

Ein Modell zur Beschreibung der Lanthaniden-induzierten Verschiebungen bei zweizähnigen Liganden—1,3-Diole

Von

Otmar Hofer

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

und

Herfried Griengl und Peter Nowak*

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie,
Technische Universität Graz, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. April 1977)

*A Model for the Calculation of Lanthanide Induced Shifts of
Bidentate Ligands—1,3-Diols*

The NMR—LIS data of the four diastereomeric 2-(hydroxyphenylmethyl)cyclohexanols **1—4** are used to test two possible computational models for bidentate $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ complexes. A model taking into account the presence of two equivalent coordination centers by averaging the corresponding dipolar fields of both centers proved to be superior to the simpler one assuming only one dipolar field with a fictive coordination center at a point equidistant between the two actual coordination sites.

Einleitung

Die Lanthaniden—Verschiebungs-Technik hat sich seit der ersten Arbeit auf diesem Gebiet¹ stürmisch entwickelt^{2—7}. Die bald einsetzende quantitative Nutzung der durch Lanthanidionen induzierten Verschiebungen (LIS) wurde vor allem durch den Einsatz von Computerprogrammen ermöglicht, die eine rechnerische Überprüfung der postulierten Molekülgeometrie innerhalb des Komplexes erlauben^{6, 7}. Die LIS-Daten werden dabei unter der Annahme eines axialsymmetrischen Dipolfeldes (*McConnell—Robertson-Gleichung*⁸) beschrieben, des-

* Derzeit: Vianova Kunstharz AG, Forschungszentrum Graz, Leechgasse 21, A-8010 Graz, Österreich.

sen magnetische Hauptachse durch die Verbindungsline Koordinationszentrum—errechnete Lanthanidenposition gegeben ist.

$$\Delta = K [(3 \cos \theta - 1) r^{-3}]$$

Δ ist der beobachtete *LIS*-Wert (meist auf den 1 : 1-Komplex extrapoliert; in ppm oder Hz), r ist die Distanz zwischen dem Lanthanidion und dem Atom, dessen *LIS* berechnet werden soll, und θ ist der Winkel zwischen der Verbindungsline Lanthanidion — beobachtetes Atom und der magnetischen Hauptachse. Der Ausdruck in eckiger Klammer wird allgemein als geometrischer Faktor bezeichnet, K ist eine Proportionalitätskonstante, die für alle individuellen Δ -Werte innerhalb eines Komplexes gilt.

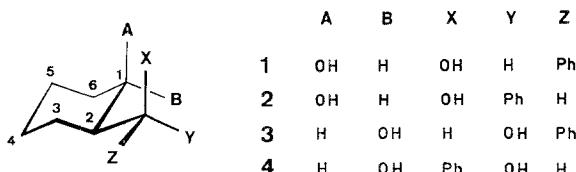
Bei diesen Rechnungen beschränkte man sich meist auf monofunktionelle Moleküle oder auf polyfunktionelle mit einer stark dominierenden Koordinationsstelle, um jede Komplikation bezüglich des Rechenmodells zu vermeiden. Mehrfachkoordination hat eine Überlagerung der Dipolfelder zur Folge^{9, 10}, wobei nun zwei oder mehr Lanthanidenpositionen optimiert werden müssen. Für eine einwandfreie rechnerische Behandlung von monofunktionellen Molekülen benötigt man mindestens vier kernmagnetische Resonanzsignale, die einer Lanthanid-induzierten Verschiebung unterworfen sind, da die Rechnung vier unbekannte Parameter optimiert: drei Koordinatenwerte für die Lanthanidenposition und einen Proportionalitätsfaktor, der die Umrechnung des geometrischen Faktors aus der *McConnell—Robertson*-Gleichung auf aktuelle, beobachtete *LIS*-Werte erlaubt. Bei zwei Koordinationszentren erhöht sich die Zahl der Variablen auf neun, da noch ein Molenbruch für die Besetzung der Zentren dazukommt; man muß also mindestens neun auswertbare Signale haben. Diese Schwierigkeit kann man durch a priori-Annahmen bestimmter relativer Anordnungen des Lanthanidions zur Koordinationsstelle umgehen. Meist handelt es sich bei Rechnungen dieser Art jedoch um halbquantitative Abschätzungen¹¹.

Die Behandlung bifunktioneller Verbindungen mit zwei identischen koordinationsfähigen Liganden, die innerhalb eines symmetrischen Grundgerüsts symmetrisch angeordnet sind, ist einfacher^{12, 13}. In diesen Systemen reduziert sich die Zahl der zu bestimmenden Parameter wieder auf vier, da die Koordination des Lanthanidions zu den beiden Koordinationszentren völlig gleich erfolgt.

Ein weiterer spezieller Fall von bifunktionellen Derivaten sind solche Moleküle, in denen die zwei koordinierenden Zentren die Ausbildung eines zweizähnigen Komplexes erlauben. Darüber soll in dieser Arbeit berichtet werden.

Als Modellverbindungen wurden die vier diastereomeren Diole **1—4**¹⁴ ausgewählt. Sie besitzen identische Koordinationsstellen, die räumliche Anordnung der weiteren Atome relativ zu den Koordinationsstellen ist jedoch verschieden. Die Diole **1—4** sind daher zur Überprüfung eines mathematischen Modells zur Beschreibung von zweizähnigen Lanthanidenkomplexen ausgezeichnet geeignet.

Schema 1

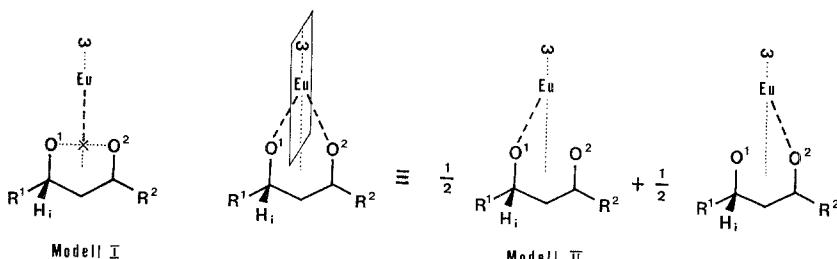


Durch einen Kunstgriff konnte das Programm *PDIGM* von *Davis* und *Willcott*^{15, 16} auch zur rechnerischen Behandlung der Überlagerung von zwei Dipolfeldern mit gleichem Ursprung, aber verschieden orientierten magnetischen Hauptachsen ohne weitere Modifikationen nutzbar gemacht werden.

Methodik

Bei einem Modell für zweizähnige Liganden mit gleichartigen Koordinationsstellen muß berücksichtigt werden, daß sich die Koordinationszentren dem koordinationsfähigen Lanthanidion gegenüber auch gleichartig verhalten. So müssen — gleiche Bindungsstärke der beiden Koordinationszentren vorausgesetzt — auch die Distanzen vom Lanthanidion zu den zwei Zentren von etwa gleicher Größe sein. Man erhält also eine weitgehend symmetrische Anordnung des Lanthanidions relativ zu den beiden Koordinationszentren, in (oder zum mindesten nahe) der Ebene, die von allen Punkten beschrieben wird, die äquidistant zu den beiden Zentren sind; diese Ebene soll im folgenden kurz als ω -Ebene bezeichnet werden. Unabhängig davon ist zunächst die Symmetrie des gesamten Substratmoleküls.

Schema 2



Diese Erwägungen führen zu zwei prinzipiell möglichen Modellen, die im Schema am Spezialfall der 1,3-Diole gezeigt sind.

Die strichlierte Linie im Schema 2 zeigt den Verlauf der magnetischen Hauptachse(n) an, der Punktdipol sitzt am mittleren Aufenthaltsort des Lanthanidions. Für die Koordination des Eu(III) sollten ungleiche Reste R¹ und R² nur dann eine Rolle spielen, wenn die Hydroxygruppen dadurch in eine stark unterschiedliche sterische Abschirmung gelangen (die elektronischen Verschiedenheiten der beiden OH-Gruppen sind in den untersuchten Verbindungen gering). Für die Diole **2** und **4** sind am ehesten Komplikationen aus sterischen Effekten zu erwarten, da in diesen Verbindungen die raumbeanspruchende Phenylgruppe in den Raum zwischen den beiden Koordinationszentren hineinragt; **1** und **3** sollten somit die bessere Übereinstimmung von gemessenem und berechneten *LIS*-Daten ergeben.

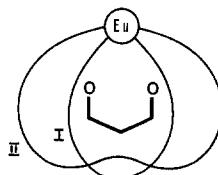


Abb. 1. Schematische Darstellung des Dipolfeldes (im Querschnitt als Linie gleicher Verschiebung angedeutet) für die Modelle I und II

Modell I liegt die Annahme eines fiktiven Koordinationszentrums in der Mitte der Verbindungsline der beiden tatsächlichen Zentren zugrunde, die Koordinationsstelle wird also in die ω -Ebene verlegt. Dadurch ist die rechnerische Behandlung auf eine pseudo-monofunktionelle Verbindung reduziert¹⁷. Für die Diole **1**, **3** und **4** war jedoch dieses Modell zur Auswertung der gemessenen *LIS* nicht befriedigend.

Es sollte daher ein Modell geprüft werden, das den natürlichen Gegebenheiten eines zweizähnigen Komplexes eher entspricht. Dies müßte beim Modell II der Fall sein, wo beide möglichen magnetischen Hauptachsen, die sich aus einer äquivalenten Behandlung der beiden Koordinationszentren ergeben, zu gleichen Anteilen berücksichtigt werden. Man erhält dabei zwei sich überlagernde Dipolfelder. In Abb. 1 sind die sich aus Modell I und II ergebenden Felder einander gegenübergestellt. Die berechneten *LIS* differieren für die beiden Modelle je nach der Position des ausgewerteten Protons relativ zum Lanthanidion (für die Schnittpunkte der Linien ist der Unterschied gleich Null).

Die Behandlung eines zweizähnigen Komplexes nach Modell II ist von der üblichen Berechnung der *LIS* eines einzähnigen Komplexes nicht prinzipiell verschieden. Das Modell entspricht einem oktaedrischen Kom-

plex vom Typ $Me(O—O)_3S_2$; Me ist das Lanthanidion, $(O—O)$ die 1,3-Diketoverbindung des Reagens und S_2 symbolisiert entweder zwei monofunktionelle Substratmoleküle oder ein bifunktionelles Substratmolekül mit einer derartigen Anordnung der Koordinationszentren, daß Zweifachkoordination zu einem Lanthanidion erfolgen kann. Die Parallelität einer doppelten Einfachkoordination und einer Zweifachkoordination ist nur dann vollkommen, wenn im ersten Fall die beiden Substratmoleküle im Komplex *cis* konfiguriert vorliegen; im zweiten Fall wird dies durch die chemischen Bindungen zwischen den Koordinationsstellen erzwungen. Eine Komplexgeometrie, wie sie bei 1,3-Diolen vorliegen muß, kann auch für monofunktionelle Substrate zutreffend sein, wie die Röntgenstrukturanalyse von $Eu(dpm)_3(DMF)_2$ zeigt. Es wurde die übliche quadratisch antiprismatische Geometrie gefunden, wobei die beiden Dimethylformamideinheiten *cis* zueinander stehen^{18, 19}.

Die Aussage, daß für ein- und zweizähnige Liganden gleiche elektronische Strukturen im Ligandenfeld des Komplexes vorliegen können, ist für Modell II von Bedeutung, da ja in diesem eine Aufspaltung des zweizähnigen Liganden in zwei einzähnige vorgenommen wird.

Für die Berechnung wurde das Programm *PDIGM*^{15, 16} herangezogen. Modell I bietet keinerlei Schwierigkeiten, Modell II erfordert eine etwas kompliziertere Vorgangsweise, die auch vom Programm her bestimmt wird. Die magnetische Hauptachse ist darin durch den Nullpunkt des Koordinatensystems und die in Inkrementen veränderte Lanthanidenposition festgelegt. So muß auch das Koordinationszentrum des untersuchten Moleküls so im Koordinatensystem liegen, daß es in den Koordinatenursprung zu liegen kommt. In Modell II sind jedoch zwei Koordinationszentren vorhanden, zu denen zwar nur eine Lanthanidenposition gehört, aber zwei Dipolfelder mit zwei magnetischen Hauptachsen. Um den Einfluß beider Dipolfelder auf jedes Proton H_i des Substratmoleküls berücksichtigen zu können, wird zunächst O^1 in den Ursprung des Koordinatensystems gelegt und der Einfluß des Dipolfeldes mit der magnetischen Hauptachse $O^1—Eu$ auf jedes Proton H_i berechnet. Zur Erfassung des Dipolfeldes mit der Hauptachse $O^2—Eu$ spiegelt man das Substratmolekül um die Ebene ω , so daß O^2 nun im Koordinatenursprung liegt und alle H_i neue cartesische Koordinaten erhalten. Dann berechnet man den Einfluß des zweiten Dipolfeldes (Hauptachse $O^2—Eu$) auf jedes Proton H_i . Durch Mittelung der Ergebnisse beider Dipolfelder für jedes H_i wird die gleichzeitige Wirkung beider Dipolfelder simuliert. Für den postulierten Fall, daß das Europiumion in der ω -Ebene liegt, werden die beiden Dipolfelder identisch, d. h. man hat das System: ein Koordinatensatz (für das Substratmolekül) und zwei Dipolfelder in ein gleichwertiges System: zwei Koordinatensätze und ein Dipolfeld umgewandelt.

Abb. 2 soll beide Koordinatensätze verdeutlichen; die magnetischen Hauptachsen für **a** und **b** sind identisch (strichlierte Linie). Entsprechende Positionen, deren geometrischer Faktor gemittelt werden muß, sind durch gleiche Kennzeichnung hervorgehoben. Die Distanz $Eu \cdots H$ ist in **a** und **b** gleich, der Winkel θ jedoch nicht. Da-

mit ergibt sich für die *McConnell—Robertson*-Beziehung folgende Form:

$$\Delta = \frac{1}{2} K [(3 \cos \theta_1 - 1) r^{-3} + (3 \cos \theta_2 - 1) r^{-3}].$$

Erst die gemittelten geometrischen Faktoren werden mit den beobachteten *LIS*, die ja von beiden Feldern bestimmt werden, korreliert.

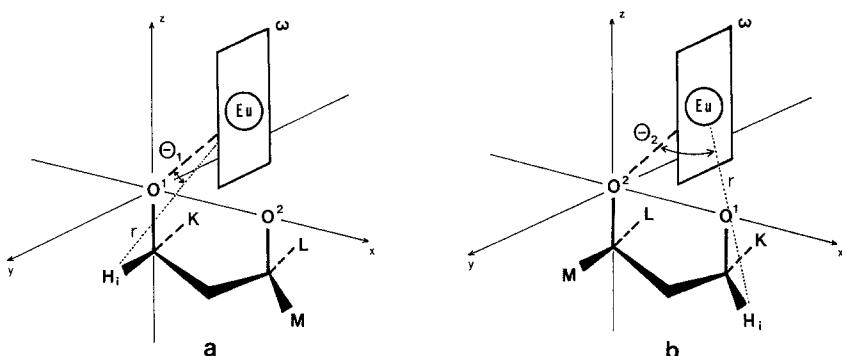


Abb. 2. Darstellung der beiden Koordinatensätze, aus denen sich Modell II zusammensetzt

Ergebnisse und Diskussion

Die Dehnung der NMR-Spektren bei Zugabe von $\text{Eu}(dpm)_3$ ist groß genug, um für jedes einzelne Proton einen *LIS*-Wert zu erhalten. Dabei können die Daten für die Cyclohexanprotonen, besonders die vom Koordinationszentrum weiter entfernten, Fehler bis zu 10% aufweisen, da diese Signale erst bei höherer Reagenskonzentration genügend getrennt werden und daher nicht über den ganzen Bereich verfolgt werden können. Gute und sofort zuzuordnende Werte liefern das Proton an C-1, das in allen Verbindungen axiale Proton an C-2, das benzylike Proton und das aromatische *para*-ständige Proton. Diese vier Protonen bekannter Zuordnung genügen vorerst, um die Lanthanid-position zu bestimmen. Die aromatischen *ortho*- und *meta*-Protonen sind — obwohl der *LIS*-Wert sehr genau zu bestimmen ist — nicht uneingeschränkt zu verwenden, da Rotamere unbekannter Populationen den Wert bestimmen. Das Proton am C-2 wird (außer im Diol 1) aus dem unaufgelösten Cyclohexanmultiplett am stärksten verschoben; die Identifizierung des Signals ist eindeutig, da es als einziges aus dem Multiplett stammende Proton keine geminale Kopplung aufweist.

Von Bedeutung ist ferner, daß bei Erhöhung der Reagensmenge keine Änderung der vicinalen Kopplung des Resonanzsignals des benzylischen Protons in **1—4** auftritt. Die in Abb. 3 gezeigten Konformationen sind demnach sowohl mit als auch ohne Koordination mit dem Lanthanidion die energetisch bevorzugten. Bei Reagenszugeben werden demnach die O—H···O-Brücken¹⁴ durch den zweizähnigen Komplex O···Eu···O ersetzt.

Daß die untersuchten 1,3-Diole mit dem Verschiebungs-Reagens einen zweizähnigen Komplex bilden, geht aus der graphischen Darstellung der chemischen Verschiebungen für die einzelnen Protonen als Funktion des Molverhältnisses Verschiebungsreagens : Substrat hervor. Bei einem 1 : 1-Verhältnis tritt ein Knick auf und die chemischen Verschiebungen bleiben bei weiterer Zugabe von Reagens nahezu konstant.

Nachdem die günstigste Lanthanid-position unter Verwendung der vier sofort zuzuordnenden Protonen festgelegt war, konnten Erwartungswerte für die übrigen acht Methylenprotonen des Cyclohexanringes errechnet und ebenfalls eine Zuordnung getroffen werden. Dazu wurde auch — soweit eindeutig feststellbar — das Kopplungsmuster (axial oder äquatorial) herangezogen. Infolge der großen Protonenzahl fallen jedoch oft Signale (zumindest teilweise) zusammen; bei sehr hohen Konzentrationen an Verschiebungsreagens ist die Auftrennung besser, allerdings tritt dann eine fortschreitende Linienverbreiterung ein, die eine Bestimmung der Kopplungskonstanten ebenfalls erschwert.

Zuletzt wurde nochmals die Lanthanid-position unter Berücksichtigung aller Neuzuordnungen jeweils für Modell I und II optimiert.

Als Maß für die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten wurde der *R*-Faktor herangezogen, der wegen der statistischen Auswertbarkeit besonders geeignet ist^{7, 16, 21}.

$$R = [\sum (\Delta_{\text{exp}} - \Delta_{\text{ber}})^2 / \sum (\Delta_{\text{exp}})^2]^{1/2}$$

R-Faktoren über 0,15 zeigen eine Nichtübereinstimmung von Modellvorstellung und Experiment an; *R* > 0,1 mahnt bereits zur Vorsicht.

In Tab. 1 und 2 sind die Ergebnisse für die Verbindungen **1—4** zusammengefaßt.

Die Beschreibbarkeit der experimentellen Daten nach Modell I ist für **3** (*R* = 0,079) gut, für **1** bzw. **4** (0,125 bzw. 0,122) mit Vorbehalt zureichend und für **2** (0,32) unbrauchbar. Die durchschnittliche Genauigkeit der Messungen liegt bei etwa 5%, die LIS-Werte der zu den OH-Gruppen α -ständigen Protonen enthalten sicher einen Kontakt-Verschiebungs-Anteil, der einen Fehler bis zu 10% verursachen kann. Die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten

Tabelle 1. Experimentelle und nach Modell I bzw. II berechnete LIS-Daten [in ppm, extrapoliert auf den 1 : 1-Komplex, Eu(dpm)₃, CDCl₃]

| Proton | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | |
|-----------------|------|---------------------|---------|------|---------------------|---------|------|---------------------|---------|------|---------------------|---------|
| | exp. | Mod. I ^a | Mod. II | exp. | Mod. I ^a | Mod. II | exp. | Mod. I ^a | Mod. II | exp. | Mod. I ^a | Mod. II |
| C-1 H | 16,6 | 17,7 | 17,4 | 25,9 | 24,0 | 24,8 | 16,7 | 16,9 | 16,5 | 19,4 | 18,9 | 20,5 |
| benzyl. H | 18,0 | 16,1 | 17,4 | 23,6 | 13,9 | 21,5 | 15,7 | 16,2 | 16,5 | 16,6 | 12,8 | 14,5 |
| arom. o-H | 5,3 | — | — | 5,5 | — | — | 4,3 | — | — | 8,6 | — | — |
| m-H | 1,5 | — | — | 1,1 | — | — | 1,4 | — | — | 1,6 | — | — |
| p-H | 1,6 | 1,0 | 1,2 | 1,1 | 2,1 | 0,8 | 1,4 | 1,1 | 1,1 | 1,6 | 1,8 | 1,8 |
| C-2 H | 13,6 | 12,1 | 13,2 | 16,5 | 16,7 | 17,7 | 19,3 | 18,9 | 19,0 | 19,2 | 21,2 | 19,2 |
| C-3 H ax. | 17,7 | 20,0 | 17,6 | 12,8 | 21,0 | 13,5 | 8,5 | 7,4 | 7,5 | 8,9 | 9,0 | 9,1 |
| eq. | 10,0 | 9,3 | 9,1 | 6,5 | 6,5 | 8,6 | 6,8 | 7,4 | 6,8 | 7,2 | 7,4 | 7,1 |
| C-4 H ax. | 4,4 | 4,5 | 6,4 | 6,0 | 6,6 | 7,2 | 4,2 | 6,0 | 5,7 | 4,7 | 5,3 | 4,9 |
| eq. | 4,3 | 4,1 | 3,3 | 4,5 | 1,7 | 2,2 | 4,2 | 3,9 | 3,9 | 3,6 | 4,2 | 4,1 |
| C-5 H ax. | 6,1 | 6,2 | 6,2 | 5,3 | 1,4 | 5,0 | 4,2 | 3,0 | 4,7 | 7,3 | 8,7 | 5,8 |
| eq. | 4,1 | 2,7 | 3,4 | 4,8 | 0,7 | 3,2 | 4,2 | 3,6 | 3,4 | 2,9 | 2,8 | 3,4 |
| C-6 H ax. | 6,9 | 5,3 | 7,6 | 7,7 | 9,0 | 9,8 | 8,5 | 8,1 | 8,4 | 7,3 | 6,8 | 7,1 |
| eq. | 6,9 | 6,7 | 6,7 | 8,0 | 7,8 | 9,4 | 6,8 | 6,7 | 5,9 | 3,6 | 2,9 | 4,9 |
| OH _b | 37,8 | — | — | 39,2 | — | — | 39,1 | — | — | 38,0 | — | — |

^a Die in der Tabelle angeführte Zuordnung gilt für Modell II, bei Modell I treten in einigen Fällen (bei naheliegenden LIS-Werten) Abweichungen für die Methylenprotonen des Cyclohexanrings ein.

^b Mittleres OH-Signal; in dem Spektren ohne Eu(dpm)₃ treten zwei OH-Resonanzen auf (entsprechend einem freien und einem Wasserstoffbrücken-gebundenem¹⁴), sobald Reagens zugegeben wird, ist nur mehr ein mittleres Signal zu beobachten.

sollte somit im Bereich von $R = 0,05\text{--}0,10$ (entsprechend 5–10% Fehler) liegen. Diese Erwägungen legen nahe, daß das Modell I nicht adäquat ist.

Bei Modell I wird zwar die Koordinationsstelle genau zwischen den Sauerstoffatomen angenommen, bezüglich der Lanthanid-position wird jedoch keine Einschränkung getroffen. Interessant ist nun, daß

Tabelle 2. Komplexgeometrien nach Modell I bzw. II

| Verb. | Modell I | | | Modell II | | | R (I) | % ^c |
|----------|----------------------|-----------------------|---------|-----------|----------|----------|---------------------|----------------|
| | r [Å] ^a | α ^b | R (I) | r | α | R (II) | R (I) R (II) | |
| 1 | 2,7 | 3,0 | 18 | 0,125 | 2,6 | 12 | 0,077 | 1,62 |
| 2 | 2,2 | 2,5 | 0 | 0,320 | 2,5 | 0 | 0,132 | 2,42 |
| 3 | 2,5 | 2,8 | 20 | 0,079 | 2,5 | 15 | 0,071 | 1,11 |
| 4 | 2,7 | 3,0 | 0 | 0,122 | 2,6 | —8 | 0,088 | 1,38 |

^a Die erste Distanzangabe bezieht sich auf den Abstand Lanthanid-ion—fiktives Koordinationszentrum, die zweite Angabe ist die entsprechende Distanz Lanthanidion—koordinierendes Sauerstoffatom.

^b Winkel zwischen der [C—O O—C]- und der [O—Eu—O]-Ebene; siehe auch Abb. 3.

^c „Confidence level“ in %; entsprechend dem Verhältnis der R -Faktoren der vorhergehenden Spalte für 8 Freiheitsgrade (12 berücksichtigte Signale minus 4 errechnete Parameter^{7, 16, 21}); für **1** kann z. B. Modell II mit 98,5% Gewißheit als das entsprechendere angesehen werden.

in allen vier Fällen jene Lanthanid-position, welche die beste Übereinstimmung gibt, genau symmetrisch zu den beiden Sauerstoffatomen in der ω -Ebene liegt, d. h. die errechnete Position entspricht der Erwartung und rechtfertigt auch die Annahme dieser Restriktion für Modell II; letzteres sollte dann vergleichbare Lanthanid-positionen, aber ein verbessertes Dipolfeld bringen.

Anwendung des Modells II ergibt durchwegs bessere Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Daten. Die R -Faktoren für **1**, **3** und **4** liegen jetzt im erwarteten Bereich (0,077, 0,071 und 0,088), auch bei **2** ist die Übereinstimmung wesentlich verbessert und liegt, mit $R = 0,132$, gerade noch akzeptabel.

Für **2** und **4** ist eine schlechtere Übereinstimmung von gemessenen und berechneten LIS-Werten aus zwei Gründen zu erwarten. Zunächst sind die im Formelschema und in Abb. 3 gezeigten Konformationen nicht mehr die ausschließlich begünstigten, wie ein Vergleich der Kopplungskonstanten der benzyllischen Protonen der Diole **2** und **4** mit denen der entsprechenden cyclischen Benzaldehydacetale¹⁴ nahelegt, in denen die

gezeigten Konformationen fixiert sind. Für **2** und **4** stellt man Abweichungen der entsprechenden Kopplungen fest¹⁴. Eine besondere Auswirkung des Raumbedarfs des Phenylrests auf den Komplex Diol—Verschiebungssreagens wurde bereits diskutiert; das Lanthanidion kann bei der Koordination etwas aus der ω -Ebene herausgedrängt sein.

Die Anwendung der Methode II ist nur in jenen Fällen sinnvoll, in denen die Lanthanid-position in (oder sehr nahe) der postulierten ω -Ebene liegt. Das ist bei den absoluten Minima von *R* für **1**, **2** und **3**

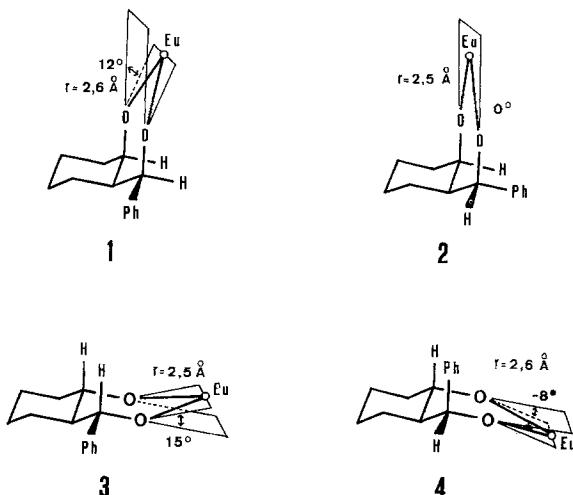


Abb. 3. Optimierte Komplexgeometrien nach Modell II

auch der Fall (weniger als 0,1 Å Abweichung); bei **4** liegt das absolute Minimum (0,075) etwa 1 Å außerhalb. Dies entspräche einer Zweifachkoordination jeweils 1 Å beiderseits der Ebene, was jedoch dem experimentellen Befund widerspricht und daher keine sinnvolle Lösung darstellt. Auch bei **4** findet sich jedoch ein tiefes lokales Minimum (0,088) in der bevorzugten Ebene. Daß von allen möglichen von Modell II erlaubten zweiaxisigen Kombinationen die Einfachkoordination so deutlich begünstigt hervorgeht, spricht sehr für dieses Modell.

Eine Möglichkeit zur Abwägung der Methoden I und II bietet eine statistische Auswertung der *R*-Faktoren^{16, 21}. Dieser Signifikanztest ergibt aus den Verhältnissen der *R*-Faktoren unter Berücksichtigung der verfügbaren Freiheitsgrade (bestimmt von der Anzahl der Meßdaten und der daraus zu errechnenden Größen) die Vertrauenswürdig-

keit („confidence level“) der Hypothese mit dem kleineren *R*-Faktor^{7, 21} (siehe Tab. 2). Der Methode II — mit einem „confidence level“ von 75—99,5% — ist demnach der Vorzug zu geben.

Die nach Methode II erhaltene Komplexgeometrie ist in Abb. 3 wiedergegeben. In 1 und 3 stellt die Koordination des Eu(III) eine Ergänzung zu einer Sesselstruktur des O—C—C—O—Eu-, „Sechsrings“ dar. In 2 und 4 ergibt sich aus sterischen Gründen — die Phenylgruppe interferiert mit dem großen Raumbedarf des Eu(*dpm*)₃ — ein Abdrängen des Eu(*dpm*)₃ zu einer flacheren Struktur bzw. einer schwach ausgeprägten „Wannenform“.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in jenen Fällen, wo bei zweizähnigen Komplexen die einfache Modellrechnung I nur eine bescheidene Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergibt, die etwas aufwendigere Rechnung nach Modell II eine wesentliche Verbesserung des Dipolfeldes und damit eine ausgezeichnete Übereinstimmung von Experiment und Rechnung bringt.

Dank

O. H. dankt Herrn Prof. Dr. *K. Schlägl* und Herrn Prof. Dr. *H. Falk* herzlich für die Förderung dieser Untersuchungen und anregende Diskussionen, *H. G.* dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. *R. E. Davis* (Department of Chemistry, University of Texas, Austin) sind wir für die Übersendung eines *PDIGM*-Programmdecks sehr verbunden. Die Rechnungen wurden am „Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien“ (CDC Cyber 73) durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem JEOL C-60 H-Kernresonanzspektrometer. Zu 50—60 mg Substrat in 0,7 ml CDCl₃ (*TMS*) wurde 7- bis 14mal Tris(dipivalomethanato)europium(III) in Portionen zu 20—30 mg bis zu einer Gesamtmenge von 250 mg zugesetzt und nach jeder Zugabe das Protonenresonanzspektrum aufgezeichnet. Die Verschiebungen waren bis zu einem Substrat : Reagens-Verhältnis von 1 : 0,7 der Reagenskonzentration direkt proportional.

Die Berechnung der *LIS*-Daten wurde mit dem Programm *PDIGM*^{15, 16} durchgeführt, für Modell II unter Benutzung der Mittelungsoption. Diese erlaubt für einen *LIS*-Wert die Berücksichtigung mehrerer Raumpunkte (ob eine Mittelung oder Addition von geometrischen Faktoren vor der Korrelation mit den gemessenen *LIS*-Werten erfolgt, ist für das Ergebnis der Rechnung ohne Konsequenzen, da der Unterschied nur im frei verfügbaren Proportionalitätsfaktor zum Tragen kommt).

Synthese und Charakterisierung der Substanzen sind in ¹⁴ detailliert ausgeführt.

Literatur

- ¹ C. C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5160 (1969).
- ² R. v. Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. **84**, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Edit. (Engl.) **11**, 675 (1972).
- ³ A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden und D. M. Rackham, Chem. Rev. **73**, 553 (1973).
- ⁴ B. C. Mayo, Quart. Rev. Chem. Soc. **2**, 49 (1973).
- ⁵ I. Y. Slonim und A. K. Bulai, Usp. Khim. **42**, 1976 (1973).
- ⁶ Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents (R. A. Sievers, Hrsg.). New York: Academic Press. 1973.
- ⁷ O. Hofer, in: Topics in Stereochem., Vol. 9, S. 111 (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.). New York: Interscience. 1976.
- ⁸ H. M. McConnell und R. E. Robertson, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).
- ⁹ A. Ius, G. Vecchio und G. Carrea, Tetrahedron Letters **1972**, 1543.
- ¹⁰ G. E. Wright und T. Y. Tang Wei, Tetrahedron **29**, 3775 (1973).
- ¹¹ P. Camps, J. Foat und J. M. Marques, Tetrahedron **31**, 2581 (1975).
- ¹² R. E. R. Craig, A. C. Craig und G. D. Smith, Tetrahedron Letters **1975**, 1189.
- ¹³ A. Recca und P. Finocchiaro, Tetrahedron Letters **1974**, 4185.
- ¹⁴ H. Griengl und P. Nowak, Mh. Chem. **109**, 11 (1978).
- ¹⁵ M. R. Willcott III, R. E. Lenkinski und R. E. Davis, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1742 (1972).
- ¹⁶ R. E. Davis und M. R. Willcott III, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1744 (1972).
- ¹⁷ M. R. Willcott III und R. E. Davis, in ⁶, S. 159.
- ¹⁸ D. S. Dyer, J. A. Cunningham, J. J. Brooks, R. E. Sievers und R. E. Rondeau, in ⁶, S. 21.
- ¹⁹ W. De W. Horrocks, jr., J. P. Sipe und D. Sudnick, in ⁶, S. 53.
- ²⁰ Siehe bei ⁷, S. 149.
- ²¹ W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **18**, 502 (1965); W. C. Hamilton, Statistics in Physical Science, S. 157. New York: Ronald. 1964.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. O. Hofer
 Institut für Organische Chemie
 Universität Wien
 Währinger Straße 38
 A-1090 Wien
 Österreich
 und
 Doz. Dr. H. Griengl
 Institut für Organische Chemie
 und Organisch-Chemische Technologie
 Technische Universität Graz
 Stremayrgasse 16
 A-8010 Graz
 Österreich