

This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Ungewöhnliches $^{31}\text{P}$ -NMR Verhalten von Phosphorylierten Calix[4]Arenen Beim Zusatz von Shift-Reagenzien

Burkhard Costisella<sup>a</sup>; Jörg Gloede<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Angewandte Chemie, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, Germany

**To cite this Article** Costisella, Burkhard and Gloede, Jörg(1994) 'Ungewöhnliches  $^{31}\text{P}$ -NMR Verhalten von Phosphorylierten Calix[4]Arenen Beim Zusatz von Shift-Reagenzien', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 89: 1, 39 — 46

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426509408020430

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020430>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# UNGEWÖHNLICHES $^{31}\text{P}$ -NMR VERHALTEN VON PHOSPHORYLIERTEN CALIX[4]ARENEN BEIM ZUSATZ VON SHIFT-REAGENZIEN

BURKHARD COSTISELLA und JÖRG GLOEDE

*Institut für Angewandte Chemie, Rudower Chaussee 5,  
12484 Berlin-Adlershof, Germany*

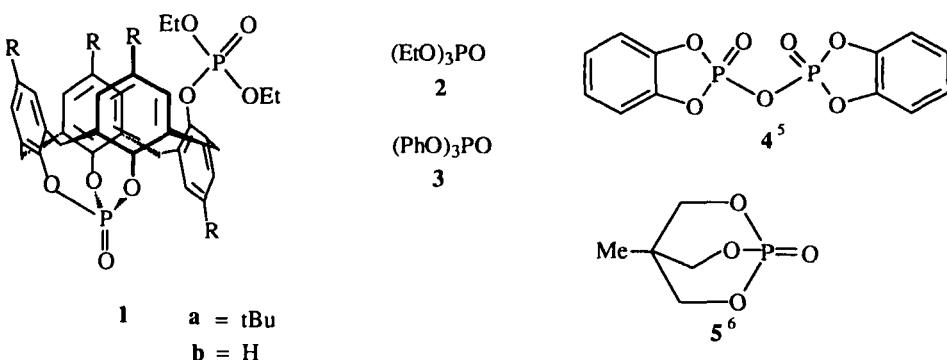
(Received April 7, 1994)

The lanthanide-induced  $^{31}\text{P}$ -NMR shift for phosphorylated calix[4]arenes **1** and phosphoryl compounds **2–9** with  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  and  $\text{Yb}(\text{FOD})_3$  is described. It is noticeable that the shift behaviour of the cyclic and acyclic phosphate group of **1** is very different. This unusual behaviour is explained by a steric influence of the aromatic ring with or without tert. butyl group.

**Key words:**  $^{31}\text{P}$ -;  $^{17}\text{O}$ -NMR; shift reagent; phosphorylated calix[4]arenes; phosphoryl compounds.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR Signale organischer Phosphorverbindungen erfahren bei Zusatz von Shift-Reagenzien—in Abhängigkeit des verwendeten Lanthanidmetalls—eine starke Hoch bzw. Tieffeldverschiebung.<sup>1,2</sup> Diese induzierte  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung wird bei Phosphorylverbindungen auf den Kontaktmechanismus zurückgeführt, bei dem das Shift-Reagenz direkt mit dem Phosphorylsauerstoff in Wechselwirkung tritt.<sup>1,2</sup>

Bei entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR Untersuchungen mit  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ <sup>3</sup> am kürzlich beschriebenen p-tert. Butyl-calix[4]aren-diphosphat **1a**<sup>4</sup> beobachteten wir für eine Phosphorylgruppe eine starke Hochfeldverschiebung und für die zweite Phosphorylgruppe keine Verschiebung (s. Abbildung 2). Dieses ungewöhnliche Verhalten, daß zwei Phosphorylgruppen in einem Molekül so unterschiedlich komplexieren, veranlaßte uns, den Einfluß von Lanthanid-Shift-Reagenzien auf die Phosphorylgruppe systematischer zu untersuchen.



Wir studierten zuerst den Einfluß von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  auf die einfachen Phosphate **2–5**, indem wir zu den in Chloroform gelösten Phosphaten unterschiedliche Mengen  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  fügten und mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie die Veränderungen der chemischen Verschiebungen verfolgten. In allen Fällen fanden wir die erwartete Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals (s. Tabelle I). Die deutlichen Unter-

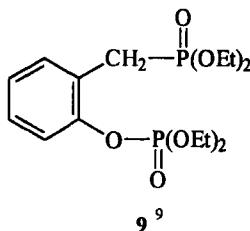
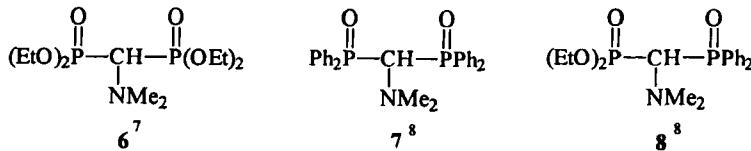
TABELLE I

$^{31}\text{P}$ -NMR-Werte der Phosphate **2–5** unter Zusatz von Eu(FOD)<sub>3</sub>  
(0,33 mmol Phosphat in 2 ml CHCl<sub>3</sub>)

Molverhältnis Phosphat / Eu(FOD) <sub>3</sub>	<b>2</b>	$\delta(^{31}\text{P})$ -Werte in ppm			<b>5</b>
		<b>3</b>	<b>4</b>		
1	0	- 0,9	- 17,9	- 3,4	- 8,0
1	0,25	- 42,5	- 29,1	- 22,9	- 16,1
1	1	- 129,9	- 73,6	- 92,8	- 52,2

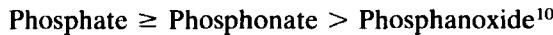
schiede zwischen dem aliphatischen (**2**), aromatischen (**3**), cyclischen (**4**) und dem bicyclischen Phosphat (**5**) sind auf die verschiedenen Basizitäten des Phosphorylsauerstoffs zurückzuführen.

Weiterhin untersuchten wir das Verhalten von Phosphorylverbindungen mit zwei äquivalenten bzw. nichtäquivalenten Phosphoratomen **6–9** gegenüber von Eu(FOD)<sub>3</sub> in Chloroform.



Wiederum fanden wir in allen Fällen eine Hochfeldverschiebung, die signifikant von der Struktur der Phosphorverbindung abhängig ist (s. Tabelle II).

Nach den bisherigen Untersuchungen zeichnet sich für die Hochfeldverschiebung folgender Trend ab:



Neben der starken Verschiebung tritt gleichzeitig eine Linienverbreiterung der Phosphorsignale auf, die von der zugesetzten Menge des Shift-Reagenz abhängig ist. Die Bestimmung der chemischen Verschiebung ist durch Anwendung von "line broadening" mit Werten von 4–10 Hz ohne Schwierigkeiten möglich. Bei der Erhöhung der Konzentration an Shift-Reagenz werden in einigen Fällen die Linien wieder schmäler, wobei gleichzeitig Rotationsseitenbänder höherer Ordnung (2., 3. und 4. Ordnung) auftreten, die eine erhebliche Intensität aufweisen.

Um zu klären, ob das Shift-Reagenz nur eine Wechselwirkung mit dem Phosphorylsauerstoffatom und nicht mit den Estersauerstoffen der Phosphorverbin-

TABELLE II

$^{31}\text{P}$ -NMR-Werte der Bisphosphorylverbindungen **6–9** unter Zusatz von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  (0,15 mmol Bisphosphorylverbindung in 2 ml  $\text{CHCl}_3$ )

Molverhältnis 6–9 / $\text{Eu}(\text{FOD})_3$	$\delta(^{31}\text{P})$ -Werte in ppm					
	6 $P_A^*$	7 $P_B$	8 $P_A$	8 $P_B$	9 $P_A$	9 $P_C$
1      0	19,1	27,9	21,0	27,4	25,7	- 6,6
1      0,25	16,0	25,1	18,7	26,5	-	-
1      0,5	- 25,1	- 15,3	- 22,6	- 7,1	- 19,7	- 40,2
1      1	- 35,9	- 25,4	- 31,6	- 16,9	- 61,6	- 73,5
1      2	- 40,6	- 29,5	- 34,4	- 19,9	- 79,5	- 103,8

\*  $P_A$  -  $P_{\text{Phosphonat}}$ ;  $P_B$  -  $P_{\text{Phosphanoxid}}$ ;  $P_C$  -  $P_{\text{Phosphat}}$

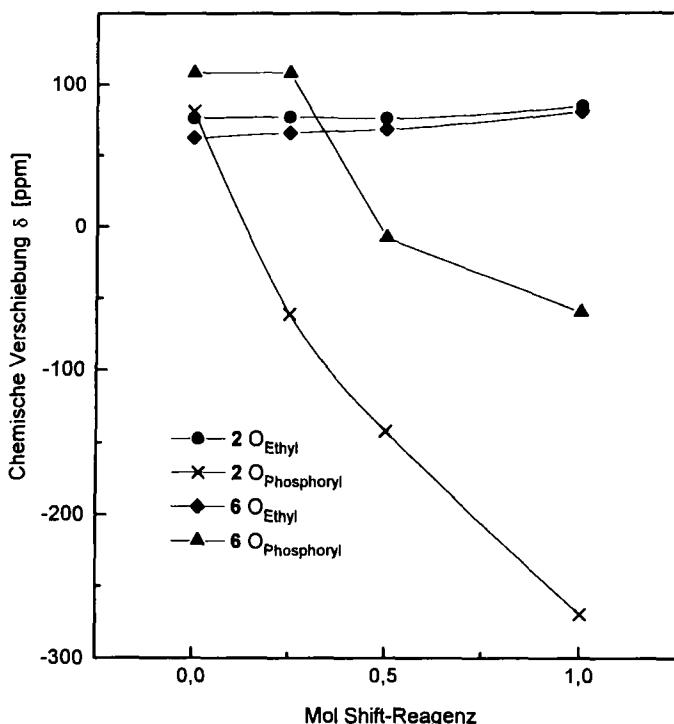


ABBILDUNG 1  $^{17}\text{O}$ -NMR-Werte von **2** und **6** unter Zusatz von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  (1 mmol **2** bzw. **6** in 2 ml  $\text{CHCl}_3$ ).

dungen eingeht, führten wir  $^{17}\text{O}$ -NMR-Messungen (natürliche Häufigkeit) an Triethylphosphat (**2**) und dem Bisphosphonat **6** in Chloroform durch. Nach dem Zusatz des  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  werden die  $^{17}\text{O}$ -Signale stark verbreitert, so daß erhebliche Messzeiten notwendig waren. Die in Abbildung 1 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen eindrucksvoll die Komplexierung des Europiums mit dem Sauerstoff der  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe, denn die Signale der Phosphorylsauerstoffe werden drastisch nach höherem Feld verschoben (**2**:  $\Delta\delta$  351.2 ppm bzw. **6**:  $\Delta\delta$  167.9 ppm bei 1 Mol Shift-Reagenz; s. Tabelle IV), während die Estersauerstoffe nur eine geringe Tieffeldverschiebung zeigen (**2**:  $\Delta\delta$  17.9 ppm bzw. **6**:  $\Delta\delta$  8.4 ppm bei 1 Mol Shift-Reagenz).<sup>11</sup>

Weiterhin ist zu beobachten, daß beim Zusatz von 0.25 Mol Shift-Reagenz zum Bisphosphonat **6** zunächst die  $^{17}\text{O}$ -Verschiebung konstant bleibt und erst beim Zusatz von weiterem Shift-Reagenz sich stark verändert. Das kann mit einer vorgelagerten Komplexierung am Stickstoff der Dimethylaminogruppe erklärt werden, denn das Shift-Reagenz wird zuerst mit der stärker basischen Gruppe koordinieren.<sup>12</sup> Die primäre Komplexierung beobachten wir ebenfalls bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen der Phosphorylverbindungen **6–8**. Bei der Zugabe von 0.25 Mol  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ , tritt nur eine geringe Hochfeldverschiebung ein ( $\Delta\delta$  1–3 ppm), erst beim Zusatz

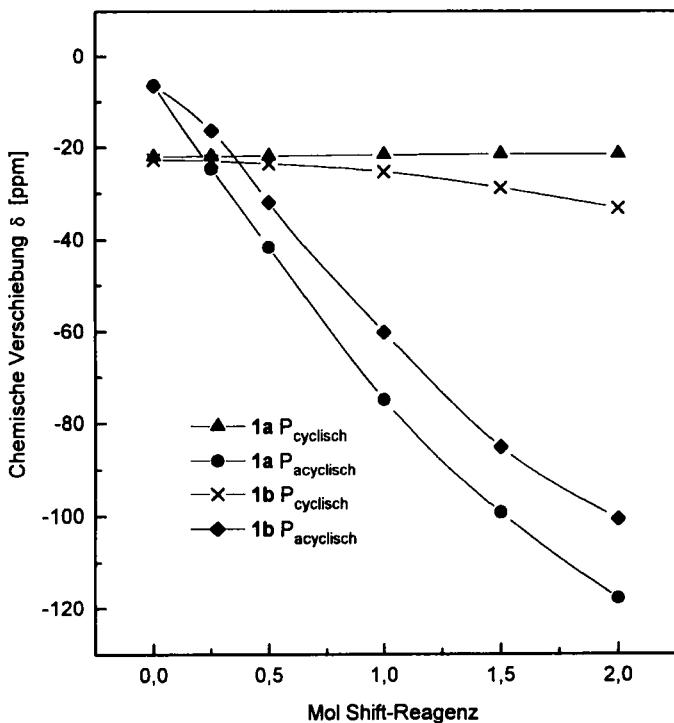


ABBILDUNG 2  $^{31}\text{P}$ -NMR-Werte von **1a** und **1b** unter Zusatz von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  (0.15 mmol **1a** bzw. **1b** in 2 ml  $\text{CHCl}_3$ ).

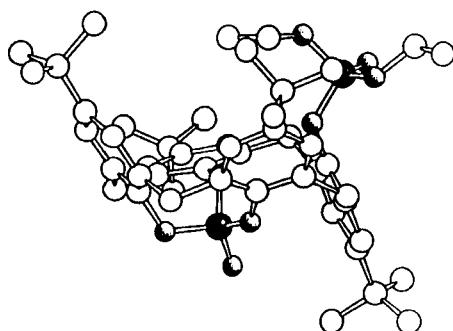


ABBILDUNG 3 Moleküldarstellung von **1a**, Seitenansicht.<sup>4</sup>

von 0.5 Mol Eu(FOD)<sub>3</sub> zeigt sich die starke Wechselwirkung mit den Phosphorylsauerstoffen, die Hochfeldverschiebungen steigen sprunghaft an (s. Tabelle II).

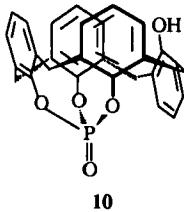
In der Abbildung 2 sind die chemischen Verschiebungen, die wir bei der Zugabe von Eu(FOD)<sub>3</sub> zu den Calix[4]aren-diphosphaten **1** beobachteten, zusammengefaßt.

Während die starke Hochfeldverschiebung der acyclischen Phosphorylgruppe von **1a** ( $\Delta\delta$  111.4 ppm bei 2 Mol Shift-Reagenz; s. Tabelle V) durchaus den Erwartungen entspricht (s. z.B. **2**:  $\Delta\delta$  129.0 ppm), war das Ausbleiben einer Hochfeldverschiebung für die cyclische Phosphorylgruppe überraschend.

Nach der Röntgenstrukturanalyse liegt **1a** in der partial cone Form vor,<sup>4</sup> der Phenylring mit der acyclischen Phosphatgruppe ist umgeklappt, so daß die tert.Butylgruppe mit dem Phenylring in die Nähe der Phosphorylgruppe des cyclischen Phosphates rückt (s. Abbildung 3).

Um eine Wechselwirkung des Metallatoms des Shift-Reagenz mit dem Donoratom zu erreichen, ist ein bestimmter Abstand der Koordinationspartner notwendig.<sup>12</sup> Die tert.Butylgruppe in **1a** könnte eine sterische Abschirmung der cyclischen P=O-Gruppe bewirken, so daß keine Komplexierung mit dem Europium eintritt. Wir führten deshalb analoge <sup>31</sup>P-NMR Untersuchungen an dem Diphosphat **1b** durch, bei dem sich in der p-Stellung der Aromaten keine tert.Butylgruppen befinden.<sup>13,14</sup> Tatsächlich konnten wir Veränderungen gegenüber **1a** beobachten (s. Abbildung 2). Während der acyclische Phosphor bei der Zugabe von Eu(FOD)<sub>3</sub> wieder stark, wenn auch etwas geringer, nach hohem Feld verschiebt ( $\Delta\delta$  94.2 ppm bei 2 Mol Shift-Reagenz), ist beim cyclischen Phosphor eine geringe Hochfeldverschiebung nachzuweisen ( $\Delta\delta$  10.4 ppm bei 2 Mol Shift-Reagenz; s. Tabelle V). Demnach kommt es bereits zu einer geringen Wechselwirkung des Europiums mit dem cyclischen Phosphorylsauerstoff. Der Wert der Verschiebung ist jedoch verglichen mit dem Wert des bicyclischen Phosphats **5** ( $\Delta\delta$  44.2 ppm), wesentlich kleiner, so daß wir annehmen, daß neben der oben beschriebenen Hinderung durch die tert.Butylgruppe zusätzlich eine sterische Beeinflussung durch den "nach unten stehenden" Phenylring diskutiert werden muß.

Auch bei dem Calix[4]aren **10**,<sup>15</sup> bei dem der acyclische Phosphatrest gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht wurde, beobachteten wir gegenüber Eu(FOD)<sub>3</sub> ein ähnliches Verhalten wie bei den Calix[4]arenderivaten **1**. Bei Zugabe von 2 Mol Shift-Reagenz wird der cyclische Phosphor nur um einen kleinen Betrag ( $\Delta\delta$ , 16,5 ppm, s. Tabelle III) verschoben. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen liegt auch **10** in der partial cone Konformationsform vor.<sup>15</sup>



Weiterhin untersuchten wir das <sup>31</sup>P-NMR Verhalten der Calix[4]arenderivate **1** gegenüber Yb(FOD)<sub>3</sub>, das bei Phosphorylverbindungen eine Tieffeldverschiebung

TABELLE III  
 $^{31}\text{P}$ -NMR-Werte von **10** unter Zusatz von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  (0,15 mmol **10** in 2 ml  $\text{CHCl}_3$ )

Molverhältnis <b>10</b> / $\text{Eu}(\text{FOD})_3$	$\delta(^{31}\text{P})$ -Werte (ppm)
1	-23,1
1	-24,8
1	-28,0
1	-32,7
1	-39,6

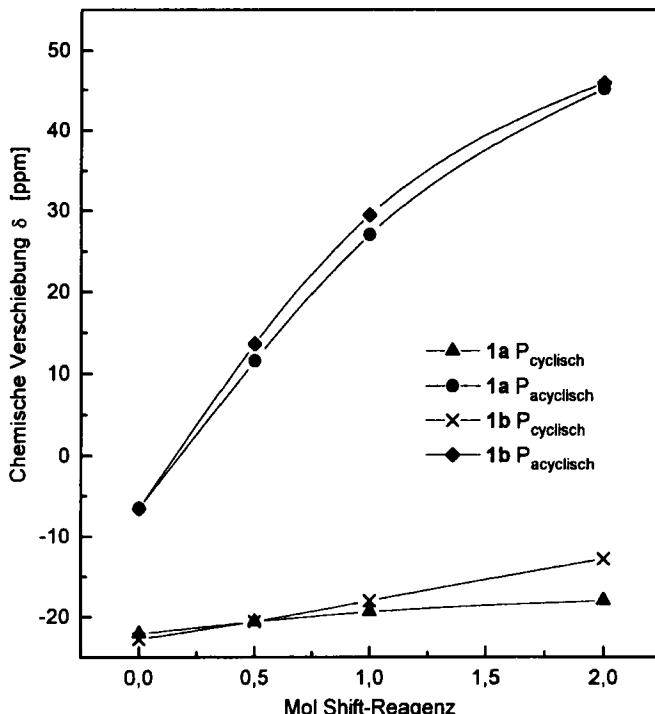


ABBILDUNG 4  $^{31}\text{P}$ -NMR-Werte von **1a** und **1b** unter Zusatz von  $\text{Yb}(\text{FOD})_3$  (0,15 mmol **1a** bzw. **1b** in 2 ml  $\text{CHCl}_3$ ).

TABELLE IV  
 $^{17}\text{O}$ -NMR-Werte von **2** und **6** unter Zusatz von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  (0,1 mmol **2** bzw. **6** in 2 ml  $\text{CHCl}_3$ )

Molverhältnis <b>2</b> bzw. <b>6</b> / $\text{Eu}(\text{FOD})_3$	$\delta(^{17}\text{O})$ -Werte in ppm			
	<b>2</b> $\text{O}_A^*$	<b>2</b> $\text{O}_B$	<b>6</b> $\text{O}_A$	<b>6</b> $\text{O}_B$
1	0	62,5	81,2	76,4
1	0,25	65,8	-61,0	77,0
1	0,5	71,4	-142,0	77,0
1	1	80,4	-270,0	84,6

\*  $\text{O}_A$  -  $\text{O}_{\text{Ethyl}}$ ;  $\text{O}_B$  -  $\text{O}_{\text{Phosphoryl}}$

TABELLE V

$^{31}\text{P}$ -NMR-Werte von **1a** und **1b** unter Zusatz von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  und  $\text{Yb}(\text{FOD})_3$  (0,15 mmol **1a** bzw. **1b** in 2 ml  $\text{CHCl}_3$ )

Molverhältnis <b>1</b> / $\text{Eu}(\text{FOD})_3$	$\delta(^{31}\text{P})$ -Werte in ppm			
	<b>1a</b>		<b>1b</b>	
	$\text{P}_c^*$	$\text{P}_a$	$\text{P}_c$	$\text{P}_a$
1 0	-22,1	-6,5	-22,7	-6,6
1 0,25	-22,0	-24,6	-23,0	-16,2
1 0,5	-21,9	-41,6	-23,5	-31,9
1 1	-21,6	-75,0	-25,3	-60,2
1 1,5	-21,5	-99,3	-28,8	-85,1
1 2	-21,4	-117,9	-33,1	-100,8
<b>1</b> / $\text{Yb}(\text{FOD})_3$				
1 0	-22,1	-6,5	-22,7	-6,5
1 0,5	-20,6	11,5	-20,6	13,6
1 1	-19,4	27,1	-18,0	29,5
1 2	-18,0	45,1	-12,8	45,8

\*  $\text{P}_c$  -  $\text{P}_{\text{cyclisch}}$ ;  $\text{P}_a$  -  $\text{P}_{\text{acyclisch}}$

hervorruft.<sup>2</sup> Wir beobachteten hierbei, daß der acyclische Phosphor eine starke Tieffeldverschiebung zeigt (**1a**:  $\Delta\delta$  51.6 ppm; **1b**:  $\Delta\delta$  52.4 ppm bei 2 Mol Shift-Reagenz; s. Abbildung 4 bzw. Tabelle V) und der cyclische Phosphor wiederum nur geringe Veränderungen aufweist (**1a**:  $\Delta\delta$  4.1 ppm; **1b**:  $\Delta\delta$  9.9 ppm bei 2 Mol Shift-Reagenz).

Wie das Europium kann auch das Ytterbium nicht mit dem Phosphorylsauerstoff der cyclischen Phosphatgruppe eine starke Komplexierung eingehen, da der "nach unten stehende" Phenylring mit oder ohne tert. Butylgruppe eine ausreichende Wechselwirkung unterdrückt.

Der unterschiedliche Einfluß des Shift-Reagenz auf die Phosphorylgruppen der phosphorylierten Calix[4]arenderivate, der hier mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte, hat auch Auswirkungen auf das Kohlenstoffgerüst des Systems. Eine entsprechende Mitteilung über  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen ist in Vorbereitung.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahmen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erfolgten mit einem TESLA 587 A in 10 mm Probenröhren bei 32.35 MHz in undeuteriertem Chloroform unter Verwendung einer Doppelkapillare ( $\text{D}_2\text{O}$  für den Lock und 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Standard). Datenpunkte: 16 K, SW: 200–250 ppm, Delay: 3 sec, Scans: 50–800, LB: 1–2 Hz bei Aufnahmen ohne Shift-Reagenz, 4–10 Hz bei Zusatz von Shift-Reagenz.

Die Aufnahme der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren erfolgte mit einem BRUKER MSL 400 in 10 mm Probenröhren bei 54.242 MHz in undeuteriertem Chloroform unter Verwendung einer  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lockkapillare (Standard  $\text{H}_2\text{O}$  extern). Datenpunkte: 4K, SW: 600–800 ppm, Delay: 0.1–0.3 sec, Scans: 5000–200000, LB: 20 Hz bei Aufnahmen ohne Shift-Reagenz, 100–800 Hz bei Zusatz von Shift-Reagenz.

## DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. M. Lattman, Southern Methodist University, Dallas (Texas), für eine Probe des cyclischen Calix[4]arenophosphits, das wir nach seiner Vorschrift<sup>15</sup> zu **10** oxidierten.

## LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. F. S. Mandel, R. H. Cox und R. C. Taylor, *J. Magn. Resonance*, **14**, 235 (1974).
2. T. A. Gerken und W. M. Ritchey, *J. Magn. Resonance*, **24**, 155 (1976).
3. Eu(FOD)<sub>3</sub>: Tris-(7,7-dimethyl-1,1,2,2,3,3-heptafluor-4,6-octandionato)-europium. Yb(FOD)<sub>3</sub>: Tris-(7,7-dimethyl-1,1,2,2,3,3-heptafluor-4,6-octandionato)-ytterbium.
4. J. Gloede, B. Costisella, M. Ramm und R. Bienert, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **84**, 217 (1993).
5. J. Gloede, S. Katzwinkel und H. Gross, *J. prakt. Chem.*, **312**, 72 (1970).
6. Aus 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-ethan und POCl<sub>3</sub> analog H. Stetter und K. H. Steinacker, *Chem. Ber.*, **85**, 451 (1952).
7. H. Gross und B. Costisella, *Angew. Chem.*, **80**, 364 (1968).
8. H. Gross und B. Costisella, *J. prakt. Chem.*, **311**, 925 (1969).
9. H. Gross, B. Costisella, S. Ozegowski, I. Keitel und K. Forner, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **84**, 121 (1993).
10. Der gleiche Trend ist auch bei den Monophosphorylverbindungen zu beobachten.<sup>2</sup>
11. Hiermit wird die früher beschriebene Annahme der direkten Wechselwirkung des Shift-Reagenz mit dem Phosphorylsauerstoff<sup>2</sup> bestätigt.
12. R. v. Ammon und R. D. Fischer, *Angew. Chem.*, **84**, 737 (1972).
13. Unveröffentlichte Ergebnisse.
14. Nach den bisher erhaltenen physikalischen Daten nehmen wir an, daß auch **1b** in der partial cone Form vorliegt.
15. D. V. Khasnis, J. M. Burton, J. D. McNeil, H. Zhang und M. Lattman, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **75**, 253 (1993).