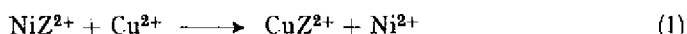


20. Zum Mechanismus einer Metallaustauschreaktion in wässriger Lösung

von A. Uettwiller und S. Fallab

(5. X. 65)

Die relativ hohe kinetische Stabilität von Nickel(II)-Amin-Komplexen hat zur Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Dissoziation von Nickel-Chelaten sowie von Umsetzungen vom Typ (1)¹⁾ in einem Messbereich liegen, der einfachen spektrophotometrischen Methoden zugänglich ist. Wir untersuchten die Kinetik der Reaktion (1)



mit den Komplexbildnern $Z_I = 1,6\text{-Di-(2-pyridyl)-2,5-diazahexan}$ und $Z_{II} = 1,6\text{-Di-(6-methyl-2-pyridyl)-2,5-diazahexan}$. Sowohl Ni^{2+} wie Cu^{2+} bilden praktisch ausschliesslich Chelate von der Zusammensetzung NiZ^{2+} und CuZ^{2+} , sofern die Bedingung $[\text{M}^{2+}]_{\text{tot}} \ll 10[\text{Z}]_{\text{tot}}$ erfüllt ist. Währenddem im Falle von NiZ^{2+} die Einstellung der Komplexgleichgewichtslage mit $t_{1/2}$ in der Grössenordnung von Sekunden erfolgt, erweist sich NiZ^{2+} als kinetisch recht träges System. Die Halbwertszeiten von Bildung und Zerfall liegen in der Grössenordnung von Minuten. Nach Untersuchungen von WILKINS *et al.* [2] erhöht sich die kinetische Stabilität von Nickel(II)-Aminkomplexen, wenn im Komplexbildner heterocyclisch gebundener Stickstoff vorliegt. Die π -Akzeptoreigenschaften dieser Ligandengruppe führen zu einer vergleichsweise geringen Protonenbasizität und damit zu Eigenschaften, die am besten in der von PEARSON [3] vorgeschlagenen Klassifizierung als «weich» beschrieben werden und die zweifellos für die enorme kinetische Stabilität des Systems NiZ^{2+} verantwortlich sind. Die Resultate der reaktionskinetischen Untersuchung von (1) mit Z_I und Z_{II} ermöglichten die Aufstellung eines detaillierten Reaktionsmechanismus und lieferten überdies einen direkten Anhaltspunkt für Bildung und Grössenordnung der Stabilität eines beim Austausch auftretenden binucelaren Zwischenprodukts $\text{Ni}^{2+}\text{ZCu}^{2+}$.

Experimentelles. – Die Darstellung von Z_I ist bereits in der Literatur verzeichnet [4]. Zur Darstellung des Methyl-substituierten Derivates Z_{II} verfahren wir in analoger Weise. Beide Liganden besitzen vier basische Gruppen, wovon die beiden mittleren sekundären Aminogruppen relativ stark, die beiden endständigen Pyridinstickstoffe aber sehr schwach basisch sind. Die beiden niedrigen pK_a -Werte bestimmten wir spektrophotometrisch: Die freien Basen Z_I und Z_{II} besitzen im IVV ausserordentlich Absorptionsbanden bei 255 bzw. 265 nm, die sich bei Protonierung der Pyridinstickstoffe erhöhen. Die beiden hohen pK_a -Werte liessen sich direkt aus den potentiometrischen Titrationskurven graphisch ermitteln. In 0,8 M KCl-Lösung²⁾ fanden wir bei 25° für Z_I die Werte: 1,6; 1,8; 5,6; 8,5 [5] und für Z_{II} : 1,6; 2,9; 5,8; 8,5³⁾.

Alle Komplexbildungsreaktionen untersuchten wir in Chloracetat- bzw. Acetatpuffern. Durch Absorptionsmessungen an Mischreihen, in denen $[\text{M}]_{\text{tot}} + [\text{Z}]_{\text{tot}} = \text{konstant}$, ermittelten wir bei verschiedenen pH-Werten im Bereich 1–5 die stöchiometrische Zusammensetzung 1:1. Die inten-

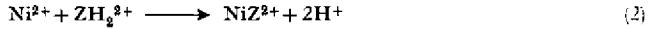
¹⁾ Verschiedene Austauschreaktionen dieser Art sind bereits von MARGERUM und Mitarbeitern untersucht worden [1].

²⁾ Alle kinetischen Versuche wurden bei Ionenstärke $\mu = 0,8$ durchgeführt.

³⁾ Die Fehlergrenze beträgt $\pm 0,05$.

siv blauen Kupferkomplexe CuZ_1^{2+} und CuZ_{II}^{2+} absorbieren maximal bei 600 bzw. 650 nm mit den molaren Extinktionskoeffizienten $1,60 \cdot 10^2$ und $1,74 \cdot 10^2$. Die blass violetten Nickelkomplexe NiZ_1^{2+} und NiZ_{II}^{2+} haben das Absorptionsmaximum bei 560 bzw. 580 nm mit Absorptionskoeffizienten 7 bzw. 8.

CuZ_1^{2+} und CuZ_{II}^{2+} bilden sich innerhalb von Sekunden. Die Bildung von NiZ_1^{2+} und NiZ_{II}^{2+} , deren Mechanismus wir nicht weiter untersuchten, ist wesentlich langsamer. $d[\text{NiZ}_1]/dt$ ist proportional $[\text{Ni}^{2+}]$ und $[\text{Z}_I]$, zeigt aber eine komplizierte pH-Abhängigkeit. Bei pH 1 ergibt sich Proportionalität zu $1/[\text{H}^+]^2$, bei $\text{pH} \geq 2$ zu $1/[\text{H}^+]$. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint demnach die bimolekulare Umsetzung zwischen Ni^{2+} und ZH_2^{2+} zu sein (2). Bei pH 2, 17² und $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{tot}} = [\text{Z}_I]_{\text{tot}} = 10^{-2} \text{ M}$ beträgt die Geschwindigkeit $4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.



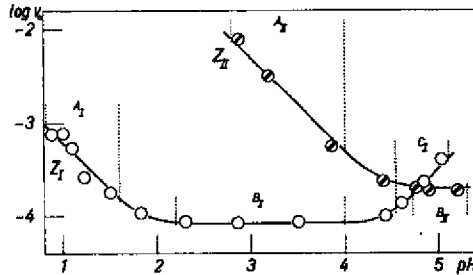
Die Zerfallsreaktionen von NiZ^{2+} studierten wir durch Ansäuern von neutralen, mit äquivalenten Mengen an NiSO_4 und Z gebildeten Lösungen⁴⁾. Für beide Liganden ergab sich im untersuchten pH-Bereich (Z_I : 0,6–1,5; Z_{II} : 2,2–3,0) die kinetische Beziehung (3).

$$-d[\text{NiZ}^{2+}]/dt = k_3[\text{NiZ}^{2+}][\text{H}^+]^5 \quad (3)$$

Die Dissoziation von NiZ^{2+} sowie alle unten beschriebenen Austauschreaktionen studierten wir bei 45°. ⁴⁵ k_3 betrug ca. $1 \text{ l Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ⁶⁾. Der sehr viel raschere Zerfall von NiZ_{II}^{2+} musste bei 18° bestimmt werden: ¹⁸ $k_3 = 1,5 \cdot 10^6$ ⁶⁾. Eine spektrophotometrische Bestimmung der Grössenordnung⁷⁾ der Gleichgewichtskonstante K (4) ergab die folgenden logarithmischen Werte: CuZ_1^{2+} 17,7; CuZ_{II}^{2+} 15,0; NiZ_1^{2+} 15,8; NiZ_{II}^{2+} 11,4.

$$K = [\text{MZ}^{2+}]/[\text{M}^{2+}][\text{Z}] \quad (4)$$

Bei der Untersuchung der Kinetik der Austauschreaktion (1) gingen wir von $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösungen an NiZ^{2+} aus. Nach Zugabe einer CuSO_4 -Lösung direkt in die Messküvette wurde die Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{CuZ}^{2+}]/dt$ spektrophotometrisch gemessen. In der Figur ist die pH-Abhän-



pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Austauschreaktion (1) bei 45° und $\mu_{\text{tot}} = 0,8$,
 $[\text{NiZ}^{2+}]_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = 5,5 \cdot 10^{-3}$.

gigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für beide Liganden aufgezeichnet. Für alle Messpunkte war $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} = 5 \cdot 10^{-3}$. Unter den angegebenen Bedingungen ist die Bildung von NiZ^{2+} in der Aus-

⁴⁾ Alle kinetischen Resultate basieren auf spektrophotometrischen Messungen, die an Lösungen mit $\mu = 0,8$ mit Hilfe eines Spektrophotometers BECKMAN DB ausgeführt wurden. Absorptionsänderungen wurden direkt mit Hilfe eines Schreibers Photovolt-Varicord aufgezeichnet.

⁶⁾ Der Index der Geschwindigkeitskonstante k bezieht sich jeweils auf die Nummer der Gleichung im Text.

⁶⁾ Da sehr kleine Extinktionsänderungen ausgewertet werden mussten, sind die kinetischen Konstanten des Zerfalls von NiZ^{2+} bloss auf einen Faktor 2 genau.

⁷⁾ Die genaue Kenntnis der thermodynamischen Stabilität war zur Ermittlung des Austauschmechanismus nicht notwendig. Eine genauere Untersuchung der Stabilität von CuZ_1^{2+} und NiZ_1^{2+} lag bereits vor [5]. A. E. MARTELL und Mitarbeiter fanden bei 20° und $\mu = 0,1$ die $\log K$ -Werte: 16,3 und 12,7.

gangslösung für den Liganden Z_I praktisch vollständig ab pH 1,3 und für den Liganden Z_{II} ab pH 3,5. Für beide Liganden gilt im ganzen untersuchten pH-Bereich die kinetische Beziehung (5)

$$d[\text{CuZ}^{2+}]/dt = k_6[\text{NiZ}^{2+}] \quad (5)$$

sofern $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}} \gg 10[\text{NiZ}^{2+}]$. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des verdrängenden Ions Cu^{2+} ist je nach pH-Bereich verschieden. Für beide Liganden ist die Reaktionsgeschwindigkeit in den pH-abhängigen kinetischen Bereichen mit $d(\log v_0)/d(\text{pH}) = -1$ unabhängig von $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}}$ (Bereich A, Fig.).

In den pH-unabhängigen kinetischen Bereichen B hingegen, für Z_I pH 2,0–3,5 und für Z_{II} pH > 4 , gilt Beziehung (6), sofern keiner der beiden Reaktionspartner Cu^{2+} oder NiZ^{2+} in einem

$$d[\text{CuZ}^{2+}]/dt = k_6[\text{Cu}^{2+}][\text{NiZ}^{2+}] \quad (6)$$

mehr als 10fachen Überschuss angewandt wird. Für den Liganden Z_I ermittelten wir ${}^6_1k_6 = 4 \text{ l Mol}^{-1}\text{min}^{-1}$. Für eine $5 \cdot 10^{-3} \text{ M NiZ}^{2+}$ -Lösung erreicht die Geschwindigkeit bei sehr grosser $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}}$ den Grenzwert $10^{-3} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Für den Liganden Z_{II} fanden wir ${}^6_{II}k_6 = 7 \text{ l Mol}^{-1}\text{min}^{-1}$. Die Sättigungserscheinung bei sehr grossem Überschuss an Cu^{2+} ist beim Methyl-substituierten Liganden Z_{II} nur angedeutet. Die Geschwindigkeit erreicht bei einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ M NiZ}^{2+}$ -Lösung schätzungsweise den Wert $10^{-2} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Für die Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit ergab sich bei Z_I bei pH 2,5 und 4,6 übereinstimmend eine Aktivierungsenergie von 17,4 kcal/Mol. Für den Austausch mit Z_{II} fanden wir $E_A = 13,0 \text{ kcal/Mol}$. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Ionenstärke war in allen Fällen relativ gering. Wir fanden für Z_I und Z_{II} $d(\log v_0)/d\sqrt{\mu} = 0,3$.

Diskussion. – Aus der in der Figur dargestellten pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird deutlich, dass zwei prinzipiell verschiedene Austauschmechanismen zu diskutieren sind. Für beide Liganden existiert ein Bereich A, in dem die Geschwindigkeit proportional $[\text{H}^+]$ und unabhängig von $[\text{Cu}^{2+}]$ ist (7).

$$d[\text{CuZ}^{2+}]/dt = k_7[\text{NiZ}^{2+}][\text{H}^+] \quad (7)$$

k_7 fällt nun für beide Liganden innerhalb der angegebenen Fehlergrenze mit der Geschwindigkeitskonstante k_9 für die Dissoziation von NiZ^{2+} (3) zusammen. Der Mechanismus des Austausches (1) ist daher unter diesen Bedingungen zweifellos dissoziativ, d. h., der Bildung von CuZ^{2+} geht die Dissoziation von NiZ^{2+} voraus. Die pH-Abhängigkeit deutet auf eine dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Zerfallsreaktion vorausgehende Protonierung. Aus sterischen Gründen muss eine der vier koordinativen Bindungen labil sein und ein Pyridinstickstoff liegt daher in geringer Konzentration protoniert vor (8). Die zusätzliche positive Ladung labilisiert die



benachbarte koordinative Bindung (vgl. Strukturformel I) und nach Lösung dieser Nickel-Amin-Bindung tritt rasch vollständiger Zerfall des Chelats ein. In den Geschwindigkeitskonstanten k_7 bzw. k_9 steckt daher die Konstante K' des Säuredissoziationsgleichgewichts (8), und das kinetische Gesetz ist daher wie (9) zu formulieren.

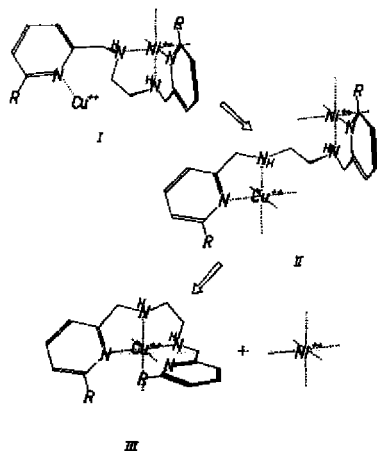
$$-d[\text{NiZ}^{2+}]/dt = k_9[\text{NiZH}^{3+}] = [\text{NiZ}^{2+}][\text{H}^+]k_9/K' \quad (9)$$

Auf Grund der oben angegebenen pK_s -Werte der Liganden Z_I und Z_{II} kann abgeschätzt werden, dass K'_I um ca. eine 10er Potenz grösser sein wird als K'_{II} . Auf Grund dieser Annahme lässt sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ${}^6_9 : {}_{II}k_9$

⁶⁾ Zum Vergleich sei hier die Geschwindigkeit der von andern Autoren [6] untersuchten Ni^{2+} - Cu^{2+} -Austauschreaktion mit Äthylendiamintetraessigsäure als Ligand angeführt. Die entsprechende bimolekulare Geschwindigkeitskonstante ${}^{26}k_6$ beträgt $0,3 \text{ l Mol}^{-1}\text{min}^{-1}$.

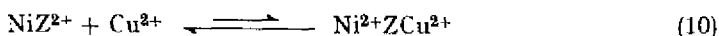
abschätzen, und es folgt für die Zerfallsreaktivität der protonierten Chelate $NiZH^{3+}$ (I), dass die α -ständige Methylgruppe eine etwa 1000mal raschere Dissoziation bewirkt.

Im pH-unabhängigen Bereich B (Fig.) tritt offenbar ein neuer wirksamerer Mechanismus in Kraft. Bei geringerer $[H^+]$ kann am freistehenden Pyridinstickstoff ein Cu^{2+} angelagert werden (10). Wiederum bewirkt die zusätzliche positive Ladung eine



III

Erhöhung der Zerfallsreaktivität von I (Formelschema). Nach Lösung der benachbarten Nickel-Amin-Bindung entsteht ein symmetrisches binucleares Chelat (II), das alsdann rasch weiter zerfällt. Die Überlebenschance ist hierbei für das Kupferchelate (III)⁹⁾, entsprechend dem Unterschied in den Stabilitätskonstanten, um ca. einen



Faktor 100 grösser als für das Nickelchelate. Geschwindigkeitsbestimmend für den gesamten Austauschvorgang ist demnach im Bereich B (Fig.) die Lösung der ersten $Ni^{2+} \cdots NH$ -Bindung im rasch gebildeten binuclearen Zwischenprodukt $Ni^{2+}ZCu^{2+}$ und das experimentell gefundene kinetische Gesetz (6) ist daher treffender mit (11) wiederzugeben.

$$d[CuZ^{2+}]/dt = k_{11}[Ni^{2+}ZCu^{2+}] \quad (11)$$

Bei Erreichung der oben angegebenen Grenzgesehwindigkeiten darf angenommen werden, dass das vorgegebene NiZ^{2+} durch den grossen Cu^{2+} -Überschuss annähernd quantitativ in das binucleare Zwischenprodukt übergeführt wird. Für den Zerfall von $Ni^{2+}Z_1Cu^{2+}$ ergibt sich hieraus ${}^{46}k_{11} \cong 0,2 \text{ min}^{-1}$ und für $Ni^{2+}Z_{11}Cu^{2+}$ ${}^{46}k_{11} \cong 2 \text{ min}^{-1}$.

Durch Kombination der Geschwindigkeitsgesetze (6) und (11) erhält man nach Einführung der Dissoziationskonstanten K'' von (10) die Beziehung (12), welche die Stabi-

$$k_6 = k_{11} \cdot K'' \quad (12)$$

lilität des binuclearen Zwischenprodukts abzuschätzen erlaubt: $K_1'' \cong 20$; $K_{11}'' \cong 3,5$. Die Einführung einer α -ständigen Methylgruppe erniedrigt somit auch hier die Komplexstabilität und erhöht, völlig analog zur H^+ -katalysierten Dissoziation von NiZ^{2+} , die Zerfallsreaktivität von $Ni^{2+}ZCu^{2+}$.

⁹⁾ Die Struktur des Liganden begünstigt eine sog. Sandwich-Anordnung [7], wie sie im Nickelchelate (I) dargestellt ist. Das eine tetragonal planare Konfiguration bevorzugende Cu^{2+} dürfte aber die DREW-PRITZNER-Anordnung erzwingen [7].

Im Bereich C (Fig.)¹⁰⁾ gilt Beziehung (13). Auch unter diesen Bedingungen strebt die Geschwindigkeit bei hoher $[\text{Cu}^{2+}]$ einem Grenzwert entgegen. Der Austausch-

$$d[\text{Cu}^{2+}]/dt = k_{13}[\text{NiZ}^{2+}][\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}^+] \quad (13)$$

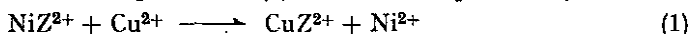
mechanismus dürfte daher im Prinzip analog formuliert werden. Die pH-Abhängigkeit (vgl. (13)) weist aber in diesem Fall auf CuOH^+ als reaktive Partikel hin (14).

$$d[\text{CuZ}^{2+}]/dt = k_{14}[\text{NiZ}^{2+}][\text{CuOH}^+] \quad (14)$$

Für die Hydrolyse von $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ gilt für 45° und $\mu_{\text{tot}} = 0,8$ $\text{pK}_s \approx 5,1^{11)}$. Das bedeutet, dass bei pH 4,7 ca. 25% des Kupfers in Form von CuOH^+ vorliegt, und für die Geschwindigkeitskonstante von (14) erhält man ${}_{1}^{45}k_{14} \approx 200 \text{ l Mol}^{-1}\text{min}^{-1}$. Der Vergleich mit ${}_{1}^{45}k_8$ führt schliesslich zur interessanten Aussage, dass CuOH^+ in der Metallaustauschreaktion ca. 50mal reaktiver ist als $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$. Da in den Bereichen B_1 und C_1 sowohl die bei hoher $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}}$ erreichte Grenzggeschwindigkeit als auch die Aktivierungsenergien ungefähr gleich sind, muss die erhöhte Reaktivität von CuOH^+ als Erniedrigung der Aktivierungsentropie gedeutet werden, was auf Grund des Ladungsunterschieds plausibel erscheint.

SUMMARY

The kinetics of the metal exchange reaction (1) where Z is the potentially 4-dentate



ligand 1,6-di-(2-pyridyl)-2,5-diaza-hexane or 1,6-di-(6-methyl-2-pyridyl)-2,5-diaza-hexane respectively, have been studied. In acid solution the H^+ -catalysed dissociation of NiZ^{2+} is rate determining. Methyl substitution of the ligand Z results in an increase of reactivity with a factor 10^8 .

In less acidic solution the exchange rate becomes independent of pH and linearly dependent of $[\text{Cu}^{2+}]$. With high excess of Cu^{2+} the rate reaches a limiting value. The mechanism deduced from these kinetic results is of the type SE_2 with formation of binuclear intermediates, the stability of which can be estimated. In even less acidic solution the rate becomes linearly dependent of $[\text{OH}^-]$ which points to CuOH^+ as reactive species. The higher reactivity of CuOH^+ is explained in terms of a lower activation entropy.

Universität Basel,
Institut für Anorganische Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. W. MARGERUM & T. J. BYDALEK, J. Amer. chem. Soc. *83*, 4326 (1961); D. W. MARGERUM & D. C. OLSON, *ibid.* *85*, 297 (1963); D. W. MARGERUM, T. J. BYDALEK & J. J. RISHOP, *ibid.* *83* 1701 (1961); D. W. MARGERUM, J. B. BOENIGHEIMER & J. E. C. GARRIE, *Inorg. Chemistry* *2*, 667 (1963); T. J. BYDALEK & D. W. MARGERUM, *ibid.* *2*, 678 (1963); D. W. MARGERUM & T. J. BYDALEK, *ibid.* *2*, 683 (1963); *1*, 852 (1962).
- [2] A. K. S. AHMED & R. G. WILKINS, J. chem. Soc. *1960*, 2895.
- [3] R. G. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. *85*, 3533 (1963).
- [4] H. A. GOODWIN & F. LIONS, J. Amer. chem. Soc. *82*, 5013 (1960).
- [5] A. E. MARTELL & R. G. LACOSTE, *Inorg. Chemistry* *3*, 881 (1964).
- [6] T. J. BYDALEK, *Inorg. Chemistry* *4*, 232 (1965).
- [7] G. SCHETTY, *Chimia* *18*, 244 (1964).

¹⁰⁾ Der Anstieg der Kurve $\log v_0 = f(\text{pH})$ war nur bei Z_1 mit Sicherheit zu beobachten. In Lösungen mit pH 5,1 traten bereits Ausfällungen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ auf.

¹¹⁾ pH-metrisch bestimmt.