

## Substituenteneinfluß auf die Bindung von Metallkationen an Amiden

Dietmar N. Fuchs und Bernd M. Rode\*

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

(Eingegangen 6. Mai 1980. Angenommen 13. Juli 1980)

### *The Influence of Substituents on the Binding of Metal Cations to Amides*

The interactions of a series of cations with acetamide and its homologs is investigated using  $^1\text{H}$ -n.m.r. spectroscopy. The complexation of a cation by the amide induces changes in the electronic distribution of the ligands which lead to different chemical shifts in the n.m.r. spectra. The results are in agreement with *ab initio*-calculations of the atomic population by the Mulliken Populations Analysis method using a minimal basis set.

(Keywords: Amide-cation interaction; Amide complex formation; Substitution effects)

### Einleitung

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte gezeigt werden, wie weit die Solvatationseigenschaften von Amiden durch eine *ab initio*-Berechnung der 1:1-Kation—Amid-Komplexe richtig wiedergegeben werden können.

Durch Ion—Solvens-Wechselwirkungen wird die elektronische Struktur der Liganden verändert. Die Veränderung der Atompopulation ist innerhalb einer Reihe von *ab initio*-Berechnungen durch die Mullikensche Populationsanalyse<sup>1</sup> zugänglich, experimentell wird sie zum Teil in  $^1\text{H}$ -Kernresonanzmessungen wiedergegeben, denn die chemische Verschiebung der Resonanzsignale ist in erster Linie abhängig von der Elektronendichte am betrachteten Kern. Das Ausmaß der Verschiebung der Kernresonanzsignale ist außerdem zumeist ein Maß für die Stärke der Kation—Amid-Wechselwirkungen.

Neben dem Einfluß der Kationengröße auf die Solvatationseigenschaften wurde der Einfluß verschiedener Alkylsubstituenten am Ace-

tamid untersucht, um zu sehen, wie sich Alkylreste am Stickstoff bzw. am  $\alpha$ -Kohlenstoff auf die Nucleophilie des Acetamidmoleküls auswirken.

## Methodik

### *Protonenresonanzmessungen*

Die Wechselwirkungen zwischen Kation und Amidmolekül erfolgt über das Sauerstoffatom<sup>2-4</sup>, dadurch wird der Doppelbindungscharakter der CN-Bindung verstärkt und damit in weiterer Folge die elektronische Umgebung der Amid-Protonen verändert. Innerhalb der Kernresonanzmessungen wurde die dadurch hervorgerufene Verschiebung des Resonanzsignals der Protonen am Stickstoff gemessen.

Um den Einfluß der Kationengröße auf die Ion—Solvens-Wechselwirkung beobachten zu können, wurden die wasserfreien Chloride der Alkali- und einiger Erdalkalimetalle verwendet,  $ZnCl_2$  wurde als „unechtes“ Übergangsmetallsalz zum Vergleich eingesetzt. Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten am Ligandmolekül wurden Acetamid, Propionamid und Butyramid bzw. *NMA* und *NEA* als Lösungsmittel verwendet.

Alle Lösungen der Chloride in den Amiden wurden unter getrockneter Stickstoffatmosphäre hergestellt und weiterverarbeitet. Die Kernresonanzspektren von *NMA* und *NEA* bzw. der dazugehörigen Lösungen wurden bei 30 °C und mit *TMS* als Standard aufgenommen. Für Butyramid, Propionamid und Acetamid war eine Erhöhung der Meßtemperatur auf 140 °C nötig, als Standard wurde deshalb C-silan- $d_{18}$  (1,1',3,3',5,5'-Hexakstrideuteromethyl-1,3,5-trisilacyclohexan) verwendet.

### *Ab initio-Berechnungen*

Die Populationsanalyse wurde im Rahmen einer *ab initio*-Berechnung mit einem GLO-Minimalbasissatz<sup>5</sup> durchgeführt. Die im Ligandmolekül des 1:1 Kation—Amid-Komplexes veränderten Atompopulationen wurden mit denen des freien Liganden verglichen.

Die Atompopulationen wurden mit aus der Literatur übernommenen Geometrien der Moleküle berechnet<sup>6</sup>. Für *NMA* und *NEA* wurde die stabilere Position der Alkylsubstituenten *cis*-ständig zum Carbonyl-Sauerstoff verwendet<sup>7</sup>. Die energetisch günstigste Lage des Kations im 1:1-Komplex wurde durch die Variation der Kationposition bestimmt. Die Geometrie des komplex gebundenen Liganden wurde nicht weiter optimiert. Die Verwendung einer Minimalbasis erlaubte die Berechnung der  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Be^{2+}$  und  $Mg^{2+}$ -1:1-Komplexe von Butyramid, Propionamid und Acetamid; außerdem wurde noch der  $K^+$ —Acetamid 1:1-Komplex berechnet. Schwerere Kation-Komplexe konnten wegen der hohen Zahl von Funktionen nicht berechnet werden.

Sämtliche Berechnungen wurden auf der CDC-3300 Rechenanlage der Universität Innsbruck durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Experiment*

Von jeder Salzlösung wurde eine Meßserie mit verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Die Diagramme  $\Delta d_{NH}$  (Änderung der

chemischen Verschiebung der Amidprotonen) gegen das Molverhältnis Salz:Amid ergeben bis zu einem Verhältnis 1:30 durchwegs eine lineare Abhängigkeit. Um die Meßergebnisse verschiedener Kationen untereinander direkt vergleichen zu können, wurden die Werte der Änderung der chemischen Verschiebung auf eine einheitliche Konzentration (Valverhältnis Kation:Amid = 1:100) bezogen. Durch die Wahl dieser Konzentrationseinheit ist es möglich, auch die schwerer löslichen Salze mit den anderen Ergebnissen zu vergleichen; ein möglicher Einfluß der

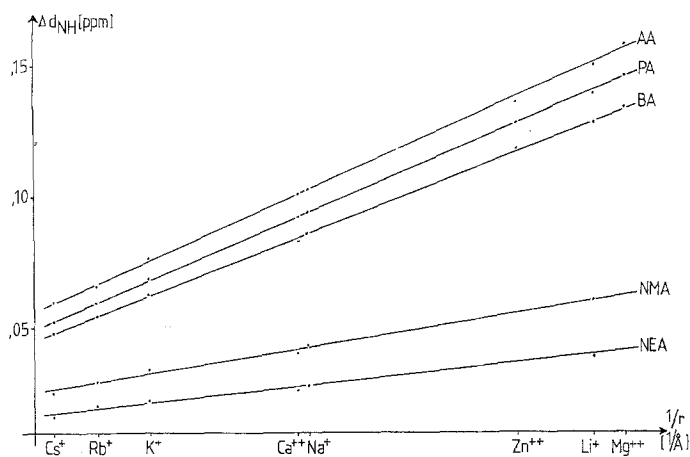


Abb. 1. Änderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Kationengröße (Valverhältnis Kation:Amid ist 1:100). Anstiege der Geraden ( $k$  in  $\text{ppm} \cdot \text{\AA}$ ) für Acetamid (AA) 0,094; Propionamid (PA) 0,087; Butyramid (BA) 0,082; N-Methylacetamid (NMA) 0,040; N-Ethylacetamid (NEA) 0,026

Anionen wird ausgeglichen und außerdem die Ladung der Kationen normiert. Der Vergleich der sich ergebenden Werte ist in Abb. 1 ( $\Delta d_{NH}$  gegen reziproken Ionenradius) angestellt: Die Änderung der chemischen Verschiebung ist indirekt proportional dem Ionenradius; mit Ausnahme von  $\text{Be}^{2+}$  ergeben sich lineare Abhängigkeiten für jedes Amid als Solvens. Je kleiner das Kation ist, desto größer wird die Beeinflussung der Elektronenstruktur der Ligandmoleküle, was mit ähnlichen Untersuchungen übereinstimmt<sup>8</sup>. Die abweichenden Werte für  $\text{Be}^{2+}$  dürften sich in der extremen Kleinheit des Ions begründen, die eine übergroße Annäherung des Ions an den Liganden ermöglicht.

Die Anstiege der resultierenden Geraden in Abb. 1 (die Werte von  $\text{Be}^{2+}$  wurden zur Berechnung nicht herangezogen) sind ein Maß für die Abhängigkeit der Änderung der chemischen Verschiebung vom Ionen-

radius. Durch Vergleichen der fünf Anstiege ist es nun möglich, auf die unterschiedlichen Solvatationseigenschaften der verschieden substituierten Acetamide zu schließen. Die Beeinflussung durch die Kationen nimmt in der Reihe  $NEA < NMA < BA < PA < AA$  zu: Alkylsubstituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Acetamid verringern den Einfluß von Kationen auf die elektronische Struktur des Acetamidmoleküls, der Effekt ist eher gering; erfolgt die Substitution am Amid-Stickstoff, so wird dieser Effekt verstärkt. Die Wirkung des Alkylsubstituenten als Elektronendonator, um die Acceptorwirkung des Kations auszugleichen, ist also am Stickstoff um einiges stärker als am  $\alpha$ -Kohlenstoff.

### Berechnung

Der Vergleich der Änderung der Atompopulationen gibt Aufschluß über den Einfluß der Substituenten am Acetamid auf die Ion—Ligand-Wechselwirkung (Tab. 1).

Tabelle 1. *Veränderung der Atompopulation (Amidprotonen) durch Komplexbildung*

	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Acetamid	—0,068	—0,053	—0,029	—0,024	—0,022
Propionamid	—0,060	—0,046	—0,025	—0,021	—
Butyramid	—0,059	—0,045	—0,025	—0,020	—
<i>NMA cis</i>	—	—	—0,038	—	—
<i>NEA trans</i>	—	—	—0,035	—	—

Die Substitution am  $\alpha$ -Kohlenstoff verringert die Beeinflussung der Elektronendichte am Amid-Proton, bei Butyramid mehr als bei Propionamid. Um diese Ergebnisse mit am Stickstoff substituierten Amiden vergleichen zu können, wurden die Li<sup>+</sup>-Komplexe auch mit *NMA* und *NEA* berechnet. Die Beeinflussung durch die Substitution ist in *NMA* stärker als in *NEA*, in beiden Fällen ist sie viel größer als bei Acetamid und den am  $\alpha$ -Kohlenstoff alkylierten Amiden.

### Vergleich zwischen Experiment und Rechnung

Um einen direkten Vergleich zwischen Rechnung und Experiment anstellen zu können, wurden die gemessenen Veränderungen der chemischen Verschiebung den berechneten Änderungen der Atompopulation in den Diagrammen  $\Delta d_{\text{NH}} \rightarrow \Delta q$  gegenübergestellt. Mit Ausnahme der Werte für Be<sup>2+</sup> ergeben sich lineare Beziehungen (Abb. 2—4).

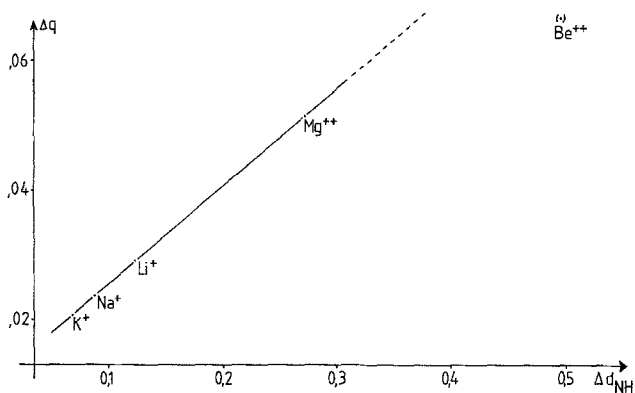


Abb. 2. Vergleich zwischen theoret. und exp. Werten (Acetamid)

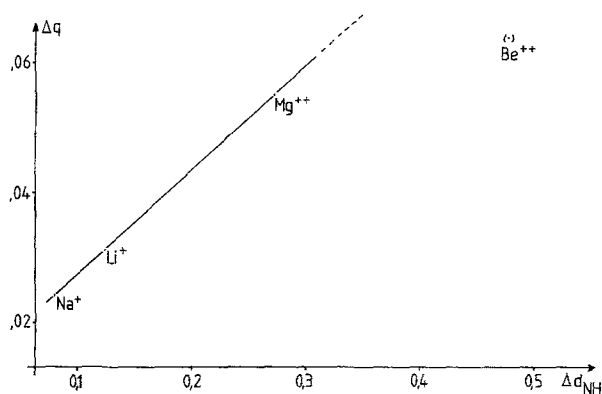


Abb. 3. Vergleich zwischen theoret. und exp. Werten (Propionamid)

Die durch das Experiment aufgezeigte Abweichung des Verhaltens von  $Be^{2+}$ -Lösungen wird durch die Rechnung nicht wiedergegeben, da die möglicherweise auftretenden besonderen Polarisierungseffekte durch die kleine Basis kaum berücksichtigt werden können.

Vergleicht man die Ergebnisse auf Grund des Substituenteneinflusses anhand der berechneten  $Li^+$ -Komplexe, so folgt aus den quantenchemischen Berechnungen für *NMA* und *NEA* eine größere Ladungsverschiebung durch Komplexbildung als für die am  $\alpha$ -Kohlenstoff alkylierten Acetamide. Das Experiment zeigt jedoch eine geringere Verschiebung der NMR-Signale bei N-substituierten Amiden. Richtig

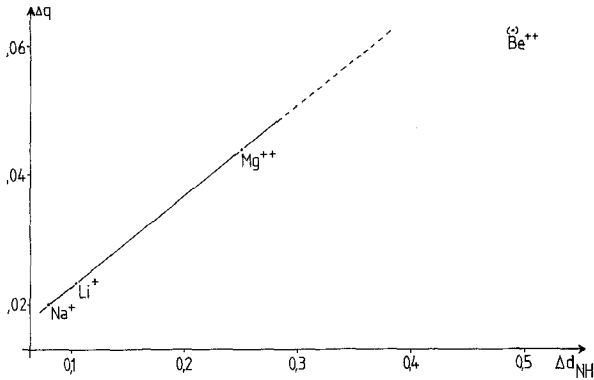
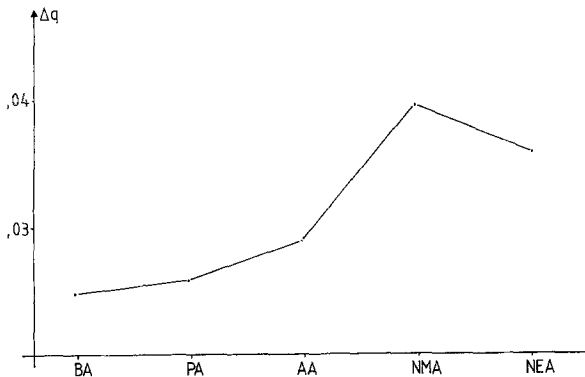


Abb. 4. Vergleich zwischen theoret. und exp. Werten (Butyramid)

Abb. 5. Veränderung der Atompopulationen durch  $Li^+$ -Amid-Wechselwirkung

gibt die Rechnung die Reihen Acetamid > Propionamid > Butyramid und  $NMA > NEA$  mit abnehmenden Veränderungen durch Komplexbildung wieder (Abb. 5).

Die am Stickstoff substituierten Acetamide können also offenbar nicht direkt mit den am Kohlenstoff substituierten verglichen werden. Es konnten zwar nicht alle Spektren bei gleicher Temperatur aufgenommen werden, doch der Hauptgrund dürfte im in der Rechnung eingesetzten Modell liegen: Für alle Amide wurden die 1:1-Komplexe berechnet, alle weiteren an der Solvathülle beteiligten Moleküle werden nicht berücksichtigt. Nun unterscheiden sich die einzelnen Amide sehr

stark in ihrer in Lösung vorliegenden Struktur; am Stickstoff substituierte Acetamide sind linear assoziiert<sup>9</sup>, während für am Stickstoff unsubstituierte Amide verschiedenste oligomere Strukturen möglich sind<sup>10</sup>. Es ist deshalb zu verstehen, daß das quantenchemische Modell die Reihe Acetamid, Propionamid und Butyramid richtig beschreibt und ebenso die Reihe *NEA*—*NMA*, eine unmittelbare Verbindung zwischen diesen beiden Reihen aber nicht zuläßt.

### *Schlußfolgerung*

Die Beschreibung der Elektronenverteilung mittels der *Mulliken* Populations Analysis gibt das Experiment richtig wieder. Alkylsubstituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Acetamid wirken ausgleichend auf den Einfluß von Kationen, und zwar je größer der Substituent, desto stärker die nivellierende Wirkung, dasselbe gilt für Alkylsubstituenten am Stickstoff. Ein Vergleich zwischen den beiden Amidtypen ist aus der Rechnung nur eingeschränkt möglich.

### **Dank**

Für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt 3725) gedankt.

### **Literatur**

- <sup>1</sup> *Mulliken, R. S.*, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- <sup>2</sup> *Rode, B. M., Preuss, H.*, Theor. Chim. Acta **35**, 369 (1974).
- <sup>3</sup> *Rode, B. M.*, Chem. Phys. Letters **35**, 517 (1975).
- <sup>4</sup> *Rode, B. M.*, Mh. Chem. **106**, 339 (1975).
- <sup>5</sup> *Clarke, P. A., Preuss, H.*, Z. Naturforsch. **27 a**, 1294 (1972).
- <sup>6</sup> *Sutton, L. E.*, Tables of Interatomic Distances. The Chemical Society. London. 1958. *Bates, W. W., Hobbs, M. E.*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2151 (1951).
- <sup>7</sup> *Leader, G. R., Gormley, J. F.*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5731 (1951).
- <sup>8</sup> *Fussenegger, R.*, Chem. Phys. Letters **44**, 95 (1976).
- <sup>9</sup> *Vaughn, J. W., Sears, P. G.*, J. Phys. Chem. **62**, 183 (1958).
- <sup>10</sup> *Davies, M., Hallman, H. E.*, Trans. Faraday Soc. **47**, 1170 (1951).