

STÖCHIOMETRIE UND BESTÄNDIGKEIT VON KOMPLEXEN MIT NMR-SHIFT-REAGENZIEEN

Klaus Roth, Michael Grosse und Dieter Rewicki<sup>1)</sup>

Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 22 November 1971; received in UK for publication 31 December 1971)

Auf empirischer Basis haben Lanthanidenkomplexe vielfach Anwendung bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen gefunden<sup>2)</sup>. Hierbei bedient man sich einiger vereinfachender Annahmen (z.B. Vernachlässigung der Kontaktwechselwirkung und des winkelabhängigen Anteils der Pseudokontaktwechselwirkung, Bildung von 1:1-Komplexen), auf deren Grundlage jedoch nicht alle beobachteten Phänomene erklärt werden können (z.B. Zusammenhang zwischen Verschiebungsparameter und Abstand<sup>3)</sup>, Abhängigkeit des Verschiebungsparameters von der Gesamtkonzentration an Substrat<sup>4)</sup>). Es erschien uns notwendig, Zusammensetzung und Struktur der mit Shift-Reagenzien in Lösung gebildeten Komplexe genauer zu untersuchen. Hier berichten wir über Ergebnisse bezüglich der Stöchiometrie und Beständigkeit derartiger Komplexe<sup>5)</sup>.

Wir haben zur Bestimmung der Stöchiometrie der Komplexe zwischen  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ <sup>6)</sup> und organischen Verbindungen in Lösung die "Jobsche Methode der kontinuierlichen Veränderungen" angewendet<sup>7)</sup>. Bei dieser Methode wird die Abhängigkeit der Komplexkonzentration  $[\text{A}_p\text{B}_q]$  von dem Molenbruch  $v = C_A / (C_A + C_B)$  unter der Bedingung  $C_A + C_B = \text{const.}$  untersucht. Weist die Darstellung  $[\text{A}_p\text{B}_q] = f(v)$  an der Stelle  $v_1$  ein Maximum auf, so gilt die Beziehung  $v_1 = q / (p + q)$ , d.h. bei der Bildung eines 1:1-Komplexes liegt das Maximum bei  $v_1 = 0.5$ . NMR-spektroskopisch läßt sich  $[\text{A}_p\text{B}_q]$  nicht direkt ermitteln, da infolge der ablaufenden Austauschprozesse nur gemittelte Signale beobachtet werden. Jedoch läßt sich NMR-spektroskopisch eine zu  $[\text{A}_p\text{B}_q]$  proportionale Größe bestimmen. Für das Gleichgewicht (1) gelten nämlich die Beziehungen (2) und (3) ( $C_S$  = Gesamtkonzentration an Substrat S;  $\delta$ ,  $\delta_0$  bzw.  $\delta_\infty$  = chemische Verschiebung des Substratsignals in der untersuchten Lösung, im freien Substrat bzw. im reinen Komplex):



$$\delta = q \cdot \frac{[\text{Komplex}]}{C_S} \cdot \delta_\infty + \frac{C_S - q \cdot [\text{Komplex}]}{C_S} \cdot \delta_0 \quad (2)$$

$$C_S(\delta - \delta_0) = [\text{Komplex}] \cdot q \cdot (\delta_\infty - \delta_0) \quad (3)$$

$C_S(\delta - \delta_0)$  stellt ein Maß für die Komplexkonzentration im Gleichgewicht dar. In Abb. 1 sind die Ergebnisse entsprechender Messungen am Beispiel des tert.-Butylalkohols bzw. des tert.-Butylamins jeweils bei zwei verschiedenen Gesamtkonzentrationen dargestellt. Die Kurven besitzen Maxima bei  $v_1 = 0.5$  (Kurve 1a,b) bzw. 0.55

und 0.57 (Kurve 2 a,b); offensichtlich wird nur im Falle des tert.-Butylalkohols ein Komplex mit  $p/q = 1$  gebildet, während beim tert.-Butylamin kompliziertere Verhältnisse vorliegen.

Um zu entscheiden, ob im Falle des tert.-Butylalkohols ein 1:1-Komplex oder ein anderer Komplex gleicher relativer Zusammensetzung vorliegt, wurde die Abhängigkeit  $\delta = f(m) = f(C_{Eu}/C_S)$  untersucht. Wenn ein 1:1-Komplex vorliegt, so sollten die folgenden Beziehungen gelten ( $K =$  Komplexbildungskonstante)<sup>8)</sup>:

$$K = \frac{(\delta - \delta_0)/(\delta_\infty - \delta_0)}{C_S \cdot [m - (\delta - \delta_0)/(\delta_\infty - \delta_0)] \cdot [1 - (\delta - \delta_0)/(\delta_\infty - \delta_0)]} \quad (4)$$

$$\delta - \delta_0 = \frac{\delta_\infty - \delta_0}{2} \left[ 1 + m + \frac{1}{K \cdot C_S} - \sqrt{\left(1 + \frac{1}{K \cdot C_S}\right)^2 + m \cdot \left(m + \frac{2}{K \cdot C_S} - 2\right)} \right] \quad (5)$$

In Abb. 2 sind entsprechende Meßergebnisse am Beispiel des tert.-Butylalkohols wiedergegeben. Da sich die Differenz  $(\delta - \delta_0)$  in diesem Fall erst bei Molverhältnissen  $m > 100$  innerhalb der Meßgenauigkeit nicht mehr ändert, konnte der  $\delta_\infty$ -Wert nicht unter den angegebenen Konzentrationsbedingungen, sondern nur bei wesentlich niedrigerer Alkoholkonzentration bestimmt werden ( $\delta_\infty = 14.43$  ppm). Nach Gl. (4) ergibt sich für tert.-Butylalkohol aus den Meßpunkten in dem Bereich von  $m = 0$  bis  $m = 5$  eine Komplexbildungskonstante  $K = 280 \pm 10$ . Nach Gl. (5) läßt sich mit Hilfe dieser Konstanten die in Abb. 2 gezeichnete Kurve konstruieren, die die beobachtete Abhängigkeit ausgezeichnet beschreibt. Daraus folgt, daß das Shift-Reagenz in Lösung mit tert.-Butylalkohol einen schwachen 1:1-Komplex bildet.

Beim tert.-Butylamin weist die Darstellung  $\delta = f(m)$  ein Maximum bei  $m = 2.25$  auf (Abb. 2). Auch beim Chinolin (Abb. 3) durchlaufen die Signale der H-Atome an C-4 bis C-8 Maxima, d.h. oberhalb bestimmter  $m$ -Werte erfahren die Signale Verschiebungen nach höherem Feld<sup>9)</sup>. Derartige konzentrationsabhängige "upfield shifts" sind bisher noch nicht beobachtet worden. Mit Hilfe der experimentell ermittelten  $\delta_\infty$ -Werte ergeben sich in diesen Fällen nach Gl. (4) keine Konstanten und der beobachtete Verlauf der Kurven läßt sich mit Gl. (5) nicht simulieren.

Voraussetzung für die Anwendung der Gl. (4) und (5) ist die Bildung eines 1:1-Komplexes. Diese Voraussetzung ist im Falle der untersuchten N-Basen offensichtlich nicht erfüllt. Beim tert.-Butylamin weist bereits der Verlauf der Jobschen Kurven mit einem Maximum bei  $v_1 = 0.57$  (anstelle von 0.50 für einen 1:1-Komplex und 0.66 für einen 1:2-Komplex) auf die Bildung Eu-reicherer Komplexe hin. Die Bildung mehrerer Komplexe, z.B. eines 1:1- und eines 1:2-Komplexes nebeneinander, könnte die Maxima der Funktionen  $\delta = f(m)$  in den Abb. 2 und 3 zwanglos erklären, wenn  $\delta_\infty(1:1\text{-Komplex}) > \delta_\infty(1:2\text{-Komplex})$  ist<sup>11)</sup>. Wir nehmen daher an, daß das beim tert.-Butylalkohol erfolgreiche Verfahren zur Bestimmung von  $K$  bei den stärkeren N-Basen deshalb versagt, weil über den 1:1-Komplex hinaus weitere Komplexe gebildet werden.

Für eine genauere Analyse des Kurvenverlaufs  $\delta = f(m)$  im Falle der N-Basen

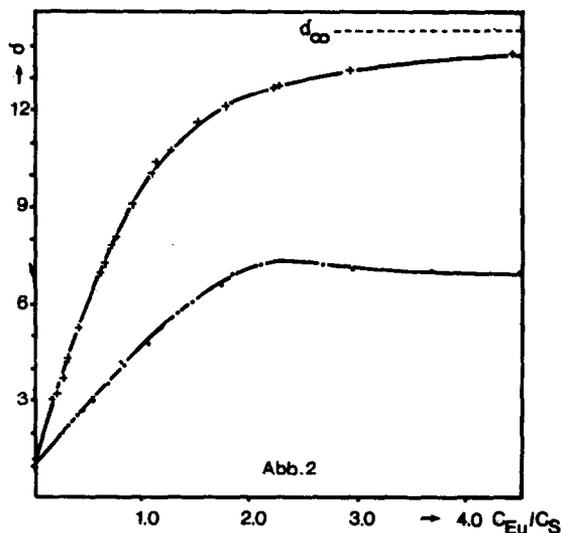
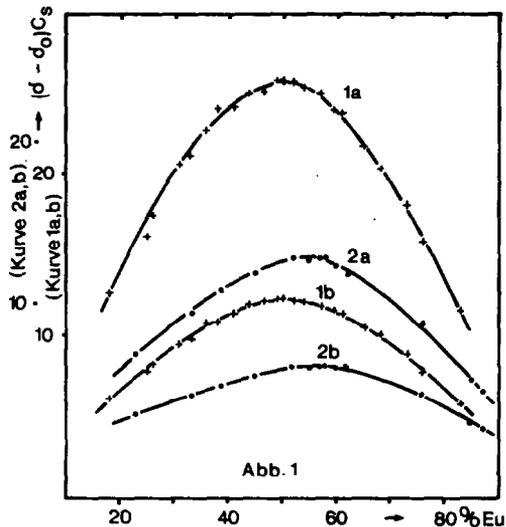
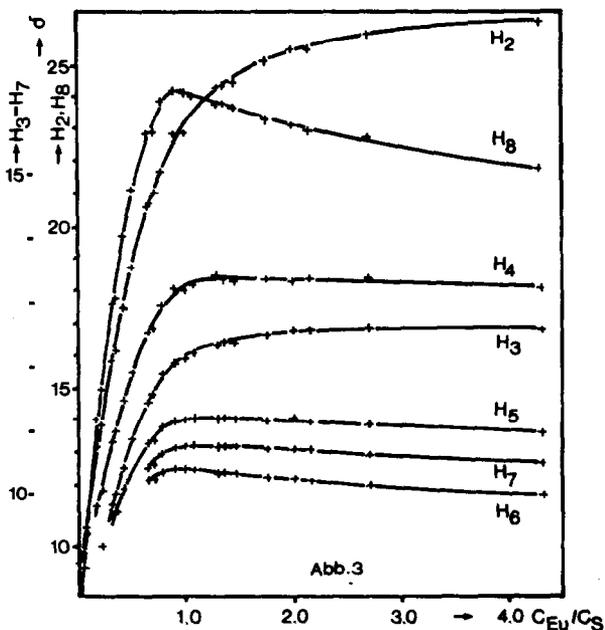


Abb. 1. Jobsche Methode angewendet auf die Komplexbildung von  $Eu(fod)_3$  mit tert.-Butylalkohol in  $CCl_4$  (·····) bzw. mit tert.-Butylamin in  $CDCl_3$  (·····).  $C_S + C_{Eu} = 0.0914$  (1a),  $0.0457$  (1b),  $0.104$  (2a) und  $0.0518 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (2b).

Abb. 2.  $d = f(m)$  in  $CCl_4$  für das  $CH_3$ -Signal des tert.-Butylalkohols (·····) ( $C_S = 0.0183 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bzw. des tert.-Butylamins (·····) ( $C_S = 0.0130 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Die ausgezogene Kurve für tert.-Butylalkohol wurde nach Gl.(5) mit  $K = 280$  simuliert.

Abb. 3.  $d = f(m)$  in  $CCl_4$  für die verschiedenen H-Atome des Chinolins. Bei  $m < 0.6$  ist eine Zuordnung der Signale für die Protonen an C-5 bis C-7 nicht mehr möglich;  $C_S = 0.0852 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



müßten die Komplexbildungskonstanten  $K_1$  der nebeneinander vorliegenden Komplexe einzeln ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, daß der 1:1-Komplex stabiler ist als höhere Komplexe und daher im Falle  $C_S \gg C_{Eu}$  praktisch nur der 1:1-Komplex vorliegt, läßt sich aus Gl. (4) die folgende Beziehung ableiten:

$$C_S = C_{Eu}(\delta_\infty - \delta_0)/(\delta - \delta_0) - 1/K \quad (6)$$

Wird  $\delta$  unter der Bedingung  $C_S \gg C_{Eu}$  bei verschiedenen  $C_S$ - bzw.  $C_{Eu}$ -Werten gemessen und  $C_S$  gegen  $C_{Eu}/(\delta - \delta_0)$  aufgetragen, so läßt sich aus der Steigung der sich ergebenden Geraden  $\delta_\infty$  und aus dem Achsenabschnitt  $K$  (für den 1:1-Komplex) näherungsweise bestimmen. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange<sup>12)</sup>.

### Literatur und Erläuterungen

- (1) Institut für organische Chemie der FU Berlin, 1 Berlin 33, Thielallee 63/67.
- (2) J.K.M.SANDERS und D.H.WILLIAMS, J.Amer.chem.Soc. 93, 641 (1971).
- (3) A.RAFALSKI, J.BARCISZEWSKI und M.WIEWIORSKI, Tetrahedron Letters 1971, 2829.
- (4) K.K.ANDERSEN und J.J.UEBEL, Tetrahedron Letters 1970, 5253.
- (5) Vgl. hierzu: (a) H.van BREDERODE und W.G.B.HUYSMANS, Tetrahedron Letters 1971, 1695; R.A.BAUMAN, ebenda 1971, 419; (b) I.FLEMING, S.W.HANSON und J.K.M.SANDERS, ebenda 1971, 3733; (c) R.E.RONDEAU und R.E.SIEVERS, J.Amer.chem.Soc. 93, 1522 (1971); (d) J.K.M.SANDERS und D.H.WILLIAMS, Tetrahedron Letters 1971, 2813.
- (6) Die Untersuchungen wurden mit dem von RONDEAU und SIEVERS<sup>5c)</sup> beschriebenen Eu-Chelatkomplex des Heptafluor-dimethyl-octandions-(2.4)  $[Eu(fod)_3]$  ausgeführt, und zwar mit einem VARIAN A-60A.
- (7) H.L.SCHLÄFER, Komplexbildung in Lösung, Springer-Verlag Berlin 1961; eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode, nämlich das Vorliegen des Komplexbildners in monomerer Form unter den Meßbedingungen, haben wir durch Molekulargewichtsbestimmungen in  $CCl_4$  überprüft und erfüllt gefunden.
- (8) Differenziert man Gl.(5) nach  $m$ , so ergibt sich für den sogenannten  $\Delta_{Eu}$ -Wert [P.V.DEMARCO und Mitarbeiter, J.Amer.chem.Soc. 92, 5734 (1970)] bzw. Shift-Parameter "S" (A.F.COCKERILL und D.M.RACKHAM, Tetrahedron Letters 1970, 5149) die folgende Beziehung:
 
$$\Delta_{Eu} = S = \left[ \frac{d(\delta - \delta_0)}{dm} \right]_{m \rightarrow 0} = K \cdot C_S \cdot (\delta_\infty - \delta_0) / (K \cdot C_S - 1)$$
 Hieraus erklärt sich zwanglos die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta_{Eu}$  bzw. "S".
- (9) Auffallend ist, daß alle H-Atome des carbocyclischen Ringes Maxima durchlaufen. Unsere Ergebnisse weichen von denen anderer Autoren<sup>1,10)</sup>, die  $Eu(DPM)_3$  als Shift-Reagenz verwendeten, in charakteristischer Weise ab.
- (10) H.HUBER und C.PASCUAL, Helv.chim.Acta 54, 913 (1971).
- (11) Auf einer entsprechenden Basis ließen sich auch die von anderen Autoren<sup>5b)</sup> beobachteten Kurven  $\delta = f(m)$  bei Verbindungen mit mehreren basischen Zentren erklären.
- (12) Vgl. hierzu: I.ARMITAGE und Mitarbeiter, Chem.Comm. 1971, 1281.