

77. Metallionen und  $H_2O_2 \cdot IV^{1a)}$

Über Struktur und Aktivität der den  $H_2O_2$ -Zerfall  
katalysierenden  $Cu^{2+}$ -Komplexe

II. Einfluss der Zahl der freien Koordinationsstellen<sup>1b)</sup>

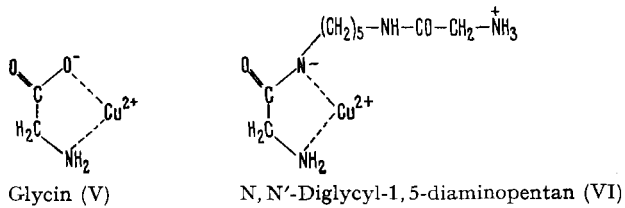
von H. Sigel und U. Müller

(17. XI. 65)

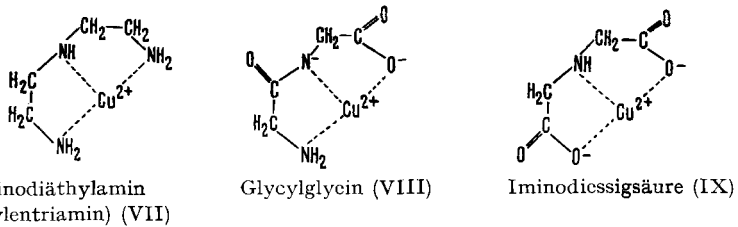
In einer früheren Mitteilung [2] wurde die katalytische Wirkung einiger  $Cu^{2+}$ -Chelate auf den  $H_2O_2$ -Zerfall untersucht, wobei spektrophotometrisch die Ausbildung ternärer Komplexe der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $Cu^{2+}/Ligand/HOO^-$  nachgewiesen wurde. Die Komplexe der zweizähnigen Liganden 2,2'-Bipyridin (I), Äthylendiamin (II) und Pyrophosphat (III) zeigten hierbei eine viel grössere Aktivität als der Komplex des dreizähnigen 2,2',2''-Terpyridins (IV).

Da der bereits früher [2] angedeutete Zusammenhang zwischen Aktivität der Komplexe und Anzahl freier Koordinationsstellen am  $Cu^{2+}$  für die Abklärung des Katalysemechanismus wesentlich ist, dehnten wir die Untersuchungen auf weitere Liganden aus. Es wurden folgende Systeme<sup>2)</sup> untersucht, wobei wiederum (vgl. [2]) die katalytische Aktivität der Komplexe durch die Anfangsgeschwindigkeit der  $H_2O_2$ -Zersetzung charakterisiert und das Auftreten der ternären Komplexe mittels der bei 360 nm auftretenden Absorptionsschulter in Abhängigkeit vom pH festgestellt wurde:

a)  $Cu^{2+}$ -Komplexe zweizähniger Liganden:



b)  $Cu^{2+}$ -Komplexe dreizähniger Liganden:

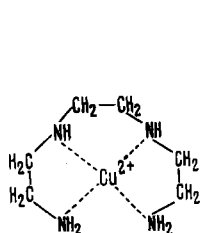


<sup>1a)</sup> Mitteilungen 1–3: [1], [2], [3].

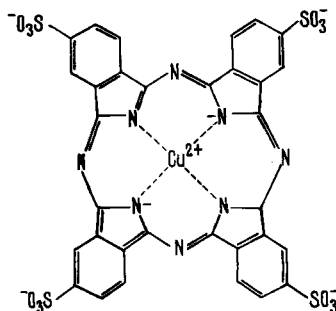
<sup>1b)</sup> I = [2].

<sup>2)</sup> Die  $Cu^{2+}$ -Komplexe sind, sofern keine anderen Angaben gemacht sind, im pH-Gebiet der katalytischen Aktivität praktisch vollständig ausgebildet.

c)  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe vierzähliger Liganden<sup>3)</sup>:



N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-  
äthylendiamin (= Triäthylentetramin) (X)



Phthalocyanintetrasulfonsäure (XI)

**Ergebnisse.** – Dass die katalytische Aktivität freie Koordinationsstellen erfordert, d. h. mit der Möglichkeit zur Ausbildung der bereits erwähnten ternären Komplexe zusammenhängt, lässt sich am  $\text{Cu}^{2+}$ -Glycin-System bestätigen. Die aktive Partikel ist offenbar der  $\text{Cu}^{2+}$ -Glycin-1:1-Komplex. Vermindert man dessen Konzentration durch Zugabe steigender Mengen Glycin, was die Ausbildung des 1:2-Komplexes fördert<sup>4)</sup>, so nehmen die Anfangsgeschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls (Fig. 1a) und parallel hierzu auch die Ausbildung des ternären Komplexes (Fig. 1b) ab. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei höheren pH-Werten  $\text{HOO}^-$  eine der Carboxylgruppen verdrängen kann<sup>5)</sup> und dass auf diese Weise ein ternärer Komplex zustande kommt; der Verlauf der Kurve für das Verhältnis  $\text{Cu}^{2+}$ :Glycin = 1:6 in Fig. 1b scheint dies anzudeuten.

<sup>3)</sup> Über weitere vierzählige Liganden vgl. Fig. 1a und 1b in [4].

<sup>4)</sup> Die ungefähren prozentualen Anteile der einzelnen Partikeln (s. folgende Tabelle) wurden für  $4 \cdot 10^{-4}\text{M}$   $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen mit Hilfe der Konstanten ( $\text{p}K_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}} = 2,22$ ),  $\text{p}K_{\text{HL}}^{\text{H}} = 9,86$ ,  $\log K_{\text{MeL}}^{\text{Me}} = 8,5$  und  $\log K_{\text{MeL}_2}^{\text{Me}} = 7,0$  berechnet [5].

$\text{Cu}^{2+}$ : Gly	pH	% $\text{Cu}^{2+}$	% $[\text{CuGly}]^+$	% $[\text{Cu}(\text{Gly})_2]$
1:1	5	52	48	—
	6	21	79	—
	6,5	13	87	—
	7	7	93	—
1:2	7	—	34	66
	8	—	13	87
	9	—	4	96
	10	—	2	98
1:6	7	—	4	96
	8	—	0,5	99,5

<sup>5)</sup> Die  $\text{HOO}^-$ -Konzentration beträgt im gesamten untersuchten pH-Bereich jeweils ungefähr das 1,2fache der entsprechenden  $\text{OH}^-$ -Konzentration bei einem bestimmten pH;  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{H}} = 11,81$  [6]; vgl. auch <sup>15)</sup>.

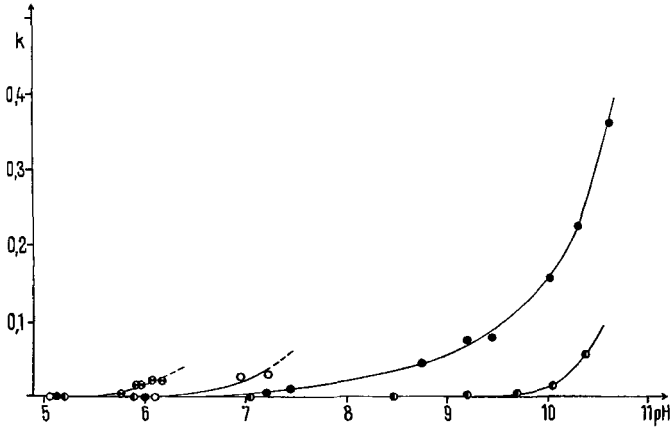


Fig. 1a. Anfangsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  des  $H_2O_2$ -Zerfalls gemessen als Reaktion pseudoerster Ordnung in Bezug auf  $H_2O_2$  in Gegenwart von  $Cu^{2+}$  allein (⊙) und von  $Cu^{2+}$ :Glycin = 1:1 (○); 1:2 (●) und 1:6 (⊙) in Abhängigkeit vom pH

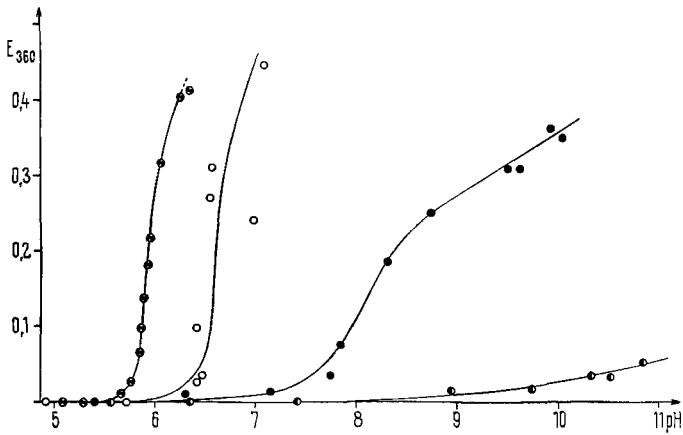


Fig. 1b. Ausbildung ternärer  $Cu^{2+}$ -Peroxo-komplexe in  $H_2O_2$ -haltigem Milieu in Gegenwart von Glycin im Verhältnis  $Cu^{2+}$ :Glycin = 1:0 (⊙); 1:1 (○); 1:2 (●) und 1:6 (⊙), gemessen an der Extinktionszunahme bei 360 nm in Abhängigkeit vom pH

In Fig. 1b fällt der bei relativ tiefem pH beginnende sehr steile Anstieg der Extinktionskurve des  $Cu^{2+}$ -Glycin-1:1-Systems in Gegenwart von  $H_2O_2$  auf. Der Grund hierfür ist wohl, dass sich bei pH 6,5 noch 13% «freies»  $Cu^{2+}$  in Lösung befindet, das sicherlich teilweise als Hydroxokomplex vorliegt, aber offenbar doch  $HOO^-$ -koordiniert, was auch durch die bei noch tieferem pH beginnende Absorptionskurve der ligandfreien Lösung von  $Cu^{2+}$  und  $H_2O_2$  in Fig. 1b belegt wird. Die entsprechenden Absorptionsspektren des  $Cu^{2+}$ - $HOO^-$ -Komplexes (vgl. auch [7]), d. h. einer wie sonst, jedoch ohne Zusatz von Chelatbildner hergestellten Messlösung, sind in Fig. 2 dargestellt. Obwohl sich offenbar auch hier eine Art «ternärer» Komplex ausbildet, ist

die Geschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls in einer solchen Lösung relativ gering<sup>6)</sup> (Fig. 1a), was auf die Bedeutung des Chelatbildners für diese Katalyse hinweist.

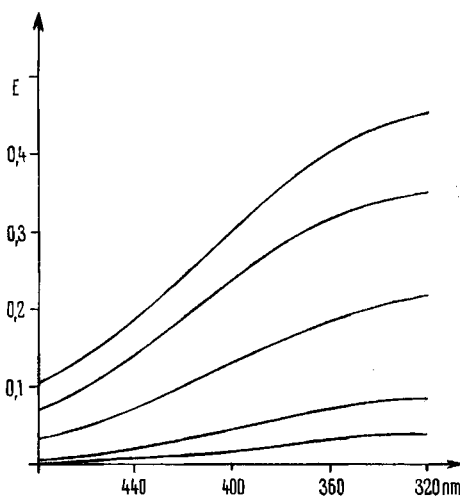


Fig. 2. Absorptionsspektren des  $\text{Cu}^{2+}$ -Peroxokomplexes in  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltendem, aber sonst «ligand-freiem» Milieu bei pH 5,76; 5,85; 5,95; 6,07 und 6,25 (von unten nach oben) ( $\text{Cu}^{2+}$  allein, ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ , zeigt bei den entsprechenden pH-Werten keine Absorption)

Dass die katalytische Aktivität eines  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexes mit der Zahl der besetzten Haftstellen abnimmt, lässt sich auch in der «homologen» Reihe Äthylendiamin (II), 2,2'-Diaminodiäthylamin (VII) und N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (X) zeigen, in welcher jeweils eine weitere Koordinationsstelle des  $\text{Cu}^{2+}$  besetzt wird; mit Abnahme der Zahl der freien Koordinationsstellen nimmt die katalytische Aktivität der Chelate ebenfalls ab bzw. steigt der pH-Wert, bei der sie einsetzt; beim vierfach koordinierten  $\text{Cu}^{2+}$ -N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin-Komplex ist sie praktisch null (Fig. 3)<sup>7)</sup>.

In der Reihe der zweizähligen Liganden nimmt die Aktivität der  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe ab in der Reihenfolge (s. Fig. 4): 2,2'-Bipyridin (I), N,N'-Diglycyl-1,5-diaminopentan (VI), Äthylendiamin (II), Glycin (V) und Pyrophosphat (III)<sup>8)</sup>.

<sup>6)</sup> Die Anfangsgeschwindigkeit des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls konnte nur über einen kleinen pH-Bereich gemessen werden, da bei höheren pH gelbbraune Niederschläge auftraten; dies gilt auch für  $\text{Cu}^{2+}$  in Gegenwart von Glycin im Verhältnis 1:1. Auch die Sauerstoffchelate-Bildner Oxalat und Acetylaceton bilden mit  $\text{Cu}^{2+}$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  einen gelbbraunen Niederschlag, vermutlich einen ternären Komplex.

<sup>7)</sup> Die Extinktion der Messlösungen bei 360 nm in Abhängigkeit vom pH ändert sich in derselben Weise: II vgl. Fig. 2 in [2], VII siehe Fig. 5 b; X zeigt im gesamten untersuchten pH-Gebiet keine Absorption.

<sup>8)</sup> Der flache Verlauf der Kurve für Pyrophosphat rührt möglicherweise zum Teil daher, dass die Ausbildung des ternären Komplexes zwischen  $\text{HOO}^-$  und dem zweifach negativ geladenen  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$  erschwert sein dürfte; vgl. hierzu auch den Verlauf der Extinktion bei 360 nm mit steigendem pH in Fig. 2 von [2]. Weniger hoch geladene Sauerstoff-Chelate liessen sich unter unseren Versuchsbedingungen infolge Niederschlagsbildung nicht messen; vgl. <sup>6)</sup>.

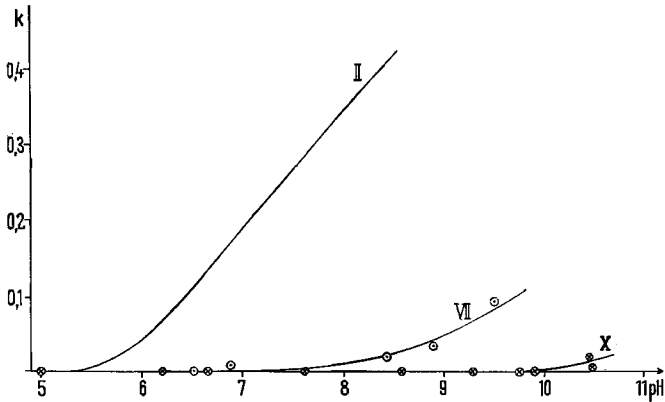


Fig. 3. Abnahme der katalytischen Aktivität der  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelate mit der Zahl der freien Koordinationsstellen am Metallion, bestimmt als Anfangsgeschwindigkeitskonstante  $k$  einer Reaktion pseudo-erster Ordnung in Bezug auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Abhängigkeit vom pH:

Äthylendiamin (II) [2] > 2,2'-Diimino-diäthylamin (VII) (○) > N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (X) (⊗).

Der primär – ohne Deprotonierung der Amidgruppe – entstehende  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex von VI verliert sein Amid-Proton mit einem  $\text{p}K_A = 5,5$  [8], so dass bei pH 6,5 erst ca. 90% als «aktiver» Komplex (vgl. Formel VI) vorliegen<sup>9)</sup>. Dies erklärt den zunächst verzögerten, dann aber sehr steilen Anstieg der entsprechenden Kurve in Fig. 4<sup>10)</sup>.

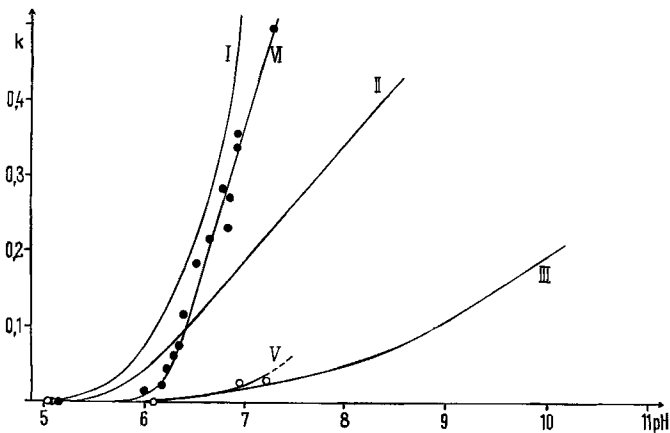


Fig. 4. Anfangsgeschwindigkeitskonstante  $k$  des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls in Gegenwart zweizähniger  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelate (vgl. Legende Fig. 3):

2,2'-Dipyridin (I; [2]) > N,N'-Diglycyl-1,5-diaminopentan (VI) (●) > Äthylendiamin (II; [2]) > Glycin (V) (○) > Pyrophosphat (III; [2])

<sup>9)</sup> Für den an der Amidgruppe nicht deprotonierten Komplex wären Werte in der Grössenordnung des Wertes für den  $\text{Cu}^{2+}$ -Glycin-1:1-Komplex zu erwarten. Die zweite Aminogruppe wird mit  $\text{p}K_A = 7,47$  deprotoniert, koordiniert aber nach [8] wahrscheinlich nicht.

<sup>10)</sup> Der Verlauf der Extinktionen bei 360 nm für die einzelnen Liganden ist für I, II und III in Fig. 2 von [2], für VI in Fig. 1b von [4] und für V in Fig. 1b dargestellt.

Die katalytische Aktivität einiger  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelate dreizähliger Liganden (Fig. 5a) ist verglichen mit derjenigen der zweifach koordinierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelate geringer; sie nimmt ab in der Reihenfolge Iminodiessigsäure (IX), Glycylglycin (VIII), 2,2'-Diiminodiäthylamin (VII)<sup>11)</sup> und 2,2',2''-Terpyridin (IV; [2]); der Verlauf der die ter-

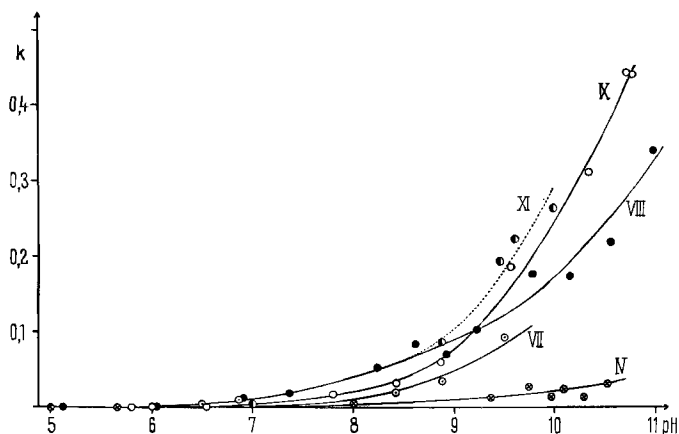


Fig. 5a. Anfangsgeschwindigkeitskonstante  $k$  des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls in Gegenwart dreizähliger  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelate (vgl. Legende Fig. 3):

Iminodiessigsäure (IX) (○) > Glycylglycin (VIII) (●) > 2,2'-Diiminodiäthylamin (VII) (○) > 2,2',2''-Terpyridin (IV; [2]) (⊗); sowie  $\text{Cu}^{2+}$ -Phtalocyanintetrasulfonsäure (XI) (●)

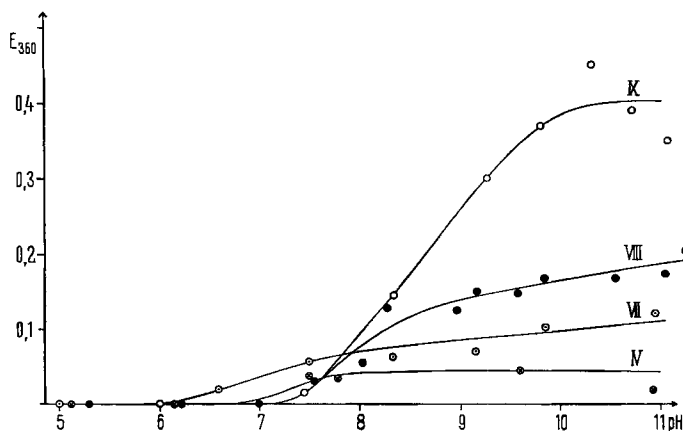


Fig. 5b. Ausbildung ternärer Peroxokomplexe der  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelate in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -haltigem Milieu, gemessen an der Extinktionszunahme bei 360 nm in Abhängigkeit vom pH: von Iminodiessigsäure (IX) (○); Glycylglycin (VIII) (●); 2,2'-Diiminodiäthylamin (VII) (○) und 2,2',2''-Terpyridin (IV) (⊗)

<sup>11)</sup> Bei sämtlichen Liganden nehmen die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung bei abnehmender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ebenfalls ab (vgl. auch [2]), bei den mehr als zweizähligen Liganden werden sie allerdings oberhalb ca. pH 10,3 grösser, was auf Oxydation bzw. Zerfall der Liganden hindeutet (vgl. z. B. [9] [10]); bei VII setzt diese Reaktion schon bei pH ca. 9,6 ein.

nären Komplexe anzeigenden Extinktionen bei 360 nm stimmt hiermit sehr gut überein (Fig. 5b).

**Diskussion.** – Mit der Zahl der freien Koordinationsstellen am  $\text{Cu}^{2+}$  ändert sich, wie bereits erwähnt, die katalytische Aktivität der Komplexe beim  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall. Es können in dieser Hinsicht drei Gruppen von  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexen unterschieden werden: Einmal die Chelate mit vierzähligen Liganden<sup>12)</sup>, die katalytisch inaktiv<sup>3)</sup> sind, und zum anderen die mit zwei- und die mit dreizähligen Liganden, die beide den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall katalysieren, sich aber doch deutlich voneinander unterscheiden, indem die Komplexe der zweizähligen Chelatbildner schon bei relativ tieferen pH katalytisch aktiv werden.

Von besonderem Interesse ist die Feststellung, dass die katalytische Aktivität in der Gruppe der zweizähligen Chelate, die in der folgenden Reihe abnimmt: 2,2'-Bipyridin (I) (16,3 kK)<sup>13)</sup> > N,N'-Diglycyl-1,5-diaminopentan (VI) (15,9 kK [8]) > Äthylendiamin (II) (15,6 kK) > Glycin (V) (13,9 kK [5]) > Pyrophosphat (III) (13,4 kK)<sup>13)</sup>, der spektrochemischen Reihe [11] – die ein Mass für die Ligandfeldstärke darstellt – parallel verläuft (vgl. Fig. 4); dies verdeutlicht den Einfluss der Liganden auf die Elektronenstruktur des für den Ladungstransfer verantwortlichen  $\text{Cu}^{2+}$  und damit indirekt auf die Katalysegeschwindigkeit. Bei den dreifach koordinierenden Liganden nimmt hingegen die katalytische Aktivität in der folgenden Reihe ab: Iminodiessigsäure (IX) (14,1 kK) > Glycylglycin (VIII) (15,5 kK [12] [13]) > 2,2'-Diiminodiäthylamin (VII) (16,4 kK) > 2,2',2''-Terpyridin (IV)<sup>14)</sup> (vgl. Fig. 5a und 5b)<sup>13)</sup>, während die Werte der spektrochemischen Reihe, wie aus den beigefügten Zahlen ersichtlich, im Gegensatz dazu ansteigen. Dies führt zur Annahme, dass zur Ausbildung des «aktiven» Komplexes zwei Koordinationsstellen beansprucht werden (vgl. den im folgenden skizzierten Reaktionsablauf). Damit ist der entscheidende Faktor bei den dreizähligen Chelaten die Wahrscheinlichkeit, mit der eine der koordinierten Ligandgruppen verdrängt wird. Diese Wahrscheinlichkeit wird aber mit abnehmender Ligandfeldstärke – d. h. Komplexstabilität – zunehmen<sup>15)</sup>.

Von grossem Interesse ist nun, dass gegenüber normalen vierzähligen Liganden – wie z. B. N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (X)<sup>3)</sup> – der  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex der ebenfalls vierzähligen Phtalocyanintetrasulfonsäure (XI) [14] eine Ausnahmestellung einnimmt. Er bildet mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  einen ternären Komplex und katalysiert den  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall, wie von FALLAB & ERLNMEYER [15] (vgl. auch [16]) nachgewiesen wurde. Die Ge-

<sup>12)</sup> Der  $\text{Cu}^{2+}$ -Phtalocyanintetrasulfonsäure-Komplex ist jedoch katalytisch aktiv (vgl. später und Fig. 5a).

<sup>13)</sup> kK = Kilokayser =  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ; die angegebenen Werte wurden aus den geschätzten Maxima der Absorptionsspektren der  $\text{Cu}^{2+}$ -1:1-Komplexe berechnet; diese Absorptionsspektren wurden den angegebenen Literaturstellen entnommen bzw. selbst gemessen.

<sup>14)</sup> Der Wert für 2,2',2''-Terpyridin, 14,9 kK, fällt aus der Reihe heraus; wahrscheinlich ist der Komplex verzerrt und dadurch die Symmetrie gestört, was wohl den «zu kleinen» Wert zur Folge hat, denn erwarten würde man eine Zunahme des Ligandfeldes, verglichen mit 2,2'-Dipyridin (16,3 kK), ähnlich wie es beim Verbindungspaar Äthylendiamin (15,6 kK) und 2,2'-Diaminodiäthylamin (16,4 kK) beobachtet wird.

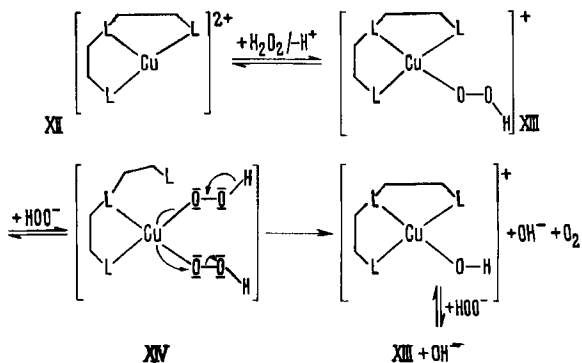
<sup>15)</sup> Eine derartige Verdrängung erscheint plausibel, insbesondere da für den «aktiven» Komplex eine geringe «Lebensdauer» genügt. Von KIM & MARTELL [12] wurde z. B. festgestellt, dass beim  $\text{Cu}^{2+}$ -(OH<sup>-</sup>)-Glycylglycin-Komplex (mit  $\text{pK}_{A/1} = 9,52$ ) bei höheren pH ( $\text{pK}_{A/2} = 12,8$ ) die Carboxylgruppe durch eine weitere Hydroxylgruppe aus der Koordinationssphäre des  $\text{Cu}^{2+}$  verdrängt wird.

schwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion kommen in das Gebiet derjenigen der dreizähligen Chelate zu liegen (vgl. Fig. 5a); offenbar wird durch die spezifischen Eigenschaften von XI die z-Richtung des  $\text{Cu}^{2+}$  so aktiviert, dass ein ternärer Komplex gebildet werden kann.

**Mechanismus:** Die Unterschiede in der katalytischen Aktivität der  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe der beiden Gruppen von zwei- bzw. dreizähligen Liganden stehen offensichtlich mit der weiteren freien Koordinationsstelle der Komplexe mit zweizähligen Liganden im Zusammenhang. Der im folgenden vorgeschlagene Reaktionsablauf stellt einen Versuch dar, diese Unterschiede auf Grund einer solchen Annahme zu erklären (vgl. auch [17] [18]):

Es dürfte der ternäre Komplex XIII sein, der auf Grund einer Charge-Transfer-Absorption die gelbe Farbe und damit die Absorptionsschulter bei 360 nm hervorruft; dafür spricht, dass bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einem  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelat (XII) (besonders im schwach alkalischen Bereich) unter Sinken des pH – es werden Protonen freigesetzt, wie es der Schritt XII  $\rightarrow$  XIII verlangt – die gelbe Farbe auftritt. Die Annahme, dass der die Absorption bei 360 nm bedingende ternäre Komplex nur eine freie Koordinationsstelle des  $\text{Cu}^{2+}$ -Chelates beansprucht, stimmt mit dem Verlauf der «Absorptionskurve» des  $\text{Cu}^{2+}$ -Glycinamid-Komplexes in [4] überein, denn obwohl  $\text{OH}^-$  die dritte Koordinationsstelle besetzt (wodurch, wie nach XIV erwartet, die Geschwindigkeitskonstante des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls abnimmt [4]), ändert sich die Absorption nicht, da XIII weiterhin ausgebildet werden kann (vgl. Fig. 2a und 2b in [4]).

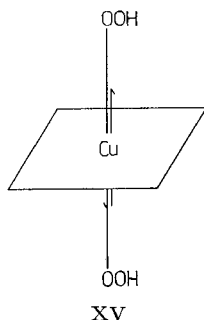
Der Komplex XIII scheint aber nicht die für die Katalyse entscheidende aktive Partikel zu sein, worauf auch der Verlauf der «Extinktionskurve» bei 360 nm hindeutet: Denn einmal beginnt der Anstieg der «Extinktionskurve» teilweise bei tieferen pH als die Katalyse, zum anderen deuten die Kurven z. B. von Fig. 5b auf «Sättigung» hin, was bedeutet, dass der jeweilige ternäre Komplex offenbar vollständig ausgebildet wird<sup>16)</sup>. Dass der ternäre Komplex XIII bei den dreizähligen Chelaten erst bei höherem pH auftritt, ist verständlich, da in den letzteren  $\text{Cu}^{2+}$  koordinativ stärker abgesättigt ist, der entsprechende ternäre Komplex folglich weniger stabil ist und dementsprechend zu dessen Ausbildung höhere Konzentrationen von  $\text{HOO}^-$  erforderlich sind.



<sup>16)</sup> Die ternären Komplexe der aktiveren Chelate scheinen einen grösseren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  zu besitzen, was auf eine intensivere Wechselwirkung zwischen  $\text{HOO}^-$  und  $\text{Cu}^{2+}$  hindeutet.



Auf Grund dieser Überlegungen erscheint es wahrscheinlich, dass ein Komplex z. B. von der Art XIV, der durch Anlagerung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. (was insbesondere bei den dreizähligen Chelaten wahrscheinlicher ist) von  $\text{HOO}^-$  an XIII entstehen könnte, die «aktive» Partikel darstellt. Dies würde die grössere katalytische Aktivität der Chelate mit zwei freien Koordinationsstellen erklären, da bei den dreizähligen Chelaten zwar der ternäre Komplex XIII ausgebildet werden kann, die Ausbildung des «aktiven» Komplexes XIV dagegen nur durch Verdrängung einer der Ligandgruppen möglich ist<sup>15)</sup>. Dies kommt auch im Verlauf der bereits erwähnten spektrochemischen Reihe für zwei- bzw. dreizählige Chelate zum Ausdruck. Dass man ein Gleichgewicht  $\text{XIII} \rightleftharpoons \text{XIV}$  annehmen muss, lässt sich auch aus der Beobachtung ableiten, dass die Gelbfärbung, die wir auf XIII zurückgeführt haben, noch einige Zeit bestehen bleibt, auch wenn im Reaktionsmilieu praktisch kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  mehr nachgewiesen werden kann (vgl. auch [2]) und die reaktive Partikel XIV somit aus dem Gleichgewicht verschwunden ist.



Auch der bereits erwähnte, katalytisch aktive  $\text{Cu}^{2+}$ -Phtalocyanintetrasulfonsäure-Komplex (XI) lässt sich in unser Reaktionsschema zwanglos einordnen. Für den Elektronenübergang durch das Metallion hindurch (vgl. XIV) ist nämlich, wie XV andeutet, die *cis*-Stellung der freien Koordinationsstellen nicht Voraussetzung<sup>17)</sup>. Hierfür sprechen auch die Untersuchungen von FALLAB [16], welcher bei der Kupferphtalocyanintetrasulfonsäure festgestellt hat, «dass der Elektronenübergang vom Substrat (*o*-Phenylendiamin) auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch das zentrale Metallion hindurch» erfolgt. Das Schema würde weiterhin den Zusammenhang zwischen katalytischer und peroxydatischer Wirkung verschiedener Metallchelate (vgl. z. B. [7] [15]) aufzeigen, da das Elektronen-liefernde  $\text{HOO}^-$ -Anion in XIV lediglich durch ein entsprechendes Substrat zu ersetzen wäre.

In der folgenden Mitteilung [4] soll geprüft werden, inwieweit auf Grund der «Strukturspezifität» der Katalyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung durch  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe Rückschlüsse auf die koordinationschemischen Eigenschaften der beteiligten Liganden gezogen werden können.

### Experimenteller Teil

a) *Reagenzien*: N,N'-Diglycyl-1,5-diaminopentan (VI) wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. A. ZUBERBÜHLER [8], Kupferphtalocyanintetrasulfonsäure von Herrn Prof. Dr. K. BERNAUER, Neuchâtel [14], zur Verfügung gestellt.

<sup>17)</sup> Die Bildung eines  $\text{Cu}^{2+}$ -Peroxo-Dreiringchelates, die ebenfalls diskutiert wurde (vgl. z. B. [2] [18]), erscheint beim  $\text{Cu}^{2+}$ -Phtalocyanintetrasulfonsäure-Komplex (XI) als unwahrscheinlich, da hierfür zwei *cis*-ständige freie Koordinationsstellen nötig wären.

2,2'-Diaminoäthylamin (VIII) und N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (X) (FLUKA AG/techn.) wurden nach JONASSEN *et al.* [19] über das Dinitrat bzw. Monohydrochlorid gereinigt, beide Liganden verhielten sich danach dünn-schichtchromatographisch einheitlich.

$C_4H_{14}N_3Cl$  (VIII) Ber. C 34,41 H 10,11 N 30,09 Cl 25,39%  
Gef. „ 34,29 „ 9,90 „ 29,94 „ 25,58%

$C_6H_{20}O_6N_6$  (X) Ber. C 26,47 H 7,40 N 30,87% Gef. C 26,51 H 7,51 N 30,78%

Glycin (*puriss.*), Iminodiessigsäure (*purum p.a.*), Glycylglycin (*puriss.*), 2,2',2''-Terpyridin (*puriss. p.a.*) und Kupferperchlorat wurden von der Firma FLUKA AG, Buchs, bezogen und stabilisiertes  $H_2O_2$  (vgl. hierzu [2]) von der Firma MERCK AG, Darmstadt.

b) *Messungen*: Für die kinetischen Versuche – ebenso wie für die Bestimmung der Absorption<sup>18)</sup> bei 360 nm<sup>18)</sup> (1-cm-Quarzküvetten) – wurden folgende Messlösungen (Gesamtvolumen 5 ml) verwendet:  $[Cu^{2+}\text{-Chelat}] = 4 \cdot 10^{-4}M$  und  $[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}M$ . Der pH-Wert<sup>20)</sup> der Lösungen wurde – zunächst etwas höher als gewünscht – vor der Zugabe von  $H_2O_2$  mit 2N NaOH eingestellt. Nach  $H_2O_2$ -Zugabe und Ablesung des pH-Werts werden – zuerst sofort und dann in gewissen Zeitabständen – Proben zur Bestimmung der  $H_2O_2$ -Konzentration entnommen. Diese erfolgte photometrisch<sup>18)</sup> (bei 410 nm) mit Hilfe von Titanylsulfat in 3N  $H_2SO_4$  (vgl. z. B. [20]). Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ( $k = (2,30/t) \cdot \log([H_2O_2]_0/[H_2O_2]_t)$ ) wurden aus den Messwerten der 1. Halbwertszeit berechnet (vgl. [2]);  $t = 23^\circ \pm 2^\circ$ .

Für die Bereitschaft zur Diskussion der auftretenden Probleme sind wir den Herren Prof. Dr. H. ERLÉNMEYER, Prof. Dr. S. FALLAB, Dr. TH. KADEN, Prof. Dr. K. BERNAUER und Dr. A. ZUBERBÜHLER, sowie den beiden letzteren auch für die Überlassung von Substanzen dankbar. Dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Dres. H. GYSEL und W. PADO-WETZ) gilt unser Dank für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sei für Unterstützung unserer Arbeiten gedankt.

#### SUMMARY

The  $Cu^{2+}$  chelates of the bidentate ligands 2,2'-bipyridine (I; [2]), N,N'-diglycyl-1,5-diaminopentane (VI), ethylenediamine (II; [2]), glycine (V) and pyrophosphate (III; [2]) are found—parallel to the spectrochemical series—to be more active in catalysis of  $H_2O_2$  decomposition than the chelates of the terdentate ligands—anti-parallel to the spectrochemical series—iminodiacetic acid (IX), glycylglycine (VIII), 2,2'-diaminodiethylamine (VII) and 2,2',2''-terpyridine (IV; [2]), the activity decreasing in the given series. If all four coordination positions of  $Cu^{2+}$  are engaged (*e.g.* complex with N,N'-di-(2-aminoethyl)-ethylenediamine (X)) the complex is inactive. The catalytic activity of the  $Cu^{2+}$ -chelates is paralleled by the tendency to form ternary peroxo complexes.

The reason for the greater activity of the bidentate chelates, compared with the terdentate, must be the one more free coordination position of the first ones. A mechanism regarding these observations is proposed, which also includes the active quadridentate phthalocyaninetetrasulfonic acid  $Cu^{2+}$  complex, for which the formation of a ternary complex with  $H_2O_2$  had been demonstrated before [15] [16].

Universität Basel Institut für anorganische Chemie

<sup>18)</sup> Einzelmessungen: BECKMAN-Spektrophotometer Modell B; Absorptionsspektren: BECKMAN-Spektrophotometer DB mit automatisch registrierendem Schreiber (PHOTOVOLT CORPORATION, Modell 43).

<sup>19)</sup> Die Eigenabsorption der  $Cu^{2+}$ -Chelate wurde – sofern vorhanden – von den gemessenen Extinktionen subtrahiert (vgl. Fig. 2b und 5b).

<sup>20)</sup> pH-Messungen: METROHM AG, Herisau/Schweiz, Potentiometer E 353 und U-Mikro-Glas-elektrode.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ERLÉNMEYER, H. BRINTZINGER, H. SIGEL & H. CH. CURTIUS, *Experientia* 21, 371 (1965).  
 [2] H. BRINTZINGER & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* 48, 826 (1965).  
 [3] H. ERLÉNMEYER, H. SIGEL, H. CH. CURTIUS & P. ANDERS, *Helv.* 49, 19 (1965).  
 [4] H. ERLÉNMEYER, U. MÜLLER & H. SIGEL, *Helv.* 49, 681 (1966).  
 [5] H. DOBBIE, W. O. KERMAK & H. LEES, *Biochem. J.* 59, 240 (1955).  
 [6] V. A. KARGIN, *Z. anorg. Chem.* 183, 77 (1929).  
 [7] L. L. INGRAHAM, *Arch. Biochemistry Biophysics* 81, 309 (1959).  
 [8] S. FALLAB & A. ZUBERBÜHLER, noch unveröffentlichte Ergebnisse; ANDREAS ZUBERBÜHLER, Dissertation Basel (1965).  
 [9] L. MACHOLÁN, *Naturwissenschaften* 46, 357 (1959); A. N. RADHAKRISHNAN & A. MEISTER, *J. biol. Chemistry* 226, 559 (1957); vgl. auch [1] und [3].  
 [10] M. T. BECK & S. GÖRÖG, *Acta chim. hung.* 20, 57 (1959).  
 [11] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1964; L. E. ORGEL, «An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory», Methuen & Co Ltd., London 1961.  
 [12] M. K. KIM & A. E. MARTELL, *Biochemistry* 3, 1169 (1964).  
 [13] H. DOBBIE & W. O. KERMAK, *Biochem. J.* 59, 246 (1955).  
 [14] K. BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* 44, 1287 (1961); I. SCHILLER, K. BERNAUER & S. FALLAB, *Experientia* 17, 540 (1961); K. BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* 45, 2487 (1962).  
 [15] S. FALLAB & H. ERLÉNMEYER, *Experientia* 19, 374 (1963).  
 [16] S. FALLAB, *Chimia* 15, 576 (1961).  
 [17] S. FALLAB, *Z. naturw.-med. Grundlagenforsch.* 1, 333 (1963); 2, 220 (1965); J. H. BAXENDALE, *Advances in Catalysis* 4, 31 (1952); N. URI, *Chem. Rev.* 50, 375 (1952).  
 [18] J. H. WANG, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 822 (1955); 77, 4715 (1955); R. C. JARNAGIN & J. H. WANG, *ibid.* 80, 786 (1958); 80, 6477 (1958); vgl. auch [10].  
 [19] H. B. JONASSEN, R. B. LE BLANC, A. W. MEIBOHM & R. M. ROGAN, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 2430 (1950).  
 [20] H. ERLÉNMEYER, R. ZELL, H. BRINTZINGER & B. PRIJS, *Helv.* 47, 792 (1964); A. C. EGERTON, A. J. EVERETT, G. J. MINKOFF, S. RUDRAKANCHANA & K. C. SALVOJA, *Analyt. chim. Acta* 10, 422 (1954).

78. Metallionen und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. V<sup>1)</sup>Über Struktur und Aktivität der den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfall katalysierenden Cu<sup>2+</sup>-KomplexeIII<sup>1)</sup>. Versuche zur Lösung von Strukturproblemen mit Hilfe der Katalyseeigenschaften

von H. Erlenmeyer, U. Müller und H. Sigel

(17. XI. 65)

In der vorhergehenden Mitteilung [1] wurde gezeigt, dass das Ausmass der Katalyse des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls durch Cu<sup>2+</sup>-Komplexe wesentlich abhängt von der Zahl der «freien» Koordinationsstellen in diesen Komplexen<sup>2)</sup>. Die katalytische Aktivität ist bei Cu<sup>2+</sup>-1:1-Komplexen zweizähliger Liganden Cu(A-B) – d. h. bei Komplexen mit zwei freien Koordinationsstellen am Cu<sup>2+</sup> – ausgeprägt und sinkt auf praktisch Null

<sup>1)</sup> Vorhergehende Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Innerhalb einer «Gruppe» (vgl. [1]) hängt die Aktivität noch von der Stellung des Liganden in der spektrochemischen Reihe ab.