

# KOORDINATIONSCHEMIE MAKROCYKLISCHER LIGANDEN—I

## KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE LÖSUNGSSTRUKTUR UND DAS KOMPLEXIERUNGSVERHALTEN MAKROCYKLISCHER AMINOPOLYAETHER

A. KNÖCHEL,\* J. OEHLER, G. RUDOLPH und V. SINNWELL

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Institut für Organische und Biochemie, Universität Hamburg, D2  
Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6, Deutschland

(Received in Germany 5 December 1975; Received in the UK for publication 5 July 1976)

**Zusammenfassung**—Bei der Aufnahme von hochaufgelösten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren monocyklischer und bicyclischer Aminopolyaether und ihrer Alkalikomplexe werden Signalverschiebungen beobachtet, die auf Konformationsänderungen im Ligandengerüst hinweisen. Ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel, vom koordinierten Kation und vom Anion wird diskutiert und eine Deutung der Spektren aufgrund dynamischer Symmetrieabläufe vorgestellt.

**Abstract**—From the highly refined proton-NMR spectra of monocyclic and bicyclic aminopolyethers, signal shifts have been observed which indicate conformation changes in the ligand moiety. Their dependence on solvent, coordinated cation and anion is discussed, and an interpretation of the spectra is put forward on the basis of dynamic symmetry patterns.

Makrocyclische Ringsysteme mit Donorfunktionen besitzen bemerkenswerte Komplexierungseigenschaften. Sie bilden einen polaren inneren Hohlraum, in den geeignete Kationen eingelagert werden können.<sup>1</sup> Ein Maximum an Stabilität wird erreicht, wenn zwischen folgenden Parametersystemen optimale Korrespondenz herrscht: Ionendurchmesser und Hohlräumdurchmesser—Härte bzw. Weichheit des eingelagerten Kations und Härte bzw. Weichheit der Donorzentren des Makrozyklus. Die z.Z. wichtigsten Grundtypen dieser Stoffklasse zeigt Abb. 1.

Wegen der Härte der Donorzentren bilden sie bevorzugt mit Alkalien und Erdalkalien stabile Koordinationsverbindungen.<sup>2</sup>

Die Festkörperstrukturen der wichtigsten Liganden und einiger ihrer Koordinationsverbindungen mit Alkalisalzen wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.<sup>3,4</sup> Aussagen über die Lösungsstruktur der Liganden in freier und komplexierter Form liegen dagegen nur in geringem Umfang<sup>5</sup> vor. Sie weisen aber bereits auf erhebliche Unterschiede hin.

In der vorliegenden Arbeit soll daher mit Hilfe  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen ein Beitrag zur Ermittlung der Lösungsstruktur von Polyäthern geleistet

werden. Die Untersuchungen beziehen sich vorerst auf monocyklische und bicyclische Aminopolyaether, da über die hochsymmetrisch aufgebauten Kronenaether NMR-spektroskopische Aussagen nur nach Einführung gezielter Unsymmetrien zu erhalten sind. Eingesetzt wurden die folgenden, in Abb. 2 dargestellten Verbindungen.

### 1. UNTERSUCHUNGEN AN MONOCYKLISCHEN AMINOPOLYAETHERN

Im Falle der monocyklischen Aminopolyaether sollte eine Komplexbildung nur möglich sein, wenn die N-gebundenen Protonen der beiden Aminfunktionen nach aussen in die Umgebung des Liganden zeigen, um einmal den Hohlraum des Liganden freizumachen und zum anderen die für eine Komplexbildung erforderliche Ausrichtung der bindenden Elektronenpaare der N-Atome ins Innere der Liganden zu erhalten.

Röntgenstrukturuntersuchungen am freien Liganden und am  $\text{K}^+$ -Komplex<sup>3,6</sup> zeigen denn auch: Im kristallinen, freien Liganden liegt eine exo-exo-Struktur mit nach aussen gerichteten Donorzentren am Stickstoff, d.h. nach innen gerichteten, durch H-Brücken fixierten Protonen vor. —Im Kaliumkomplex liegt dagegen eine endo-endo-

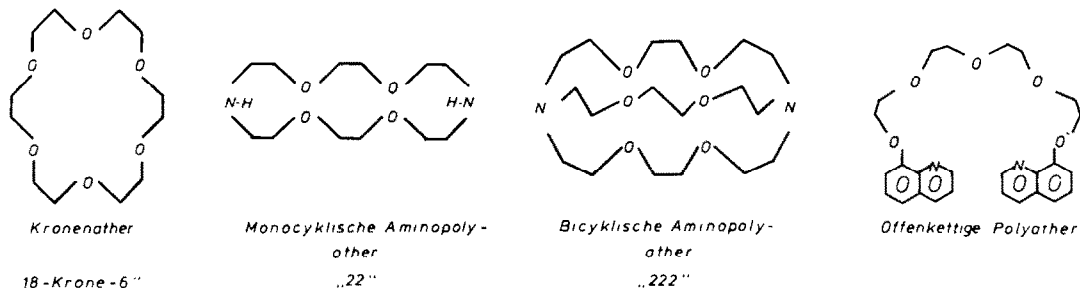


Abb. 1.

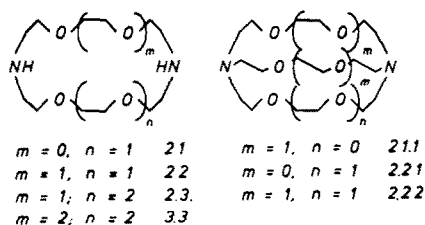


Abb. 2A.

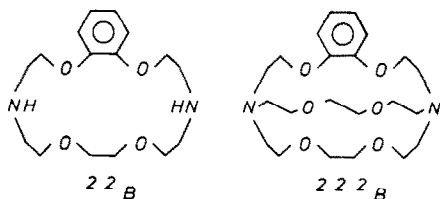


Abb. 2B.

Struktur mit nach innen gerichteten Donorzentren am Stickstoff, d.h. nach aussen gerichteten H-Atomen vor. —Lösungsuntersuchungen, die von Lehn<sup>7</sup> durchgeführt wurden, zeigen für die Systeme 2.2. Li<sup>+</sup>, 2.2. K<sup>+</sup>, 2.3. Cs<sup>+</sup>, 3.3. Ba<sup>+</sup> in H<sub>2</sub>O und CHCl<sub>3</sub> Veränderungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf. Diese weisen bei vergleichsweise geringen Stabilitätskonstanten auf eine Einflussnahme des Lösungsmittels hin.

Während des Komplexierungsvorgangs muss also in der Lösung eine vom Lösungsmittel beeinflusste Inversion der N-Atome stattfinden. Zu ihrem Nachweis muss man sich natürlich fragen, an welcher Stelle zwischen den durch Röntgenstrukturen fixierten Endpunkten der Komplexierungsreaktion die Umwandlung zu erwarten ist. Denkbar sind: Eine Umwandlung des freien Liganden ohne Beteiligung des Kations, sobald dieser mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt, unter Ausbildung solvensspezifischer Strukturen oder eine

Konformationsänderung im Verlauf der eigentlichen Komplexierung.

Zur Klärung dieser Fragen wurden, aufbauend auf den Ergebnissen von Lehn<sup>7</sup> die z.Z. zugänglichen monocyclischen Aminopolyäther und ihre Alkali- sowie Silberkomplexe in verschiedenen Lösungsmitteln mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie vergleichend untersucht. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für die freien Liganden, Tabelle 2 für die Kaliumkomplexe. Eine Interpretation dieser Tabellen ist in verschiedener Hinsicht möglich.

### 1.1 Solvenseffekte auf die freien Liganden

Tabelle 1 zeigt, dass die Lösungsmittel einen deutlichen Einfluss auf die Resonanzlagen der Protonen ausüben. —Die Signale der NH- und Methylenprotonen weisen im dipolar aprotischen CD<sub>3</sub>CN die geringsten chemischen Verschiebungen auf. —Beim Übergang zu CDCl<sub>3</sub> werden bei allen Liganden die NH-Signale sehr deutlich zu tieferem Feld verschoben. —Im Bereich der Methylenprotonen erfolgt eine abgestufte Verschiebung zu tieferem Feld beim Übergang von CD<sub>3</sub>CN zu CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD und D<sub>2</sub>O, wobei für CDCl<sub>3</sub> und CD<sub>3</sub>OD praktisch identische Werte beobachtet werden.

In allen Fällen sprechen die identischen Werte der chemischen Verschiebung für einzelne CH<sub>2</sub>-Gruppen verschiedener Liganden für die Ausbildung solvenspezifischer Strukturen.

Der Gang der Werte für die einzelnen Lösungsmittel deutet darauf hin, dass in CD<sub>3</sub>CN aufgrund seiner Donorität der Einfluss von H-Brückenbindungen auf die Strukturen der Liganden in Lösung geringer ist als in den übrigen Lösungsmitteln.

### 1.2 Kationeneffekte bei der Komplexierung

Die Werte der Tabelle 2 zeigen, dass bei der Komplexbildung hauptsächlich die chemischen Verschiebungen der zu den Stickstoffatomen benachbarten Methylengruppen verändert werden. Sie werden zu höherem Feld

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschiedener monocyclischer Aminopolyäther

Ligand	LM	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O [ppm]	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N [ppm]	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N [ppm]	-NH- [ppm]	Aryl [ppm]
2.1	CDCl <sub>3</sub>	3.65	3.66	2.76	3.01	
2.2		3.64	3.64	2.80	2.15	
2.3		3.66	3.64	2.83	2.15	
3.3		3.68	3.64	2.80	2.15	
2.2 <sub>B</sub>		3.64	3.66	2.85	2.55	6.92
			4.16	3.05		
2.1	CD <sub>3</sub> OD	3.64	3.64	2.77		
2.2		3.64	3.62	2.76		
2.3		3.65	3.63	2.79		
3.3		3.65	3.64	2.81		
2.2 <sub>B</sub>		3.65	3.66	2.80		6.94
			4.10	3.00		
2.1	CD <sub>3</sub> CN	3.56	3.56	2.67	2.57	
2.2		3.56	3.54	2.67	1.96	
2.3		3.57	3.54	2.68	2.08	
3.3		3.57	3.54	2.69	2.15	
2.2 <sub>B</sub>		3.57	3.57	2.75	2.38	6.96
			4.07	2.91		
2.1	D <sub>2</sub> O	3.65	3.64	2.74		
2.2		3.70	3.68	2.78		
2.3		3.73	3.70	2.77		
3.3		3.71	3.69	2.77		
2.2 <sub>B</sub>		3.70	3.68	2.83		7.06
			4.18	3.01		

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von K<sup>+</sup>-Komplexen monocyklischer Aminopolyaether

Ligand	Komplex	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O [ppm]	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N [ppm]	N-CH <sub>2</sub> - [ppm]	-NH- [ppm]	Aryl- [ppm]
Lösungsmittel: CD <sub>3</sub> CN						
2.1		3.56	3.56	2.67	2.57	
	K <sup>+</sup>	3.56	3.54	2.67	2.40	
2.2		3.56	3.54	2.67	1.96	
	K <sup>+</sup>	3.56	3.54	2.72	1.82	
2.3		3.57	3.54	2.68	2.08	
	K <sup>+</sup>	3.57	3.54	2.72	1.87	
3.3		3.57	3.54	2.69	2.15	
	K <sup>+</sup>	3.57	3.57	2.72	1.93	
2.2 <sub>B</sub>		3.57	3.57	2.75	2.38	6.96
			4.07	2.91		
	K <sup>+</sup>	3.59	3.55	2.77	2.2	6.97
			4.1	2.97		
Lösungsmittel: CD <sub>3</sub> OD						
2.1		3.64	3.64	2.77		
	K <sup>+</sup>	3.64	3.64	2.75		
2.2		3.64	3.62	2.76		
	K <sup>+</sup>	3.64	3.57	2.77		
2.3		3.65	3.63	2.79		
	K <sup>+</sup>	3.67	3.64	2.82		
3.3		3.65	3.64	2.81		
	K <sup>+</sup>	3.69	3.65	2.80		
2.2 <sub>B</sub>		3.65	3.66	2.80		6.99
			4.10	3.00		
	K <sup>+</sup>	3.65	3.61	2.83		6.96
			4.14	3.01		

verschoben. Bei einem Wechsel des Lösungsmittels werden darüberhinaus deutliche Veränderungen in den Resonanzlagen der NH-Protonen sichtbar. Sie werden bei der Komplexbildung erheblich zu tieferem Feld verschoben. Dieser Vorgang wird jedoch nur in einem Lösungsmittel sichtbar, in dem kein Deuteriumaustausch mit den Protonen am Liganden stattfindet. Daher wurde für diese Untersuchungen CD<sub>3</sub>CN verwendet. CDCl<sub>3</sub> ist wegen der Unlöslichkeit der Komplexe in diesem Medium unbrauchbar.

Die Resonanzlagen der übrigen Gruppierungen zeigen dagegen nur geringe Veränderungen. Bemerkenswert ist vor allem die Konstanz der chemischen Verschiebung des Singulett der -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- Protonen. Sie deutet darauf hin, dass bei der Komplexbildung die ebene, koplanare Anordnung der Äthersauerstoffatome weitgehend erhalten bleibt.

Dieser Befund wird gestützt durch die Tatsache, dass Unterschiede in den Kopplungskonstanten benachbarter Protonen in den Resonanzspektren der Liganden beim Übergang in den Komplexzustand ebenfalls nicht festzustellen sind. In den freien Liganden und ihren Komplexen werden jeweils nur die der Ringgröße des Liganden entsprechenden, charakteristischen Kopplungskonstanten wiedergefunden, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3. Kopplungskonstanten monocyklischer Aminopolyaether

Ligand	J <sub>AB</sub> [Hz]
2.1	4.7
2.2	4.8
2.3	5.0
3.3	5.2
2.2 <sub>B</sub>	4.8

### 1.3 Anioneneffekte bei der Komplexbildung

Die in Acetonitril festgestellten Verlagerungen der Signale der NH-Protonen deuten auf erhebliche Umstrukturierungen im Ligandengerüst bei der Komplexbildung hin. Zur Interpretation der in Tabelle 2 aufgezeigten Verschiebungen der NH-Resonanzen wurde daher die Komplexbildung verschiedener Kaliumsalze mit unterschiedlichen Anionen in Acetonitril verfolgt. Eingesetzt wurden: Kaliumacetat als Salz mit der Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung — Kaliumbromid als Salz ohne diese Eigenschaft.

Es ist bekannt, dass die chemische Verschiebung der Protonenresonanz O- oder N-gebundener "acider" Wasserstoffatome stark von ihrer Beteiligung an Wasserstoffbrückenbindungen abhängig ist. Daher sollten im Falle der monozyklischen Liganden Veränderungen der Resonanzlagen dieser Protonen auftreten, sobald die unterschiedlichen Anionen eingesetzt werden. Tabelle 4 zeigt unter Wiederholung der Werte für den freien Liganden die Ergebnisse.

Die Beteiligung des Acetats an H-Brückenbindungen bewirkt bei der Komplexbildung von KOAc bei allen Liganden eine Verschiebung der NH-Protonenresonanz gegenüber dem nichtkomplexierten Liganden zu tieferem Feld. Demgegenüber ist bei der

Tabelle 4. Verschiebungen der NH-Protonen (Anioneneffekte)

Ligand	frei [ppm]	KBr [ppm]	KOAc [ppm]
2.1	2.57	2.40	2.88
2.2	1.96	1.82	2.33
2.3	2.08	1.87	2.30
3.3	2.15	1.93	2.47
2.2 <sub>B</sub>	2.38	2.20	2.43

Komplexbildung mit KBr eine Verschiebung dieser Resonanz gegenüber dem nichtkomplexierten Zustand zu höherem Feld zu beobachten.

Diese Ergebnisse deuten auf die Ausbildung von H-Brücken beim freien Liganden und beim Acetatkomplex. Zur Klärung der Frage, ob diese intra- oder intermolekular aufgebaut sind, wurde für die freien Liganden und die Acetatkomplexe die Konzentrationsabhängigkeit der NH-Protonenresonanzen untersucht. Es zeigte sich, dass die Signale des freien Liganden konzentrationsunabhängig sind, während für die Acetatkomplexe konzentrationsabhängige Verschiebungen beobachtet werden. Hieraus folgt, dass im freien Liganden intramolekulare H-Brücken vorliegen. Diese werden bei der Komplexierung unter endo-exo-Inversion der Protonen aufgebrochen.

Im KBr-Komplex bleibt dieser Zustand erhalten, im KOAc-Komplex erfährt er eine zusätzliche Stabilisierung durch Ausbildung intermolekularer H-Brücken zum Anion.

#### 1.4 Resumee

Die Ergebnisse der Untersuchungen deuten darauf hin, dass bei den monocyclischen Aminopolyaethern die zu fordernde Inversion der N-Atome im Verlauf eines komplexen Stufenmechanismus erfolgt. Sie wird durch Konformationsänderungen (Aufweitungen) des Liganden und das Aufbrechen intramolekularer H-Brücken der NH-Protonen eingeleitet. Beide Vorgänge werden durch das benutzte Lösungsmittel entscheidend beeinflusst. Insbesondere dipolar aprotische Lösungsmittel bewirken, wie die Werte der Tabelle 1 zeigen, die Ausbildung solvensspezifischer Strukturen. Ihr Entstehen hat eine Lockerung der intramolekularen H-Brücken der NH-Funktionen zur Folge, wodurch die N-Inversion gewissermaßen vorbereitet wird. Aus diesem Zustand heraus erfolgt bei Zugabe eines Kations die Komplexbildung. Der Komplex selbst wird durch Anionen, die zur Ausbildung intermolekularer H-Brücken befähigt sind, stabilisiert. Die eingangs gestellte Frage, ob die aus den Röntgenstrukturen des freien und des komplexierten Liganden zu fordernde N-Inversion auf der Stufe der Auflösung des Liganden oder der der Komplexierung erfolgt, ist danach nicht eindeutig gestellt. Die vorliegenden NMR-Untersuchungen sprechen für einen komplexen Stufenprozess unter Beteiligung des Gesamtliganden, des Lösungsmittels sowie des zu komplexierenden Salzes einschliesslich seines Anions.

## 2. UNTERSUCHUNGEN AN BICYCLISCHEN AMINOPOLYAETHERN

Die in der Lösung ablaufenden Vorgänge bei Komplexierungen mit bicyclischen Aminopolyaethern sind wenig untersucht. Bekannte Daten beziehen sich überwiegend auf die Festkörper. Röntgenstrukturuntersuchungen an ihnen haben gezeigt, dass im Ligand 2.2.2 und seinem K<sup>+</sup>-Komplex eine endo-endo-Struktur vorliegt.<sup>8</sup>

Die Frage konformativer Änderungen im Verlauf der Komplexierungsreaktion wird durch diese Röntgenstrukturen überhaupt nicht berührt. Die von Lehn durchgeführten Lösungsuntersuchungen<sup>5,7</sup> mit Hilfe der Protonenresonanzspektroskopie zeigen, gemessen an der Zahl der anregbaren Teilchen, linienarme Spektren mit einem fließenden Übergang der Ligandensignale aus der freien in die komplexierte Form. Die Linienarmut wird aufgrund statischer Symmetrieüberlegungen als Indiz für

die hohe Molekülsymmetrie dieser Verbindungsklasse angesehen.

Die Linienarmut der Spektren kann aber auch, wie im Folgenden gezeigt werden soll, aufgrund *dynamischer*, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Symmetrie erzeugender Abläufe im Molekül verstanden werden. Hieraus ergibt sich eine neue Möglichkeit der Interpretation im Hinblick auf das komplexchemische Verhalten der untersuchten Aminopolyaether. Um dies zu zeigen, wurden, aufbauend auf den o.a. Ergebnissen von Lehn, die z.Z. gebräuchlichen bicyclischen Aminopolyaether und ihre Alkalikomplexe mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, zum Teil hochauflösend, untersucht. Die Ergebnisse beschreiben für verschiedene Lösungsmittel die Tabellen 5 und 6.

#### 2.1 Spektreninterpretation

Die Protonenresonanzspektren der Liganden und ihrer Komplexe zeigen in allen Lösungsmitteln im 270 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gegenüber früheren Untersuchungen erstmalig eine deutliche Auftrennung der 3 nichtäquivalenten Methylengruppenarten des Moleküls. Beispielhaft dafür seien in Abb. 3 die Spektren des Liganden 2.2.2 und seines K<sup>+</sup>-Komplexes in CD<sub>3</sub>CN wiedergegeben.

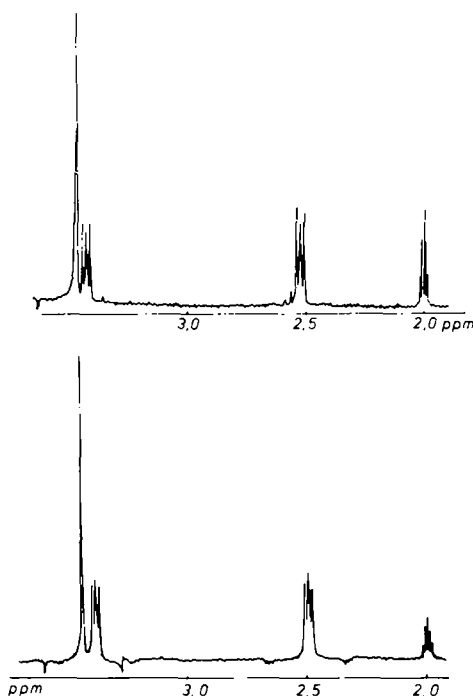


Abb. 3.

Die hohe Symmetrie des Spektrums des freien Liganden lässt sich aus der dynamischen Beweglichkeit des gesamten Ligandenmoleküls erklären. Diese ist hauptsächlich auf unbehinderte Rotationsbewegungen der Molekülbausteine um die ausschliesslich vorhandenen Einfachbindungen zurückzuführen. Die freie Drehbarkeit hat die magnetische Äquivalenz der einzelnen Kerne miteinander zur Folge und führt zum Entstehen weniger Rotationsmittelwertsignale.

Diese Aussage über die Aufnahme von rotationsgemittelten NMR-Signalen ist unabhängig von der statisch

Tabelle 5. Chemische Verschiebungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Aminopolyaethern und ihren Alkalikomplexen

Ligand	Salz	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O [ppm]	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N [ppm]	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N [ppm]	Aryl [ppm]	J <sub>AB</sub> [Hz]
Lösungsmittel: CD <sub>3</sub> CN; interner Standard: 2% HMDS						
2.1.1	—	3.65	3.51	2.67		5.0
	NaCl	3.67	3.50	2.72		5.4
	KCl	3.67	3.50	2.69		4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.65	3.53	2.90		4.7
2.2.1	—	3.62	3.55	2.62		5.2
	NaCl	3.63	3.53	2.60/2.56		5.0
	KCl	3.65	3.48	2.59/2.76		4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.63	3.48	2.60		4.6
2.2.2	—	3.63	3.58	2.58		5.8
	LiCl	3.66	3.59	2.63		5.1
	NaCl	3.63	3.58	2.59		4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.61	3.57	2.52		4.6
	KCl	3.58	3.54	2.51		4.7
	RbCl	3.55	3.51	2.56		4.4
	CsCl	3.62	3.55	2.58		5.0
2.2.2 <sub>a</sub>	—	3.55	3.55/4.12	2.66/2.86	6.96	5.8
	NaCl	3.58	3.50/4.20	2.63/2.70	7.01	4.7
	KCl	3.50	3.47/4.20	2.63/2.82	7.01	4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.56	3.56/4.22	2.63/2.84	7.03	4.8
Lösungsmittel: CDCl <sub>3</sub> ; interner Standard: 2% HMDS						
2.1.1	—	3.70	3.53/3.65	2.75		5.0
	NaCl	3.78	3.57	2.78/3.03		6.0
	KCl	3.69	3.53/3.67	2.73		4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.67	3.60/3.67	2.97		5.0
2.2.1	—	3.69	3.61/3.67	2.67		5.0
	NaCl	3.72	3.62	2.64/2.69		4.8
	KCl	3.67	3.68/3.47	2.63/2.75		4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.71	3.68/3.54	2.66/2.73		5.0
2.2.2	—	3.70	3.61	2.65		5.6
	LiCl	3.75	3.68	2.73		5.1
	NaCl	3.69	3.65	2.70		5.0
	NH <sub>4</sub> Cl	3.70	3.60	2.59		4.6
	KCl	3.67	3.62	2.57		4.8
	RbCl	3.68	3.59	2.57		4.8
	CsCl	3.70	3.61	2.64		5.4
2.2.2 <sub>a</sub>	—	3.62	3.60/4.15	2.76/2.93	6.90	5.6
	NaCl	3.70	3.54/4.25	2.71/2.85	7.00	4.9
	KCl	3.60	3.57/4.26	2.68/2.87	6.98	4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.62	3.58/4.27	2.70/2.91	7.00	4.6
Lösungsmittel: CD <sub>3</sub> OD; interner Standard: 2% HMDS						
2.1.1	—	3.67	3.54/3.73	2.73/2.81		4.8
	NaCl	3.75	3.58	2.78/2.86		4.9
	KCl	3.70	3.59	2.67/2.78		5.2
	NH <sub>4</sub> Cl	3.74	3.66	3.11		4.8
2.2.1	—	3.69	3.62	2.68		5.2
	NaCl	3.69	3.60	2.67		5.0
	KCl	3.67	3.50/3.54	2.65/2.75		4.5
	NH <sub>4</sub> Cl	3.67	3.51	2.65/2.77		4.4
2.2.2	—	3.68	3.63	2.70		5.6
	LiCl	3.75	3.69	2.76		5.1
	NaCl	3.70	3.67	2.70		4.8
	NH <sub>4</sub> Cl	3.69	3.63	2.60		4.4
	KCl	3.62	3.59	2.57		4.6
	RbCl	3.60	3.58	2.58		4.4
	CsCl	3.62	3.61	2.67		4.9
2.2.2 <sub>a</sub>	—	3.58	3.58/4.12	2.67/2.93	6.93	5.8
	NaCl	3.64	3.47/4.23	2.67/2.82	7.03	4.8
			3.55			
	KCl	3.58	3.53/4.23	2.67/2.84	7.03	4.6
	NH <sub>4</sub> Cl	3.60	3.55/4.25	2.68/2.84	7.04	4.5

Tabelle 6. Chemische Verschiebungen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von bicyclischen Aminopolyäthern in  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel

Ligand	$J_{\text{AB}}$ [Hz]	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ [ppm]	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ [ppm]	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ [ppm]	Aryl [ppm]
2.1.1	4.8	3.63	3.60/3.70	2.65/2.82	
2.2.1	5.0	3.67	3.63/3.70	2.72	
2.2.2	5.8	3.68	3.68	2.05	
2.2.2 <sub>B</sub>	5.6	3.54	3.65/4.17	2.87/3.02	7.07

gesehenen Symmetrie des Moleküls, solange keine erhebliche Energiebarriere die Rotationsmöglichkeiten einzelner Gruppen einengt und damit eine Fixierung bedingt.

Die unsymmetrischen Liganden 2.1.1 und 2.2.1 wie auch der benzogruppenhaltige Ligand 2.2.2<sub>B</sub> besitzen kompliziertere Spektren, die aber aus dem Muster des Spektrums von 2.2.2 abgeleitet und interpretiert werden können.

Die einfachsten Verhältnisse liegen beim 2.2.2<sub>B</sub> vor. Durch den Anisotropie-Effekt des aromatischen Ringes werden die Resonanzen der in dieser Kette befindlichen Gruppen zu tieferem Feld verschoben, so dass gegenüber den Resonanzlagen der entsprechenden Methylengruppen in den aromatenfreien Ketten eine Feinaufspaltung des Triplets resultiert.

Bei den Liganden mit kleineren Hohlräumen machen sich Effekte vor allem im Bereich der gegenüber 2.2.2 verkürzten Polyätherketten bemerkbar.

Durch die höhere sterische Spannung und die damit verbundene grössere Raumerfüllung der Methylengruppen erfolgt eine Verschiebung der Resonanzlagen chemisch äquivalenter Kerne zu höherem Feld. Die gesteigerte intramolekulare Abstoßung benachbarter Gruppen in den kürzeren Ketten bewirkt eine grössere Raumauffüllung des Hohlräume durch das Ligandengerüst. Dies hat in den kürzeren Ketten eine eingeschränkte Drehbarkeit einzelner Methylengruppen zur Folge, wodurch ihre magnetische Äquivalenz aufgehoben wird.

Als Folge davon ist bei den Liganden 2.2.1 und 2.1.1 eine Feinaufspaltung der  $\text{N-CH}_2\text{-}$  und  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Tripletsignale zu beobachten.

Auch die Aufnahme eines Kations in den Ligandenhohlraum stellt für einzelne  $\text{CH}_2$ -Gruppen eine Rotationsbarriere in dem beschriebenen Sinne dar. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Einlagerung eines Kations die freie Drehbarkeit aller  $\text{CH}_2$ -Gruppen in mehr oder weniger gleichem Umfang einschränkt, so dass sich die magnetischen Eigenschaften sämtlicher Protonen verändern. Dies hat im Spektrum insbesondere eine Veränderung der Kopplungskonstanten zur Folge. Es führt aber nicht zu einer Linienaufspaltung, da alle Gruppen der gleichen Einschränkung unterliegen.

## 2.2 Solvenseffekte auf die freien Liganden

Bei der Auflösung der bicyclischen Liganden in unterschiedlichen Lösungsmitteln sind beträchtliche Verschiebungen der Resonanzen, insbesondere im Bereich der  $\text{N-CH}_2$ -Protonen zu beobachten.

Besonders signifikant sind die Veränderungen dieser Protonen in dem Liganden 2.2.2., beim Übergang vom Acetonitril zu Wasser (Abb. 4).

Dieses Verhalten der freien Liganden beim Wechsel des Lösungsmittels scheint nicht von einem reinen Mediumeffekt der Lösungsmittel auf die Resonanzspektren bestimmt zu sein. Vielmehr sprechen die identischen

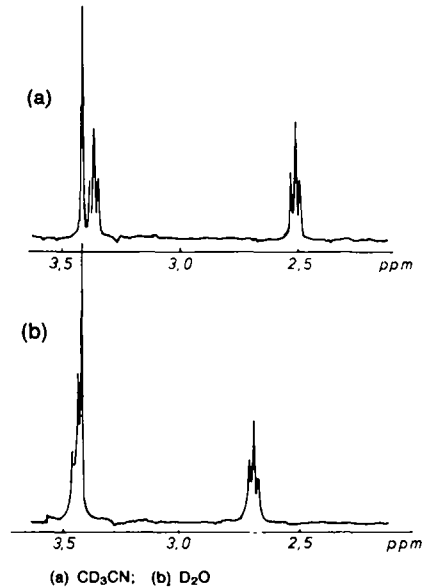


Abb. 4.

Werte der chemischen Verschiebung für einzelne  $\text{CH}_2$ -Gruppen verschiedener Liganden für solvensspezifische Wechselwirkungen in den Lösungen.

Parallel zur veränderten Donizität der einzelnen Lösungsmittel ergeben sich bei allen Liganden folgende Verschiebungen in den Resonanzlagen der einzelnen Gruppierungen: Für die  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Signale bewirkt das Lösungsmittel mit der geringsten Donizität ( $\text{CDCl}_3$ ) die stärkste Verschiebung zu tieferem Feld—Für die  $\text{N-CH}_2$ -Signale bewirkt das Lösungsmittel mit der höchsten Donizität ( $\text{H}_2\text{O}$ ) die stärkste Verschiebung zu tieferem Feld—Für die  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Signale steigt der Wert der chemischen Verschiebung ebenfalls mit ansteigender Donizität des Lösungsmittels.

Eine Deutung ergibt sich aus modellmässigen Überlegungen zur Solvataion der Liganden. Diese ergeben, dass bei den durch ansteigende Donizitäten charakterisierten, besser solvatisierenden Lösungsmitteln die optimale Stabilisierung der freien Liganden in Lösung dadurch gewährleistet wird, dass sie ihre jeweils solvatisierbaren Molekülsegmente in die Aussenzone des organischen Gerüsts bringen. Naturgemäss unterliegen die polaren Donorfunktionen der Liganden den stärksten Solvateinflüssen, da sie einerseits in wenig solvatisierenden Lösungsmitteln von der lipophilen Aussenzone der Liganden eingehüllt und abgeschirmt werden müssen, sowie andererseits in gut solvatisierenden Lösungsmitteln möglichst weit aus dem Molekül herausragen können, um für das Solvens gut erreichbar zu sein und ihrerseits die lipophilen Anteile abzuschirmen. In den betrachteten bicyclischen Aminopolyäthern kann also der doppelte Charakter der Liganden—lipophile Aussenhülle mit

einwärts gedrehten Donorfunktionen —hydrophile Aussenhülle mit herausgedrehten Donorzentren— lösungsmittelspezifisch zur Verfügung gestellt werden, indem die Donorzentren das Ausmass ihrer Zugänglichkeit bei unterschiedlichem sterischen Aufbau des Gesamtmoleküls variieren. Da 2 Sorten von Donorfunktionen vorliegen, (2-bindige Äthersauerstoffatome und 3-bindige *tert.* Aminfunktionen), sind die hervorgerufenen Effekte verschieden stark.

Die Drehung der 2-bindigen O-Atome aus der lipophilen Aussenzone heraus bzw. ins Innere der Hohlräume hinein wirkt nur auf die Konformation längs einer Kette der Liganden. Dieser Vorgang unterliegt wegen der geringen Energiebarriere keinem messbaren Einfluss.

Die dreifache Fixierung der Stickstoffatome an alle drei Ketten im Liganden zusammen mit der cyclischen Natur des Moleküls bewirkt dagegen einen stärkeren Einfluss auf die sterische Anordnung. Dies äussert sich in einer höheren Energiebarriere und damit deutlich messbaren Effekten. Dynamische NMR-Experimente zeigen, dass in den freien Liganden eine Energiebarriere von ca. 6 kcal/Mol, begleitet von Konformationsänderungen am Stickstoff, vorliegt.<sup>5</sup> Diese beschreiben hierbei den Übergang des Liganden aus der *exo-* in die *endo-*Form und umgekehrt.

Die Verschiebung der Signale der N-CH<sub>2</sub>-Gruppen gestattet also eine Beurteilung der Konformation der freien Liganden in der Lösung und damit eine Aussage über die Solvatation der N-Atome.

### 2.3 Kationeneffekte bei der Komplexbildung

Bei der Komplexbildung werden in entsprechenden Lösungsmitteln gegenüber den freien gelösten Liganden weitere Verschiebungen beobachtet. Diese können erfolgen—bei den O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Signalen in geringem Mass zu tieferem Feld—bei den N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Signalen zu höherem Feld.

Insgesamt ist bei stabilen Komplexen zumindest die angegebene Veränderung der Signale einer Methylenprotonenart zu beobachten.

Die Ursache für diesen Effekt ist darin zu suchen, dass beim Übergang in den Komplexzustand die Donorzentren des Liganden aus der Aussenzone (s. Solvenseffekte) herausgedreht und in das Innere des Moleküls ausgerichtet werden.

Dies geht infolge gleichzeitiger Verlagerung von CH<sub>2</sub>-Gruppen mit einer gewissen Vergrösserung des frei verfügbaren Hohlraums einher.

*Optimal passende Kationen:* Untersucht man die Einflüsse der Komplexbildung auf die Lage der NMR-Resonanzen an einem Liganden, z.B. an dem symmetrischen 2.2.2, für die vollständige Reihe der Alkalkationen, so zeigen sich die grössten Verschiebungen im Bereich der N-CH<sub>2</sub>-Protonen bei den Komplexen mit optimal passenden Kationen, d.h. bei den stabilsten Komplexen.

Ihre Stabilität wird weitgehend vom mittleren Abstand der Donorzentren vom Kation im Hohlraum bestimmt.<sup>2</sup> Für optimal passende Kationen wird ein Quotient aus Ionenradius und Hohlraumgrösse gefunden, dessen Wert mit 0.9 etwas kleiner als 1.0 ist. Dies ist unter dem Aspekt der maximalen Bindungsfestigkeit eine durchaus nützliche Relation, da nur in diesem Fall die maximale Einwärtsdrehung aller Donorzentren auf das Kation zu erreichen ist. Nur in diesem Fall wird daher bei voller Beweglichkeit der Donorzentren ihre maximale Annäherung an und Wechselwirkung mit dem Kation erreicht.

Die angeführten Thesen werden gestützt durch den Gang der Kopplungskonstanten. Im Gegensatz zu den monocyclischen Aminopolyaethern hat die Komplexbildung bei den bicyclischen Verbindungen einen deutlichen Einfluss auf die Kopplungskonstanten benachbarter Protonen. Wie Tabelle 5 zeigt, nimmt innerhalb der Reihe der freien Liganden, unabhängig vom Lösungsmittel, die Kopplungskonstante entsprechender Protonen mit steigendem Hohlraumdurchmesser zu, da durch die zunehmende Kettenlänge der Liganden in der Reihe 2.1.1, 2.2.1, 2.2.2 die sterische Spannung der Ligandenmoleküle sinkt.

Demgegenüber ist bei der Komplexbildung generell eine erhebliche Abnahme der Kopplungskonstanten zu beobachten. Eine Erklärung ergibt sich aus der Tatsache, dass die Besetzung der Hohlräume durch Kationen eine Rotationseinengung bei den Methylengruppen hervorruft. Auf die so erhöhte Starrheit der Komplexe im Gegensatz zu den freien Liganden hat bereits Lehn<sup>5</sup> hingewiesen. Sie ist am höchsten bei Kationen, gegenüber denen der Ligand nach Röntgenstrukturanalysen in einer eindeutigen *endo-endo*-Struktur vorliegt. Entsprechend beobachtet man bei Na<sup>+</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> für 2.2.1 sowie bei K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und Rb<sup>+</sup> für 2.2.2 und 2.2.2<sub>b</sub> die niedrigsten Kopplungskonstanten, wobei allerdings Solvenseinflüsse offensichtlich sind.

*Zu "kleine" Kationen:* Sinkt die Kationengrösse unter die optimalen Verhältnisse ab (222 Na<sup>+</sup>; 221 Li<sup>+</sup>), so beobachtet man bei verstärkter Solvensabhängigkeit geringere, z.T. gar keine Verschiebungen gegenüber den freien Liganden, da sich die Konformationsänderungen überwiegend im Bereich der O-CH<sub>2</sub>-Gruppierungen abspielen. Entsprechend nehmen die Kopplungskonstanten wieder zu, ohne allerdings die Werte der freien Liganden zu erreichen.

Besondere Verhältnisse liegen beim kleinsten Kation (Li<sup>+</sup>) und beim kleinsten Liganden (2.1.1) vor. Hierauf wird gesondert an anderer Stelle eingegangen.

*Zu "grosse" Kationen:* Geringere Verschiebungen und grössere Kopplungskonstanten als bei optimalen Komplexbildungsverhältnissen werden auch beim Einsatz von Kationen beobachtet, deren Ionenradius über das optimale Hohlraum-Ionenradius-Verhältnis hinausgeht. Eine Deutung ergibt sich aus Modellbetrachtungen. Diese zeigen, dass die Einlagerung von derartigen Kationen mit einer Aufweitung des Ligandenhohlraums verbunden ist, die ein mehr oder weniger starkes Herausdrehen der Donorfunktionen, insbesondere der Stickstofffunktionen, aus dem Molekülinneren zur Folge hat. Hierdurch werden die bindenden Elektronenpaare in eine räumlich so ungünstige Lage gebracht, dass keine starken Wechselwirkungen zum Kation mehr stattfinden können. Dies führt zu einer Abnahme der Stabilitätskonstanten und zu einer Annäherung der Spektren an die des freien Liganden in dem betreffenden Lösungsmittel.

Die grösste derartige Identität wird im Falle des Cs<sup>+</sup> erreicht. Die Spektren seiner "Komplexe" sind mit denen des jeweiligen freien Liganden praktisch identisch. Cs<sup>+</sup> wird, wie Modellbetrachtungen zeigen, in keinem Fall mehr in die innere Höhle aufgenommen. Eine naturgemäss schwächere koordinative Bindung an den Liganden ist daher nur flächig von aussen unter weitgehendem Erhalt der Lösungsstruktur des freien Liganden, d.h. der weitgehenden *exo-exo*-Struktur, möglich. Die dazu erforderliche geringe Ligandendeformation macht sich nur in einer kleinen Abnahme der Kopplungskonstanten gegenüber dem freien Liganden bemerkbar. Hetero - NMR - Untersuchungen mit <sup>133</sup>Cs<sup>+</sup> kommen zum gleichen Ergebnis.<sup>12</sup>

**Komplexierungsmechanismus.** Bei der Auflösung bicyklischer Aminopolaether laufen solvensspezifische Konformationsänderungen ab, in deren Verlauf die Donorzentren analog den Verhältnissen bei den monocyklischen Aminopolyaethern eine mehr oder weniger starke Ausrichtung nach aussen erfahren, so dass sie Bestandteil des Wechselwirkungssystems des Lösungsmittels werden. Aus einer derart exponierten Lage ist die Komplexierung eines von aussen angreifenden, optimal passenden Kations begünstigt, da es ohne Schwierigkeiten mit einzelnen Donorzentren in Wechselwirkung treten kann. Die Aufnahme dieser Wechselwirkung hat eine Annäherung des Kations in Bereiche zur Folge, in denen auch andere Donorzentren in Wechselwirkung treten können. Im Bestreben zur Vervollständigung der Komplexierung unter Beteiligung aller Donorzentren werden die bei der Aufnahme der Wechselwirkungen freiwerdenden Energiebeträge zu Gerüstveränderungen benutzt, in deren Verlauf eine Aufnahme des Kations in den Hohlraum unter Beteiligung der freien Elektronenpaare der N-Atome an der Bindung angestrebt wird.

Kationen mit ungünstigen Grössenverhältnissen erlauben diesen Ablauf nur zum Teil bzw. müssen zusätzliche Energien für Ligandenaufweitungen aufbringen.

Die geschilderten Reaktionsschritte laufen sicher nicht in Einzelstufen ab. Sie stellen vielmehr einen kontinuierlichen Übergang mit synchronen Bewegungen der Ligandenteile zwischen der Konformation des freien Liganden in Lösung und der des Komplexes dar. Es liegen damit ähnliche Vorgänge wie bei der Komplexierung von Alkalien durch makrocyclische Antibiotica vor.<sup>9-11</sup>

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden aufgenommen: Bei 60 MHz mit einem Varian EM 360-Spektrometer, bei 270 MHz mit einem Bruker WH 270-Gerät nach der Puls-Fourier-Transform-Technik.

Die chemischen Verschiebungen wurden in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln (E. Merck, Darmstadt) gegen TMS bzw. HMDS als internen Standard bestimmt.

Die bicyklischen Aminopolyaether sind kommerziell erhältlich. Die monocyklischen Aminopolyaether wurden uns dankenswerterweise von der Fa. E. Merck, Darmstadt, zur Verfügung gestellt.

Die Darstellung der Alkalikomplexe erfolgte nach den in der Literatur<sup>7</sup> beschriebenen Methoden.

### LITERATUR

- <sup>1</sup>C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967).
- <sup>2</sup>J. J. Christensen, J. O. Hill und R. N. Izatt, *Science* **174**, 459 (1971).
- <sup>3</sup>M. Hercegg und R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **549** (1972).
- <sup>4</sup>B. Metz, D. Moras und R. Weiss, *Chem. Comm.* **444** (1971).
- <sup>5</sup>B. Dietrich, J. M. Lehn und J. P. Sauvage, *Tetrahedron* **29**, 1647 (1973).
- <sup>6</sup>M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1371 (1972).
- <sup>7</sup>B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage und J. Blanzat, *Tetrahedron* **29**, 1629 (1973).
- <sup>8</sup>B. Metz, D. Moras und R. Weiss, *Chem. Comm.* **217** (1970).
- <sup>9</sup>W. E. Morf und W. Simon, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2683 (1971).
- <sup>10</sup>C. H. Hassel, W. A. Thomas, *Chem. in Britain* **7**, 145 (1971).
- <sup>11</sup>M. Hercegg, B. Metz, D. Moras und R. Weiss, *Bull. Soc. Chim. France* **551** (1972).
- <sup>12</sup>E. Mei, Y. L. Dye und A. T. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1619 (1976).