

Diss. ETH Nr. 6046

REDUKTIONEN MIT AKTIVIERTEM KUPFER(I)

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZUERICH

vorgelegt von

PETER WALTER ADRIAN H Ü B N E R

dipl. Chemiker ETH

geboren am 24. Januar 1948

von Zürich und Basel

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Schneider, Referent

Prof. Dr. G. Geier, Korreferent

1977

A B S T R A C T

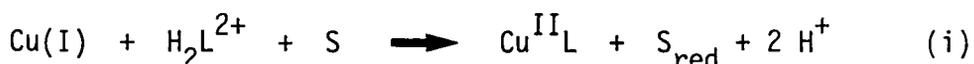
The use of Cu(I) activated by synthetic macrocyclic N₄-ligands as new powerful reducing agents has been investigated with regards to the feasibility, scope, thermodynamic and mechanistic aspects of the general reaction:



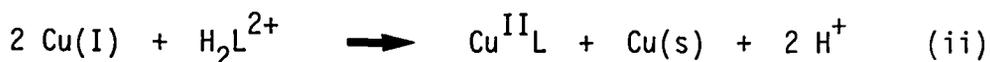
The reduction of substrates such as $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, aromatic nitro compounds and quinones [in $\text{CH}_3\text{CN}(5\text{M})/\text{H}_2\text{O}$] proceeds faster than the disproportionation $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)L} + \text{Cu(s)}$. The range of the suitable substrates is determined predominantly by the effective reduction potential $E \approx -0,5 \text{ V}$ of systems $\text{Cu(I)}/\text{L}$, L = Curtis type of ligands (1,7-CT, tet a, tet b, Cyclam and 4-MeCyclam). Kinetic data give evidence for an unusual high stability of complexes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$ and even $\text{Cu}^{\text{I}}\text{HL}$ suggesting polydentate coordination of Cu(I). The weak dependence of rates on the nature of the substrates shows that the electron transfer mechanism must be of the outer sphere type. Typical second order rate constants referring to one-electron reductions were determined to be in the range of $4,5 < \log k < 5 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ for a variety of systems at 25°C.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Kupfer(I) wird drastisch reduzierender, wenn es in Kontakt mit einem Liganden tritt, der mit Cu(I) Komplexe bilden kann, von den Ligand-
atomen und seiner Geometrie her aber prädestiniert ist für ausgeprägt
stabile Cu(II)-Komplexe. In dieser Arbeit wurden Einsatzmöglichkeiten
und Randbedingungen sowie Thermodynamik, Kinetik und Mechanismus von
Reaktionen des folgenden Typs untersucht:



Erfolgreich wurden dabei makrozyklische N_4 -Liganden vom Curtis-Typ
eingesetzt, L = 1,7-CT, tet a, tet b, Cyclam und 4-MeCyclam. Als Medium
für diese Untersuchungen wurde 5 M Acetonitril in Wasser gewählt, was
Herstellung, Lagerung und Einsatz von Cu(I)-Lösungen mit Konzentrationen
bis 0,2 M vereinfachte. Alle eingesetzten Systeme Cu(I)/makrozyklische
Liganden disproportionieren in Abwesenheit von weiteren reduzierbaren
Komponenten gemäss:



In Anwesenheit von geeigneten Substraten verläuft die homogene Reaktion
(i) schneller als die Disproportionierung (ii). In diesem Fall geht Cu(I)
vollständig in den roten, planaren Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}$ über, während ausgehend
von $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ und L in rascher Reaktion ein blauer Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}$ entsteht,
der erst nach einer vorübergehenden Deprotonierung einer Aminogruppe in
den stabileren, roten Komplex übergeht.

Die Frage, welche Substrate gemäss Reaktion (i) reduziert werden können,
wird praktisch ausschliesslich durch die Lage des Redoxpotentials ent-
schieden. Das wirksame Reduktionspotential bei $\text{pH} \approx 7$ beträgt -0,49 V
für (Cu(I)/1,7-CT) und liegt für die anderen Systeme in der gleichen
Grössenordnung. In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$,
 FeEDTA^- , Chinone und aromatische Nitroverbindungen näher untersucht.

Die kinetischen Studien ergaben Evidenz für ungewöhnlich hohe Stabilitäten
für $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}$ und sogar für $\text{Cu}^{\text{I}}\text{HL}$, die auf mehrzählige Koordination am Cu(I)
schliessen lassen.

Die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer von $\text{Cu}^{\text{I}}(1,7\text{-CT})$ auf die erwähnten Substrate beträgt $10^{4,5}$ bis 10^5 [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$] bei 25°C und Ionenstärke 0,6. Sie wird von der Art des Substrates praktisch nicht beeinflusst, was bedeutet, dass diese Reaktionen nach einem outer-sphere Mechanismus ablaufen.

Diese Systeme mit $\text{Cu}(\text{I})$ und makrozyklischen N_4 -Liganden stellen einen neuen Typ von starken Reduktionsmitteln dar, in manchen Belangen vergleichbar mit Cr^{2+} , doch einfacher zu handhaben, thermodynamisch und kinetisch eher günstiger und mit dem Vorteil, dass nach Ablauf der Reaktion nur wohldefinierte, stabile und unreaktive Produkte vorliegen.