

Berichte aus der Chemie

**Andreas Lindner**

**1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure -  
NMR- und konformationsanalytische Untersuchungen**

D 61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Shaker Verlag  
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Lindner, Andreas:*

1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure-NMR- und  
konformationsanalytische Untersuchungen/Andreas Lindner.

Aachen: Shaker, 2000

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Düsseldorf, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-7641-1

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen  
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-  
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-7641-1

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Konformationen der einzelnen Deprotonierungsstufen beider Enantiomerenpaare der 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonsäure im wäßrigen Medium zu bestimmen. Zur Konformationsanalyse wurden höchstaufgelöste  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren aufgenommen. Als störender Nebeneffekt wurde die Deuterierung acider C-H-Bindungen beobachtet. Aufwendige Arbeiten zur Messung in reinen  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen (also in Abwesenheit von  $\text{D}_2\text{O}$ ) unter Einbezug neuartiger Wasserunterdrückungstechniken führten leider nicht zu den gewünschten spektralen Qualitäten. Es zeigte sich, daß „watergate“-Techniken zu nicht kompensationsfähigen Intensitätsverfälschungen führen, so daß spektralanalytische Verfahren auf der Basis von Lorentzkurvenanalysen nicht einsetzbar sind. Es gelang jedoch, durch optimierte, rasche Probenvorbereitung und rasche Spektrenaufnahme vorzügliche, hochaufgelöste Spektren von Lösungen in  $\text{D}_2\text{O}$  zu erhalten. Die Auswertung der NMR-Spektren erwies sich als äußerst kompliziert, da jedes der beiden Diastereomeren der PPTC im  $^1\text{H}$ -NMR den komplexen ABCD-Teil eines ABCDX-Spinsystems liefert. Die Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten der beiden Diastereomeren sind einander sehr ähnlich, so daß sich die zugehörigen Spektren zum Teil nicht trennbar überlagern. Hier stellte sich erschwerend der Problemkreis der Simultanspektalanalyse, der durch kombinierten Einsatz von 1D- und 2D-NMR-Methoden wie HH- und HC-COSY-Spektroskopie erfolgreich bearbeitet werden konnte. Durch Anwendung der Lin-Karplus-Theorie auf vicinale Kopplungskonstanten des Typs  $^3J_{\text{HH}}$  konnten Aussagen zur Konformationsverteilung der jeweiligen Protonierungsstufen gemacht werden.

Molecular-Modelling-Arbeiten zur PPTC basieren auf semiempirischen Rechnungen unter Verwendung des PM3-Parametersatzes mit dem Programm HYPERCHEM. Durch eigens erstellte Excel-Makros war es möglich, die Methode der systematischen Suche zu automatisieren und somit alle Protonierungsstufen beider Diastereomere, also für die 12 wichtigsten Spezies, zu berechnen. Die durch die systematische Suche erhaltenen Energiehyperflächen wurden auf potentielle Energieminima untersucht, und für potentielle energiegunstige Konformationen wurden verfeinerte Rechnungen mit integrierter Geometrieoptimierung durchgeführt. Obwohl wir uns der Tatsache bewußt sind, daß Molecular-Modelling-Verfahren häufig gute Molekülgeometrien, aber weniger zuverlässige Potentialenergien liefern, wurden Versuche unternommen, mit Hilfe der Boltzmannverteilung Populationen der einzelnen Konformere abzuschätzen.

Im wesentlichen stimmen die Trendvorhersagen aus NMR- und Modelling-Methoden überein, doch treten Abweichungen im Einzelfall für die Protolysespezies  $\text{H}_3\text{L}^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{L}^{3-}$  des RS/SR-Enantiomerenpaares auf. Die Ursache dieser Differenzen kann mit den derzeit zur Verfügung stehenden Verfahren nicht abgeleitet werden.

Mit dem aktuellen Stand unseres Wissens wird hier eine Reihe von Methoden und Ergebnissen vorgestellt, die sich als die bisher umfassendste Charakterisierung von protonierungsabhängigen Konformationsgleichgewichten im Bereich der biologisch und technisch relevanten Phosphonocarbonsäuren präsentieren läßt.