

Über organische Katalysatoren. LXIX¹⁾

Chelatkatalyse. XIV²⁾

Von H.-W. KRAUSE

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird die katalytische Aktivität von Chelaten SCHIFFScher Basen des Salizylaldehyds und des 2-Amino-benzaldehyds mitgeteilt. Untersucht wurde die Zersetzung von H_2O_2 durch Co^{2+} -Chelate. Co^{2+} wird verglichen mit dem Salizylaldehydäthylendiimin durch 2-Aminobenzaldehydäthylendiimin weiter stark aktiviert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsenergien der Reaktion werden ermittelt.

Die Zersetzung von H_2O_2 wird durch eine große Zahl verschiedener Substanzen katalysiert. Viele dieser Verbindungen, insbesondere Metallchelate, werden deshalb als Katalasemodelle³⁾ betrachtet, obwohl ursprünglich Enzymmodellversuche nur mit dem Ziel unternommen wurden, Hinweise auf die Reaktionsmechanismen noch unbekannter enzymkatalysierter Reaktionen zu erhalten. Im Fall der Katalase trifft diese Aufgabenstellung aber nicht mehr voll zu, man kennt sowohl die prosthetische Gruppe als auch plausible Annahmen über den Mechanismus der Katalyse.

Trotzdem erscheint es uns angebracht, H_2O_2 weiter als Substrat zu verwenden, da die Reaktion einfach und nach verschiedenen Methoden verfolgt werden kann. Es ist außerdem vom Aspekt der Struktur des Chelatbildners, der Zähigkeit und der Art der Donatorgruppen, die das Metall binden, zu-

¹⁾ M. AUGUSTIN u. W. LANGENBECK, Organische Katalysatoren LXVIII, Chelatkatalyse XIII, J. prakt. Chem. [4] **19**, 186 (1963).

²⁾ Verwendete Abkürzungen:

ABAD = 2-Aminobenzaldehydäthylendiimin,
 SAD = Salizylaldehydäthylendiimin,
 APD = 2-N-Methyl-(salizyliden)-phenylendiamin,
 SAP = 2-Salizylidenamino-phenol,
 DMF = N-Dimethylformamid.

³⁾ Zur Nomenklatur vgl. W. LANGENBECK, Monatsber. d. DAdW **5**, 32 (1963).

nächst von untergeordneter Bedeutung, welches Substrat verwendet wird. Allerdings erschwert H_2O_2 die Auswertung der Meßergebnisse erheblich durch die mehr oder weniger stark auftretende Oxydation des Katalysators.

LANGENBECK und OEHLER⁴⁾ haben die katalytische Aktivität von Salizylaldehyd-äthylendimin-Chelaten in der Katalase- und Peroxydase-Reaktion beschrieben. Wir haben⁵⁾ in einer vorangegangenen Arbeit den Einfluß 3zähliger Chelate des gleichen Typs untersucht.

Es interessierte uns jetzt die katalytische Aktivität beim Übergang von der Struktur I zu II



da beim Ersatz der Sauerstoff- gegen Stickstoffdonatoren eine Zunahme des kovalenten Bindungsanteils zu erwarten ist, und, um Vergleichsmöglichkeiten katalytisch wirksamer Chelate zu erhalten, die Aktivierungsenergien der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 .

Neben den 4zähligen Liganden ABAD und SAD haben wir das schon untersuchte SAP und neu das APD als 3zählige Liganden einbezogen⁶⁾.

ABAD⁷⁾ wurde aus o-Nitrotoluol über den Aldehyd, Reduktion und Umsatz mit Äthylendiamin dargestellt. Versuche, eine sulfurierte und damit wasserlösliche Verbindung zu erhalten, waren ohne Erfolg. Das Kobaltchelate ist von BAILES und CALVIN⁸⁾ beschrieben worden. APD aus Salizylaldehyd und N-Methyl-2-phenylendiamin hergestellt, kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 110°C.

Wegen der Wasserunlöslichkeit der Chelate wurden die Messungen in Lösungsmittelgemischen ausgeführt, wobei sich Wasser/DMF-Gemische am besten bewährten. DMF beeinflusst den pH-Wert, ist aber unter den gewählten Bedingungen gegen H_2O_2 stabil. Anfängliche Versuche in Dioxan hingegen zeigten eine relativ gute pH-Konstanz, doch deutete die Gasentwicklung, die höher als berechnet war, auf Oxydationsprodukte hin. Alle Messungen wurden in der WARBURG-Apparatur im pH-Bereich 7–9 in Phosphat- bzw. Phosphat-Boraxpuffer bei 25° und 37°C in 10proz. DMF, in einigen Fällen in 30proz. DMF durchgeführt. Da bei Zugabe des in DMF gelösten Katalysators zur wäßrigen Lösung eine erhebliche Mischungswärme (Bildungswärme von $\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), verbunden mit einer Dilatation, auftrat, wurde der Katalysator vorgelegt und als Beginn der Zeitpunkt der Zugabe des Sub-

⁴⁾ W. LANGENECK u. K. OEHLER, Chem. Ber. **89**, 2455 (1956).

⁵⁾ H.-W. KRAUSE, Chem. Ber. **95**, 777 (1962).

⁶⁾ Während der Vorbereitung dieser Veröffentlichung kam uns eine Arbeit von A. C. KUDRJAVCEV, I. A. SAVIČ, N. KUNDO u. L. A. NIKOLAEV, Žurnal fizičeskoj Chimii **36**, 1382 (1962) zur Kenntnis, die ebenfalls Liganden der Struktur II, aber insbesondere mit Cu und Ni untersucht haben. Die in der Arbeit gemachten qualitativen Angaben stimmen für diese Metalle mit unseren Befunden überein.

⁷⁾ P. PFEIFFER, P. H. HESSE, H. PFTZNER, W. SCHOLL u. H. THIELERT, J. prakt. Chem. **149**, 275 (1937).

⁸⁾ R. H. BAILES u. M. CALVIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1886 (1947).

strates gewählt. Der dann auftretende kleinere Wärmeeffekt glich sich im Thermostat schnell aus, die Dilatation wurde quantitativ gemessen, und alle Ablesungen wurden dahingehend korrigiert.

Katalytische Messungen

Abb. 1 zeigt die katalytische Aktivität der Co^{2+} -Chelate bei äquimolaren Verhältnissen und bei 5fachem Überschuß des Liganden.

Die Ionen des Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} und Mn^{2+} werden durch ABAD nicht aktiviert. Der stark unterschiedliche Einfluß des überschüssigen Liganden kann auf Blockierung der noch freien Koordinationsstellen des Metallions oder auf Oxydation des Liganden durch H_2O_2 , katalysiert durch das Chelat, zurückgeführt werden. Wie an anderer Stelle mitgeteilt werden wird⁹⁾, katalysiert das sulfurierte SAD- Co^{2+} tatsächlich die Oxydation der Ascorbinsäure sehr stark. Im ersten Fall müßten neben dem 1 : 1 auch höhere Metall : Ligandenverhältnisse auftreten, für die wir jedoch spektrophotometrisch keine Anhaltspunkte gewinnen konnten. Die Oxydierbarkeit der Chelate wurde zunächst titrimetrisch verfolgt. Die Differenztitrationen waren jedoch nicht reproduzierbar. Etwas bessere Ergebnisse ergaben manometrische Messungen des entwickelten CO_2 . Sie sind in Tab. 1 wiedergegeben.

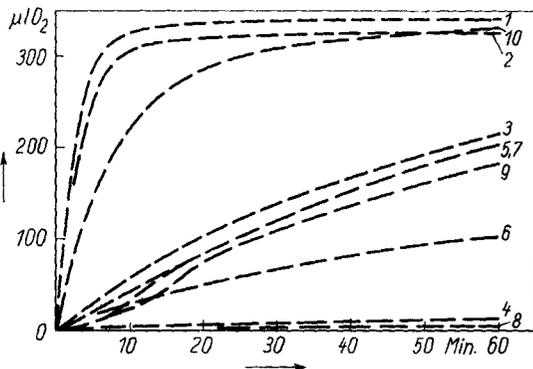


Abb. 1. Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 . Phosphat-Borax-Puffer 0,04 m, 30% DMF, 37°C, pH 9,52, Chelatkonzentration $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0,05059 Mol/l,

1. ABAD- Co^{2+}	1 : 1	2. 5 : 1
3. SAD- Co^{2+}	1 : 1	4. 5 : 1
5. APD- Co^{2+}	1 : 1	6. 5 : 1
7. SAP- Co^{2+}	1 : 1	8. 5 : 1
9. Co^{2+}		10. ABAD- Co^{2+} 1 : 1 in 10% DMF

Tabelle 1

Gebildete $\mu\text{l CO}_2$ nach 60 Min., Phosphat-Boraxpuffer 0,04 m, pH 8,52, 10% DMF, 37°C, Co^{2+} -Chelatkonz. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Ligand: Metall	SAP	APD	SAD	ABAD
1 : 1	79,6	63,0	6,8	—
5 : 1	158,1	45,3	9,2	8,5
H_2O_2 Mol/l	0,1026	0,1026	0,1013	0,1013

⁹⁾ Zusammen mit R. SELKE in Vorbereitung.

Danach ergibt sich für die gemessenen 1 : 1-Chelate als Reihe abnehmender Oxydierbarkeit: SAP > APD > SAD > ABAD. Daß der oxydative Abbau von ABAD-Co²⁺ durch H₂O₂ der Konzentration 5,25 · 10⁻² Mol/l bei 25 °C und 37 °C relativ gering ist, geht auch aus Abb. 2 hervor. Bereits nach 20 Minuten sind 94% des eingesetzten H₂O₂ verbraucht, eine erneute Zugabe von H₂O₂ bringt die Reaktion mit hoher Anfangsgeschwindigkeit wieder in Gang und führt nach insgesamt 80 Minuten wiederum zu etwa 91% Umsatz. Messungen bei 37 °C in 30% DMF zeigen, daß nach 60 Minuten weniger als 5% oxydiert worden sind. Die katalytische Aktivität bleibt weitgehend erhalten. In Übereinstimmung damit stehen Messungen der Extinktion bei 430 und 530 nm zu Beginn der Reaktion und nach 40 Minuten Reaktionszeit, die eine nur geringe Abnahme der Extinktion ergeben. Allerdings deuten die im folgenden angeführten Messungen bei verschiedenen ABAD-Co²⁺-Konzentrationen darauf hin, daß ein solcher Reaktionsablauf offenbar nur solange möglich ist, wie noch Kobaltchelate in der zweiwertigen Stufe vorliegt.

Der exakte Umsatzverlauf läßt darüber hinaus den Schluß zu, daß DMF während der Reaktion nicht angegriffen wird, andernfalls ein Absinken der Kurven zu beobachten sein müßte.

Kinetische Messungen

Die Werte der Tab. 2 am Beispiel von ABAD-Co²⁺ zeigen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der H₂O₂-Konzentration zunimmt.

Tabelle 2

Zersetzungsgeschwindigkeit von H₂O₂ in Abhängigkeit von der H₂O₂-Konzentration

ABAD-Co²⁺ 1 : 1, 1 · 10⁻⁴ Mol/l, 10% DMF, 25° Phosphat-Boraxpuffer 0,04 m, pH 8,52.

[H ₂ O ₂] · 10 ²	Zers. Mol H ₂ O ₂ · 10 ⁵ /Min.
1,51	40,78
2,08	51,78
4,39	91,08
6,21	122,33
8,59	135,28
10,05	173,07
16,23	208,05
19,82	215,19

Die beobachtete Zunahme ist jedoch geringer, als sie für eine Reaktion erster Ordnung hinsichtlich der H₂O₂-Konzentration zu erwarten ist.

Die geringere Zunahme deutet darauf hin, daß die Reaktion mit steigender H₂O₂-Konzentration zunehmend von einer Nebenreaktion begleitet wird, für die

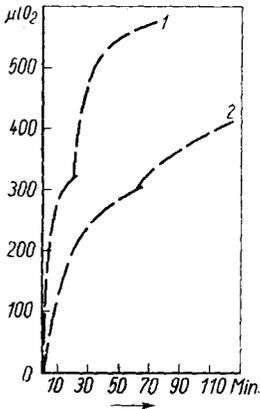


Abb. 2. Zersetzungsgeschwindigkeit von H₂O₂ bei zweimaliger Zugabe von H₂O₂. ABAD-CO²⁺ 1 : 1, 1 · 10⁻⁴ Mol/l, 10% DMF, Phosphat-Boraxpuffer 0,04 m, pH 8,52. 1. 37 °C, Theorie μl 348 bzw. 638; 2. 25 °C μl 352 bzw. 646

die Oxydation des Katalysators oder die Überführung des Co^{2+} - in ein möglicherweise inaktives Co^{3+} -Chelat als Erklärung angenommen werden kann.

Messungen bei 6 verschiedenen Katalysatorkonzentrationen zeigen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Erhöhung Katalysatorkonzentration

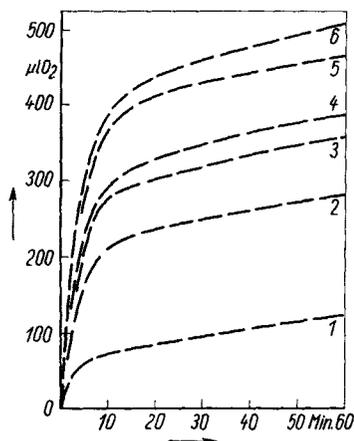


Abb. 3. ABAD- Co^{2+} , Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 bei 37°C , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0,1008 Mol/l, 10% DMF, 1 : 1, Chelatkonzentrationen 1. $1 \cdot 10^{-5}$ bis 6. $6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

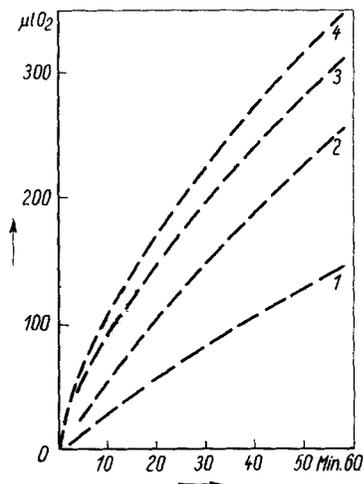


Abb. 4. SAD- Co^{2+} , Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 bei 37°C , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0,1032 Mol/l, 10% DMF, 1 : 1, Chelatkonzentrationen 1. $4 \cdot 10^{-5}$, 2. $6 \cdot 10^{-5}$, 3. $1 \cdot 10^{-4}$, 4. $1,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

zunimmt. Nach einer relativ hohen Anfangsgeschwindigkeit gehen aber die Kurven in Äste mit nahezu gleicher Steigung über (Abb. 3).

Eine ähnliche Meßreihe nimmt einen anderen Verlauf für SAD- Co^{2+} (Abb. 4). Die unterschiedliche Hemmung erklärt sich mit der Annahme von Anlagerungskomplexen, die sich irreversibel aus den Co^{2+} - bzw. Co^{3+} -Chelaten und Zersetzungsprodukten des H_2O_2 bilden können. Trägt man nach Anlegen von Tangenten an beide Kurvenäste — was allerdings mit einer gewissen Willkür verbunden ist — die $\mu\text{l O}_2$ am Schnittpunkt der Geraden, der für jede Konzentration annähernd zum gleichen Zeitpunkt gefunden wird, gegen den Logarithmus der Katalysatorkonzentration auf, so erhält man für ABAD- Co^{2+} eine Gerade (Abb. 5), die der Gleichung:

$$\mu\text{l O}_2 = 462,5 \cdot \log \cdot [\text{ABAD-Co}^{2+}] + 2385,7$$

gehört.

Diese Beziehung, die nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzen kann, erlaubt, für den speziellen Fall, die Berechnung der

zum totalen Umsatz des H_2O_2 notwendigen Katalysatorkonzentration; in unserem Fall $9,38 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Für das Verhältnis der Substrat- und Katalysatorkonzentration errechnet sich dann ein Wert von 21,6, eine Zahl, die ausdrückt, wieviel Mole Substrat von einem Mol Katalysator umgesetzt werden können, bevor er unwirksam wird.

In Tab. 3 sind die aus Messungen der Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung von H_2O_2 errechneten Geschwindigkeitskonstanten für ABAD Co^{2+} und SAD- Co^{2+} ¹⁰⁾, die unter Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung erhalten wurden, zusammengefaßt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch die Beziehung:

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k[\text{ABAD-Co}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

gegeben ist.

Wegen der geringen Aktivität der SAP- Co^{2+} , APD- Co^{2+} und SAD- Co^{2+} -Chelate wurden die Messungen bei 37° durchgeführt. Die k-Werte der genannten Chelate liegen in einer Größenordnung. Eine Auftragung der log k-Werte gegen $1/T^\circ\text{K}$ ergibt Geraden, aus deren Steigungen sich die folgenden Akti-

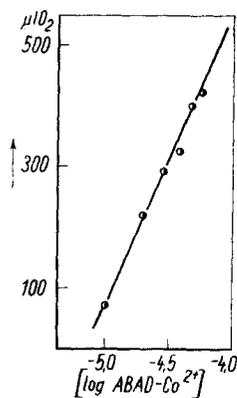


Abb. 5. $\mu\text{l O}_2$ in Abhängigkeit von $\log \text{ABAD-Co}^{2+}$, 1:1, Phosphat-Boraxpuffer 0,04 m, pH 8,52, 10% DMF, 25°C, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 0,1008 Mol/l

Tabelle 3

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten II. Ordnung der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 . Katalysatorkonzentration $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, 1:1, Phosphat-Boraxpuffer 0,04 m, pH 8,52, 10% DMF

T °C	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol · l ⁻¹ ABAD	k' l · mol ⁻¹ sec ⁻¹	T °C	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol · l ⁻¹ SAD	k' l · mol ⁻¹ sec ⁻¹
25	0,1982	1,72	37	0,1782	0,27
25	0,1623	2,11	37	0,1674	0,27
25	0,1005	2,37	37	0,1207	0,34
25	0,0859	2,84	37	0,0813	0,46
25	0,0621	3,24	37	0,0418	1,14
25	0,0439	3,45	37	0,0210	2,86
25	0,0208	4,48	37	0,0101	3,23
25	0,0102	5,20	37	0,0000	7,69
25	0,0000	5,59	16	0,0403	0,03
17	0,0208	1,98	25	0,0401	0,29
31,9	0,0208	7,86	31	0,0401	0,53
39,9	0,0208	19,14	37	0,0418	1,14
48,1	0,0208	37,85	48	0,0403	3,24

¹⁰⁾ Auf die Wiedergabe der Werte für SAP und APD wird hier verzichtet.

vierungsenergien in kcal/Mol errechnen:

ABAD-Co²⁺ 17,6, SAD-Co²⁺ 20,2, APD-Co²⁺ 27,9, SAP-Co²⁺ 28,4.

Die Abnahme der k' -Werte mit steigender H₂O₂-Konzentration ist für ABAD-Co²⁺ und SAD-Co²⁺ in Abb. 6 graphisch dargestellt, in der $1/k'$ gegen die H₂O₂-Konzentration aufgetragen wurde, wobei Geraden resultieren.

Wegen der linearen Beziehung wird $k' = \frac{k''}{1 + k'''[H_2O_2]}$ und damit:

$$-d[H_2O_2]/dt = \frac{k''[ABAD-Co^{2+}] \cdot [H_2O_2]}{1 + k'''[H_2O_2]}$$

In Tab. 4 sind die nach diesem Geschwindigkeitsgesetz berechneten und die gemessenen Werte für ABAD-Co²⁺ gegenübergestellt.

Tabelle 4

	$-d[H_2O_2]/dt$ gem.	$-d[H_2O_2]/dt$ ber.
$k'' = 5,58$	204,1	201,7
$k''' = 11,56$	206,9	189,0
	171,3	155,9
	123,1	144,2
	120,6	121,2
	90,7	97,5
	56,0	56,1
	47,8	46,4

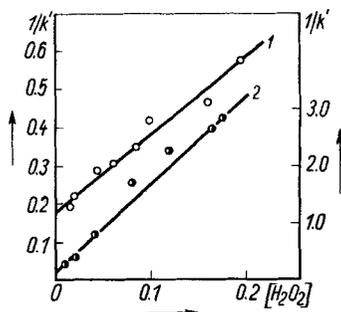


Abb. 6. Abhängigkeit der reziproken Geschwindigkeitskonstanten von der H₂O₂-Konzentration. 1. ABAD-Co²⁺ (Ordinate links), 2. SAD-Co²⁺ (Ordinate rechts)

Wie man sieht, wird das Gesetz innerhalb der Fehlerbreite erfüllt, was jedoch nicht ausschließt, daß auch ein anderes Geschwindigkeitsgesetz dieser Bedingung genügt. Das Gesetz hat große Ähnlichkeit mit der für Enzymreaktionen häufig gültigen Beziehung $RG = \frac{a[S]}{1 + b[S]}$, wobei a und b Konstanten sind und S die Substratkonzentration ist.

Das Geschwindigkeitsgesetz zeigt, daß die Reaktion keiner einfachen Ordnung gehorcht. Im Fall hoher H₂O₂-Konzentration kann die Reaktion hinsichtlich der Katalysatorkonzentration erster Ordnung werden. Bei kleiner H₂O₂-Konzentration dagegen liegt eine Reaktion zweiter Ordnung vor.

Die Messungen der katalytischen Aktivität zeigen, daß die Koordinierung des Co²⁺ mit vier N-Atomen zu einer wesentlichen Steigerung der Aktivität

führt, vielleicht infolge der zunehmenden Stärke des Ligandenfeldes. Neben der Basizität der Liganden dürfte auch der Grad der Einbeziehung des Metallions in das Resonanzsystem eine wesentliche Rolle spielen. Wir haben begonnen, die katalytische Aktivität vierzähliger Liganden in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome zwischen den aliphatischen N-Atomen zu untersuchen, wobei signifikante Unterschiede bei Liganden der Struktur II auftreten. Über die Ergebnisse werden wir später berichten.

Eine mechanistische Betrachtung auf Grund des empirisch gefundenen Gesetzes ist nicht möglich, hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den kinetischen Untersuchungen von BECK und GÖRÖG¹¹⁾ an Fe-TETA-Chelaten.

ABAD-Co²⁺ setzt die Aktivierungsenergie der Zersetzung von H₂O₂, die für H₂O₂ 35 kcal/Mol beträgt, auf ungefähr die Hälfte herab. Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie bei den Fe-Aminchelaten ist, verglichen mit den Co²⁺-Chelaten SCHIFFScher Basen, etwa 3–5mal größer.

Beschreibung der Versuche

2-N-Methyl-(salizyliden)-phenylendiamin

5,23 ml Salizylaldehyd (0,05 Mol) in 100 ml Äthanol werden mit 6,11 g N-Methyl-2-phenylendiamin (0,05 Mol) 1 Stunde auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abddestillieren des Alkohols wird der Rückstand im Eisschrank zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle werden aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 9,2 g = 80% d. Th. Gelbe Nadeln vom Schmp. 110–111 °C.

C₁₄H₁₄N₂O (226,37) ber.: % C 74,31; H 6,24; N 12,38;
gef.: % C 74,39; H 6,50; N 12,32.

Meßverfahren: Die Sauerstoffentwicklung des Substrat-Katalysatorgemisches wurde im WARBURG-Apparat gemessen. Die Atmungströge enthielten 3,1 bzw. 3,6 ml Lösung, die sich folgendermaßen zusammensetzte: 0,60 ml Puffer, 0,15 ml DMF, 0,15 ml Katalysator in DMF, 1,5 ml Wasser, 0,60 ml bzw. 1,1 ml Wasserstoffperoxid. Im mittleren Einsatz befand sich 0,1 ml 37proz. Kalilauge. Zur Berechnung wurde als BUNSENScher Absorptionskoeffizient der des Wassers eingesetzt. Die wiedergegebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus 6 bis 12 Einzelmessungen.

Für die Chelate wurden p. a. Metallacetate verwendet, deren Faktoren durch komplexometrische Titration mit EDTA nach SCHWARZENBACH bestimmt wurden. Das DMF wurde nach Zugabe von Äthanol durch fraktionierte Destillation gereinigt, durch azeotrope Destillation mit Benzol entwässert und zweimal im Vakuum fraktioniert.

Die pH-Werte wurden mit dem pH-Meßgerät der Firma Clamann und Grahner, Dresden, kontrolliert.

¹¹⁾ M. T. BECK u. S. GÖRÖG, Acta Chim. Hung. **20**, 57 (1959).

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK und Herrn Professor Dr. W. PRITZKOW danke ich für die Förderung der Arbeit, für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Fräulein L. SPIEKER bin ich für die Ausführung der präparativen Arbeiten und für die Durchführungen der Messungen zu Dank verpflichtet.

Rostock, Institut für organische Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. April 1963.