

89. Struktur und Aktivität von Cu^{II} -Komplexen bei der Katalyse radikalischer H_2O_2 -Zerlegungen

von H. Brintzinger und H. Erlenmeyer

(1. IV. 65)

Sowohl im Hinblick auf die oft diskutierte Frage, welche Mechanismen bei der radikalischen Zerlegung von H_2O_2 durch Metallkomplexe wirksam sind [1], wie auch im Hinblick auf eine Mitwirkung solcher Reaktionsmechanismen bei Umsetzungen zwischen H_2O_2 und biologischen Substraten [2] wäre es aufschlussreich zu wissen, welche relative Aktivität verschiedenen strukturierten Chelatkomplexen bei der Katalyse der Reaktion (1) zukommt. Am Beispiel der zweizähligen Chelate I, II und



III (Cu^{II} -Bipyridin, Cu^{II} -Äthylendiamin und Cu^{II} -Diphosphat) sowie des dreizähligen Chelates IV (Cu^{II} -Terpyridin) haben wir untersucht, welche katalytische Wirksamkeit verschiedene Liganden dem Cu-Katalysatorsystem verleihen.

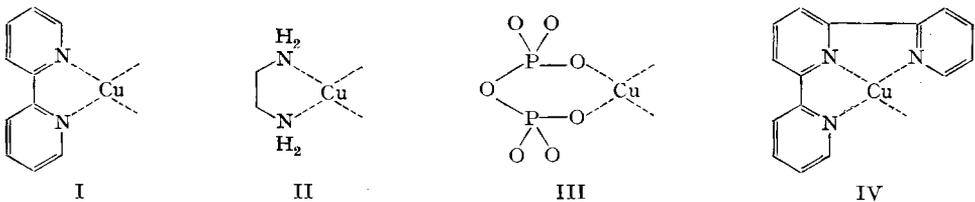


Fig. 1 zeigt die Anfangsgeschwindigkeit der H_2O_2 -Zersetzung in Lösungen der Komplexe I–IV¹⁾ gemessen in Abhängigkeit vom pH. Die Geschwindigkeit der durch die Komplexe I, II und III katalysierten H_2O_2 -Zersetzung wächst mit zunehmendem pH an. Bei Cu-Bipyridin als Katalysator beginnt der Aktivitätsanstieg bereits bei niedrigerem pH und verläuft steiler als bei Cu-Äthylendiamin, während Cu-Diphosphat erst bei höheren pH-Werten einen flachen Aktivitätsanstieg erkennen lässt. Mit Cu-Terpyridin ist auch bei hohen pH-Werten nur eine ganz geringe katalytische Aktivität festzustellen.

Während der H_2O_2 -Zersetzung nehmen die Reaktionslösungen eine gelbe Farbe an; im Absorptionsspektrum der Reaktionslösungen entspricht dieser Färbung eine Schulter des kurzwelligen Absorptions-Anstieges bei 360 nm. Fig. 2 zeigt die Intensität dieser Absorption bei 360 nm für H_2O_2 -haltige Lösungen der Komplexe I, II und III in Abhängigkeit vom pH: Die Extinktionen steigen mit zunehmendem pH an, und

¹⁾ Die Komplexe I–IV sind sämtlich so stabil, dass Ligand und Cu^{2+} in je $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ -Lösung im untersuchten pH-Gebiet zu mehr als 90% in Form des jeweils angegebenen Komplexes vorliegen.

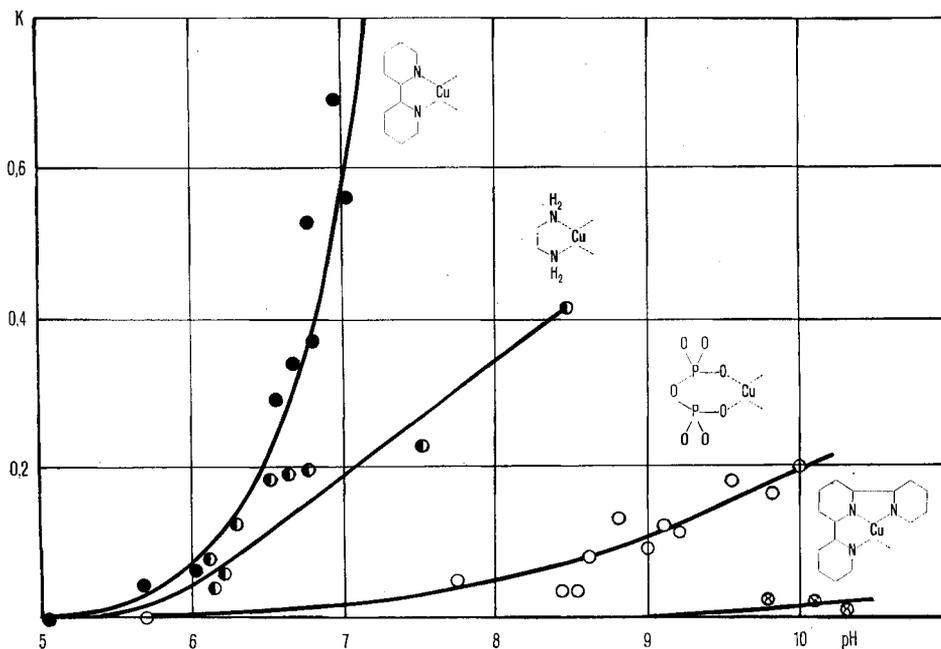


Fig. 1. Katalytische Aktivität von Cu^{II} -Bipyridin (●), Cu^{II} -Äthylendiamin (●), Cu^{II} -Diphosphat (○) und Cu^{II} -Terpyridin ⊕ (je $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$) bei der Zerlegung von H_2O_2 ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$), bestimmt als Anfangsgeschwindigkeitskonstante k einer Reaktion pseudo-erster Ordnung in H_2O_2 in Abhängigkeit vom pH

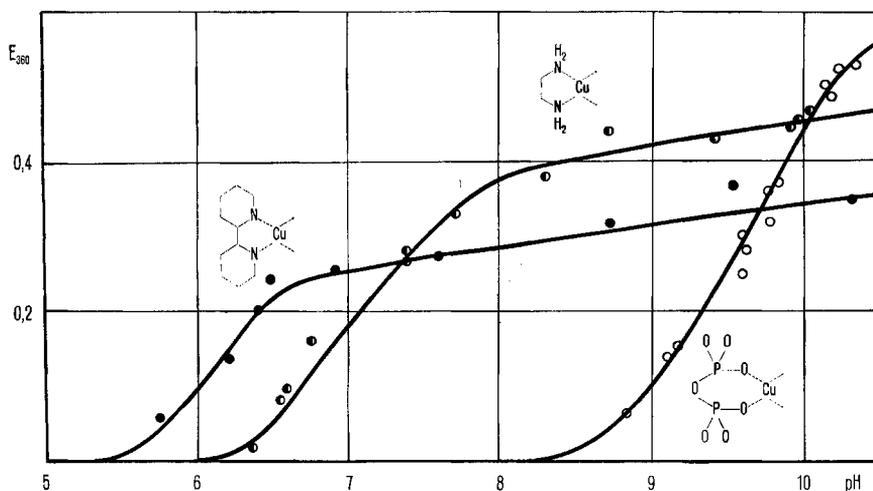


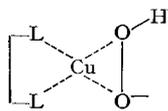
Fig. 2. Ausbildung ternärer Peroxokomplexe in H_2O_2 -haltigen ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$)-Lösungen von Cu^{II} -Bipyridin (●), Cu^{II} -Äthylendiamin (●) und Cu^{II} -Diphosphat (○) (je $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$) in Abhängigkeit vom pH,

gemessen an der Extinktionszunahme bei 360 nm

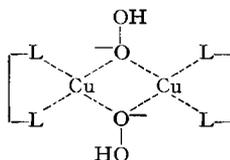
zwar in ähnlicher Weise wie die katalytische Aktivität bei der H_2O_2 -Zersetzung: Der Extinktionsanstieg beginnt bei Cu^{II} -Bipyridin bei niedrigeren pH-Werten als bei Cu^{II} -Äthylendiamin, während bei Cu^{II} -Diphosphat erst bei relativ hohen pH-Werten ein Extinktionsanstieg zu beobachten ist. Die der Gelbfärbung entsprechende Absorptionsschulter ist nach der Einstellung des pH-Wertes der Lösung sofort voll ausgebildet. Bei Cu^{II} -Terpyridin hingegen ist eine derartige Extinktionszunahme bei 360 nm nicht festzustellen²⁾.

Diskussion. – Die Beobachtung, dass die katalytische Aktivität der verschiedenen Cu^{II} -Chelate weitgehend ihrer Tendenz zur Ausbildung eines – die Absorption bei 360 nm verursachenden – Komplexes parallel geht, legt den Schluss nahe, dass diese Komplexpartikel ein Zwischenprodukt bei der H_2O_2 -Spaltung ist.

Nach der Art ihrer Entstehung dürfte diese Partikel einen ternären Komplex darstellen, aufgebaut aus dem jeweiligen Liganden, Cu^{2+} und dem Anion HOO^- . Die Tatsache, dass mit Cu^{II} -Terpyridin ein solcher ternärer Komplex nicht gebildet wird, bedeutet, dass in letzterem mindestens zwei der vier tetragonal-planar angeordneten Koordinationsstellen des Cu^{II} nicht durch den Ligand besetzt sein dürfen. Die Struktur des gelben Intermediärkomplexes enthält also entweder ein zweizählig gebundenes HOO^- -Anion (V) oder aber zwei HOO^- -Brücken in einem mehrkernigen Komplex (VI). Die Analogie zur polynuclearen Struktur von Cu^{II} -Hydroxokomplexen [3] und kinetisch verzögerte Gleichgewichts-Einstellungen³⁾ sprechen für polynucleare Strukturen wie VI. Die Frage, warum Cu^{II} -Diphosphat erst bei sehr viel höheren, Cu^{II} -Bipyridin hingegen bereits bei niedrigeren HOO^- -Konzentrationen den ternären Ligand- Cu^{II} - OOH^- -Komplex ausbildet als dies bei Cu^{II} -Äthylendiamin der Fall ist, wäre – im Rahmen einer allgemeineren Behandlung ternärer Komplexe – gesondert zu untersuchen⁴⁾. Die Bestimmung derjenigen Ligand-Metallkomplexe, durch die ein gegebenes Substrat optimal gebunden wird, wäre sowohl für ein Verständnis der Katalyse durch Metall-Enzyme, wie auch für ein gezieltes Aufsuchen von Katalysatorsystemen wesentlich.



V



VI

Zur Frage, welche Reaktionsmechanismen vom ternären Intermediärkomplex zu den radikalischen Folgeprodukten weiterführen, wäre zu prüfen, ob die unterschiedliche π -Elektronen-Akzeptor- bzw. Donator-Wirkung der untersuchten N- und O-Liganden ähnliche Konsequenzen für die homogene Katalyse der radikalischen H_2O_2 -

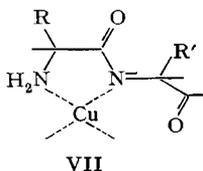
²⁾ Erst mit grosser zeitlicher Verzögerung tritt hier eine Gelbfärbung der Lösung ein, die, wie wir vermuten, mit einem Abbau des Terpyridin-Liganden durch Radikalreaktionen verknüpft ist.

³⁾ Die der Absorptionsschulter bei 360 nm entsprechende Gelbfärbung der Lösungen bleibt noch einige Zeit bestehen, wenn das in der Lösung vorhandene H_2O_2 bereits völlig zersetzt ist.

⁴⁾ JÖRGENSEN [4] hat einige in diesem Zusammenhang interessante Beobachtungen zusammengestellt.

Zerlegung⁵⁾ hat, wie etwa die durch *p*- bzw. *n*-Charakter gegebenen unterschiedlichen Eigenschaften von Halbleitern bei der heterogenen Katalyse dieser Reaktion [5].

Für Cu-katalysierte Umsetzungen zwischen H_2O_2 und biochemischen Substraten lässt sich aus unseren Ergebnissen mit Sicherheit festhalten: Im pH-Bereich von 6–8 haben N-Chelate vom Typus des Cu^{II} -Bipyridins oder Cu^{II} -Äthylendiamins eine vielfach höhere katalytische Aktivität als O-Chelate vom Typus des Cu^{II} -Diphosphates. An Nukleinsäuren z. B. werden Cu^{II} -Ionen, die koordinativ an heterocyclische Stickstoffbasen gebunden sind, mit wesentlich höherer Wahrscheinlichkeit Radikalreaktionen auslösen als solche mit koordinativer Bindung an Phosphatgruppen. Auch von Cu^{II} -Peptidkomplexen der allgemeinen Struktur VII ist auf Grund der Ähnlichkeit mit dem katalytisch aktiven Komplex II zu vermuten, dass sie bevorzugte Zentren radikalischer H_2O_2 -Reaktionen darstellen.



Experimentelles. – Wir verwendeten bei unseren Versuchen stabilisiertes H_2O_2 der Fa. MERCK AG, Darmstadt. Dieses verhielt sich hier, wie entsprechende Vergleichsversuche ergaben, völlig gleich wie aus Na_2O_2 selbstbereitetes H_2O_2 . Offenbar ist bei den beträchtlichen verwendeten Katalysatorkonzentrationen die Wirkung der Stabilisatoren nicht mehr wahrnehmbar.

Bei den kinetischen Versuchen wurden jeweils 20 ml einer $5 \cdot 10^{-4} M$ Komplex-Lösung und 5 ml $0,1 M$ H_2O_2 -Lösung zusammengegeben, mit $0,05 N$ NaOH der pH-Wert der Lösung eingestellt und nach verschiedenen Zeiten Proben zur Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration (photometrisch mit Hilfe von Titansulfat in $3 N$ H_2SO_4) entnommen. Messwerte, bei denen die H_2O_2 -Konzentration auf weniger als die Hälfte des Anfangswertes gesunken war, ergaben zu niedrige Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ($k = \ln ([H_2O_2]_0/[H_2O_2]_t)/t$) und wurden deshalb im allgemeinen nicht zur Auswertung herangezogen. Auf eine spezielle Thermostatisierung wurde verzichtet; die gemessenen Temperaturen der Messlösungen betragen $23^\circ \pm 2^\circ$.

Frl. M. DÜRSTELER und Frl. E. DALLE CARBONARE sowie Herr cand. phil. J. PORRET haben bei der experimentellen Durchführung dieser Arbeit in dankenswerter Weise mitgewirkt. – Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG gilt auch an dieser Stelle unser aufrichtiger Dank für die Unterstützung unserer Arbeiten.

SUMMARY

The bidentate N-chelates Cu^{II} -bipyridine and Cu^{II} -ethylenediamine are found to be more active in catalysis of H_2O_2 decomposition than the O-chelate Cu^{II} -diphosphate and the terdentate N-chelate Cu^{II} -terpyridine. This is paralleled by changes in the tendency to form ternary peroxo complexes from the respective chelates. Mechanisms and consequences of these catalytic features are discussed.

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Basel

⁵⁾ Zur unterschiedlichen katalytischen Wirksamkeit einiger anderer Cu_{II} -O- und -N-Chelate vergleiche auch [6].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Siehe z. B. J. H. BAXENDALE, *Advances in Catalysis* 4, 31 (1952); N. URI, *Chem. Rev.* 50, 375 (1952).
- [2] O. WARBURG, K. GAWEHN & A. W. GEISSLER, *Z. Naturforschung* 12b, 393 (1957); O. WARBURG, W. SCHRÖDER, H. S. GEWITZ & W. VÖLKER, *Naturwiss.* 45, 192 (1958); *Z. Naturforschung* 13b, 591 (1958); K. BERNEIS, M. KOFLER, W. BOLLAG, A. KAISER & A. LANGEMANN, *Experientia* 19, 132 (1963); R. ZELL, H. BRINTZINGER, B. PRIJS & H. ERLIENMEYER, *ibid.* 20, 117 (1964).
- [3] C. BERECKI-BIEDERMANN, *Arkiv Kemi* 9, 175 (1956).
- [4] C. K. JÖRGENSEN, *Inorg. Chemistry* 3, 1201 (1964).
- [5] G. M. SCHWAB & G. GREGER, *Z. Physikal. Chem.* 13, 248 (1957).
- [6] L. A. NIKOLAEV, in «The Origin of Life on Earth», F. Clark & R. L. SYNGE ed., New York 1959, p. 263; N. P. KEIER, L. F. RUBTSOVA & E. G. RUKHADZE, *Dokl. Akad. Nauk. UdSSR* 144, 1069 (1962).

90. Recherches sur la formation et la transformation des esters LIX [1]

Sur la préparation de monoesters sulfuriques d'amino-alcools et sur leur scission

par Emile Cherbuliez, St. Čolak-Antić, G. Wyss et J. Rabinowitz

(31. III. 65)

A. — Nous avons préparé quelques nouveaux monoesters sulfuriques d'amino-alcools en utilisant le procédé que nous avons déjà décrit [2] et qui consiste à chauffer l'hydrogénosulfate d'amino-alcool correspondant à 180–200°, sous vide.

Les amino-alcools mis en œuvre ont été obtenus dans le commerce, sauf le chlorure de (diméthyl-dodécyl-ammonium)-2-éthanol-1, que nous avons préparé par quaternisation du diméthylamino-2-éthanol à l'aide du chlorure de dodécyle [3].

Lorsque la fonction basique et le groupement –OH ne sont pas fixés directement sur des cycles aromatiques, l'estérification se fait normalement avec de bons rendements.

Dans le cas du (*p*-aminophényl)-2-éthanol (–NH₂ sur le noyau) nous avons observé une estérification de ce produit (le dérivé obtenu est hydrolysé par HCl 1N à reflux, avec libération d'acide sulfurique), alors que la (*p*-hydroxyphényl)-2-éthylamine ou tyramine (–OH sur le noyau) conduit à un composé qui ne libère pas de sulfate minéral dans les mêmes conditions; ce produit résulte probablement d'une sulfonation du noyau, activé par le groupement phénolique.

Quant au chlorure de (diméthyl-dodécyl-ammonium)-2-éthanol, il fournit le mono-ester sulfurique correspondant avec un bon rendement:

