

- [5] *E. Schmitz & R. Ohme*, Monatsber. deutsch. Akad. Wiss. Berlin **6**, 425 (1964).  
 [6] *G. Zimmer, W. Kligel, W. Ritter & H. Boehlke*, Chem. Ber. **99**, 1678 (1966).  
 [7] *V. B. Wystrach*, in *Elderfield*, "Heterocyclic Compounds", Bd. 8, S. 147, J. Wiley & Sons, New York 1967.  
 [8] *B. Zwanenburg, W. E. Weening & J. Strating*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **83**, 877 (1964).  
 [9] *E. Schmitz*, in "Advances in Heterocyclic Chemistry", Bd. 2, S. 83–100, Academic Press, New York 1963.  
 [10] *Th. Curtius, A. Darapsky & E. Mueller*, Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 1622 (1915).  
 [11] *P. Tóth, E. Kugler & E. sz. Kováts*, Helv. **42**, 2519 (1959).  
 [12] *N. Rabjohn, H. R. Havens & J. L. Rutier*, J. heterocycl. Chemistry **3**, 413 (1966).  
 [13] *K. Schwabe*, «pH-Messtechnik», S. 285–286, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1963.

### 31. Reaktivität von Koordinationsverbindungen XXII [1]. Zur Kinetik der O<sub>2</sub>-Aufnahme von Kobalt(II)-Chelaten 3-zähliger Amine und Amide.

von **P. Donatsch, K. H. Gerber, A. Zuberbühler** und **S. Fallab**

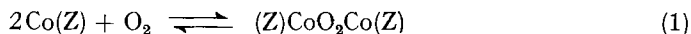
Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(7. I. 70)

*Summary.* The kinetics of the interaction between molecular oxygen and the Co<sup>2+</sup>-complexes of the three terdentate ligands Z, N-(2-picolyl)-ethylenediamine (PEN), N-(2-picolyl)-oxamide (POA) and diethylenetriamine (DIEN) have been studied spectrophotometrically and using an O<sub>2</sub> specific Clark electrode. Starting from the respective 1:1- and 1:2-complexes, the binuclear species ZCoO<sub>2</sub>(OH)CoZ and Z<sub>2</sub>CoO<sub>2</sub>CoZ<sub>2</sub> are formed with each ligand. The existence of the former product shows that a minimum of three chelating nitrogen donors is sufficient to make a Co<sup>2+</sup>-complex reactive towards O<sub>2</sub>.

As derived from the empirical rate laws the same general reaction mechanism must be valid for all three systems. In the case of PEN- and DIEN-complexes the oxygen adducts are metastable intermediates and formed in stoichiometric quantities. With POA irreversible formation of cobaltic species is rapid, and O<sub>2</sub>-adducts are present in steady state concentrations only, except in strongly basic solutions.

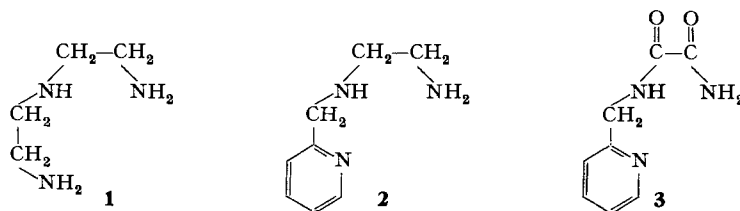
Wie verschiedentlich gezeigt worden ist, haben gewisse Kobalt(II)-Komplexe in wässriger Lösung eine ausgesprochene Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff [2] [3] [4]. In einigen Fällen erfolgt die Reaktion reversibel unter Ausbildung mehr oder weniger stabiler binuclearer O<sub>2</sub>-Addukte (1). *Wilkins* und Mitarbeiter ha-



ben in eingehenden Studien die Kinetik verschiedener derartiger Systeme mit Liganden Z wie NH<sub>3</sub>, Äthylendiamin (EN) und Diäthylentriamin (DIEN) untersucht [5]. Sie finden, dass die Komplex-Ionen Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup>, Co(EN)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Co(DIEN)<sub>2</sub><sup>2+</sup> im Sinne von (1) aktiv sind, wobei letzteres mit O<sub>2</sub> unter Dissoziation einer endständigen Aminogruppe reagiert. Es wären demnach ausschliesslich Co(N)<sub>4</sub><sup>-1</sup> und Co(N)<sub>5</sub>-Systeme, die nach (1) mit O<sub>2</sub> in Wechselwirkung zu treten vermögen, während wir auf Grund

1) (N) bedeutet allgemein ein basisches N-Ligandatomb.

eigener Arbeiten [3]<sup>2)</sup> annehmen müssen, dass auch  $\text{Co}(\text{N})_3$ -Partikeln dazu allgemein in der Lage sind. Um den Existenzbereich dieser  $\text{O}_2$ -Addukte weiter abzustecken, haben wir nun die Reaktion der Kobalt(II)-Chelate von Diäthylentriamin (DIEN, **1**), *N*-(2-Picolyl)-äthylendiamin (PEN, **2**) [6] und *N*-(2-Picolyl)-oxamid (POA, **3**) [7] mit molekularem Sauerstoff untersucht.



POA ist ein potentiell dreizähliger Ligand, der nach Deprotonierung der sekundären und der primären Amidgruppe wie DIEN und PEN in einem 1:1-Komplex ein  $\text{Co}(\text{N})_3$ -System mit zwei Chelat-Fünfringen<sup>3)</sup> zu bilden vermag. In luftgesättigten Lösungen bilden sich, wie das folgende experimentelle Material wahrscheinlich macht, die binuclearen  $\text{O}_2$ -Addukte:  $(\text{DIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{DIEN})^{3+}$  (I)<sup>4)</sup>,  $(\text{DIEN})_2\text{CoO}_2\text{Co}(\text{DIEN})_2^{4+}$  (II)<sup>5)</sup>,  $(\text{PEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{PEN})^{3+}$  (III)<sup>4)</sup>,  $(\text{PEN})_2\text{CoO}_2\text{Co}(\text{PEN})^{4+}$  (IV)<sup>5)</sup>,  $(\text{POA})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{POA})^-$  (V)<sup>4)</sup>,  $(\text{POAH})(\text{POA})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{POA})(\text{POAH})^{2-}$  (VI) und  $(\text{POA})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{POA})(\text{POAH})^-$  (VII).

Bei allen drei Liganden finden wir somit gegen  $\text{O}_2$  reaktive  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexe, in welchen das Zentralatom mit nicht mehr als drei N-Ligandaten koordiniert ist (I, III, V). Bei den Systemen mit DIEN und PEN lassen sich die  $\text{O}_2$ -Addukte direkt spektrophotometrisch nachweisen, da die irreversible Folgereaktion (2) mässig langsam ist. Bei POA hingegen bilden sich die entsprechenden  $\text{O}_2$ -Addukte nur in geringer Gleichgewichtskonzentration<sup>6)</sup> und reagieren sofort zur  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Stufe weiter.



**Experimentelles.** - DIEN (*Fluka*) wurde destilliert und in das Trihydrochlorid übergeführt, welches dreimal aus Äthanol/HCl umkristallisiert wurde. - PEN wurde nach *Hoyer* [9] synthetisiert und in das Trihydrochlorid (Smp. 199-201°) übergeführt (vgl. [6]). - POA wurde aus 2-Picolylamin (*Raschig*) und Oxamidsäure-äthylester (*Fluka*) in abs. Äthanol hergestellt [7] und aus Wasser umkristallisiert. Das Hydrochlorid und das Hydroperchlorat wurden durch Zugabe der entsprechenden konz. Säuren aus einer äthanolischen Lösung der Base ausgefällt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

<sup>2)</sup> Ein stabiles Addukt  $(\text{DIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{DIEN})^{4+}$  konnte zwar bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Hingegen bildet sich in Lösungen, die zusätzlich noch Oxalat enthalten, eindeutig eine  $\text{Co}(\text{N})_3$ -Partikel ( $\text{C}_2\text{O}_4$ )  $(\text{DIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{DIEN})(\text{C}_2\text{O}_4)$ . Über eine analoge Reaktion von Diäthylentriamin-1,7-diacetato-kobalt(II) wird später berichtet werden.

<sup>3)</sup> Koordinative Bindung über  $\text{N}^-$  - und nicht über den Carbonylsauerstoff - erscheint als gesichert [8].

<sup>4)</sup> Analog  $(\text{TRIE})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{TRIE})^{3+}$ , vgl. [4].

<sup>5)</sup> In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Wilkins* und Mitarbeitern [5] formuliert, wobei je eine endständige Aminogruppe dissoziiert bleibt.

<sup>6)</sup> Die für  $\text{O}_2$ -Addukte typische Gelbfärbung tritt nur bei hoher Ligandkonzentration und pH-Werten über 10 kurzfristig auf; unter anderen Bedingungen wird sie überhaupt nicht beobachtet.

POA-Hydrochlorid, Smp. 236–237°.

$C_8H_{10}ClN_3O_2$  Ber. C 44,56 H 4,67 N 19,49% Gef. C 44,3 H 4,8 N 19,2%

Die Chelatbildung mit  $Co^{2+}$  unter  $O_2$ -Ausschluss wurde in wässrigen Lösungen bei  $Co^{2+}$ :Ligand-Verhältnissen von 1:1, 1:1,5 und 1:2 potentiometrisch studiert. Versuchsbedingungen: für POA:  $T = 20 \pm 0,01^\circ$ ,  $I = 0,25$  ( $KNO_3$ ) [7]; für PEN:  $T = 25 \pm 0,01^\circ$ ,  $I = 0,1$  ( $KNO_3$ ) [6]; für DIEN:  $T = 20 \pm 0,01^\circ$ ,  $I = 0,1$  ( $KNO_3$ ) [6]. Für alle Messungen verwendeten wir einen Compensator E 388 mit Dosimat und kombinierter Glaselektrode (Metrohm).

Die Kinetik der Addukt-Bildung (1) wurde teils durch direkte elektrochemische  $[O_2]$ -Messungen (POA, PEN), teils spektrophotometrisch (PEN, DIEN) und teils potentiostatisch (POA) verfolgt. Zur Messung der  $O_2$ -Konzentration diente ein mit einer Clark-Elektrode [10] ausgerüsteter Oxygraph (Gilson). Die relativ rasche Addukt-Bildung bei PEN und DIEN wurde spektrophotometrisch mit dem Stopped-Flow-Gerät Durrum D110 verfolgt. Die potentiostatischen Messungen erfolgten mit einem kombinierten Gerät E3D der Firma Metrohm. Bei den kinetischen Versuchen wurde der pH-Wert mit Borat- oder 2,4,6-Collidin-Puffersystemen konstant gehalten. Aus den einzelnen Reaktionskurven wurde jeweils die Anfangsgeschwindigkeit ermittelt. Im System  $Co^{2+}$ -POA- $O_2$  wurde die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von  $[Co^{2+}]$  (variiert von  $5,6 \cdot 10^{-4}$  bis  $2,8 \cdot 10^{-3}$ ),  $[O_2]$  ( $2,7 \cdot 10^{-4}$  bis  $4 \cdot 10^{-5}$ ), pH (8,56 bis 10,20) sowie dem molaren Verhältnis  $[POA]/[Co^{2+}]$  (0,7:1 bis 60:1) studiert. Im System  $Co^{2+}$ -PEN- $O_2$  variierten wir  $[Co^{2+}]$  von  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $10^{-3}$ ,  $[O_2]$  von  $8 \cdot 10^{-5}$  bis  $2,5 \cdot 10^{-4}$ , den pH-Wert von 7,6 bis 10,5 und das Verhältnis  $[PEN]/[Co^{2+}]$  von 1:1 bis 10:1. Versuche mit DIEN wurden mit  $[Co^{2+}] = (1,5 \text{ bis } 7,5) \cdot 10^{-5}$ ,  $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ , pH = 8,5 bis 10,5 und  $[DIEN]/[Co^{2+}] = 1:1$  bis 10:1 durchgeführt.

Die mathematische Analyse der potentiometrischen Neutralisationskurven sowie komplizierterer kinetischer Beziehungen wurde an einer Univac 1108 der Firma Sandoz AG mit Hilfe von selbst entwickelten Computerprogrammen vorgenommen [11]. Einfachere Probleme, wie die Bestimmung von Regressionsgeraden und Standardabweichungen wurden mit einer Programma 101 (Olivetti) gelöst.

PEN bildet, wie erwartet, in Analogie zum  $Co^{2+}$ -DIEN-System [12], zwischen pH 6 und 10 praktisch ausschliesslich die beiden Partikeln  $Co(PEN)_2^{2+}$  und  $Co(PEN)^{2+}$  7). Im Falle von POA liegt in neutraler bis schwach alkalischer Lösung ein Gemisch von  $Co(POAH)^+$  und  $Co(POAH)_2$  vor. Die Chelatbildung erfolgt unter Dissoziation der sekundären Amidgruppe. Das Amidproton der endständigen Säureamidgruppe wird hingegen nicht abgespalten. Die Protolysenkonstanten ( $pK^H$ -Werte) der Liganden und die Dissoziationskonstanten ( $pK$ -Werte) der  $Co^{2+}$ -Komplexe, die der Berechnung der unter den bei den kinetischen Versuchen eingehaltenen Bedingungen vorliegenden Konzentrationen an Komplexpartikeln dienen, sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Protolysenkonstanten ( $pK^H$ -Werte) von POA, PEN und DIEN sowie Dissoziationskonstanten ( $pK$ -Werte) der  $Co^{2+}$ -Komplexe

Ligand	$pK_1^H$	$pK_2^H$	$pK_3^H$	$pK_1, pK_1'$ <sup>a)</sup>	$pK_2, pK_2'$ <sup>a)</sup>
POA	4,20	–	–	–6,01 <sup>a)</sup>	–4,84 <sup>a)</sup>
PEN	2,73	5,91	9,46	8,49	7,61
DIEN	4,34 <sup>b)</sup>	9,13 <sup>b)</sup>	9,94 <sup>b)</sup>	8,10 <sup>b)</sup>	6,0 <sup>b)</sup>

$$a) K_1' = \frac{[Co^{2+}] \cdot [POAH_2]}{[Co(POAH)^+] \cdot [H^+]}, \quad K_2' = \frac{[Co(POAH)^+] \cdot [POAH_2]}{[Co(POAH)_2] \cdot [H^+]}$$

b) S. [12].

7) In stärker sauren Lösungen können die teilweise protonierten Partikeln  $Co(PENH)^{3+}$  und  $Co(PEN)(PENH)^{3+}$  auftreten.

Für die Darstellung der Reaktivität der  $\text{Co}^{2+}$ -POA-Chelate ist die in Figur 1 aufgezeichnete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $-d[\text{O}_2]/dt$  vom Verhältnis  $[\text{POA}]/[\text{Co}^{2+}]$  am aufschlussreichsten. Im linken Teil der Kurve (A, pH 8,56) finden wir bei einem Verhältnis 1:1 ein Maximum, anschliessend fällt die Geschwindigkeit steil ab. Bei höherer Ligandkonzentration muss, um Resultate von vergleichbarer Genauigkeit zu erhalten, der pH-Wert erhöht werden. Bei pH = 9,4 (B) erreicht die

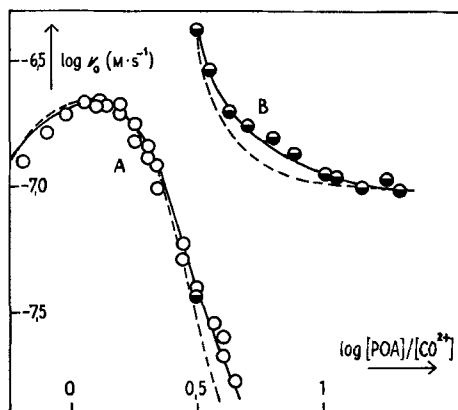


Fig. 1. Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit vom Verhältnis  $[\text{POA}]:[\text{Co}^{2+}]$   
 $[\text{Co}^{2+}] = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , A: pH 8,56, B: pH 9,40;  $\circ$  Collidinpuffer,  $\bullet$  Boratpuffer; berechnete  
 Kurven nach (3) (---) bzw. (4) (—)

Geschwindigkeit bei einem Verhältnis  $[\text{POA}]/[\text{Co}^{2+}]$  von ca. 5:1 einen Grenzwert. Die in Fig. 1 dargestellten Ergebnisse lassen sich nur damit deuten, dass sowohl der 1:1- als auch der 1:2-Komplex mit  $\text{O}_2$  zu reagieren vermag, wobei  $\text{Co}(\text{POAH})^+$  um ca. 3 Grössenordnungen aktiver ist.

Unter geeigneten Bedingungen konnte die Reaktivität von  $\text{Co}(\text{POAH})^+$  und  $\text{Co}(\text{POAH})_2$  in Abhängigkeit der übrigen Parameter gesondert bestimmt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in beiden Fällen proportional zu  $[\text{CoZ}]^2$  und zu  $[\text{O}_2]$ , ferner umgekehrt proportional zu  $[\text{H}^+]^3$  (bei  $\text{Co}(\text{POAH})^+$ ) bzw. zu  $[\text{H}^+]^2$  (bei  $\text{Co}(\text{POAH})_2$ ). Bei  $[\text{Co}(\text{POAH})_2] > 10^{-3}$  geht allerdings die quadratische Abhängigkeit von der Komplexkonzentration in eine lineare Beziehung über, was im experimentellen Geschwindigkeitsgesetz (3) durch die Konstante  $k'_2$  berücksichtigt ist.

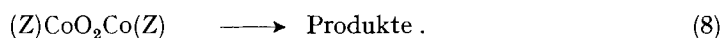
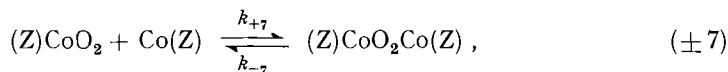
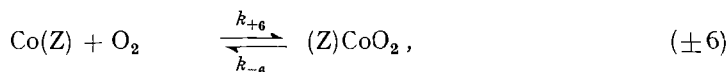
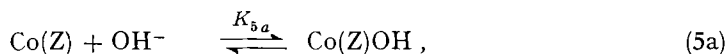
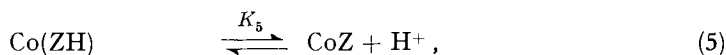
$$v_0 = -d[\text{O}_2]/dt = k_1 \cdot \frac{[\text{Co}(\text{POAH})^+]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^3} + k_2 \cdot \frac{[\text{Co}(\text{POAH})_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2 \cdot \left(1 + k'_2 \cdot \frac{[\text{Co}(\text{POAH})_2]}{[\text{H}^+]}\right)} \quad (3)$$

Berechnet man mit Hilfe des auf Grund dieser Befunde erhaltenen kinetischen Gesetzes (3) die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von  $[\text{POA}]/[\text{Co}^{2+}]$  (gestrichelte Kurve, Fig. 1), so ergibt sich eine schlechte Übereinstimmung mit den Messwerten. Eine befriedigende Erklärung der experimentellen Daten erhält man jedoch bei der Annahme eines gemischten Komplexes VII, dessen Existenz ohnehin logisch scheint. Unter Einbezug eines entsprechenden Geschwindigkeitsterms  $k_3$  erhält man die für das gesamte Datenmaterial gültige Beziehung (4). Optimal angepasste Werte für die Parameter in (4) wurden mit einem für Spektralanalyse entwickelten «Kleinste-

quadrate»-Programm erhalten:  $k_1 = 1,47 \cdot 10^{-22} \text{ M s}^{-1}$ ,  $k_2 = 7,3 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2' = 2,9 \times 10^{-8}$ ,  $k_3 = 8,2 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ . Der dritte Term in (4) trägt nie mehr als 20% zur Gesamt-

$$v_0 = k_1 \cdot \frac{[\text{Co(POAH)}^+]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^3} + k_2 \cdot \frac{[\text{Co(POAH)}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2 \cdot \left(1 + k_2' \cdot \frac{[\text{Co(POAH)}_2]}{[\text{H}^+]}\right)} + k_3 \cdot \frac{[\text{Co(POAH)}^+] \cdot [\text{Co(POAH)}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2}. \quad (4)$$

reaktion bei. Das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz (4) lässt sich nun durch ein relativ einfaches Reaktionsschema (5)–(8) erklären, worin Z einen oder zwei vollständig deprotonierte Liganden darstellt. Im Falle von Co(POA), in dem nach



koordinativer Bindung der deprotonierten, endständigen Amidgruppe noch drei Koordinationsstellen freigeblieben, d. h. mit  $\text{H}_2\text{O}$  besetzt sind, tritt noch Gleichung (5a) in Kraft und in den Formeln für die Reaktionsschritte (6)–(8) wäre noch die  $\text{OH}^-$ -Gruppe zu ergänzen. «Stationäre-Zustands»-Elimination<sup>8)</sup> des nie in fassbaren Mengen auftretenden Zwischenprodukts  $(\text{Z})\text{CoO}_2$  liefert für die Reaktion von  $\text{Co(POAH)}_2$  und  $\text{Co(POAH)}^+$  die theoretischen Beziehungen (9) bzw. (9a)<sup>9)</sup>. Die stöchiometrische

$$v_0 = -d[\text{O}_2]/dt = K_5^2 \cdot \frac{k_{+6} \cdot k_{+7} \cdot [\text{CoZH}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2 \cdot (k_{-6} + K_5 \cdot k_{+7} \cdot [\text{CoZH}]/[\text{H}^+])}. \quad (9)$$

$$v_0 = -d[\text{O}_2]/dt = K_5^2 \cdot K_w/K_{5a} \cdot \frac{k_{+6} \cdot k_{+7} \cdot [\text{CoZH}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^3 \cdot (k_{-6} + k_{+7} \cdot K_5[\text{CoZH}]/[\text{H}^+])}. \quad (9a)$$

Untersuchung unterstützt den Mechanismus (5)–(8), indem, wie durch Messung der totalen  $\text{O}_2$ -Aufnahme festgestellt wird, auf  $2\text{Co}^{2+}$  ein  $\text{O}_2$  verbraucht und bei hohem  $[\text{POA}]/[\text{Co}^{2+}]$ -Verhältnis pro  $\text{Co}^{2+}$  ein  $\text{H}^+$  freigesetzt wird.

Bei der Untersuchung des Systems  $\text{Co}^{2+}$ -PEN- $\text{O}_2$  wurde analog verfahren. Unter unseren Versuchsbedingungen (s. exper. Teil) gilt das Geschwindigkeitsgesetz (10). Wiederum reagieren also sowohl  $\text{Co(PEN)}^{2+}$  wie  $\text{Co(PEN)}_2^{2+}$  mit  $\text{O}_2$ . Die Stöchiometrie

$$v_0 = -d[\text{O}_2]/dt = k_9 \cdot \frac{[\text{Co(PEN)}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} + k_{10}[\text{Co(PEN)}_2^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2]. \quad (10)$$

<sup>8)</sup> Die Reaktionsschritte (5) und (5a) werden als rasch sich einstellende Gleichgewichte behandelt. Da (8) im Falle von POA sehr rasch ist, kann (–7) vernachlässigt werden.

<sup>9)</sup> Eine entsprechende Beziehung kann analog für den für VII geltenden dritten Term des experimentellen Geschwindigkeitsgesetzes (4) hergeleitet werden.

der Reaktion ergibt den Verbrauch von  $1\text{O}_2$  pro  $2\text{Co}^{2+}$ . Der Reaktionsmechanismus kann durch das gleiche Schema (5)–(8) beschrieben werden. Da die Chelatbildung schon in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  unter vollständiger Deprotonierung des Liganden erfolgt, fällt hier Gleichung (5) weg. (5a) gilt im Falle von  $\text{Co}(\text{PEN})^{2+}$ , wobei wie bei  $\text{Co}(\text{POA})$  Hydrolyse und Ausbildung des entsprechenden doppelt verbrückten  $\text{O}_2$ -Adduktes erfolgt. Die lineare Zunahme von  $\log v_0$  mit dem pH-Wert der Lösung ist in Figur 2 dargestellt. Anstelle von (+7) erweist sich für  $\text{Co}(\text{PEN})^{2+}$  (+6) als geschwindigkeitsbestimmend. Der wesentliche Unterschied zwischen Systemen mit POA oder

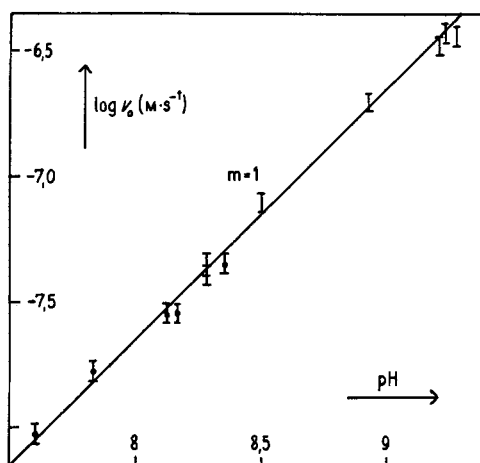


Fig. 2. Geschwindigkeit der Bildung von  $(\text{PEN})\text{Co}(\text{OH})\text{O}_2\text{Co}(\text{PEN})^{3+}$  in Abhängigkeit vom pH  
 $[\text{Co}(\text{PEN})^{2+}] = 4,32 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , ——— beste Gerade mit Steigung 1; experimentelle Punkte in Collidin- ( $\text{I}$ ) bzw. Boratpuffer ( $\text{I}$ )

mit PEN als Liganden besteht aber darin, dass die irreversible Folgereaktion (8) relativ langsam ist, so dass die Sauerstoffaddukte III bzw. IV in messbarer Konzentration auftreten. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_9$  und  $k_{10}$  wurden zu  $(8,2 \pm 0,4) \times 10^{-9}\text{ s}^{-1}$  bzw.  $(1,93 \pm 0,1) \cdot 10^3\text{ M}^{-2}\text{ s}^{-1}$  bestimmt.

Nach der oben zitierten Arbeit von *Wilkins* [5] schien im System  $\text{Co}^{2+}$ -DIEN ausschliesslich die Partikel  $\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$  zum  $\text{O}_2$ -Verbrauch beizutragen. Der Mechanismus der Reaktion entspricht bei  $\text{pH} > 9$  den Gleichungen (6) und (7) unseres Reaktionsschemas ( $k_{12} = 4,8 \cdot 10^6\text{ M}^{-2}\text{ s}^{-1}$ , vgl. (11)). Unsere eigenen kinetischen Versuche bei niedrigem  $[\text{DIEN}]/[\text{Co}^{2+}]$ -Verhältnis zeigen, dass die Partikel  $\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$  ebenfalls reaktiv ist, was nach unseren früheren Beobachtungen [3] auch vorauszusehen war. In Übereinstimmung mit dem erwarteten Mechanismus (5a)–(7) ergibt sich für

$$v_0 = -d[\text{O}_2]/dt = k_{11} \cdot \frac{[\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} + k_{12} \cdot [\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2]. \quad (11)$$

$\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$  eine zu  $[\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}]$ ,  $[\text{O}_2]$  und  $1/[\text{H}^+]$  proportionale Reaktion, so dass das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz durch (11) dargestellt werden kann. Die Konstanten  $k_{11}$  und  $k_{12}$  erhalten die Werte  $10^{-7}\text{ s}^{-1}$  und  $4,8 \cdot 10^6\text{ M}^{-2}\text{ s}^{-1}$  [5]. Bei  $\text{pH} = 9$

und  $[\text{Co}(\text{DIEN})^{2+}] = 4 \cdot 10^{-5}$  wird die Reaktionsgeschwindigkeit des 1:1-Komplexes gerade etwa gleich gross wie diejenige von  $\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$ .

Wir stellen somit fest, dass die  $\text{Co}^{2+}$ -Chelate der drei dreizähligen Liganden POA, PEN und DIEN mit  $\text{O}_2$  nach weitgehend demselben Mechanismus reagieren. Unsere Versuche belegen, dass drei an ein  $\text{Co}^{2+}$  koordinierte N-Ligandatome Voraussetzung für eine messbare Reaktivität des Kobalt (II)-Chelats gegen  $\text{O}_2$  sind. Es kann sich dabei um neutrale Aminogruppen (PEN und DIEN) oder um deprotonierte primäre oder sekundäre Amidgruppen handeln. Bei einem Vergleich der Systeme mit den drei Liganden POA, PEN und DIEN stellen wir zunächst fest, dass sowohl der 1:1- wie der 1:2-Komplex von DIEN um eine bzw. drei Grössenordnungen rascher reagiert als die analogen Partikel  $\text{Co}(\text{PEN})^{2+}$  und  $\text{Co}(\text{PEN})_2^{2+}$ . Für das System  $\text{Co}^{2+}$ -POA erhalten wir vergleichbare Werte nur unter Einbezug der Massenwirkungskonstanten  $K_5$  (5).  $K_5$  kann experimentell nicht leicht bestimmt werden, lässt sich jedoch grob zu  $10^{-12}$  bis  $10^{-14}$  abschätzen<sup>10)</sup>. Mit  $\text{p}K_5 = 13$  erhalten die analog zu  $k_9$  und  $k_{10}$  definierten Konstanten  $k_{13}$  bzw.  $k_{14}$  Werte von  $> 10 \text{ s}^{-1}$  und  $7,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Wenn  $k_{13}$  und  $k_{14}$  auch nur relativ ungenau bekannt sind, darf doch der Schluss gezogen werden, dass  $\text{Co}(\text{POA})$  und  $\text{Co}(\text{POA})(\text{POAH})$  gegen  $\text{O}_2$  deutlich reaktiver sind als die entsprechenden Komplexe von DIEN oder gar PEN. In der gleichen Reihenfolge POA, DIEN, PEN nimmt die Basizität der Liganden und die Reaktivität der  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexe gegen  $\text{O}_2$  ab. Ob dieser Zusammenhang zwischen Basizität und Reaktivität gegen  $\text{O}_2$  für solche Systeme allgemein gültig ist, kann auf Grund des bis anhin beschränkten Tatsachenmaterials noch nicht entschieden werden. Weitere Untersuchungen sollen ferner zeigen, welche spezifischen Faktoren die Bildung des  $\text{O}_2$ -Adduktes nach (1) und die nachfolgende irreversible Oxydation (2) zu beeinflussen vermögen.

Die vorliegende Untersuchung steht im Zusammenhang mit den vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützten Projekten Nr. 4689.2 und 5035.2.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXI: S. Fallab, *Chimia* 24, 76 (1970).
- [2] L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum & E. S. Wiberley, *Chem. Rev.* 63, 269 (1963); S. Fallab, *Angew. Chem.* 79, 500 (1967).
- [3] S. Fallab, *Chimia* 21, 538 (1967).
- [4] S. Fallab, *Chimia* 23, 177 (1969).
- [5] J. Simplicio & R. G. Wilkins, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 1325 (1969); F. Miller, J. Simplicio & R. G. Wilkins, *ibid.* 91, 1962 (1969).
- [6] Dissertation K. H. Gerber, Basel 1970.
- [7] Dissertation P. Donatsch, Basel 1970.
- [8] H. C. Freeman in «Biochemistry of Copper», p. 77, J. Peisach, P. Aisen & W. Blumberg, eds., Academic Press, New York 1966; D. Gould & H. S. Mason, *ibid.* p. 35.
- [9] E. Hoyer, *Chem. Ber.* 93, 2475 (1960).
- [10] L. C. Clark, *Trans. Amer. Soc. artificial internal Organs* 2, 41 (1956).
- [11] Th. Kaden & A. Zuberbühler, unpubliziert.
- [12] J. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* 33, 985 (1950).
- [13] G. Charlot & B. Trémillion, «Les Réactions chimiques dans les solvants et les cels fondus», Gauthier-Villars, Paris 1963.

<sup>10)</sup> Der  $\text{p}K^{\text{H}}$ -Wert muss über 12 liegen, denn eine Abspaltung des Protons ist durch Titration mit 1N NaOH nicht nachweisbar. Andererseits haben unkomplexierte Amide  $\text{p}K^{\text{H}}$ -Werte um 14 [13], was zur Abschätzung der oberen Grenze von  $\text{p}K_5$  dienen kann.