

**KINETISCHE UND THERMODYNAMISCHE
UNTERSUCHUNGEN DER KOMPLEXIERUNGS-
REAKTIONEN VON KUPFER(I)- UND
GOLD(I)-SOLVATEN IN ACETONITRIL**



Abhandlung

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

GUIDO GIUSTI

Dipl. Chem. ETH

geboren am 29. Mai 1968

von Italien

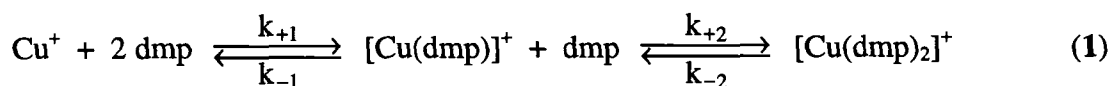
Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W.H. Koppenol, Referent

Prof. Dr. L.M. Venanzi, Korreferent

Zusammenfassung

Die Stabilitätskonstanten von Kupfer(I) mit verschiedenen Pyridinen (Pyridin, 4-Ethylpyridin, 2-Methylpyridin, 2,6-Dimethylpyridin, 3,5-Dimethylpyridin, 3,4-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylpyridin, 2,4,6-Trimethylpyridin, Chinolin) wurden in Acetonitril mittels potentiometrischen Titrations ermittelt. Es zeigte sich, dass der $\log K_1$ -Wert - für Liganden welche keine Substituenten in α -Stellung zum Donoratom aufweisen - proportional zur Basizität (pK_s) des Liganden ist. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zum Verhalten von Gold(I) [19], bei welchem der Substituent keine solche Rolle spielt. Mit dem zweizähligen Stickstoffliganden 2,9-Dimethyl-1,10-phenantrolin (dmp) konnten mittels potentiometrischen Titrations ebenfalls die Stabilitätskonstanten mit Kupfer(I) bestimmt werden. Aufgrund der Form der Titrationskurven im System Cu^+/dmp sind die resultierenden Werte - wie auch in der Literatur beschrieben [20]- mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Aus diesem Grund wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{+1} und k_{+2} (Gleichung 1)



aus den spektrophotometrisch ermittelten Stabilitätskonstanten [21] und den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 berechnet:

$k_{+1} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_{-1} (\text{s}^{-1})$	$\log K_1$ [21]	$k_{+2} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_{-2} (\text{s}^{-1})$	$\log K_2$ [21]
$2.2(2) \times 10^7$	1.3(1)	7.24	$4.3(3) \times 10^7$	3.75(10)	7.06

Aus den Werten für k_{+1} und k_{+2} kann geschlossen werden, dass die Substitutionslabilität von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ ca. um den Faktor 100 kleiner als diejenige von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ [22] ist, und sich zudem deutlich unterhalb der Diffusionskontrolle befindet.

Mit der Verbindung Tris(2-pyridyl)phosphinoxid (tppo) wurde ein tripodaler Ligand gefunden, welcher höchstwahrscheinlich drei der vier potentiellen Koordinationsstellen am Kupfer(I)-Zentrum besetzt.

[19] Aeberli K.W., *ETH Diss. No. 9405, 1991*

[20] Leupin P., *Diss. No. 819 Universität Freiburg (Schweiz), 1980*

[21] Frei U.M., Geier G., *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 3132

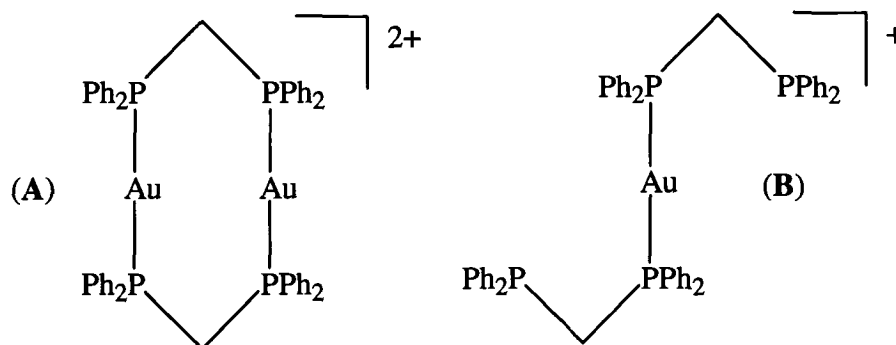
[22] Meyerstein D., *Inorg. Chem.*, 14, 1975, 1716

Die Stabilitätskonstanten des Schwefelliganden 1-Methylpyridin-2-thion (mpt) mit Kupfer(I) wurden in Acetonitril mittels Potentiometrie und Spektrophotometrie gemessen und mit den Stabilitätskonstanten in den Systemen M^+/mpt ($M^+ = Au^+, Ag^+, Hg^{2+}$; [19], [23]) verglichen. Wie erwartet zeigt Kupfer(I) in dieser Reihe von d^{10} -Zentren mit Abstand die kleinsten Stabilitätskonstanten.

Mit demselben Liganden konnten die Komplexe $[Cu(mpt)_4][BF_4]$ und $[Ag(mpt)_4][BF_4]$ als Festkörper isoliert werden. Als Resultat der entsprechenden Kristallstrukturbestimmungen kann festgehalten werden, dass in beiden Verbindungen das Metallzentrum tetraedrisch verzerrt von den vier Schwefelatomen der Liganden umgeben ist.

Die Komplexbildung von Gold(I) mit einer Reihe von zweizähligen Phosphorliganden - $Ph_2P-(CH_2)_x-PPh_2$ - wurde in Lösung (Acetonitril) mittels spektrophotometrischen Titrations untersucht. Mit dem Liganden $Ph_2P-CH_2-PPh_2$ konnte bei Gold(I)-Überschuss der 2:2 Komplex in Form eines achtegliedrigen Ringes (A) (Abbildung 1) identifiziert werden.

Abbildung 1: Struktur der Komplexe in Lösung (Acetonitril) im System $Au^+/Ph_2P-CH_2-PPh_2$.



Bei Ligandüberschuss gibt es klare Hinweise, dass zum grossen Teil ein 1:2 Komplex mit der Struktur (B) (Abbildung 1) gebildet wird. Der Ligand $Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2$ bildet den zu (A) analogen zehngliedrigen Ring und den 1:2 Komplex in Form eines tetraedrischen Komplex. Für die weiteren Liganden ($x = 3, 4, 6$) in der Reihe $Ph_2P-(CH_2)_x-PPh_2$ konnte bei Gold(I)-Überschuss ein linearer 2:1 Komplex beobachtet werden. Bei Ligandüberschuss gibt es Hinweise, dass mit $Ph_2P-(CH_2)_3-PPh_2$ ein

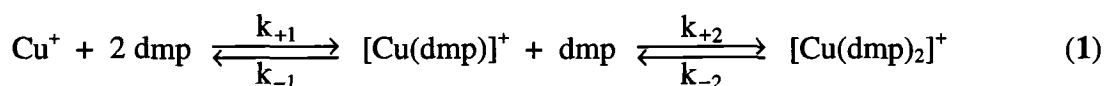
tetraedrischer 1:2 Komplex und mit $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_x\text{-PPh}_2$ ($x = 4, 6$) die linearen 1:2 Komplexe gebildet werden (analog zu Komplex (B) in Abbildung 1).

Analoge Untersuchungen mit Kupfer(I) (mittels spektrophotometrischen *und* potentiometrischen Titrations) ergaben etwas andere Ergebnisse: Mit dem Liganden $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2$ liess sich nicht eine wohl definierte Species nachweisen. Beachtenswert ist, dass es im System $\text{Cu}^+/\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-PPh}_2$ keine Anzeichen für die Bildung von Komplexen mit 1:2 Stöchiometrie gibt. Der Ligand $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ bildet mit Kupfer(I) eindeutig einen tetraedrischen 1:2 Komplex und bei Kupfer(I)-Überschuss einen chelierten 1:1 Komplex. Der Ligand $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3\text{-PPh}_2$ bildet ebenfalls einen tetraedrischen 1:2 Komplex, aber bei Kupfer(I)-Überschuss müssen zur Auswertung der Experimente zweikernige Komplexe mit 2:1 und 2:2 Stöchiometrie hinzugezogen werden. Mit dem Liganden $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4\text{-PPh}_2$ konnten keine sicheren Informationen gewonnen werden, da es bei den potentiometrischen Titrations an Reproduzierbarkeit mangelte und die spektrophotometrischen Titrations nicht eindeutig auswertbar waren. Der potentiell dreizählige Phosphorligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (triphos) bildet mit Kupfer(I) in Acetonitril ausschliesslich einen 1:1 Komplex, in welchem aufgrund der potentiometrischen und spektrophotometrischen Titrations aber nicht entschieden werden kann, ob drei oder nur zwei der drei Phosphoratome am Kupfer(I) koordinieren.

Summary

The equilibrium constants of some pyridine (pyridine, 4-ethylpyridine, 2-methylpyridine, 2,6-dimethylpyridine, 3,5-dimethylpyridine, 3,4-dimethylpyridine, 2,5-dimethylpyridine, 2,4,6-trimethylpyridine, choline) with copper(I) were determined in acetonitrile by potentiometric titration. For ligands without a substituent α to the nitrogen atom, the first equilibrium constant ($\log K_1$ value) was proportional to the basicity of the ligand (pK_s). That observation stands clearly in contrast to the behaviour of gold(I) [24] where a such substituent in α position does not.

The equilibrium constants of copper(I) with the nitrogen ligand 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (dmp) could be measured as well, but due to the shape of the titration curve the values have a large uncertainty (as described in [25]) For this reason the rate constants k_{+1} and k_{+2} (equation 1)



were calculated with spectrophotometrically determined values of the stability constants [26] together with the measured rate constants k_{-1} and k_{-2} :

k_{+1} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{-1} (s^{-1})	$\log K_1$ [26]	k_{+2} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{-2} (s^{-1})	$\log K_2$ [26]
$2.2(2) \times 10^7$	1.3(1)	7.24	$4.3(3) \times 10^7$	3.75(10)	7.06

Based on the values of k_{+1} and k_{+2} the rate of substitution of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ is about 100 times smaller than that of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ [27], and clearly smaller than that of a diffusion controlled reaction.

The three-dentate ligand tris(2-pyridyl)phosphinoxide (tppo) forms a 1:1 complex with copper(I) in acetonitrile. In this complex all nitrogen atoms ligate to the metal centre.

[24] Aeberli K.W., *ETH Diss. No. 9405*, 1991

[25] Leupin P., *Diss. No. 819 Universität Freiburg (Schweiz)*, 1980

[26] Frei U.M., Geier G., *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 3132

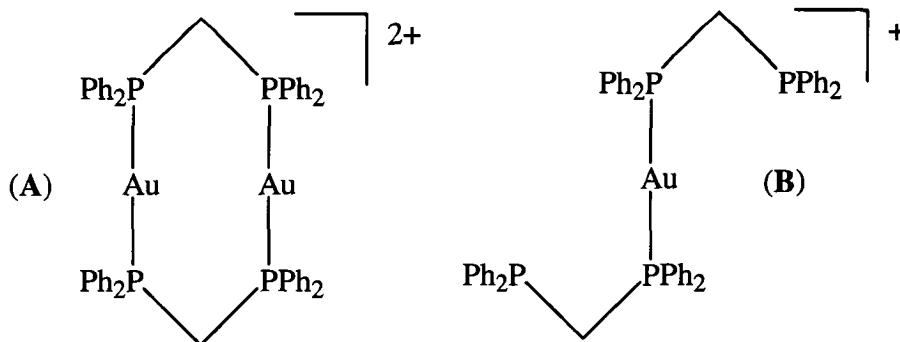
[27] Meyerstein D., *Inorg. Chem.*, 14, 1975, 1716

The equilibrium constants for the sulfur ligand 1-methylpyridine-2-thione (mpt) with copper(I) were measured and compared with those of the systems M^+/mpt ($M^+ = Au^+, Ag^+, Hg^{2+}$; [24], [28]). As expected, copper(I) has the smallest equilibrium constants in this series .

With the above ligand two complexes were isolated: $[Cu(mpt)_4][BF_4]$ and $[Ag(mpt)_4][BF_4]$. X-ray studies indicate a distorted tetrahedral coordination of sulfur atoms around the metal centre.

The interaction of gold(I) with a series of phosphorus ligands - $Ph_2P-(CH_2)_x-PPh_2$ - was studied in acetonitrile solution by spectrophotometric titration. With an excess of gold(I), the ligand $Ph_2P-CH_2-PPh_2$ forms an eight-membered ring complex (A) (Figure 1).

Figure 1: Structure of complexes in solution (acetonitrile) in the system $Au^+/Ph_2P-CH_2-PPh_2$.



With the ligand in excess there are clear indications that mainly a complex with a structure according to (B) (Figure 1) is formed. The ligand $Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2$ forms the analogous ten-membered ring complex and the chelated 1:2 complex. For the other ligands ($x = 3, 4, 6$) in the series $Ph_2P-(CH_2)_x-PPh_2$ a linear 2:1 complex could be observed when gold(I) was present in excess. For $x = 3$ and with the ligand in excess the chelated 1:2 complex dominated, whereas in the case of $x = 4$ or 6 the linear 1:2 complex was detected .

Analogous investigations with copper(I) based on spectrophotometric and potentiometric titrations gave slightly different results: With $Ph_2P-CH_2-PPh_2$ no well defined species could be identified. Especially in the system $Cu^+/Ph_2P-CH_2-PPh_2$ there was no evidence for the formation of complexes with 1:2 stoichiometry. The ligand $Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2$ undoubtedly a 1:2 tetrahedral complex with copper(I) and in presence of metal excess a chelated 1:1 complex was formed. The ligand $Ph_2P-CH_2-CH_2-$

$\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ forms the analogous 1:2 tetrahedral complex as well but in the presence of copper(I) excess two dinuclear complexes with stoichiometry 2:1 and 2:2 have to be assumed in the model to fit the data. With the ligand $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4\text{-PPh}_2$ the results could not be analysed conclusively.

The potentially three-dentate phosphorus ligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphino)methane (triphos) forms clearly a 1:1 complex with copper(I) in acetonitrile. Whether three or two of the phosphorus atoms ligate to the metal centre could be decided neither with potentiometric titrations nor with spectrophotometric titrations.