

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. BARTELS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **47**, 7 (1964).
[2] H. BARTELS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **47**, 13 (1964); H. STICHER, Diss. ETH Zürich, 1963; R. BACH & H. STICHER, *Schweiz. landwirtschaftl. Forschung* **2**, 139 (1963).
[3] A. WEISS, G. REIFF & A. WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* **311**, 151 (1961).
[4] E. WEITZ, H. FRANCK & M. SCHUCHARD, *Chemikerztg.* **74**, 256 (1950).
[5] L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill Book Company, New York-London 1948, p. 184.
[6] J. CORSE & L. L. INGRAHAM, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5706 (1951).

**173. Reaktivität von Koordinationsverbindungen XII [1]¹⁾.
Einfluss verschiedener Liganden auf den Mechanismus der
Cu²⁺-katalysierten Autoxydation von *o*-Phenylendiamin**

von K. Wüthrich und S. Fallab

(25. VI. 64)

In früheren Mitteilungen berichteten wir über die Komplexbildungsreaktionen von *o*-Phenylendiamin (H₂B) mit Cu²⁺ [2] und über die Cu²⁺-Katalyse der Autoxydation von *o*-Phenylendiamin [1]. Die katalytische Wirkung des Cu²⁺-Ions beruht auf der Reaktivität eines Komplexes Cu(H₂B)₂²⁺ gegenüber molekularem Sauerstoff; der Oxydation geht die reversible Bildung eines Sauerstoffadduktes (H₂B)₂Cu²⁺(O₂) voran. Die beim Zerfall dieses ternären Komplexes entstehenden *o*-Phenylendiaminradikale H₂B[•] reagieren rasch weiter zum spektrophotometrisch gut erfassbaren dimolekularen Endprodukt der Reaktion, 3,5-Dihydro-2-amino-3-iminophenazin (PHEN). In der vorliegenden Arbeit berichten wir über den Einfluss verschiedener Liganden auf den Katalysemechanismus.

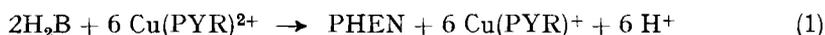
Auf Grund eines Vergleichs der Reaktionsgeschwindigkeit $v = d[\text{PHEN}]/dt$ in einer luftgesättigten Lösung von *o*-Phenylendiamin und CuSO₄ in den Konzentrationen 5 · 10⁻³M bzw. 5 · 10⁻⁴M mit den Reaktionsgeschwindigkeiten in entsprechenden Lösungen, die zusätzlich verschiedene Komplexbildner im Überschuss gegenüber Cu²⁺ enthielten, können die untersuchten Liganden in zwei Gruppen mit grundlegend verschiedener Wirkung eingeteilt werden. Die erste Gruppe umfasst Liganden, die bevorzugt Chelate bilden, z. B. Nitritotriessigsäure, Äthylendiamin und Äthylendiamin-tetraessigsäure. Sie bewirken eine vollständige Hemmung der katalytischen Wirkung der Cu²⁺-Ionen. Diese Liganden bilden beständigere Cu²⁺-Komplexe als *o*-Phenylendiamin und verhindern die Bildung des reaktiven Komplexes Cu(H₂B)₂²⁺; damit wird in Übereinstimmung mit [1] die Autoxydation des *o*-Phenylendiamins inhibiert.

Die Substanzen der zweiten Gruppe können in Metallkomplexen nur als einzählige Liganden auftreten. Nach den bisherigen Versuchen gehören Chlorid- und Bromid-Ionen, Ammoniak und verschiedene heterocyklische Basen zu dieser Gruppe. Die katalytische Wirkung der Cu²⁺-Ionen kann durch Zugabe solcher Liganden

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1616.

um einen Faktor 10–50 vergrößert werden, was durch den für die Katalyse mit freiem Cu^{2+} gefundenem Mechanismus [1] nicht erklärt werden kann. Um nähere Angaben über diese auffallende Reaktionsbeschleunigung zu erhalten, untersuchten wir die Katalyse der Autoxydation von *o*-Phenylendiamin durch Cu^{2+} -Komplexe mit den Liganden Pyridin, 2-Picolin, 2,6-Lutidin, 2,4,6-Collidin und Imidazol²⁾ 3).

Wenn wir Lösungen der Cu^{2+} -*o*-Phenylendiaminkomplexe mit Pyr^2) versetzten, war auch unter O_2 -Ausschluss eine Oxydation des *o*-Phenylendiamins zu beobachten. Wie Fig. 1 zeigt, setzt die Oxydation sofort mit maximaler Geschwindigkeit ein, kommt aber schon nach kurzer Zeit zum Stillstand. Die Resultate einiger einfacher Versuche bestätigten, dass bei dieser Reaktion $\text{Cu}(\text{Pyr})^{2+}$ zu $\text{Cu}(\text{Pyr})^+$ reduziert wird. Durch Kombination von spektrophotometrischen Untersuchungen mit paramagnetischen Elektronenresonanzmessungen konnten wir zeigen, dass die Stöchiometrie der Reaktion durch Gleichung (1) wiedergegeben wird [3]. Wir untersuchten nun zunächst die Kinetik der unter O_2 -Ausschluss ablaufenden Redoxreaktion.



Die folgenden Versuche zeigen, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins unter O_2 -Ausschluss $\text{Cu}(\text{Pyr})^{2+}$ als Elektronenakzeptor dient: (i) Wurde nach dem Reaktionsstillstand unter N_2 (s. Fig. 1) weiteres Cu^{2+} zur Lösung gegeben, so ging die Oxydation sofort weiter. (ii) Wurden Lösungen von $\text{Cu}(\text{Pyr})^+$ mit H_2B versetzt, so war keine Reaktion zu beobachten. Wässrige Lösungen von $\text{Cu}(\text{Pyr})^+$ stellten wir durch Reduktion entsprechender $\text{Cu}(\text{Pyr})^{2+}$ -Lösungen mit H_2/Pd her [4]. (iii) Durch EPR.-Messungen konnte während der Oxydation die Abnahme an $[\text{Cu}^{2+}]$ direkt verfolgt werden⁴⁾.

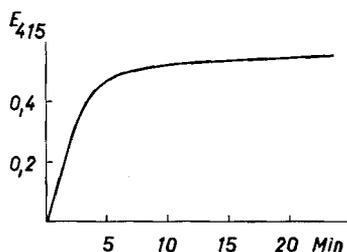
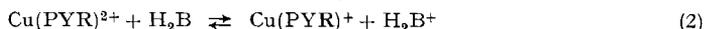


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Extinktion $E_{415} = \epsilon_{415} [\text{PHEN}]$ in einer Reaktionslösung unter O_2 -Ausschluss

$$[\text{H}_2\text{B}]_t = 10^{-3} \text{M}, [\text{Cu}^{2+}]_t = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}, [2\text{-Picolin}]_t = 0,2 \text{M}, \text{pH} = 6,1, T = 25^\circ$$

Dem Stillstand der Reaktion zwischen *o*-Phenylendiamin und $\text{Cu}(\text{Pyr})^{2+}$ in N_2 -gesättigter Lösung entspricht eine bestimmte Gleichgewichtslage von (2) und damit ein bestimmter Wert für



den Quotienten $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$, der mit EPR.-Messungen direkt bestimmt werden kann [3]. Wir untersuchten den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf diese Gleichgewichtslage und fanden, dass $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ nur von der Struktur der Base Pyr und von der Konzentration an freiem (nicht protoniertem) Pyr abhängig ist. Dieses Resultat war auf Grund thermodynamischer Überlegungen zu erwarten: Die freie Enthalpie der untersuchten Reaktion kann durch Gleichung

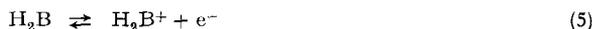
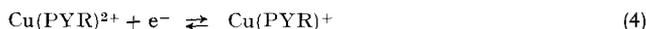
²⁾ Im folgenden wird für alle diese Basen die Abkürzung Pyr verwendet.

³⁾ Kontrollversuche zeigten, dass Cu^{2+} -Komplexe mit den übrigen Liganden der zweiten Gruppe einen entsprechenden Reaktionsverlauf ergeben.

⁴⁾ Über die paramagnetischen Elektronenresonanzmessungen, die wir im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit durchführten, wird an anderer Stelle ausführlich berichtet [3].

(3) ausgedrückt werden, wobei die Normalpotentiale für die Teilreaktionen (4) bzw. (5) mit E_0^{Cu} bzw. $E_0^{\text{H}_2\text{B}}$ bezeichnet sind. Die in (3) vorkommenden Grössen können z.T. abgeschätzt werden:

$$\Delta G = -nF \left(E_0^{\text{Cu}} + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} - E_0^{\text{H}_2\text{B}} - 0,059 \log \frac{[\text{H}_2\text{B}^+]}{[\text{H}_2\text{B}]} \right) \quad (3)$$



(i) Nach Untersuchungen von HAWKINS & PERRIN [5] ist E_0^{Cu} eine von Struktur und Konzentration der Komplexbildner PYR abhängige Grösse. Das Oxydationspotential von Cu^{2+} -Lösungen steigt mit zunehmender PYR, da $\text{Cu}(\text{PYR})^+$ im allgemeinen wesentlich stabiler ist als die entsprechenden Cu^{2+} -Komplexe. (ii) $E_0^{\text{H}_2\text{B}}$ ist bei den in unseren stark gepufferten Lösungen konstanten pH-Werten eine konstante Grösse [6]. (iii) $[\text{H}_2\text{B}]$ kann mit guter Näherung konstant gesetzt werden, da während der Reaktion nur ca. 3% des in der Lösung vorliegenden *o*-Phenyldiamins oxydiert werden. Im Gleichgewicht zwischen Bildung und Weiterreaktion der sehr instabilen Radikale H_2B^+ [1] [7] dürfte $[\text{H}_2\text{B}^+]$ während der Oxydation annähernd konstant sein. Damit kann auch $[\text{H}_2\text{B}^+]/[\text{H}_2\text{B}]$ als konstante Grösse betrachtet werden. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen ist die Gleichgewichtslage in den untersuchten Lösungen unabhängig von der *o*-Phenyldiaminkonzentration.

Die für die kinetischen Messungen verwendete Apparatur und die zur Herstellung der Lösungen benötigten Substanzen wurden früher beschrieben [1]. Die Apparatur erlaubte, während der Oxydation die Zunahme der Extinktion $E_{415} = \epsilon_{415} \cdot [\text{PHEN}]$ gegen die Zeit aufzutragen, den pH-Wert zu überprüfen, die Reaktionslösungen unter O_2 -Ausschluss zu halten oder mit bestimmten Gasen zu durchspülen und die Temperatur der Lösungen konstant zu halten. Die *o*-Phenyldiaminkonzentration wurde von 10^{-5}M bis 10^{-2}M und die Kupfer(II)-konzentration von 10^{-5}M bis 10^{-3}M variiert. Die Basenkonzentration $[\text{PYR}]_t$ betrug 10^{-2}M bis $4 \cdot 10^{-1}\text{M}$. Der pH-Wert wurde immer auf den der zugefügten Base PYR entsprechenden pK_s -Wert eingestellt, so dass die Konzentration an freiem PYR nach (6) gleich der halben totalen Basenkonzentration war. Die Ionen



stärke wurde durch Zugabe von 0,1-M KNO_3 annähernd konstant gehalten. Die Temperatur war konstant $25 \pm 1^\circ$. Durch Einleiten von N_2 , Luft bzw. reinem O_2 , hielten wir $[\text{O}_2]$ während der Reaktion konstant.

Zunächst konnte keine einfache Beziehung zwischen der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{PHEN}]/dt$ und der totalen *o*-Phenyldiaminkonzentration $[\text{H}_2\text{B}]_t$ gefunden werden (s. Fig. 2). Aus Fig. 3 ist zu ersehen, dass v_0 proportional $[\text{Cu}^{2+}]_t$ zunimmt,

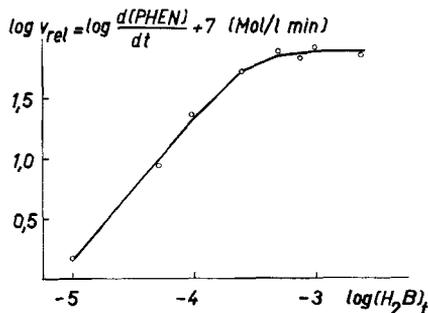


Fig. 2. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{PHEN}]/dt$ von der *o*-Phenyldiaminkonzentration, $[\text{Cu}^{2+}]_t = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $[\text{2-Picolin}]_t = 0,2\text{M}$, $\text{pH} = 6,1$, $T = 25^\circ$

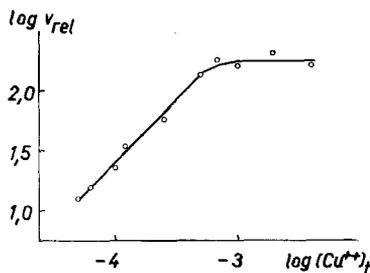


Fig. 3. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{PHEN}]/dt$ von der $[\text{Cu}^{2+}]_t$ $[\text{H}_2\text{B}]_t = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{2-Picolin}]_t = 0,2\text{M}$, $\text{pH} = 6,1$, $T = 25^\circ$

solange in der Lösung *o*-Phenylendiamin im Überschuss gegenüber Cu^{2+} vorliegt. Sobald $[\text{Cu}^{2+}]_t$ annähernd gleich $[\text{H}_2\text{B}]_t$ ist, kann v_0 durch weiteres Zufügen von Cu^{2+} nicht mehr beeinflusst werden. Auch zwischen v_0 und $[\text{Cu}^{2+}]_t$ liess sich zunächst keine für den ganzen untersuchten Bereich gültige Beziehung finden. Die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Ligandenkonzentration wurde bei $\text{pH} = \text{p}K_s$, also für Lösungen mit $[\text{PYR}] = \frac{1}{2} [\text{PYR}]_t$, untersucht (s. Fig. 4). Bei konstanter $[\text{PYR}]_t$ ist v_0 sehr stark vom pH-Wert der Lösung abhängig. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass diese pH-Abhängigkeit auf die Beziehung (7) zurückzu-

$$[\text{PYR}] = [\text{PYRH}^+] K_s / [\text{H}^+] \quad (7)$$

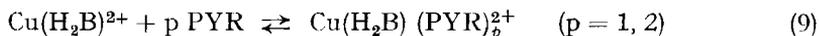
führen ist. Bei konstanter $[\text{PYR}]$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom pH-Wert der Lösung. Aus der Reaktionsbeschleunigung bei Erhöhung der Temperatur im Bereich 20–50° folgt für die scheinbare Aktivierungsenergie der Wert $\Delta F^\ddagger = 15,1 \text{ Kcal Mol}^{-1}$. Bei konstanter Ionenstärke ist v_0 unabhängig von der Ionenart. Eine Ausnahme bilden die Halogenide, deren Zugabe eine Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 zur Folge hat (vgl. 3)). Durch Änderung der $[\text{KNO}_3]$ wird v_0 wenig beeinflusst. Bei höheren $[\text{KNO}_3]$ bildet sich ein Niederschlag von $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2], wodurch die Oxydation vollständig gehemmt wird.

Das Fehlen einfacher Beziehungen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit v_0 und $[\text{Cu}^{2+}]_t$ bzw. zwischen v_0 und $[\text{H}_2\text{B}]_t$ dürfte wie bei der durch freies Cu^{2+} katalysierten Autoxydation des *o*-Phenylendiamins [1] mit den in den Reaktionslösungen vorliegenden Komplexbildungsgleichgewichten zusammenhängen. Die Verhältnisse sind im vorliegenden Fall aber ziemlich unübersichtlich, da eine grosse Zahl verschiedener Komplexe vorliegen kann. Neben $\text{Cu}(\text{PYR})_n^{2+}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) und $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})_m^{2+}$ ($m = 1, 2$) dürften auch gemischte Komplexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})(\text{PYR})_p^{2+}$ ($p = 1, 2$) auftreten, so dass die Anfangsgeschwindigkeit v_0 z. B. nach (8) zu formulieren wäre, wobei die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen reagierenden Partikel mit k bezeichnet sind. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit

$$v_0 = \sum_{n=1}^4 k_n [\text{Cu}(\text{PYR})_n^{2+}] [\text{H}_2\text{B}] + \sum_{m=1}^2 k_m [\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})_m^{2+}] [\text{PYR}] + \sum_{p=1}^2 k_p [\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})(\text{PYR})_p^{2+}] \quad (8)$$

v_0 von $[\text{H}_2\text{B}]_t$ bzw. von $[\text{PYR}]_t$ (s. Fig. 2 und 4) weist aber darauf hin, dass die zwei ersten Summen in (8) die Reaktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflussen, denn sonst wäre bei hohen $[\text{H}_2\text{B}]_t$ bzw. $[\text{PYR}]_t$ keine Sättigung zu beobachten. Da die Reaktion durch überschüssiges Cu^{2+} nicht gehemmt wird (Fig. 3), ist speziell auszuschliessen, dass v_0 wesentlich von der Konzentration an 1:2-Komplex $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})_2^{2+}$ abhängig ist [1]. Mit EPR.-Messungen konnten wir das Auftreten der in der dritten Summe von (8) berücksichtigen gemischten Komplexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})(\text{PYR})_p^{2+}$ direkt nachweisen. Eine rasche Oxydation läuft nur in Lösungen ab, die vorwiegend solche Mischkomplexe enthalten [3].

Die Bildung der gemischten Komplexe kann durch die Gleichgewichtsreaktion (9) beschrieben werden. Die Summe der Mischkonzentrationen ist demnach



proportional $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})^{2+}]$. Nach der früher beschriebenen Näherungsmethode [1] wurde nun berechnet, in welcher Weise v_0 von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})^{2+}]$ abhängig ist. Dabei setzten wir voraus, dass bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen (s. Fig. 5) das Gleichgewicht (10) praktisch vollständig auf die linke Seite verschoben ist, die

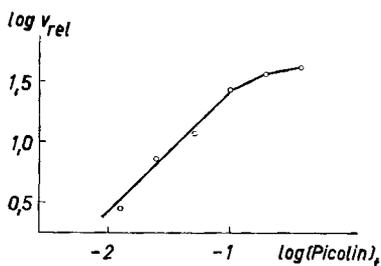


Fig. 4. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{PHEN}]/dt$ von der Konzentration an 2-Picolin $[\text{H}_2\text{B}]_t = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_t = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,1$, $T = 25^\circ$

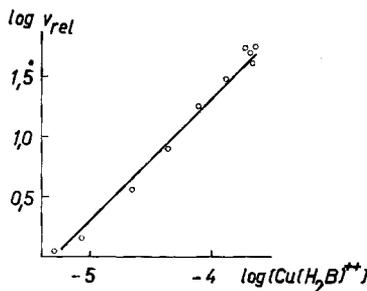
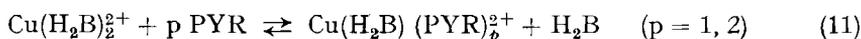
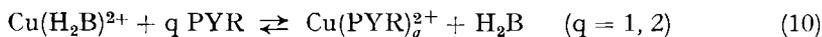


Fig. 5. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{PHEN}]/dt$ von der Konzentration an 1:1-Komplex $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})^{2+}$. $[\text{H}_2\text{B}]_t$ wurde variiert von $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_t = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{2-Picolin}]_t = 0,2 \text{ M}$, $\text{pH} = 6,1$, $T = 25^\circ$. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})^{2+}]$ wurde mit Hilfe der bekannten Komplexstabilitätskonstanten berechnet.

Bildung von $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})^{2+}$ durch PYR also nicht wesentlich beeinflusst wird⁵⁾, und dass (11) auf die Seite der Mischkomplexe verschoben ist. Das in Fig. 5 dargestellte



Resultat dieser Rechnung zeigt mit erstaunlich kleinen Abweichungen lineare Abhängigkeit zwischen v_0 und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})^{2+}]$.

Die Beziehung (8) kann nun zu (12) vereinfacht werden.

$$v_0 = k_1 [\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})(\text{PYR})^{2+}] + k_2 [\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})(\text{PYR})_2^{2+}] \quad (12)$$

Dieser neue Ausdruck für v_0 macht nicht nur die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von $[\text{H}_2\text{B}]_t$ und $[\text{Cu}^{2+}]_t$ (s. Fig. 2 und 3), sondern auch die Beziehung zwischen v_0 und $[\text{PYR}]_t$ (Fig. 4) verständlich: v_0 kann durch Erhöhung von $[\text{PYR}]_t$ nur beeinflusst werden, bis die Bildung der Mischkomplexe abgeschlossen ist.

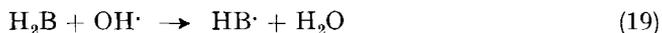
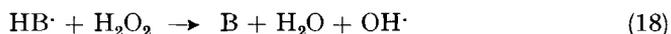
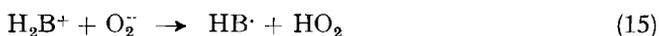
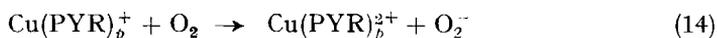
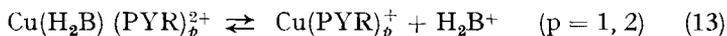
Weiterhin interessierten wir uns für den Oxydationsverlauf in Gegenwart von molekularem Sauerstoff. Es war zu erwarten, dass neben den in (12) berücksichtigten Reaktionen verschiedene Reaktionen zwischen O_2 und den in (8) aufgeführten

⁵⁾ Diese Voraussetzung ist nur für 2-Picolin, 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin erfüllt. Wie nach einem Vergleich der individuellen Komplexstabilitätskonstanten [2] [5] zu erwarten ist, wird H_2B durch Pyridin und Imidazol z. T. aus den 1:1-Komplexen verdrängt [3]. Damit wird die Konzentration an reaktiven Mischkomplexen herabgesetzt und entsprechend v_0 kleiner als in entsprechenden Lösungen mit den übrigen Basen PYR. Das Resultat dieser Abschätzung gilt deshalb nicht für Lösungen mit Pyridin oder Imidazol.

Komplexen zur resultierenden Oxydationsgeschwindigkeit $d[\text{PHEN}]/dt$ beitragen. Die experimentellen Untersuchungen ergaben folgende Ergebnisse: (i) Die Anfangsgeschwindigkeit v_0 in Lösungen von *o*-Phenylendiamin, Cu^{2+} und PYR ist praktisch unabhängig von der Sauerstoffkonzentration. Gegenüber der mit N_2 durchspülten Lösung ergab sich eine Reaktionsbeschleunigung um einen Faktor 1,1 bzw. 1,3, wenn die Lösung mit Luft bzw. O_2 gesättigt war. (ii) v_0 ist von den verschiedenen Reaktionsparametern $[\text{H}_2\text{B}]_t$, $[\text{Cu}^{2+}]_t$, $[\text{PYR}]_t$, pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur in gleicher Weise abhängig wie bei der Reaktion unter O_2 -Ausschluss. (iii) In Lösungen, in denen die Oxydation unter N_2 zum Stillstand gekommen ist (Fig. 1), bewirkt O_2 sofortige Weiterreaktion, wobei $v = v_0$ ist. (iv) In den unter N_2 stabilen Lösungen von H_2B , Cu^+ und PYR beginnt die Oxydation des *o*-Phenylendiamins sofort nach O_2 -Zufuhr.

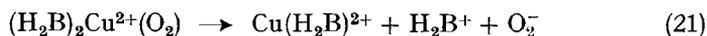
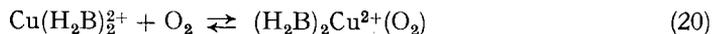
EPR.-Messungen [3] zeigten, dass in Luft- bzw. O_2 -durchspülter Lösung das Gleichgewicht $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ praktisch vollständig auf die Seite des Cu^{2+} verschoben ist. Die bei der Reaktion mit H_2B gebildeten $\text{Cu}^+(\text{PYR})$ -Komplexe werden demnach durch O_2 in rascher Reaktion zu den entsprechenden Cu^{2+} -Komplexen oxydiert, welche in der Folge wieder mit H_2B reagieren. Da $[\text{Cu}^{2+}]$ während der Oxydation praktisch konstant bleibt, ist im Gegensatz zur Reaktion unter O_2 -Ausschluss kein Stillstand zu beobachten, bevor das in der Lösung vorliegende *o*-Phenylendiamin vollständig oxydiert ist. Eine neben der Cu^{2+} -Katalyse denkbare Beschleunigung der Reaktion zwischen *o*-Phenylendiamin und O_2 durch das in geringen Konzentrationen vorliegende Cu^+ ist auszuschliessen, denn während des ganzen Reaktionsverlaufs ist die Geschwindigkeit $d[\text{PHEN}]/dt \leq v_0$. (Bei Reaktionsbeginn ist kein Cu^+ in der Lösung.)

Der durch die Gleichungen (13) bis (19) dargestellte Reaktionsmechanismus stimmt mit allen experimentellen Beobachtungen überein. Der innerhalb der Kom-



plexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})(\text{PYR})_p^{2+}$ stattfindende Elektronenübergang von H_2B auf Cu^{2+} ist der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Die rasch verlaufende Autoxydation von $\text{Cu}(\text{PYR})_p^+$ (14) und die nachfolgenden schnellen Radikalreaktionen, z. B. (15) bis (19), beeinflussen die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{PHEN}]/dt$ nicht direkt. Die geringe Erhöhung von v_0 mit zunehmender $[\text{O}_2]$ ist darauf zurückzuführen, dass im Zusammenhang mit den raschen Folgereaktionen (14) bis (19) die Rückreaktion von (13) vernachlässigbar gering wird. Weiter ist das

Auftreten direkter Reaktionen von *o*-Phenylendiamin mit O₂ nachgewiesen: (20) bis (21) [1]. Diese Reaktionen können aber nur einen geringen Einfluss auf $v = d[\text{PHEN}]/dt$



haben, weil sie im Vergleich zu (13) bis (14) langsam verlaufen und weil der Komplex $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})_2^{2+}$ in Lösungen von Cu^{2+} , H_2B und PYR bei den gewählten Konzentrationen (s. Fig. 5) in sehr geringen Konzentrationen vorliegt.

Die Beschleunigung der Cu^{2+} -katalysierten Autoxydation von *o*-Phenylendiamin durch die Liganden PYR beruht also darauf, dass durch den spezifischen Einfluss der Liganden auf die Redox Eigenschaften des Metalls eine direkte Redoxreaktion zwischen H_2B und $\text{Cu}(\text{PYR})_2^{2+}$ ermöglicht wird. Eine exakte Deutung dieser Ligandwirkung steht noch aus. Es kann vermutet werden, dass die π -Akzeptoreigenschaften des koordinativ gebundenen tertiären Stickstoffs für die erhöhte «Redoxbeweglichkeit» des Metallions verantwortlich sind (s. Fig. 6). Parallel zu diesem

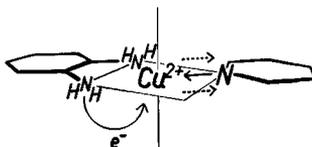


Fig. 6. Reaktiver Mischkomplex $\text{Cu}(\text{H}_2\text{B})(\text{PYR})_2^{2+}$

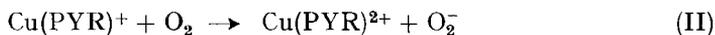
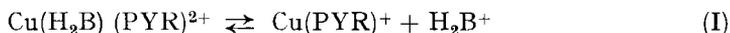
kinetischen Effekt geht eine thermodynamische Stabilisierung der Cu^+ -Stufe. Die im Vergleich zu den entsprechenden Cu^{2+} -Komplexen hohe Stabilität der 1:1- und 1:2-Komplexe von Cu^+ mit einzähnigen Aminen wird von ORGEL [8] darauf zurückgeführt, dass für Ionen mit d^{10} -Konfiguration der im allgemeinen aus einer niedrigen Koordinationszahl resultierende Energieverlust durch ds -Hybridisierung kompensiert werden kann. HAWKINS & PERRIN [5] weisen darauf hin, dass das Cu^+ -Ion stärker polarisierbar ist als Cu^{2+} , was, in anderen Worten ausgedrückt, in Cu^+ -Aminkomplexen eine weitergehende Überlappung der bindenden Orbitale bedeutet als in entsprechenden Cu^{2+} -Komplexen.

Der in den Gleichungen (13) und (14) wiedergegebene Mechanismus für die Katalyse einer Reaktion mit molekularem Sauerstoff, sinnvoll als «Zweitaktmechanismus» bezeichnet [9], ist schon für verschiedene andere homogene Metallkatalysen vorgeschlagen worden (s. z. B. [10]). Verschiedentlich ist auch auf Grund solcher Modellversuche auf die Wirkungsweise elektronenübertragender Kupferoxydasen geschlossen worden [11]. Die Resultate der vorliegenden und der vorangegangenen Mitteilung [1] machen recht deutlich, dass im allgemeinen für ein Redoxgeschehen verschiedene Reaktionswege offen stehen, und dass der unter gewissen Bedingungen festgestellte Mechanismus das Resultat vieler Faktoren ist. Relativ geringfügige Änderungen, z. B. der Komplexbildungstendenz von Reaktionsteilnehmern, können bewirken, dass der Reaktionsfluss praktisch vollständig von einem ersten Reaktionsweg auf einen zweiten möglichen hinüberwechselt. So hat die Untersuchung der Cu^{2+} -katalysierten Autoxydation von *o*-Phenylendiamin ge-

zeigt, dass unter günstigen Bedingungen ein aus mehreren Einelektronenschritten bestehender Mechanismus wirksam wird, der so rasch ist, dass der direkte Elektronenübergang vom Substrat auf die O₂-Molekel in einem ternären Komplex [1] kinetisch nicht mehr nachgewiesen werden kann.

SUMMARY

The Cu²⁺-catalyzed oxidation of *o*-phenylenediamine (H₂B) by O₂ is strongly influenced by different organic and inorganic ligands. While chelating agents, *e.g.* ethylenediamine and ethylenediamine tetraacetic acid, inhibit the catalysis by Cu²⁺, the reaction is accelerated under the influence of some monodentate ligands, *e.g.* Cl⁻, Br⁻, NH₃, pyridine and imidazole (PYR). We have found that these latter ligands enable the cupric ion to react directly with H₂B (I). The cuprous complex



formed in equilibrium is then reoxidized by O₂ (II). The rate determining oxidation step (I) is much faster than any direct reaction between *o*-phenylenediamine and O₂ catalyzed by cupric ion.

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XI.: K. WÜTHRICH & S. FALLAB, *Helv.* 47 (1964), im Druck.
- [2] K. WÜTHRICH & S. FALLAB, *Chimica* 17, 356 (1963).
- [3] K. WÜTHRICH, H. LÖLIGER & S. FALLAB, *Experientia* 20 (1964), im Druck.
- [4] G. SCHWARZENBACH & J. HELLER, *Helv.* 34, 576 (1951).
- [5] C. J. HAWKINS & D. D. PERRIN, *J. chem. Soc.* 1962, 351.
- [6] F. BÜRKI & L. JENNY, *Helv.* 30, 1750 (1947); R. F. PARKER & R. N. ADAMS, *Analytic. Chemistry* 28, 828 (1956).
- [7] A. Y. LEE & R. N. ADAMS, *Analytic. Chemistry* 34, 1587 (1962).
- [8] L. E. ORGEL, *J. chem. Soc.* 1958, 4186.
- [9] S. FALLAB, *Z. für naturw.-med. Grundlagenforschung* 1, 333 (1963).
- [10] H. NORD, *Acta chem. scand.* 9, 442 (1955).
- [11] B. G. MALMSTRÖM *et al.*, *Nature* 183, 321 (1959); T. NAKAMURA, *Biochim. biophys. Acta* 30, 44 (1958), 30, 540 (1958), 32, 499 (1960); E. WALAAS *et al.*, *Arch. Biochemistry Biophysics* 100, 97 (1963).