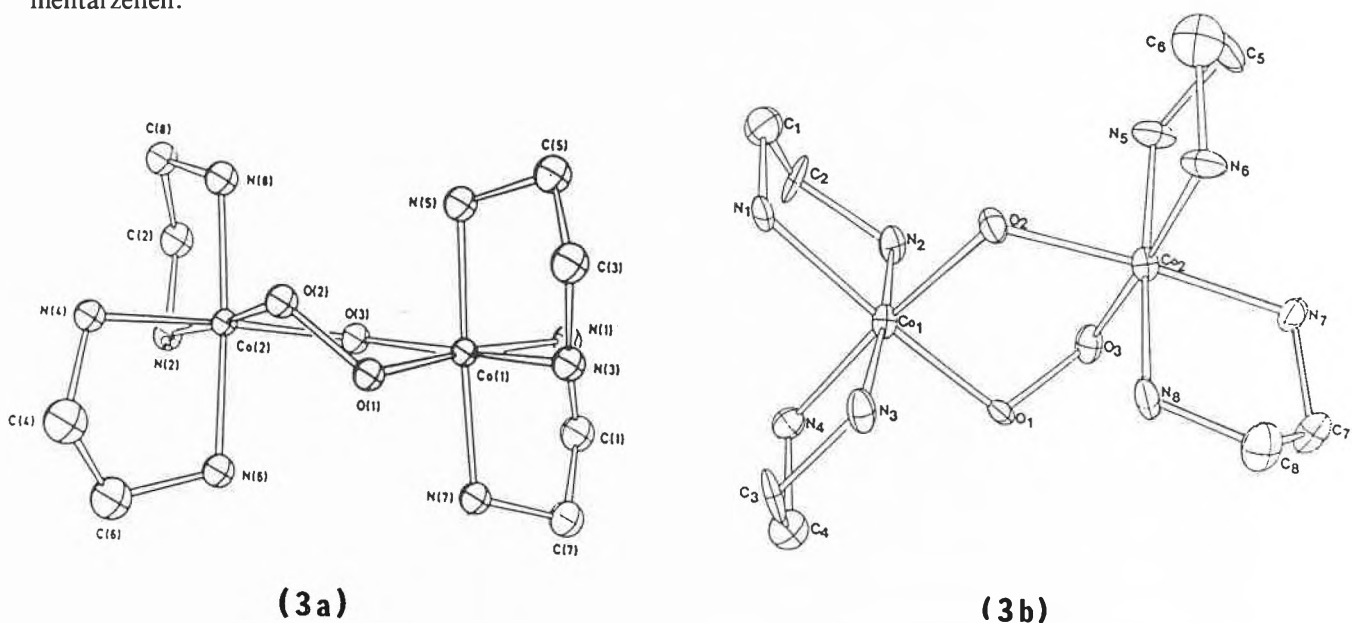
$[(\text{NO}_2)_2(\text{dien})\text{Co}-\text{OO}-\text{Co}(\text{dien})(\text{NO}_2)_2]$ (Abb. 2) [12] zeigt die gleiche Geometrie wie $[(\text{NO}_2)(\text{en})_2\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)]^{2+}$ [13] und $[(\text{NH}_3)_2(\text{dien})\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{dien})(\text{NH}_3)]^{4+}$ [14]. (dien = diethylentriamin)

Alle drei Verbindungen sind exakt planar und liegen mit ihren O-O-Achsen auf Symmetriezentren der Elementarzellen.

Eine saubere Darstellungsmethode, um zu solchen bi-nuklearen Peroxokomplexen mit Polyaminliganden im Koordinationsverband zu gelangen, ist nicht die direkte Oxygenierung eines alkalischen Kobalt(II)-Ligandgemisches. Besser legt man eine alkalische Lösung des (oder der) Polyaminliganden vor und trägt direkt als Festkörper den leicht löslichen $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4$ -Komplex ein. Es gibt zwar Hinweise dafür [15], dass der Amminkomplex zerfällt und somit nicht eine direkte Ligandsubstitution ein-geht unter Erhaltung des Kobalt-Disauerstoff-Gerüsts. Trotzdem liefert diese Methode weitaus sauberere Produkte als die direkte Oxygenierung, die schliesslich eine Zwischenstufe eines uralten Chemie-praktikumsversuches zur Darstellung mononuklearer Kobalt(III)-Komplexe darstellt. Denn beim Syntheseweg über den Amminkomplex arbeitet man mit einer definierten Menge von O_2 , gleichgültig, ob das Aus-gangsprodukt erhalten bleibt oder nicht. Verhindern kann man damit allerdings nicht, dass mit dem Ein-setzen von Polyaminliganden die Statistik zu spielen beginnt und verschiedene Möglichkeiten isomerer An-ordnungen gleichzeitig realisiert werden können. Dies mag erläuternd an einem sehr einfachen Beispiel illu-striert werden. Das einfachste Polyamin mit zwei N-Donorfunktionen — ethylendiamin — bildet in Ge-genwart von NH_3 mit Kobalt(III) einen Peroxokom-plex der Zusammensetzung

$[(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)]^{4+}$. Bei der Syn-these sind drei isomere Produkte fassbar, in denen (i) in beiden Koordinationsoktaedern NH_3 cis zur Pero-xogruppe steht, (ii) in beiden Koordinationsoktaedern NH_3 trans zur Peroxobrücke steht und (iii) NH_3 in einem Koordinationsoktaeder cis und im andern trans zur Peroxobrücke steht [16].

Natürlich treten Isomerien auch bei den doppelt ver-



(3a)

(3b)

Abb. 3: $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$: (3a) racemische $\Delta\Delta$ -Form; (eb) meso $\Delta\Delta$ -Form

brückten Disauerstoffkomplexen auf. Ebenfalls mit zwei Ethylendiaminmolekülen pro Kobalt entstehen in schwach alkalischer Lösung zwei Isomere in etwa gleichen Anteilen, eine racemische $\Delta\Delta$ -Form und eine meso $\Delta\Lambda$ -Form (Abb. 3) [17,18].

Bei Polyaminliganden mit mehr als zwei Donoratomen und längeren Ketten, z.B. bei trien (trien = triethylen-tetramin), tritt dann noch zusätzlich die Isomeriemöglichkeit der fakultativen Liganddisposition auf, wo sich die Polyaminkette in verschiedener, mehr oder weniger gewinkelten Anordnung um das Metallzentrum gruppieren kann.

Die Vielfältigkeit, mit der diese zweikernigen Chelatmoleküle ihren Koordinationsverband anordnen können, zwingt den Kinetiker, wenn er interpretierbare Lösungsversuche durchführen will, nach Ligandsystemen oder aber nach Synthesewegen Ausschau zu halten, die einheitliche Produkte bezüglich der Isomerie liefern. Tris(2-aminoethyl)-amin (= tren) bildet beispielsweise immer stereoselektiv dieselben Oxygenierungsprodukte. Von den drei möglichen isomeren Anordnungen für einen einfach verbrückten zweikernigen Komplex wird immer nur diejenige Anordnung realisiert, bei welcher die tertiäre Aminogruppe des Chelatliganden cis zur Peroxogruppe steht. Die fünfte Koordinationsstelle am Metallzentrum, die normalerweise mit einem einzähnigen Ligandmolekül besetzt wird, steht dann zwangsläufig ebenfalls cis zur Peroxogruppe. Nebst einfach verbrückten Vertretern mit NH_3 oder CN^- an der fünften Koordinationsstelle [5,19] wurde auch eine Reihe von doppelt verbrückten Vertretern synthetisiert und röntgenographisch untersucht. Abb. 4 zeigt ein Beispiel:

$[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}-\text{O}, \text{N}_3^-)\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$, das als Perchlorat isoliert wurde [20].

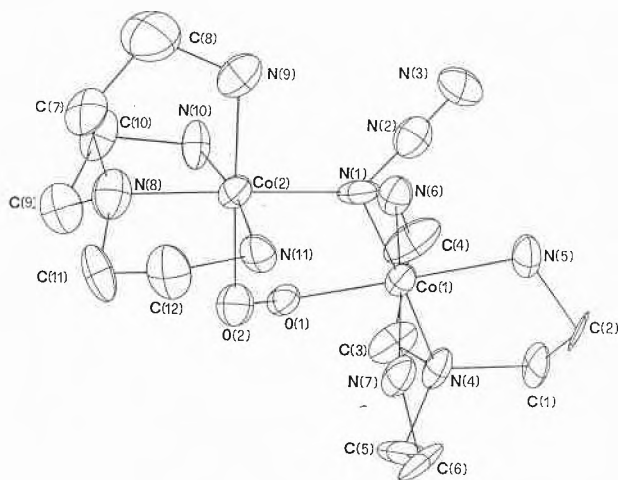


Abb. 4: $[(\text{tren})\text{Co}(\text{Co}(\text{O}_2, \text{N}_3)\text{Co}(\text{tren}))]^{3+}$

Mit dem gleichen Liganden entsteht bei einem relativ geringen Ligandüberschuss auch ein zweikerniger Peroxokomplex, der ein tren-Molekül als Brückenligan-

den koordiniert hat und in einer transoiden Anordnung einen Diederwinkel von 160° zeigt [21]. Obwohl betont worden ist, dass einfach verbrückte Peroxokomplexe meistens eine exakt planare, zentrosymmetrische Gerüstgeometrie zeigen, gibt es auch Ausnahmen unter ihnen.

$[(\text{dtma})(\text{NH}_3)\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}-(\text{NH}_3)(\text{dtma})](\text{PF}_6)(\text{NO}_3)$ (dtma = Bis(2-aminoethyl)glycin) zum Beispiel weist einen Diederwinkel von 152° auf [22]. Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der Zahl der UV/VIS-Banden im Bereich von 250-450 nm und der Konformation der Co-O-O-Co-Einheit in einfach verbrückten Peroxokomplexen haben Gray und Miszkowski [23] spekuliert. Sie gehen von der Beobachtung aus, dass bei transplanarer Gerüstgeometrie im UV/VIS-Spektrum oft noch eine sehr schwache Schulter im Bereich von 350-450 nm zu beobachten ist. Beide Banden werden als $\pi^*(\text{O}_2^{2-}) \rightarrow d^2_2(\text{Co})$ Übergänge gedeutet.

Bei planarer Konformation ist nur das eine der π^* -Orbitale der Peroxogruppe stark bindend, das andere, vertikal zur Co-O-O-Co-Ebene stehende, ist höchstens schwach bindend und könnte Anlass zur erwähnten Schulter geben. Trifft diese Situation tatsächlich zu, so müssten sich Bindungsverhältnisse und somit das Absorptionsspektrum stark ändern, wenn eine Torsion der Co-O-O-Co-Einheit eintritt. Im Spektrum könnten dann zwei charge-transfer-Banden von vergleichbarer Intensität erwartet werden. Für das erwähnte Beispiel,

$[(\text{dtma})(\text{NH}_3)\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{dtma})](\text{PF}_6)(\text{NO}_3)$ trifft diese Hypothese nicht zu.

Lösungsspektrum und Festkörperspektrum (Substanz in KBr zwischen zwei Quarz-Plättchen) weisen eine einzige charge-transfer-Bande bei 310 nm auf.

Hält man Ausschau nach Darstellungsmethoden, um die grosse Anzahl der Isomeriemöglichkeiten bei der Verwendung von Polyaminen mit längeren Ketten einzudämmen, so findet sich ein Syntheseweg von der mononuklearen Kobalt(III)-Seite her, mittels dem man isomerenreine Produkte bezüglich der fakultativen Liganddisposition erhalten kann. Indem man zum Beispiel ausgeht von $\alpha\text{-}[\text{Co}(\text{trien})(\text{CO}_3)]^+$, das Kation in einem ersten Schritt zu $\alpha\text{-}[\text{Co}(\text{trien})(\text{OH})(\text{OH}_2)]^{2+}$ hydrolysiert und mit H_2O_2 umgesetzt. Auf diese Weise gelingt es, den gewünschten trien-Komplex in seiner μ -peroxo- μ -hydroxo-Form zu erhalten [24]. Allerdings liegen dann immer noch die racemische $\Delta\Delta$ -Form und die $\Delta\Lambda$ -meso-Form in der Reaktionslösung nebeneinander vor. Um auch diese optischen Isomeren in reiner Form zu erhalten, muss das entsprechende Kobalt(III)-Diol synthetisiert und mit H_2O_2 umgesetzt werden. So entsteht aus $\Delta\Lambda\text{-}[(\text{en})_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$ [25] beispielsweise reines $\Delta\Lambda\text{-}[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}-\text{O}, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$, wobei offensichtlich eine direkte Substitution an einer OH-Brücke des Ausgangsproduktes stattfindet [26].

Betrachtet man nun die Eigenschaften dieser μ -Peroxo-dikobalt(III)-Verbindungen, so ist deren auffallendste sicher die reversible Bindungsfähigkeit der Disauerstoffgruppe. Herstellbar durch eine oxidative Addition aus Kobalt(II) und molekularem Sauerstoff, werden diese Verbindungen zu Sauerstoffspendern bei Änderung des pH-Milieus nach der sauren Seite, indem sie in ihre Ausgangsprodukte zerfallen. Diese Charakteristik hat sie, je nach der Linse, durch die man sie betrachtet, einerseits zu Modellsystemen für biologische Sauerstoffträgersysteme heraufstilisiert [27] oder andererseits zu potentiellen kristallinen Sauerstoff-Vorratslagern für Notzeiten propagiert [28].

Setzt man nun anstelle aliphatischer Aminliganden aromatische Stickstoffträger ein, so ändern sich die Eigenschaften der Kobalt(II)-Ligandlösung drastisch. Verwendet man beispielsweise ein oxidationsempfindliches Ligandensystem wie 1,2-Diaminobenzol, so entsteht in Gegenwart von molekularem Sauerstoff über eine intensiv violette Zwischenstufe schliesslich 2,3-Diaminophenazin und Kobalt²⁺.

Die stark gefärbte Intermediärstufe ist verschiedentlich als Sauerstoffadditionsprodukt interpretiert worden und wird es auch heute noch [29]. Die Röntgenstrukturanalyse der verantwortlichen Verbindung ergab jedoch einen einkernigen, fünffach koordinierten Kobalt(II)-Komplex, dessen intensive Färbung nicht von einem Kobalt-Sauerstoff-Ladungstransfer herrührt, sondern von einem der drei aromatischen Liganden, der in pseudosemichinoider, radikalischer Form vorliegt und nur mit einem Stickstoffatom am Metall koordiniert ist, währenddem die beiden andern Liganden zu Benzochinondiimiden oxidiert worden sind [30] (Abb. 5).

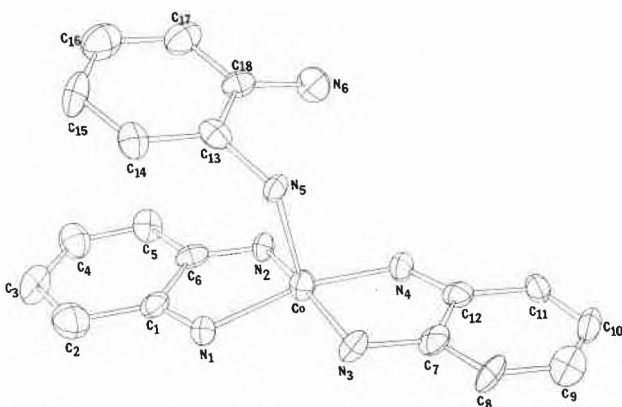


Abb. 5: $[\text{Co}(1,2\text{benzosemichinondiimid})(1,2\text{-benzochinondiimid})_2]^+$

Trägt man dagegen $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4$ in eine sauerstofffreie Bipyridin-Lösung ein, so erhält man neben $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ einen mononuklearen Superoxokomplex mit einer «end-on-fashion» gebundenen Disauerstoffgruppe [31] (Abb. 6).

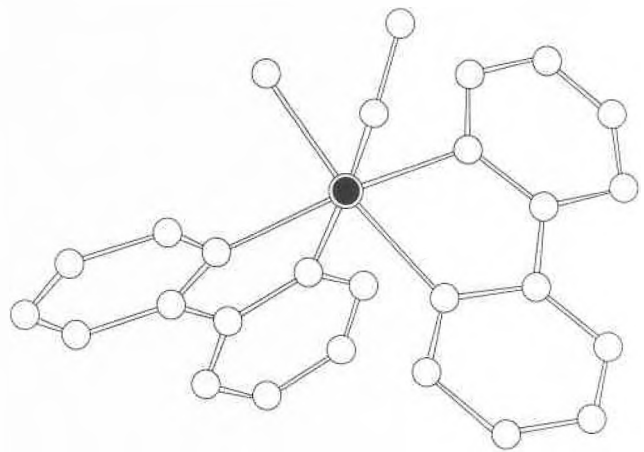


Abb. 6: $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{OO})(\text{OH}_2)]^{2+}$

Trägt man diese Verbindung in eine sehr stark alkalische Lösung ein, entsteht ein μ -Peroxo- μ -hydroxodikobalt(III)-Komplex mit der gewohnten Geometrie [32].

(2) Rhodium(III)-Sauerstoffträger

Wie eingangs erwähnt wurde, steht für die Bildung von Rhodium(III)-Disauerstoffaddukten nicht ein experimentell so leicht zugänglicher Weg offen wie die oxidative Addition im Falle von Kobalt. Es müssen Methoden gesucht werden, um an den als reaktionsträge bekannten Rhodium(III)-Aminen eine Disauerstoffgruppe mittels einer Substitutionsreaktion einzuführen. Gillard et al. [33] beschrieben einen Syntheseweg zur Darstellung von binuklearem $[(\text{Cl})(\text{py})_4\text{Rh}-\text{O}-\text{O}-\text{Rh}(\text{py})_4(\text{Cl})]^{3+}$ ausgehend von $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{py})_4]^+$ und O_3 (py = Pyridin). Das dimere Kation wurde als Perchlorat isoliert und gemäss seinen magnetischen und spektroskopischen

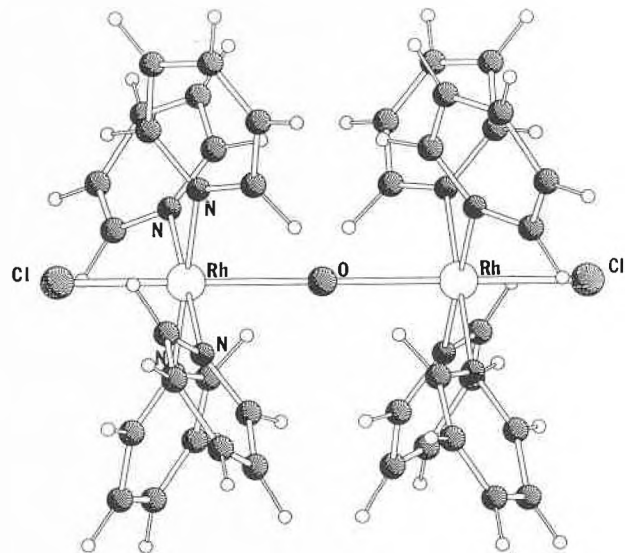


Abb. 7: $[(\text{Cl})(\text{py})_4\text{Rh}-\text{O}-\text{O}-\text{Rh}(\text{py})_4(\text{Cl})]^{n+}$ (n = 2, 3, 4)

Eigenschaften als μ -Superoxodirhodium(III)-Verbindung charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch einen exakt linearen, oxoverbrückten Komplex, der als Perchlorat in der tetragonalen Raumgruppe I422 kristallisiert und mit seiner zentralen Oxo-Brücke auf einer «42»-Position der Elementarzelle sitzt. (Abb. 7) [34].

Ladung, magnetische Eigenschaften und molare Extinktion lassen auf eine «mixed-valence»-Verbindung schliessen, deren formale Ladungen für die Metallzentren $3+$ bzw. $4+$ betragen, wobei für das Elektron eine symmetrische Verteilung innerhalb der M-O-M-Einheit anzunehmen ist. Der Rh-O-Abstand ist mit $2.436(6)$ ungewöhnlich gross. Das Kation lässt sich in saurer Lösung mit Fe^{2+} zur analogen Rh(III)-O-Rh(III)-Verbindung reduzieren. Die Struktur dieser zweikernigen, ebenfalls symmetrischen Verbindung ergab einen Rh-O-Abstand von $2.111(4)$ Å. Weitere Versuche, mittels Ozonisierung zu einem Disauerstoff-Additionsprodukt von Rhodium(III) zu gelangen, ergaben noch ein weiteres, oxoverbrücktes Dimeres, dessen Metallzentren die Ladungen $4+$ aufweisen und dementsprechend reaktiv sind.

Ein Syntheseweg, der auch im Falle von Kobalt zu einem binuklearen μ -Peroxo-Komplex führt, zeigte sich auch für Rhodium(III)-Analoge erfolgreich. Ausgehend von $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ gelangt man durch Umsetzen mit H_2O_2 in pH-neutralem Bereich zu einem peroxo-verbrückten Komplex, der eine zusätzliche OH-Brücke koordiniert hat [35]. Abstände und Winkel entsprechen denjenigen der Kobalt-Analogen und ebenso zeigt der Rh-O-O-Rh-Diederwinkel mit 63° einen Wert wie die entsprechenden Kobalt-Verbindungen. Dagegen zeigen sich wesentliche Unterschiede in der Reaktivität. In saurem Milieu gehen die Rhodium-Peroxo-Komplexe spontan in ihre Superoxoformen über, deren Struktur mit einem Diederwinkel der Rh-O-O-Rh-Einheit von 7° einen planarerer Brückenring zeigt als die Kobalt-Analogen [36]. Ebenso beobachtet man in stark alkalischer Lösung eine Reaktion der μ -Superoxodirhodium(III)-Verbindungen, die die Kobalt-Analogen nicht eingehen. Die OH⁻-Brücke im fünfgliedrigen Brückenring wird zur Oxo-Brücke deprotoniert und der fünfgliedrige Brückenring zeigt in dieser Form exakte Planarität (Abb. 8) [37].

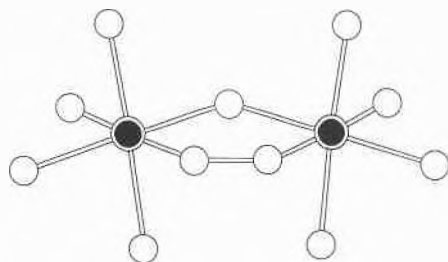


Abb. 8: $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{O}-\text{O})\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$

Bei der Umsetzung von $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{OH})_2\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ mit H_2O_2 zu $[(\text{NH}_3)_4\text{Rh}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Rh}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ entsteht ein Nebenprodukt, dessen Röntgenstrukturanalyse einen mononuklearen Superoxo-Komplex mit einer «end-on-fashion» gebundenen Disauerstoffgruppe ergab, die im oktaedrisch koordinierten Metallion einer OH⁻-Gruppe benachbart ist. Die übrigen vier Koordinationsstellen sind mit NH_3 besetzt [38]. Der Rh-O-O-Winkel beträgt 124° und der O-O-Abstand liegt mit 1.34 Å im erwarteten Bereich. Diese Verbindung ist in neutralem pH-Bereich verhältnismässig stabil und somit zeigt es sich, dass die Trägheit der Rhodium(III)-Aminkomplexe auch ihre Vorteile bietet. Denn im Falle von Kobalt ist die entsprechende Verbindung zu instabil, um präparativ gefasst werden zu können. Abb. 9 zeigt das Kation $[\text{Rh}(\text{OO})(\text{OH})(\text{NH}_3)_4]^+$.

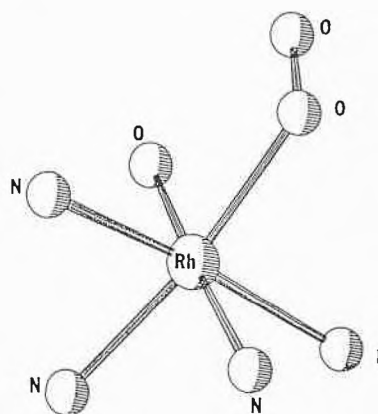


Abb. 9: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4(\text{O}-\text{O})(\text{OH})]^+$

Die Autorin dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung ihrer Studien über Sauerstoffträger von Kobalt(III)- und Rhodium(III)-Komplexen (Projekt-Nr. 2.432-0.79).

Literaturverzeichnis

- 1 M.H. Gubelmann und A.F. Williams: Structure and Bonding, 55, 1 (1983).
- 2 A. Conzetti: Diss. Basel 1970.
- 3 M. Zehnder, U. Thewalt und S. Fallab: Helv. 59, 2290 (1976).
- 4 J. Springborg und M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 5 U. Thewalt, M. Zehnder und S. Fallab: Helv. 60, 867 (1977).
- 6 M. Zehnder und U. Thewalt: Z. Anorg.Chem. 461 (1980).
- 7 E. Frémy: J. Liebigs Ann.Chem., 83, 227 (1852).
- 8 W.P. Schaefer: Inorg.Chem. 7, 725 (1968).
- 9 F.R. Fronček, W.P. Schaefer und R.E. Marsh: Acta Cryst. B 30, 117 (1974).
- 10 U. Thewalt: Z.Anorg.Chem. 485, 122 (1982).
- 11 J.R. Fritch, G.G. Christoph und W.P. Schaefer: Inorg.Chem. 23, 2170 (1973).
- 12 M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 13 T. Shibahara, S. Koda und M. Mori: Bull.Chem.Soc.Japan, 46, 2070 (1973).
- 14 M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 15 S. Fallab, H.P. Hunold, M. Maeder und P.R. Mitchell: J.C.S.Chem.Comm. 470 (1981).
- 16 M. Zehnder: unveröffentlicht.
- 17 U. Thewalt und G. Struckmeier: Z.Anorg.Chem. 419, 163 (1976).

-
- 18 S. Fallab, M. Zehnder und U. Thewalt: *Helv.* 63, 1491 (1980).
19 S. Fallab und M. Zehnder: *Helv.* 67, 392 (1983).
20 M. Zehnder und S. Fallab: unveröffentlicht.
21 M. Zehnder, U. Thewalt und S. Fallab: *Helv.* 62, 2099 (1979).
22 M. Zehnder: unveröffentlicht.
23 H. Gray und V. Miskovski: *Inorg.Chem.* 14, 2319 (1975).
24 M. Zehnder und S. Fallab: *Helv.* 58, 13 (1975).
25 U. Thewalt und M. Zehnder: *Helv.* 60, 2000 (1977).
26 M. Zehnder: unveröffentlicht.
27 D. Burk, J. Hearon, L. Caroline und A.L. Schade: *J.Biological Chem.* 165, 753 (1946).
28 M. Calvin, R.H. Bailes und W. K. Wilmath: *J.Amer.chem.Soc.* 68, 2254 (1946).
29 S. Nemeth und L.I. Simandi: *Inorg.Chem.* 22, 3151 (1983).
30 M. Zehnder und H. Löliiger: *Helv.* 63, 754 (1980).
31 M. Zehnder: unveröffentlicht.
32 M. Zehnder: unveröffentlicht.
33 A.W. Addison und R.D. Gillard: *J.Chem.Soc. A*, 2523 (1970).
34 M. Zehnder: unveröffentlicht.
35 M. Zehnder und J. Springborg: unveröffentlicht.
36 M. Zehnder: unveröffentlicht.
37 M. Zehnder: unveröffentlicht.
-