

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>

EINE EXAKTE ZUORDNUNG ALLER C-ATOME EINES SUBSTITUIERTEN CALIX[4]ARENPHOSPHATS

Burkhard Costisella^a; Jörg Gloede^a

^a Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Berlin, Germany

To cite this Article Costisella, Burkhard and Gloede, Jörg(1996) 'EINE EXAKTE ZUORDNUNG ALLER C-ATOME EINES SUBSTITUIERTEN CALIX[4]ARENPHOSPHATS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 108: 1, 103 – 106

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608029644

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608029644>

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.

EINE EXAKTE ZUORDNUNG ALLER C-ATOME EINES SUBSTITUIERTEN CALIX[4]ARENPHOSPHATS

BURKHARD COSTISELLA und JÖRG GLOEDE

*Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5,
D-12484 Berlin, Germany*

(Received June 22, 1995; in final form September 5, 1995)

The lanthanide induced ^{13}C -NMR shift for calix[4]arene diphosphate **1** is described. It was used for the assignment of all 48 C atoms of **1** on the ^{13}C -NMR spectra.

Key words: P-bridged calix[4]arene diphosphate, ^{13}C -NMR, shift reagent.

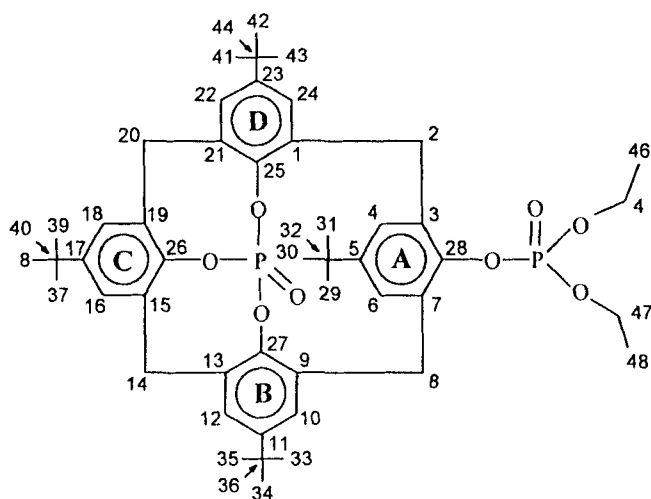
In zahlreichen Arbeiten über Calixarene und deren Derivate werden ^{13}C -NMR Spektren zur Strukturbestätigung herangezogen. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale, insbesondere die der aromatischen Kohlenstoffatome, ist aufgrund der Vielzahl von Signalen und der nur geringen Unterschiede der chemischen Verschiebung sehr schwierig. Oft erschweren auch dynamische Vorgänge (starke Linienverbreiterung) eine eindeutige Zuordnung. So werden häufig die ^{13}C -NMR Daten nur aufgelistet.^{1–3} Für die Strukturbestätigung ist diese Verfahrensweise meist ausreichend. Es sind aber auch Arbeiten bekannt geworden, in denen eine teilweise bzw. vollständige Zuordnung der C-Signale vorgenommen wurde.^{4–7}

Die beschriebene Situation trifft auch für phosphorylierte Calixarene zu.^{8–11} Besonders auffällig ist hier, daß in diesen Arbeiten Angaben über die Kopplung der entsprechenden Phosphoratome in die benachbarten C-Atome fehlen. Obwohl sich durch das Vorhandensein des Phosphors die Zahl der Signale erhöht, können gerade diese Kopplungen über mehrere (bis zu fünf) Bindungen die Zuordnung der Kohlenstoffatome wesentlich erleichtern. Erstaunlich ist weiterhin, daß trotz Untersuchung mit sehr aufwendigen NMR-Meßverfahren, wie z.B. HMQC (heteronuclear multiple quanten coherence) und HMBC (heteronuclear multiple bond connectivity), eine vollständige Zuordnung der C-Atome nicht gelang.⁹

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichteten wir über das unerwartete ^{31}P -NMR-Verhalten von *p*-tert-Butylcalix[4]aren-diphosphat **1** beim Zusatz von Shift-Reagenzien.¹²

Die Komplexierung mit dem Shift-Reagenz erfolgt dabei nur an der acyclischen Phosphatgruppierung.¹² Die Chelatisierung von **1** mit dem Shift-Reagenz sollte sich nicht nur an dem Phosphoratom sondern auch an den Kohlenstoffatomen beobachten lassen, wobei die Verschiebung der Kohlenstoffsignale um so größer sein sollte, je näher sich diese am Zentrum der Komplexierung befinden. So hofften wir, mit Hilfe dieses Verfahrens die einzelnen C-Atome des makrocyclischen Systems im NMR-Spektrum eindeutiger zuordnen zu können. Wir überprüften die Annahme, indem wir ^{13}C -NMR-Untersuchungen an **1** mit und ohne Zusatz von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ durchführten.^{16,17} Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Wir finden im ^{13}C -NMR-Spektrum für die 48 C-Atome der Verbindung **1** 34 Signale (δ_1 -Werte) und nach Zugabe von Shiftreagenz 36 Signale (δ_2 -Werte). Unter den

ABILDUNG 1 Verbindung 1 mit Numerierung der C-Atome.¹³TABELLE I
¹³C-NMR-Werte¹⁷

$\delta_1^{a,b} [1]^c$ (J) ^e	$\delta_2 [1]$ (J)	C-Atom ^d	$\delta_1 [1]$ (J)	$\delta_2 [1]$ (J)	C-Atom	$\delta_1 [1]$ (J)	$\delta_2 [1]$ (J)	C-Atom
15,51[2]d ^f (5,7) ^g	18,28[2]d (5,5)	46;48	125,05[2]	126,02[2]	16;18	132,26[2]d (7,2) ^h	135,45[2]d (7,2)	1;9
31,38[9]	31,49[3]	37;38;39	127,17[2]	128,50[2]	12;22	143,81[1]d (8,0) ^g	152,39[1]d (8,3)	28
	31,62[3]	33;34;35	128,24[2]	130,40[2]	10;24			
	31,63[3]	41;42;43	129,58[2]d	131,01[2]d	13;21	145,31[1]d (10,1) ^h	147,16[1]d (10,1)	26
31,49[3]	31,76[3]	29;30;31	(4,1) ^h	(4,4)				
34,17[2]	34,77[2]	36;44	130,48[2]d	135,75[2]d	3;7	146,90[2]d (11,3) ^h	149,85[2]d (11,2)	25;27
34,28[1]	34,98[1]	32	(2,9) ^g	(2,8)				
34,53[1]	34,83[1]	40	130,76[2]d	132,47[2]d	15;19	147,82[2]bs ^f	149,46[2]bs	11;23
35,39[2]	36,68[2]	14;20	(1,8) ^h	(1,8)		149,03[1]d (1,9) ^g	151,30[1]d (1,6)	5
36,70[2]	41,93[2]	2;8						
64,03[2]d (6,4) ^g	74,18[2]d (6,2)	45;47				149,36[1]d (2,8) ^h	150,45[1]d (2,6)	17

^a δ_1 und δ_2 in ppm; δ_1 ohne Shiftreagenz, δ_2 mit Shiftreagenz. ^b δ_1 -Werte sind fortlaufend vom Hochfeld zum Tieffeld angegeben. ^c I - Intensitätsverhältnis der Signale. ^d Numerierung der C-Atome s. Abbildung 1. ^e J - Kopplungskonstante - in Hz. ^f d - Dublett, bs - breites Singulett. ^g Kopplung mit acyclischem Phosphor. ^h Kopplung mit cyclischem Phosphor.

Signalen befinden sich 11 Dubletts, die sich dadurch auszeichnen, daß ihre Kopplungskonstanten (J-Werte), wie zu erwarten, trotz der Änderung der chemischen Verschiebung konstant bleiben. In den eckigen Klammern sind die gefundenen Intensitäten der Signale (I-Werte) angegeben. Weiterhin wurde in der Tabelle I eine

TABELLE II
 $\Delta\delta$ -Werte^a und Zuordnung der C-Atome

C-Atom ^b	$\Delta\delta^c$	C-Atom	$\Delta\delta$	C-Atom	$\Delta\delta$	C-Atom	$\Delta\delta$
Ring A :		Ring C :		^t Bu(A) ^d :		CH ₃ CH ₂ O	
28	8,58	26	1,85	32	0,70	46;48	2,77
3;7	5,25	15;19	1,71	29;30;31	0,27	CH ₃ CH ₂ O	
4;6	2,70	16;18	0,97	^t Bu(B) ^d :		45;47	10,15
5	2,27	17	1,09	36	0,60	ArCH ₂ Ar	
Ring B :		Ring D :		33;34;35	0,24 ^e	2; 8	5,23
9	3,19	1	3,19	^t Bu(C) ^d :		14;20	1,29
27	2,95	25	2,95	40	0,30		
13	2,43	21	2,43	37;38;39	0,11		
10	2,16	24	2,16	^t Bu(D) ^d :			
11	1,64	23	1,64	44	0,60		
12	1,33	22	1,33	41;42;43	0,25 ^e		

^a $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$. ^b Numerierung der C-Atome s. Abbildung 1. ^c $\Delta\delta$ -Werte sind nach Struktureinheiten des Calixarenderivats geordnet. ^d Tert. Butylgruppe am Ring A bis D (s. Abbildung 1). ^e Werte sind aufgrund der kleinen Verschiebungsdifferenzen austauschbar.

Spalte "C-Atom" aufgenommen, in der sich die den δ -Werten zugeordneten C-Atome befinden.

Um den Einfluß des Verschiebungsreagenzes deutlicher darzustellen, wurden die Verschiebungsdifferenzen ($\Delta\delta$ -Werte) ermittelt und mit den zugehörigen C-Atomen in der Tabelle II zusammengestellt.

Wie zu erwarten war, werden die C-Atome unterschiedlich beeinflusst. Wir finden große Differenzen bei den C-Atomen in der Nachbarschaft des Komplexbildungszentrums, wie z.B. bei den C-Atomen 45, 47 oder 28, und kleine Differenzen bei den weit vom Komplexbildungszentrum entfernten C-Atomen der tert. Butylgruppen (z.B. 37, 38 oder 39).

Die genaue Zuordnung der einzelnen C-Atome, wie in den Tabellen I und II festgehalten, ergibt sich durch die Kombination folgender Fakten: 1) Lage der Signale vor und nach Eu(FOD)₃-Zusatz (δ_1 - und δ_2 -Werte), 2) Werte der Differenz der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$ -Werte), 3) Größe der Kopplungskonstanten (*J*-Werte) und 4) Intensitätsverhältnisse der Signale (*I*-Werte).¹⁷

Die erhaltene Zuordnung der C-Atome steht in Einklang mit der magnetischen Äquivalenz der C-Atome im Ring A (3,7 und 4,6) sowie im Ring C (15,19 und 16,18) mit der magnetischen Nichtäquivalenz der C-Atome im Ring B (9,13 und 10,12) sowie im Ring D (1,21 und 22,24) und mit der magnetischen Äquivalenz der C-Atome in den gegenüberliegenden Ringen B und D (27,25; 9,1; 10,24; 11,23; 12,22; 13,21)(s. Tabelle II).

So gelang es erstmals, mit Hilfe von zwei Routine ¹³C-NMR-Messungen alle Signale eines substituierten Calix[4]arenderivats eindeutig zuzuordnen.¹⁸

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto und C. Sanchez, *J. Org. Chem.*, **56**, 3372 (1991).
2. J. K. Moran und D. M. Roundhill, *Inorganic Chemistry*, **31**, 4213 (1992).

3. K. L. Hwang, S. H. Ham und K. H. No, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **14**, 79 (1993).
4. T. Suzuki, K. Nakashima und S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 699 (1994).
5. P. Timmermann, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, A. Arduini, S. Grandi, A. R. Sicuri, A. Pochini und R. Ungaro, *Synthesis*, 185 (1994).
6. D. Kraft, R. Arnecke und W. Vogt, *Tetrahedron*, **49**, 6019 (1993).
7. J. Schmitz, F. Vögtle, M. Nieger, K. Gloe, H. Stephan, O. Heitsch, H.-J. Buschmann, W. Hasse und K. Cammann, *Chem. Ber.*, **126**, 2483 (1993).
8. J. K. Moran und D. M. Roundhill, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **71**, 7 (1992).
9. L. T. Byrne, J. M. Harrowfield, D. C. R. Hockless, B. J. Peachey, B. W. Skelton und A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **46**, 1673 (1993).
10. C. Loeber, D. Matt, A. De Cian und J. Fischer, *J. organomet. Chem.*, **475**, 297 (1994).
11. O. Aleksjuk, F. Grynszpan und S. E. Biali, *J. Inclusion Phenom.*, Spezialheft: "50 Years of Calixarenes," im Druck.
12. B. Costisella und J. Gloede, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **89**, 39 (1994).
13. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern sowie das Vorliegen von **1** in der partial cone Form¹⁴ zu verdeutlichen, wurde ein unkonventionelles Formelbild benutzt, jedoch die Numerierung der C-Atome erfolgte in konventioneller Weise.¹⁵
14. J. Gloede, B. Costisella, M. Ramm und R. Bienert, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **84**, 217 (1993).
15. C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
16. Eu(FOD)₃: Tris-(7,7-dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-4,6-octandionato)-europium.
17. Experimentelle Daten: Synthese des Calix[4]arendiphosphats **1** s.Lit.^{14,19}; die Aufnahmen der ¹³C-NMR Spektren erfolgte mit einem BRUKER WP 200 SY in CDCl₃ unter Verwendung einer Hexamethyldisiloxan-Standardkapillare (δ = 1,92 ppm: bezogen auf TMS) ohne bzw. mit Zusatz von Eu(FOD)₃. Datenpunkte: 32 K; inverse gated decoupling Relaxationsdelay: 22 sec; Bearbeitung: Zero-filling auf 64 K; LB: 0,5 Hz bzw. Gaußmultiplikation (GB: 0.8, LB: -1 Hz).
18. Mit einem APT Spektrum wurde die Multiplizität der C-Atome bestätigt.
19. J. Gloede und I. Keitel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.