

## Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Wechselwirkung von Metallkationen mit Dimethylformamid

Von

Reinold Fussenegger, Paul Peringer und Bernd M. Rode

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 3. August 1976)

### *Vibrational Spectroscopic Investigation of the Interaction of Metal Ions with Dimethylformamide*

The interaction of a series of cations with dimethylformamide is investigated using IR spectroscopy. The complexation of a cation by the amide is shown to weaken the C=O bond and to enforce both C—N and C—H bonds of the ligand. These results are in agreement with *CNDO/2* calculations on force constants and vibration frequencies. The IR results, which can reflect only qualitative trends concerning the changes of the bonding situation in the ligand molecule upon metal ion complexation, are compared with the more accurate data obtained in recent NMR line shape investigations.

### 1. Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Metallkationen und Liganden, die die NH—C=O-(Peptid-)Gruppe enthalten, hat in der letzten Zeit starkes Interesse gefunden, das sich sowohl auf Solvatationsvorgänge als auch auf biologische Fragestellungen bezieht<sup>1</sup>. Eine Zusammenfassung<sup>1</sup> der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet ist im Literaturverzeichnis gegeben. Die meisten dieser Arbeiten enthalten Ergebnisse von Kernresonanzuntersuchungen, doch wurden auch andere Methoden, wie Ultraschallexperimente, Leitfähigkeitsmessungen und Schwingungsspektroskopie zum Einsatz gebracht<sup>2-6</sup>.

In unseren vorangegangenen Arbeiten haben wir vorwiegend die Wechselwirkung einfacher Amide mit ein- und zweiwertigen Kationen an Hand der in den entsprechenden Solvatkomplexen geänderten Barriere für die innere Rotation der Amide untersucht<sup>7, 8</sup>. Der gemeinsame Einsatz von Protonen-NMR-Linienformanalyse und quan-

tenchemischen Modellrechnungen hat sich dabei als wirkungsvolle Methode erwiesen. IR-Untersuchungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, haben den Vorteil, daß — im Gegensatz zur Bestimmung der Rotationsbarriere — nicht nur Aussagen über eine einzelne Bindung gemacht werden können, sondern ein Überblick über die Veränderung aller betroffenen Bindungseigenschaften erhalten wird. Der Nachteil ist eine schwierigere, da nicht immer eindeutige Interpretierbarkeit der Schwingungsspektren. Da außerdem im Begriff der Kraftkonstante eine Reihe weiterer physikalischer Vereinfachungen impliziert bzw. viele Schwingungen miteinander kombiniert sind, ist außerdem ein Vergleich mit einfachen quantenchemischen Berechnungen nicht so unmittelbar möglich. Einfache *MO*-Berechnungen können daher höchstens eine qualitative Vorstellung über das Geschehen im betroffenen Liganden wiedergeben, wie bereits in einem anderen Fall gezeigt wurde<sup>9</sup>.

Zweck der vorliegenden Arbeit war daher, die Aussagekraft der IR-spektroskopischen Methode im Falle der Ion—Amid—Solvat-Komplexe im Vergleich mit der Kernresonanzmethode zu überprüfen bzw. festzustellen, ob die Ergebnisse beider experimenteller Methoden mit den Resultaten der quantenchemischen Modellberechnungen in Einklang zu bringen sind.

## 2. Methodik

### 2.1. Experimentelle Untersuchungen

Es wurden vier Schwingungen herausgegriffen, die durch die Ion—Ligand-Wechselwirkung charakteristisch beeinflußt werden sollten, und zwar die Valenzschwingungen  $\nu$  (CH),  $\nu$  (CO),  $\nu$  (CN) und die  $\delta$  (OCN) Deformationsschwingung.

Eine Normalkoordinatenanalyse des Dimethylformamids, basierend auf einem modifizierten *Urey—Bradley*-Valenzkraftfeld, ergibt, daß einige dieser Schwingungen nicht rein beobachtet werden können, sondern folgende Zusammensetzung aufweisen<sup>10</sup>:

$$\text{„}\nu(\text{CO})\text{“} \dots \nu(\text{CO}) + 0,41 \nu(\text{CN}) + 0,31 \delta(\text{CH}) \text{ bzw. } 79,1\% \nu(\text{CO}) + 13,3\% \nu(\text{CN}) + 7,6\% \nu(\text{CH})$$

$$\text{„}\nu(\text{CN})\text{“} \dots \delta_s(\text{CH}_3) + 0,67 \nu(\text{CN}) + 0,34 \nu_s(\text{C}'\text{N}) \text{ bzw. } 63,5\% \delta_s(\text{CH}_3) + 29,7\% \nu(\text{CN}) + 7,3\% \nu_s(\text{C}'\text{N})$$

$$\text{„}\delta(\text{OCN})\text{“} \dots \delta(\text{OCN}) + 0,54 \nu_s(\text{C}'\text{N}) + 0,42 \nu_a(\text{C}'\text{N}) + 0,36 r(\text{C}'\text{N}''')$$

Es ist anzunehmen, daß die Deformationsschwingungen  $\delta$  (CH),  $\delta_s$  (CH<sub>3</sub>) und die Valenzschwingung  $\nu$  (CN) durch die Komplexierung nur in untergeordnetem Maße beeinflußt werden. Eine Berücksichtigung der Überlagerung von  $\nu$  (CO)- und  $\nu$  (CN)-Schwingungen ist jedoch für den Vergleich mit den quantenchemischen Berechnungen unbedingt erforderlich. Da die vorliegende Arbeit eine Ergänzung zu NMR-Untersuchungen<sup>7, 8</sup> darstellt, wurden die in diesen Arbeiten untersuchten Ionen eingesetzt, und zwar ebenfalls in Form ihrer Chloride: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> sowie Zn<sup>2+</sup>.

## 2.2. Quantenchemische Berechnungen der Schwingungen

Zur theoretischen Fundierung der experimentellen Ergebnisse wurden semiempirische quantenchemische Berechnungen am  $\text{Li}^+/\text{DMF}$ -Komplex durchgeführt. Die Kraftkonstanten für die ausgewählten Valenzschwingungen wurden mittels *CNDO/2*-Verfahren in ursprünglicher Parametri-

Tabelle 1. Relative Frequenzverschiebungen ausgewählter Schwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Ion	$\nu$ (CH)	$\nu$ (CO)	$\nu$ (CN)	$\delta$ (OCN)
$\text{Li}^+$	+ 16,0	— 17,0	+ 3,8	+ 5,3
$\text{Na}^+$	+ 14,5	— 17,5	+ 3,5	+ 4,8
$\text{K}^+$	+ 12,0	— 17,0	+ 3,3	+ 4,0
$\text{Rb}^+$	+ 12,0	— 17,0	+ 3,4	+ 4,5
$\text{Cs}^+$	+ 12,0	— 17,0	+ 3,3	+ 4,8
$\text{Be}^{2+}$	+ 13,0	— 18,0	+ 3,3	+ 5,8
$\text{Mg}^{2+}$	+ 13,5	— 16,5	+ 3,3	+ 4,0
$\text{Ca}^{2+}$	+ 12,0	— 9,5	+ 1,0	+ 3,3
$\text{Zn}^{2+}$	+ 13,5	— 17,0	+ 3,0	+ 4,5

sierung<sup>11</sup> berechnet. Das *CNDO*-Verfahren ließ in Analogie zu früheren Arbeiten<sup>9</sup> eine qualitativ richtige Beschreibung der relativen Änderungen der Kraftkonstanten durch die Ionen-Komplexierung erwarten, wenn man die aus ab initio-Berechnungen erhaltene Minimumsgeometrie des Kations vorgibt<sup>12, 13</sup>. Die Kraftkonstanten wurden im Bereich von  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  um den *CNDO*-Minimumsbindungsabstand berechnet, die Frequenzen für die Valenzschwingungen unter Vernachlässigung aller Wechselwirkungsglieder daraus berechnet. Alle geometrischen Parameter wurden entsprechend der experimentellen Geometrie<sup>14</sup> konstant gehalten, mit Ausnahme der direkt betroffenen Bindungen, die nach dem Kriterium der niedrigsten Gesamtenergie variiert wurden. Dabei ergaben sich folgende Bindungslängen für *DMF* (in  $\text{\AA}$ ):

$r_{\text{C-O}} = 1,271$ ,  $r_{\text{C-N}} = 1,368$ ,  $r_{\text{C-H}} = 1,122$ ,  
sowie  $r_{\text{Li}\dots\text{O}} = 2,170$ ,  $r_{\text{C-O}} = 1,286$ ,  $r_{\text{C-N}} = 1,344$  und  $r_{\text{C-H}} = 1,122$  für den  $\text{Li}^+/\text{DMF}$ -Komplex.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

## 3.1. Experiment

Um die Ionen-Effekte eindeutig beobachtbar zu gestalten, mußte ein Molverhältnis Kation/*DMF* von 1:20 verwendet werden. Diese Konzentration war auch in den NMR-Experimenten eingehalten worden. Will man bei diesem Molverhältnis eine klare Lösung erhalten, muß man bei den meisten Salzen Wasser zugeben. Um möglichst gleiche Bedingungen einzuhalten, wurde durchwegs ein Wassergehalt von 33%, der für das am schlechtesten lösliche KCl erforderlich ist, ein-

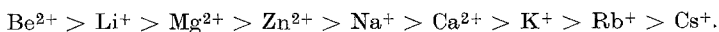
gestellt. Der Einfluß des Wassers auf die untersuchten Schwingungen, der für die NMR-Untersuchungen vernachlässigbar war<sup>8</sup>, wurde ebenfalls überprüft.

In Tab. 1 sind die relativen Frequenzverschiebungen der ausgewählten Schwingungen unter dem Einfluß von Wasser bzw. der Metallkationen, bez. auf wasserfreies *DMF*, angegeben. Das Wasser scheint, vorwiegend durch H-Brücken-Bindungen an die C=O-Gruppe, einen ähnlichen Effekt wie die Kationen zu bewirken, nämlich, die C=O-Bindung zu schwächen. Der Einfluß auf die C—N- und C—H-Bindungen scheint jedoch deutlich schwächer zu sein als in den Kationen-Komplexen.

Das eingesetzte Wasser sollte außerdem vorwiegend zur präferentiellen Solvatisierung der Anionen herangezogen werden, insbesondere, da *DMF* sehr schlechte Solvatationseigenschaften bezüglich des eingesetzten Anions aufweist<sup>15, 16</sup>.

Da darüber hinaus die Stabilisierungsenergie für die Bildung von Kation/*DMF*-Komplexen wesentlich höher liegt, als die der H-Brücken-Bindungen des Wasser/*DMF*-Komplexes, ist beim gegebenen Molverhältnis anzunehmen, daß die in den Metallsalzlösungen beobachteten Effekte im wesentlichen auf die Kationen zurückzuführen sind. Die Bindung des Metallkations an das *DMF* führt offensichtlich zu einer Schwächung der C=O-Bindung und in der Folge zu einer betragsmäßig geringeren Stärkung der C—N- und C—H-Bindungen. Weiters kann man auch auf Grund der Kation—Amid-Wechselwirkung eine Erschwerung in der Deformierbarkeit der Peptidgruppe feststellen.

Die Zunahme des  $\pi$ -Charakters der C—N-Bindung im *DMF* durch Metallkomplexierung wurde bereits im Rahmen von NMR-Untersuchungen gezeigt<sup>7, 8</sup>. Die Erhöhung der in den zitierten Arbeiten gemessenen Barriere für die Rotation um die C—N-Achse, führte zu folgender Reihung der Kationen:



Ein Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zeigt eine qualitative Übereinstimmung betreffend den Effekt des Kations der Liganden, jedoch wird diese Reihung nicht wiedergegeben.

### 3.2. Berechnung

In Tab. 2 sind die aus *CNDO/2*-Rechnungen erhaltenen Änderungen der Valenzkraftkonstanten und deren Frequenzen mit experimentellen Werten verglichen. Sämtliche Werte für  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{CN})$  wurden bei der Berechnung der Frequenzänderungen entsprechend ihrer Zusammensetzung (s. Kap. 2.1.) korrigiert.

Das Ergebnis ist nur für  $\nu(\text{CO})$  quantitativ zufriedenstellend. Für die  $\nu(\text{CH})$ - und  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung ist nur der qualitative Trend richtig. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die mittels IR-

Tabelle 2. Vergleich der aus CNDO/2-Rechnungen erhaltenen Verschiebungen der Kraftkonstanten ( $\Delta f$ ) und Frequenzen der Valenzschwingungen ( $\Delta \nu$ ) mit den experimentellen Werten (in  $\text{mdyn/\AA}$  bzw.  $\text{cm}^{-1}$ )

	$\Delta \nu(\text{CO})$	$\Delta \nu(\text{CH})$	$\Delta \nu(\text{CN})$	$\Delta f(\text{CO})$	$\Delta f(\text{CH})$	$\Delta f(\text{CN})$
Rechnung	— 12	+ 74	+ 118	— 0,17	+ 0,26	+ 1,50
Experiment	— 9,6	+ 16,0	+ 1,7	—	—	—

Spektroskopie erhaltenen Daten im wesentlichen qualitativ zu dem gleichen Bild führen wie die NMR-Daten, und außerdem eine zusätzliche Information über die Schwächung der C=O-Bindung und Stärkung der C—H-Bindung liefern. Ein Vergleich der Ergebnisse läßt aber die NMR-Methode als die genauere und eindeutiger interpretierbare und somit also für derartige Untersuchungen als die vorteilhaftere Methode erscheinen.

### Experimenteller Teil

Die IR-Messungen wurden an einem Perkin-Elmer 180-Gerät, teils nach der Transmissionstechnik, mit Polyäthylenfenster und 0,015 mm Teflonspacer, und teils mittels FMIR-Zusatz ( $45^\circ$  Germanium-Kristall) für den oberen Bereich, aufgenommen.

Die CNDO/2-Rechnungen wurden an der CDC 3300-Anlage des Rechenzentrums der Universität Innsbruck durchgeführt.

Zur Herstellung der Lösungen wurde über Merck-Uvasol Molekularsieb ( $4 \text{ \AA}$ ) getrocknetes Dimethylformamid verwendet.

Als Salze wurden analysenreine Substanzen der Fa. Merck bzw. Alfa-Ventron und Fluka eingesetzt.

### Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung wird dem Fonds zur Förderung der Wissenschaft, Wien, der auch das IR-Gerät zur Verfügung gestellt hat, gedankt (Proj.-Nr. 2432/3061).

### Literatur

- <sup>1</sup> B. M. Rode, in: Metal-Ligand Interactions in Organic and Biochemistry, (The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 9). Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Co. 1976.
- <sup>2</sup> M. J. Adams und C. B. Baddiel, J. Chem. Soc., Faraday II, **70**, 1114 (1974).

- <sup>3</sup> G. G. Rusin, E. Ya. Gorenbein und A. I. Karpovich, *Nauk Pr., Ukr. Sil's'kogospod. Akad.* **119**, 142 (1975).
- <sup>4</sup> R. C. Paul, J. P. Singla und S. P. Narula, *J. Phys. Chem.* **73**, 741 (1969).
- <sup>5</sup> D. Balasubramanian, A. Goel und C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Letters* **17**, 482 (1972).
- <sup>6</sup> C. N. R. Rao, H. S. Randhawa, N. V. R. Reddy und D. Chakravorty, *Spectrochim. Acta*, **31 A**, 1283 (1975).
- <sup>7</sup> B. M. Rode und R. Fussenegger, *J. Chem. Soc., Faraday II*, **71**, 1958 (1975).
- <sup>8</sup> R. Fussenegger und B. M. Rode, in Vorbereitung.
- <sup>9</sup> B. M. Rode, *Chem. Phys. Letters* **32**, 38 (1975).
- <sup>10</sup> G. Durgaprasad, D. N. Sathyanarayana, und C. C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 316 (1971).
- <sup>11</sup> J. A. Pople, D. C. Beveridge und P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
- <sup>12</sup> B. M. Rode, M. Breuss und P. Schuster, *Chem. Phys. Letters* **32**, 34 (1975).
- <sup>13</sup> B. M. Rode, *Mh. Chem.* **106**, 339 (1975).
- <sup>14</sup> L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances* (The Chemical Society, London, 1958).
- <sup>15</sup> P. P. Rastogi, *Z. phys. Chem. [Frankfurt]* **73**, 163 (1970).
- <sup>16</sup> Th. Pontani und B. M. Rode, in Vorbereitung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. B. M. Rode  
Institut für Anorganische und  
Analytische Chemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a  
A-6020 Innsbruck  
Österreich