

Organische Katalysatoren. LXXIII¹⁾**Chelatkatalysen. XVI²⁾**

Von W. LANGENBECK, M. AUGUSTIN, G. THURMANN und D. ESCHRICH

Inhaltsübersicht

Die Cobalt-, Eisen-, Mangan- und Kupferchelate des Triäthylentetramins und Diäthylentriamins werden bei pH 6 und 7 (Acetatpuffer), sowie bei den Temperaturen 0, 15 und 25° auf ihre Katalatorwirkung untersucht. Die Chelate des Tetramins sind im wesentlichen aktiver als die des Triamins. Beim Vergleich mit den Chelaten des N,N',N'',N'''-Tetramethyltriäthylentetramins und des N,N',N''-Trimethyldiäthylentriamins konnte bestätigt werden, daß in den meisten Fällen die Chelate der methylierten Verbindungen eine größere katalytische Wirkung bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxids besitzen als die unsubstituierten Verbindungen.

Vor einigen Jahren fand J. H. WANG³⁾ in den Chelaten des Triäthylentetramins (TETA) Verbindungen, die die Zersetzung des Wasserstoffperoxids enorm beschleunigen. Dabei zeigten die Eisen- und Manganchelate des bekannten Amins bei recht hohen pH-Werten (10–11) die besten katalytischen Wirkungen. J. KOVATS⁴⁾ hat kürzlich auch die Kupferchelate des TETA und des Diäthylentriamins (DETA) in diesem Bereich geprüft.

Da die Kinetik der Wasserstoffperoxidzersetzung unter diesen extremen Bedingungen nicht ganz eindeutig ist⁵⁾, prüften W. LANGENBECK, M. AUGUSTIN und F. H. RICHTER⁶⁾ die katalytische Wirkung der Chelate des N,N',N'',N'''-Tetramethyltriäthylentetramins und des N,N',N''-Trimethyl-diäthylentriamins unter weitaus günstigeren Bedingungen, wobei die pH-Werte von 6 und 7 sowie eine niedrigere Ausgangskonzentration an Wasserstoffperoxid Berücksichtigung fanden. Besonders die Manganchelate

¹⁾ LXXII. Mitteilung: W. LANGENBECK u. H. J. KREUZFELD; Liebigs Annalen d. Chemie im Druck.

²⁾ Chelatkatalysen XV: R. SELKE u. H. W. KRAUSE, J. prakt. Chem. (4) **22**, 319 (1963).

³⁾ J. H. WANG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 822 u. 4715 (1955); **80**, 786, 6477 (1958).

⁴⁾ J. KOVATS, Chem. Abstr. **1963**, S. 2368.

⁵⁾ M. T. BECK u. S. GÖRÖC, Acta chim. Acad. Scient. Hungaricae **20**, 57 (1959).

⁶⁾ W. LANGENBECK, M. AUGUSTIN u. F. H. RICHTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **94**, 831 (1961).

beider Amine zeigten große katalytische Wirkungen. Auch die Chelate von cyclischen Aminen beschleunigen die Zersetzung des Wasserstoffperoxids. M. AUGUSTIN und W. LANGENBECK⁷⁾ konnten die hohe katalytische Wirkung des Manganpiperazinchelats bestätigen.

Wir haben uns nun mit der katalytischen Wirkung der Chelate des TETA und auch des DETA bei pH-Werten von 6 bis 7 befaßt und die Substrat- und Chelatkonzentration ebenfalls niedriger gehalten als WANG. Dabei sollte einmal ein Vergleich zu den WANGSchen Ergebnissen hergestellt werden, um den Einfluß des pH-Wertes auf die katalytische Wirkung dieser Chelate zu zeigen, zum anderen, sollten die katalytischen Eigenschaften der entsprechenden methylierten Aminchelate mit den entsprechenden unmethylierten Verbindungen verglichen werden, um Aussagen über die Veränderung des Moleküls durch Substitution der N-Atome machen zu können.

I. Katalatorwirkung der Chelate des Triäthylentetramins

Tabelle 1

Metall- konzentr. M/l	TETA- Konz. M/l	Temperatur	mMol zers. H ₂ O ₂ nach 15 Min. 0° Acetatpuffer Ausgangskonzentration H ₂ O ₂ 2 mMol			
			TETA-Chelate		Blindwerte	
			pH 6	pH 7	pH 6	pH 7
Fe 10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0	0,03	0,09	0,025	0,03
Fe 10 ⁻⁵	10 ⁻³	0	0,2	0,7	0,05	0,09
Fe 10 ⁻⁴	10 ⁻³	0	0,1	0,5	0,09	0,2
Co 10 ⁻⁵	10 ⁻³	0	0,005	0,02	0,001	0,007
Co 10 ⁻⁴	10 ⁻³	0	0,03	0,3	0,005	0,01
Co 10 ⁻³	10 ⁻³	0	0,03	0,4	0,02	0,07
Co 10 ⁻⁴	10 ⁻²	25	0,04	0,3	0,005	0,09
Cu 10 ⁻⁴	10 ⁻²	25	0,05	0,08	0,01	0,01
Cu 10 ⁻⁴	10 ⁻³	15	0,02	0,03	0,01	0,02
Cu 10 ⁻⁵	10 ⁻³	0	0,005	0,005	0,000	0,000
Mn 10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	0	0,04	0,07	0,000	0,000
Mn 10 ⁻⁵	10 ⁻³	0	0,07	0,37	0,000	0,000
Mn 10 ⁻⁵	5 · 10 ⁻³	0	0,08	0,59	0,000	0,06
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0	0,04	0,13	0,000	0,04
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	15	0,04	0,13	0,000	0,000
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	25	0,05	0,18	0,000	0,000
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻³	0	0,21	0,64	0,02	0,08
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻³	15	0,26	0,77	0,04	0,09
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻³	25	0,41	1,2	0,09	0,4
Mn 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻³	0	0,60	1,7	0,1	0,5
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻²	15	0,83	1,9	0,4	0,7
Mn 10 ⁻⁴	10 ⁻²	25	1,07	2,0	0,6	0,9

⁷⁾ M. AUGUSTIN u. W. LANGENBECK, J. prakt. Chem. **19**, 186 (1963).

Bei der Betrachtung der Stabilitätskonstanten der TETA-Chelate findet man folgende Reihenfolge:



Während das Mangan das labilste Chelat bildet, nimmt die Stabilität über Eisen und Cobalt zum Kupfer erheblich zu. Vergleicht man die Katalatoreigenschaften dieser Chelate mit den Stabilitätsverhältnissen, so zeigt sich, daß das Manganchelat als labilstes die größte katalytische Wirkung zeigt. Das steht auch im Einklang mit früheren Arbeiten über Aminchelate. Das Zentralatom im Chelat wird durch den Liganden derart aktiviert, daß das Substrat bevorzugt angelagert wird. Das Mangan betätigt in dem Chelat vier Koordinationsstellen, während die beiden übrigen für die Anlagerung des Substrats zur Verfügung stehen. Durch Erhöhung des Aminüberschusses wird die katalytische Wirkung erhöht, weil das Gleichgewicht in Richtung des „aktiven Chelats“ verschoben wird.

Aus der Tab. 1 kann man noch folgendes entnehmen:

Bei pH 6 liegen die Zersetzungswerte der Eisen-, Cobalt- und Kupferchelate recht niedrig, obwohl ein recht großer Überschuß an Amin vorhanden ist. Diese Chelate sind unter diesen Bedingungen stabil genug, um einer bevorzugten Anlagerung des Substrats entgegenzuwirken. Nur im Falle des Manganchelats zeigen sich bei pH 6 schon beträchtliche katalytische Einflüsse. Das recht instabile Chelat kann bereits hier die Anlagerung des Substrats beeinflussen, so daß dieses beschleunigt zerfällt.

Bei pH 7 treten auch bei den Eisen- und Cobaltchelaten erhöhte Zersetzungswerte auf. Nur das Kupferchelate, das in der oberen Reihe der Stabilitätskonstanten das stabilste von allen dargestellt, ist noch nicht in der Lage, Substrat in größeren Mengen anzulagern. Das Manganchelat ist bei pH 7 noch aktiver als bei pH 6.

Von besonderem Interesse erscheint der Vergleich zu den Chelaten des am Stickstoff methylierten Triäthylentetramins⁶⁾. Die letzte Spalte der Tab. 2 gibt den Quotienten der Zersetzungswerte des Tetramethylchelats zum TETA-Chelat für p_{H} 7 wieder. Ist der Quotient größer als 1, dann ist das Methylderivat aktiver, bei kleiner als 1 überwiegt das TETA-Chelat in seiner katalytischen Wirkung. Bei den Cobalt- und Manganchelaten sind die methylierten Verbindungen aktiver, wenn das Verhältnis Amin:Metall = 1:1 beträgt. Am Beispiel des Manganchelats konnte gezeigt werden, daß bei Aminüberschuß die TETA-Chelate in ihrer katalytischen Wirkung den entsprechenden methylierten Verbindungen überlegen sind.

Da von WANG keine absoluten Meßwerte publiziert wurden, bietet nur die von ihm für das Fe-TETA angegebene Geschwindigkeitskonstante mit einer Ausgangskonzentration an Wasserstoffperoxid von 0,071/Mol/l bei 25° die Möglichkeit eines Vergleiches mit unseren Werten. Hierbei errechnet sich

nach WANG eine Umsetzungszahl von 1300. Wenn wir berücksichtigen, daß unsere Ausgangskonzentration nur 2 mMol/l beträgt, so kommt man bei der Errechnung einer entsprechenden Umsetzungszahl zu einem etwa übereinstimmenden Wert.

Tabelle 2
Umgesetzte mMole H_2O_2 nach 15 Minuten bei 0° , Acetatpuffer
Ausgangskonzentration an $H_2O_2 = 2$ mMol in 100 ml Meßlösung

Metallion M/l	Amin M/l	Zersetzte mMole H_2O_2				
		N,N',N'',N'''-Tetra- methyltriäthyltetra- aminchelate		Triäthyltetraminchelate		
		pH 6	pH 7	pH 6	pH 7	A (pH 7)
—	—	0,0	0,0	0,0	0,0	—
—	10^{-3}	0,0	0,0	0,0	0,0	—
Fe 10^{-3}	—	0,15	0,30	0,15	0,30	—
Cu 10^{-2}	—	1,3	1,8	1,3	1,8	—
Co 10^{-2}	—	0,10	0,40	0,10	0,40	—
Mn 10^{-2}	—	0,05	0,10	0,05	0,10	—
Fe 10^{-3}	10^{-3}	1,0	1,45	—	—	—
Fe 10^{-5}	10^{-4}	—	—	0,03	0,09	—
Co 10^{-3}	10^{-3}	0,25	0,90	0,03	0,04	22
Mn 10^{-4}	10^{-4}	0,20	0,75	0,04	0,13	5,8
Mn 10^{-4}	10^{-3}	—	0,75	0,21	0,64	1,1
Mn 10^{-4}	$5 \cdot 10^{-3}$	—	0,95	0,60	1,7	0,55
Mn 10^{-5}	10^{-3}	—	0,13	0,07	0,37	0,35
Mn 10^{-5}	$5 \cdot 10^{-3}$	—	0,13	0,08	0,59	0,22

II. Katalatorwirkung der Chelate des Diäthylentriamins

Tabelle 3

Metall- konzentr. M/l	DETA- Konz. M/l	mMol zers. H_2O_2 nach 15 Min. 0° Acetatpuffer Ausgangskonz. H_2O_2 2m Mol	
		DETA-Chelate	Blindwerte
		pH 7	pH 7
Co 10^{-3}	10^{-3}	0,32	0,016
Cu 10^{-3}	10^{-3}	0,17	0,015
Mn 10^{-3}	10^{-3}	0,22	0,011
Fe 10^{-5}	10^{-5}	0,03	0,01
Mn 10^{-4}	10^{-4}	0,02	0,01
Mn 10^{-5}	10^{-5}	0,01	0,005
Mn 10^{-5}	10^{-4}	0,09	0,01
Mn 10^{-5}	10^{-3}	1,1	0,01

Bei den Chelaten des Diäthylentriamins finden wir im Stabilitätsverhalten die gleiche Reihenfolge wie bei den Chelaten des Tetramins. Es zeigt sich,

daß das Cobaltchelate beim Verhältnis Metall:Amin = 1:1 die größte Menge an Wasserstoffperoxid zersetzt, während die Wirkungen der Kupfer- und Manganchelate geringer sind. Das Eisenchelate zeigt den geringsten katalytischen Effekt. Am Beispiel des Manganchelats konnten wir wiederum durch Erhöhung der Aminkonzentration eine weitere Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit beobachten. Unter den in Tab. 2 u. 3 angeführten Blindwerten verstehen wir die Summe der durch das Metallion und das Amin allein zersetzenden Menge an Wasserstoffperoxid.

Vergleicht man nun die katalytische Wirkung der DETA-Chelate mit denen der methylierten Verbindung, d. h. mit den Chelaten des N',N''-Trimethyldiäthylentriamins⁶⁾, dann sind letztere mit Ausnahme des Manganchelats aktiver. Dies zeigt Tab. 4.

Tabelle 4
Umgesetzte mMole H₂O₂ nach 15 Minuten bei 0°, pH 7, Acetatpuffer,
Ausgangskonzentration an H₂O₂ 2m Mol in 100 ml Meßlösung

Metallion M/l	Amin M/l	Zersetzte mMole H ₂ O ₂		
		N, N', N''-Tri- methyldiäthylentriamin	Diäthylentriamin	A (pH 7)
—	10 ⁻³	0,00	0,01	—
Fe 10 ⁻³	—	0,30	0,30	—
Cu 10 ⁻²	—	1,8	1,8	—
Co 10 ⁻²	—	0,40	0,40	—
Mn 10 ⁻²	—	0,10	0,10	—
Co 10 ⁻³	10 ⁻³	2,0	0,32	6,3
Cu 10 ⁻³	10 ⁻³	0,78	0,17	4,1
Fe 10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	0,04	0,03	1,3
Mn 10 ⁻³	10 ⁻³	0,10	0,22	0,45

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Ausgangsstoffe

Triäthylentetramin und Diäthylentriamin aus Äthylenbromid und Äthylendiamin⁸⁾

2. Meßmethode

Das unzersetzte Wasserstoffperoxid wurde in bestimmten Zeitabständen jodometrisch titriert.

⁸⁾ A. W. v. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3712 (1890).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Januar 1964.