

Kinetik des Metallaustausches bei Bis(salicylaldiminato)kupfer(II)-Komplexen in Chloroform, I

Einfluß der Elektronendichte am Donorsauerstoff

Klaus J. Wannowius, Helmut Voß und Horst Elias*

Anorganische Chemie III, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 12. Februar 1976

Der Kupferaustausch zwischen 22 verschiedenen Bis(salicylaldiminato)kupfer(II)-Komplexen ($=\text{CuL}_2$) und Mono(pyridin)kupfer(II)-acetat ($=\text{CuAc}_2\text{py}$) wurde im Temperaturbereich $0-25^\circ\text{C}$ durch Isotopenaustausch verfolgt, um den Einfluß von Substituenten in 3- und 5-Stellung zu studieren. In Chloroform gehorcht der Austausch Geschwindigkeitsgleichung (2). Diese ist in Übereinstimmung mit einem Mechanismus, bei dem der Austauschschritt in der Reaktion einer Zwischenstufe CuL_2' des Komplexes mit monomeren CuAc_2py besteht. Elektronenspendende bzw. -ziehende Substituenten in 5-Stellung erhöhen bzw. erniedrigen die Austauschgeschwindigkeit. Eine Auftragung nach Hammett liefert $\rho = -1.3$. Für die Bildung der Zwischenstufe CuL_2' wird Ringöffnung unter Spaltung einer $\text{Cu}-\text{O}$ -Bindung diskutiert.

Metal Exchange Kinetics of Bis(salicylaldiminato)copper(II) Complexes in Chloroform, I Influence of Donor Oxygen Electron Density

The copper exchange between 22 different bis(salicylaldiminato)copper(II) complexes ($=\text{CuL}_2$) and mono(pyridine)copper(II) acetate ($=\text{CuAc}_2\text{py}$) was followed by isotopic exchange in the temperature range $0-25^\circ\text{C}$ to study the influence of substituents in 3- and 5-position. In chloroform, the exchange obeys the rate law (2). It is in agreement with a mechanism involving the reaction of an intermediate CuL_2' with monomeric CuAc_2py as the exchange-step. Electron releasing and withdrawing substituents in 5-position increase and decrease the rate of exchange, respectively. A Hammett plot yields $\rho = -1.3$. The formation of the intermediate CuL_2' is discussed on the basis of ring opening by rupture of a $\text{Cu}-\text{O}$ -bond.

Einleitung

Kupfer(II)-Komplexe verhalten sich in wäßriger Lösung substitutionsstabil^{1, 2}. Daß bei Komplexen die kinetische Stabilität mit der Zahl der Koordinationsstellen des Liganden zunimmt, bestätigt sich auch im Falle des Kupfer(II). So erfolgt der Kupferaustausch bei den *N,N'*-Äthylen-bis(salicylaldiminato)kupfer(II)-Komplexen I in Chloroform³⁾ und Pyridin⁵⁾ sehr langsam.

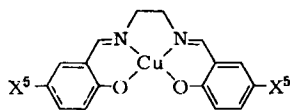
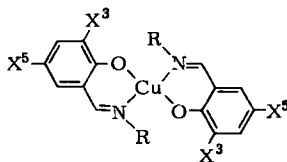
¹⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, Übers. d. 2. engl. Aufl., S. 345 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

²⁾ D. J. Hewkin und R. H. Prince, Coord. Chem. Rev. 5, 45 (1970).

³⁾ ^{3a)} T. J. Swift und R. E. Connick, J. Chem. Phys. 37, 307 (1962). — ^{3b)} S. M. Feltch, J. E. Stuehr und G. W. Tin, Inorg. Chem. 14, 2175 (1975).

⁴⁾ H. Elias, R. Pasewaldt, H. Voß und K. J. Wannowius, Radiochem. Radioanal. Lett. 18, 341 (1974).

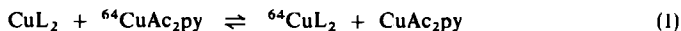
⁵⁾ R. B. Duffield und M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 68, 557 (1946).

1 = CuL = Cu(X⁵-salen)2 = CuL₂ = Cu(3-X³-5-X⁵SA=N-R)₂

Der Übergang von 1 mit vierzähligen N₂O₂-Liganden zu Bis(salicylaldiminato)kupfer(II)-Komplexen 2 mit jeweils zwei zweizähligen N,O-Liganden erhöht die Geschwindigkeit des Kupfer-austausches in Pyridin bereits so stark, daß der Versuch ihn zu messen seinerzeit erfolglos blieb⁵⁾.

Bei Komplexen des Typs 2 ist durch systematische Veränderung der Substituenten in 3- und 5-Stellung eine gut abstuftbare Veränderung der Elektronendichte an den Donorsauerstoffatomen möglich, und zwar ohne sterische Veränderung der N₂O₂-Koordination. Eine entsprechende Veränderung der Elektronendichte an den Donorstickstoffatomen von 2 kann durch Substituenten in 4- und 6-Stellung erreicht werden. Da außerdem die im allgemeinen planar-quadratische Anordnung der Donoratome durch gezielte Veränderung des organischen Restes R schrittweise bis zur praktisch tetraedrischen Anordnung verzerrt werden kann, sind Komplexe des Typs 2 besonders brauchbar für systematische Studien.

Im Anschluß an die Untersuchung und Deutung des Einflusses der Substituenten X³ und X⁵ einerseits und der organischen Gruppe R andererseits auf die Ligandenfeldspektren von 2^{6,7)} haben wir kinetische Messungen an den entsprechenden Komplexen durchgeführt. Untersucht wurde dabei die Kinetik des Kupfer-austausches zwischen den Komplexen CuL₂ und ⁶⁴Cu-markiertem Mono(pyridin)kupfer(II)-acetat (= CuAc₂py) in Chloroform im Temperaturbereich 0–25°C entsprechend Gleichung (1).



In dieser Mitteilung I über den kinetischen Einfluß der Elektronendichte am Donorsauerstoff werden die kinetischen Daten diskutiert, die sich innerhalb der folgenden drei Reihen von Komplexen 2 ergeben haben:

- R = Äthyl; X³ = H; X⁵ = H, F, Cl, Br, J, NO₂, CH₃, OCH₃
- R = Neopentyl; X³ = H; X⁵ = H, F, Cl, Br, J, NO₂, CH₃, OCH₃
- R = Äthyl; X⁵ = CH₃; X³ = Cl, Br, J, NO₂, CH₃, OCH₃

Mitteilung II⁸⁾ soll die Ergebnisse und Diskussion zu der Frage bringen, wie sich die Veränderung der sterischen Verhältnisse am Kupfer auf die kinetischen Parameter der entsprechenden Komplexe auswirkt.

Ergebnisse und Diskussion

Die in dieser Arbeit untersuchten Komplexe 2 mit den Aminresten R = Äthyl und Neopentyl absorbieren in Chloroform bei etwa 600 nm⁶⁾. Aus der Analogie zu den entsprechenden Festkörperspektren^{7,9)} ergibt sich damit, daß sie eine weitgehend planare¹⁰⁾

⁶⁾ ^{6a)} H. Vofß, K. Wannowius und H. Elias, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 1402 (1974). – ^{6b)} H. Vofß, K. J. Wannowius und H. Elias, ebenda **37**, 79 (1975).

⁷⁾ L. Sacconi und M. Ciampolini, J. Chem. Soc. **1964**, 276.

⁸⁾ K. J. Wannowius, H. Vofß und H. Elias, in Vorbereitung.

⁹⁾ R. J. Dudley, R. J. Fereday, B. J. Hathaway und P. G. Hodgson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1341.

¹⁰⁾ R. H. Holm und M. J. O'Connor, Progr. Inorg. Chem. **14**, 241 (1971).

trans-N₂O₂-Koordinationsgeometrie besitzen. Dies ist praktisch unabhängig von den Substituenten X³ und X⁵ am aromatischen Ring, deren Einfluß auf das Absorptionsverhalten durch rein elektronische Effekte erklärt werden kann⁶⁾.

Der Isotopenaustausch wurde entsprechend Gleichung (1) zwischen 0 und 25°C mit einer schnell arbeitenden Trennmethode verfolgt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit *RG* kann für alle untersuchten Komplexe durch Geschwindigkeitsgleichung (2) beschrieben werden:

$$RG = \frac{k'[\text{CuL}_2] \cdot [(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}}{1 + k''[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}} \quad (2)$$

Die nach dieser Beziehung geforderte Abhängigkeit von der Komplexkonzentration erster Ordnung wird in Abb. 1 für ein Beispiel [$\text{CuL}_2 = \text{Cu}(3\text{-J-5-CH}_3\text{SA}=\text{N}-\text{Ät})_2$] belegt.

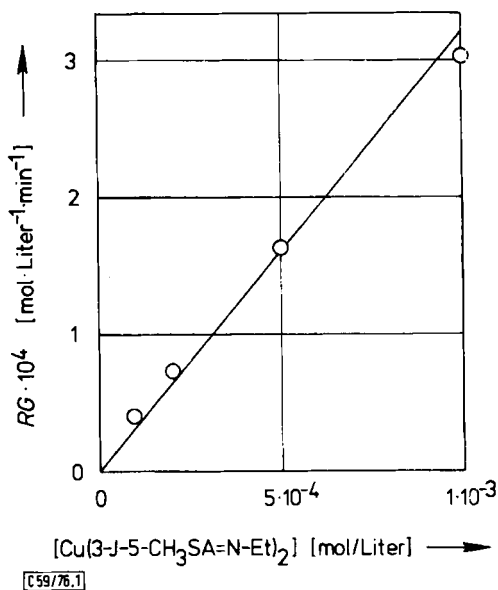


Abb. 1. Austauschgeschwindigkeit *RG* als Funktion der Konzentration an Bis(*N*-äthyl-3-jod-5-methylsalicylaldiminato)kupfer(II) bei 0°C ($[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter)

Die komplizierte Abhängigkeit von der Konzentration an dimerem CuAc₂py entsprechend Gleichung (2) fordert Linearität bei der Auftragung der Größe $[\text{CuL}_2]/RG$ als Funktion von $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{-1/2}$. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das im festen Zustand dimere CuAc₂py¹¹⁾ in Chloroform partiell in Monomere gespalten wird (kinetische Messungen¹²⁾ ergaben für die Dissoziationskonstante $K_d = 10^{-4}$ mol/Liter im Bereich 20–50°C). Deshalb ist in Gleichung (2) die effektive, d. h. nach der Dissoziation noch vorhandene Dimerenkonzentration einzusetzen. Das in Abb. 2 am Beispiel des Komplexes Cu(3-J-5-CH₃SA=N-Ät)₂ gezeigte „trial and error“-Verfahren bestätigt,

¹¹⁾ G. A. Barclay und C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc. 1961, 5244.

¹²⁾ K. J. Wannowius, H. Voß und H. Elias, Chem. Ber. 109, 2698 (1976).

daß für $K_d = 10^{-4}$ mol/Liter die geforderte Gerade resultiert. Man muß daraus schließen, daß die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_d im Bereich 0–50°C sehr gering ist.

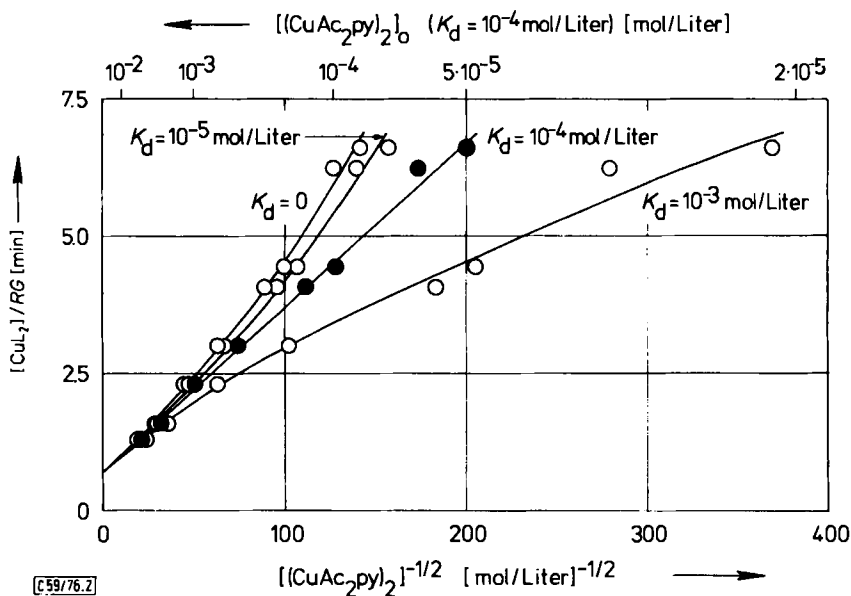
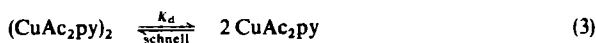


Abb. 2. Darstellung der Kupferacetat-Abhängigkeit entsprechend Gleichung (2) für den Austausch im System $\text{Cu}(3\text{-J-5-CH}_3\text{SA}=\text{N}-\text{Ät})_2/\text{CuAc}_2\text{py}/\text{CHCl}_3$ bei 0°C für verschiedene Werte von K_d

Die Reaktionsfolge (3)–(5) stellt einen plausiblen Mechanismus dar, der sowohl die Ordnung 1/2 bezüglich des Kupferacetat-Dimeren als auch den in der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung (2) auftretenden Nennerterm erklärt.



Denn unter Anwendung des Quasistationaritätsprinzips auf $[\text{CuL}_2']$, die Konzentration an „aktiviertem“ Komplex, ergibt sich die in der Form mit Gleichung (2) übereinstimmende Beziehung (6).

$$RG = \frac{k_1 \cdot (k_3/k_2) K_d^{1/2} \cdot [\text{CuL}_2][(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}}{1 + (k_3/k_2) \cdot K_d^{1/2} \cdot [(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}} \quad (6)$$

$$\frac{[\text{CuL}_2]}{RG} = \frac{1}{k_1(k_3/k_2)K_d^{1/2}} \cdot \frac{1}{[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}} + \frac{1}{k_1} \quad (6a)$$

Tab. 1. Geschwindigkeitsdaten für den Austausch zwischen Bis(salicylaldehyd)kopper(II)-Komplexen 2 und CuAc₂py im Temperaturbereich 0–25 °C

X ³	X ⁵	R ^{a)}	k ₁ [min ⁻¹]	k ₁ [(mol/ Liter) ^{-1/2} · min ⁻¹]	(k ₃ /k ₂)K ₉ ^{1/2} [(mol/ Liter) ^{-1/2}]	E _a ^{b)} [kcal/mol]	Konzentrations- und Temperaturbereiche		
							[(CuAc ₂ py) ₂] ₀ [mol/Liter] · 10 ⁴	[(CuL ₂) [mol/Liter] · 10 ⁴	T [°C]
H	H	neo-Pe	2.1 ± 0.28	75 ± 3.6	35 ± 5.0	17.3 ± 0.6	1.0–10.0 (13)	1.0–10.0 (7)	0–15 (7)
H	F	neo-Pe	3.4 ± 0.75	80 ± 4.5	24 ± 5.5	16.2 ± 0.5	1.0–10.0 (18)	1.0–10.0 (9)	0–15 (10)
H	Cl	neo-Pe	1.3 ± 0.34	41 ± 4.4	32 ± 9.1	19.0 ± 1.2	1.0–10.0 (17)	1.0–10.0 (11)	0–15 (7)
H	Br	neo-Pe	1.3 ± 0.42	29 ± 2.3	22 ± 7.2	20.1 ± 1.3	1.0–10.0 (17)	1.0–10.0 (8)	0–15 (8)
H	J	neo-Pe	0.88 ± 0.20	27 ± 1.7	31 ± 7.3	15.6 ± 0.7	1.0–10.0 (8)	1.0–10.0 (3)	0–15 (6)
H	NO ₂	neo-Pe	0.16 ± 0.016	2.40 ± 0.04	16 ± 2.8	17.6 ± 0.5	1.0–10.0 (13)	1.0–4.0 (7)	0–15 (5)
H	CH ₃	neo-Pe	19.5 ± 9.6	141 ± 8.3	7.2 ± 3.6	—	1.0–10.0 (14)	1.0–10.0 (8)	—
H	OCH ₃	neo-Pe	(> 20)	195 ± 14	—	—	1.0–10.0 (17)	1.0–10.0 (7)	—
Cl	CH ₃	Ät	1.05 ± 0.10	56 ± 4.1	53 ± 6.6	13.8 ± 0.5	1.0–50.0 (9)	1.0–25.0 (6)	0–20 (8)
Br	CH ₃	Ät	0.93 ± 0.08	42 ± 1.8	45 ± 4.3	13.5 ± 0.4	1.0–50.0 (9)	1.0–25.0 (6)	0–20 (8)
J	CH ₃	Ät	1.35 ± 0.18	33 ± 1.2	25 ± 3.4	18.2 ± 0.9	1.0–50.0 (11)	1.0–25.0 (6)	0–25 (9)
NO ₂	CH ₃	Ät	1.08 ± 0.29	30 ± 2.5	28 ± 7.8	16.0 ± 0.4	1.0–50.0 (10)	1.0–25.0 (6)	0–25 (8)
CH ₃	CH ₃	Ät	25 ± 12	675 ± 85	27 ± 14	7.5 ± 1.7	0.5–10.0 (8)	0.5–2.0 (5)	0–15 (10)
OCH ₃	CH ₃	Ät	32 ± 15	512 ± 42	16 ± 7.7	9.6 ± 0.9	0.5–5.0 (9)	0.5–2.0 (5)	0–15 (8)
H	H	Ät	(> 50)	(1000)	—	—	0.2–2.0 (7)	0.5–2.0 (3)	—
H	F	Ät	(> 50)	(1000)	—	—	0.2–0.5 (6)	0.2–1.0 (5)	—
H	Cl	Ät	(> 50)	(1000)	—	—	0.5–2.0 (7)	0.5–2.0 (4)	—
H	Br	Ät	(> 40)	(1000)	—	—	0.5–2.0 (5)	0.5–2.0 (3)	—
H	J	Ät	(> 30)	700 ± 60	—	15.1 ± 1.0	0.5–2.8 (7)	0.5–2.0 (3)	0–10 (3)
H	NO ₂	Ät	7.0 ± 5.5	42 ± 4.0	—	12.2 ± 0.6	0.5–10.0 (8)	0.5–2.0 (4)	0–25 (13)
H	CH ₃	Ät	—	(> 10 ³)	—	—	0.5–1.0 (2)	0.5–1.0 (2)	—
H	OCH ₃	Ät	—	(> 10 ³)	—	—	0.5–1.0 (2)	0.5–1.0 (2)	—

a) neo-Pe = Neopentyl; Ät = Äthyl.

b) Die Aktivierungsenergie wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei [(CuAc₂py)₂]₀ = 2.5 · 10⁻⁴ mol/Liter = konst. bestimmt.

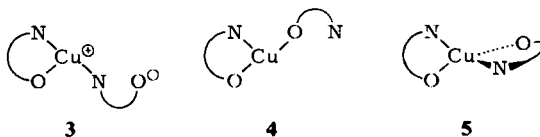
Steigung und Achsenabschnitt der für $K_d = 10^{-4}$ mol/Liter in Abb. 2 erhaltenen Geraden ermöglichen entsprechend Umformung (6a) die Bestimmung der Konstanten k_1 (durch Extrapolation auf $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2] = \infty$) und $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$.

Es konnte im einzelnen nachgewiesen werden, daß Gleichung (2) bzw. (6) nicht nur den Isotopenaustausch des Komplexes $\text{Cu}(3\text{-J-5-CH}_3\text{SA}=\text{N}-\ddot{\text{A}}\text{t})_2$ beschreibt, sondern für alle untersuchten Komplexe gilt. In Tab. 1 sind die kinetischen Daten zusammen mit den untersuchten Konzentrationsbereichen und der Zahl der im einzelnen jeweils durchgeführten Versuchsreihen angegeben. Die Austauschgeschwindigkeiten für Komplexe **2** mit $\text{R} = \ddot{\text{A}}\text{thyl}$ und $\text{X}^3 = \text{H}$ sind zum Teil so hoch, daß sie mit der angewandten Versuchstechnik nicht mehr exakt erfaßt, sondern nur noch abgeschätzt werden konnten. In diesen Fällen sind in Tab. 1 die entsprechenden Werte eingeklammert und die nicht mehr durch Extrapolation aus den Meßdaten bestimmbar k_1 -Werte weggelassen.

Die Variation von X^3 , X^5 oder auch R schlägt sich in veränderten Werten von k_1 (der Geschwindigkeitskonstanten für den „Aktivierungsschritt“ (4)) und der Aktivierungsenergie E_a nieder, während der Ausdruck $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ relativ konstant bleibt und keinen systematischen Gang zeigt (Mittelwert: $(k_3/k_2)K_d^{1/2} = 28 \pm 12$ (mol/Liter) $^{-1/2}$). Es erscheint daher angemessen, $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ als konstant anzusehen. Damit kann die Größe $\bar{k}_1 = k_1(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ (= reziproke Steigung der Geraden bei Darstellung entsprechend Gleichung (6a)) als Maß für k_1 herangezogen werden. Dies ist von Vorteil, da bei der Bestimmung von k_1 durch Extrapolation – besonders bei den schnellsten der untersuchten Systeme – recht große Fehler auftreten können. Wie man sieht, tauschen die Komplexe mit $\text{R} = \ddot{\text{A}}\text{thyl}$ etwa um den Faktor 20 schneller aus als die entsprechenden Komplexe mit $\text{R} = \text{Neopentyl}$, was die letzteren selbst für $\text{X}^5 = \text{CH}_3$ bzw. OCH_3 noch gut meßbar macht.

Natur der Zwischenstufe CuL'_2

Beim Isotopenaustausch entsprechend Gleichung (1) müssen die beiden Bindungen der koordinierten Salicylaldiminato-Liganden schrittweise aufgebrochen werden. Es erscheint daher plausibel, für die Bildung der Zwischenstufe CuL'_2 im Sinne eines ersten Schrittes anzunehmen, daß bei einem der Chelatliganden eine Bindung gespalten wird. Da die Liganden unsymmetrisch gebaut sind, ergeben sich als Möglichkeiten die Strukturen **3** und **4** mit primärer $\text{Cu}-\text{O}$ - oder $\text{Cu}-\text{N}$ -Bindungsspaltung:



Aufgrund der speziellen Chemie der Bis(salicylaldiminato)metall(II)-Komplexe ist auch ein Übergang zu einem Tetraeder, wie in Struktur **5** symbolisiert, denkbar. Bei Nickel(II)-Komplexen ist dieses Phänomen besonders ausgeprägt^{10, 13)}. Bei den Kupfer(II)-

¹³⁾ R. H. Holm, G. W. Everett jr. und A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem. 7, 83 (1966).

Komplexen lassen analoge Untersuchungsmethoden keinen eindeutigen Schluß zu^{14, 15)}, da diese Strukturisomerisierung in einem d^9 -Elektronensystem nicht mit einer Änderung des resultierenden Gesamtpins verbunden ist.

In der tetraedrischen Struktur **5** könnte ein Angriff von monomerem Kupferacetat am Donorsauerstoff erleichtert sein, da durch die Verdrehung zum Tetraeder die Sauerstoffatome einander angenähert werden und ein gleichzeitiger Angriff an beiden Sauerstoffatomen dadurch möglich ist.

Die Isolierbarkeit von zweikernigen Komplexen $\text{CuL}_2 \cdot \text{CuX}_2$ bzw. $\text{CuL} \cdot \text{CuX}_2$ aus der Reaktion der Salicylaldiminato-Komplexe **2** bzw. **1** mit Kupfer(II)-halogeniden zeigt, daß mit der Koordination der phenolischen Sauerstoffatome an das Zentralatom ihr Donorvermögen noch nicht erschöpft ist¹⁶⁾. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen konnte allerdings ein Additionsprodukt der Zusammensetzung $\text{CuL}_2 \cdot \text{CuAc}_2$ nicht isoliert werden. Die Absorptionsspektren von Gemischen aus CuL_2 und CuAc_2py zeigten nicht eine zu erwartende Veränderung.

Die Möglichkeit, daß unabhängig von diesen Befunden in geringer Konzentration vorliegende Zwischenstufen vom Typ $\text{CuL}_2 \cdot \text{CuAc}_2$ kinetisch wirksam sind, wird weiter unten behandelt.

In Chloroform erfolgt der Zentralatomaustausch der „salen“-Komplexe^{4, 12)} vom Typ **1** ebenfalls nach Gleichung (2), wie sie für die Komplexe vom Typ **2** mit zweizähligen Liganden gilt. Geht man davon aus, daß der Zentralatomaustausch damit auch nach dem gleichen Mechanismus, d. h. über eine analoge Zwischenstufe verläuft, so erscheint eine tetraedrische Struktur wie **5** wenig wahrscheinlich, da in den „salen“-Komplexen (wie Molekülmodelle zeigen) eine solche Struktur nicht ausgebildet werden kann.

Im Falle des Zentralatomaustausches der $\text{Cu}(\text{X}^5\text{-salen})$ -Komplexe wurde eine Öffnung des Chelatinges an der $\text{Cu}-\text{O}$ -Bindung postuliert¹²⁾, weil eine einleitende $\text{Cu}-\text{N}$ -Bindungsöffnung in diesen Komplexen nicht möglich ist. Bei den Bis(salicylaldiminato)-kupfer(II)-Komplexen dagegen muß für CuL_2' auch eine Struktur wie **4** in Betracht gezogen werden. Zur Entscheidung der Frage, ob Struktur **3** oder **4** für CuL_2' wahrscheinlicher ist, werden im folgenden die Substituenteneffekte herangezogen.

Einfluß der Substituenten in 3- und 5-Stellung

Verändert man bei den Komplexen CuL_2 die Elektronendichte an einem der beiden Donoratome, so sollte sich diese Änderung in der Geschwindigkeitskonstanten k_1 niederschlagen, wenn bei Reaktion (4) die Bindung zwischen diesem Donoratom und dem Zentralatom gespalten wird. Substituenten in 3- und 5-Stellung des aromatischen Ringes beeinflussen vorwiegend die Elektronendichte am Donorsauerstoffatom, während Substituenten in 4- und 6-Stellung vorwiegend auf den Donorstickstoff wirken.

¹⁴⁾ ^{14a)} H. P. Fritz, B. M. Golla, H. J. Keller und K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 725 (1966). — ^{14b)} H. J. Keller und K. E. Schwarzhans, Angew. Chem. **82**, 227 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 196 (1970).

¹⁵⁾ I. Bertini, A. Dei und A. Scozzafava, Inorg. Chem. **14**, 1526 (1975).

¹⁶⁾ ^{16a)} E. Sinn und C. M. Harris, Coord. Chem. Rev. **4**, 391 (1969). — ^{16b)} S. J. Gruber, C. M. Harris und E. Sinn, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1805 (1968). — ^{16c)} J. O. Miners, E. Sinn, R. B. Coles und C. M. Harris, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1149. — ^{16d)} M. Kato, K. Imai, Y. Muto, T. Tokii und H. B. J. Jonassen, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 109 (1973).

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß Substituenten in 3- und 5-Stellung zu einer deutlichen Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 führen, d. h. die „aktivierte“ Form des Komplexes, CuL_2' , ist mit 3 und nicht mit 4 vereinbar.

Quantitativ läßt sich die beobachtete Abstufung aufgrund unterschiedlicher Substituenten in 5-Stellung durch die *Hammettsche* Beziehung (7) beschreiben.

$$\lg \frac{\bar{k}_1(X^5)}{\bar{k}_1(\text{H})} = \rho \cdot \sigma_p \quad (7)$$

Die Prüfung auf isokinetisches Verhalten¹⁷⁾ zeigt, daß die relativen Abstufungen in k_1 über einen weiten Temperaturbereich erhalten bleiben¹⁸⁾. In Abb. 3 ist eine halb-logarithmische Auftragung der für 0°C bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}_1 gegen die Substituentenkonstante σ_p ¹⁹⁾ dargestellt. Da im Falle der Nitrogruppe direkte Resonanz zum Phenolat-Sauerstoff besteht, wurde hier der σ_p^\ominus -Wert verwendet²⁰⁻²²⁾. Aus der Steigung der Geraden in Abb. 3 erhält man $\rho = -1.3$.

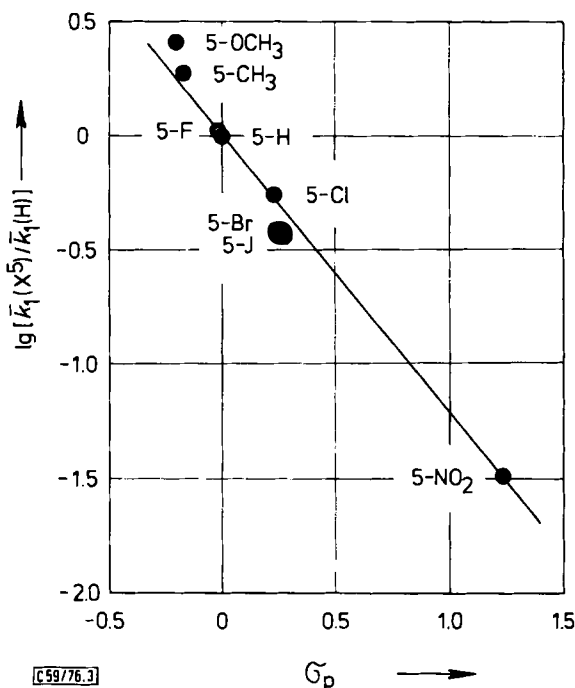


Abb. 3. Halblogarithmische Auftragung der für 0°C bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}_1 gegen σ_p .

¹⁷⁾ O. Exner, Progr. Phys. Org. Chem. 10, 411 (1973).

¹⁸⁾ K. J. Wannowius, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1975.

¹⁹⁾ J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, S. 88, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1966.

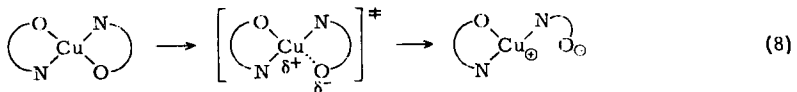
²⁰⁾ P. R. Wells, S. Ehrenson und R. W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem. 6, 147 (1968).

²¹⁾ A. I. Biggs und R. A. Robinson, J. Chem. Soc. 1961, 388.

²²⁾ H. H. Jaffe, Chem. Rev. 53, 191 (1953).

Dieser negative Wert für die Reaktionskonstante ρ bedeutet, daß eine Erhöhung der Elektronendichte am Donorsauerstoff zu einer Beschleunigung des Austausches führt. Das Reaktionszentrum wird also bei der Ausbildung des Übergangszustandes positiviert²³⁾.

Bei den vorliegenden planaren Komplexen CuL_2 sind die Donorsauerstoffatome, deren Elektronendichte bzw. Donorfähigkeit durch die Substituenten in 5-Stellung verändert wird, in *trans*-Stellung zueinander angeordnet. Da die Komplexe zwei gleiche Liganden L enthalten, wirkt sich der Substituenteneffekt doppelt aus.



Wenn man die Spaltung der Cu–O-Bindung entsprechend Schema (8) betrachtet, dann sollte gelten:

1. eine Erhöhung der Elektronendichte am Donorsauerstoffatom erschwert die Spaltung;
2. eine Erhöhung der Elektronendichte am Kupfer erleichtert die Spaltung (diese Erhöhung kann dann nur durch Übertragung von Elektronendichte über das *trans*-Sauerstoffatom des verbleibenden Liganden verursacht werden).

Da bei elektronenspendenden Substituenten eine Beschleunigung des k_1 -Schrittes beobachtet wird (s. Tab. 1), dominiert offenbar der über das Donorsauerstoffatom auf das Kupferzentration ausgeübte Substituenteneinfluß nach 2. als „*trans*-Effekt“.

Der Einfluß der Elektronendichte an den Donoratomen auf das Substitutionsverhalten von anorganischen Komplexverbindungen wurde bisher nur wenig²⁴⁾ und selten systematisch²⁵⁾ in der Literatur beschrieben. Es wurden negative Werte für die Reaktionskonstanten gefunden; allerdings waren die beobachteten Abstufungen in der Geschwindigkeit^{24, 25)} etwa um eine Größenordnung geringer als in der vorliegenden Arbeit.

Es wurde versucht, durch Anwendung der Zwei-Parameter-Darstellung (9) eine Auftrennung von induktiven und Resonanzeffekten zu erreichen^{20, 26)}. Der Wert für das Verhältnis $\lambda^p = \rho_R^p / \rho_I^p$ liegt bei $\lambda^p = 1.05$, d. h. die Resonanzeffekte haben nur eine

$$\lg \frac{\bar{k}_1(X^5)}{\bar{k}_1(H)} = \rho_I \cdot \sigma_I^p + \rho_R \cdot \sigma_R^p \quad (9)$$

geringfügig größere Bedeutung als die induktiven.

Der Ersatz von Wasserstoff in 3-Stellung durch elektronenziehende oder -spendende Substituenten führt in jedem Fall zu einer Herabsetzung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 (s. Tab. 1). Die k_1 -Werte können hier erwartungsgemäß nicht mit einer „Linearen-Freien-Enthalpie“-Beziehung wie (7) oder (9) korreliert werden. Bemerkenswert ist, daß die Halogene in 3-Stellung die Geschwindigkeit wesentlich stärker herabsetzen als in 5-Stellung. Dies könnte auf den gesteigerten induktiven Effekt zurückzuführen sein.

²³⁾ K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, 1. Aufl., S. 403 ff., J. Wiley, New York 1964.

²⁴⁾ ^{24a)} R. K. Steinhaus und D. W. Margerum, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 441 (1966). – ^{24b)} R. J. Angelici und J. R. Graham, *Inorg. Chem.* **6**, 988 (1967). – ^{24c)} J. R. Graham und R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **6**, 992 (1967). – ^{24d)} R. C. Conrad und J. V. Rund, *Inorg. Chem.* **11**, 129 (1972).

²⁵⁾ J. S. Oh und H. Freiser, *Anal. Chem.* **39**, 295 (1967).

²⁶⁾ S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, *Progr. Phys. Org. Chem.* **10**, 1 (1973).

Da jedoch ein Substituent in 3-Stellung im Falle der Bis(salicylaldiminato)metall(II)-Komplexe zu einer Behinderung mit dem Aminrest R des zweiten Liganden führen kann^{6,13)}, müssen für die Retardierung auch sterische Ursachen in Betracht gezogen werden, was in Mitteilung II⁸⁾ diskutiert werden soll.

Einfluß der Koordinationsgeometrie

Im Vergleich zu den planaren Cu(salen)-Komplexen¹²⁾ mit *cis*-N₂O₂-Donoratom-anordnung ist die bei gleicher Geschwindigkeitsgleichung auftretende extreme Beschleunigung des Zentralatomaustausches bei den hier untersuchten planaren Bis(salicylaldiminato)kupfer(II)-Komplexen mit *trans*-N₂O₂-Donoratom-anordnung erstaunlich; sie ist praktisch nur in einem höheren Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den Schritt der „Aktivierung“ begründet. Geht man davon aus, daß in beiden Fällen k_1 den gleichen Schritt der „Aktivierung“, d. h. die Öffnung der Cu–O-Chelatbindung beschreibt, so kann dieser Unterschied im wesentlichen zwei Ursachen haben. Einerseits gilt generell, daß die Erhöhung der Zähigkeit eines Chelatliganden den entsprechenden Komplex auch kinetisch stabilisiert. Andererseits führt der Übergang von Komplexen des Typs 2 zu denen des Typs 1 außerdem zu einer veränderten elektronischen Situation, die im folgenden diskutiert wird.

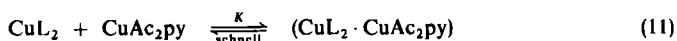
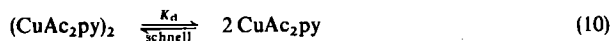
In den Salicylaldiminato-Komplexen des Kupfers findet eine π -Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen der phenolischen Sauerstoffatome und den d-Orbitalen des Kupfers statt^{6,9)} (für eine π -Wechselwirkung zwischen Kupfer und Stickstoff gibt es aufgrund von ESR-Messungen⁹⁾ keine Hinweise). In einem planaren Komplex sind die drei d-Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} zu einer π -Wechselwirkung befähigt. Während das in der Koordinationsebene liegende d_{xy} -Orbital in beiden Koordinationsgeometrien (*cis*-N₂O₂ und *trans*-N₂O₂) beansprucht wird, kann in einer *cis*-N₂O₂-Koordinationsgeometrie jedes Sauerstoffatom mit seinem „eigenen“ d-Orbital (d_{xz} und d_{yz}) eine vergleichsweise starke Wechselwirkung vom π -Typ eingehen. In den *trans*-N₂O₂-Komplexen ist eine Wechselwirkung der beiden O-Atome nur mit ein und demselben Orbital möglich und dementsprechend schwächer, was zur Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit beitragen kann. In diesem Zusammenhang sei an ähnliche Effekte bei Carbonyl-Komplexen erinnert, wo zwei in *trans*-Stellung zueinander stehende CO-Gruppen sich gegenseitig labilisieren²⁷⁾. Der *trans*-Effekt bei den Substitutionsreaktionen quadratisch-planarer Platin(II)-Komplexe mit gleichen Liganden in *trans*-Stellung wird ähnlich diskutiert²⁸⁾

Mechanismus über Assoziat-Bildung

Im Prinzip wäre für den beobachteten Kupferaustausch auch ein Mechanismus denkbar, der nach der Reaktionsfolge (10)–(12) über ein Assoziat aus Komplex und Kupferacetat verläuft (s. Diskussion weiter oben).

²⁷⁾ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1974.

²⁸⁾ l. c.¹¹⁾, S. 286 ff.



Ein solcher Mechanismus führt für hohe Kupferacetatkonzentrationen ($[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0 \cong [(\text{CuAc}_2\text{py})_2]$) ebenfalls zu einer Konzentrationsabhängigkeit (13), wie sie experimentell gefunden wurde.

$$RG = \frac{k_4 \cdot K \cdot K_d^{1/2} \cdot [\text{CuL}_2][(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0^{1/2}}{1 + K \cdot K_d^{1/2} \cdot [(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0^{1/2}} \quad (13)$$

Ein Vergleich der Geschwindigkeitsgleichungen (2) und (13) zeigt, daß die experimentelle Konstante k'' der Größe $(K \cdot K_d^{1/2})$ in Gleichung (13) entspricht. Man sollte erwarten, daß sich Veränderungen der Elektronendichte am Donorsauerstoffatom (z. B. durch Variation von X^5) – ähnlich wie bei der Säurestärke des Salicylaldehyds²⁹⁾ – auf die Lage des Gleichgewichts (11) und damit auf K auswirken. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, sind jedoch die Werte für k'' [$\cong (k_3/k_2)K_d^{1/2}$] praktisch konstant. Dies spricht gegen den Mechanismus (11)–(12), kann jedoch mit der Reaktionsfolge (3)–(5) erklärt werden. Denn nachdem sich entsprechend Gleichung (4) die „aktivierte“ Form des Komplexes, CuL_2' , im Sinne von Struktur 3 gebildet hat, reagiert sie nach Gleichung (5) mit monomerem Kupferacetat, und zwar vermutlich primär am anionischen Sauerstoff unter Knüpfung einer neuen Cu–O-Bindung. Diese Vorstellung würde eine Deutung für das praktisch konstante, von der Temperatur unabhängige k_3/k_2 -Verhältnis liefern: sowohl der k_2 -Schritt (Rückreaktion von 3) als auch der k_3 -Schritt (Weiterreaktion von 3) bestünde in der Knüpfung einer Cu–O-Bindung.

An dem in dieser Arbeit untersuchten Komplextyp werden zur Zeit Ligandenaustauschversuche durchgeführt, um mit einer weiteren Methode die hier gegebene mechanistische Interpretation zu überprüfen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. G. Herrmann, Universität Mainz, gilt unser Dank für die Neutronenbestrahlungen.

Experimenteller Teil

Mono(pyridin)kupfer(II)-acetat wurde nach Literaturangaben³⁰⁾ hergestellt. Die Bis(salicylaldehyd)kupfer(II)-Komplexe wurden nach der beschriebenen Methode⁶⁾ dargestellt. Die Elementaranalysen der Komplexe mit R = Äthyl wurden an anderer Stelle angegeben⁶⁾. Die analytischen Daten der Komplexe mit R = Neopentyl sind in Tab. 2 zusammen mit dem Lösungsmittel angegeben, das zum Umkristallisieren verwendet wurde. Das Lösungsmittel Chloroform

²⁹⁾ ^{29a)} M. Calvin und K. W. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2003 (1945). – ^{29b)} K. Clarke, R. A. Cowen, G. W. Gray und E. H. Osborne, J. Chem. Soc. 1963, 245. – ^{29c)} J. G. Jones, J. B. Poole, J. C. Tomkinson und R. J. P. Williams, ebenda 1958, 2001.

³⁰⁾ F. Foerster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 3416 (1892).

(p. a., Fa. Merck, Darmstadt) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. ^{64}Cu -markiertes CuAc_2py wurde durch Neutronenbestrahlung (Fluß: $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) am TRIGA-Reaktor der Universität Mainz über die Kernreaktion $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ erhalten und mit spezifischen Aktivitäten zwischen 50 und 100 $\mu\text{Ci}/\text{mmol}$ eingesetzt.

Tab. 2. Analytische Daten der Bis(*N*-neopentyl-5- X^5 -salicylaldiminato)kupfer(II)-Komplexe

X^5	Farbe	Umkrist. aus	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
					C	H	N
H	braun	$\text{CHCl}_3/\text{ÄtOH}$	188–190	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$ (444.1)	Ber. 64.91 Gef. 64.69	7.26 7.26	6.31 6.31
F	grünlich- braun	$\text{CHCl}_3/\text{P}\ddot{\text{A}}^{\text{a)}$	204	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$ (480.1)	Ber. 60.05 Gef. 60.12	6.30 6.32	5.84 5.72
Cl	braun	$\text{CHCl}_3/\text{P}\ddot{\text{A}}^{\text{a)}$	256	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$ (513.0)	Ber. 56.20 Gef. 56.15	5.90 5.76	5.46 5.28
Br	braun	$\text{CHCl}_3/\text{P}\ddot{\text{A}}^{\text{a)}$	248	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$ (601.9)	Ber. 47.89 Gef. 47.90	5.02 5.02	4.65 4.48
J	braun	$\text{CHCl}_3/\text{P}\ddot{\text{A}}^{\text{a)}$	262	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{J}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$ (695.9)	Ber. 41.42 Gef. 41.24	4.35 4.24	4.03 3.92
NO_2	grün	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	> 300	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cu}$ (534.1)	Ber. 53.98 Gef. 53.63	5.66 5.49	10.49 10.36
CH_3	braun	$\text{CHCl}_3/\text{P}\ddot{\text{A}}^{\text{a)}$	248	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cu}$ (472.1)	Ber. 66.14 Gef. 66.05	7.69 7.74	5.93 5.74
OCH_3	braun	ÄtOH	198–199	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$ (504.1)	Ber. 61.94 Gef. 62.03	7.36 7.19	5.56 5.67

^{a)} Petroläther, Siedebereich 50–75°C.

Die Austauschversuche wurden nach der beschriebenen Methode^{4,12)} durchgeführt, die eine rasche, extraktive Trennung der Reaktionspartner erlaubte. Bei Versuchen unterhalb von 10°C wurde das Kupferacetat mit einer auf etwa –10°C gekühlten Kochsalzlösung extrahiert. Diese Extraktion war in 3 s quantitativ. In der verbleibenden Chloroformphase wurde der Anstieg der ^{64}Cu -Aktivität im Komplex bestimmt. Die Auftragung von $\ln(1-F)$ (F = Austauschgrad³¹⁾) gegen die Reaktionszeit lieferte Geraden, die durch den Ursprung verliefen. Nur bei den schnellsten Austauschsystemen ergab sich bei linearem Verlauf der Austauschkurven ein Nullaustausch bis zu 20%, der sich auf einen Zeitfehler zurückführen läßt. Aus der Steigung der Austauschgeraden konnte in allen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit nach der *McKayschen* Gleichung³¹⁾ berechnet werden.

³¹⁾ A. C. Wahl und N. A. Bonner, *Radioactivity applied to Chemistry*, 1. Aufl., S. 7ff., J. Wiley, New York 1951.