

## **Komplexe von Acetylaceton und Acetonylaceton mit Alkali- und Erdalkaliionen. MO-SCF-Berechnungen und UV-Spektroskopie**

**Hans G. Kraft und Bernd M. Rode\***

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,  
A-6020 Innsbruck, Austria

*(Eingegangen 8. Februar 1980. Angenommen 21. Februar 1980)*

*Complexes of Acetylaceton and Acetonylaceton with Alkali and Alkaline Earth  
Metal Ions—MO SCF Calculations and UV Spectroscopy*

In analogy to previous investigations on main group metal ion complexes with diacetyl<sup>2</sup>, model calculations within the LCGO MO SCF framework using minimal basis sets are used in combination with UV spectroscopy in order to investigate complex formation tendencies, eventual ion specificities and ion binding energies of Li, Na, K, Mg and Ca ions with dicarbonyl ligands. The influence of the separation of the coordinative centers by methylene groups on the interaction with these metal ions is discussed. The simple quantum chemical models seem to work in the case of diacetyl and acetylaceton, whereas they fail in the prediction of the experimentally observed interaction of acetonylaceton with the metal ions.

*(Keywords: Chelate complexes; Dicarbonyl compounds; Metal complexes)*

### **Einleitung**

Die Wechselwirkung von Metallkationen mit organischen Liganden beansprucht in vielen Gebieten chemischer und biologischer Forschung weites Interesse<sup>1</sup>. Insbesondere die relativ „schwache“ und daher leicht reversible Komplexbildung mit Alkali- und Erdalkaliionen spielt in biologischen Systemen eine große Rolle. Aus diesem Grund wurde bereits eine Reihe von Modellsystemen experimentell wie auch an Hand quantenchemischer Berechnungen untersucht (zusammenfassende Literaturangaben in Lit.<sup>1</sup>), um einen prinzipiellen Verständnis dieser Wechselwirkungen näherzukommen. In diesem Rahmen wurden von

den Autoren auch die Komplexe der einfachsten Dicarbonylverbindungen, des Glyoxals und Diacetyls, mit derartigen Ionen untersucht<sup>2</sup>. Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung dieser Untersuchungen dar.

## Methodik

### 1. MO-SCF-Berechnungen

Während die vorhergehenden Berechnungen an Glyoxalkomplexen unter Verwendung eines 8s/4p-GLO-Basissatzes durchgeführt wurden, mußten für die hier berichteten Berechnungen aus Gründen der Rechenzeit und Speicherkapazität der Rechenanlagen Minimalbasissätze<sup>3</sup> herangezogen werden. Zur Vereinfachung der Rechnung wurden die endständigen Methylgruppen durch H-Atome ersetzt, so daß als Modell für Acetylacetone Propandial (Malonaldehyd), für Acetonylacetone Butandial (Succinaldehyd) berechnet wurde. Die Geometrie der Liganden wurde anhand experimenteller Daten (4—6) vorgegeben bzw. soweit erforderlich, durch Standardannahmen ergänzt. Die Position der Ionen wurde sowohl in der C=O-Bindungsachse (*cis*-Komplex) als auch für die Bindung an beide C=O-Gruppen gleichzeitig (Chelatkomplex) energieoptimiert\*. Die Exponenten der Basissätze sind in<sup>3</sup> angegeben. Die Berechnungen wurden zum Teil an der CDC-3300-Anlage des Universitätsrechenzentrum Innsbruck, zum Teil an der Cyber 74-Anlage des Rechenzentrums der Technischen Universität Wien durchgeführt. Für die Rechnungen an der Cyber 74-Anlage wurde das Programm von *Ahlich*, *Lischka* und *Stämmler* verwendet<sup>7</sup>.

### 2. UV-Spektroskopie

Zur Untersuchung des Einflusses der Metallkationen auf die elektronische Struktur des Liganden wurde der  $n-\pi^*$ -Übergang gewählt, der sich in einem gut zugänglichen Bereich (250—320 nm) befindet. Trotz des Symmetrieverbots ist die Intensität des Übergangs so stark, daß in einem Lösungsmittel gearbeitet werden mußte. Wasser erwies sich als hierfür auf Grund seiner Lösungs- und Absorptionseigenschaften am besten geeignet. Das Arbeiten bei großer Verdünnung bot außerdem den Vorteil, daß sich die Ligandenmoleküle untereinander nur schwach beeinflussen und die Bildung von 1:1-Komplexen, die auch in den Berechnungen untersucht wurden, begünstigt wird.

Die Kationen wurden in Form ihrer Chloride (p.a. Merck, Alfa Ventron) den wäßrigen Lösungen der Diketone zugegeben. Auf Grund

---

\* Beide Strukturen entsprechen keinen Energieminima der Energiefläche des Metallkomplexes. Sie werden als modellhafte Referenzzustände zur Beschreibung der Komplexbildungseffekte verwendet.

der relativ schwachen Komplexbildung (verglichen mit der Solvationsenergie in Wasser) mußten relativ hohe Salzkonzentrationen gewählt werden. Die Spektren wurden daher bei gleichbleibender Ligandenkonzentration (0.01 *M*) in Abhängigkeit von der Salzkonzentration (1—7 *M*) vermessen. Die Messungen erfolgten in 1 cm Quarzküvetten an einem PYE-UNICAM-SP-1800-Spektralphotometer.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Berechnungen

In Tab. 1 sind die Stabilisierungsenergien für die optimierten *cis*- und Chelat-Komplexe angegeben, ebenso der durch Subtraktion beider Energiewerte ermittelte „Chelateffekt“, der auch schon Gegenstand früherer Untersuchungen<sup>2,8</sup> war. Zur Vervollständigung des Vergleichs wurden die entsprechenden Komplexe für Glyoxal unter Verwendung

Tabelle 1. Berechnete Stabilisierungsenergien der 1:1-*cis* (I)- und 1:1-Chelat(II)-Komplexe sowie „Chelateffekt“ (C) in kcal/Mol

Ion	Ethandial			Propandial			Butandial		
	E (I)	E (II)	C	E (I)	E (II)	C	E (I)	E (II)	C
Li	27,0	25,3	—1,7	36,8	47,7	10,9	43,2	56,4	13,2
Na	21,6	26,3	4,7	30,1	41,8	11,7	38,3	46,8	8,5
K	20,9	35,0	14,1	29,9	40,4	10,5	38,5	44,6	6,1
Mg	97,3	108,6	11,3	95,3	126,0	30,7	111,0	145,0	34,0
Ca	54,3	70,9	16,6	74,8	92,9	18,1	93,3	111,0	17,7

der Minimalbasis ebenfalls berechnet und in die Tab. 1 aufgenommen. Die Absolutwerte für die Stabilisierungsenergien unterscheiden sich zwar erheblich von den mit der 8/4-Basis erhaltenen, ihre relative Reihenfolge und die Größe des Chelateffekts blieben jedoch gleich. Für die hier angestrebten Vergleiche innerhalb der Reihe sind Absolutwerte von untergeordneter Bedeutung. Dies gilt insbesondere auch für den erwähnten Energiegewinn auf Grund des „Chelateffekts“. Dieser Effekt scheint aber gerade für die vorliegenden Untersuchungen von besonderer Bedeutung zu sein, da er Abweichungen von den zu erwarteten Reihenfolgen der Ion-Ligand-Wechselwirkungen und damit „ungewöhnliche“ Präferenzen der Liganden für einzelne Ionen zu erklären hilft, indem er eine Quantifizierung des Zusammenspiels günstiger geometrischer und elektronischer Verhältnisse in diesen Komplexen gestattet.

Die erhaltenen Stabilisierungsenergien folgen im allgemeinen den erwarteten Trends, d. h. einer Abnahme mit steigender Atomnummer und einer deutlichen Zunahme bei zwei- gegenüber einwertigen Kationen. Eine Ausnahme scheint das Kalium bei Butandial zu bilden. Wie schon bei Glyoxal festgestellt<sup>2</sup>, folgt die Größe des Chelateffekts, die offensichtlich in einem Zusammenhang mit der Beeinflussung der UV-Spektren steht<sup>2</sup>, nicht dieser Reihenfolge. So zeigt sich auch bei dem hier berechneten Propandial eine abweichende Reihung betreffend die Größe des Chelateffekts u. zw.  $Mg > Ca > Na > Li > K$ . Bei Glyoxal wird die Reihenfolge  $Ca > K > Mg > Na > Li$  gefunden, während sie bei Butandial  $Ca > Mg > Li > Na > K$  lautet.

Generell scheint die Einführung von einer bzw. zwei Methylengruppen zwischen den Carbonylgruppen die Stabilisierung aller Metallkomplexe zu erhöhen, was für die erste Gruppe im Einklang mit der chemischen Erfahrung steht, ihr im Fall der zweiten Gruppe zum Teil aber widerspricht (Bildung von 7-Ringen). Es erhebt sich dabei auch die Frage, ob eine artifizielle, zusätzliche Stabilisierung auf Grund des Minimalbasissatzes bei Vergrößerung des Liganden auftreten könnte. Ein derartiger Effekt erscheint auf Grund der relativ großen Entfernung der Methylengruppen von Metallion und auf Grund einer Untersuchung der Obergrenze dieses Effekts beim verwendeten Basissatz<sup>9</sup> sehr unwahrscheinlich. Somit scheint zunächst eine erhöhte Donorfähigkeit durch die Methylengruppen die Ursache der höheren Komplexbildungsenergien zu sein. Inwieweit sich diese Voraussage mit experimentellen Daten aus der Lösung in Einklang bringen läßt, wird Gegenstand der Diskussion im folgenden Abschnitt sein.

## 2. UV-Spektren

Da die Verschiebung des  $n-\pi^*$ -Übergangs innerhalb der eingesetzten Metallionenkonzentrationen annähernd linear von dieser abhängt, erschien es sinnvoll, durch Normierung aller Meßwerte auf 1-molare Metallionenkonzentration und Errechnung des Mittelwerts eine „ionenspezifische“ Verschiebung für die einzelnen Metalle und Liganden zu ermitteln. Diese spezifischen Verschiebungen sind in Tab. 2 angegeben, wobei die Werte für Diacetyl der vorangegangenen Untersuchung<sup>2</sup> entnommen wurden.

Auffälligstes Ergebnis ist die Umkehrung von hypsochromen zu bathochromen Verschiebungen bei Einführung einer oder zweier Methylengruppen in den Liganden. Eine Erklärung dafür kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht gegeben werden, könnte jedoch in der vergleichsweisen „Kompaktheit“ der Elektronendichte im Diacetyl bzw. Glyoxal gegenüber den beiden anderen Liganden liegen. Für

Aussagen betreffend den elektronischen Übergang und damit die Verschiebung reicht die Genauigkeit der Minimalbasis jedenfalls nicht aus, wie durch einige Testrechnungen angeregter Zustände festgestellt wurde.

Tabelle 2. *Spezifische (= molare) Verschiebung des Absorptionsmaximums für den  $n-\pi^*$ -Übergang des Liganden unter Einfluß der Metallchloride (in nm/mol Salz). Negative Werte = hypsochrome Verschiebung*

Ion	Diacetyl	Acetylaceton	Acetonylaceton
Li	— 13	85	24
Na	— 15	277	138
K	— 23	72	593
Mg	— 16	533	69
Ca	— 35	429	71

Die Stärke der beobachteten Verschiebung des Absorptionsmaximums, die ja sicher in einer entsprechenden Veränderung der elektronischen Struktur des Liganden begründet ist, folgt beim Acetylaceton wie beim Diacetyl der Stärke des im entsprechenden Modell berechneten Chelateffekts. Da der Chelateffekt ja offensichtlich in einer wesentlichen Veränderung der elektronischen Struktur<sup>2,8</sup> begründet ist, erscheint diese Korrelation plausibel. Im Falle von Acetylaceton wurde die besonders starke Wechselwirkung von Mg- und Ca-Ionen auch durch die kürzlich erfolgte Isolierung der entsprechenden Komplexverbindungen<sup>10</sup> unterstrichen. Auch die größeren Absolutwerte der Verschiebungen stehen in Übereinstimmung mit der aus den Berechnungen vorausgesagten zunehmenden Wechselwirkungsenergie (je nach Ion + 15 bis + 17%), nach Einführung einer Methylengruppe in den Liganden.

Völlig im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse für Acetonylaceton. Bereits die Löslichkeit der Metallsalze im reinen Liganden als Lösungsmittel widerspricht der von der Rechnung vorausgesagten, gegenüber Acetylaceton weiter erhöhten Stabilität der Komplexe. Die UV-Ergebnisse, die eine besonders intensive Wechselwirkung mit Kalium und — in zweiter Linie — mit Natrium zeigen, können anhand der Berechnungen ebenfalls überhaupt nicht plausibel gemacht werden. Prinzipiell kommen zwei Gründe für das Versagen des Modells in Frage: erstens, die durch experimentelle Daten kaum gesicherte und daher vielleicht fehlerhaft angenommene Geometrie des Liganden, die sich in freien Liganden und im Komplex u. U. wesentlich unterscheiden könnte; zur Klärung dieser Frage wäre jedoch eine vollständige Geometrieoptimierung erforderlich, die auch im Minimalbasissatz sehr

aufwendig wäre. Zweitens, die Annahme des 1:1-Modells, das spezielle Gegebenheiten der Lösung nicht korrekt wiedergibt, so daß diese Faktoren eine entscheidende Abweichung vom Modell verursachen; in diesem Zusammenhang erscheint es allerdings eigenartig, daß dasselbe Modell für die ersten beiden Verbindungen der Reihe einigermaßen zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Diese Systeme scheinen somit ein besonders geeigneter Fall für weitere Untersuchungen der Nützlichkeit einfacher quantenchemischer Modelle zur Interpretation experimenteller Daten aus Lösungen zu sein, insbesondere, da man starke Abweichungen innerhalb einer homologen Reihe findet.

Auch die experimentell festgestellten und im Falle des Diacetyl und Acetylacetons durch die Größe des berechneten Chelateffekts gestützten Ergebnisse über Intensität der Wechselwirkung mit den hier untersuchten Metallionen, welche weder der Atomnummer noch dem Ionenradius folgt, scheinen von einigem Interesse zu sein, da sich bei Vorliegen umfangreicheren Materials allgemeinere Aussagen über den wechselseitigen Einfluß von Ionengröße, Geometrie des Liganden und Ladung des Ions auf die Komplexbildungstendenz erwarten lassen. Bisher von uns bestimmte Komplexbildungskonstanten der Alkali- und Erdalkaliionenkomplexe der hier untersuchten Liganden scheinen die nach den UV-Spektren erwarteten Reihungen im wesentlichen zu bestätigen<sup>11</sup>.

Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt (Projekt 3725).

### Literatur

- <sup>1</sup> B. Pullman und N. Goldblum, *Metal-Ligand Interactions in Organic and Biochemistry*, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Quantum Biochemistry (1976). D. Reidel Publishing Comp. 1977.
- <sup>2</sup> B. M. Rode und H. G. Kraft, *Chem. Phys. Letters* **61**, 410 (1979).
- <sup>3</sup> B. M. Rode, *Mh. Chem.* **106**, 339 (1976); B. M. Rode und G. Reibnegger, *Mh. Chem.* **110**, 813 (1979).
- <sup>4</sup> J. R. Durig, C. C. Tong und Y. S. Li, *J. Chem. Phys.* **57**, 4425 (1972).
- <sup>5</sup> W. F. Rowe, R. W. Duerst und E. B. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 4021 (1976).
- <sup>6</sup> L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances*. London: The Chemical Society, (1958); Supplement 1965.
- <sup>7</sup> R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta* **33**, 157 (1974).
- <sup>8</sup> B. M. Rode, *Chem. Phys. Letters* **26**, 350 (1974). B. M. Rode und K. H. Gstrein, *J. Chem. Soc. Faraday II* **74**, 889 (1978).
- <sup>9</sup> B. M. Rode und G. Reibnegger, *J. Chem. Soc. Faraday II* **75**, 178 (1979).
- <sup>10</sup> H. G. Kraft und B. M. Rode, *Z. Naturforsch.* **34b**, 886 (1979).
- <sup>11</sup> H. G. Kraft und B. M. Rode, in Vorbereitung.