

Über organische Katalysatoren LXVIII¹⁾

Chelatkatalyse. XIII²⁾

Von MANFRED AUGUSTIN und WOLFGANG LANGENBECK

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die katalytische Wirkung von Chelaten des Äthylendiamins, N,N'-Dimethyläthylendiamins, N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamins und des Piperazins werden untersucht. Das Mangan-Piperazin zeigt dabei die größte Aktivierung, während Kupfer und Kobalt am stärksten durch Chelatbildung mit Äthylendiamin als Ligand aktiviert werden.

Der katalytische Einfluß von Aminchelaten auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ist schon seit einiger Zeit bekannt. L. A. NIKOLAJEW³⁾ fand, daß der Kupfertetraminkomplex und auch die entsprechenden Komplexe aliphatischer Amine, sowie einfache Diaminchelate⁴⁾ Wasserstoffperoxyd katalytisch zersetzen. Die katalytische Wirkung des Kupfer-Äthylendiamins wurde besonders von B. KIRSON⁵⁾ untersucht, der auch die Existenz eines koordinativ ungesättigten $[\text{Cu}(\text{en})]^{++}$ nachweisen konnte. Dieser Verbindung ist möglicherweise die eigentliche katalytische Wirkung zuzuschreiben.

Vor einigen Jahren fand J. H. WANG⁶⁾ in den Eisen- und Manganchelaten des Triäthylentetramins bei recht hohen pH-Werten (10–11) Verbindungen, die die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds enorm beschleunigen können. M. T. BECK und S. GÖRÖG⁷⁾ übten kurze Zeit später Kritik an den Aussagen von WANG, die sich aber nur auf kinetische Fragen bezog. W. LANGENBECK, M. AUGUSTIN und F. H. RICHTER⁸⁾ setzten die Chelate des N, N', N'', N'''-Tetramethyl-triäthylentetramins und des N, N', N''-

¹⁾ LXVII. Mitteilg. G. LOSSE u. G. MÜLLER, Hoppe Seylers Z. physiol. Ch. **327**, 205 (1962).

²⁾ XII. Mitteilg. H.-W. KRAUSE, Ber. dtsh. chem. Ges. **95**, 777 (1962).

³⁾ L. A. NIKOLAJEW, Chem. Abstr. **42**, 3653, 3654 (1948).

⁴⁾ L. A. NIKOLAJEW, J. fisitscheskoi Chimii **25**, 712, 1427 (1951).

⁵⁾ B. KIRSON, Bull. Soc. chim. France **1954**, 950.

⁶⁾ J. H. WANG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 822, 4715 (1955); **80**, 786, 6477 (1958).

⁷⁾ M. T. BECK u. S. GÖRÖG, Acta Chimica Acad. Scient. Hungaricae **20**, 57 (1959).

⁸⁾ W. LANGENBECK, M. AUGUSTIN u. F. H. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **94**, 831 (1961).

Trimethyldiäthylentriamins bei pH 7,0 und 0 °C als Katalysatoren in die Zersetzungsreaktion des Wasserstoffperoxyds ein, wobei besonders das Mangan-N, N', N'', N'''-Tetramethyltriäthylentetramin sehr aktiv war. Auch von H.-W. KRAUSE²⁾ konnte kürzlich auf die recht hohe katalatische Wirkung der Manganchelate des 2-(5-Sulfo-salicylidenamino)-phenols und der 2-(Salicylidenamino)-phenol-sulfonsäure (4) hingewiesen werden.

Wir setzten zunächst die Chelate des Piperazins als Katalasemodelle ein. Auch in diesem Falle erwies sich das Manganchelat als das aktivste,

das mit einem A-Wert von 2600 an der Spitze steht. Die Manganchelate von Aminen haben im allgemeinen eine recht kleine Stabilitätskonstante. So beträgt der $\log k_3$ -Wert des Mangan-Äthylendiamins nur noch 0,87, was letzten Endes darauf schließen läßt, daß die Bildung eines koordinativ gesättigten, stabilen $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{++}$ erschwert wird. Bei der Titration des Piperazins mit Mn-Ionen treten ebenfalls drei Knickpunkte in der aufgenommenen Kurve auf, die sich durch eine gewisse Konstanz des pH-Wertes bei einem bestimmten Verhältnis Piperazin:Mangan auszeichnen, d. h. wir können auch in diesem Fall maximal eine Vereinigung von drei Molekülen Piperazin mit einem Mn-Ion erwarten (Abb. 1).

Infolge der niedrigen Stabilität des $[\text{Mn}(\text{Pip.})_3]^{++}$ ist mit einer weitgehenden Dissoziation desselben zu $[\text{Mn}(\text{Pip.})_2]^{++}$ oder sogar bis zum $[\text{Mn}-\text{Pip.}]^{++}$ zu rechnen. Diese Tatsache geht aus der in Abb. 1 gezeichneten Kurve hervor, die einen geringeren Anstieg nach dem dritten Knickpunkt im Verhältnis zu den beiden vorhergehenden deutlich macht. Das Auftreten von koordinativ ungesättigten Chelaten begünstigt die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an das Zentralatom und somit die katalatische Zersetzung des Substrats. Ein Überschuß an Amin verschiebt das Gleichgewicht in Richtung des katalytisch wirksamen Zwischenstoffes. Bei einem Verhältnis Metall:Ligand = 1:1 (Konzentration

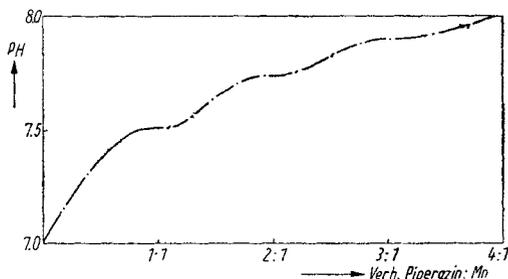


Abb. 1. Titrationskurve des Manganpiperazins
1 cm³ Mn²⁺ (10⁻⁶ Mol) + 50 cm³ Wasser
+ xcm³ Piperazin (10⁻⁶ Mol) bei 25 °C

Verhältnis Pip./Mangan	pH-Wert	Verhältnis Pip./Mangan	pH-Wert
0,17 : 1	7,15	2 : 1	7,74
0,37 : 1	7,30	2,1 : 1	7,74
0,58 : 1	7,40	2,36 : 1	7,79
0,78 : 1	7,50	2,66 : 1	7,86
0,92 : 1	7,51	2,90 : 1	7,90
1 : 1	7,51	3,3 : 1	7,90
1,08 : 1	7,51	3,1 : 1	7,90
1,2 : 1	7,52	3,3 : 1	7,91
1,4 : 1	7,60	3,5 : 1	7,93
1,66 : 1	7,70	3,8 : 1	8,0
1,90 : 1	7,74		

je 10^{-5} Mol/100 ml Meßlösung) war keinerlei Aktivierung des Metalls durch Chelatbildung zu beobachten.

Da über die katalatische Wirkung von Äthylendiaminchelaten bereits einiges bekannt ist, sollten die Chelate der N-Methyl-Äthylendiamine mit in unsere Betrachtungen einbezogen werden, vor allem auch deshalb, weil das N,N'-Dimethyläthylendiamin eine formale Ähnlichkeit mit dem Piperazin besitzt. Das Mangan-N,N'-Dimethyläthylendiamin ist viel weniger aktiv als das entsprechende Piperazinchelate. Ein weiterer Übergang zum N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin setzt die katalatische Wirkung des Manganchelats noch weiter herab.

Wir sehen den Grund für die Abnahme der katalatischen Wirkung der methyl-substituierten Äthylendiaminchelate mit steigender Alkylierung in einer erschwerten Anlagerung des Substrates an das aktive Zentrum. Während man beim Piperazin mit Palladium als Zentralatom einen Komplex, und zwar $[\text{Pd}(\text{Pip.})_2]^{++}$ nachweisen konnte⁹⁾, fanden dieselben Autoren, daß das Palladium nur ein Molekül N,N'-Dimethylpiperazin chelatartig zu binden vermag. Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Chelaten des N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamins vor, bei denen auch das Auftreten von Mehrkernkomplexen im Falle eines Aminüberschusses diskutiert werden muß.

In der folgenden Tab. 1 sind die Aktivierungen der Manganchelate zusammengefaßt, wobei wir auch das Äthylendiamin als Ligand in die Betrachtungen mit einbezogen haben.

Tabelle 1
Mangan-Chelate

Ligand	Met. Konz.	Lig. Konz.	Chelat $k \cdot 10^6$ (sec^{-1})	Met. $k \cdot 10^6$ (sec^{-1})	A	Zeit (Min.)
Pip.	10^{-6}	10^{-3}	1289	0,0482	27000	15
Äth.	10^{-6}	10^{-3}	863	0,0482	18000	15
Äth.	10^{-7}	10^{-3}	80,73	0,0046	17500	15
Dim.	10^{-6}	10^{-3}	463	0,0482	9700	15
Dim.	10^{-7}	10^{-3}	31,41	0,0046	6800	30
T.	10^{-6}	10^{-3}	16,64	0,0482	3500	30
Pip.	10^{-7}	10^{-3}	13,66	0,0046	3000	30
Pip.	10^{-5}	10^{-3}	1126	0,514	2200	30

Pip. = Piperazin; Äth. = Äthylendiamin; Dim. = N,N'-Dimethyläthylendiamin; T. = N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin.

⁹⁾ F. G. MANN u. H. R. WATSON, J. chem. Soc. (London) 1958, 2772.

Die in der Tab. 1 zusammengefaßten Werte beziehen sich auf 0 °C und einen pH-Wert von 7,0 (Acetatpuffer). Alle durch die genannten Chelate katalysierten Zersetzungsreaktionen des Wasserstoffperoxyds gehorchen kinetisch dem Gesetz I. Ordnung. Diese Tatsache wurde bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k zugrunde gelegt. Außerdem wurden die entsprechenden Konstanten der nur durch das Metallion allein katalysierten Reaktion bestimmt. A gibt deshalb den Quotienten aus Chelat- und Metallreaktion an und stellt ein Maß für die Aktivierung des Metalls durch Chelatbildung dar. Die angegebene Zeit ist der Endpunkt einer Periode, innerhalb der wir die Reaktion kinetisch verfolgt haben. Wir haben bei hoher Aktivierung die Zeitspanne kürzer wählen müssen, weil infolge der hohen Zersetzungsgeschwindigkeit des Substrats bereits nach einiger Zeit die Reaktion beendet ist. Die Wirkung der weniger aktiven Verbindungen konnten wir über einen etwas längeren Zeitraum verfolgen.

In den Tab. 2 und 3 sind die Wirkungen der Kupfer- bzw. Cobaltchelate der untersuchten Diamine zusammengestellt. Dabei zeigten die Äthylendiaminchelate die größten Aktivierungen.

Tabelle 2
Kupferchelate

Ligand	Met. Konz.	Lig. Konz.	Chelat $k \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)	Met. $k \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)	A	Zeit (Min.)
Äth.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	103,8	0,037	2800	30
T.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	93,82	0,037	2500	30
Pip.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	45,36	0,037	1230	30
Dim.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	41,73	0,037	1130	30
Pip.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	118,1	0,481	246	30
Äth.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	85,95	0,481	180	30
Äth.	10 ⁻⁵	10 ⁻³	182,2	1,62	113	30

Tabelle 3
Kobalt-Chelate

Ligand	Met. Konz.	Lig. Konz.	Chelat $k \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)	Met. $k \cdot 10^6$ (sec ⁻¹)	A	Zeit (Min.)
Äth.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	102,4	0,006	17100	15
T.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	29,19	0,006	4900	30
Äth.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	133,9	0,031	4300	30
T.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	103,8	0,031	3300	30
Pip.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	14,37	0,031	2400	30
Pip.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	67,52	0,031	2200	30
Dim.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	14,48	0,06	2400	30

Auch die Eisenchelate dieser Amine wurden in unsere Versuche eingesetzt. Die Aktivierungen dieser Verbindungen waren unter diesen Bedingungen gering.

Während bei den Manganchelaten die Reihenfolge



gilt, erwies sich bei den Kupfer- und Cobaltchelaten jeweils das Äthylendiamin als der wirkungsvollste Ligand:



Alle Versuche wurden ebenfalls bei 0 °C, einem pH-Wert von 7,0 (Acetatpuffer), sowie einer Ausgangskonzentration von 1 mMol an Wasserstoffperoxyd ausgeführt. Als Puffer erwies sich trotz der geringen Pufferwirkung bei diesem pH-Wert wieder der Acetatpuffer am geeignetsten, weil dadurch eine geringe Beeinflussung der Metalle gegeben ist. Das Piperazin, die schwächste Base, hielt den pH-Wert vollständig konstant, auch wenn ein großer Überschuß an Amin vorhanden war. Beim Äthylendiamin und dessen Methyl-Verbindungen mußte der pH-Wert durch Zugabe von n/10 Essigsäure korrigiert werden. Die Bestimmung der Katalasewirkung der zuletzt

Tabelle 4

Mangan-Chelate

pH 7,0 (Acetatpuffer); 25 °C nach 60 Minuten. Das zersetzte Wasserstoffperoxyd wird in mMol angegeben

Amin	Met. Konz.	Amin-Konz.	jodometr.	manometr.
Pip.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,990	0,730
Äth.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,966	0,710
Dim.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,978	0,723
Äth.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,972	0,720
Dim.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,413	0,310
Äth.	10 ⁻³	10 ⁻³	0,995	0,724
Kupfer-Chelate				
T.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,140	0,107
Äth.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,537	0,405
Dim.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,196	0,156
Pip.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,337	0,270
Pip.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,667	0,540
Kobalt-Chelate				
T.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,312	0,225
Pip.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,227	0,170
Dim.	10 ⁻⁷	10 ⁻³	0,185	0,131
Äth.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,747	0,563
Pip.	10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,527	0,394

genannten Chelate erfolgte in Anwesenheit einer Glaselektrode, so daß in jeder Phase der ablaufenden Reaktion die Konstanz des pH-Wertes garantiert werden konnte.

Außer der jodometrischen Bestimmung des unzersetzten Wasserstoffperoxyds wurden zur Kontrolle manometrische Messungen zur Bestimmung des entstehenden Sauerstoffs in der Warburg-Apparatur bei 25 °C durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die manometrisch ermittelten Werte im Durchschnitt 20–30% tiefer liegen als die durch Titration bestimmten

In der Tab. 4 sind die manometrisch und jodometrisch ermittelten Werte der wichtigsten Reaktionen bei 25 °C gegenübergestellt.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Ausgangsstoffe

a) Äthylendiamin. Das im Handel erhältliche Äthylendiamin wurde mehrmals über Natrium destilliert und fraktioniert.

b) Piperazin. Es wurde ein Produkt der Firma Light & Co. verwendet, das uns freundlicherweise von Herrn Dr. M. ROTHE zur Verfügung gestellt wurde.

c) N,N'-Dimethyl-äthylendiamin. Aus Äthylenbromid und Methylamin¹⁰).

d) N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin. Aus Äthylendiamin, Formaldehyd und Ameisensäure¹¹).

2. Meßmethode

Das unzersetzte Wasserstoffperoxyd wurde nach bestimmten Zeitabständen jodometrisch bestimmt. Das Meßvolumen betrug in jedem Fall 100 ml, so daß sich die Konzentrationsangaben der Metall- und Aminkonzentrationen jeweils auf dieses Volumen beziehen.

Die Kontrollversuche wurden bei 25 °C in der Warburg-Apparatur durchgeführt.

¹⁰) H. M. WOODBURN u. R. C. O'GEE, J. org. Chem. **17**, 1241 (1952).

¹¹) R. W. MOSHIER u. L. SPALTER, J. org. Chem. **21**, 1051 (1956).

Halle/Saale, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1962.