

Zusammenfassend ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

- Im stark polaren Lösungsmittel W wird die Form der Mischungsfunktionen durch zwei spezifische, relativ starke Wechselwirkungen beeinflusst: H-Brücken zwischen den Wassermolekeln einerseits und zwischen ungleichen Molekeln – Hydroxylgruppe des Wassers und Äthersauerstoff – andererseits.
- Im weniger polaren Lösungsmittel Me treten die Wechselwirkungen zwischen ungleichen Molekeln stark zurück; die Form der Mischungsfunktionen wird hauptsächlich durch die Anzahl gelöster und gebildeter H-Brücken zwischen den Methanolmolekeln bestimmt.
- Im unpolaren Lösungsmittel C treten keine ausgeprägten spezifischen Wechselwirkungen auf.
- In den beiden polaren Lösungsmitteln sind die Abweichungen vom idealen Verhalten bei den Systemen mit Ä grösser als bei denjenigen mit THF. Dagegen weicht das System C-Ä weniger von der Idealität ab als das System C-THF. Offenbar sind diese Unterschiede auf die verschiedenen Positionen der Äthergruppe zurückzuführen: während in THF-Molekeln der Äthersauerstoff ziemlich frei und exponiert ist, wird er in der Ä-Molekel durch die benachbarten Kohlenwasserstoffreste abgeschirmt (auch die Dipolmomente differieren stark;  $\mu \cdot 10^{18}$  beträgt für THF 1,71, für Ä 1,15). In polaren Lösungsmitteln wird sich infolgedessen THF besser in die Flüssigkeitsstruktur einpassen als Ä, während in unpolaren Lösungsmitteln Ä bevorzugt ist.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Signer für das Interesse, das er für diese Arbeit gezeigt hat. Sie wurde ermöglicht durch einen Forschungskredit der CIBA Aktiengesellschaft in Basel.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Signer, H. Arm & H. Daeniker, *Helv.* 52, 2347 (1969).
- [2] H. Arm et al., *Helv.* 49, 2598 (1966).
- [3] H. Arm et al., *Helv.* 51, 1243 (1968).
- [4] H. Arm et al., *Helv.* 52, 279 (1969).
- [5] H. Arm et al., *Helv.* 50, 1013 (1967).
- [6] G. Scatchard, L. B. Ticknor, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3724 (1952).
- [7] J. S. Rowlinson, «Liquids and liquid mixtures», 2. Aufl., p. 162 ff., Butterworth, London 1969.
- [8] G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.* 53, 921 (1957); A. L. Vierk, *Z. anorg. Chem.* 267, 283 (1950).
- [9] J. Kenttämää et al., *Ann. Acad. Sci. fennicae*, AII, 93 (1959); H. Arm, *Helv.* 45, 1803 (1962).

## 51. Autoxydation von Cu<sup>I</sup>-Komplexen III<sup>1)</sup>) Das System Cu<sup>I</sup>/CH<sub>3</sub>CN in Wasser mit und ohne Zusatz von Dicarbonsäuren

von A. Zuberbühler

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel

(21. XI. 69)

*Summary.* The autoxidation of cuprous copper in aqueous CH<sub>3</sub>CN is studied spectrophotometrically and by following O<sub>2</sub><sup>-</sup> as well as H<sup>+</sup>-consumption. The rate of the reaction is greatly enhanced by the addition of chelating dicarboxylic acid anions such as oxalate and malonate, at low

1) II = [1].

pH it increases proportional to  $H^+$ -concentration. This is explained by proton attack on the coordinated  $O_2$ -group in an oxygen adduct. The reaction is of first order with respect to  $[Cu^I]$  and  $[O_2]$  and proceeds via one-electron steps.

Einwertiges Kupfer besitzt als interessanter Spezialfall gleichzeitig eine vollständig gefüllte  $d$ -Schale (wie z. B.  $Ag^+$  oder  $Zn^{2+}$ ) und eine ausgesprochene Redoxaktivität gegen Sauerstoff. Es ist deshalb reizvoll zu untersuchen, wie weit seine Umsetzung mit  $O_2$  anders verläuft als diejenige von  $d$ -Metall-Ionen mit nur teilweise besetzter Schale. Die Redox Eigenschaften von Kupferkomplexen sind auch von biologischem Interesse, enthalten doch mehrere Enzyme ein- oder zweiwertiges Kupfer als Zentralatom von strukturell noch weitgehend unbekanntem Aktivzentren [2].

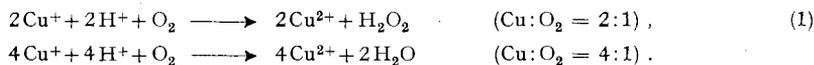
Wir untersuchen seit einiger Zeit systematisch die Autoxydation von  $Cu^I$ -Komplexen in wässriger Lösung [1] [3] [4]. Zu diesem Thema erschien kürzlich je eine Arbeit von *Pecht & Anbar* [5] sowie von *Gray* [6] über die Autoxydation des  $Cu^I$ -Dipyridyl- bzw. 1:2-Acetonitril-Komplexes, während *Nord* [7] schon das System  $Cu^I/Cl^-$  bearbeitet hat.

Bei der Autoxydation von  $Cu^I$ -Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden (s. [1] [3]) findet der Redoxschritt vorwiegend innerhalb eines « $Cu^{2+}$ -ähnlichen» Übergangszustandes mit Koordinationszahl 4 statt, während die analytisch fassbaren 1:2-Komplexe sich nur sehr langsam autoxydieren. Die Reaktion ist im Gegensatz zu Verhältnissen bei vielen anderen Übergangsmetall-Ionen [8] pH-unabhängig. Die in [1] und [3] gewonnenen Ideen über den Mechanismus der Autoxydation von  $Cu^I$ -Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden sollen an komplizierteren Systemen mit mehrzähnigen Basen überprüft werden.

Als Ausgangsprodukt für einwertiges Kupfer diente uns stets das Komplexsalz  $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ . Es lag deshalb nahe, die Autoxydation der  $CH_3CN$ -Komplexe in wässrigem Milieu ebenfalls zu untersuchen. Da wir feststellten, dass Oxalsäure (als Puffersubstanz benutzt) die Redoxreaktion extrem beschleunigt, haben wir den Einfluss von Dicarbonsäuren auf die Autoxydation genauer studiert. Auf unsere Versuche am unkatalysierten System  $Cu^I/CH_3CN$  gehen wir hier nur soweit ein, als die Ergebnisse wesentlich über diejenigen von *Gray* [6] hinausgehen oder von ihnen abweichen.

**Experimentelles.** –  $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$  wurde nach [9] synthetisiert und der Gehalt an  $Cu^I$  wie in [3] spektrophotometrisch bestimmt.  $CH_3CN$  wurde nacheinander über  $K_2CO_3$  und  $P_2O_5$  destilliert. Die übrigen Substanzen waren käufliche p. a. Produkte und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Pufferlösungen stellten wir aus  $CHCl_2COOH$ ,  $CH_2ClCOOH$  und  $CH_3COOH$  sowie  $NaOH$  und  $HClO_4$  her. Die Ionenstärke wurde mit  $KCl$ ,  $KNO_3$  oder  $NaClO_4$  bei  $I = 0,2$  gehalten. Alle Lösungen wurden mit zweifach destilliertem Wasser hergestellt. Die erwähnten Puffersubstanzen und Grundlektrolyte beeinflussen die Reaktion unter den Versuchsbedingungen nicht. Die Messungen wurden bei  $20^\circ \pm 0,1^\circ$  durchgeführt.

Die Stabilitätskonstanten der Acetonitrilkomplexe wurden mit Hilfe eines Polarographen E 354 mit AC-Modulator E 393 (*Methrom*) bestimmt. Die Halbwellenpotentiale  $E_{1/2}$  wurden gegen eine  $Ag/AgCl$ -Elektrode (gesättigt mit  $KCl$ ,  $E_0 = 0,227$  V) gemessen und auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet. Ob Wasser oder  $H_2O_2$  als Reduktionsprodukt des Sauerstoffs entsteht, konnte anhand des  $O_2$ -Verbrauchs pro Kupfer entschieden werden (1).



Die Kinetik der Autoxydation wurde mittels des pH-Stat-Verfahrens, durch Messen des Sauerstoffverbrauches oder spektrophotometrisch verfolgt.

Als pH-Stat diente ein Modell E 300 mit kombiniertem Schreiber E 364 und Impulsomat E 373 (alles *Methrom*). pH-Stat-Versuche wurden ausschliesslich unter 1 Atm. O<sub>2</sub> durchgeführt. Die Lösungen wurden in einem Titrationsgefäss auf das gewünschte pH gebracht, mit O<sub>2</sub> gesättigt, die Reaktion durch Zugabe von Cu<sup>I</sup> in CH<sub>3</sub>CN eingeleitet und das pH unter ständiger O<sub>2</sub>-Spülung mit HClO<sub>4</sub> automatisch konstant gehalten.

Der Sauerstoffverbrauch wurde wie in [3] mit Hilfe einer O<sub>2</sub>-spezifischen Elektrode (*Beckman*) gemessen. Die Experimente wurden bei 0,02–0,1 Atm. Sauerstoff-Partialdruck durchgeführt.

Spektrophotometrisch wurde die Bildung von Cu<sup>2+</sup> verfolgt. Langsame Reaktionen (Halbwertszeiten > 1 min) wurden an einem Spectronic 600 (*Bausch & Lomb*) mit kombiniertem Schreiber (*Walz & Walz*) untersucht, raschere ( $t_{1/2} = 5 \text{ ms} - 50 \text{ s}$ ) mittels eines käuflichen *Durrum* D 110 Stopped-Flow-Instrumentes nach *Gibson & Milnes* [10]. Bei den Versuchen mit klassischer Spektrophotometrie wurde die Autoxydation durch Zugabe einer kleinen Menge (0,002–0,05 ml) Cu<sup>I</sup> in CH<sub>3</sub>CN zur luftgesättigten Messlösung eingeleitet. Der gelöste Sauerstoff reichte aus, um alles Kupfer zu oxydieren. Die Stopped-Flow-Experimente erfordern das rasche Mischen gleicher Volumina zweier Lösungen A und B. Um eine Autoxydation des Cu<sup>I</sup> vor der Messung möglichst zu verhindern, benutzten wir Lösungen folgender Zusammensetzung: A) : Cu<sup>I</sup> in wässrigem CH<sub>3</sub>CN bei pH 3; das Cu<sup>I</sup> wird zur N<sub>2</sub>-gespülten Lösung zugegeben und unter Stickstoff in eine der Vorratspritzen übergeführt. B) enthielt den Liganden und Puffer in H<sub>2</sub>O und wurde mit O<sub>2</sub> gesättigt, sodass die Sauerstoffkonzentration in der Mischung etwa  $0,65 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  betrug [11].

Die Daten wurden mit Hilfe eines Tischcomputers Programm 101 (*Olivetti*) analysiert. Die einzelnen Reaktionskurven wurden als Reaktion pseudoerster Ordnung (potentiostatische Messungen), 2. Ordnung (Stopped-Flow-Experimente) oder nach der Methode der Anfangssteigung (2) ausgewertet. (2) bietet den Vorteil, dass der Wert der Geschwindigkeitskonstanten nicht durch

$$k_2 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}) = \frac{V_0 \text{ (M} \cdot \text{s}^{-1})}{[\text{O}_2]_0 \text{ (M)} \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}]_0 \text{ (M)}} \quad (2)$$

langsamere Sekundärreaktionen wie Oxydation von Cu<sup>I</sup> durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Disproportionierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verfälscht werden kann. Alle Konstanten sind in Mol/l (M) und Sekunden (s) angegeben und auf den Elementarschritt bezogen, d. h. Konstanten, die auf Grund des Säureverbrauchs oder der Bildung von Cu<sup>2+</sup> bestimmt wurden, sind durch 2 oder 4 dividiert, je nachdem ob als Reduktionsprodukt des Sauerstoffs H<sub>2</sub>O oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> festgestellt wurde. Wie üblich wurden Aktivitäten und Konzentrationen der Reaktionspartner einander gleichgesetzt.

**Resultate.** – 1. *Ohne Zusatz von Dicarbonsäuren.* Folgende Parameter wurden variiert:  $[\text{O}_2] = (0,04 - 1,3) \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{Cu}^{\text{I}}] = (0,13 - 3,20) \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0,19 - 1,22$ ; pH = 0–5. Wie *Gray* [6] finden wir für die Kinetik der Autoxydation Proportionalität zu  $[\text{O}_2]$  und  $[\text{Cu}^{\text{I}}]$ , wobei der Sauerstoff primär zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduziert wird. *Gray* nimmt jedoch an, dass selbst in 25-proz. wässrigem CH<sub>3</sub>CN ( $\sim 5 \text{ M}$ ) einwertiges Kupfer (ca.  $10^{-3} \text{ M}$ ) praktisch ausschliesslich als 1:2-Komplex  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$  mit einer Bruttodissoziationskonstanten  $\beta_2 = 10^{-4,35}$  [9] vorliegt. Sowohl unsere kinetischen Messungen wie auch eine Wiederholung der polarographischen Bestimmung der Stabilitätskonstanten [9] zeigen jedoch, dass bereits in 1M wässrigem CH<sub>3</sub>CN mehrheitlich die dreifach koordinierte Partikel  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3^+$  gebildet ist:  $K_3 = [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2^+] \cdot [\text{CH}_3\text{CN}] / [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3^+] = 0,9$ . Das von *Gray* veröffentlichte UV.-Absorptionsspektrum in 25-proz. CH<sub>3</sub>CN entspricht somit dem 1:3- und nicht dem 1:2-Komplex.

In Fig. 1 sind das Halbwellenpotential  $E_{1/2}$  (gegen die Normalwasserstoffelektrode) sowie der Logarithmus der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_2^*$  als Funktion der Acetonitrilkonzentration zusammen mit den entsprechenden theoretischen Kurven [(3) und (4)] dargestellt; der Term  $[\text{CH}_3\text{CN}]^2 / \beta_2 \cdot (1 + [\text{CH}_3\text{CN}] / K_3)$  entsteht unter der Annahme, dass das einwertige Kupfer ausschliesslich in Form des 1:2- und des 1:3-CH<sub>3</sub>CN-Komplexes vorliegt. Der absolut parallele Verlauf der beiden Messreihen zeigt, dass in wässrigem CH<sub>3</sub>CN ausschliesslich das aquatisierte

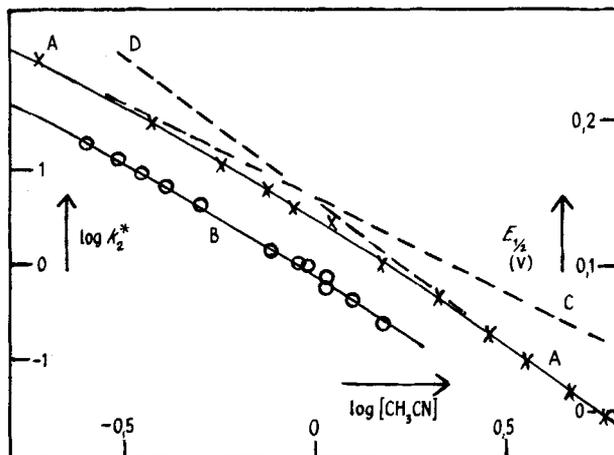


Fig. 1. Variation des Halbwellenpotentials  $E_{1/2}$  (gegen NWE) und der Autoxidationsgeschwindigkeit  $k_2^*$  mit  $[CH_3CN]$  bei pH 3

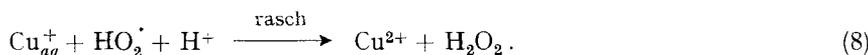
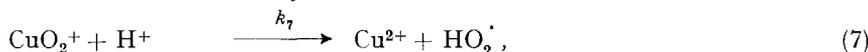
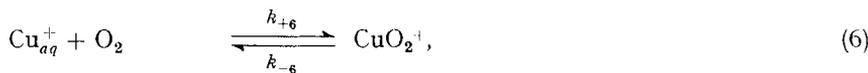
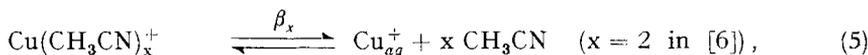
— Theoretische Kurven nach (3) (A) bzw. (4) (B); - - - ausschliessliche 1:2-(C) bzw. 1:3-Komplexbildung (D). Experimentelle Punkte: X Polarographie, O Autoxydation

Cupro-Ion zum  $O_2$ -Verbrauch beiträgt, während sich die  $CH_3CN$ -Komplexe um Grössenordnungen langsamer autoxydieren.

$$E_{1/2} = \text{const} - 2,30 \frac{RT}{nF} \cdot \log \left( [CH_3CN]^2 / \beta_2 \cdot (1 + [CH_3CN] / K_3) \right). \quad (3)$$

$$-d[O_2]/dt = k_2^* \cdot [Cu^I]_{tot} \cdot [O_2] = \frac{k_2 \cdot [Cu^I]_{tot} \cdot [O_2]}{[CH_3CN]^2 / \beta_2 \cdot (1 + [CH_3CN] / K_3)}. \quad (4)$$

In [6] wurde die pH-Abhängigkeit der Autoxydation ausschliesslich in  $HClO_4$  verschiedener Konzentration untersucht. Zwischen pH 1 und 2,4 nahm die Autoxydationsgeschwindigkeit linear mit der Protonenkonzentration zu. Das gesamte Reaktionsschema liess sich durch die Gleichungen (5)–(8) beschreiben.



Experimentell bestimmt wurde die Bruttokonstante  $k_{tot} = k_{+6} \cdot k_7 / k_{-6}$  zu  $(3,5 \pm 0,15) \cdot 10^7 M^{-2} s^{-1}$  bei  $30^\circ$ ). Sie beträgt nach unseren Messungen  $1,5 \cdot 10^7 M^{-2} s^{-1}$

<sup>2)</sup> Nach Berücksichtigung von  $d[Cu^{2+}]/dt = -2 d[O_2]/dt$ . Mittels der in [6] angegebenen Aktivierungsenergie von 8,4 kcal/Mol errechnet sich für  $20^\circ$  ein Wert von  $2,1 \cdot 10^7 M^{-2} s^{-1}$ . Die Konstante  $k_{tot}$  ist in [6] leider zweimal verschieden und falsch definiert, doch scheint es eindeutig, dass damit die  $k_{+6} \cdot k_7 / k_{-6}$  entsprechende gemeint ist.

bei 20° [vgl. (10)]. Die Tatsache, dass Puffer aus Essigsäure sowie Mono- und Dichlor-essigsäure die Reaktion nicht beeinflussen, erlaubt, die pH-Abhängigkeit über einen grösseren Bereich zu untersuchen. Ferner wurden durch HClO<sub>4</sub> H<sup>+</sup>-Konzentrationen bis zu 1M eingestellt. Die vollständige pH-Abhängigkeit ist in Fig. 2 wiedergegeben.

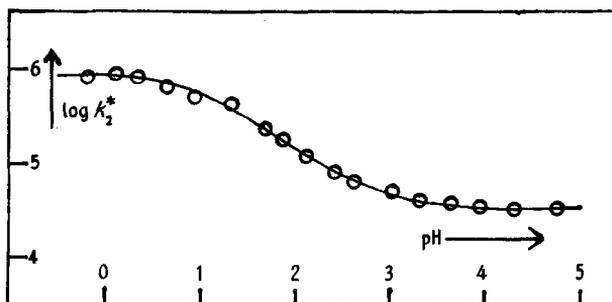
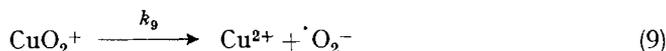


Fig. 2. pH-Abhängigkeit der Autoxydation von Cu<sub>aq</sub><sup>+</sup>

— Theoretische Kurve nach (10),  $k_2 = 3,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $A = 410 \text{ M}^{-1}$ ,  $B = 15 \text{ M}^{-1}$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei hohem pH von der Acidität der Lösung unabhängig, nimmt zwischen pH 2,5 und 1,2 linear mit dieser zu und erreicht bei ca. pH = 0,5 einen Grenzwert. Auf Grund dieses Befundes muss zunächst das Reaktionsschema (5)–(8) durch (9) erweitert werden, d.h. das Sauerstoffaddukt CuO<sub>2</sub><sup>+</sup> kann



auf zwei unabhängigen Wegen (7) und (9) unter Elektronübertragung reagieren. Unter der Voraussetzung, dass die Komplexbildung zwischen Cu<sup>I</sup> und CH<sub>3</sub>CN (5) rasch ist im Verhältnis zu den nachfolgenden Reaktionen (6)–(9), erhält man durch Stat.-Zustands-Elimination von CuO<sub>2</sub><sup>+</sup> das vollständige Geschwindigkeitsgesetz (10), [vgl. (4)], mit welchem auch die ausgezogene Kurve in Fig. 2 errechnet wurde.

$$-d[\text{O}_2]/dt = \frac{k_{+6} \cdot k_9 \cdot [\text{Cu}^I]_{\text{tot}} \cdot [\text{O}_2] \cdot (1 + k_7/k_9 \cdot [\text{H}^+])}{(k_{-6} + k_9) \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]^2/\beta_2 \cdot (1 + [\text{CH}_3\text{CN}]/K_3) \cdot (1 + k_7 \cdot [\text{H}^+]/(k_{-6} + k_9))} \quad (10)$$

Die beste Übereinstimmung mit dem gesamten Datenmaterial aus 15 Messreihen finden wir durch Gleichsetzung folgender Grössen:  $k_2 = k_{+6} \cdot k_9/(k_{-6} + k_9) = 3,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $A = k_7/k_9 = 410 \text{ M}^{-1}$  und  $B = k_7/(k_{-6} + k_9) = 15 \text{ M}^{-1}$ . Für  $\beta_2$  und  $K_3$  wurden die durch Gleichgewichtsmessungen bestimmten Werte  $\beta_2 = 10^{-4,35}$  [9] und  $K_3 = 0,9$  verwendet.

Bei hoher Säurekonzentration ( $k_7 \cdot [\text{H}^+] \gg k_{-6} + k_9$ ) vereinfacht sich der Ausdruck (10) zum einfachen Gesetz (11). Der bei tiefem pH erreichte Grenzwert erlaubt

$$-d[\text{O}_2]/dt = k_{+6} \cdot [\text{Cu}_{\text{aq}}^+] \cdot [\text{O}_2] \quad (11)$$

somit, die Geschwindigkeit eines einzelnen Elementarschrittes, nämlich der Bildung des Sauerstoffadduktes CuO<sub>2</sub><sup>+</sup> aus Cu<sub>aq</sub><sup>+</sup> und O<sub>2</sub> ( $k_{+6}$ ) zu berechnen:  $k_{+6} = k_2 \cdot A/B = 9,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Als weitere Beziehung gilt  $A/B = (k_{-6} + k_9)/k_9 = 410/15 = 27,5$  oder  $k_{-6}/k_9 = 26,5$ . Die absoluten Werte der Einzelreaktionskonstanten  $k_{-6}$  und  $k_9$  sind nicht bekannt,

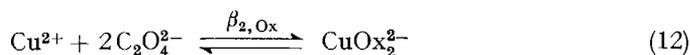
wir stellen jedoch fest, dass bei hohem pH die Dissoziation des Sauerstoffadduktes  $\text{CuO}_2^+$  in die Ausgangsprodukte  $\text{Cu}_{aa}^+$  und  $\text{O}_2$  rund 25mal wahrscheinlicher ist, als eine Reaktion unter Elektronenübertragung nach (9). Die Geschwindigkeit des scheinbar bimolekularen Redoxschrittes bei hohem pH wird beschrieben durch die Konstante  $k_2 = 3,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

2. *Die durch Dicarbonsäuren beschleunigte Autoxydation der  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Komplexe.* Bei Versuchen, Oxalat (Ox) als Puffersubstanz bei den in 1. beschriebenen Experimenten zu verwenden, beobachteten wir eine ausserordentliche Beschleunigung des Redoxschrittes, die offensichtlich diesem Ion zuzuschreiben ist. Dies war zunächst überraschend, hat doch  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  wie die meisten O-Liganden ausser dem Sauerstoffdianion  $\text{O}^{2-}$  nur eine geringe Affinität zu einwertigem Kupfer (vgl. [12]) und lässt sich dementsprechend eine Komplexbildung zwischen den zwei Ionen durch Gleichgewichtsmessungen nicht nachweisen.

Orientierende Versuche am Potentiostat lieferten im System  $[\text{CH}_3\text{CN}] = 1,9$ ,  $[\text{Cu}^I]_{\text{tot}} = 10^{-3}$  und  $[\text{O}_2] = 1,3 \cdot 10^{-3}$  nach Zusatz verschiedener Dicarbonsäuren ( $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) folgende Resultate: In Gegenwart von Oxalat und Malonat (Mal) verläuft die Autoxydation zu rasch ( $t_{1/2} < 10 \text{ s}$ ) um quantitativ verfolgt werden zu können. Maleinsäure und Bernsteinsäure verzehnfachen die Autoxydationsgeschwindigkeit, Fumarsäure und Glutarsäure verdoppeln sie nicht ganz. Ausschlaggebend scheint die Fähigkeit des Liganden, mit zweiwertigem Kupfer stabile Chelate zu bilden. Die stärkste Beschleunigung finden wir dann, wenn 5- und 6-Ring-Chelate auftreten können, 7-Ringe sind noch deutlich aktiv, während höhere Dicarbonsäuren oder solche, bei welchen aus sterischen Gründen Ringbildung unmöglich ist (Fumarsäure), ohne Wirkung sind.

Die Systeme mit Oxalat und Malonat wurden spektrophotometrisch und durch Messungen des  $\text{O}_2$ -Verbrauches näher untersucht.

2.1. *Katalyse durch Oxalat.* Da nach (12) das entstehende  $\text{Cu}^{2+}$  laufend einen Teil des Oxalats bindet ( $p\beta_{2, \text{Ox}} = 8,4$  [13]), wurden stets mindestens fünf Äquivalente



Ligand pro  $\text{Cu}^I$  zugesetzt. Die Konzentrationen mussten relativ klein gehalten werden (ca.  $10^{-4} \text{ M}$ ), da sonst die Reaktion zu rasch verläuft.  $\text{CuOx}_2^{2-}$  absorbiert im sichtbaren Bereich des Spektrums wie die meisten  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe ziemlich schwach ( $\epsilon < 100$ ), im UV. besitzt aber eine verdünnte Lösung von  $\text{Cu}^{2+}$  in Oxalatlösung bei 256 nm ein scharfes Maximum mit  $\epsilon_{256} = 5 \cdot 10^3$ , gemessen gegen eine sonst identische Vergleichslösung ohne  $\text{Cu}^{2+}$ -Zusatz.

Als wichtigste Parameter wurden  $[\text{Cu}^I]_{\text{tot}}$ ,  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{Ox}]$ ,  $[\text{CH}_3\text{CN}]$  sowie das pH variiert. Die Experimente am Spektrophotometer und am Oxygraphen ergaben übereinstimmende Resultate nach Berücksichtigung der durch  $\text{O}_2$ -Messung abgeleiteten Tatsache, dass wiederum  $\text{H}_2\text{O}_2$  als metastabiles Reduktionsprodukt auftritt. Wie bei der unkatalysierten Reaktion ist die Autoxydationsgeschwindigkeit proportional zu  $[\text{Cu}^I]_{\text{tot}}$  und  $[\text{O}_2]$ . Wie Fig. 3a zeigt, ist sie ferner im ganzen Bereich proportional zu  $[\text{Ox}]$ .

Interessant ist der Einfluss der Acetonitrilkonzentration. Trägt man bei der unkatalysierten Reaktion  $\log v_0$  gegen  $\log [\text{CH}_3\text{CN}]$  auf (Fig. 1), dann geht die Steigung

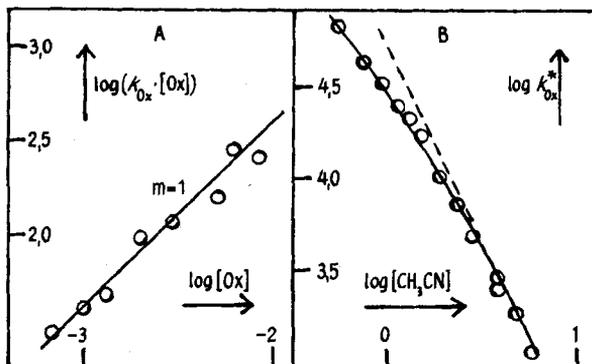


Fig. 3. Durch Oxalat beschleunigte Autoxydation

Einfluss von  $[C_2O_4^{2-}]$  (A) bzw.  $[CH_3CN]$  (B). — Theoretische Kurven nach (13),  $\circ$  experimentelle Punkte der Meßserien Nr. 2 (A) bzw. 5 und 6 (B) (s. Tabelle 1)

der Kurve bei  $[CH_3CN]$  ca. 1M von  $-2$  in  $-3$  über [vgl. (4)]. Nach Oxalatzusatz finden wir an der gleichen Stelle einen Wechsel von  $-1$  nach  $-2$  (Fig. 3b). Dies lässt sich damit deuten, dass nach Oxalatzusatz das Komplex-Ion  $CuCH_3CN^+$  und nicht  $Cu_{aq}^+$  den massgebenden Beitrag zum Sauerstoffverbrauch liefert. Das Geschwindigkeitsgesetz kann somit durch die Beziehung (13) wiedergegeben werden. Mit ihrer Hilfe

$$-d[O_2]/dt = \frac{k_{Ox} \cdot [Cu^+]_{tot} \cdot [O_2] \cdot [Ox^{2-}]}{[CH_3CN]^2 \cdot (1 + 0,9/[CH_3CN])} \quad (13)$$

wurde die ausgezogene Kurve in Fig. 3b berechnet. Die Resultate der einzelnen Messreihen sind in der Tabelle zusammengefasst, aus 13 unabhängigen Versuchsreihen ergibt sich für  $k_{Ox}$  ein Mittelwert von  $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

Bei den in der Tabelle aufgeführten Versuchen war die Oxalsäure praktisch vollständig deprotoniert (pH 5,5 oder 5,1). Die pH-Abhängigkeit (Fig. 4) lässt sich zwischen pH 6,5 und 3,0 zwanglos mit der Annahme erklären, dass das Oxalat-

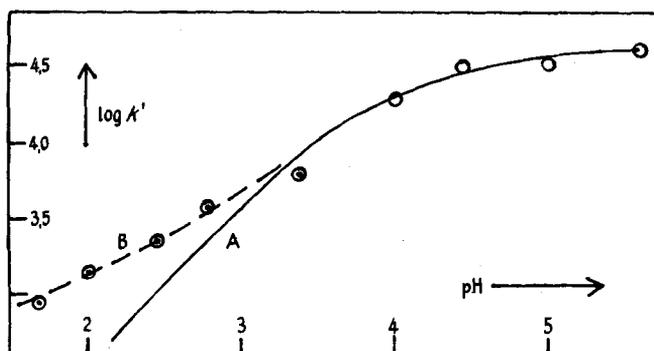


Fig. 4. pH-Abhängigkeit der durch Oxalat beschleunigten Autoxydation

$[Cu^+]_{tot} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ,  $[O_2] = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\circ [C_2O_4^{2-}]_{tot} = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[CH_3CN] = 5,7 \text{ M}$ ;  $\circ [C_2O_4^{2-}]_{tot} = 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[CH_3CN] = 2,2 \text{ M}$ ;  $k'$  definiert nach (14)

*Geschwindigkeit der durch Oxalat bzw. Malonat beschleunigten Autoxydation von  
Cu<sup>I</sup>-CH<sub>3</sub>CN-Komplexen*

Nr.	Ligand L	Variierter Parameter	Variationsbereich	[L]	[CH <sub>3</sub> CN]	<i>k</i> <sub>Ox</sub> (s <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>
1	Ox <sup>b)</sup>	Ox	1 -8 mM	-	1,9	(3,4 ± 0,7) · 10 <sup>4</sup>
2	Ox <sup>b)</sup>	Ox	0,67-8 mM	-	2,85	(4,1 ± 0,8) · 10 <sup>4</sup>
3	Ox <sup>b)</sup>	Ox	1 -8 mM	-	3,80	(4,3 ± 0,6) · 10 <sup>4</sup>
4	Ox <sup>c)</sup>	Ox	0,5 -5 mM	-	5,70	(3,6 ± 0,8) · 10 <sup>4</sup>
5	Ox <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	1,33-5,7 M	3,0 mM	-	(4,3 ± 0,6) · 10 <sup>4</sup>
6	Ox <sup>b)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	0,57-3,8 M	0,66 mM	-	(3,6 ± 0,4) · 10 <sup>4</sup>
7	Ox <sup>c)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	1,90-5,7 M	1,0 mM	-	(3,9 ± 0,4) · 10 <sup>4</sup>
8	Ox <sup>b)</sup>	Cu <sup>I</sup>	0,06-0,45 mM	3,0 mM	2,85	(4,1 ± 0,3) · 10 <sup>4</sup>
9	Ox <sup>c)</sup>	Cu <sup>I</sup>	0,02-0,16 mM	1,0 mM	5,70	(3,8 ± 0,4) · 10 <sup>4</sup>
10	Ox <sup>b)</sup>	O <sub>2</sub>	0,02-0,12 mM	3,0 mM	2,85	(4,4 ± 0,4) · 10 <sup>4</sup>
11	Ox <sup>b)</sup>	pH <sup>d)</sup>	5,2 -6,0	3,0 mM	2,85	(3,5 ± 0,2) · 10 <sup>4</sup>
12	Ox <sup>b)</sup>	pH <sup>e)</sup>	5,3 -6,5	3,0 mM	2,85	(4,0 ± 0,3) · 10 <sup>4</sup>
13	Ox <sup>c)</sup>	pH <sup>d)</sup>	5,2 -6,2	1,0 mM	5,70	(3,9 ± 0,4) · 10 <sup>4</sup>
Mittelwert und Standardabweichung						(3,9 ± 0,3) · 10 <sup>4</sup>
14	Mal <sup>c)</sup>	Mal	1 -6 mM	-	1,90	(2,1 ± 0,2) · 10 <sup>3</sup>
15	Mal <sup>c)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	0,95-3,8 M	2,9 mM	-	(1,9 ± 0,5) · 10 <sup>3</sup>
16	Mal <sup>c)</sup>	Cu <sup>I</sup>	0,04-0,16 mM	2,9 mM	1,52	(2,4 ± 0,5) · 10 <sup>3</sup>
Mittelwert und Standardabweichung						(2,2 ± 0,2) · 10 <sup>3</sup>

a) Vgl. (13).

b) Oxygraph: [Cu<sup>I</sup>]<sub>tot</sub> = (1,1 - 1,5) · 10<sup>-4</sup> M, pH = 5,5, [O<sub>2</sub>] ca. 1,2 · 10<sup>-4</sup> M.

c) Spektrophotometer: [Cu<sup>I</sup>]<sub>tot</sub> ca. 8 · 10<sup>-6</sup> M, [O<sub>2</sub>] = 2,8 · 10<sup>-4</sup> M, pH = 5,1.

d) Acetatpuffer.

e) Lutidinpuffer.

Dianion das aktive Agens darstellt und die Acidität der Lösung ausschliesslich einen Einfluss auf die Protonierung des Liganden hat (Kurve A). Für pH < 3 treten Abweichungen von A auf. Diese müssen darauf zurückgeführt werden, dass wie bei der Autoxydation von Cu<sub>aq</sub><sup>+</sup> der eigentliche Redoxschritt durch H<sup>+</sup> beschleunigt wird. Die gesamte pH-Abhängigkeit lässt sich somit durch (14) wiedergeben<sup>3)</sup>. Mit *k*<sup>0</sup> = 320 M<sup>-1</sup> (Fig. 4, Kurve B) ergibt sich die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten.

$$k' = k_{\text{Ox}} \frac{1 + k'' \cdot [\text{H}^+]}{1 + [\text{H}^+]/10^{-4} + [\text{H}^+]^2/10^{-5,8}} \quad (14)$$

Es ist interessant festzustellen, dass *k*<sub>-</sub> praktisch gleich gross ist wie die analoge Konstante *k*<sub>7</sub>/*k*<sub>9</sub> = 410 M<sup>-1</sup> der Reaktion ohne Oxalat.

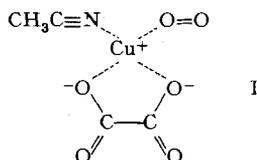
Beziehung (14) ist sicher erfüllt bis pH 1,5. Darunter beginnt die Autoxydation des aquatisierten Cu<sup>+</sup>-Ions eine Rolle zu spielen und schliesslich vermag bei pH < 1 Cu<sup>2+</sup> in unserem System Oxalsäure zu oxydieren, denn bei 256 nm zeigt die Extinktion-Zeit-Kurve ein Maximum, was auf einen langsamen Zerfall des Cu<sup>2+</sup>-Oxalato-komplexes hinweist. Es war also nicht möglich zu untersuchen, ob wieder bei pH ca. 0 ein Grenzwert erreicht wird, wie dies bei der unkatalysierten Reaktion der Fall ist.

<sup>3)</sup> p*K*H-Werte der Oxalsäure s. [13].

Kombination von (13) mit (14) liefert schliesslich das vollständige Geschwindigkeitsgesetz (15). Dieses impliziert, dass die Elektronübertragung innerhalb einer

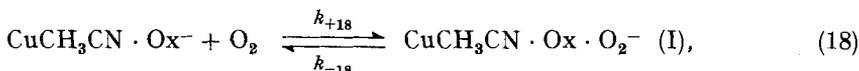
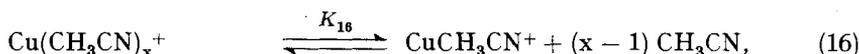
$$-d[\text{O}_2]/dt = \frac{3,9 \cdot 10^4 \cdot [\text{Cu}^+]_{\text{tot}} \cdot [\text{Ox}^{2-}]_{\text{tot}} \cdot [\text{O}_2] \cdot (1 + 320 \cdot [\text{H}^+])}{[\text{CH}_3\text{CN}]^2 \cdot (1 + 0,9/[\text{CH}_3\text{CN}]) \cdot (1 + [\text{H}^+]/10^{-4} + [\text{H}^+]/10^{-5,3})}. \quad (15)$$

Partikel  $\text{Cu}^+ \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Ox}^{2-} \cdot \text{O}_2$  (I) mit einer wahrscheinlichen Koordinationszahl 4 abläuft. Die Stereochemie von I ist natürlich nicht näher bekannt, doch folgt das Vorliegen eines Chelatringes fast zwingend aus der Tatsache, dass Monocarbonsäuren



keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Die pH-Abhängigkeit der Reaktivität von I zeigt ferner, dass dieser Struktur neben dem Übergangszustand des Redoxschrittes eine Partikel mit bestimmter Lebensdauer zuzuordnen ist.

Das Geschwindigkeitsgesetz (15) kann erklärt werden durch die Folge der Einzelreaktionen (16)–(20). Unter den Voraussetzungen, dass keines der Zwischenprodukte



in nennenswerten Konzentrationen auftritt und die Einstellung der Komplexeleichgewichte im Vergleich zum Redoxschritt rasch ist, erhalten wir durch Stat.-Zustands-

$$-d[\text{O}_2]/dt = K_{16} \cdot K_{17} \cdot \frac{k_{+18} \cdot k_{19} \cdot [\text{Cu}^+]_{\text{tot}} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{Ox}^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{k_{20}}{k_{19}} \cdot [\text{H}^+]\right)}{(k_{-18} + k_{19}) \cdot [\text{CH}_3\text{CN}]^{(x-1)} \cdot \left(1 + \frac{k_{20}}{k_{-18} + k_{19}} \cdot [\text{H}^+]\right)}. \quad (21)$$

Elimination von I das theoretische Geschwindigkeitsgesetz (21) ( $[\text{Ox}^{2-}] = [\text{Ox}^{2-}]_{\text{tot}} / (1 + [\text{H}^+]^2/10^{-4} + [\text{H}^+]/10^{-5,3})$ ). Ein Vergleich mit der experimentellen Beziehung (15) zeigt, dass für  $\text{pH} > 1,5$  die Ungleichung  $k_{-18} + k_{19} > k_{20} \cdot [\text{H}^+]$  gilt.

Die Daten erlauben deshalb keine Bestimmung des Quotienten  $k_{-18}/k_{19}$ , wie dies bei der analogen Reaktion ohne Oxalat ( $k_{-6}/k_6$ ) möglich war. Das ist insofern schade, als es sehr interessant wäre, zu wissen, ob ein Ersatz des koordinierten Wassers in  $\text{Cu}_{\text{aq}}^+$  durch je eine Molekel  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{Ox}^{2-}$  die Elektronenübertragung im  $\text{O}_2$ -Addukt relativ zum Zerfall in die Komponenten signifikant zu beschleunigen oder zu unterdrücken vermag. Es lässt sich nur abschätzen, dass eine allfällige Beschleunigung nicht bedeutend sein kann, denn wäre  $k_{-18}$  (Zerfall in die Komponenten) nicht um

mindestens eine Zehnerpotenz grösser als  $k_{19}$  (Redoxreaktion), dann müsste sich ein Einfluss des Gliedes  $1 + k_{20}/(k_{-18} + k_{19}) \cdot [H^+]$  schon im untersuchten pH-Bereich  $> 1,5$  feststellen lassen, wie aus (21) leicht einzusehen ist.

Es sei darauf hingewiesen, dass auf Grund der Daten nicht entschieden werden kann, ob die Bildung von I über einen Oxalatokomplex (17) oder ein Sauerstoffaddukt  $Cu^+ \cdot CH_3CN \cdot O_2$  verläuft und letzteres mit Oxalat zur redoxaktiven Partikel weiterreagiert.

Man kann abschätzen, dass die Gleichgewichtskonstante  $K_{16}$  für  $x = 3$ :  $K_{16} = [CuCH_3CN^+] \cdot [CH_3CN]^2/[Cu(CH_3CN)_3^+]$  ca.  $10^{-1,9}$  betragen muss. Damit kann man den Einfluss von  $[CH_3CN]$  auf das Geschwindigkeitsgesetz (13) eliminieren und die

$$-d[O_2]/dt = k_{3, Ox} \cdot [CuCH_3CN^+] \cdot [O_2] \cdot [Ox^{2-}]. \quad (22)$$

termolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_{3, Ox}$  (22) zu  $10^{1,9} \cdot 3,9 \cdot 10^4 = 3 \cdot 10^6 M^{-2} s^{-1}$  berechnen.

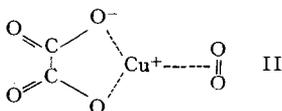
**2.2. Katalyse durch Malonat.** Der Einfluss von Malonat ist demjenigen von Oxalat sehr ähnlich. Die Reaktion wurde ausschliesslich spektrophotometrisch verfolgt.  $CuMal_2^{2-}$  absorbiert gegen Malonat gemessen bei 250 nm mit  $\epsilon = 3,9 \cdot 10^3$ . Die doppelt logarithmisch aufgetragenen Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit von  $[Mal^{2-}]$  und  $[CH_3CN]$  haben dieselbe Form, wie sie in Fig. 3 für Oxalat dargestellt ist. Der Einfluss des pH-Wertes wurde nicht studiert, weil die Reaktion etwa 20mal langsamer ist als diejenige mit Oxalat. Da zudem Malonsäure deutlich schwächer als Oxalsäure ist, tritt bei tieferem pH praktisch vollständige Überdeckung durch die unkatalysierte Reaktion ein.

Aus den Ergebnissen (s. Tab.) ergibt sich für die analog zu (13) definierte Geschwindigkeitskonstante  $k_{Mal}$  der Wert von  $2,2 \cdot 10^3 s^{-1}$ . Der Mechanismus der durch Malonat beschleunigten Autoxydation dürfte mit dem für die Reaktion mit Oxalat abgeleiteten weitgehend identisch sein. Das Geschwindigkeitsgesetz belegt, dass der Redoxschritt innerhalb einer I ähnlichen Partikel  $Cu^+ \cdot CH_3CN \cdot Mal^{2-} \cdot O_2$  stattfindet, welche höchst wahrscheinlich ebenfalls ein reversibel gebildetes  $O_2$ -Addukt darstellt, wenn dies auch nicht, wie für Oxalat, kinetisch belegt werden kann. Mit Hilfe der Massenwirkungskonstanten der  $CH_3CN$ -Komplexe berechnet sich die *termolekulare* Geschwindigkeitskonstante  $k_{3, Mal}$  zu  $1,7 \cdot 10^5 M^{-2} s^{-1}$ .

**Diskussion.** – Der Ersatz von N- durch O-Liganden beschleunigt die Elektronübertragung stark. Während sich die  $NH_3$ - und Imidazol-Komplexe mit einer bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten von  $10$ – $20 M^{-1} s^{-1}$  autoxydieren [1] [3], liegt der entsprechende Wert für den Aquokomplex mit  $3,5 \cdot 10^4$  über 3 Zehnerpotenzen höher. Zusatz von  $Cu^{2+}$ -spezifischen Liganden wie Oxalat bewirkt nochmals eine Erhöhung um einige Grössenordnungen. Andererseits vermögen  $\pi$ -bindende Akzeptorliganden wie  $CH_3CN$  die Autoxydation wirksam zu unterdrücken. Da selbst in  $2M$   $CH_3CN$  kein direkter Beitrag eines der Komplexe  $CuCH_3CN^+$ ,  $Cu(CH_3CN)_2^+$  und  $Cu(CH_3CN)_3^+$  zum Sauerstoffverbrauch feststellbar ist, müssen die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten unter  $1 M^{-1} s^{-1}$  liegen. Dieser Einfluss der Liganden auf die Reaktivität des einwertigen Kupfers gegen Sauerstoff zeigt eine gewisse Parallelität mit der thermodynamischen Gleichgewichtslage, d.h. dem Normalpotential  $Cu^I/Cu^{II}$  im entsprechenden Milieu. Das höchste Potential (und die langsamste Autoxydation) finden wir bei reinen Akzeptorliganden wie  $CH_3CN$ , es folgen

einzählige Stickstoffliganden, H<sub>2</sub>O und sauerstoffhaltige Chelatbildner in dieser Reihenfolge [12] [14].

Eine einfache Korrelation zwischen Redoxpotential und Autoxydationsgeschwindigkeit besteht jedoch nicht. Z. B. wächst die Geschwindigkeit der Autoxydation der Komplexe mit Monoaminen linear mit [L] [1] [3], während sich das Potential mit [L]<sup>2</sup> ändert. Die Struktur des Übergangszustandes muss eine wesentliche Rolle spielen, die auch für Cu<sup>2+</sup> typische Koordinationszahl 4 ist gegenüber niedrigeren Koordinationszahlen stark bevorzugt. Ein interessantes Beispiel für diese Regel finden wir auch in der vorliegenden Arbeit bei der durch Dicarbonsäuren beschleunigten Autoxydation. Der Redoxschritt findet innerhalb einer vierfach koordinierten Partikel I statt, in welcher unter anderem auch eine Molekel CH<sub>3</sub>CN gebunden ist. I ist offensichtlich reaktiver als eine dreifach koordinierte Partikel II, obwohl CH<sub>3</sub>CN i. a. wegen seiner

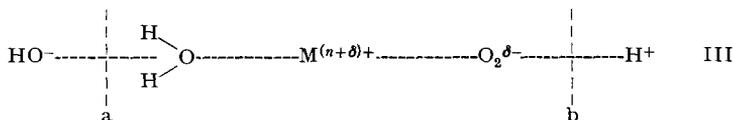


Tendenz zu Elektronendelokalisation vom Metall-Ion weg die Autoxydation von Cu<sup>I</sup>-Komplexen wirksam zu unterdrücken vermag (vgl. [1] [12]). Leider lassen sich strukturelle Einflüsse auf die Reaktivität des Cu<sup>+</sup>-Aquoions im Moment nicht diskutieren, da dessen Koordinationssphäre bis jetzt unbekannt ist. Dass Malonat die Elektronenübertragung etwa 20mal weniger beschleunigt als Oxalat, ist an sich erstaunlich. Auf Grund der komplexchemischen Eigenschaften von Cu<sup>I</sup> darf angenommen werden, dass der Malonatkomplex der stabilere der zwei Komplextypen sei, denn Malonat ist eine stärkere Base als Oxalat, und Cu<sup>I</sup> neigt wie Ag<sup>+</sup> nicht zur Bildung von Chelatkomplexen. Möglicherweise ist die Erklärung darin zu suchen, dass mit Oxalat das «Cu<sup>2+</sup>-ähnlichere» Sauerstoffaddukt entstehen sollte.

*Einfluss des pH-Wertes auf die Autoxydationsgeschwindigkeit:* Bei den meisten autoxydablen *d*-Metall-Ionen wird die Autoxydation durch Hydroxyl-Ionen beschleunigt, was damit erklärt wird, dass eine partiell hydroxylierte Partikel MOH·O<sub>2</sub> redoxreaktiv ist [8].

Im Gegensatz dazu haben wir bei Komplexen des einwertigen Kupfers nie eine Beschleunigung durch OH<sup>-</sup>-Ionen festgestellt. Dagegen finden wir bei den hier besprochenen Systemen *zwei* Reaktionen, eine pH-unabhängige und eine von erster Ordnung in bezug auf die H<sup>+</sup>-Konzentration.

Betrachten wir den bei der Elektronübertragung (H-Übertragung kann durch Versuche in D<sub>2</sub>O ausgeschlossen werden [15]) auftretenden Übergangszustand III etwas näher, dann wird die zunächst überraschende Beschleunigung der Autoxydation

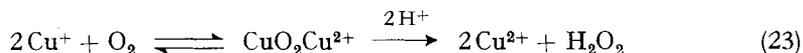


durch H<sup>+</sup> oder OH<sup>-</sup> verständlich. Die vollständige Trennung der in III angedeuteten Ladungen in M<sup>(n+d)+</sup> und ·O<sub>2</sub><sup>δ-</sup> erfordert eine beträchtliche Coulombenergie, so dass die zwei Ionen im *status nascendi* eine grosse Neigung zur Wiedervereinigung haben werden. Diese Tendenz kann auf zwei entgegengesetzten Wegen teilweise neutralisiert

werden: Durch Abspaltung eines Protons aus einer koordinierten Wassermolekel (a) oder durch Anlagerung eines Protons an die  $O_2$ -Gruppe (b). Ob eher (a) oder (b) die Reaktion zu beeinflussen vermag, hängt wesentlich vom Metall-Ion ab. Hohe positive Ladung und geringe Elektronendichte werden Beschleunigung durch  $OH^-$  (a) begünstigen und gleichzeitig einem Mechanismus (b) entgegenwirken. In diesem Fall sind die Protonen der koordinierten Wassermolekeln relativ sauer, andererseits ist die Anlagerung von  $H^+$  aus elektrostatischen Gründen erschwert. Zudem wird die  $O_2$ -Gruppe in einem derartigen Addukt nur eine schwache Teilladung tragen und also nur schwach basisch sein.  $OH^-$ -katalysierte Autoxydation wurde unter anderem bei den Ionen  $Fe^{2+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Ti^{3+}$  und  $V^{3+}$  gefunden [8], zum grössten Teil sogar noch in mässig saurer Lösung. Umgekehrt ist das  $Cu^I$ -Ion mit der kleinen Ladung +1 und seiner hohen Elektronendichte zu Protonenkatalyse (b) prädestiniert. Die negative Partialladung auf dem Sauerstoff wird relativ gross sein und die Abstossung zwischen  $O_2$ -Addukt und  $H^+$  verhältnismässig gering.

Die hier besprochenen Versuche geben einen relativ detaillierten Einblick in den Mechanismus der Autoxydation einfacher  $Cu^I$ -Komplexe. Die pH-Abhängigkeit der Reaktion und die Tatsache, dass diese von erster Ordnung in bezug auf  $[Cu^I]$  ist, beweisen, dass dem Redoxschritt vorgelagert ein quasireversibles Sauerstoffaddukt gebildet wird, das in einer Einelektronübertragung reagieren muss. Das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffs ist damit das Superoxidradikal  $HO_2^{\cdot}$ , allerdings lässt sich dieses weder mit ESR, noch mit Hilfe von Radikalfängern nachweisen (vgl. [3] [6]), so dass seine Weiterreaktion nach (8) extrem rasch sein muss.

Für das Auftreten eines thermodynamisch betrachtet viel günstigeren Zweielektronenschrittes<sup>4)</sup> nach (23) wurde bei der Autoxydation von  $Cu^I$ -Komplexen in



wässriger Lösung noch nie ein Anhaltspunkt gefunden, hingegen beobachtete Henry [18] bei der Autoxydation von  $CuCl$  in Eisessig einen derartigen Mechanismus.

Leider wissen wir praktisch nichts über die Geometrie der im Laufe der Reaktion auftretenden Sauerstoffaddukte und Übergangszustände. Auf Grund theoretischer Überlegungen sollten die letzteren eine intermediäre Struktur zwischen derjenigen eines  $Cu^I$ - und eines  $Cu^{II}$ -Komplexes haben, bei einer Koordinationszahl von 4 also ein tetragonal verzerrtes Tetraeder. Experimentell wird sich dies kaum nachweisen lassen. Einmal besitzen  $Cu^I$ -Komplexe weder Absorptions- noch ESR.-Spektren, welche strukturelle Aufschlüsse liefern würden, und zweitens ist es bis jetzt mit der Ausnahme des Hämocyansins (s. z. B. [2]) noch nie gelungen, ein Sauerstoffaddukt des einwertigen Kupfers anders als kinetisch nachzuweisen.

Wir danken Frä. R. Konstanzer sowie den Herren M. Rossi und W. Breitenstein für die sorgfältige Durchführung und Auswertung eines Teiles der Messungen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Zuberbühler, *Chimia* 23, 416 (1969).  
 [2] J. Peisach, P. Aisen & W. E. Blumberg, «The Biochemistry of Copper», Academic Press, New York 1966.  
 [3] A. Zuberbühler, *Helv.* 50, 466 (1967).

<sup>4)</sup>  $E_0 O_2/HO_2^{\cdot} = -0,1$  V [16],  $E_0 O_2/H_2O_2 = 0,68$  V [17].

- [4] A. Zuberbühler, Habilitationsschrift, Basel 1969.  
 [5] I. Pecht & M. Anbar, J. chem. Soc., Ser. A 1902 (1968).  
 [6] R. D. Gray, J. Amer. chem. Soc. 91, 56 (1969).  
 [7] H. Nord, Acta chem. Scand. 9, 430 (1955).  
 [8] S. Fallab, Angew. Chem. (Int. ed.) 6, 496 (1967) und dort zit. Lit.  
 [9] P. Hemmerich & C. Sigwart, Experientia 19, 488 (1963).  
 [10] Q. H. Gibson & L. Milnes, Biochem. J. 91, 161 (1964).  
 [11] «Handbook of Chemistry and Physics», S. 1706, Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland 1963.  
 [12] P. Hemmerich in *op. cit.* [2], S. 21.  
 [13] «Stability constants of metal ion complexes», The Chemical Society, London 1964.  
 [14] C. K. Jörgensen in *op. cit.* [2], S. 8; B. R. James & R. J. P. Williams, J. chem. Soc. 1961, 2007; C. J. Hawkins & D. D. Perrin, *ibid.* 1962, 1351.  
 [15] F. B. Baker & T. W. Newton, J. phys. Chem. 60, 1417 (1956); T. Kaden & S. Fallab, Chimia 19, 176 (1965).  
 [16] H. Taube, J. gen. Physiol. 49 (2), 29 (1965).  
 [17] P. George in «Oxidases and Related Redox Systems», S. 3, T. E. King, H. S. Mason & M. Morrison eds., J. Wiley inc., New York 1965.  
 [18] P. M. Henry, Inorg. Chemistry 5, 688 (1966).

## 52. Valenzisomerisierung von *cis*-Dienonen I

### 2-Vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd; Pyrolyse von 6-Oxabicyclo [3,1,0] hex-2-en [1]

von P. Schiess und H.L. Chia

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(4. II. 70)

*Summary.* The synthesis of 2-vinyl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyde (**10**) is described. This compound equilibrates above 70° with its valence isomer 4,5-tetramethylene-2*H*-pyran (**11**) as can be shown by *cis-trans*-isomerization of the double bond in selectively deuterated **10**. The unstable 2*H*-pyran **11** can be trapped as tetracyanoethylene adduct **12**.

Gas phase pyrolysis of 6-oxabicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**18**) at 400°C leads to *cis*-penta-2,4-dienal (**19**) in fair yield.

Dienone **1** mit *cis*-Konfiguration der mittleren Doppelbindung und 2*H*-Pyrane **2** sind Valenzisomere. In Analogie zu den Kohlenstoff-homomorphen Hexatrienen ist zu erwarten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen **1** und **2** ohne Katalyse unter milden Bedingungen einstellt [2]. Über die Lage des Valenzisomerisierungsgleichgewichtes in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten in **1** und **2**, sowie über die Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellt, ist nur wenig bekannt.



Substituierte konjugierte Dienone mit *cis*-Konfiguration der mittleren Doppelbindung sind verschiedentlich beschrieben worden, ohne jeden Hinweis auf einen