

Kinetik des Metallaustausches bei [Bis(salicylaldiminato)]kupfer(II)-Komplexen in Chloroform, II¹⁾

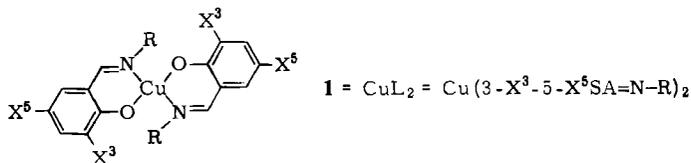
Notiz über den Einfluß sterischer Faktoren

Klaus J. Wannowius, Helmut Voß und Horst Elias*

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

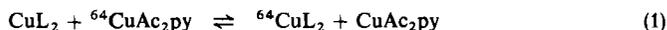
Eingegangen am 19. Mai 1976

In Mitteil. I¹⁾ wurde die Kinetik des isotopen Kupfereustausches an Bis(salicylaldiminato)-Komplexen des Kupfers(II), CuL₂ (1), in Abhängigkeit von der Elektronendichte am Donorsauerstoff (Variation von X³ und X⁵) beschrieben.



In der vorliegenden Arbeit wird am gleichen Komplextyp der kinetische Einfluß von Alkylresten R von unterschiedlicher Kettenlänge und Verzweigung untersucht.

Die Bedingungen für den Isotopenaustausch nach (1) entsprechen denen der Mitteil. I, d. h. Chloroform dient als Lösungsmittel und ⁶⁴Cu-markiertes Mono(pyridin)kupfer(II)acetat (= CuAc₂py) als Austauschpartner.



Die Variation des Alkylrestes schließt mit R = Ethyl (Et), Propyl (n-Pr), Isopropyl (i-Pr), Isobutyl (i-Bu), Neopentyl (neo-Pe) und Cyclohexyl (cy-Hex) solche Gruppen ein, bei denen aus sterischen Gründen eine pseudotetraedrische Verzerrung der bevorzugt planaren *trans*-N₂O₂-Koordinationsgeometrie zu erwarten ist²⁾. Für die Substituenten X³ und X⁵ wurde in allen Fällen Iod gewählt, um durch X⁵ = Iod die Austauschgeschwindigkeit relativ niedrig zu halten¹⁾ und um durch X³ = Iod die sterische Wechselwirkung zwischen R und X³ möglichst deutlich werden zu lassen.

Ergebnisse

Der Isotopenaustausch nach (1) folgt bei allen untersuchten Komplexen der experimentellen Geschwindigkeitsgleichung (2), die für den vorliegenden Komplex typ bereits in Mitteil. I beschrieben wurde (RG = Austauschgeschwindigkeit).

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

¹⁾ I. Mitteil.: K. J. Wannowius, H. Voß und H. Elias, Chem. Ber. 109, 3292 (1976).

²⁾ H. Voß, K. J. Wannowius und H. Elias, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1402 (1974).

In (2) ist für das Kupferacetat die effektive Dimerkonzentration einzusetzen, d. h. die $(\text{CuAc}_2\text{py})_2$ -Konzentration, die nach Berücksichtigung der partiellen Dissoziation ($K_d = 10^{-4} \text{ mol/Liter}^{1,3}$) in Lösung vorliegt. Die Überprüfung von (2) durch Auftragung der Größe $[\text{CuL}_2]/\text{RG}$ als Funktion von $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{-1/2}$ ergibt in allen Fällen Geraden (s. z. B. die Abb.), die die Bestimmung von k' und k'' aus Anstieg und Ordinatenabschnitt erlauben.

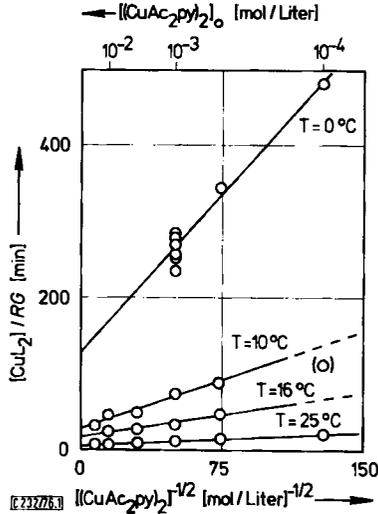
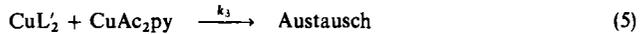
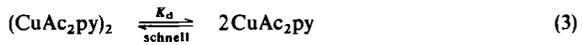


Abb.: Darstellung der Kupferacetat-Abhängigkeit entsprechend Gleichung (2) für den Austausch im System $\text{Cu}(3,5\text{-I}_2\text{SA}=\text{N-neo-Pe})_2/\text{CuAc}_2\text{py}/\text{CHCl}_3$ bei 0, 10, 16 und 25 °C (für $K_d = 10^{-4} \text{ mol/Liter}$)

Geschwindigkeitsgleichung (2) ist mit der Reaktionsfolge (3)–(5) vereinbar, wenn die Konzentration an „aktiviertem“ Komplex CuL'_2 quasistationär behandelt wird¹¹.



Es ergeben sich die Entsprechungen $k' = k_1(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ und $k'' = (k_3/k_2)K_d^{1/2}$. Damit können k_1 und – bei bekanntem $K_d - k_3/k_2$ aus Auftragungen entsprechend der Abb. ermittelt werden. Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit den Aktivierungsenergien in der Tab. angegeben.

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist sowohl im Ordinatenabschnitt ($= k_1^{-1}$) als auch implizit in der Steigung der Geraden ($= [k_1(k_3/k_2)K_d^{1/2}]^{-1}$) entsprechend (2) enthalten. Ihre Bestimmung aus dem Ordinatenabschnitt durch Extrapolation auf $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{-1/2} = 0$ führt zu Werten mit einem teilweise großen Fehler (siehe k_1 -Werte in der Tab.). Die Steigung der Geraden (in der Tab. in Form der reziproken Werte $\bar{k}_1 = k'$ angegeben) ist mit einem Fehler von nur etwa 10% behaftet. Der Quotient aus Ordinatenabschnitt und Steigung ergibt die Größe $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$, in

Tab.: Geschwindigkeitsdaten für den Kupfere Austausch zwischen [Bis(N-R-3,5-dihydroxyaldehydaminato)]kupfer(II)-Komplexen und markiertem CuAc₂py in Chloroform

R	T [°C]	k ₁ [min ⁻¹]	$\frac{k_1}{k_2}$ [(mol/Liter) ^{-1/2} · min ⁻¹]	$(\frac{k_3}{k_2})K_d^{1/2}$ [(mol/Liter) ^{-1/2}]	F ₀ ^{a)} [kcal/mol]	Konzentrationen und Temperaturen (Zahl der Messungen) [(CuAc ₂ py) ₂] ₀ [mol/Liter] · 10 ⁴	T [°C]
Et	0.0	1.02 ± 0.28	17.1 ± 0.8	17 ± 4.7	16.1 ± 0.4	1; 2; 5; 10; 25; 100	0(9); 5(1); 10(1); 15(1); 20(1); 25(1); 30(1)
n-Pr	0.0	0.40 ± 0.09	9.3 ± 0.56	23 ± 5.5	13.4 ± 0.6	1; 2; 5; 10; 25; 100; 400	0(12); 5(1); 10(1); 15(1); 20(1)
i-Pr	0.0	8.3 ± 7.6	57 ± 5.8	7 ± 6.3	16.9 ± 0.6	1; 2; 5; 10; 20; 50; 100	0(14); 5(1); 10(1); 15(1); 20(1)
cy-Hex	0.0	1.07 ± 0.07	66 ± 3.5	62 ± 5.3	—	2; 5; 10; 25	0(4)
i-Bu	0.0	0.058 ± 0.012	1.35 ± 0.10	24 ± 5.1	17.0 ± 0.8	2; 5; 10; 25; 100; 400	0(11); 5(2); 10(7); 15(1)
neo-Pe	0.0	0.0079 ± 0.0012	0.36 ± 0.04	46 ± 8.4	—	1; 2; 5; 10	0(9)
neo-Pe	10.0	0.036 ± 0.012	1.18 ± 0.28	32 ± 12.9	—	2; 5; 10; 25; 100; 400	2; 5; 10; 25; 50; 100(6)
neo-Pe	16.0	0.065 ± 0.020	2.5 ± 0.65	39 ± 15.7	20.4 ± 0.9 ^{b)} 20.7 ± 0.9 ^{c)}	0.5; 1; 5; 10; 25; 100	5; 10; 25; 50; 16(6)
neo-Pe	25.0	0.21 ± 0.036	8.6 ± 0.91	41 ± 8.2	—	1; 2; 5; 10; 25; 100; 400	5; 10; 25; 50 25(7)

^{a)} Aus der Temperaturabhängigkeit von $k = RG/[\text{CuL}_2]$ bei $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter.

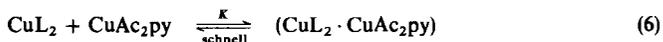
^{b)} Aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 .

^{c)} Aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 .

die sich der Fehler in k_1 überträgt. Die Werte für diese Größe zeigen bei Variation von R keinen systematischen Gang (interessanterweise liegen sie mit den Extremwerten 7 und 62 für 0°C im gleichen Bereich wie bei analogen Systemen^{1,3)}). Zur Diskussion der R-Abhängigkeit werden die Werte für k_1 benutzt. Die in der Tab. ebenfalls angegebenen Aktivierungsenergien haben bei einer Geschwindigkeitsgleichung wie (2) nur formalen Charakter (Ausnahme: R = Neopentyl). Der ebenfalls untersuchte Komplex CuL_2 mit R = Phenyl ($X^3 = X^5 = 1$) ist in der Tab. nicht aufgeführt: hier war der Austausch bei 0°C bereits nach der 1. Probennahme vollständig ($k_1 > 40 \text{ min}^{-1}$). Der Komplex mit R = *tert*-Butyl konnte mit der Methode des Isotopenaustausches nicht untersucht werden, da er mit dem Austauschpartner CuAc_2py eine Reaktion eingeht⁴⁾.

Diskussion

Der Metallaustausch von CuL_2 folgt in allen untersuchten Fällen (Variation von X^3 , X^5 und R) Geschwindigkeitsgleichung (2), die auch für $\text{Cu}(\text{salen})$ -Komplexe gilt^{1,3)}. In Mitteil. I wurde der Mechanismus (3)–(5) sowie ein Mechanismus über Assoziatbildung entsprechend (6) diskutiert; dort wie hier sprechen die vergleichsweise konstanten Werte für die Gleichgewichtskonstante K ($\cong (k_3/k_2)$) gegen den letzteren.



Der Übergang $\text{CuL}_2 \rightarrow \text{CuL}'_2$ wurde in Mitteil. I als Ringöffnung unter Spaltung einer Cu–O-Bindung interpretiert.

Der starke Einfluß des Aminrestes R auf die Geschwindigkeitskonstante k_1 zeigt, daß es sich hierbei um einen sterischen Effekt handeln muß (elektronische Effekte sind bei Komplexen CuL_2 von vergleichsweise geringer Bedeutung¹⁾).

Aufgrund der beobachteten Abstufungen können die Komplexe in folgende Gruppen unterteilt werden:

$$k_1 (\text{R} = \text{aromatisch}) \gg k_1 (\text{R} = \alpha\text{-verzweigt}) > k_1 (\text{R} = \beta\text{-verzweigt}) \gg k_1 (\text{Cu}(\text{salen}))^3)$$

Die sterischen Effekte spiegeln sich in den Absorptionsspektren der Komplexe CuL_2 in Chloroformlösung wider^{2,5)}. Zunehmende Verzweigung am α -C-Atom der *N*-Alkylgruppe verschiebt die Ligandenfeldbanden zu höheren Wellenlängen. Dieser Befund ist mit einer steigenden Verdrehung der planaren *trans*- N_2O_2 -Anordnung der Donoratome zum Tetraeder vereinbar^{5,6)}. Verzweigung am β -C-Atom führt nicht zu einer solchen Rotverschiebung. Aus der Lage der Ligandenfeldbanden ergibt sich die Reihe zunehmender tetraedrischer Verzerrung:



Durch große Substituenten, wie z. B. Iod, in 3-Stellung wird eine zusätzliche Verdrehung hervorgerufen⁵⁾, da sich hier die Alkylgruppe R und der Substituent X^3 des zweiten Liganden behindern.

Zur Diskussion des beobachteten Einflusses von R auf den Übergang $\text{CuL}_2 \rightarrow \text{CuL}'_2$ ist die Frage wichtig, ob dieser Schritt dissoziativ oder unter Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen assoziativ verläuft. Die Beschleunigung des Austausches für R = *i*-Pr und *cy*-Hex im Vergleich zu R = Et spricht für dissoziativen Charakter, weil so die in diesen Molekülen vorhandene Spannung abgebaut wird.

³⁾ K. J. Wannowius, H. Voß und H. Elias, Chem. Ber. 109, 2698 (1976).

⁴⁾ K. J. Wannowius, H. Voß und H. Elias, unveröffentl.

⁵⁾ H. Voß, K. J. Wannowius und H. Elias, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 79 (1975).

⁶⁾ L. Sacconi und M. Ciampolini, J. Chem. Soc. 1964, 276.

Diese Interpretation – je mehr Verzerrung, desto größer k_1 – vermag allerdings nicht zu erklären, warum die planaren bzw. nur wenig verzerrten Komplexe mit $R = \text{Et}$, $n\text{-Pr}$, $i\text{-Bu}$ und neo-Pe so unterschiedliche k_1 -Werte besitzen.

$$k_1(\text{Et}):k_1(n\text{-Pr}):k_1(i\text{-Bu}):k_1(\text{neo-Pe}) = 129:51:7.3:1 \quad (7)$$

Die beobachtete Abstufung (7) stützt die Vorstellung, daß Lösungsmittelmoleküle S an der Öffnung der Cu–O-Bindung beteiligt sind (8); denn eine Erhöhung der Zahl der Methylgruppen am β -C-Atom bewirkt zunehmende Abschirmung.



Die Frage, ob die erhöhte Austauschgeschwindigkeit für $R = i\text{-Pr}$ und cy-Hex auf der tetraedrischen Verzerrung dieser Komplexe beruht, bleibt offen.

Die in der Lit.⁷⁾ beschriebene Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit als Folge zunehmender Abschirmung bei $\text{Cu}(\text{chel})_2$ -Komplexen mit $\text{chel} = \text{Glycin}$, $N\text{-Methylglycin}$ und $N,N\text{-Dimethylglycin}$ bestätigt für Kupfer(II)-Komplexe den assoziativen Charakter des Ligandenaustausches in wäßriger Lösung.

Durch Zusatz eines Nucleophils, wie z. B. Pyridin, sollte sich eine Beteiligung des Lösungsmittels erkennen lassen. Tatsächlich wird die Austauschgeschwindigkeit in Gegenwart von Pyridin bei den [Bis(salicylaldiminato)]kupfer(II)-Komplexen erhöht⁸⁾. Allerdings ist dieser Befund nicht eindeutig; denn die Erhöhung kann auch auf einen Angriff von Pyridin am dimeren Kupfer(II)-acetat zurückgeführt werden, der zu einer Erhöhung der Monomerenkonzentration und damit zu einer schnelleren Austauschreaktion führt.

Für den Komplex mit $R = \text{neo-Pe}$ wurde aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 eine Aktivierungsenergie von $E_a = 20.4 \text{ kcal/mol}$ ermittelt. Dieser Wert darf im Hinblick auf (8) nicht ohne weiteres mit der Stärke der Cu–O-Bindung im Komplex korreliert werden. Die geringe Differenz zwischen $E_a(k_1)$ und $E_a(k_{-1})$ bestätigt die nur geringe Temperaturabhängigkeit der Größe $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ ^{1, 3)}.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 von Substituenten in 5-Stellung konnte für die weitgehend planaren CuL_2 -Komplexe mit der Hammettschen Beziehung beschrieben werden¹⁾. Es ergab sich (unabhängig von R) eine Reaktionskonstante $\rho = -1.3$ ¹⁾. Interessant ist, daß bei Anwesenheit von Iod in 3-Stellung der elektronische Einfluß der Substituenten in 5-Stellung vermindert wird. Der Wert für ρ sinkt in diesen Systemen auf $\rho = -0.3$ bis -0.4 . Dieser geringere elektronische Einfluß der X^5 -Substituenten deutet auf einen sterischen Effekt des Iods in 3-Stellung hin. Die elektronische Wechselwirkung ist durch eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie des Komplexes reduziert, wie sie sich auch im Absorptionsspektrum⁵⁾ niederschlägt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V. für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. G. Herrmann, Universität Mainz, gilt unser Dank für die Neutronenbestrahlungen.

⁷⁾ R. G. Pearson und M. M. Anderson, *Angew. Chem.* 77, 361 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 4, 281 (1965).

⁸⁾ K. J. Wannowius, H. Voß und H. Elias, unveröffentl.

Experimenteller Teil

Mono(pyridin)kupfer(II)-acetat wurde nach Literaturangaben⁹⁾ und die [Bis(salicylaldiminato)]-kupfer(II)-Komplexe wurden nach der beschriebenen Methode dargestellt^{2, 5)}.

[Bis(3,5-diiod-N-neopentylsalicylaldiminato)]kupfer(II): Schmp. 260°C (Zers.) (aus CHCl₃/Petrolether, 50–75°C).

C₂₄H₂₈CuI₄N₂O₂ (947.7) Ber. C 30.42 H 2.98 N 2.96 Gef. C 30.30 H 2.92 N 2.88

[Bis(N-cyclohexyl-3,5-diiodsalicylaldiminato)]kupfer(II): Schmp. 266°C (aus CHCl₃/Petrolether, 50–75°C).

C₂₆H₂₈CuI₄N₂O₂ (971.7) Ber. C 32.41 H 2.90 N 2.81 Gef. C 32.35 H 2.87 N 2.81

Die analytischen Daten der übrigen Komplexe wurden an anderer Stelle angegeben²⁾.

⁶⁴Cu-markiertes CuAc₂py wurde durch Neutronenbestrahlung (Fluß: $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) am TRIGA-Reaktor der Universität Mainz über die Kernreaktion ⁶³Cu(n,γ)⁶⁴Cu erhalten und mit spezifischen Aktivitäten zwischen 50 und 100 μCi/mmol eingesetzt.

Die Austauschversuche wurden nach der beschriebenen Methode³⁾ 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 ⁶⁴Cu-Aktivität im Komplex bestimmt. Die Auftragung von $\ln(1 - F)$ ($F = \text{Austauschgrad}^{10)$) gegen die Reaktionszeit lieferte Geraden, die durch den Ursprung verliefen. Aus der Steigung der Austauschgeraden konnte in allen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit nach der *McKayschen* Gleichung¹⁰⁾ berechnet werden.

⁹⁾ F. Foerster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 3416 (1892).

¹⁰⁾ A. C. Wahl und N. A. Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry, 1. Aufl., S. 7ff., J. Wiley, New York 1951.