

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

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von  
**Andreas Lindner**  
aus Rheydt

Düsseldorf 2000

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Erster Berichterstatter : Prof. Dr. G. Hägele

Zweiter Berichterstatter : Prof. Dr. J. W. Schultze

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2000

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)

Die vorliegende Arbeit entstand  
am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

unter Anleitung von

**Herrn Professor Dr. G. Hägele**

Ihm gilt mein besonderer Dank für die Themengestaltung und die Betreuung  
dieser Arbeit sowie die stete Unterstützung durch Diskussionen.

**Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze**

danke ich für die Übernahme des Korreferates.

**Herrn Professor Dr. W. Kläui**

danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

## **Weitere Danksagungen**

Ich möchte mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft. Besonders erwähnen möchte ich hier :

Herrn Axel Hottgenroth für die Einführung in die Funktionsweise des NMR-Spektrometers und andern Computersysteme.

Herrn Ralf Olschner für die gute Zusammenarbeit im NMR-Service und die Diskussionen bei der Iteration von NMR-Spektren.

Herrn Kay Kreilder und Herrn Thomas Thaler für die Einführung in die Welt des Molekular Modellings.

Frau Claudia Verwey für die Unterstützung und Beratung in Fragen der analytischen Chemie.

Herrn Christian Fischer für Diskussionen in Bereich der Theorie zur NMR-Spektroskopie und die Bereitstellung von Simulationen.

## **Meiner Mutter**

<b>1 Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Phosphonocarbonsäuren .....	1
1.2 1-Phosphono-1,2,3-propantricarbonsäure PPTC .....	2
1.3 Ziele und Vorgehensweise .....	11
<b>2. Experimenteller Teil .....</b>	<b>15</b>
2.1 Spektrenaufnahmen .....	15
2.2 „watergate“-Pulssequenz.....	17
2.2.1 Untersuchungen am Parameter d19 .....	18
2.2.1.1 NMR-SIM .....	18
2.2.1.2 Experimentelle Untersuchungen .....	20
2.2.3 Ausgleichskurve .....	23
2.3 Probenvorbereitung .....	26
2.4 Spektrenaufnahme und Iteration .....	29
2.4.1 Probe 0 (Hauptkomponente $H_3L$ ).....	30
2.4.2 Probe 1 (Hauptkomponente $H_4L$ ).....	32
2.4.3 Probe 2 (Hauptkomponente $H_3L^{2-}$ ).....	34
2.4.4 Probe 3 (Hauptkomponente $H_2L^{3-}$ ).....	36
2.4.5 Probe 4 (Hauptkomponente $HL^4$ ).....	38
2.4.6 Probe 5 (Hauptkomponente $L^{5-}$ ).....	40
2.5 Kalibrierungsmessungen .....	42
2.6 Ionenspezifische Parameter.....	42
2.6.1 RS/SR-Enantiomerenpaar.....	43
2.6.2 RR/SS-Enantiomerenpaar.....	45
2.7 Simulation von Stop-Flow-Spektren.....	47
2.7.1 $^{31}P$ -Stop-Flow-NMR-Spektren.....	47
2.7.2 $^1H$ -Stop-Flow-NMR-Spektren.....	48



<b>3. Molecular Modelling.....</b>	<b>54</b>
3.1 Einleitung.....	54
3.2 Modelling-Studien an PPTC .....	55
3.2.1 Berechnungen mittels Hyperchem und Excel.....	57
3.3 Berechnungen .....	59
3.3.1 Berechnung des RS-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $H_5L$ .....	59
3.3.2 Berechnung des RS-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $H_4L$ .....	62
3.3.3 Berechnung des RS-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $H_3L^{2-}$ .....	65
3.3.4 Berechnung des RS-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $H_2L^{3-}$ .....	68
3.3.5 Berechnung des RS-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $HL^4$ .....	71
3.3.6 Berechnung des RS-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $L^{5-}$ .....	74
3.3.7 Berechnung des RR-Enantiomers für die Protolyse-Spezies bei $H_5L$ .....	77
3.3.8 Berechnung des RR-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $H_4L$ .....	80
3.3.9 Berechnung des RR-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $H_3L^{2-}$ .....	83
3.3.10 Berechnung des RR-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $H_2L^{3-}$ .....	86
3.3.11 Berechnung des RR-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $HL^4$ .....	89
3.3.12 Berechnung des RR-Enantiomers für die Protolyse-Spezies $L^{5-}$ .....	92
3.4 Zusammenfassung .....	95
<b>4. Konformationsanalyse mittels NMR.....</b>	<b>97</b>
4.1 Einleitung.....	97
4.2 Ermittlung der Karpluskonstanten für das Segment 1 der PPTC.....	100
4.2.1 Segment 1 des RS/SR Enantiomers.....	100
4.2.2 Segment 1 des RR/SS-Enantiomers .....	104
4.3 Ermittlung der Karpluskonstanten für das Segment 2 der PPTC.....	106
4.3.1 Segment 2 des RS/SR-Enantiomers .....	106
4.3.2 Segment 2 des RR/SS-Enantiomers .....	109
<b>5 Auswertung .....</b>	<b>112</b>

5.1 Vergleich der Ergebnisse aus der NMR und dem Molecular Modelling.	112
5.2 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten.....	116
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>119</b>
<b>7. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>122</b>