

Kinetik des Metallaustausches bei $[N,N'$ -Äthylenbis(salicylaldiminato)]kupfer(II)-Komplexen in Chloroform

Klaus J. Wannowius, Helmut Voß und Horst Elias*

Anorganische Chemie III, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 22. Dezember 1975

Der isotope Kupferaustausch zwischen Mono(pyridin)kupfer(II)-acetat ($= \text{CuAc}_2\text{py}$) und $[N,N'$ -Äthylenbis(5-methoxysalicylaldiminato)]kupfer(II) ($= \text{CuL}$) in Chloroform kann im Bereich 20–50°C durch die Geschwindigkeitsgleichung (9) beschrieben werden. Sie ist in Übereinstimmung mit einem aus drei Einzelschritten bestehenden Austauschmechanismus, an dem monomeres Kupferacetat und ein „aktivierter“ Komplex beteiligt sind. Die Auswertung der kinetischen Daten liefert den Wert $K_d = 10^{-4}$ mol/Liter für das Gleichgewicht zwischen dimerem und monomerem CuAc_2py in Chloroform.

Metal Exchange Kinetics of $[N,N'$ -Ethylenebis(salicylaldiminato)]copper(II) Complexes in Chloroform

The isotopic copper exchange between mono(pyridine)copper(II) acetate ($= \text{CuAc}_2\text{py}$) and $[N,N'$ -ethylenebis(5-methoxysalicylaldiminato)]copper(II) ($= \text{CuL}$) in chloroform as studied in the temperature range 20–50°C can be described by the rate law (9). This rate law is in agreement with a three step exchange mechanism, involving monomeric copper acetate and an “activated” complex. For the equilibrium between dimeric and monomeric CuAc_2py in chloroform $K_d = 10^{-4}$ mol/litre is obtained by evaluation of the kinetic data.

Ogleich die Komplexchemie des Kupfer(II) sehr umfangreich, vielfältig und auch biochemisch interessant ist, gibt es vergleichsweise nur wenige kinetische Untersuchungen an Kupfer(II)-Komplexen. Dies mag zum Teil daran liegen, daß die $3d^9$ -Elektronenkonfiguration von Kupfer(II) – aufgrund theoretischer Überlegungen nicht unerwartet – zu kinetisch sehr labilen Komplexen führt. So ist der Austausch von einzähnig gebundenen Liganden in wäßriger Lösung extrem schnell¹⁾. Selbst der Austausch von zweizähnigen Liganden bei Kupfer(II)-Chelatkomplexen ist im allgemeinen noch so schnell, daß er nur mit Hilfe von Relaxationsmethoden²⁾, NMR-Messungen³⁾ oder der „stopped-flow“-Technik²⁾ verfolgt werden kann. Erst bei Kupfer(II)-Chelatkomplexen mit vierzähnigen Liganden wie etwa „salen“ ist die kinetische Labilität so weit reduziert, daß z. B. der Kupferaustausch mit der wegen der notwendigen Trennung der Reaktionspartner vergleichsweise langsamen Methode des Isotopenaustausches meßbar wird⁴⁾.

In dieser Arbeit berichten wir über die Kinetik des im Temperaturbereich 20–50°C untersuchten Kupferaustausches zwischen Kupfer(II)-Komplexen mit dem vierzähnigen

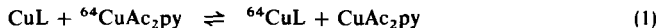
¹⁾ T. J. Swift und R. E. Connick, J. Chem. Phys. 37, 307 (1962).

²⁾ S. M. Felch, J. E. Stuehr und G. W. Tin, Inorg. Chem. 14, 2175 (1975).

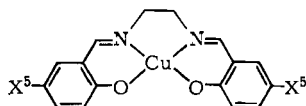
³⁾ R. G. Pearson und M. M. Anderson, Angew. Chem. 77, 361 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 281 (1965).

⁴⁾ R. B. Duffield und M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 68, 557 (1946).

Liganden N,N' -Äthylenbis(salicylaldimin) (= CuL) und radioaktiv markiertem Mono-(pyridin)kupfer(II)-acetat (= CuAc₂py) entsprechend (1).



Als Lösungsmittel diente Chloroform. Bei den Komplexen CuL handelt es sich im einzelnen um $[N,N'$ -Äthylenbis(5-methoxysalicylaldiminato)]kupfer(II) [= Cu(5-OCH₃salen)] und $[N,N'$ -Äthylenbis(salicylaldiminato)]kupfer(II) [= Cu(salen)]:



$X^5 = \text{H}$: CuL = Cu(salen)

$X^5 = \text{OCH}_3$: CuL = Cu(5-OCH₃salen)

Beide Komplexe sind planar und besitzen eine *cis*-N₂O₂-Koordinationsgeometrie, die sich wegen der Methoxygruppe lediglich in der Elektronendichte der Donorsauerstoffatome unterscheidet.

Ergebnisse und Diskussion

Der Austausch des Zentralatoms nach Gleichung (1) verläuft in Chloroform hinreichend langsam, so daß die Reaktion bei 40°C bequem untersucht werden kann.

Die Variation der Komplexkonzentration bei konstanter Kupferacetatkonzentration führt zu einer direkten Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit *RG* und der Konzentration an Komplex (s. Tab. 1) (2).

$$RG = k[\text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})] \quad (2)$$

Tab. 1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Komplexkonzentration bei 40°C ($[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0 = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter)

$[\text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})] \cdot 10^4$ (mol/Liter)	$RG \cdot 10^4$ [mol · Liter ⁻¹ · min ⁻¹]	$k \cdot 10^2$ [min ⁻¹]
2.0	0.089	4.45
5.0	0.230	4.61
5.0	0.243	4.88
10.0	0.453	4.53
20.0	0.865	4.33
50.0	1.910	3.83

$$\bar{k} = (4.44 \pm 0.35) \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$$

—Diese Abhängigkeit erster Ordnung wird auch für den Austausch von Cu(salen) gefunden⁵⁾. Die Konstante *k* enthält die Abhängigkeit von der Konzentration an CuAc₂py; die Variation der Kupferacetatkonzentration ergibt, daß *k* nicht linear mit der Konzentration an Kupferacetat ansteigt.

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, liegt Kupferacetat im Festkörper in dimeren Einheiten vor⁶⁾. In Lösung wird — je nach Donorfähigkeit des Lösungsmittels — die dimere Struktur weitgehend beibehalten. Die im Absorptionsspektrum in Chloroform

⁵⁾ H. Elias, R. Pasewaldt, H. Voß und K. J. Wannowius, Radiochem. Radioanal. Lett. **18**, 341 (1974).

⁶⁾ G. A. Barclay und C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc. **1961**, 5244.

bei 375 nm auftretende Schulter wird als Anzeichen für eine dimere Struktur gewertet⁷¹. Im folgenden soll zunächst angenommen werden, daß CuAc_2py in Chloroform ausschließlich als Dimeres vorliegt.

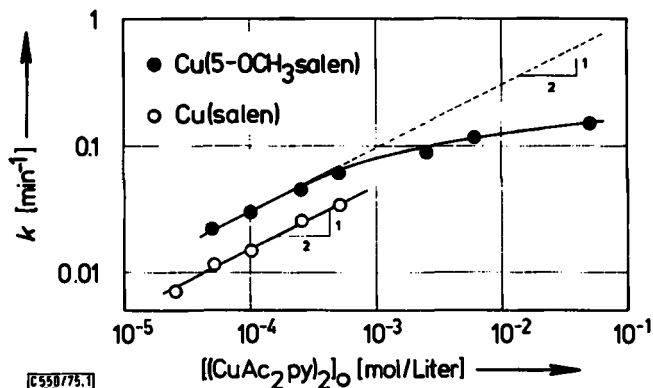


Abb. 1. Austausch zwischen $\text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})$ bzw. $\text{Cu}(\text{salen})$ und CuAc_2py in Chloroform ($T = 40^\circ\text{C}$): Abhängigkeit von der Kupferacetatkonzentration in doppelt-logarithmischer Darstellung

Die doppelt-logarithmische Darstellung von k gegen die Konzentration an dimerem Kupferacetat zeigt (s. Abb. 1), daß für $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0 \leq 5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter praktisch die Steigung 0.5 gefunden wird, und zwar sowohl für $\text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})$ als auch für $\text{Cu}(\text{salen})$. Dies bedeutet, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Konzentrationsbereich mit der Gleichung (3) beschrieben werden kann⁵⁾.

$$RG = k_{\text{exp}}[\text{CuL}][(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2} \quad (3)$$

Die Erhöhung der Kupferacetatkonzentration um zwei Größenordnungen bewirkt jedoch im Falle von $\text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})$, daß die einfache Wurzelabhängigkeit entsprechend Gleichung (3) nicht mehr gilt (man kann annehmen, daß diese Abnahme der Steigung bei hohen Kupferacetatkonzentrationen auch bei $\text{Cu}(\text{salen})$ auftritt).

Die für $\text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})$ beobachtete Abhängigkeit kann über den gesamten Konzentrationsbereich durch Gleichung (4) beschrieben werden. Die Umformung dieser Gleichung zu (5) zeigt, daß eine Auftragung von $1/k$ gegen $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{-1/2}$ eine Gerade

$$k = \frac{k'[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}}{1 + k''[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k'} \cdot \frac{1}{[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}} + \frac{k''}{k'} \quad (5)$$

ergeben sollte. Eine Auftragung in der nach (5) geforderten Weise führt für hohe Kupferacetatkonzentrationen tatsächlich zu einem guten linearen Zusammenhang (s. die für $K_d = 0$ in Abb. 2 eingezeichnete Kurve). Allerdings weichen nun die Meßpunkte im Bereich niedriger Konzentrationen von der Linearität ab.

⁷¹⁾ R. Tsuchida, S. Yamada und H. Nakamura, Nature (London) 177, 1192 (1956).

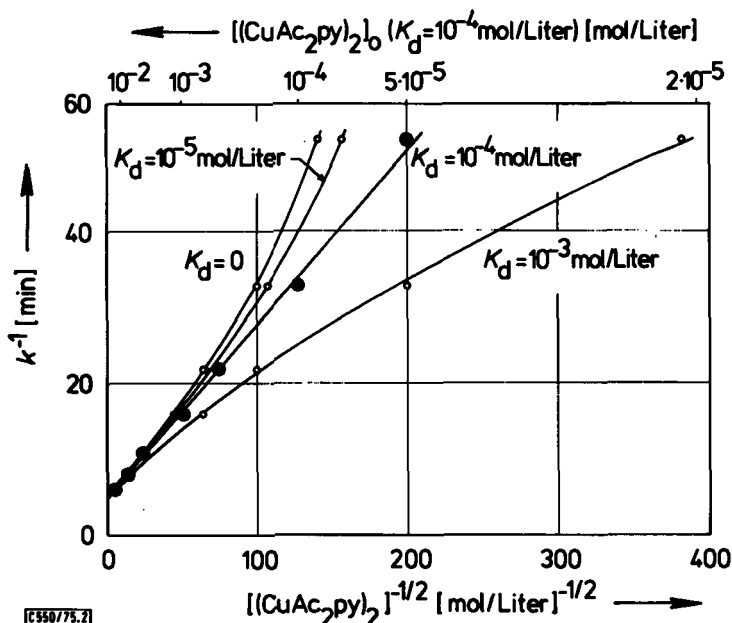
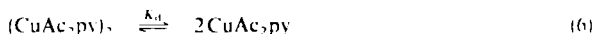


Abb. 2. Darstellung zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_d bei 40.0 °C

Räumt man ein, daß das dimere Kupferacetat in Chloroform zum Teil nach (6) in Monomere gespalten ist und daß der Dissoziationsgrad bei Verdünnung zunimmt, so wird die Abweichung bei kleinen Konzentrationen in Abb. 2 für $K_d = 0$ verständlich.



Die effektiv in Lösung vorliegende Dimerenkonzentration läßt sich über die Gleichungen (7) und (8) bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K_d berechnen:

$$K_d = \frac{[\text{CuAc}_2\text{py}]^2}{[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]} \quad (7)$$

$$[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0 = [(\text{CuAc}_2\text{py})_2] + \frac{1}{2} [\text{CuAc}_2\text{py}] \quad (8)$$

Da in der Literatur kein Wert für K_d in Chloroform bekannt ist, wurde nach einem „trial and error“-Verfahren vorgegangen: für verschiedene angenommene Werte für K_d wurde die effektive Dimerenkonzentration $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]$ berechnet und in der Form $1/k$ gegen $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{-1/2}$ aufgetragen. Es resultieren die in Abb. 2 gezeigten Kurven. Man sieht, daß sich für $K_d = 10^{-4}$ mol/Liter die beste Linearität ergibt.

Damit nimmt die experimentelle Geschwindigkeitsgleichung für den Kupferaustausch im Falle $\text{CuL} = \text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})$ die Form an:

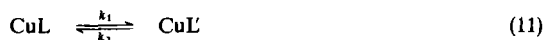
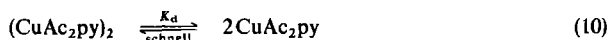
$$RG = \frac{k'[\text{CuL}][(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}}{1 + k''[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}} \quad (9)$$

Die Ordnung 1/2 bezüglich Kupferacetat beweist, daß eine Spaltung des dimeren Kupferacetats in einem schnellen Gleichgewicht der eigentlichen Austauschreaktion vorgelagert ist. Darüber hinaus erlaubt die kinetische Auswertung eine näherungsweise Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_d . Ein im Prinzip ähnliches, ebenfalls kinetisches Verfahren wurde zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten für das Dimere $(\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ in Eisessig beschrieben⁸⁾.

Wie in Abb. 2 für 40.0°C gezeigt, führen auch die Versuche bei 20.0, 30.0 und 50.0°C zu einem linearen Zusammenhang entsprechend Gleichung (5) für $K_d = 10^{-4}$ mol/Liter (s. Abb. 3). Das bedeutet, daß K_d offenbar nur eine geringe Temperaturabhängigkeit besitzt. Für die Lösungsmittel Eisessig⁹⁾, Methanol¹⁰⁾ und Äthanol⁹⁾ wurden K_d -Werte in ähnlicher Größe für das Dimer-Monomer-Gleichgewicht von $(\text{CuAc}_2 \cdot \text{S})_2$ (S = Lösungsmittelmolekül) und eine ähnlich schwache Temperaturabhängigkeit erhalten.

Der bei hohen Kupferacetatkonzentrationen in Erscheinung tretende Nennerterm in Gleichung (9) macht eine Erweiterung des Reaktionsmechanismus notwendig, wie er in einer vorausgehenden Mitteilung⁵⁾ für den Kupferaustausch von Cu(salen) im Bereich kleiner Kupferacetatkonzentrationen gefordert wurde.

Die beobachtete Annäherung an eine Grenzggeschwindigkeit bei hohen Kupferacetatkonzentrationen (s. Abb. 1) kann mit der Annahme erklärt werden, daß der Komplex CuL nicht direkt mit monomerem Kupferacetat reagiert, sondern erst in eine „aktivierte“ Form CuL' übergeht. Damit ergibt sich die Reaktionsfolge (10)–(12).



Beim Isotopenaustausch laufen die Reaktionen (10)–(12) gleichermaßen mit den markierten und den nicht markierten Molekülen ab (die Geschwindigkeit, mit der die Partner miteinander reagieren, ist dabei durch die Reaktionsgeschwindigkeit RG gegeben). Bei der Aufstellung eines Mechanismus und Herleitung der Geschwindigkeitsgleichung ist es daher ausreichend, die Reaktionen der nicht markierten Stoffe zu beachten.

Für die Geschwindigkeit des Kupferaustausches nach Gleichung (12) gilt:

$$RG = k_3[\text{CuL}'][\text{CuAc}_2\text{py}] \quad (13)$$

Behandelt man die Konzentration an CuL' als quasistationär, so ergibt sich:

$$\frac{d[\text{CuL}']}{dt} = 0 = k_1[\text{CuL}] - k_2[\text{CuL}'] - k_3[\text{CuL}'][\text{CuAc}_2\text{py}] \quad (14)$$

$$[\text{CuL}'] = \frac{k_1[\text{CuL}]}{k_2 + k_3[\text{CuAc}_2\text{py}]} \quad (15)$$

⁸⁾ J. K. Kochi und R. V. Subramanian, *Inorg. Chem.* **4**, 1527 (1965).

⁹⁾ H. Grasdalen und I. Svare, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1089 (1971).

¹⁰⁾ H. Grasdalen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **69**, 462 (1973).

Einsetzen von (7) und (15) in (13) führt zur Geschwindigkeitsgleichung (16).

$$RG = \frac{k_1(k_3/k_2) \cdot K_d^{1/2} [\text{CuL}] [(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}}{1 + (k_3/k_2) \cdot K_d^{1/2} [(\text{CuAc}_2\text{py})_2]^{1/2}} \quad (16)$$

Gleichung (16) stimmt in der Form mit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitsgleichung (9) überein. Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich: $k_1 = k'/k''$ und $(k_3/k_2)K_d^{1/2} = k''$.

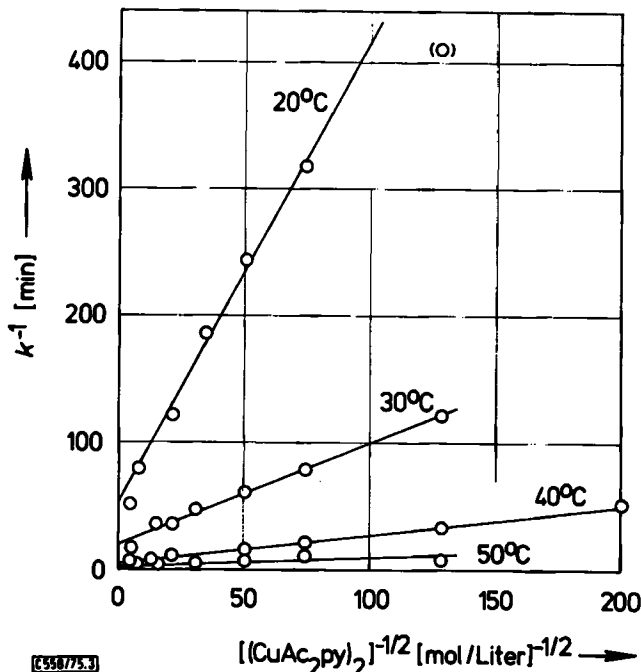


Abb. 3. Austausch zwischen $\text{Cu}(\text{5-OCH}_3\text{salen})$ und CuAc_2py in Chloroform: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Kupferacetatkonzentration entsprechend Gleichung (5) bei verschiedenen Temperaturen

Die Auswertung der Achsenabschnitte und der Steigungen in Abb. 3 führt zu den in Tab. 2 angegebenen Werten für k_1 und $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$. Zum Vergleich sind die für $\text{Cu}(\text{salen})$ nach der gleichen Auswertungsmethode bestimmten Werte in die Tabelle mit aufgenommen.

Man sieht, daß bei der gleichen Temperatur der Kupferaustausch bei $\text{Cu}(\text{5-OCH}_3\text{salen})$ etwa um den Faktor 1.6 schneller erfolgt als bei $\text{Cu}(\text{salen})$. Der sich hier andeutende Einfluß der Elektronendichte des Donorsauerstoffes auf die Austauschgeschwindigkeit soll in einer späteren Publikation im einzelnen behandelt werden¹¹⁾.

Die Werte für die Größe $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ sind bei 40°C für $\text{Cu}(\text{5-OCH}_3\text{salen})$ und für $\text{Cu}(\text{salen})$ praktisch gleich. Die Temperaturabhängigkeit des Kupferaustausches beruht im wesentlichen auf der der Geschwindigkeitskonstanten k_1 ; wie zu erwarten, zeigt die Größe $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit.

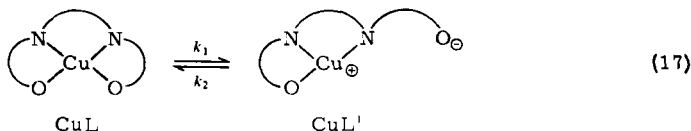
¹¹⁾ K. J. Wannowius, H. Voß und H. Elias, in Vorbereitung.

Tab. 2. Kinetische Daten für den Kupferaustausch zwischen Cu(5-OCH₃salen) bzw. Cu(salen) und CuAc₂py in Chloroform

T [°C]	k_1 [min ⁻¹]	$(k_3/k_2)K_d^{1/2}$ [(mol/Liter) ^{-1/2}]	$E_a^a)$ [kcal/mol]	$E_a^b)$ [kcal/mol]	$E_a^c)$ [kcal/mol]
Cu(5-OCH ₃ salen)					
20.0	0.016 ± 0.003	21 ± 6	20.1 ± 1.2	3.8 ± 1.4	23.9 ± 0.3
30.0	0.052 ± 0.007	24 ± 4			
40.0	0.18 ± 0.02	25 ± 3			
50.0	0.37 ± 0.02	41 ± 3			
Cu(salen) ^{d)}					
40.0	0.11 ± 0.02	23 ± 5	—	—	23.3 ± 0.6

a) Aktivierungsenergie für k_1 .b) Aktivierungsenergie für $(k_3/k_2)K_d^{1/2}$.c) Aktivierungsenergie für k bei $[(\text{CuAc}_2\text{py})_2]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter.d) Berechnet aus Literatur⁵⁾ nach Gleichung (9).

Für den Reaktionsablauf (10)–(12) wird eine „aktivierte“ Form des Komplexes als reaktive Zwischenstufe postuliert. Bei einem Chelatkomplex scheint es plausibel, dafür eine Struktur mit geöffnetem Chelatring (17) anzunehmen¹²⁾.



In dieser Struktur ist ein Angriff des monomeren Kupferacetats im Vergleich zur ungeöffneten Struktur aus sterischen Gründen erleichtert.

Die Beschleunigung des Bindungsbruchs durch die elektronenschiebende OCH₃-Gruppe in 5-Stellung stützt die Annahme einer Struktur mit einem positivierten Zentralatom. Denn durch die elektronenspendende Wirkung des zweiten, noch gebundenen Sauerstoffatoms wird die Ladungstrennung bei der Spaltung der Cu–O-Bindung erleichtert¹³⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. G. Herrmann, Universität Mainz, gilt unser Dank für die Neutronenbestrahlungen.

Experimenteller Teil*)

[N,N'-Äthylenbis(5-methoxysalicylaldehydaldiminato)]kupfer(II) und Mono(pyridin)kupfer(II)-acetat wurden nach Literaturangaben^{14, 15)} dargestellt. Die Elementaranalysen sind in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

¹²⁾ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanismen in der anorganischen Chemie, Übers. d. 2. engl. Aufl., S. 181 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

¹³⁾ K. B. Wiberg, Physical Organic Chemistry, 1. Aufl., S. 403 ff., J. Wiley, New York 1964.

¹⁴⁾ R. H. Holm, G. W. Everett jr. und A. Chakravorty, Progr. Inorg. Chem. 7, 83 (1966).

¹⁵⁾ F. Foerster, Ber. Deut. Chem. Ges. 25, 3416 (1892).

*) Die Experimente wurden von Heidemarie Rother durchgeführt.

^{64}Cu -markiertes CuAc_2py wurde durch Neutronenbestrahlung (Fluß: $7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; TRIGA-Reaktor der Universität Mainz) des festen Salzes über die Kernreaktion $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ erhalten. Die spezifischen Aktivitäten betrugen $50\text{--}100 \mu\text{Ci}/\text{mmol}$. Das so markierte CuAc_2py zeigt im Bereich der Fehlergrenze das gleiche Austauschverhalten mit $\text{Cu}(5\text{-OCH}_3\text{salen})$ wie aus markierten, hydratisierten Cu^{2+} -Ionen synthetisiertes CuAc_2py .

Das Lösungsmittel Chloroform (p. a., Fa. Merck, Darmstadt) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Die Austauschversuche wurden nach einer bereits beschriebenen Methode durchgeführt⁵⁾. Das Kupferacetat wurde durch Extraktion mit Wasser innerhalb von 3 s quantitativ abgetrennt. In der Chloroformphase wurde der Anstieg der ^{64}Cu -Aktivität im Komplex mit einem NaJ(Tl)-Szintillationszähler bestimmt.

Die Auftragung von $\ln(1-F)$ (F = Austauschgrad¹⁶⁾) gegen die Reaktionszeit liefert Geraden, die durch den Ursprung verlaufen. Aus der Steigung wurde mit der McKayschen Gleichung¹⁷⁾ die Austauschgeschwindigkeit berechnet.

¹⁶⁾ A. C. Wahl und N. A. Bonner, *Radioactivity applied to Chemistry*, 1. Aufl., S. 7ff., J. Wiley, New York 1951.

¹⁷⁾ H. A. C. McKay, *Nature (London)* **142**, 997 (1938).