

HANS-WALTER KRAUSE

Über organische Katalysatoren, LXV¹⁾Chelatkatalyse, XII²⁾

Aus dem Institut für organische Katalysatorforschung Rostock der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 8. September 1961)

Die katalytische Wirkung von Chelaten des 2-[5-Sulfo-salicylidenamino]-phenols und der 2-[Salicylidenamino]-phenol-sulfonsäure-(4) wird untersucht. Die Manganionen werden stark aktiviert. Die Spektren der Chelate und ihre Zusammensetzung werden mitgeteilt.

In letzter Zeit sind aus unserem Arbeitskreis eine Reihe Veröffentlichungen erschienen, die die katalytische Wirkung von Chelaten einfacher Schiffscher Basen beschreiben^{3,4)}. Ausgehend von der Arbeitshypothese, daß die katalytische Wirkung weitgehend an den koordinativ ungesättigten Charakter des Chelats geknüpft ist^{5,5a)}, wurden bisher vierzählige Chelate vom Bis-salicylaldehydäthylendiimin-Typ, für die das Metall:Ligandverhältnis von 1:1 feststeht, untersucht. Wir haben nun begonnen, dreizählige Chelatbildner in die Untersuchungen einzubeziehen, wählten als Modell das 2-Salicylidenamino-phenol und stellten aus Löslichkeitsgründen die Sulfonsäure her.

Kristallisierte SAP*)-Chelate des Cu²⁺ und Ni²⁺ wurden von P. PFEIFFER⁶⁾, ein 1:1- und ein 3:1-Co²⁺-Chelat des monochlorierten Grundkörpers von J. C. BAILAR⁷⁾ und ein Vanadinchelate von H. D. K. DREW⁸⁾ dargestellt. Durch die Untersuchungen von E. A. BOZHEVOLNOV⁹⁾ und Z. HOLZBECHER¹⁰⁾, die über die Fluoreszenz von Zn²⁺- und Al³⁺-Chelaten berichteten, hat die Schiffsche Base als analytisches Reagens an Interesse gewonnen.

In der vorliegenden Arbeit werden die katalytischen Eigenschaften verschiedener Metallchelate als Katalasemodelle beschrieben. Untersucht wurden die Chelate des Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, UO₂²⁺, Fe²⁺ und Mn²⁺ von 2-[5-Sulfo-salicylidenamino]-

*) Verwendete Abkürzungen: AP = *o*-Amino-phenol; SS = 5-Sulfo-salicylaldehyd; SAP = 2-Salicylidenamino-phenol; SSAP = 2-[5-Sulfo-salicylidenamino]-phenol; SAPS = 2-[Salicylidenamino]-phenol-sulfonsäure-(4); SAD = Salicylaldehyd-äthylendiimin; SSAD = 5-Sulfo-salicylaldehyd-äthylendiimin; EDTA = Äthylendiamintetraacetat; Ac = Acetyl.

1) LXIV. Mitteil.: W. LANGENBECK und G. SELTMANN, Mber. Dtsch. Akad. Wiss. 3, 379 [1961].

2) XI. Mitteil.: G. LOSSE, A. BARTH und W. LANGENBECK, Chem. Ber. 94, 2271 [1961].

3) W. LANGENBECK und K. ÖHLER, Chem. Ber. 89, 2455 [1956].

4) W. LANGENBECK, G. REINISCH und K. SCHÖNZART, Chem. Ber. 92, 2040 [1959].

5) W. LANGENBECK, Mitteilungsblatt der Chem. Ges. d. DDR, Sonderheft Katalyse, Berlin 1959.

5a) Peroxydasen reagieren nach CHANCE mit H₂O₂ unter Bildung eines polaren Chelates, mit verschiedenen Anionen unter Besetzung der noch freien Koordinationsstelle.

6) P. PFEIFFER und Mitarbb., J. prakt. Chem. [2] 149, 217 [1937].

7) J. C. BAILAR und C. F. CALLIS, J. Amer. chem. Soc. 74, 6018 [1952].

8) H. D. K. DREW und F. G. DUNTON, J. chem. Soc. [London] 1940, 1066.

9) C. A. 55, 229 [1961].

10) Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 3915 [1959].

phenol (SSAP) und die Manganchelate der 2-[Salicylidenamino]-phenol-sulfonsäure-(4) (SAPS). SSAP erhielten wir durch Kondensation von 5-Sulfo-salicylaldehyd mit *o*-Amino-phenol in verd. Essigsäure und SAPS nach HOLZBECHER¹⁰⁾. Die Chelate stellten wir in Lösung durch Zugabe der entsprechenden Metallacetate bzw. Nitrate zu den Mononatriumsalzen unter kurzem Erwärmen her. Die Messungen wurden in Abhängigkeit vom pH und bei verschiedenen Metall/Ligandenverhältnissen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Katalasewirkung der SSAP- und SAPS-Chelate bei $20 \pm 0.1^\circ$, Phosphatpuffer 0.2 *m*, Boratpuffer 0.2 *m*, 0.1 *n* H₂O₂, Konzentration der Reaktionspartner $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, blind $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l^{*)}

Metallion	Ligand	Zeit (Min.)	pH	Mol-verhältnis	A ^{**)}
Mn	SSAP	30	7.80	1:1	83
Mn	SSAP	30	7.80	1:2	380
Mn	SSAP	30	7.80	1:5	928
Mn	SSAP	30	7.80	1:10	90†)
Mn	SAPS	30	7.80	1:1	25
Mn	SAPS	30	7.80	1:5	932
Mn	SSAP	30	8.92	1:1	164
Mn	SSAP	30	8.88	1:2	549
Mn	SSAP	2	9.18	1:5	3110
Mn	SSAP	5	9.18	1:5	4460
Mn	SSAP	10	9.18	1:5	2060
Mn	SAPS	30	9.00	1:1	154
Mn	SAPS	30	9.00	1:2	593
Mn	SAPS	10	9.00	1:5	1520
Fe	SSAP	30	7.80	1:1	3.6
Fe	SSAP	30	7.80	1:5	0
Fe	SSAP	30	8.88	1:1	5.2
Fe	SSAP	30	8.88	1:5	0
Co	SSAP	30	7.80	1:1	0.6
Co	SSAP	30	7.80	1:2	1.0
Co ₂	SSAP	30	8.92	1:1	0.7
Co	SSAP	30	8.92	1:2	0.4
Mn	AP	30	9.00	1:2	0
Mn	SS	30	9.00	1:2	26

Ni, Cu, UO₂ bei 1:1 und 1:5 keine Aktivität.

Von den untersuchten Chelaten katalysieren nur die des Mangans beträchtlich, wobei bezüglich des pH-Wertes und des Metall/Ligandenverhältnisses eine ähnliche Abhängigkeit wie bei den von LANGENBECK und ÖHLER beschriebenen SSAD-Chelaten besteht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist am Anfang sehr groß und fällt bei den gemessenen Molverhältnissen nach 5 Min. stark ab. Diese Tatsache schreiben wir in erster Linie der Oxydation des Liganden, weniger dem Übergang Mn²⁺/Mn³⁺ zu. Spektrale Beobachtungen und die katalytischen Messungen des Mn³⁺-SAD·Ac

*) Alle Messungen beziehen sich auf die Mn²⁺-Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Dabei fällt bei den angegebenen pH-Werten teilweise Manganphosphat aus. Die A-Werte in nicht gepufferten Systemen sind etwas kleiner, wie wir durch volumetrische Messungen feststellten.

**) A = Aktivität des Chelats/Aktivität des Metallions, vgl. W. LANGENBECK, M. AUGUSTIN und F. H. RICHTER, Chem. Ber. 94, 831 [1961].

†) Mangankonzentration $5 \cdot 10^{-5}$

haben uns aber zu dem Schluß geführt, daß die $Mn^{3\oplus}$ -Konzentration im Gleichgewicht überwiegt. Die hohe Elektronenaffinität des $Mn^{3\oplus}$ kann dann als eine Ursache der großen katalytischen Aktivität angenommen werden.

Zu den in Tab. 1 aufgeführten Messungen des Mangans mit AP und SS veranlaßten uns die unten angeführten spektralen Untersuchungen. Da SSAP und SAPS im alkalischen Gebiet nach einiger Zeit Veränderungen unterliegen, im Spektrum erkenntlich am Auftreten eines neuen Maximums bei 425 nm, möglicherweise durch Hydrolyse der Schiffschen Base verursacht, haben wir die Manganchelate der Hydrolyseprodukte gemessen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß die hohe katalytische Aktivität nur den SSAP- bzw. SAPS-Chelaten zukommt.

Um die Zusammensetzung der Chelate zu ermitteln, haben wir zunächst die Spektren von SSAP, SAPS, deren Mononatriumsalze und deren Chelate im UV und im kurzwelligen Sichtbaren aufgenommen *). Tab. 2 gibt die Maxima mit ihren $\log \epsilon$ -Werten im sauren und alkalischen Gebiet wieder.

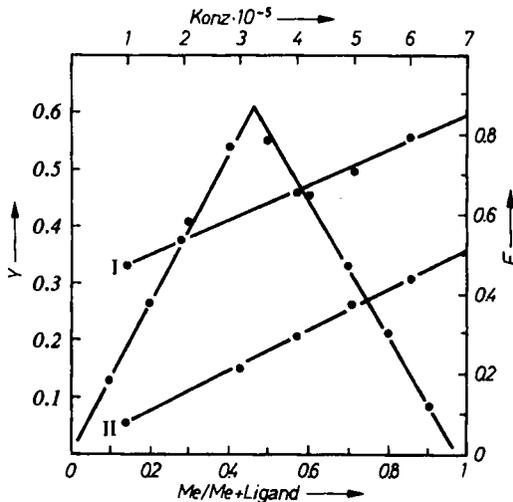
Tab. 2. Spektren von SSAP- und SAPS-Chelaten, Acetatpuffer pH 5.02, 0.04 m, Boratpuffer pH 9.02, 0.04 m, Chelatbildung 10 Min. bei 70°

Verbindung	pH 5.02		pH 9.02	
	λ_{\max}	$\log \epsilon$	λ_{\max}	$\log \epsilon$
SSAP	320	3.47	290	—
	430	3.13	370	—
NaSSAP	—	—	290	3.77
	—	—	370	3.76
$Cu^{2\oplus}$	404	4.07	404	4.00
$UO_2^{2\oplus}$	372	3.57	372	3.86
$Co^{2\oplus}$	320	3.43	374	3.81
	415	2.85		
$Ni^{2\oplus}$	320	3.42	372	3.70
	410	2.92		
$Mn^{2\oplus}$	320	3.42	420	4.06
	425	2.69		
SAPS	320	3.42	290	—
	430	3.01	370	—
NaSAPS	—	—	290	3.76
			370	3.71
$Cu^{2\oplus}$	404	4.03	404	4.07
$UO_2^{2\oplus}$	370	3.50	372	3.80
$Co^{2\oplus}$	320	3.47	378	3.82
	420	3.06		
$Ni^{2\oplus}$	320	3.44	372	3.70
	410	2.87		
$Mn^{2\oplus}$	320	3.44	380	3.84
	425	2.81		

Die große Ähnlichkeit der Spektren der Chelate mit Ausnahme derjenigen des $Cu^{2\oplus}$ und $UO_2^{2\oplus}$ mit den Spektren der Chelatbildner weist auf den polaren Charakter der Chelate hin. Potentiometrische Titrations ergaben, daß die Stabilität der Chelate in der Reihenfolge $Cu^{2\oplus}-UO_2^{2\oplus}-Ni^{2\oplus}-Co^{2\oplus}-Mn^{2\oplus}$ abnimmt. Die relativ große

*) Eine Analyse des Spektrums des Grundkörpers findet sich bei G. SMETS und A. DELVAUX, Bull. Soc. chim. belges 56, 106 [1947]; A. v. KISS und G. AUER, Z. physik. Chem., Abt. A, 189, 344 [1941].

Stabilität des $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Chelates erlaubt die Bestimmung der Zusammensetzung nach der Methode von P. JOB¹¹⁾, bei der Y , die Differenz zwischen der gemessenen Extinktion des Chelates und der für den Fall, daß keine Chelatbildung stattfindet, berechneten Werte, als Funktion der Zusammensetzung der Mischlösung aufgetragen wird. Darüber hinaus haben wir die Zusammensetzung nach der Methode des Neigungsverhältnisses von A. E. HARVEY¹²⁾ bestimmt, wobei das Verhältnis der Steigungen der Geraden direkt die Zusammensetzung erkennen läßt (Abbild. 1).



Abbild. 1. Kontinuierliche Variation: SSAP-Cu-Chelat, Acetatpuffer pH 5.02, 0.04 m; totale Konz. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, 404 nm.

Methode des Neigungsverhältnisses: I SSAP $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, II $\text{Cu}^{2\oplus}$ $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, Acetatpuffer pH 5.02, 0.04 m, 404 nm. Während das $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Chelat die Zusammensetzung 1:1 hat, ermöglichte uns die geringe Stabilität der Manganchelate weder eine zuverlässige Entscheidung der Zusammensetzung noch den spektrophotometrischen Nachweis eines H_2O_2 -Anlagerungskomplexes, wie das bei dem peroxydatisch aktiven $\text{Fe}^{3\oplus}$ -EDTA- H_2O_2 -Komplex der Fall ist¹³⁾.

Ausgehend von $\text{Mn}^{2\oplus}$ und SSAD und von dem gut kristallinen und wasserlöslichen $\text{Mn}^{3\oplus}$ -SAD · Ac¹⁴⁾ haben wir zum Vergleich mit dem SSAP-Mn-Chelat die Aktivität und das Spektrum des Mn-SSAD-Chelates gemessen (Tab. 3), wobei Unterschiede in ihren Aktivitäten nicht auftreten. Das Spektrum des $\text{Mn}^{3\oplus}$ -SAD · Ac weicht aber von dem des Grundkörpers ab, obwohl das Chelat vorwiegend polar gebaut ist, wie wir durch magnetische Messungen feststellten^{*)}. Für dreiwertiges Mangan sind 4.90 B. M. zu erwarten; wir fanden 4.78 B. M. Offenbar beruhen die Unterschiede auf der verschiedenen Wertigkeit, da das Spektrum von $\text{Mn}^{2\oplus}$ -SSAD

^{*)} Für die freundliche Genehmigung zur Durchführung der magnetischen Messungen im 1. Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule Breslau danken wir dem Direktor Herrn Prof. Dr. W. TRZEBIATOWSKI.

¹¹⁾ Ann. Chimie [10] 9, 113 [1928].

¹²⁾ A. E. HARVEY und D. L. MANNING, J. Amer. chem. Soc. 72, 4488 [1950].

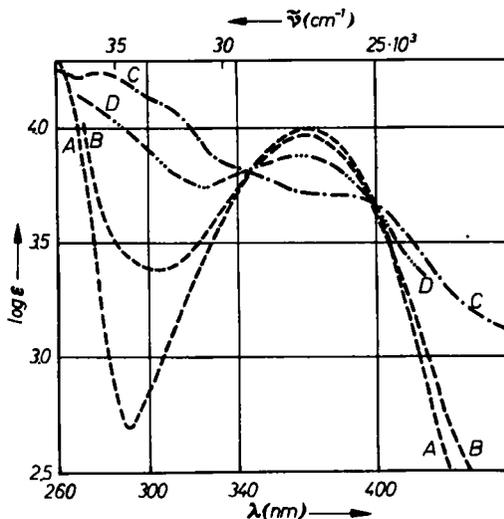
¹³⁾ A. RINGBOM, S. SIITONEN und B. SAXEN, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 16, 541 [1957].

¹⁴⁾ T. TSUMAKI, T. YOSHINO und K. HIRO, J. chem. Soc. Japan 72, 624 [1951].

Tab. 3. Katalaseaktivität von $Mn^{2\oplus}$ -SSAD und $Mn^{3\oplus}$ -SAD·Ac bei $20 \pm 0.1^\circ$, Borax-Phosphatpuffer pH 9.0, 0.1 *m*, Konz. der Reaktionspartner $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, blind $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, 0.1 *n* H_2O_2

	Zeit (Min.)	Molverhältnis	A (s.Tab.1)
$Mn^{2\oplus}$ -SSAD	2	1 : 5	7400
$Mn^{2\oplus}$ -SSAD	5	1 : 5	3740
$Mn^{3\oplus}$ -SAD	2	1 : 1	2190
$Mn^{3\oplus}$ -SAD	5	1 : 1	980
$Mn^{3\oplus}$ -SAD	2	1 : 5	4 · 10 ⁻⁴ SSAD
$Mn^{3\oplus}$ -SAD	5	1 : 5	
			3840

beim Stehenlassen in Pufferlösung sich dem Spektrum von $Mn^{3\oplus}$ -SAD·Ac immer mehr nähert, während letzteres unverändert bleibt (Abbild. 2).



Abbild. 2. Absorptionsspektren von SSAD (A), $Mn^{2\oplus}$ -SSAD (B), $Mn^{3\oplus}$ -SAD·Ac (C) und $Mn^{2\oplus}$ -SSAD nach 20 Stdn. (D) in Phosphatpuffer, pH 8.0, 0.04 *m*

Die vorliegenden katalytischen Messungen haben gezeigt, daß sich eine starke Aktivierung der Manganionen auch durch dreizählige Chelatbildner erreichen läßt. Die Tatsache, daß nur Manganionen aktiviert werden, führen wir auf die chemisch ähnlichen Donatorgruppen im SSAP und im SSAD zurück. Inwieweit Abhängigkeiten von der Basizität der Donatorgruppen und welche Beziehungen zwischen Stabilität und katalytischer Aktivität der Chelate bestehen, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK danke ich für seine Unterstützung und sein förderndes Interesse. Für die Messungen der katalytischen Aktivität bin ich Fräulein U. GRÜTZMACHER und Frau CH. NIMMICH zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-[5-Sulfo-salicylidenamino]-phenol: Die Lösung von 5 g *o*-Amino-phenol in 10-proz. Essigsäure wird mit einer Lösung von 9.25 g *salicylaldehyd-5-sulfonsaurem Natrium* in Wasser auf dem Wasserbad 30 Min. auf 80° erwärmt und die rote Lösung nach dem Abkühlen filtriert. Der Niederschlag wird aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert und i. Vak. bei 60° über P₂O₅ getrocknet. Gelbbronzene Kristalle.

C₁₃H₁₁NO₅S · 1/2 H₂O (302.3) Ber. C 51.70 N 4.64 Gef. C 51.77 N 4.64

Natriumsalz: 1.1 g *o*-Amino-phenol werden in 20 ccm Äthanol gelöst und in der Hitze mit einer Lösung von 2.2 g *salicylaldehyd-5-sulfonsaurem Natrium* in 50 ccm 70-proz. Äthanol versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich rote Nadeln aus, die filtriert und i. Vak. bei 60° über P₂O₅ getrocknet werden. Ausb. 66%.

NaC₁₃H₁₀NO₅S (324.3) Ber. N 4.45 Gef. N 4.33

SAPS wurde nach HOLZBECHER¹⁰⁾, SSAD nach LANGENBECK und ÖHLER³⁾ erhalten.

Die *katalytischen Messungen* wurden, wie i. c.³⁾ beschrieben, bei 20° (Thermostat) durchgeführt; H₂O₂ wurde jedoch jodometrisch bestimmt, um eine Oxydation der Liganden durch KMnO₄ auszuschließen. Für die Chelate wurden p. a. Metallacetate bzw. Nitrate verwendet, deren Faktoren durch komplexometrische Titration mit EDTA nach SCHWARZENBACH bestimmt wurden.

Die *spektrophotometrischen Messungen*¹⁵⁾ wurden im Zeiss-Spektrophotometer VSU I unter Verwendung des Quarzprismas bei Raumtemperatur ausgeführt. Für die *magnetischen Messungen*, nach der Faraday-Methode in Wasserstoff und bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, diente eine pulverförmige Probe. Die *pH-Werte* wurden mit dem pH-Meßgerät MV 11 der Firma Clamann & Grahnert, Dresden, vor und nach den Messungen kontrolliert.

¹⁵⁾ Vgl. hierzu H. L. SCHLÄFER, Komplexe in Lösung, Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.