

109. Untersuchung der Komplexierung von Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Ba^{2+} mit einigen elektrisch neutralen Liganden durch Messung von ^{13}C -chemischen Verschiebungen und Spin-Gitter-Relaxationszeiten

von Rolf Büchi und Ernő Pretsch

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule,
8092 Zürich, Universitätsstrasse 16

(8. VI. 76)

Investigation of the complexing of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Ba^{2+} with some uncharged ligands by ^{13}C -chemical shift and spin-lattice relaxation time measurements

Summary

The influence of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Ba^{2+} ions on ^{13}C chemical shifts and on spin-lattice relaxation times of some electrically neutral ion carriers was investigated. In the solvents CD_3CN and CD_3OD and in presence of an excess of metal ions ligand **4** (see the *Scheme*) forms complexes of 1:1 stoichiometry. All four oxygen atoms of the ligand as well as solvent molecules take part in the coordination. In CDCl_3 as solvent, for all ions investigated except sodium, only 1:2 complexes (metal/ligand) were observed with **4**. Sodium ions form both 1:1 and 1:2 complexes in this solvent. In the 1:2 complexes of the investigated monovalent ions only one, in those of the divalent ions both amide carbonyl groups of ligand **4** take part in the coordination.

1. Einleitung. – Bei der Untersuchung der Komplexierungseigenschaften elektrisch neutraler Liganden mit Alkali- und Erdalkalitionen wurde die Kernresonanzspektroskopie verschiedentlich angewendet [1–5]. Mit Hilfe der ^{13}C -NMR.-Spektroskopie konnte gezeigt werden [4] [5], dass einige acyclische Dioxadicarbonsäure-diamide [6–8] mit Ca^{2+} -Ionen je nach Lösungsmittel und Konzentration Komplexe verschiedener Struktur bilden. Dabei wurde der Einfluss der Komplexierung auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen [4] und auf die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 [5] analysiert.

Für die ^{13}C , ^1H -dipolare Relaxation ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 stark von der Rotationsfreiheit des gegebenen Kohlenstoffatoms abhängig [9]. Die Koordination eines Metallions schränkt sowohl die Rotationsfreiheit der ganzen Molekel als auch insbesondere die internen Rotationsfreiheiten der Bindungen in der Nähe der koordinierenden Zentren ein. Die Relaxation der von den koordinierenden Zentren entfernten Kohlenstoffatome wird im allgemeinen durch Segmentbewegungen

Tabelle 1. Durch Zugabe überschüssiger Mengen von Metallsalzen induzierte ^{13}C -chemische Verschiebungen in den Liganden 1–4

Metallsalz	Lösungsmittel	Kohlenstoffatom ^{a)}	Durch die Komplexierung induzierte chemische Verschiebung ^{b)} für:			
			1	2	3	4
NaSCN	CD_3CN	1	2,1	1,2	1,2	1,3
		2	0,2	-1,0	-1,7	-1,6
		4		0,2	-0,7	-0,9
		5			-0,9	
KSCN	CD_3CN	1	0,9 ^{e)}	0,7	0,6	0,7
		2	0,2	-0,6	-1,0	-1,1
		4		0,1	-0,5	-0,6
		5			-0,5	
$\text{Ca}(\text{SCN})_2$ [4] ^{d)}	CD_3OD	1	2,5	1,2	1,1	1,2
		2	0,5	0,5	0,1	0,1
		4		0,7	-1,0	-1,8
		5			-1,5	
$\text{Ba}(\text{SCN})_2$	CD_3OD	1	2,6	0,5	0,5	0,4
		2	0,4	0,9	0,3	0,4
		4		0,2	-0,6	-1,2
		5			-1,5	

a) Für die Numerierung siehe *Schema*.

b) Induzierte Verschiebungen $\Delta\delta$ in ppm. Positives Vorzeichen bedeutet zunehmende Entschirmung durch die Komplexierung. Konzentrationen: Ligand ca. 0,3M, Metallsalz: 0,5–1,5M.

c) Gemessen an einer mit KSCN gesättigten Lösung. Der Ligand ist vermutlich nur teilweise komplexiert.

d) Die Signale der Kohlenstoffatome 4 und 5 wurden mit Hilfe des ^{13}C -Kernresonanzspektrums einer spezifisch deuterierten Referenzverbindung eindeutig zugeordnet [12].

nur halb so gross wäre wie diejenige für C(1) im Komplex von 3. Da die induzierten Verschiebungen für C(1) und C(2) in 3 und 4 etwa gleich gross sind und für C(1) auch im Spektrum der Komplexe von 4 nur ein Signal beobachtet wird, sind in sämtlichen hier untersuchten Fällen alle vier Sauerstoffatome von 4 an das Metallion koordiniert.

Die Resultate der Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen in CD_3CN sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Messung des Kern-Overhauser-Effekts zeigte, dass für alle Kohlenstoffatome die $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -Dipol-Dipol-Relaxation dominiert (vgl. z. B. [9]). Da nach [14] die Dipol-Dipol-Relaxationszeiten in erster Näherung den Viskositäten η umgekehrt proportional sind, wurden in Tabelle 2 die $T_1 \cdot \eta$ Werte angegeben¹⁾. In dieser Näherung geben die $T_1 \cdot \eta$ -Werte ein Mass für die Rotationsfreiheit (vgl. z. B. [15]) der Molekeln in einer Lösung der Viskosität von 1 centipoise. Für die an Wasserstoffatomen gebundenen Kohlenstoffatome im Bereich der koordinierenden Zentren (C(2) bis C(7)) sind diese Werte in guter Näherung direkt proportional

¹⁾ Diese Näherung ist oft gültig, wenn die Segmentbewegungen gegenüber der Rotation der Molekeln vernachlässigt werden können [15]. Dies sollte in den Komplexen von 4 für C(1) bis C(8) der Fall sein, falls alle Sauerstoffatome an das Metallion koordiniert sind (vgl. auch [5]).

Tabelle 2. Einfluss überschüssiger Mengen von Na-, K-, Ca- und Ba-Salzen auf die ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Liganden **4** (Lösungsmittel: CD_3CN)

Kohlenstoffatom ^{a)}	Bezüglich der Viskosität normierte Spin-Gitter-Relaxationszeiten ($T_1 \cdot \eta$ in sec centipoise) nach Zugabe überschüssiger Mengen von				
	NaSCN (η^b)=0,99) (u_i^c)=5,5)	KSCN (η)=0,69) (u_i)=8,0)	Ca(SCN) ₂ (η)=0,92) (u_i)=3,2)	Ba(SCN) ₂ (η)=0,78) (u_i)=3,5)	Freier Ligand (η)=0,47)
1, 8	7,9	7,9	5,9	5,1	14,6
2, 7	0,28	0,33	0,15	0,16	0,74
4, 5	0,26	0,33	0,15	0,16	0,79
1' ^{d)}	0,34	0,35	0,19	0,20	0,74
2' ^{d)}	0,54	0,57	0,33	0,39	0,96
3' ^{d)}	1,60	1,71	1,36	1,18	1,43

a) Für die Numerierung siehe *Schema*.

b) Viskosität der untersuchten Lösung in centipoise.

c) Absolute Beweglichkeit der Kationen im Wasser in $10^9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, berechnet aus der Ionenäquivalentleitfähigkeit Λ_i [13]: $u_i = \Lambda_i / (F^2 |z|)$ mit z = Ionenladung und F = Faraday-Konstante.

d) Wegen langsamer Rotation um die CO-N-Bindung sind die entsprechenden Signale aufgespalten (vgl. auch [4]). Da die gemessenen Relaxationszeiten T_1 der entsprechenden Kohlenstoffatome in den einzelnen Konformeren jedoch nicht signifikant verschieden sind, werden hier nur die Mittelwerte angegeben.

der absoluten Beweglichkeit der entsprechenden Kationen im Wasser (vgl. Tabelle 2)²⁾. Dies deutet darauf hin, dass die Rotationsfreiheit der Komplexe in Acetonitril weniger durch den Liganden, sondern vor allem durch zusätzlich koordinierende Lösungsmittelmolekeln bestimmt wird.

3. Untersuchung der Komplexbildung in Deuteriochloroform als Lösungsmittel. –

Verwendet man lipophile Anionen wie $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ [2] oder SCN^- , so kann die Komplexbildung auch in wenig polaren Lösungsmitteln durch sukzessive Zugabe des Metallsalzes zu einer Lösung des Liganden direkt verfolgt werden [2]. Die Löslichkeit dieser Salze ist bei Abwesenheit von Liganden in Chloroform vernachlässigbar klein, so dass das grösste Verhältnis Metall/Ligand im Komplex durch die maximal lösliche Menge des Salzes gegeben ist. Die durch das Metallsalz induzierte chemische Verschiebung ist linear vom Konzentrationsverhältnis Metall/Ligand abhängig (vgl. Fig. 1). Werden mehrere Komplexe verschiedener Stöchiometrie gebildet, so wird dieser lineare Zusammenhang in dem Konzentrationsbereich unterbrochen, bei dem sich die Stöchiometrie ändert (vgl. Fig. 1A). Die Resultate zeigen eindeutig, dass K^+ und Ba^{2+} (Fig. 1 B und 1 C) ebenso wie Ca^{2+} ([4]) mit dem Liganden **4** in Chloroform nur einen (1:2)-Komplex (Metall/Ligand) bilden. Mit NaSCN hingegen entsteht in diesem Lösungsmittel sowohl ein (1:1)- als auch ein (1:2)-Komplex.

²⁾ Die ^{13}C , ^1H -Dipol-Dipol-Relaxationszeiten sind proportional zu $\sum_i r_i^{-6}$ (r_i : Abstand zwischen dem beobachteten ^{13}C -Atom und dem i -ten Proton; vgl. z.B. [15]). Dementsprechend können sich Konformationsänderungen einer Molekel auch bei unveränderter Rotationsfreiheit wesentlich auf die Relaxationszeiten von nicht direkt zu H-Atomen gebundenen Kohlenstoffatomen auswirken. Damit lässt sich erklären, dass die für die H-tragenden Kohlenstoffatome C(2) bis C(7) beobachtete Korrelation zwischen $T_1 \cdot \eta$ -Werten und absoluter Ionenbeweglichkeit u_i für die Carbonylkohlenstoffatome weniger deutlich ist.

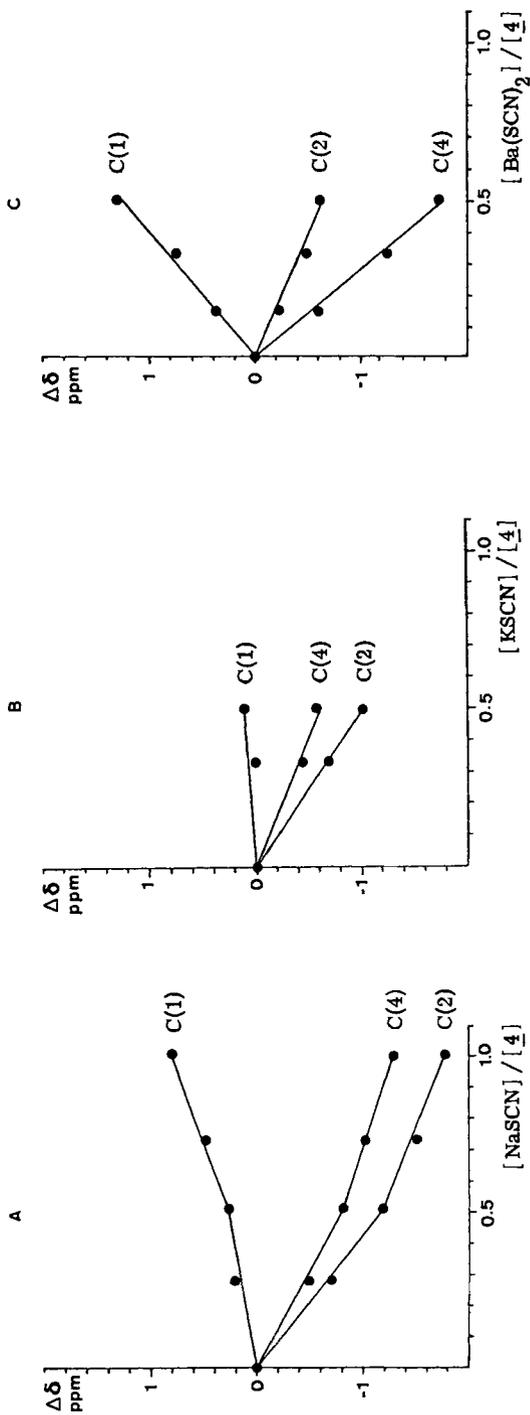


Fig. 1. Durch Zugabe von Metallsalz induzierte chemische Verschiebungen^{a)} des Liganden **4** in Chloroform als Lösungsmittel^{b)}
 a) Positives Vorzeichen bedeutet Entschirmung durch die Komplexbildung.
 b) Für die Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe *Schema*. Die Ligandkonzentrationen betragen 0,2M.

In CDCl_3 sind die induzierten chemischen Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome in den (1:2)-Komplexen von **4** mit NaSCN bzw. KSCN viel kleiner als entsprechende Maximalwerte der induzierten Verschiebung in CD_3CN (vgl. Tab. 1 und Fig. 1 A bzw. 1 B). Dies deutet darauf hin, dass in den beiden Komplexen in CDCl_3 nur eine Carbonylgruppe des Liganden an das Metallion koordiniert ist, wobei der Austausch zwischen freien und koordinierten Carbonylgruppen rasch ist. Somit sind Na^+ und K^+ in den (1:2)-Komplexen mit **4** nur durch sechs Ligandsauerstoffatome koordiniert.

Die bezüglich der Viskosität normierten Spin-Gitter-Relaxationszeiten des Liganden **4** und seiner Komplexe sind in Tabelle 3 angegeben. Im Vergleich zum freien Liganden beobachtet man in den Komplexen erwartungsgemäss viel kürzere Relaxationszeiten, da einerseits die Masse der Komplexe grösser ist und andererseits die internen Rotationen durch die Komplexbildung eingeschränkt sind.

Tabelle 3. Bezüglich der Viskositäten normierte ^{13}C -Spin-Gitter-Relaxationszeiten ($T_1 \cdot \eta$ in sec centipoise) in den Komplexen des Liganden **4** (Lösungsmittel: CDCl_3 ; Konzentration ca. 0,3 M)

Kohlenstoffatom ^{a)}	NaLSCN ($\eta^b=1,2$)	NaL_2SCN ($\eta=1,2$)	KL_2SCN ($\eta=1,1$)	$\text{CaL}_2(\text{SCN})_2$ ($\eta=1,1$)	$\text{BaL}_2(\text{SCN})_2$ ($\eta=1,1$)	Freier Ligand ($\eta=0,9$)
1	4,0	6,8	7,6	1,1	4,4	13,8
2	0,12	0,30	0,30	0,04	0,15	0,90
4	0,12	0,28	0,36	0,05	0,15	0,84
1'	0,17	0,35	0,35	0,05	0,19	0,84
2'	0,38	0,64	0,67	0,22	0,42	1,20
3'	1,10	1,50	1,90	0,76	1,20	2,20

^{a)} Für die Numerierung siehe *Schema*; ^{b)} gemessene Viskosität der Probelösung in centipoise.

Bei sonst unveränderten Bedingungen erwartet man für einen (1:2)-Komplex wegen dessen grösserer Masse eine kleinere Rotationsfreiheit (und somit kürzere Relaxationszeiten) als für einen (1:1)-Komplex (vgl. auch [5]). Für NaLSCN wurden jedoch wesentlich kürzere Relaxationszeiten beobachtet als für NaL_2SCN . Diese Tatsache kann einerseits durch interne Rotationsbewegungen des Liganden im (1:2)-Komplex erklärt werden, die aufgrund der Annahme eines raschen Austausches zwischen freien und koordinierten Carbonylgruppen zu erwarten sind. Andererseits bewirkt auch die Bildung von Ionenpaaren (bzw. von höheren Assoziaten) im (1:1)-Komplex bei Abwesenheit von Ionenpaaren (bzw. höheren Assoziaten) im (1:2)-Komplex (vgl. [16]) eine Abnahme der Relaxationszeiten im (1:1)-Komplex.

Auch die längeren Relaxationszeiten in den (1:2)-Komplexen der einwertigen im Vergleich mit denjenigen der zweiwertigen Ionen sind mit der Koordination von sechs Ligandsauerstoffatomen durch das Metallion anstelle von deren acht gut vereinbar. Der Unterschied zwischen den Relaxationszeiten des Ca^{2+} - und des Ba^{2+} -Komplexes könnte schliesslich durch stärkere Ionenpaarbildung oder durch eine starrere Ligandkonformation im Ca^{2+} -Komplex gedeutet werden.

Die Koordination von Carbonylgruppen durch Alkali-Ionen und Erdalkali-Ionen beeinflusst im allgemeinen die entsprechende Carbonylstreckschwingungsfrequenz [17]. Es war also naheliegend, die oben formulierte Hypothese mit Hilfe der Infrarotspektroskopie zu überprüfen. Leider wurden

durch die Komplexierung von Na^+ und K^+ keine messbaren Änderungen dieser Schwingungsfrequenzen beobachtet³⁾). In Übereinstimmung mit der Interpretation der ^{13}C -kernresonanzspektroskopischen Messresultate beobachtet man für die Ca^{2+} - und Ba^{2+} -Komplexe keine Aufspaltung der Carbonylbanden³⁾.

Eine weitere Möglichkeit für die Überprüfung der Hypothese, nach der in den (1:2)-Komplexen von **4** mit NaSCN bzw. KSCN nur sechs Ligandsauerstoffatome an das Metallion koordiniert sind, bieten EMK-Messungen an Membranelektroden-Messketten [7]. Beteiligt sich nur eine Carbonylgruppe von **4** an der Koordination der einwertigen Ionen, so sollten die Ionenselektivitäten der Liganden **3** und **4** gegenüber diesen Ionen ähnlich sein. Die zweiwertigen Ionen hingegen sollte der Ligand **3** stärker diskriminieren, da ihm eine Carbonylgruppe fehlt, welche in **4** an den Erdalkali-Ionen koordiniert ist.

Die Resultate potentiometrischer Messungen an apolaren Membranen, bei denen generell eine Bevorzugung von einwertigen Ionen zu erwarten ist [19], sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Sie zeigen, dass die erwarteten Tendenzen tatsächlich vorhanden sind, und bestätigen damit die oben formulierte Hypothese.

Tabelle 4. *Potentiometrische Selektivitätsfaktoren* K_{ij}^{Pot} (Membranlösungsmittel: Sebacinsäure-dibutylester (DBS)) erhalten durch EMK-Messungen in 0,1 M wässrigen Lösungen der Metallchloride

Ion	DBS	4	3	Ion	DBS	4	3
Li^+	0,8	0,5	0,7	Mg^{2+}	0,1	0,03	0,02
Na^+	1,0	1,0	1,0	Ca^{2+}	0,1	0,07	0,03
K^+	2,0	1,0	0,9	Sr^{2+}	0,2	0,05	0,02
Rb^+	2,0	0,7	0,6	Ba^{2+}	0,3	0,08	0,02
Cs^+	2,0	0,5	0,5				

Experimenteller Teil

Die ^{13}C -NMR.-Spektren wurden bei 22,628 MHz mit einem *Fourier-Transformations-Kernresonanzspektrometer HFX-90/B-SC-FFT-12* der Firma *Bruker-Spectrospin* aufgenommen. Der Durchmesser der Proberöhrchen betrug 10 mm. Zur Digitalisierung des Frequenz-Domänen-Spektrums standen 8K Speicherplätze zu Verfügung. Das Deuterium-Kernresonanzsignal des Lösungsmittels diente zur Stabilisierung des Magnetfeldes. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu internem TMS angegeben.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Kohlenstoffatome wurden mit Hilfe von protonen-breitbandentkoppelten Spektren bestimmt, die man nach einer $180^\circ\text{-}\tau\text{-}90^\circ$ -Puls-Sequenz [20] registrierte. Der Absolutbetrag der Fehler sämtlicher T_1 -Werte ist kleiner als 10% (Vertrauensbereich: 95%).

Die IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer-Modell-125-IR-Spektrometer* aufgenommen.

Für die Untersuchung der Komplexierung wurden die jeweils erforderlichen Salzmengen sukzessive zu einer Ligandlösung zugegeben und darin gelöst. Bei den polaren Lösungsmitteln wurde so lange Salz beigefügt, bis sich die chemischen Verschiebungen durch weitere Salzzugaben nicht mehr änderten. Es wurden wasserfreie Rhodanidsalze verwendet (NaSCN und KSCN von *E. Merck*, Darmstadt, BRD, *Dixa AG.*, Zürich, Schweiz (*pro analysi*), $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ von *Alfa Europe Products*, Rotterdam, Holland, und $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ von *ICN-K & K Laboratories, Inc.*, USA).

³⁾ In CHCl_3 wurden folgende Carbonylstreckschwingungsfrequenzen beobachtet: Freier Ligand **L**, NaLSCN , $\text{NaL}_2(\text{SCN})$ und KL_2SCN : 1645 cm^{-1} , $\text{CaL}_2(\text{SCN})_2$: 1630 cm^{-1} und $\text{BaL}_2(\text{SCN})_2$: 1635 cm^{-1} .

Die Herstellung der verwendeten Liganden ist in [4] [8] [11] beschrieben. Die EMK-Messungen wurden bei 25° vorgenommen und sind in [21] beschrieben. Die Viskositäten wurden bei 25° mit Hilfe eines KPG-Viskosimeters nach Ostwald (*Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Mainz, BRD*) bestimmt.

Zur Ausführung eines Teiles dieser Arbeit standen uns Mittel des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* zur Verfügung. Wir danken Herrn Prof. Dr. *W. Simon* für seine Unterstützung und für wertvolle Diskussionen, Fr. *K. Bleidissel* für ihre Mithilfe bei der Herstellung der Verbindungen und Herrn *H.-P. Meier* für die Aufnahme von Kernresonanzspektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. M. Lehn, J. P. Sauvage & B. Dietrich*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 2916 (1970).
- [2] *R. T. Gray & D. N. Reinholdt*, *Tetrahedron Letters* 1975, 2109.
- [3] *E. Weber & F. Vögtle*, *Tetrahedron Letters* 1975, 2415.
- [4] *R. Büchi & E. Pretsch*, *Helv.* 58, 1573 (1975).
- [5] *R. Büchi, E. Pretsch & W. Simon*, *Tetrahedron Letters* 1976, 1709.
- [6] *E. Pretsch, D. Ammann & W. Simon*, *Research/Development* 25, 20 (1974).
- [7] *D. Ammann, R. Bissig, Z. Cimerman, U. Fiedler, M. Guggi, W. E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch & W. Simon*, *Proceedings of the International Workshop on Ion Selective Electrodes and Enzyme Electrodes in Biology and in Medicine*, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, Wien 1976.
- [8] *D. Ammann, R. Bissig, M. Guggi, E. Pretsch, W. Simon, I. J. Borowitz & L. Weiss*, *Helv.* 58, 1535 (1975).
- [9] *J. R. Lyerla, jr., & D. M. Grant*, in: *MTP International Review of Science*, Volume 4: *Magnetic Resonance*, C. A. McDowell (Hrsg.), Butterworth, London 1972, S. 155.
- [10] *A. Allerhand, D. Doddrell & R. Komorski*, *J. Chem. Phys.* 55, 189 (1971); *Y. K. Levine, P. Partington & G. C. K. Roberts*, *Mol. Physics* 25, 497 (1973).
- [11] *D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon*, *Helv.* 56, 1780 (1973).
- [12] *R. Büchi*, *Diss. ETHZ* 1976.
- [13] *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. R. C. Weast, The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio 1964, S. D 80.
- [14] *A. Abragam*, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London 1961, Kapitel 8.
- [15] *J. R. Lyerla, jr., & G. C. Levy*, *Carbon-13 Nuclear Spin Relaxation*, in: *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Vol. 1, Ed. G. C. Levy, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1974, S. 79.
- [16] *N. N. L. Kirsch & W. Simon*, in Vorbereitung.
- [17] *E. Pretsch, M. Vasak & W. Simon*, *Helv.* 55, 1098 (1972).
- [18] *N. N. L. Kirsch & W. Simon*, *Helv.* 59, 357 (1976).
- [19] *W. Simon, W. E. Morf & P. Ch. Meier*, *Structure and Bonding* 16, 113 (1973).
- [20] *R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein & D. E. Phelps*, *J. chem. Physics* 48, 3831 (1968).
- [21] *D. Ammann, E. Pretsch & W. Simon*, *Analyt. Letters* 5, 843 (1972).