

Studium der Absorptions- und ESR-Spektren von Kupfer(II)-Aminoäthanolat

J. MAPUNDA-VLČKOVÁ und J. BARTOŇ

*Institut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 34 Bratislava*

Eingegangen am 13. Januar 1976

Zur Publikation angenommen am 20. Juli 1976

In der Arbeit wird der Ursprung der Absorptionsbande von Kupfer(II)-Aminoäthanolat in Methanol im nahen UV-Bereich untersucht. Auf Grund der Absorptions- und der ESR-Spektren wird angenommen, daß die Bande als Folgeerscheinung der Koordination des Methanols an das Kupfer(II)-Aminoäthanolat anzusehen ist.

The paper deals with the rise of the absorption band of copper(II) aminoethanolate in methanol in the near u.v. region. Based on the absorption and the e.s.r. spectra the band is suggested to be risen due to the coordination of methanol to the copper(II) aminoethanolate.

В работе обсуждается происхождение полосы поглощения метанольного раствора аминокетанольного комплекса Cu(II) в близкой УФ области. На основании электронных спектров поглощения и спектров ЭПР можно предполагать, что полоса обусловлена координацией метанола на указанный комплекс.

Wie wohl bekannt ist, initiieren viele Metallkomplexe die Polymerisation ungesättigter Monomere [1, 2]. Einige von ihnen zeichnen sich durch eine besondere Spezifität gegenüber verschiedenen Monomeren aus. So initiiert z. B. das Trifluorazetylazetonat des dreiwertigen Mangans wirksam die Polymerisation von Methylmethakrylat und Akrylonitril, ist jedoch ein relativ schwacher Initiator für die Polymerisation von Vinylazetat [3]. Die Literatur bringt viele weitere Beispiele für eine selektive Initiation [4, 5]. Weiter ist auch bekannt, daß die Zugabe von Substanzen mit elektronendonorigen oder elektronenakzeptorigen Eigenschaften die Initiierfähigkeit des Metallkomplexes erhöhen kann [6, 7]. Die Literatur der jüngsten Zeit bietet einige Informationen über die Interaktion zwischen dem Metallkomplex und den elektronendonorigen Substanzen [8]. Doch trotz der großen Zahl von Initiationssystemen, die auf Metallchelaten begründet sind, weiß man verhältnismäßig wenig über den Charakter der zwischen den Komponenten des Polymerisationssystems stattfindenden Interaktion.

Diese Arbeit befaßt sich mit dem Einfluß eines Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum von Kupfer(II)-Aminoäthanolat. Die Ergebnisse des Studiums der

Interaktion zwischen Kupfer(II)-Aminoäthanolat (Cumea) und freiem Liganden (Aminoalkohol), und zwischen Cumea und ungesättigtem Monomer, werden ebenfalls besprochen.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Lösungsmittel und Donorsubstanzen: Alle verwendeten Lösungsmittel wurden in Stickstoffatmosphäre umdestilliert. Monoäthanolamin MEA (technisches Produkt der W.-Pieck-Chemiewerke, Nováky), Diäthanolamin DEA, Triäthanolamin TEA (Lachema, Brno), Dimethylaminoäthanol DMAE, Diethylaminoäthanol DEAE (Koch-Light, England), 1-Amino-2-propanol MPA (Fluka, Schweiz) wurden bei verringertem Druck in Stickstoffatmosphäre umdestilliert.

Die Monomere wurden mit 10%igen Lösungen von NaOH, H₂SO₄ und Na₂CO₃ nacheinander durchgeschüttelt, dann mit Wasser und schließlich mit destilliertem Wasser bis zu neutraler Reaktion, vom Inhibitor befreit. Die gereinigten Monomere wurden mit wasserfreiem Kalziumchlorid getrocknet und bei herabgesetztem Druck in Stickstoffatmosphäre destilliert.

Chelate: Cumea Cu(OCH₂CH₂NH₂)₂·H₂O wurde laut Anleitung [9] und Cumea-B Cu(HOCH₂CH₂NH₂)(OCH₂CH₂NH₂)OH nach Anleitung [10] dargestellt.

Methoden

Die Spektren im ultravioletten und im sichtbaren Bereich wurden bei Raumtemperatur mit einem Specord UV-VIS Apparat (Zeiss, Jena) gemessen, während die ESR-Spektren mit einem X-Zonen-EPR-Spektrometer E-H der Firma Varian aufgenommen wurden. Bei der Bereitung der Proben für die ESR-Messungen wurden die einzelnen Komponenten der Reaktionslösung nach Stickstoffdurchblausung in Ampullen pipettiert, die dann unter Stickstoff in einer Mischung Trockeneis—Methanol gekühlt und zugeschmolzen wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Selektivität von Cumea als Initiator der Vinylpolymerisation sinkt, wenn dem System freier Aminoalkohol hinzugefügt wird [11]. Um die Interaktion Cumea—freie Liganden (Aminoalkohole) sowie Cumea—Vinylmonomere bestimmen zu können, wurde vor allem der Einfluß eines Lösungsmittels (Methanol) auf das Absorptionsspektrum des Chelats untersucht.

Cumea, sowie Cumea-B löst sich in Methanol zu einer blauen Lösung mit dem Absorptionsmaximum bei 610 nm und einer weniger ausgeprägten Schulter bei 530 nm (Abb. 1). Bei 340 nm zeigt sich eine ausgeprägte Bande mit $\epsilon = 9001 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die dem Lambert—Beerschen Gesetz folgt und die im Reflexspektrum nicht vorhanden ist. Durch Zufügen von anderen Alkoholen, Wasser, Benzol usw. wird diese Bande zum Schwinden gebracht. Auf Grund von Messun-

gen der Absorptionsspektren der Komplexverbindungen von Aminoäthanol mit Cu(II) in Wasser, Methanol und DMSO gelangte *Jensen* [12] zur Schlußfolgerung, daß die Bande bei 340 nm die CT-Bande Ligand—Metall ist. Während er in Methanol, in dem diese Bande existent ist, eine Koordination des Aminoalkohols

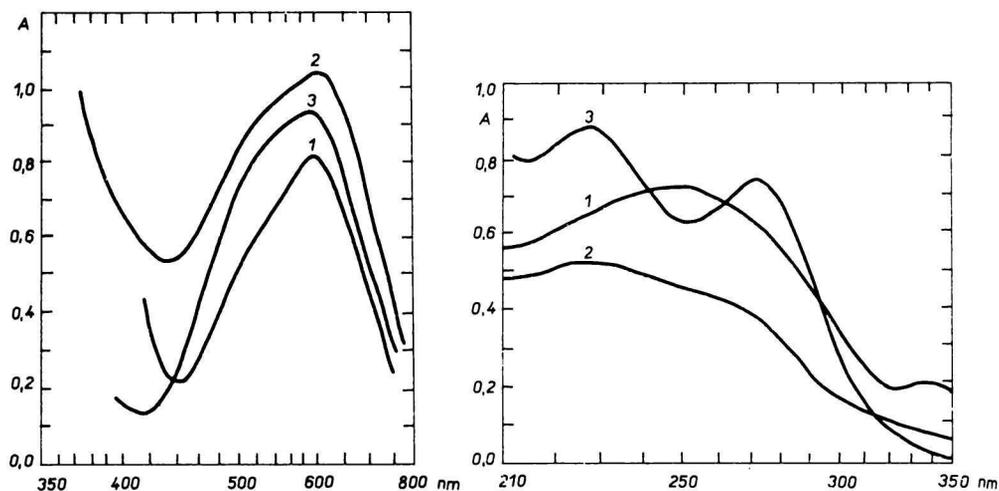


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Cumea im sichtbaren Bereich, in: 1. Methanol, $[Cumea] = 1,9 \cdot 10^{-2}$ M (das gleiche Spektrum wurde auch für Cumea-B gefunden); 2. in Wasser, $[Cumea] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ M; 3. System Cumea—MEA in Methanol, $[Cumea] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ M, $[ME\acute{A}] = 3,75 \cdot 10^{-2}$ M.

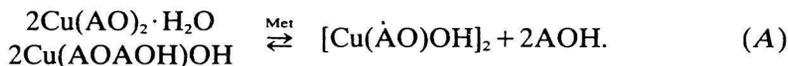
Abb. 2. Absorptionsspektrum von Cumea im ultravioletten Bereich, in: 1. Methanol, $[Cumea] = 3 \cdot 10^{-4}$ M; 2. in Wasser, $[Cumea] = 6 \cdot 10^{-4}$ M; 3. System Cumea—MEA in Methanol, $[Cumea] = 3 \cdot 10^{-4}$ M, $[ME\acute{A}] = 4 \cdot 10^{-4}$ M.

über die Alkoxygruppe annimmt, sollte sich in Wasser, bei dem die Bande im Spektrum nicht in Erscheinung tritt, kein Alkoholat, sondern nur ein komplexes Kation bilden. Ein gewisser Widerspruch besteht allerdings darin, daß die Schulter bei etwa 520 nm, die als Beweis einer Alkoholatbindung angesehen wird [13] auch in der Wasserlösung beobachtet wurde. Andererseits jedoch wurde bei der Verbindung $Cu(AOAOH)ClO_4$, wo AOH als Symbol für Aminoalkohol und AO für seine deprotonierte Form steht, im nahen UV-Bereich keine Bande verzeichnet [14]. Die Autoren nehmen an, daß allein die Koordination der Alkoxygruppe an das Cu(II)-Ion keine charakteristische Bande im nahen ultravioletten Bereich bewirkt.

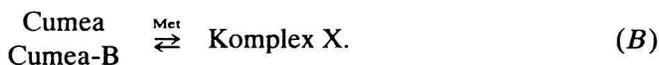
In unserem Fall wird der Annahme, daß die Bande bei 340 nm zur Alkoholatbindung gehört, teilweise dadurch widersprochen, daß beide Chelate, Cumea und Cumea-B, das nur einen deprotonierten Liganden aufweist, in Methanol die gleichen Absorptionsspektren haben. Aus der Literatur ist bekannt, daß der Charakter des sich bildenden Chelats stark durch das pH der Umgebung beeinflußt

wird [9, 14]. Allgemein kann in alkalischer Umgebung die Bildung neutraler Verbindungen erwartet werden. Jedoch Cumea gibt in Wasser keine Bande bei 340 nm und auch durch eine starke Alkalisierung der Umgebung wird seine Bildung nicht bewirkt. Tatsächlich wird diese Bande nur in Methanol beobachtet, das gleichzeitig praktisch das einzige Lösungsmittel für Cumea darstellt, bei dem nicht gleichzeitig auch sein Zerfall eintritt.

Die Bande bei 340 nm pflegt man auch der binuklearen Struktur von Komplexverbindungen zuzuschreiben, in der 2 Kupfer(II)-Ionen durch Sauerstoffanionen [15] verbunden sind (CT-Übergänge aus Nichtbindungs-Bahnen von Sauerstoffatomen, die Brücken zu den leeren *d*-Orbitalbahnen des Kupfers bilden [16]). Soweit es sich um die Interaktion zwischen Kupfer(II)-Salzen und MEA handelt, wurde festgestellt [17], daß in Anwesenheit von Alkohol nur dimere Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{AO})\text{X}]_2$ gebildet werden, wobei $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , CH_3COO^- , OH^- und AO ist das Zeichen für Aminoalkohol in deprotonisierter Form. Die Bildung von Assoziaten wurde auch beim Anion $\text{Cu}(\text{MEA})_3^-$ beobachtet, u. zw. in Alkoholumgebung [18], wobei der Anteil der Assoziaten mit sinkender dielektrischen Konstante gegenüber den monomeren Einheiten anwächst. Bei Lösungsmitteln mit naher dielektrischer Konstante wurde ein Einfluß der Viskosität der Umgebung auf die Assoziation der $\text{Cu}(\text{MEA})_3^-$ -Ionen beobachtet. Die Bildung von Assoziaten zeigte sich durch das Entschwinden der feinen Struktur des ESR-Signals. Jedoch das ESR-Spektrum von Cumea in Methanol stellt ein gut unterscheidbares Quartett dar, das durch die Interaktion des ungepaarten Elektrons $\text{Cu}(\text{II}) 3d^9$ und des Kupferkerns mit dem Spin $I = 3/2$ gegeben ist. Die Form des Spektrums sowie seine Lage sind typisch für den monomeren Komplex von $\text{Cu}(\text{II})$. Kristallines Cumea gibt ein unsymmetrisches Singulett mit der gleichen Signallage wie in Methanol. Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint es ausgeschlossen, daß die beobachtete Übereinstimmung der Absorptionsspektren von Cumea und Cumea-B, sowie die Existenz der Bande bei 340 nm durch die Bildung eines dimeren Komplexes bewirkt worden wäre (A)



Schematisch können die beobachteten Fakten durch die Gleichung (B) dargestellt werden

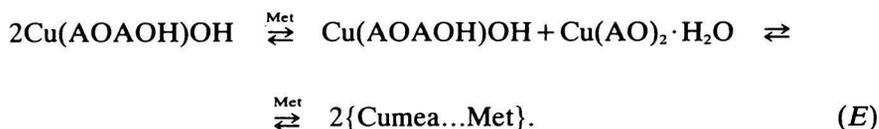
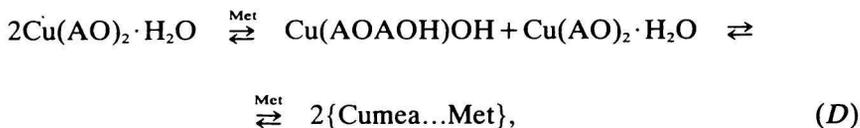


In alkalischer Umgebung wird die Bildung eines dimeren Komplexes mit der Struktur $[\text{Cu}(\text{AO})\text{OH}]_2$ angenommen [17]



Durch Zugabe von KOH in die Methanollösung von Cumea im Verhältnis von 1 : 1 wird die Lage der Bande bei 340 nm nicht geändert. Im ESR-Spektrum zeigt sich die Zugabe von KOH durch einen mäßigen Anstieg der Intensität des Signals. Die Form des Spektrums und seine charakteristischen Merkmale bleiben, verglichen mit dem ESR-Spektrum von Cumea ohne KOH-Zugabe, unverändert. Die Reaktion (C) ist also fraglich.

Die ESR-Spektren schließen daher praktisch die Möglichkeit der Bildung eines dimeren Komplexes unter den angeführten Bedingungen aus und damit auch die Annahme, daß die Bande bei 340 nm den CT-Übergängen in einer dimeren Verbindung zugeschrieben werden könnte. Diese Bande schwindet durch Zugabe anderer Lösungsmittel (Tabelle 1), einiger donorigen Substanzen und Monomeren, wobei keine Beziehung zwischen dem Verschwinden der Bande und den Charakteristika der Umgebung, wie z. B. Azidität, Polarität, dielektrische Konstante, Koordinationsfähigkeit, bzw. Zahl der Koordinationsstellen gefunden werden konnte. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß Methanol praktisch das einzige geeignete Lösungsmittel für Cumea ist und Koordinationsfähigkeit besitzt, kann die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß die Bande bei 340 nm zur Koordination des Methanols an Cumea gehören könnte, auch wenn einige andere Koordinationsmittel (Pyridin, Piperidin) diese Bande nicht beeinflussen. Andererseits, durch Zugabe von Azetonitril verschwindet die Bande bei 340 nm und es bildet sich eine neue Bande bei 370 nm (Tabelle 1). Der Komplex X kann dann als {Cumea...Met} dargestellt werden, wobei die Bezeichnung Cumea sowohl den Komplex mit protonisiertem als auch mit deprotonisiertem Liganden (D, E) darstellt



Durch Zugabe von Aminoäthanol in die Methanollösung von Cumea wird die Lage des Absorptionsmaximums bei 610 nm nicht verändert und die Schulter bei 530 nm wird ausgeprägter (Abb. 1). Die Bande bei 340 nm schwindet und bei einem Verhältnis von $[\text{Cumea}]/[\text{MEA}] = 1$ wird sie nicht mehr beobachtet (Abb. 2). Im ultravioletten Bereich bilden sich statt der ursprünglichen Bande bei 250 nm, 2 Banden mit den Maxima bei 225 und 270 nm (Abb. 2). Das System

Tabelle 1

Einfluß der Zugabe von Wasser bzw. Azetonitril auf das Spektrum von Cumea in Methanol
 [Cumea]= $8,4 \cdot 10^{-4}$ M in Wasser; [Cumea]= $3,9 \cdot 10^{-4}$ M in Azetonitril

Wasser		Azetonitril		
[H ₂ O] Mol dm ⁻³	A ₃₄₀	[AzCN] Mol dm ⁻³	A ₃₄₀	A ₃₇₀
0,00	0,79	0,00	0,44	0,20
0,55	0,77	0,19	0,41	0,20
1,11	0,75	0,76	0,38	0,21
5,55	0,34	3,82	0,32	0,24
11,10	0,23	11,45	0,16	0,28

Tabelle 2

Einfluß von freiem Aminoalkohol auf das Absorptionsspektrum von Cumea in Methanol
 [Cumea]= $3 \cdot 10^{-4}$ M, bzw. 10^{-2} M; [Ligand]= $2 \cdot 10^{-3}$ M, bzw. 2,0 M

Ligand	Lage des Maximums (nm) und ϵ (l Mol ⁻¹ cm ⁻¹)							
	nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ	nm	ϵ
—	250	2330	—	—	340	900	610	42
MEA	225	2525	270	2275	—	—	610	35
MPA	228	3833	274	3400	—	—	601	42
DEA	—	—	273	4000	—	—	631	58
TEA	—	—	265	3767	—	—	656	59
DMAE	—	—	273	4567	—	—	588	90
DEAE	—	—	281	5533	—	—	575	120

Tabelle 3

Einfluß einer Verdünnung auf das Spektrum des Systems Cumea⁻—MEA in Methanol
 [Cumea]:[MEA]=1:1,5=Konst

[Cumea] · 10 ⁴ Mol dm ⁻³	ϵ_{340} l Mol ⁻¹ cm ⁻³
50	204
25	268
10	390
5	460
2,5	520
1	600

Cumea—MEA in Methanol ist in inerter Atmosphäre stabil. Sein Spektrum hat sich auch nach einer 3stündigen Temperierung bei 70°C nicht verändert. Einen ähnlichen Einfluß auf das Absorptionsspektrum von Cumea wie MEA, zeigen auch DEA, TEA, MPA, DMAE und DEAE (Tabelle 2). Der Einfluß von freiem MEA auf das ESR-Spektrum von Cumea ist analog dem von KOH (Abb. 3). Die beobachteten Veränderungen im Absorptionsspektrum von Cumea in Methanol nach Zugabe von freiem MEA können wahrscheinlich einer Substitutionsreaktion zwischen dem Komplex {Cumea...Met} und MEA zugeschrieben werden (F)

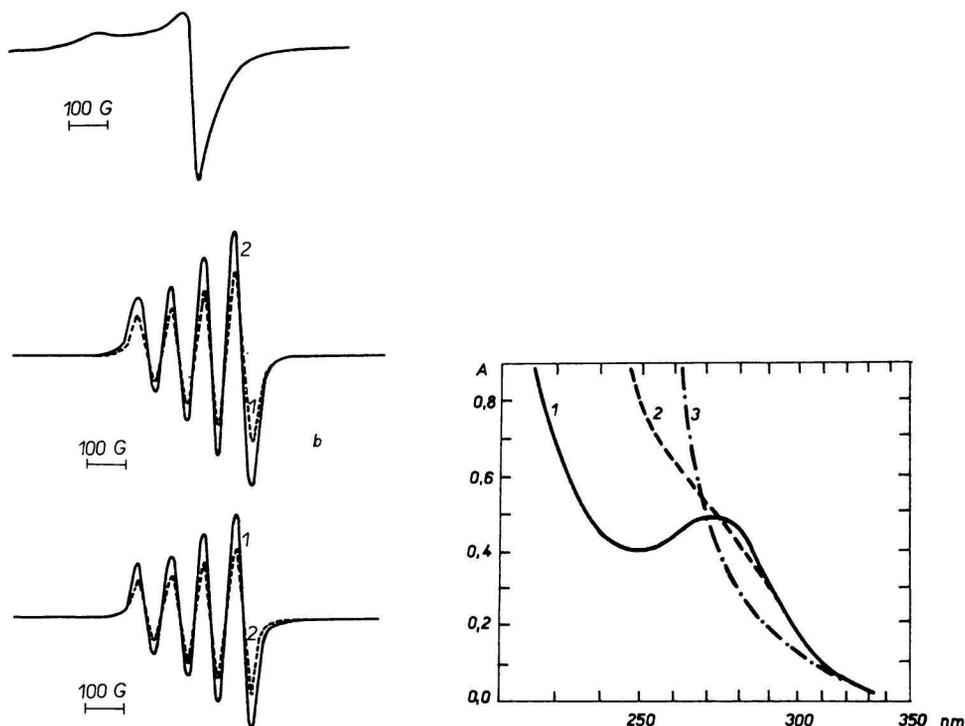
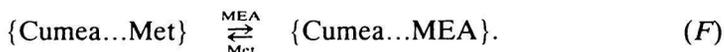


Abb. 3. ESR-Spektren.

a) Kristallines Cumea; b): 1. Cumea in Methanol, [Cumea] = 10^{-2} M; 2. System Cumea—MEA in Methanol, [Cumea]:[MEA] = 1:1; c) System Cumea—MMA—Methanol, [Cumea] = 10^{-2} M, [MMA] = 5,6 M: 1. gleich nach Vermischen der Komponenten der Reaktionslösung; 2. nach 1stündiger Temperierung bei 70°C.

Abb. 4. Ultraviolettes Spektrum des Systems Cumea—MEA—AN in Methanol, gemessen gleich nach Vermischen der Reaktionskomponenten.

[Cumea] = $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, [MEA] = 0,1 M.

1. [AN] = 0,0 M; 2. [AN] = 3,03 M; 3. [AN] = 9,1 M.

Auf diese Substitutionsreaktion deutet auch die Tatsache, wonach bei einem konstanten Verhältnis $[Cumea]:[MEA]$ bei Verdünnung des Systems der Extinktionskoeffizient markant anwächst (Tabelle 3). Unter der Voraussetzung, daß die Komplexe $\{Cumea...Met\}$ und $\{Cumea...MEA\}$ nebeneinander existieren und daß ϵ_{340} des Komplexes $\{Cumea...MEA\}$ um vieles kleiner ist als ϵ_{340} von $\{Cumea...Met\}$, wie dies aus den spektralen Messungen hervorgeht, wurden aus den in Tabelle 3 angeführten Werten die annähernden Werte der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung dieser Komplexverbindungen berechnet. $K_{\{Cumea...Met\}}$ hat einen Wert der Ordnung $10^{-1} \text{ l Mol}^{-1}$ und die gefundenen Werte für $K_{\{Cumea...MEA\}}$ bewegen sich in dem Bereich von $0,9\text{—}3,7 \cdot 10^3 \text{ l Mol}^{-1}$. Die Richtigkeit der Annahme für die Bildung der Komplexe $\{Cumea...Met\}$ und $\{Cumea...MEA\}$ wird auch durch den Umstand unterstützt, daß $K_{\{Cumea...MEA\}}$, bestimmt aus der Veränderung der Absorbanz bei 270 nm, falls $[Cumea] = \text{Konst}$ nach Nordén [19] den Wert aufweist: $K_{\{Cumea...MEA\}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ l Mol}^{-1}$.

Desgleichen beeinflussen auch die Monomere das Absorptionsspektrum von Cumea in Methanol, indem sie die Intensität der Bande bei 340 nm herabsenken. Die Absorptionsbande bei 270 nm, die nach Zugabe von MEA zur Methanollösung von Cumea gebildet wird, schwindet nach Zugabe von Akrylonitril (Abb. 4). All diese Messungen wurden an der Luft durchgeführt, um eine eventuelle Polymerbildung zu verhindern. Die beobachteten Veränderungen im Absorptionsspektrum von Cumea können durch Interaktion der CN-Gruppe (bei AN), der OCO—R-Gruppe (bei MMA), oder durch das π -System des Benzolringes (bei Sty) mit dem quadratisch-planaren Komplex Cumea verursacht worden sein. Auf eine Interaktion zwischen Cumea und den Vinylmonomeren weisen auch die Polymerisationsexperimente, deren Ergebnisse in einer anderen Arbeit präsentiert wurden [11].

Literatur

1. Arnett, E. M. und Mendelsohn, M. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3821 (1962).
2. Kastning, E. G., Naarman, H., Reis, H. und Berding, G., *Angew. Chem.* **77**, 313 (1965).
3. Bamford, C. H. und Lind, D. J., *Chem. Commun.* **1966**, 792.
4. Nishikawa, Y. und Otsu, T., *J. Chem. Soc. Jap.; Ind. Chem. Sect.* **72**, 751 (1969).
5. Shono, T., Mori, M. und Shinra, K., *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 1981 (1970).
6. Uehara, K., Kataoka, Y., Tanaka, M. und Murata, N., *J. Chem. Soc. Jap.; Ind. Chem. Sect.* **72**, 754 (1969).
7. Bartoň, J., Werner, P. und Vlčková, J., *Makromol. Chem.* **172**, 77 (1973).
8. Bamford, C. H. und Ferrar, A. N., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A-321**, 425 (1971).
9. Udovenko, V. V. und Sherstoboeva, M. A., *Ukr. Khim. Zh.* **31**, 23 (1965).
10. Brannon, D. G., Morrison, R. H., Hall, J. L., Humphrey, G. L. und Zimmerman, D. N., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 981 (1971).
11. Bartoň, J. und Mapunda-Vlčková, J., *Makromol. Chem.*, im Druck.

12. Jensen, H. P., *Acta Chem. Scand.* **25**, 1753 (1971).
13. Ojima, H. und Sone, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **309**, 110 (1961).
14. Kida, S., *Nippon Kagaku Zasshi* **85**, 428 (1964).
15. Ishimura, Y., Nonaka, Y., Nishida, Y. und Kida, S., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **46**, 3728 (1973).
16. Kida, S., Nishida, Y. und Sakamoto, M., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **46**, 2428 (1973).
17. Brezeanu, M. und Jitaru, I., *Rev. Roum. Chim.* **18**, 2039 (1973).
18. Rivkind, A. I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **135**, 365 (1960).
19. Nordén, B., *Acta Chem. Scand.* **25**, 2516 (1971).

Übersetzt von T. Guttmanová