

- [5] F. EGAMI, A. YAMAMOTO & S. DOI, *Science (Japan)* **21**, 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

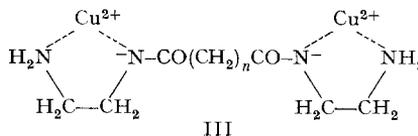
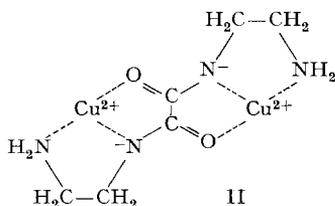
von Th. Kaden und A. Zuberbühler

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 = [I].

in wässriger Lösung binucleare Partikeln mit zwei dreifach koordinierten Cu^{2+} -Ionen entstehen (II), denn eine III entsprechende Struktur müsste mit wachsendem n gegenüber mononuklearen Partikeln noch begünstigt werden.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass auch andere vierzählige Oxamidderivate zwei Cu^{2+} -Ionen binden können [1] [2] und dass überdies die entstehenden Komplex-Typen unerwartete und aufschlussreiche Elektronenspektren zeigen [2].

Auf Grund der grossen Stabilität von II war zu erwarten, dass auch N-(2-Aminoäthyl)-oxamid (IV) und die ähnlich gebauten dreizähligen Liganden N-(2-Picolyl)-oxamid (V) sowie N-(2-Dimethylaminoäthyl)-oxamid (VI) in wässriger Lösung stabile Komplexe bilden.



In der vorliegenden Arbeit sollen mittels Potentiometrie und speziell Spektrophotometrie Zusammensetzung und Struktur der in Lösung gebildeten Partikeln abgeleitet werden. Die Resultate dieser Untersuchungen erlauben dann wiederum spezifische Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe mit symmetrischen Oxalsäurederivaten wie I ($n = 0$) [2].

Experimentelles. – Von den Liganden IV–VI ist VI bereits bekannt [3], wurde aber noch nicht in Bezug auf Komplexbildung mit Metall-Ionen untersucht. IV–VI wurden durch einfaches Mischen von Oxamidsäure-äthylester mit Äthylendiamin (5 Äquivalente), 2-Picolylamin oder N,N-Dimethyläthylendiamin (jeweils 1 Äquivalent) dargestellt. Rein erhält man dann entweder die freien Basen durch Kristallisation aus Essigester/Methanol oder ihre Hydrochloride bzw. Hydroperchlorate aus wässrigem Äthanol; Smp. der Hydrochloride: 229–230° (IV), 236–238° (V), 245–246° (VI) (KOFER-Block, nicht korrigiert) (für weitere Angaben s. [4]).

Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit Hilfe eines Präzisionspotentiometers E 353 und einer kombinierten Glaselektrode Typ UX (beide METROHM AG, Herisau) bei $23^\circ \pm 1^\circ$ unter N_2 durchgeführt. Die optischen Spektren wurden mit einem Spektrophotometer Spektronic 600 (BAUSCH & LOMB) mit kombiniertem Schreiber (WALZ & WALZ) aufgenommen.

Reagenzien: 0,1N NaOH Titrisol, CuSO_4 , 5 H_2O *p. a.* und KCl *p. a.* (alle MERCK), Edukte für Synthesen (alle FLUKA). Die Ionenstärke wurde in allen Messungen bei 0,5 gehalten (KCl).

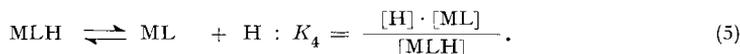
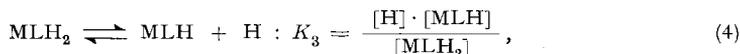
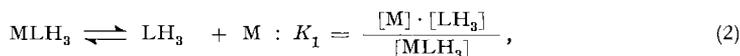
Die Daten wurden mit Hilfe eines Digitalcomputers IBM 1620 (vgl. [5] [6]) ausgewertet.

Analytischer Teil und Resultate. – Die Liganden IV–VI bilden alle erwartungsgemäss (s. o.) titrierbare Kupferkomplexe. Nur die Komplexe mit VI sind jedoch gegen Hydrolyse zu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Ausbildung von Niederschlägen vollkommen stabil bis pH 11–12. Da überdies wegen der grossen Ähnlichkeit der Liganden anzunehmen ist, dass IV–VI mit Cu^{2+} in wässriger Lösung Partikeln analoger Zusammensetzung und Struktur bilden, beschränkten wir uns bei der mathematischen Auswertung auf die Komplexe des Liganden N-(2-Dimethylaminoäthyl)-oxamid-hydroperchlorat (VIa).

Titriert man VIa mit NaOH, so wird das Ammoniumproton mit einem pK^{H} -Wert von 8,65 neutralisiert. Die Abspaltung der Amidprotonen kann in verdünnt wässriger NaOH nicht beobachtet werden, die entsprechenden pK^{H} -Werte dürften über 12 liegen. Titriert man jedoch eine Lösung von VIa unter Zusatz von Cu^{2+} , dann werden bis pH 11 neben dem Ammoniumproton noch 3 weitere $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ freigesetzt. Da VIa nur 3 und nicht 4 acide Wasserstoffatome besitzt, muss mindestens 1 H^+ durch Hydrolyse einer koordinierten Wassermolekel entstanden sein.

Bei der mathematischen Auswertung von potentiometrisch verfolgten Komplexgleichgewichten sind Abspaltung von Ligandprotonen und Hydrolyse von koordinierten H_2O -Molekeln äquivalente Vorgänge und können nur mit Hilfe weiterer Beobach-

tungen voneinander unterschieden werden. Es ist deshalb sinnvoll, VIa als vierbasische Säure LH_4 (entsprechende Symbole ohne Berücksichtigung von Ladungen geschrieben) aufzufassen. Bezeichnen wir das Metall-Ion mit M und berücksichtigen ausschliesslich Komplexbildung im Verhältnis Metall:Ligand = 1:1, dann kann der Ligand in folgenden Formen auftreten: LH_4 , LH_3 , MLH_3 , MLH_2 , MLH , ML . Diesen Partikeln entspricht ein System von Gleichgewichten (1)–(5).



Zur Bestimmung von K_1^H werden Messpunkte einer ohne Cu^{2+} -Zusatz erhaltenen Kurve (Fig. 1, A) verwendet. Anschliessend variiert man K_1 – K_4 so, dass die Quadratsumme QS der Differenzen zwischen experimentellem (B_{exp}) und berechnetem (B_{ber}) Basenverbrauch für die Kurven B, C und D (Fig. 1) minimal wird (6).

$$QS = \sum^n (B_{exp} - B_{ber})^2 = \text{Min.} \quad (6)$$

n = Zahl Messpunkte

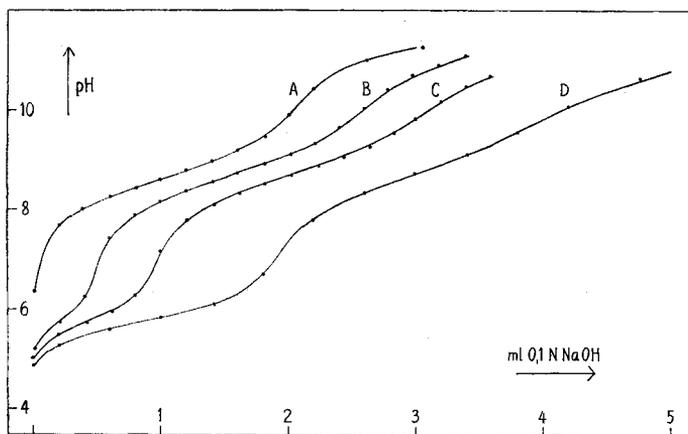
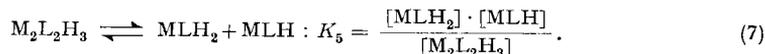


Fig. 1. Titrationskurven von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol *N*-(2-Dimethylaminoäthyl)-oxamid mit Zusatz von 0 (A), 0,125 (B), 0,25 (C) und 0,5 (D) Äquivalenten $CuSO_4$
 — experimentelle Kurven; · = berechnete Punkte

Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist recht gut im Gebiet von 0–2 Äquivalenten Base/Ligand, während speziell zwischen 2 und 3 Äquivalenten grössere Abweichungen auftreten.

Sehr gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Kurve kann erzielt werden durch Annahme einer Partikel der Zusammensetzung $M_2L_2H_3$ (7).



Die relative Standardabweichung ST (8), bezogen auf den totalen Basenverbrauch B_{tot} erhält damit einen Wert von ca. 0,001 gegenüber 0,01 ohne Berücksichtigung von (7), d. h. es wird eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Titrationskurven erreicht. Wie Figur 1 zeigt, sind mit einem festen Satz von Konstanten K_1^H und K_1-K_5 Titrationskurven von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol VI a unter Zusatz von 0, 0,125, 0,25 und 0,5 Äquivalenten Cu^{2+} sehr gut erklärbar. Damit wird die Existenz von Partikeln, die Ligand und Cu^{2+} in anderen Verhältnissen enthalten, unwahrscheinlich. Führt man zur Kontrolle solche Komplextypen, wie z. B. $M(LH_3)_2$ dennoch ein, dann variiert der Computer die Massenwirkungskonstante so, dass die Konzentration der entsprechenden Partikel nie grösser als 1% wird.

$$ST = \sqrt{\frac{QS}{n-1}} / B_{tot} \quad (8)$$

Die bei den verwendeten Totalkonzentrationen vorliegenden Komplexe haben also die stöchiometrische Zusammensetzung MLH_3 , MLH_2 , MLH , ML und $M_2L_2H_3$. Die pH-Abhängigkeit der Partikelkonzentrationen ist in Fig. 2 dargestellt und die negativen Logarithmen der errechneten Gleichgewichtskonstanten sind in der Tabelle aufgeführt.

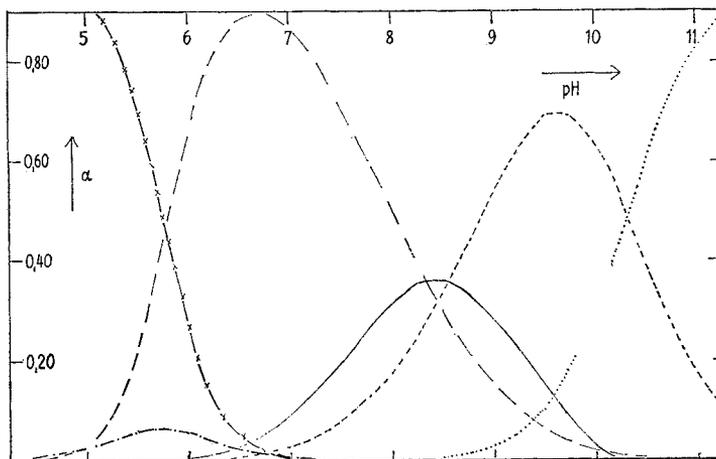


Fig. 2. Bildungsgrad α der Cu^{2+} -Komplexe mit *N*-(2-Dimethylaminoäthyl)-oxamid in Abhängigkeit vom pH

$[Ligand]_{tot} = 4 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_{tot} = 2 \cdot 10^{-3}$; $\times - \times$ Cu^{2+} ; $\cdot - \cdot - \cdot$ MLH_3 ; $- - -$ MLH_2 ; $- - - - -$ MLH ; $\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$ ML ; $—$ $M_2L_2H_3$

Für die Bestimmung der Struktur der in Lösung auftretenden Partikeln geben, wenigstens im Falle von Cu^{2+} als Zentral-Ion, die optischen Spektren wertvolle Hinweise. Leider überlappen die Absorptionsspektren der verschiedenen Partikeln wegen ihrer grossen Halbwertsbreite (100–300 nm) relativ stark, so dass eine direkte Bestim-

Gleichgewichtskonstanten und molare, auf den Cu-Gehalt bezogene Extinktionskoeffizienten

Partikel	pK-Werte	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	ϵ_{370}
LH ₄	pK ₁ ^H : 8,65			
MLH ₃	pK ₁ : 4,54			
MLH ₂	pK ₂ : 4,92	690	130	30
MLH	pK ₃ : 8,44	670	140	130
ML	pK ₄ : 10,31	570	120	60
M ₂ L ₂ H ₃	pK ₅ : 2,94	680	170	410

mung nur möglich ist unter Bedingungen, wo praktisch ausschliesslich eine Partikelart vorliegt. In verdünnter Lösung gilt jedoch bei fixer Wellenlänge j für die Extinktion E_{ij} das BEER-LAMBERT'sche Gesetz (9).

$$E_{ij} = \left(\sum_{i=1}^m C_i \cdot \epsilon_{ij} \right) \cdot d \tag{9}$$

m = Zahl an Komplextypen

Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{ij} sind Materialkonstanten der entsprechenden Partikeln. Mit Hilfe der pK-Werte (vgl. Tabelle) lassen sich nun für beliebige To-

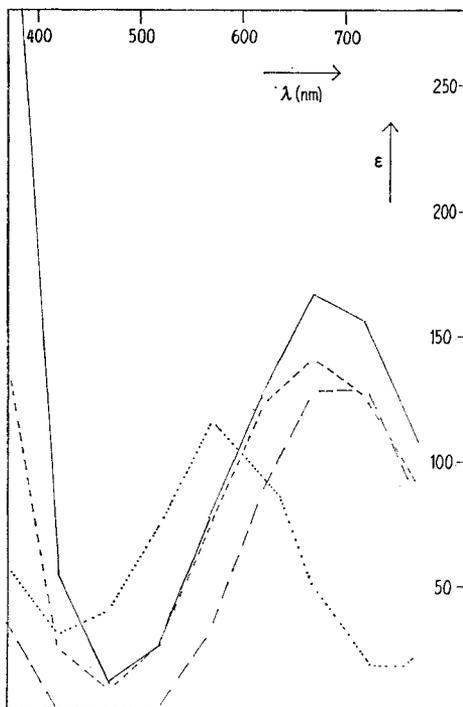


Fig. 3. Absorptionsspektren der Partikeln MLH₂, MLH, ML, M₂L₂H₃
 Molare Extinktionskoeffizienten bezogen auf Cu²⁺ — — — MLH₂; - - - - MLH; ····· ML;
 ——— M₂L₂H₃

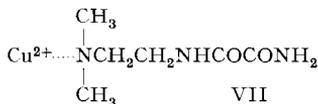
talkonzentrationen und pH die Konzentration C_i der einzelnen Komplextypen erhalten und bei fixer Wellenlänge j können die Extinktionskoeffizienten ϵ_{ij} durch Auflösen eines entsprechenden Systems von mindestens m linearen Gleichungen (9) berechnet werden [7]. In der Praxis ist es allerdings von Vorteil, mehr als m Gleichungen zu verwenden und analog (6) die Quadratsumme $QS_1 = \sum (E_{ij \text{ exp}} - E_{ij \text{ ber}})^2$ zu minimisieren. Auch diese Aufgabe wurde mit Hilfe eines Digitalcomputers gelöst.

Durch Bestimmung der ϵ_{ij} -Werte für eine grosse Zahl von Wellenlängen erhält man schliesslich das gesamte Absorptionsspektrum von allen am untersuchten Gleichgewicht beteiligten farbigen Partikeln. Fig. 3 zeigt die errechneten Absorptionsspektren der Komplexe MLH_2 , MLH , ML und $M_2L_2H_3$. $M_2L_2H_3$ weist bei 370 nm einen im Vergleich zu den anderen Spezies sehr grossen molaren Absorptionskoeffizienten auf (vgl. Tabelle). Dass sich die Extinktion bei 370 nm in erwarteter Weise mit der errechneten Konzentration an $M_2L_2H_3$ ändert, liefert neben der potentiometrischen Analyse einen ausgezeichneten Beweis für die tatsächliche Existenz dieser Partikel. Der relative Anteil von $M_2L_2H_3$ nimmt bei festem pH mit steigender Totalkonzentration zu, während ein Gemisch von ausschliesslich 1:1-Komplexen sich in seiner prozentualen Zusammensetzung nicht ändern sollte. Dementsprechend finden wir auch mit steigender Totalkonzentration eine stetige Zunahme des Verhältnisses $E_{370}:E_{690}$ wie dies für $\text{pH} = 8$ dargestellt ist (10).

$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{tot}}$	1 mM	4 mM	10 mM	20 mM	(10)
$E_{370}:E_{690}$	0,69	1,22	1,43	1,88	

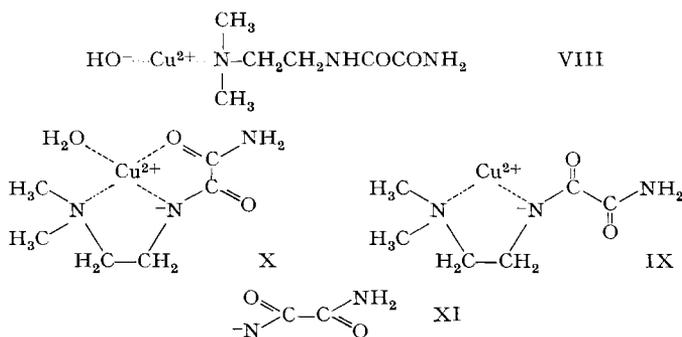
Weitere Schlüsse können aus der relativen Lage der Absorptionsmaxima gezogen werden. Ersetzt man in $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ das Hydratwasser sukzessive durch N-Ligandatome, dann wird das bei 800 nm liegende Maximum nach kürzeren Wellenlängen (bis etwa 510–500 nm für 4 N) [5] [8] verschoben. Ersatz von H_2O durch andere O-Liganden wie OH^- , $-\text{COO}^-$ und $>\text{C}=\text{O}$ hat demgegenüber auf die Ligandenfeldstärke und damit die Lage des Absorptionsmaximums nur einen geringen Einfluss [9].

Diskussion. – Als Struktur von MLH_3 kann nur VII ernsthaft in Betracht gezogen werden. Die nicht deprotonierte Amidgruppe ist nur ein relativ schlechter Ligand, und theoretische Überlegungen (Mesomerie innerhalb der $-\text{NH}-\text{CO}$ -Gruppe) sowie experimentelle Untersuchungen [7] [10] verlangen Koordination über den Carbonylsauerstoff, was die Ausbildung eines relativ instabilen Chelat-Siebenringes erfordern würde. Aus Fig. 2 kann entnommen werden, dass maximal 7% des totalen Cu^{2+} als MLH_3 gebunden sind, was das Vorliegen eines Chelates ebenfalls sehr unwahrscheinlich erscheinen lässt. Auf eine Berechnung eines Spektrums von MLH_3 wurde verzichtet, da das Ergebnis wegen der kleinen Konzentration dieser Partikel mit einem übermässig grossen Fehler behaftet wäre.

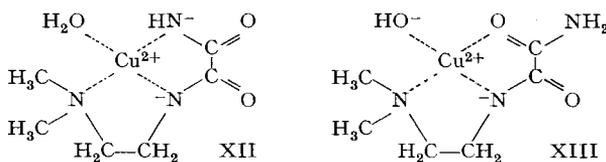


Bei pH-Werten über 6,5 tritt MLH_3 nicht mehr in nennenswerten Anteilen auf und muss deshalb zur Berechnung der Spektren der übrigen Partikeln nicht berücksichtigt werden.

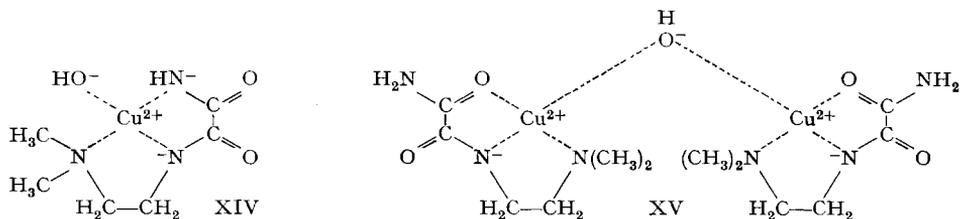
Von den für MLH_2 postulierbaren Strukturen VIII–X kann VIII auf Grund des Absorptionsspektrums ausgeschlossen werden. Das Maximum bei ca. 690 nm weist eindeutig auf zwei koordinierte N-Atome hin (vgl. z. B. Cu^{2+} -Glycylglycin [7], Cu^{2+} (Glycin)₂ [11]). Ferner ist X gegenüber IX eindeutig vorzuziehen, denn die grosse Stabilität von MLH_2 (vgl. Fig. 2) wäre durch IX mit Ausbildung eines einzigen Chelatringes nicht zu begründen. Die trotz allem noch überraschend hohe Stabilität von MLH_2 , verglichen etwa mit der des ähnlich gebauten Komplexes zwischen Cu^{2+} und Glycylglycinamid [12] kann vielleicht so erklärt werden, dass bei VI durch die Ausbildung des zweiten Chelatringes nur ein äusserst kleiner Entropieverlust auftritt. IX und X stellen nämlich die einzigen zwei Konformationen dar, bei welchen nicht wegen der Aufhebung der Koplanarität die Resonanz im System XI verloren geht.



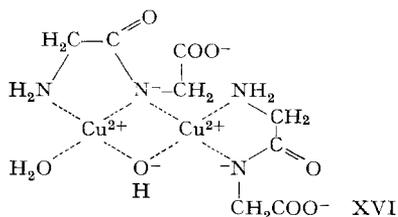
Zunächst war anzunehmen, dass in MLH beide Amidgruppen deprotoniert und am Metall-Ion koordiniert seien (XII). Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist jedoch das Absorptionsmaximum von MLH gegenüber demjenigen von MLH_2 um höchstens 10–20 nm nach kürzeren Wellenlängen verschoben, was Koordination eines dritten N-Liganden ausschliesst. Da aber Deprotonierung einer Amidgruppe immer die Umlagerung einer M–O-Bindung in eine M–N-Bindung zur Folge hat, müssen wir MLH zwingend die partiell hydrolysierte Struktur XIII zuordnen, was noch einmal die grosse Stabilität von X unterstreicht.



Bei pH 10 wird aus MLH ein letztes Proton abgespalten. Gleichzeitig verschiebt sich das Absorptionsmaximum um ca. 120 Einheiten nach 560 nm. Wir können des-



halb ML eindeutig durch XIV wiedergeben und haben einen weiteren Beweis dafür, dass MLH die Struktur XIII aufweist.



Die Struktur der binuclearen Partikeln $M_2L_2H_3$ ist nach den bisherigen Ausführungen und auf Grund des Absorptionsspektrums ebenfalls eindeutig gegeben (XV): Zwei Komplexe X sind durch eine OH^- -Brücke miteinander verknüpft. Aus sterischen Gründen dürften die beiden durch die Ligandmolekeln gebildeten Ebenen stark gegeneinander verdreht sein. Belege für dasselbe Strukturprinzip eines analogen Komplexes zwischen Cu^{2+} und Glycylglycine wurden von KOLTUM *et al.* [13] gegeben, während nach [7] für dieses System XVI gebildet wird. Eine XVI entsprechende Struktur müssen wir aber zumindest für unser System ablehnen, da wir die Stabilitätsverhältnisse nur mit je dreifach koordinierten Liganden deuten können. Des weiteren scheint auch die notwendige Aufhebung der Mesomerie ganz allgemein gegen XVI zu sprechen.

Wir danken Herrn P. DONATSCH für die Überlassung einer Probe N-(2-Dimethylaminoäthyl)-oxamid-hydroperchlorat und dem Rechenzentrum Basel für die zur Verfügung gestellte IBM 1620. Frl. B. AMMAN und Frl. B. DURRER danken wir für die sorgfältige Durchführung der Messungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. GRIESSER & S. FALLAB, *Chimia* 22, 90 (1968); s. a. R. GRIESSER, Diss. Basel (1967).
- [2] A. ZUBERBÜHLER & TH. KADEN, *Helv.* 51, 1805 (1968).
- [3] P. A. PETYUNIN & Z. G. KALUGINA, *Zh. obshch. Khim.* 33 (9), 2835, (1963).
- [4] P. DONATSCH, Diss., Basel 1969.
- [5] A. ZUBERBÜHLER & S. FALLAB, *Helv.* 50, 889 (1967).
- [6] TH. KADEN & A. ZUBERBÜHLER, *Helv.* 49, 2189 (1966).
- [7] M. K. KIM & A. E. MARTELL, *Biochemistry* 3, 1169 (1964).
- [8] J. BJERRUM & C. K. JØRGENSEN, *Acta chem. scand.* 8, 1275 (1954).
- [9] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Kap. 9, S. 107 ff., Pergamon Press, Oxford 1964.
- [10] W. E. BULL & R. G. ZIEGLER, *Inorg. Chemistry* 5, 689 (1966).
- [11] C. K. JØRGENSEN, *Acta chem. scand.* 9, 1362 (1955).
- [12] H. ERLÉNMEYER, U. MÜLLER & H. SIGEL, *Helv.* 49, 681 (1966).
- [13] W. L. KOLTUN, M. FRIED & F. R. N. GURD, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 233 (1960).