

Über organische Katalysatoren. LXXVIII

Chelatkatalyse. XIX

Von H.-W. KRAUSE und H. MENNENGA

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Kobaltchelaten des Bis-(2-aminobenzyliden)-äthylendiamintyps wird in Abhängigkeit von der C-Zahl ($n = 2-6$) der Diaminkomponente untersucht. Nur die Verbindung mit $n = 2$ ist katalytisch wirksam. Die Dissoziationskonstanten der Kupferchelate werden potentiometrisch bestimmt. Die Chelatbildung der Innerkomplexe verläuft stufenweise.

Der Übergang von der Ligandenstruktur I zu II führt bei den Metallchelaten zu einer starken Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 ¹⁾). Katalatorisch wirksam ist jedoch von den untersuchten Metallionen Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} nur das letztere, wobei offenbleiben muß, welcher Wertigkeitsstufe oder welcher besonderen strukturellen Anordnung die gefundene Aktivität zukommt. Der Einfluß des Ligandenfeldes auf das Kobaltion kann sowohl durch Substituenten in den Benzolringen oder an den Donatoratomen, als auch durch Variation der C-Zahl zwischen den Iminostickstoffatomen verändert werden. Da uns dieser Einfluß im Hinblick auf die katalatorische Aktivität der Kobaltchelate interessierte und eine merkliche Verringerung der Ligandenfeldstärke durch Verlängerung der Kohlenstoffatomkette zu erzielen ist³⁾, haben wir die Kobaltchelate des Typs II ($n = 2-6$) untersucht⁴⁾.

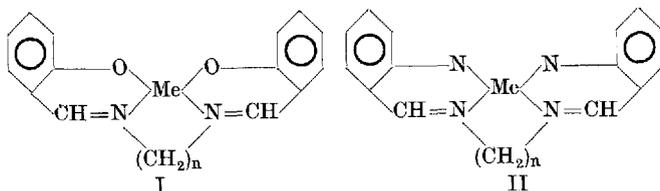
¹⁾ H.-W. KRAUSE, J. prakt. Chem. **22**, 241 (1963).

²⁾ A. C. KUDRJAČEV, I. A. SAVIĆ, N. KUNDO u. L. A. NIKOLAEV, Zurnal fiziceskoj Chimii **36**, 1382 (1962).

³⁾ R. H. HOLM, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5632 (1960).

⁴⁾ Verwendete Abkürzungen:

Bis-(2-aminobenzyliden)-äthylendiamin	=	ABAD
-trimethylendiamin	=	ABAT
-tetramethylendiamin	=	ABATE
-pentamethylendiamin	=	ABAPE
-hexamethylendiamin	=	ABAHE
Bis-(2-N-methylaminobenzyliden)-äthylendiamin	=	MABAD
2-Aminobenzaldehyd-azin	=	ABAZ



Die Verbindungen wurden analog der für ABAD⁵⁾ angegebenen Vorschrift in Ausbeuten zwischen 54 und 74% der Theorie synthetisiert und sind nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol analysenrein. Auffällig ist der Gang ihrer Schmelzpunkte und das Löslichkeitsverhalten. Die Schmelzpunkte alternieren, die Gradzahligen schmelzen höher, und um die alkoholischen Lösungen herzustellen, ist für gleiche Gewichtsmengen bei ihnen etwa

das 3–4fache Volumen Äthanol erforderlich. Auf ein ähnliches Verhalten der pK_1 -Werte der reinen Liganden sei hingewiesen, wenngleich hier wegen der wesentlich geringeren Unterschiede, die zum Teil innerhalb der Fehlergrenze liegen, nicht mit Sicherheit darauf geschlossen werden darf.

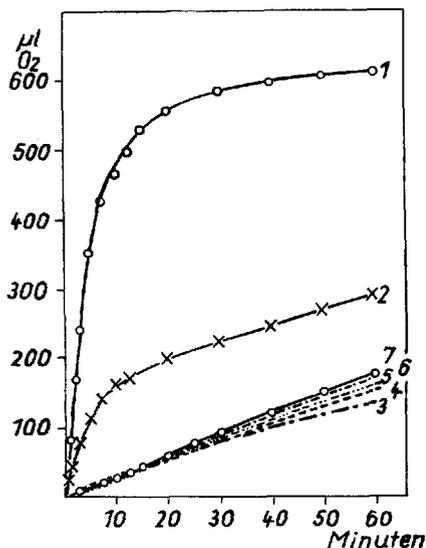


Abb. 1. Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 . Phosphat-Boraxpuffer 0,04 m, pH 8,52; 10% DMF; 37°C; Chelatkonzentration 0,0001 Mol/l; H_2O_2 -Konzentration 0,0216 Mol/l. 1 ABAD-Co, 3 ABAT-Co, 4 ABATE-Co, 5 ABAPe-Co, 6 ABAHE-Co, 2 MABAD-Co, 7 Co^{2+}

die sowohl aus den potentiometrischen Titrations- als auch aus spektrophotometrischen Messungen hervorgeht, dürfte jedoch nicht die alleinige Ursache des Aktivitätsverlustes des ABAT-Co sein. Andererseits wurde bei den Kupferchelaten des Bis-acetylacetonäthylendiimins⁶⁾ bzw. Trimethylendiimins nur ein Unterschied von 0,3 D im Dipolmoment gefunden; ein besonders

Katalytische Messungen

Abb. 1 zeigt die Zersetzungsgeschwindigkeit von H_2O_2 in Abhängigkeit von der Struktur des Liganden, d. h. der Zahl der C-Atome der Diamin-komponente.

Der völlige Abfall der katalytischen Aktivität bis unter den Blindwert des Co^{2+} -Aquo-komplexes ist unerwartet und schwer verständlich. Der langsame Anstieg von $n = 3$ bis $n = 6$ dagegen beruht auf der immer größer werdenden Konzentration der Kobaltionen auf Grund der zunehmend geringer werdenden Stabilität der Kobaltchelat. Diese Stabilitätsverringerng,

⁵⁾ P. PFEIFFER, TH. HESSE, H. PFITZNER, W. SCHOLL u. H. THIELERT, J. prakt. Chem. **149**, 275 (1937).

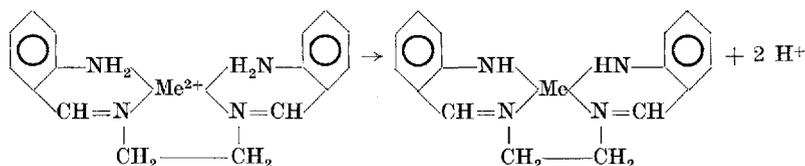
⁶⁾ P. J. MCCARTHY, A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2106 (1956).

ausgezeichneter geometrischer Zustand ist demnach nicht offensichtlich. Ein Erklärungsversuch wird im Anschluß an die Ergebnisse der potentiometrischen Bestimmung der Dissoziationskonstanten gegeben.

Abb. 1 (Kurve 2) zeigt die Aktivität des MABAD-Co. In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Substitution am Donatoratom die Donatorwirkung verringert, ist dieses Chelat noch etwas wirksam, jedoch nicht sehr widerstandsfähig. Das ebenfalls untersuchte ABAZ-Co und das Kobaltchelate des Pyrrol-2-aldehyd-äthylendiimins, beide in Abb. 1 nicht aufgeführt, sind völlig inaktiv.

Potentiometrische Titrationsen

P. PFEIFFER und Mitarb.⁷⁾ fanden auf Grund von Austauschversuchen bei entsprechenden Chelaten des Salicylaldehyds die Stabilitätsreihenfolge: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Mg}$. Obwohl dieser Typ SCHIFFScher Basen in den vergangenen Jahren viel bearbeitet wurde, ist unseres Wissens eine quantitative Angabe der Stabilitätskonstanten nicht erfolgt. Wir haben den Versuch unternommen, durch potentiometrische Titration der Liganden II eine zahlenmäßige Festlegung der Stabilitätsverhältnisse zu erreichen, um zu prüfen, ob und inwieweit ABAD gegenüber den anderen Liganden eine Sonderstellung einnimmt. Da nach P. PFEIFFER⁵⁾ Cu^{2+} und Ni^{2+} und nach R. H. BAILES und M. CALVIN⁸⁾ Co^{2+} mit ABAD Neutralchelate unter Freisetzung von zwei Protonen bildet, sollte eine Bestimmung möglich sein. Es gelang uns jedoch nicht, die in die Berechnung der Stabilitätskonstanten eingehenden Dissoziationskonstanten $\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}^- + \text{H}^+$ zu bestimmen. Unter der Voraussetzung, daß die erste Teilreaktion die Bildung eines Chelatkations ist, läßt sich für die Dissoziation des Chelates nach:



eine Konstante

$$K_D^{\text{Ch}} = \frac{[\text{ABAD}-\text{Cu}] [\text{H}^+]^2}{[\text{ABAD}-\text{Cu}^{2+}]}$$

formulieren.

Eine Berechnung mit den experimentellen Werten ergab jedoch einen Gang von K_D^{Ch} , so daß der Gedanke nahe lag, wie im Fall der 1:1- und 1:2-

⁷⁾ P. PFEIFFER, H. THIELERT u. H. GLASER, J. prakt. Chem. **152**, 145 (1939).

⁸⁾ R. H. BAILES u. M. CALVIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1893 (1947).

Chelate eine stufenweise Bildung der Chelate anzunehmen. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, liegt tatsächlich eine mehr oder weniger gut ausgeprägte stufen-

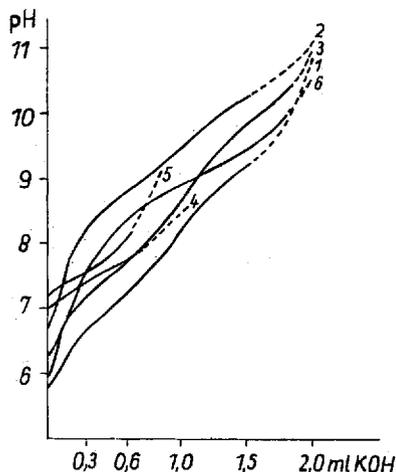


Abb. 2. Titrationskurven der Cu-Chelate der Liganden $n = 2-6$. Temperatur 0°C ; 60 Vol.-% Dioxan; Ionenstärke $I = 0,1$ (KCl); unter N_2 ; Chelatkonzentration $0,001$ Mol/l; KOH $0,09651$ n; $V_e = 100$ ml. 1 ABAD-Cu, 2 ABAT-Cu, 3 ABATE-Cu, 4 ABAPE-Cu, 5 ABAHE-Cu, 6 MABAD-Cu

weise Protonenabgabe vor, so daß eine Berechnung der Dissoziationskonstanten der Cu-Chelate sowohl algebraisch als auch nach der BJERRUM-Methode möglich sein sollte.

Die Bildung eines zweifach geladenen Chelatkations ist sehr wahrscheinlich, da eine intensive Färbung sofort bei Zugabe der Metallsalzlösung zum gelösten Liganden auftritt, die Hauptmenge der Protonen jedoch erst bei einem höheren pH-Wert in Freiheit gesetzt werden.

Die theoretisch denkbare Pufferwirkung der noch freien Aminogruppe des Liganden dürfte nach der Chelatbildung aus elektrostatischen Gründen ausgeschlossen sein. Die Werte der Dissoziationskonstanten der beiden Stufen

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}^+ \text{ABAD}] [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+} \text{ABAD}]}$$

und

$$K_2 = \frac{[\text{Cu ABAD}] [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^+ \text{ABAD}]}$$

wurden nach der BJERRUM-Methode⁹⁾ aus dem Diagramm $\bar{n}/\text{pH}_{\text{De}}$ bei $\bar{n} = 0,5$ bzw. $1,5$ erhalten. pH_{De} wurde unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten für H^+ in 60 Vol.-% Dioxan bei 0°C berechnet¹⁰⁾. Vernachlässigt wurde die Protonisierung des an der Chelatbildung zunächst unbeteiligten Stickstoffs, auf die oben bereits hingewiesen wurde.

Für die algebraische Berechnung ergibt sich, da $\text{Cu}^{2+} \text{ABAD} = T_{\text{Cu}} - \text{Cu}^+ \text{ABAD}$ und $\text{Cu}^+ \text{ABAD} = K^+ + \text{H}^+ - \text{OH}^-$ ist, nach Einsetzen:

$$K_1 = \frac{[K^+ + \text{H}^+ - \text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[T_{\text{Cu}} - K^+ - \text{H}^+ + \text{OH}^-]} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[K^+ + \text{H}^+ - \text{OH}^- - T_{\text{Cu}}] [\text{H}^+]}{[2T_{\text{Cu}} - K^+ - \text{H}^+ + \text{OH}^-]}$$

Hierbei ist T_{Cu} die korrigierte Totalkonzentration an Cu, K^+ , H^+ und OH^- , die hinsichtlich der Volumenzunahme korrigierten Konzentrationen an Kalilauge usw.

⁹⁾ J. BJERRUM, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, P. Haase u. Sohn, Kopenhagen 1941.

¹⁰⁾ H. S. HARNED u. B. B. OWEN, Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 2nd Ed., Reinhold Publ. Corp., New York N. Y. 1950.

Tab. 1 gibt die algebraisch ermittelten Werte für Cu^+ABAD und Cu ABAD wieder.

Tabelle 1

Scheinbare Dissoziationskonstanten von Cu^+ABAD und Cu ABAD in 60 Vol.-% Dioxan, 0°C , Ionenstärke $I = 0,1$, N_2

pH_{De}	$K_1 \cdot 10^6$	$\text{p}K_1$	pH_{De}	$K_2 \cdot 10^8$	$\text{p}K_2$
6,23	0,246	6,61	8,07	—	—
,37	,242	,62	,17	—	—
,47	,335	,63	,27	0,112	8,95
,57	,229	,64	,37	,124	,91
,67	,226	,65	,47	,133	,88
,77	,224	,65	,57	,137	,86
,87	,223	,65	,67	,139	,86
,97	,220	,66	,77	,139	,86
7,07	,220	,66	,87	,142	,85
,17	,219	,66	—	—	—
,27	,216	,65	—	—	—
,37	,239	,62	—	—	—
		$6,64 \pm 0,03$			$8,88 \pm 0,03$

Einen weiteren Beweis für die stufenweise verlaufende Bildung der Chelate ergeben polarographische Untersuchungen. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom pH-Wert in 60proz. Dioxan.

Man erkennt, daß oberhalb pH 8,1 das Halbstufenpotential sprunghaft zunimmt, in diesem Bereich also die Abgabe des zweiten Protons erfolgt. Eine gleichzeitig durchgeführte amperometrische Bestimmung des Kupfer/Ligandenverhältnisses zeigt auch in diesem Gebiet die Zusammensetzung 1:1 nicht 1:2 an.

In Tab. 2 sind die $\text{p}K$ -Werte der Dissoziationskonstanten zusammengefaßt. Spalte 2 und 3 enthalten die Dissoziationskonstanten der reinen Liganden, die durch direkte Titration mit HClO_4 erhalten wurden und definiert sind als:

$$k_1 = \frac{[\text{A}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}^+]} \quad \text{bzw.} \quad k_2 = \frac{[\text{AH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}_2^+]},$$

wobei A für die SCHIFFSchen Basen steht.

Die Werte sind mit einem größeren Fehler behaftet als er normalerweise bei potentiometrischen Titrations auftritt. Die Ursache der größeren Ungenauigkeit liegt in der Hydrolyseempfindlichkeit im sauren Gebiet. Aus diesem Grund waren Titrations nach

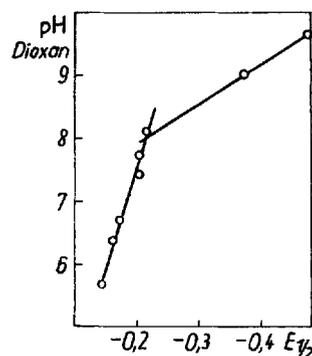


Abb. 3. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom pH-Wert in 60 Vol.-% Dioxan

der Methode von IRVING und ROSSOTTI¹¹⁾ nicht durchführbar. Die Hydrolyse ist stark temperaturabhängig, bei 25 °C waren nur sehr schlecht reproduzierbare Werte zu erhalten, weshalb alle Messungen bei 0 °C ausgeführt wurden.

Tabelle 2

Scheinbare Dissoziationskonstanten der Liganden und der Kupferchelate ($n = 2-6$) in 60 Vol.-% Dioxan, bei 0 °C, Ionenstärke $I = 0,1$; Mittelwerte aus 3 Bestimmungen

Verbindung	pk_1	pk_2	pK_1	pK_2
ABAD	7,83	—	6,66	8,86
ABAT	6,05	4,43	8,24	9,83
ABATE	5,94	4,91	7,11	9,43
ABAPE	5,98	6,22	7,21	—
ABAHE	5,87	5,20	7,44	—
MABAD	5,75	—	7,75	9,04

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind überraschend. ABAD und MABAD nehmen nur ein Proton auf. Wir schließen daraus, daß die beiden Aminogruppen bei planarer Anordnung des Moleküls (mit Ausnahme der H-Atome an den Brückenkohlenstoffatomen bzw. der Methylgruppen) eng beieinander liegen. Sowohl sterische wie auch elektrostatische Gründe verhindern die Protonisierung der zweiten Aminogruppe. Auf ähnliche Verhältnisse beim α, α' -Dipyridyl¹²⁾ und o-Phenanthrolin¹³⁾ sei hingewiesen. Das würde bedeuten, daß auch ohne Chelierung eines Metalls das Molekül in der cis-Konfiguration vorliegt und diese durch Wasserstoffbrücken stabilisiert sein muß. Die Aufnahme des zweiten Protons geschieht wahrscheinlich bei großer H^+ -Konzentration unter gleichzeitiger Sprengung der Wasserstoffbrückenbindung, wobei allerdings Hydrolyse eintritt. Dagegen sind vom ABAT ab die Abstände der Aminogruppen groß genug, um zwei Protonen binden zu können. Das zeigt sich auch schon darin, daß die Differenzen zwischen pk_1 und pk_2 immer geringer werden, d. h. die beiden symmetrischen Hälften der Moleküle werden nahezu unabhängig voneinander und verhalten sich annähernd wie zwei getrennte Moleküle.

Die Tatsache der herausfallenden Werte pK_1 und pK_2 beim ABAT-Cu ist schwer einzusehen, obgleich zwei mögliche Konfigurationen für das Trimethylderivat mit unterschiedlichem Bindungsabstand der N-Atome möglich sind³⁾. Die niedrigen Werte beim MABAD können durch sterische Ver-

¹¹⁾ H. IRVING u. H. S. ROSSOTTI, J. chem. Soc. London 1954, 2904.

¹²⁾ P. KRUMHOLZ, J. phys. Chem. 60, 87 (1956).

¹³⁾ T. S. LEE, I. M. KOLTHOFF u. D. L. LEUSSING, J. Amer. chem. Soc. 70, 2348 (1948).

hältnisse bedingt sein. Analog durchgeführte Messungen an den Kobaltchelaten zeigen, daß die Stabilität, wie erwartet, wesentlich geringer ist und oberhalb pH 8,4 Kobalhydroxyd ausfällt. Unter den Versuchsbedingungen liegen praktisch nur beim ABAD, ABAT und in geringem Maße noch bei ABATE Kobaltchelate vor.

Der hohe Wert beim ABAT-Cu bedeutet, da es sich um Dissoziationskonstanten handelt, daß das primär ohne Verdrängung von H^+ entstandene Chelat relativ beständig ist. Offenbar sind die Atomabstände hier dafür besonders günstig, bei den nachfolgenden Liganden werden die Verhältnisse wieder schlechter, so daß die Konzentration an freien Metallionen zunimmt. Die Reaktion von Metallionen mit ABAD hingegen führt zur relativ schnellen Ausbildung von Neutralchelaten. Die hohe katalytische Aktivität des ABAD-Co (Abb. 1) und die Inaktivität des ABAT-Co sind dann durch den unterschiedlichen Bindungszustand bedingt. Die Lage der Kurven würde so erklärlich. Zur Prüfung dieser Annahme sollen magnetische und polarographische Messungen dienen.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der SCHIFFSchen Basen: 0,02 Mol 2-Aminobenzaldehyd¹⁴⁾ bzw. 2-(N-methylamino)-benzaldehyd¹⁵⁾ werden in 50 ml Äthanol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,01 Mol des Diamins 45 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird abgesaugt und die kristallinen Niederschläge mehrmals aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle, das Azin aus DMF/Wasser, umkristallisiert.

Verbindung	Formel	Ber. %			Gef. %			Schmp. ¹⁶⁾
		C	H	N	C	H	N	
ABAZ	$C_{14}H_{14}N_4$	70,56	5,92	23,51	70,63	6,01	23,60	270
ABAD	—	—	—	—	—	—	—	176 ¹⁷⁾
ABAT	$C_{17}H_{20}N_4$	72,82	7,19	19,99	72,84	7,36	20,04	111
ABATE	$C_{18}H_{22}N_4$	73,43	7,53	19,03	73,19	7,66	19,07	140
ABAPE	$C_{19}H_{24}N_4$	73,99	7,84	18,17	74,06	7,95	18,16	92
ABAHE	$C_{20}H_{26}N_4$	74,49	8,13	17,38	74,47	7,87	17,43	129
MABAD	$C_{18}H_{22}N_4$	73,43	7,53	19,03	73,26	7,57	18,99	129—131

Meßverfahren: Die Sauerstoffentwicklung des Substrat-Katalysator-Gemisches wurde im WARBURG-Apparat gemessen. Die Atmungströge enthielten: 0,60 ml Puffer, 0,15 ml DMF, 1,5 ml Wasser, 0,60 ml H_2O_2 , 0,15 ml Katalysator in DMF. Im mittleren Einsatz befand sich 0,1 ml 37proz. KOH. Zur Berechnung wurde der BUNSENSche Absorptions-

¹⁴⁾ L. J. SMITH u. I. W. OPIC, Org. Synth. 28, 11 (1948).

¹⁵⁾ Diss. G. КОЕРКЕ, Darmstadt 1953.

¹⁶⁾ Alle Schmp. unkorrigiert.

¹⁷⁾ Lit. 178°C.

koeffizient für Wasser eingesetzt. Die mitgeteilten Werte sind Mittelwerte aus 6 Einzelmessungen. Sie sind hinsichtlich der Dilatation DMF/Wasser korrigiert. Das DMF wurde — wie früher mitgeteilt — gereinigt.

Potentiometrische Titration: Sie wurden im thermostierbaren Titrationsgefäß der Firma Schott & Gen., Jena, vorgenommen. Das Anfangsvolumen betrug stets 100 ml. Die Volumenänderung während der Titration wurde in der Berechnung berücksichtigt. In die Titrationslösung wurde über Kupfer gereinigter und nach Durchleiten durch H_2SO_4 , KOH, $HClO_4$ und Dioxan/Wasser an Feuchtigkeit gesättigter Stickstoff eingeleitet. Die Titrationslösung wurde gerührt und jede Ablesung innerhalb 30–60 Sekunden (Stoppuhr) nach Zugabe von KOH bzw. $HClO_4$ vorgenommen. Der pH-Wert wurde mit dem pH-Meter MV 11 der Firma Clamann und Grahnert, Dresden, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ pH abgelesen. Als Elektroden dienten die Glaselektrode GB 51 (Forschungsinstitut Meinsberg in Sa.) und eine Kalomelektrode. Die CO_2 -freie KOH wurde nach SCHWARZENBACH und BIEDERMANN¹⁸⁾ hergestellt und gegen Standardkaliumbiphtalat eingestellt. $HClO_4$ war p. a. Dioxan wurde nach HOUBEN-WEYL¹⁹⁾ gereinigt.

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danken wir für sein freundliches Interesse. Für die sorgfältige und fleißige Mitarbeit sind wir Fräulein L. SPIEKER zu Dank verpflichtet.

¹⁸⁾ G. SCHWARZENBACH u. W. BIEDERMANN, *Helv. chim. Acta* **31**, 331 (1948).

¹⁹⁾ HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. I, Teil 2, 815 (1959).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1965.