

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHETTY, *Helv.* 50, 1039 (1967).  
 [2] B. HELFERICH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 74, 1531 (1941).  
 [3] W. CLUTTERBUCK, *J. chem. Soc.* 121, 125 (1922).  
 [4] G. GEISELER, *Chem. Ber.* 89, 1100 (1956).

## 191. Ternäre Komplexe in Lösung

### II<sup>1</sup>). Einfluss von 2,2'-Bipyridyl auf die Stabilität des Cu<sup>2+</sup>-Glycin-1:1-Komplexes

von Helmut Sigel und Rolf Griesser

(15. VIII. 67)

Bestimmt man die Komplexstabilitätskonstanten  $K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} = [\text{CuL}]/[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]$  bzw.  $K_{\text{CuBipyL}}^{\text{CuBipy}} = [\text{CuBipyL}]/[\text{CuBipy}][\text{L}]$  für die Gleichgewichte (1) und (2) und bildet entsprechend Gleichung (3) die Differenz zwischen den Logarithmen dieser Konstan-



$$\Delta \log K = \log K_{\text{CuBipyL}}^{\text{CuBipy}} - \log K_{\text{CuL}}^{\text{Cu}} \quad (3)$$

ten, so findet man, sofern es sich bei L um N-Liganden handelt, negative  $\Delta \log K$ -Werte, bei O-Liganden dagegen überraschenderweise positive; d.h. O-Liganden bilden mit dem Cu<sup>2+</sup>-2,2'-Bipyridyl-1:1-Komplex ein stabileres Addukt als mit dem hydratisierten, «freien» Cu<sup>2+</sup> [1] (vgl. auch [2]).

In den bis jetzt untersuchten Fällen lagen die  $\Delta \log K$ -Werte für O- bzw. N-Liganden etwa bei +0,5 bzw. 2–1,0 log-Einheiten [1]. Für einen zweizähnigen «gemischten» O–N-Liganden wären dementsprechend Stabilitätsdifferenzen zu erwarten, die zwischen diesen beiden Werten liegen. Um diese Annahme zu überprüfen, wählten wir als L den O–N-Liganden Glycin und bestimmten für diesen Liganden die Stabilitätskonstanten der Gleichgewichte (1) und (2).

*Ergebnisse und Diskussion.* Zunächst ermittelten wir die Stabilitätskonstanten der 1:1- bzw. 1:2-Cu<sup>2+</sup>-Glycin-Komplexe mit Hilfe potentiometrischer Titrations in Gegenwart eines Glycin-Überschusses zu  $\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}} = 8,22 \pm 0,05$  bzw.  $\log K_{\text{Cu(Gly)}_2}^{\text{CuGly}} = 6,92 \pm 0,05^2$ ). Die Konstanten wurden unter Berücksichtigung von  $K_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}}$  und  $K_{\text{HL}}^{\text{H}}$ <sup>3)</sup> – ähnlich wie in [3] beschrieben – berechnet.

Die Konstante  $\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}}$  des Gleichgewichts (1) bestimmten wir ausserdem noch mit Hilfe von Cu<sup>2+</sup>:Glycin-1:1-Titrations, wobei wir ähnlich wie in [1], jedoch unter

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

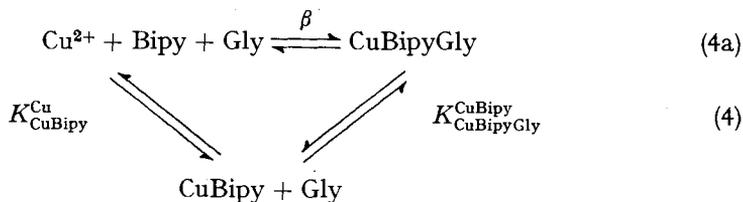
<sup>2</sup>) Alle angegebenen Ergebnisse Zahlen sind Durchschnittswerte von je drei unabhängigen Titrations bei 25° mit  $I = 0,1$  (NaClO<sub>4</sub>).

<sup>3</sup>) Die Aciditätskonstanten bestimmten wir zu  $pK_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}} = 2,33 \pm 0,01$  und  $pK_{\text{HL}}^{\text{H}} = 9,68 \pm 0,01$ .

Berücksichtigung von  $K_{\text{Cu}(\text{Gly})_2}^{\text{CuGly}}$  und  $K_{\text{H}_2\text{L}}^{\text{H}}$  ausgewertet; wir erhielten so  $\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}} = 8,27 \pm 0,01$ .

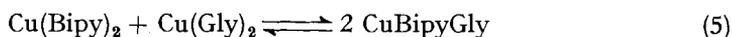
Für die Stabilitätskonstante des ternären  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-Glycin-Komplexes entsprechend (2) fanden wir  $\log K_{\text{CuBipyGly}}^{\text{CuBipy}} = 7,88 \pm 0,01$ , wobei die Berechnung (vgl. [1]) unter der Annahme erfolgte, dass im ausgewerteten pH-Gebiet (4,2–5,8) der  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-1:1-Komplex vollständig ausgebildet ist, was tatsächlich der Fall ist<sup>4</sup>).

Aus der nun bekannten Konstanten für das Gleichgewicht (2) und dem von ANDEREGG [4] für den  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-1:1-Komplex angegebenen Wert  $\log K_{\text{CuBipy}}^{\text{Cu}} = 8,0$  lässt sich die «Gesamt»-Stabilitätskonstante  $\beta = [\text{CuBipyGly}]/[\text{Cu}^{2+}][\text{Bipy}][\text{Gly}]$  – entsprechend Gleichgewicht (4a) – mit Hilfe des Gleichgewichtsschemas (4) berechnen:



Hierbei ist  $\log \beta = \log K_{\text{CuBipy}}^{\text{Cu}} + \log K_{\text{CuBipyGly}}^{\text{CuBipy}} = 15,9$ .

Für die Konstante  $X = [\text{CuBipyGly}]^2/[\text{Cu}(\text{Bipy})_2][\text{Cu}(\text{Gly})_2]$  der «Disproportionsreaktion» (5) gilt nach PÄRIS *et al.* [5] die Beziehung (6).



$$\log X = 2 \log \beta - (\log \beta_2^{\text{Bipy}} + \log \beta_2^{\text{Gly}}) \quad (6)$$

Da alle Konstanten ausser  $X$  bekannt sind (vgl. Tab.), lässt sich  $\log X = 3,1$  berechnen.

In der Tabelle sind neben unseren Ergebnissen diejenigen von PÄRIS *et al.* [5] [6] [7] zusammengestellt, wobei wir aus den Daten dieser Autoren die Werte für  $\log X$  (Nrn. 4 und 6) entsprechend Gleichung (6) sowie diejenigen für  $\log K_{\text{CuY}}^{\text{CuY}}$  (Nrn. 2–4 und 6) – unter Anwendung des Gleichgewichtsschemas (4) – berechneten; aus den letzteren Konstanten und  $\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}}$  liessen sich die  $\Delta \log K$ -Werte entsprechend (3) angeben.

Die eingangs geäusserte Erwartung, dass die Stabilitätsdifferenz  $\Delta \log K$  entsprechend (3) für einen «gemischten» O–N-Liganden wie Glycin zwischen +0,5 und –1,0 log-Einheiten liegen sollte, bestätigte sich, wie der Wert von  $\Delta \log K = -0,4$  für das  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipyridyl-Glycin-System zeigt.

Interessant ist weiter ein Vergleich dieses  $\Delta \log K$ -Wertes von –0,4, der der Anlagerung von Glycin an  $\text{Cu}(\text{Bipy})_2^{2+}$  entspricht, mit den  $\Delta \log K$ -Werten, die sich aus der Koordination von Glycin an die ebenfalls zwei «freie» Koordinationsstellen aufweisenden Komplexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{SS})^-$  und  $\text{Cu}(\text{Al})^+$  (Tab., Nr. 2–4,  $\Delta \log K = -1,2/-1,0$ ) ergeben: Einmal zeigt sich, dass 2 Molekeln  $\text{NH}_3$  einer Molekel 2,2'-Bipyridyl nicht äquivalent sind; ein grosser  $\Delta \log K$ -Wert, d. h. ein stabiler ternärer Komplex, tritt offenbar nur dann auf, wenn der beteiligte N-Ligand bestimmte

<sup>4</sup>) Es wurden 50 ml einer Lösung mit  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Bipy}] = [\text{Glycin}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  mit 0,1 N NaOH titriert.

Ternäre  $\text{CuY} \cdot \text{Glycin}$ -Komplexe: Stabilitätsdifferenzen  $\Delta \log K$  berechnet nach (3) sowie Stabilitätskonstanten  $\log X$  entsprechend (6)

Nr.	Ligand Y	$\log K_{\text{CuY} \cdot \text{Gly}}^{\text{CuY}}$	$\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}}$	$\Delta \log K$	$\log \beta^{\text{Y a)}$	$\log \beta_2^{\text{Gly}}$	$\log \beta$	$\log X$	Lit.
0	Glycin (Gly)	6,92	8,22	-1,3	-	15,14	-	-	-
1	2,2'-Bipyridyl (Bipy)	7,88	8,27	-0,4	13,6 <sup>b)</sup>	15,14	15,9	3,1	-
2	Ammoniak	7,10	8,33	-1,2	12,95	15,29	14,85	1,5	[5]
3	5-Sulfosalicylsäure (SS)	7,13	8,33	-1,2	15,86	15,20	16,04	1,0	[5]
4	Alanin (Al)	7,34	8,30	-1,0	15,16	15,20	15,60	0,8	[6]
5	A-A <sup>d)</sup>	-	-	-	-	-	-	0,6 <sup>c)</sup>	[8]
6	Glykolsäure (GS) <sup>5)</sup>	7,84	8,33	-0,5	3,70	15,20	10,2	1,5	[7]

a) Angegeben sind die  $\log \beta_2$ -Werte, einzig bei  $\text{NH}_3$  handelt es sich um  $\log \beta_4$ .

b) Nach ANDEREGG [4].

c) Statistischer Wert nach DEWITT & WATTERS bzw. KIDA [8].

d) Beliebiger zweizähliger Ligand.

Bedingungen erfüllt (vgl. [1])<sup>6)</sup>. Hierauf weist auch der Vergleich mit dem O-Liganden 5-Sulfosalicylsäure (Nr. 3) hin, für den derselbe kleine  $\Delta \log K$ -Wert (-1,2) gefunden wird. Zweitens liegen die  $\Delta \log K$ -Werte für die drei Systeme Nr. 2-4 in der Grössenordnung, wie man sie auf Grund der Differenz von  $\log K_{\text{Cu(Gly)}_2}^{\text{CuGly}} - \log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}} = -1,3$  (Nr. 0) für die Anlagerung von Glycin an einen  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex mit zwei «freien» Koordinationsstellen voraussagen würde; diese drei ternären Komplexe weisen somit keine besonders grosse Stabilität auf, diese scheint zudem von der Ladung der Komplexe weitgehend unabhängig zu sein.

Ein Vergleich der Stabilität der verschiedenen ternären Komplexe lässt sich am besten an Hand des «Disproportionierungsgleichgewichtes» (5) bzw. der Konstanten  $\log X$  durchführen. Wie DEWITT & WATTERS bzw. KIDA [8] zeigten, beträgt der statistische Wert für die Konstante  $X$  des Gleichgewichtes (5) vier, d. h.  $\log X = 0,6$ . Die  $\log X$ -Werte der Tabelle zeigen, dass eigentlich nur mit 2,2'-Bipyridyl ein verhältnismässig stabiler ternärer  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex gebildet wird; er ist ca. 300mal stabiler als der statistischen Erwartung entspricht. Die Komplexe mit  $\text{NH}_3$  und 5-Sulfosalicylsäure besitzen  $\log X$ -Werte, die nur mässig, wenn auch deutlich, grösser als 0,6 log-Einheiten sind, während der Wert von 0,8 für das Alanin-System bereits von der Grössenordnung des statistischen Wertes ist<sup>5)</sup>.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass einerseits die Untersuchung der Anlagerung von Glycin an den  $\text{Cu}^{2+}$ -Bipy-1:1-Komplex die vermutete Mittelstellung von O-N-Liganden im Hinblick auf die Stabilität – verglichen mit reinen O- bzw. N-

<sup>5)</sup> Der verhältnismässig grosse  $\log X$ - bzw.  $\Delta \log K$ -Wert des  $\text{Cu}^{2+}$ -Glykolsäure-Glycin-Systems [7] (Tab., Nr. 6) rührt wohl nicht davon her, dass der O-Ligand Glykolsäure die Bildung ternärer Komplexe in ähnlicher Weise begünstigt wie 2,2'-Bipyridyl (vgl. [1]), sondern davon, dass die OH-Gruppe nur relativ schwach koordiniert, worauf auch ein Vergleich von  $\log K_{\text{CuGS}}^{\text{Cu}} = 2,36$  [7] mit dem entsprechenden Wert für den  $\text{Cu}^{2+}$ -Essigsäure-Komplex ( $\log K_{\text{CuAc}}^{\text{Cu}} = 2,0$  [9]) hindeutet; die Folge hiervon ist ein «Mehr» an «freien» Koordinationsstellen am  $\text{Cu}^{2+}$ , verglichen mit den übrigen  $\text{CuY}$ -Komplexen.

<sup>6)</sup> Dies zeigt auch der verhältnismässig kleine  $\log X$ -Wert von 1,1 für das von DEWITT & WATTERS bzw. KIDA [8] untersuchte  $\text{Cu}^{2+}$ -Äthylendiamin-Oxalsäure-System.

Liganden – bestätigt, dass sich aber andererseits durch Vergleich der Anlagerung von Glycin an verschiedene CuY-1:1-Komplexe eine Sonderstellung (vgl. [1]) derjenigen ternären Cu<sup>2+</sup>-Komplexe zeigt, an deren Aufbau 2,2'-Bipyridyl beteiligt ist.

Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für sein Interesse, Herrn A. TALOS für seine sorgfältige Hilfe bei den Experimenten und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die Unterstützung unserer Arbeiten.

#### SUMMARY

The stability constant of the Cu<sup>2+</sup>-2,2'-bipyridyl-glycine complex ( $\log K_{\text{CuBipyGly}}^{\text{CuBipy}} = 7,88$ ) was measured and compared with that of the binary Cu<sup>2+</sup>-glycine complex ( $\log K_{\text{CuGly}}^{\text{Cu}} = 8,27$ ). The value  $\Delta \log K = -0,4$  (cf. equation (3)) is in the order which should be expected for the coordination of a mixed O-N-ligand to (Cu-Bipy)<sup>2+</sup> which results in the formation of a ternary complex (cf. [1]).

A comparison of the stabilities of the Cu<sup>2+</sup>-2,2'-bipyridyl-glycine complex with other ternary Cu<sup>2+</sup>-ligand-glycine complexes ([5]–[8]; table) shows that the ternary complex which includes 2,2'-bipyridyl is especially stable.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. SIGEL, *Chimia* 21, 489 (1967).
- [2] G. A. L'HEUREUX & A. E. MARTELL, *J. inorg. nucl. Chemistry* 28, 481 (1966).
- [3] H. SIGEL, H. BRINTZINGER & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* 46, 712 (1963).
- [4] G. ANDEREGG, *Helv.* 46, 2397 (1963).
- [5] M. BONNET & R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 747; R.-P. MARTIN & R. A. PÂRIS, *ibid.* 1964, 80.
- [6] R.-P. MARTIN & R. A. PÂRIS, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* 257, 3932 (1963); 258, 3038 (1964).
- [7] R.-P. MARTIN & R. A. PÂRIS, *Bull. Soc. chim. France* 1963, 1600.
- [8] R. DEWITT & J. I. WATTERS, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 3810 (1954); S. KIDA, *Bull. chem. Soc. Japan* 29, 805 (1956).
- [9] «Stability Constants», Special Publication Nr. 17, The Chemical Society, London 1964.

## 192. De la chimie des ptérides

22<sup>e</sup> communication [1]

### Sur le mécanisme d'oxydation des tétrahydroptérides et plus particulièrement de la méthyl-5-diphényl-6,7-tétrahydro-5,6,7,8-ptéridine

par M. Viscontini et T. Okada

(8 VII 67)

Dans les 17<sup>e</sup> et 18<sup>e</sup> communications de cette série de travaux nous avons proposé deux mécanismes pour l'oxydation des tétrahydroptérides (I) d'une part et pour l'hydroxylation de la phénylalanine en tyrosine d'autre part. Le premier de ces mécanismes est de type radicalaire pur et ne met en jeu qu'un seul atome d'oxygène par molécule de tétrahydroptéridine ou de phénylalanine [2]; le deuxième, également radicalaire [3], se rattache au concept d'oxydation mixte selon MASON [4], d'après