

208. Zur katalytischen Aktivität von Cu^{2+} -Komplexen mit vierzähligen Liganden

Metall-Ionen und H_2O_2 , 18. Mitteilung¹⁾

von H. Erlenmeyer †, P. Waldmeier und H. Sigel

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel (Schweiz)

(13. VI. 68)

Summary. In contrast to earlier reports [2] [8], the pure Cu^{2+} complex of phthalocyanine-tetrasulfonic acid (I) is found to be inactive in the decomposition of H_2O_2 . The Cu^{2+} complexes of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (II) and 2,12-dimethyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo [11.3.1]-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaen (III) are equally inactive. The results confirm that only Cu^{2+} complexes with a not «saturated» coordination sphere catalyse the decomposition of H_2O_2 .

Bei der systematischen Untersuchung des durch Cu^{2+} -Komplexe katalysierten H_2O_2 -Zerfalls (1) fanden wir [2] [3], dass die Katalyse bei Cu^{2+} -Komplexen mit einem



zweizähligen Liganden bereits im neutralen pH-Bereich, bei denjenigen mit einem dreizähligen im schwach alkalischen einsetzt; Cu^{2+} -Komplexe mit vierzähligen Liganden waren katalytisch inaktiv. In Übereinstimmung mit letzterem Befund sind auch folgende, in [2] [3] nicht genannte Komplexe inaktiv: Der Cu^{2+} -Phtalocyanin-Komplex [4], mit Ovalbumin gekuppeltes Cu^{2+} -Phtalocyanindiazoniumsulfat bzw. das so gebildete Cu^{2+} -Azoprotein [5], die Cu^{2+} -Komplexe mit Proto- und Mesoporphyrin [6] und mit Äthylendiamintetraacetat [7].

Die einzige Ausnahme von dieser Regel schien der Cu^{2+} -Komplex I mit Phtalocyanin-tetrasulfonat (= PTS) zu sein [2] (vgl. auch [8]). Wie wir jedoch jetzt fanden, ist der *reine* Komplex I (nach WEBER & BUSCH [9] hergestellt und gereinigt) katalytisch inaktiv; nach [10] (vgl. auch [11]) hergestellte und nach [9] gereinigte Präparate verlieren ihre Aktivität²⁾ mit zunehmender Reinheit³⁾; die «aktiven» Präparate enthalten ursprünglich wohl noch Cu^{2+} -Komplexe mit drei- oder zweizähligen koordinierenden Liganden (vgl. [2] [3]); in letzterem Fall wäre die gefundene Aktivität [2] bereits bei einem Gehalt von ca. 0,1–1% Verunreinigung erklärbar, der mittels Elementaranalyse nicht mehr nachweisbar ist.

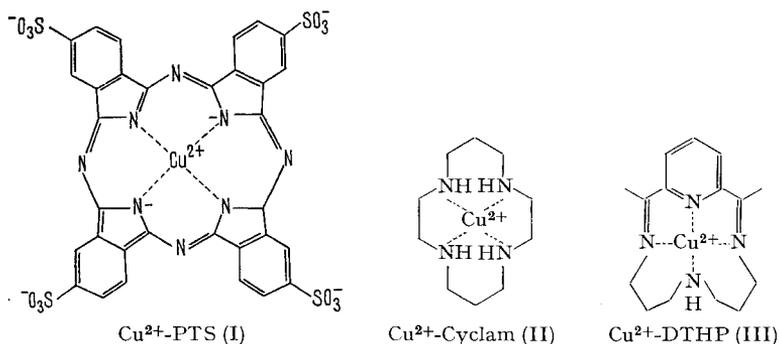
Auch die Cu^{2+} -Komplexe der ebenfalls vierzähligen cyclischen Liganden 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan (= Cyclam) (II) und 2,12-Dimethyl-3,7,11,17-tetraazabi-

¹⁾ Vorhergehende Mitteilung: [1].

²⁾ Gemessen wurde die Anfangsgeschwindigkeitskonstante des H_2O_2 -Zerfalls wie in [2] beschrieben.

³⁾ Stellt man den Cu^{2+} -PTS-Komplex aus H_2PTS mit einem 5-proz. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Überschuss nach [11] her, so erhält man ebenfalls ein aktives Präparat, das jedoch durch mehrmalige Reinigung über eine Kationenaustauscher-Säule seine Aktivität verliert. Auch ein analog, jedoch mit einem 5-proz. Überschuss an H_2PTS hergestelltes Präparat ist zunächst aktiv. H_2PTS ist, wie Kontrollversuche zeigten, inaktiv.

cyclo[11.3.1]heptadeca-1(17), 2, 11, 13, 15-pentaen (= DTHP) (III) erwiesen sich als inaktiv.



Die in [12] beobachtete peroxydatische Aktivität des Cu²⁺-PTS-Komplexes könnte möglicherweise ebenfalls auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Da sowohl für eine katalytische als auch für eine peroxydatische Reaktion die Ausbildung ternärer Cu²⁺-Peroxo-Ligand-Komplexe Voraussetzung ist [12] [13], ist es von Interesse, dass WEBER & BUSCH [14] in Gegenwart von Cyanid oder von Imidazol weder eine Beeinflussung des Absorptionsspektrums noch der magnetischen Momente des Cu²⁺-PTS-Komplexes feststellen konnten, d. h. Cu²⁺ ist in diesem Komplex koordinativ abgesättigt, es werden demzufolge keine ternären Komplexe gebildet.

Die eingangs genannte Regel darf damit wohl als allgemeingültig angenommen werden, d. h. Cu²⁺-Komplexe mit zwei- und dreizähligen Liganden katalysieren den H₂O₂-Zerfall, diejenigen jedoch, in denen das Cu²⁺ durch den Liganden vierfach besetzt ist, sind katalytisch inaktiv.

Experimentelles. – Kupfersulfat wurde von BRITISH DRUG HOUSES LTD., Poole, England, Kupferperchlorat von FLUKA A.G., Buchs, und H₂O₂ (*p. a.*) von MERCK A.G., Darmstadt, bezogen. Cu²⁺-PTS (I) wurde nach [10] [11] (noch unreine Präparate) bzw. [9] (reines Präparat) hergestellt.

Cu²⁺-DTHP-Perchlorat (III) wurde analog dem entsprechenden Ni²⁺-Komplex nach KARN & BUSCH [15] synthetisiert.

H₂PTS bzw. Cyclam (II)⁴ wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. K. BERNAUER [10] (Neuchâtel) bzw. von Dr. A. PORTMANN [16] (Basel) zur Verfügung gestellt.

Unser Dank gilt den Herren Prof. Dr. K. BERNAUER (Neuchâtel) und Dr. A. PORTMANN (Basel) für die Überlassung von Präparaten, und dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, (Dr. W. PADOWETZ) für die Ausführung der Elementaranalysen. Herrn Prof. Dr. S. FALLAB und Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für wertvolle Hinweise und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. SIGEL & G. BLAUER, *Helv.* 51, 1246 (1968).
- [2] H. SIGEL & U. MÜLLER, *Helv.* 49, 671 (1966).
- [3] H. ERLLENMEYER, U. MÜLLER & H. SIGEL, *Helv.* 49, 681 (1966).
- [4] A. H. COOK, *J. chem. Soc.* 1938, 1761; S. Z. ROGINSKII, A. A. BERLIN, O. A. GOLOVINA, E. S. DOKUKINA, M. M. SAKHAROV & L. G. CHERKASHINA, *Kinetika i Kataliz* 4, 431 (1963) – *Chem. Abstr.* 59, 5833c (1963).

⁴) Nach [17] hergestellt und 4mal aus Dioxan umkristallisiert, Smp. 184–185° (vgl. [18]).

- [5] F. EGAMI, A. YAMAMOTO & S. DOI, *Science (Japan)* **27**, 94 (1951) – *Chem. Abstr.* **45**, 10272d (1951).
 [6] K. ZEILE, *Z. physiolog. Chemie* **189**, 127 (1930).
 [7] L. ERDEY & I. BUZAS, *Acta chim. hung.* **6**, 77 (1955); vgl. auch L. ERDEY & J. INCZEDY, *ibid.* **17**, 93 (1958).
 [8] N. FUKADA, *J. chem. Soc. Japan* **75**, 1141 (1954) – *Chem. Abstr.* **51**, 12729d (1957); vgl. auch *J. chem. Soc. Japan* **75**, 378, 380, 586 (1954) – *Chem. Abstr.* **51**, 11153i, 11154b, c (1957).
 [9] J. H. WEBER & D. H. BUSCH, *Inorg. Chemistry* **4**, 469 (1965).
 [10] K. BERNAUER, *Dissertation Basel* 1963.
 [11] K. BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* **44**, 1287 (1961).
 [12] S. FALLAB, *Chimia* **15**, 576 (1961); S. FALLAB & H. ERLLENMEYER, *Experientia* **19**, 374 (1963).
 [13] H. SIGEL & H. ERLLENMEYER, *Helv.* **49**, 1266 (1966).
 [14] J. H. WEBER & D. H. BUSCH, *Inorg. Chemistry* **4**, 472 (1965).
 [15] J. KARN & D. H. BUSCH, *Nature* **211**, 160 (1966).
 [16] A. PORTMANN, *Dissertation Basel* 1967.
 [17] B. BOSNICH, C. K. POON & M. L. TOBE, *Inorg. Chemistry* **4**, 1102 (1965).
 [18] H. STETTER & K.-H. MAYER, *Chem. Ber.* **94**, 1410 (1961).

209. Kupferkomplexe von Bisamiden, III¹⁾ Oxamidsäurederivate als dreizählige Liganden

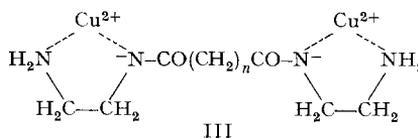
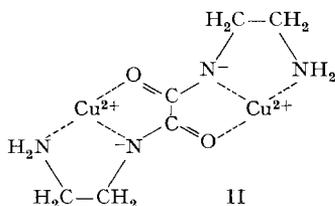
von Th. Kaden und A. Zuberbühler

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel (Schweiz)

(25. VII. 68)

Summary. By potentiometry and spectrophotometry Cu^{2+} and N-(2-dimethylaminoethyl)-oxamide are shown to form different mononuclear complexes and a binuclear species containing a hydroxo bridge. Visible absorption spectra of each species were obtained by an iterative process and used to assign definite structures to them. Stability constants and concentrations of each complex were calculated from the potentiometric data. The ligand behaves as a tridentate chelating agent, and hydrolysis of one coordinated water molecule predominates over deprotonation of the second amid group.

GRIESSER & FALLAB [1] berichteten kürzlich über die Komplexbildung zwischen Cu^{2+} und einer homologen Reihe von Dicarbonsäurederivaten (I). Dabei wurde die zunächst überraschende Feststellung gemacht, dass der Grundkörper der Reihe, N, N'-Bis-(2-aminoäthyl)-oxamid ($n = 0$), im Gegensatz zu den höheren Homologen bis zu zwei Mol Cu^{2+} pro Mol Ligand binden kann. Zur Erklärung wurde angenommen, dass



¹⁾ II = [1].