

bonylgruppen in **4** oder **6** leicht abspaltbar sein sollte. Bisher gelang uns dies jedoch weder photolytisch noch thermisch. Alle Komplexe sind gegen einen oxidativen Angriff, z. B. von Methyljodid oder Acetanhydrid, relativ inert<sup>[11]</sup>. Reagenzien wie HCl spalten das Carbonylmethyl-Fragment aus dem Komplex ab; dabei entsteht protoniertes Sapphyrin **9**. Iod reagiert nur langsam mit den Verbindungen **6** und **7**, wobei eines der Carbonylmethyl-Fragmente herausgelöst wird. Dabei bilden sich die Komplexe **4** bzw. **5b**. Erste Untersuchungen zeigen, daß der Komplex **6a** die Hydrierung von Alkenen in homogener Phase effizient katalysiert<sup>[12]</sup>.

### Experimentelles

**5b**: Das Sapphyrin **1b** (50 mg, 0.08 mmol) wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst, welches 0.5 mL Triethylamin enthielt. Nach Zugabe von  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{py})]$  (30 mg, 0.08 mmol) wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Anschließende Filtration über Celite und chromatographische Reinigung an Silicagel mit Dichlormethan/Methanol (9:1) als Eluent führten zum kationischen Iridiumkomplex **5b** (62 mg) in 81 % Ausbeute. Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol lieferte analytisch reines Produkt (73 % Ausbeute). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 11.41 (s, 1 H, *meso*), 11.15 (s, 1 H, *meso*), 10.96 (s, 2 H, *meso*), 4.55 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.32 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.09 (s, 3 H, Me), 3.89 (s, 3 H, Me), 3.83 (s, 3 H, Me), 3.74 (s, 3 H, Me), 2.16 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.74 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), – 2.67 (s, 1 H, NH), – 2.96 (s, 1 H, NH), – 3.29 (s, 1 H, NH); IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2044 (vs), 1967 (vs) (CO), 3156 (w), 3100 (w), 3114 (w) (NH); MS (FAB):  $m/z$  884 ( $M^+$ ), 819 ( $M^+ - \text{CO}$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 360 (4.23), 484 (5.62), 596 (3.00), 638 (3.60), 694 (3.96), 715 (3.94) nm.

**6a**: Das Sapphyrin **1a** (50 mg, 0.08 mmol) wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst, welches 0.5 mL Triethylamin enthielt. Dazu wurde  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  (40 mg, 0.1 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Filtration über Celite und anschließende chromatographische Reinigung an Silicagel mit Dichlormethan als Eluent führten zum Dirhodiumkomplex **6a** (67 mg) in 88 % Ausbeute. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 11.34 (s, 2 H, *meso*), 11.06 (s, 2 H, *meso*), 10.20 (s, 2 H,  $\beta$ -pyrrolisch), 4.76 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.65 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.78 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (s, 6 H, Me), 2.64 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.3), 1.37 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.4), – 3.54 (s, 1 H, NH); IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2060, 1996 (CO), 3215 (NH); MS (FAB):  $m/z$  917 ( $M^+$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 372 (4.65), 428 (4.68), 499 (5.32), 593 (3.08), 643 (3.74), 700 (5.74) nm.

Eingegangen am 8. August 1990 [Z 4125]

- [1] a) V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6429; b) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2111.
- [2] J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2810.
- [3] a) D. Cullen, E. M. Jun, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 584; b) E. B. Fleischer, R. Thorp, D. Venerable, *ibid.* 1969, 475; c) J. P. Collman, C. E. Barnes, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3500; d) B. R. James, D. V. Stynes, *ibid.* 94 (1972) 6225; e) H. Ogoshi, J.-I. Setsune, T. Omura, Z.-I. Yoshida, *ibid.* 97 (1975) 6461; f) R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswantha, *Tetrahedron Lett.* 1976, 289; g) H. Ogoshi, J.-I. Setsune, Z.-I. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 317; h) T. S. Srivastava, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5518; i) M. Tsutsui, C. P. Hsung, *ibid.* 95 (1973) 5777; j) D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. C. Conway, *ibid.* 93 (1971) 2548.
- [4] OEP = 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato-Dianion, sap = 8,12,13,17-tetraethyl-7,18-dimethyl-3,22-dipropylsapphyrinato-Trianion oder 3,8,12,13,17,22-hexaethyl-2,7,18,23-tetramethylsapphyrinato-Trianion.
- [5] Verfolgt man diese Reaktion UV-spektroskopisch, kann ein intermediär auftretender Komplex beobachtet werden, dessen Soret-artige Absorptionsbande bei 462 nm liegt. Dieser Komplex ist unter Ausschluß von Sauerstoff relativ stabil, zerfällt jedoch bei Anwesenheit von Luft, wobei **2** entsteht.
- [6] Die neuen Verbindungen wurden mittels NMR-, IR-, UV/VIS-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Verbindungen **2a** und **4a**, die wesentlich instabiler sind als **2b** und **4b**, wurden nur spektroskopisch nachgewiesen.
- [7] **5b**-Cl:  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{ClIrN}_3\text{O}_2$ ;  $\text{C}_{22}^5\text{-P}_2/a$ ;  $Z = 4$ , Zellkonstanten  $a = 16.994(6)$ ,  $b = 13.980(4)$ ,  $c = 17.402(5)$  Å,  $\beta = 111.80(2)^\circ$ , gemessen bei 160 K. Datensammlung unter Verwendung von  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, CAD4-Diffraktometer,  $\theta$  bis  $75^\circ$ , 8152 unabhängige Reflexe, davon 5427 mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ , Positionen der H-Atome idealisiert (C, N-H = 0.95 Å). Ver-

feinerung der H-Atome mit isotropem Temperaturfaktor ( $1 \text{ Å}^2$  größer als der des benachbarten Atoms). Das endgültige Modell enthält die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, 460 Parameter  $R(F_o^2) = 0.079$ ; für  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R(F) = 0.047$ .

- [8] **6a** · 1/2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_4\text{Rh}_2$  · 1/2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_{11}^1\text{-P}_1$ ;  $Z = 2$ ,  $a = 10.678(2)$ ,  $b = 11.719(2)$ ,  $c = 18.981(6)$  Å,  $\alpha = 103.77(2)^\circ$ ,  $\beta = 90.19(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113.61(2)^\circ$ , gemessen bei 160 K. Datensammlung unter Verwendung von  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, CAD4-Diffraktometer,  $\theta$  bis  $75^\circ$ , 8619 unabhängige Reflexe, davon 6536 mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ , Positionen der H-Atome idealisiert (C, N-H = 0.95 Å). Verfeinerung der H-Atome mit isotropem Temperaturfaktor ( $1 \text{ Å}^2$  größer als der des Nachbaratoms). Das endgültige Modell enthält die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, 511 Parameter  $R(F_o^2) = 0.071$ ; für  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R(F) = 0.045$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien) unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. Takenaka, Y. Sasada, H. Ogoshi, T. Omura, Z.-I. Yoshida, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 1.
- [10] A. M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha, T. J. King, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 2184.
- [11] a) A. M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 36; b) *ibid.* 1977, 1395.
- [12] 10 Äquivalente Cyclohexen konnten mit Wasserstoff (100 kPa, 12 h) in Gegenwart von **6a** zu Cyclohexan umgesetzt werden. Es fand keine Zersetzung oder Veränderung der Sapphyrinverbindung statt. Es wurden Kristalle aus der Fraktion verwendet, die zur Kristallstrukturuntersuchung benutzt wurde.

## Dynamische HPLC, eine Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten, Energiebarrieren und Gleichgewichtskonstanten bei dynamischen molekularen Prozessen\*\*

Von Jaume Veciana\* und Maria I. Crespo

Dynamische NMR-, ESR- und IR-spektroskopische Experimente werden häufig zur Untersuchung dynamischer molekularer Prozesse und zur Bestimmung der zugrundeliegenden Geschwindigkeitskonstanten genutzt<sup>[1]</sup>. Dagegen werden in der Chromatographie kaum dynamische Untersuchungen durchgeführt, obwohl sich bereits ein breites Interesse an solchen Methoden in der Chemie abzeichnet<sup>[2–5]</sup>. Das einfachste dynamische Chromatographieexperiment ist mit zwei trennbaren Verbindungen möglich, die sich innerhalb der Trennzeitskala (innerhalb von Minuten) ineinander umwandeln können. In diesem Fall sollten die Chromatogramme von der Temperatur und der Fließgeschwindigkeit abhängen. Obwohl es mehrere Beispiele für ein solches Verhalten gibt<sup>[3–6]</sup> und eine grundlegende Theorie zur Beschreibung eines dynamischen Chromatographieexperiments bereits bis zu einem gewissen Grad entwickelt wurde<sup>[3, 4, 7]</sup>, fehlt heute immer noch eine allgemeine Methode, um aus Chromatographieexperimenten die kinetischen Parameter dynamischer molekularer Prozesse abzuleiten. Die bislang bekannten Methoden unterliegen aus praktischen Gründen Beschränkungen<sup>[8]</sup>, oder aber sie sind als wenig realistisch einzustufen<sup>[9]</sup>.

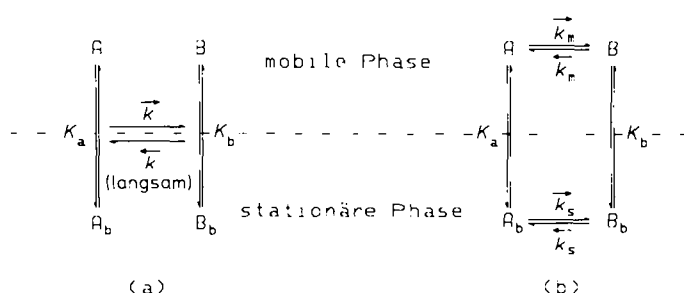
Im folgenden beschreiben wir eine auf Simulation beruhende Methode, die es ermöglicht, die Geschwindigkeitskonstanten, Energiebarrieren und Gleichgewichtskonstanten von Umwandlungsprozessen bei hochdruckflüssigkeitschromatographischen Trennungen zu bestimmen. Dieses in Anlehnung an die allgemein bekannte D-NMR-Spek-

[\*] Dr. J. Veciana, Dipl.-Eng. Chem. M. I. Crespo  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, C.S.I.C.  
Jordi Girona, 18–26, E-08034-Barcelona (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der C.I.C y T. (Grant No. MAT 88-0268) gefördert. Wir danken Dr. C. Rovira (C.S.I.C) für ihre Kommentare und Dr. J. Badenas für seine Hilfe am Computer.

troskopie D-HPLC (dynamische HPLC) genannte Verfahren hat sich als leistungsfähig erwiesen. Es kann ohne Schwierigkeiten auf unterschiedliche Umwandlungsarten (Enantiomerisierungen, Konformationsänderungen), Detektoren (Spektrophotometer, Polarimeter) und stationäre Phasen (reversed phase, chirale Phasen) angewendet werden und eignet sich sowohl für lineare (Gaußsche oder ideale Peaks) als auch für nichtlineare chromatographische Prozesse (asymmetrische Peaks).

Mit Hilfe stochastischer Modelle sagten Giddings et al.<sup>[2]</sup> die räumliche Verteilung voraus, die sich zu einer bestimmten Zeit bei der dünnsschichtchromatographischen Trennung zweier Verbindungen A und B, die sich langsam reversibel nach einer Kinetik erster Ordnung ineinander umwandeln, ergibt. Der Analyse lag die Annahme zugrunde, daß die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktionen,  $\bar{k}$  bzw.  $\bar{k}$ , kleiner sind als die der rein chromatographischen Prozesse (Verteilung, Adsorption etc.), so daß die Stoffe in der mobilen Phase (A, B) zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht mit den an die stationäre Phase gebundenen Stoffen ( $A_b$ ,  $B_b$ ) sind (Schema 1 a).



Schema 1. Gleichgewichte bei der chromatographischen Trennung zweier ineinander umwandelbarer Substanzen A und B. a) Für die Simulation verwendete, b) tatsächliche Gleichgewichte.

Die entsprechende zeitliche Verteilung am Ende einer Säule ist für gas- und HPLC-chromatographische Trennungen durch eine einfache mathematische Transformation aus der räumlichen Verteilung erhältlich<sup>[7b]</sup>. Eine solche zeitliche Verteilung ermöglicht die Ableitung der expliziten Funktion<sup>[10]</sup>, die die Chromatogramme eines D-HPLC-Experimentes beschreibt. Man erhält diese explizite Funktion dadurch, daß man die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen aller dynamischer molekularer Ereignisse, die während der chromatographischen Trennung stattfinden, als Funktionen der Zeit bestimmt. Man benutzt dazu eine Zeitabhängigkeit, die die Kinetik des Massentransfers zwischen mobiler und stationärer Phase berücksichtigt. Je nach Linearitätsgrad des chromatographischen Prozesses kann diese Zeitabhängigkeit einer normierten Gauß-Funktion (für symmetrische Peaks bei linearer Chromatographie) oder einer normierten exponentiell modifizierten Gauß-Funktion (für asymmetrische Peaks bei nichtlinearer Chromatographie) entsprechen<sup>[11]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen aller dynamischen molekularer Ereignisse, die während eines linearen chromatographischen Prozesses auftreten, als Funktionen der Zeit. Die vollständige Simulation des Chromatogramms eines beliebigen D-HPLC-Experimentes kann demgemäß gelingen, wenn die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $\bar{k}$  und  $\bar{k}$  (als variable Testparameter) sowie die chromatographischen Parameter der beiden ineinander umwandelbaren Verbindungen (d.h. Retentionszeiten  $t_A$  und  $t_B$ ; Anzahl der theoretischen Böden  $N_A$  und  $N_B$ ; Asymmetriefaktoren  $\tau_A$  und  $\tau_B$ <sup>[12]</sup>) benutzt werden und das Mol-Verhältnis beider zu Beginn der Trennung ( $C_B^0/C_A^0$ ) so-

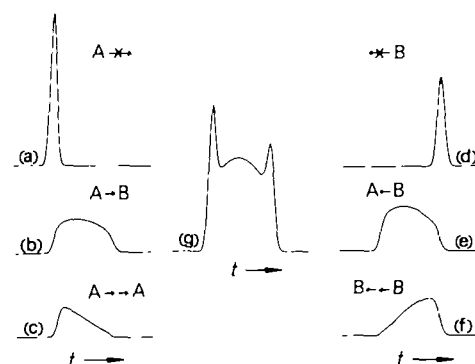


Abb. 1. Berechnete zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen aller dynamischen molekularer Ereignisse bei einer linearen chromatographischen Trennung zweier ineinander umwandelbarer Verbindungen A und B. Die Kurven wurden mit folgenden Werten berechnet:  $t_A = 12.5$  min,  $t_B = 16.25$  min,  $N_A = 4000$ ,  $N_B = 5000$ ,  $\epsilon_B/\epsilon_A = 1.0$ ,  $C_B^0/C_A^0 = 1.0$ <sup>[12]</sup>,  $\bar{k} - \bar{k} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . a) Funktion des Stoffanteils, der als A eingespritzt wird und keine Umwandlung während der chromatographischen Trennung erfährt. b) Funktion des Stoffanteils, der als A eingespritzt und als B detektiert wird. c) Funktion des Stoffanteils, der als A eingespritzt wird und mehr als eine Reaktion eingeht, so daß er wieder als A detektiert wird. d)-(f) Die entsprechenden Funktionen des Stoffanteils, der als B eingespritzt wird. g) Die Kombination der theoretischen Kurven (a)-(f) ergibt das simulierte Chromatogramm.

wie die relative Empfindlichkeit des Detektors ( $\epsilon_B/\epsilon_A$ ) bekannt sind. Auf diese Weise lassen sich diejenigen Werte von  $\bar{k}$  und  $\bar{k}$  bestimmen, die das dynamische Verhalten des untersuchten Systems am besten beschreiben<sup>[13]</sup>.

Wie die Abbildungen 2 und 3 zeigen, wurde bei der Simulation von zwei repräsentativen Beispielen aus zwei Reihen von D-HPLC-Experimenten, die bei unterschiedlichen Tem-

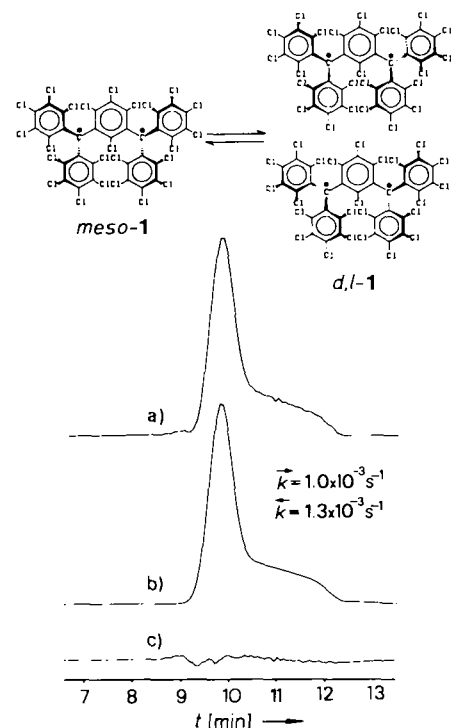


Abb. 2. Trennung gegen Epimerisierung beim D-HPLC-Experiment mit dem meso-Diradikal 1. a) Experimentelles Chromatogramm: Säule  $C_{18}$  reversed phase,  $12.5 \text{ cm} \times 0.46 \text{ cm}$  (Innendurchmesser);  $T = 45^\circ \text{C}$ ; Eluent  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  (88/12); Fließgeschwindigkeit  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ; Totzeit  $1.07 \text{ min}$ ; UV-Detektion bei  $383 \text{ nm}$ ; Probenmenge ca.  $1 \mu\text{g}$ . b) Simuliertes Chromatogramm mit  $t_A = 9.8 \text{ min}$ ,  $t_B = 12.1 \text{ min}$ ,  $N_A = 1800$ ,  $N_B = 3000$ ,  $\epsilon_B/\epsilon_A = 1.0$ ,  $C_B^0/C_A^0 = 0.02$ <sup>[12]</sup> ( $A = \text{meso-1}$ ,  $B = d, l\text{-1}$ ). c) Differenzspektrum (a) - (b).

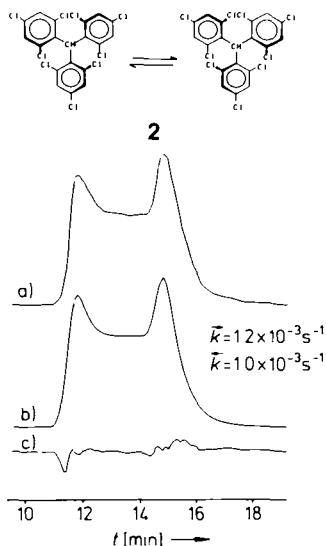


Abb. 3. Enantiomerentrennung gegen Enantiomerisierung beim D-HPLC-Experiment mit racemischem **2**. a) Experimentelles Chromatogramm: Säule (+)-Poly(triphenylmethylmethacrylat), 25 cm  $\times$  0.46 cm (Innendurchmesser);  $T = -5^\circ\text{C}$ ; Eluent: Methanol; Fließgeschwindigkeit 0.5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Totzeit 2.97 min; UV-Detektion bei 254 nm; Probenmenge ca. 1  $\mu\text{g}$ . b) Simuliertes Chromatogramm mit  $t_A = 11.4$  min;  $t_B = 14.7$  min,  $N_A = 2300$ ,  $N_B = 3400$ ,  $\tau_A = 0.47$ ,  $\tau_B = 0.60$ ,  $\epsilon_B/\epsilon_A = 1.0$ ,  $C_B^0/C_A^0 = 1.0$  [12] ( $A = (-)$ -**2**,  $B = (+)$ -**2**). c) Differenzspektrum (a) – (b).

peraturen und mit verschiedenen Eluentenfließgeschwindigkeiten durchgeführt wurden, eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht<sup>[14]</sup>. Obwohl die durch diese Methode ermittelten scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten nicht mit den Geschwindigkeitskonstanten der in der mobilen und der stationären Phase vorkommenden Prozesse übereinstimmen müssen (siehe unten und Schema 1 b), haben wir bei unseren Versuchen nur geringe Unterschiede zwischen ihnen gefunden<sup>[15]</sup>. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten kann man die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten benutzen, um die Energiebarriere<sup>[16]</sup> des untersuchten dynamischen molekularen Prozesses näherungsweise zu bestimmen. Mit den in den Abbildungen 2 und 3 angegebenen scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion haben wir  $\Delta G_{317}^* = 96.0 \pm 0.2$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  für **1** und  $\Delta G_{268}^* = 80.4 \pm 0.2$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  für **2** erhalten. Diese Werte stimmen mit denen aus unabhängigen Messungen überein ( $\Delta G_{317}^* = 97 \pm 2.5$  kJ  $\text{mol}^{-1}$ , direkte Äquilibrierung von *meso*-**1** in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  70/30<sup>[17]</sup>;  $\Delta G_{268}^* = 82 \pm 3$  kJ  $\text{mol}^{-1}$ , D-NMR-Spektroskopie<sup>[18]</sup> von racemischem **2**<sup>[19]</sup> in Hexachlorbutadien/ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  1/1).

Die durch die D-HPLC-Methode bestimmten scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten  $\bar{k}$  und  $\bar{k}'$  sind mit den tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten für die mobile Phase,  $\bar{k}_m$  und  $\bar{k}'_m$ , und für die stationäre Phase,  $\bar{k}_s$  und  $\bar{k}'_s$ , gemäß Gleichung (a) bzw. (b) verknüpft, wobei  $k'_A$  und  $k'_B$  die Kapazitätsfaktoren beider Stoffe sind<sup>[20]</sup>.

$$\bar{k} = (\bar{k}_m + k'_A \bar{k}_s) / (1 + k'_A) \quad (\text{a})$$

$$\bar{k}' = (\bar{k}'_m + k'_B \bar{k}'_s) / (1 + k'_B) \quad (\text{b})$$

Mit Hilfe des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität<sup>[21]</sup> sowie der Gleichungen (a) und (b) läßt sich die nützliche Beziehung (c) ableiten, die die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten mit der Gleichgewichtskonstante in der mobilen Phase,  $K_m = \bar{k}_m / \bar{k}'_m$ , in Beziehung setzt. Diese Simulationsmethode ermöglicht daher auch die direkte Bestim-

$$\bar{k} / \bar{k}' = K_m t_B / t_A \quad (\text{c})$$

mung von  $K_m$ -Werten. Die aus Gleichung (c) für **1** und **2** errechneten Gleichgewichtskonstanten sind  $K_m(\textbf{1}) = 0.62 \pm 0.05$  bzw.  $K_m(\textbf{2}) = 0.93 \pm 0.08$ . Diese Werte stimmen mit der experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstante für **1** ( $K_m = 0.66 \pm 0.04$ <sup>[17]</sup>) und dem für eine chirale Verbindung wie **2** in achiralem Lösungsmittel erwarteten Wert ( $K_m = 1$ <sup>[18]</sup>) überein. Die hier beschriebenen positiven Ergebnisse belegen den Wert der Simulationsmethode und zeigen darüber hinaus, daß bei Verwendung von Schema 1a das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität nicht verletzt wird. Ausgezeichnete Ergebnisse wurden mit dieser Simulationsmethode auch bei der Untersuchung anderer Substanzklassen (Triarylmethylradikale, Helicene, Triptycene, Thioamide) mit anderen chiralen stationären Phasen (Triacetylcellulose) und Detektoren (Polarimeter) erzielt<sup>[22]</sup>.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die D-HPLC-Methode ein neuer Weg zur Untersuchung dynamischer molekularer Prozesse ist, der seine Grenzen, aber auch seine Vorteile gegenüber anderen klassischen Methoden hat. Die wichtigste Einschränkung dieser Methode liegt in der Verwendung scheinbarer Geschwindigkeitskonstanten anstelle jener, die tatsächlich in den chromatographischen Phasen auftreten. Diese Einschränkung hat jedoch keinen entscheidenden Einfluß auf die Abschätzung genauer Energiebarrieren, da sich die aus D-HPLC-Experimenten abgeleiteten Werte um weniger als 2 kJ  $\text{mol}^{-1}$  von den durch unabhängige Techniken ermittelten unterscheiden. Die wichtigsten Vorteile dieser Methode liegen in der Vielseitigkeit, der Zugänglichkeit und der analytischen Breite der HPLC-Technik. Sie ist besonders geeignet, um Prozesse mit Aktivierungsenergien zwischen ca. 65 und 105 kJ  $\text{mol}^{-1}$  zu untersuchen, bei denen D-NMR-Experimente und direkte Äquilibriumstechniken kaum angewendet werden können. Sie ermöglicht zudem vollständige Kinetikstudien mit äußerst geringen Probenmengen (Nanogrammbereich), ohne daß die Probe zunächst mühsam angereichert werden muß.

Eingegangen am 23. März,  
veränderte Fassung am 17. September 1990 [Z 3872]

CAS-Registry-Nummern:  
1, 127316-84-1; 2, 105633-27-0.

- [1] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic, London 1982; K. U. Ingold, J. C. Walton, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 8; F. W. Grevels, J. Jache, W. E. Klotzbücher, C. Krüger, K. Seevogel, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 885, zit. Lit.
- [2] J. C. Giddings, *J. Chromatogr.* 3 (1960) 443.
- [3] a) V. Schurig, W. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7573; b) W. Bürkle, H. Kärunkel, V. Schurig, *J. Chromatogr.* 288 (1984) 1.
- [4] W. R. Melander, H.-J. Lin, C. Horváth, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4527.
- [5] A. Mannschreck, H. Zinner, N. Pustet, *Chimia* 43 (1989) 165.
- [6] Repräsentative Auswahl von Arbeiten zu diesem Thema: M. Lebl, V. Gut, *J. Chromatogr.* 260 (1983) 478; A. Eiglsperger, F. Kastner, A. Mannschreck, *J. Mol. Struct.* 126 (1985) 421; M. Moriyasu, C. Yamagami, A. Kato, Y. Hashimoto, N. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 1539, und frühere Veröffentlichungen; A. Mannschreck, D. Andert, A. Eiglsperger, E. Gmahl, H. Buchner, *Chromatographia* 25 (1988) 182; A. Mannschreck, L. Kiehl, *ibid.* 28 (1989) 263.
- [7] Bisher wurden drei theoretische Modelle benutzt: 1. Stochastisches Modell: a) siehe [2]; b) R. Kramer, *J. Chromatogr.* 107 (1975) 241; c) E. Cremer, R. Kramer, *ibid.* 107 (1975) 253; d) S. Endo, A. Wado, *Biophys. Chem.* 18 (1983) 291; 2. Modell diskontinuierlicher Böden: e) J. Kallen, H. W. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta.* 43 (1960) 489; f) siehe [3b]; 3. Modell des kontinuierlichen Flusses: g) S. H. Langer, J. Y. Yurback, J. E. Patton, *Ind. Eng. Chem.* 61 (1969) 11; h) siehe [4].
- [8] Die meisten behandeln lineare chromatographische Prozesse; siehe [3b, 4]. Für nichtlineare Prozesse geeignete Methoden benötigen entweder externe Standards oder eine der ineinander umwandelbaren Verbindungen in reiner Form; siehe J. Jacobson, W. R. Melander, G. Vaisnys, C. Horváth, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4536; R. Hanai, S. Endo, A. Wada, *Biophys. Chem.* 25 (1986) 27.
- [9] M. Moriyasu, K. Kawanishi, A. Kato, Y. Hashimoto, M. Sigiura, T. Sai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 3351.

- [10] Auf Anfrage stellen die Autoren sowohl die explizite Funktion zur Verfügung, die das Chromatogramm eines D-HPLC-Experiments beschreibt, als auch das Computerprogramm zur Chromatogrammsimulation.
- [11] J. P. Foley, J. G. Dorsey, *J. Chromatogr. Sci.* 22 (1984) 40.
- [12] Bei Stoffen mit mittleren scheinbaren Retentionszeiten ( $t_A < t' < t_B$ ) wurden die Mittelwerte  $N' = (N_A + N_B)/2$  und  $t' = (t_A + t_B)/2$  benutzt. Andere Arten der Abhängigkeit führen zu keiner signifikanten Änderung der Chromatogramme.
- [13] Die mit dieser Simulationsmethode erhaltenen  $\bar{k}$ - und  $\bar{k}'$ -Werte sind mit einer Schwankungsbreite von etwa 4% reproduzierbar. Diese Zahl wurde ermittelt, indem der Einfluß der chromatographischen ( $t$ ,  $N$  und  $\tau$ ) und kinetischen Parameter ( $\bar{k}$  und  $\bar{k}'$ ) auf die Übereinstimmung von simulierten und experimentellen Chromatogrammen untersucht wurde.
- [14] Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten, die aus Chromatogrammsimulationen von D-HPLC-Versuchen bei konstanter Temperatur, aber mit unterschiedlichen Eluentenfließgeschwindigkeiten abgeleitet wurden, stimmten stets mit einer Standardabweichung von ca. 8% überein. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung des in [13] beschriebenen Befundes ein Fehler der Simulationsmethode von ca. 8%.
- [15] Die größte Differenz zwischen  $\bar{k}/\bar{k}'$ - und  $\bar{k}_m/\bar{k}'_m$ -Werten bei der Epimerisierung von 1 entspricht 35% von  $\bar{k}_m$ , was als unbedeutend eingestuft werden kann (siehe [16]). Die Gründe für diese Ähnlichkeit liegen in Nahbereichs- und schwachen Wechselwirkungen der Verbindungen mit der mobilen und der stationären Phase.
- [16] Sogar Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten von mehr als 50% ihres genauen Wertes führen nur zu Fehlern von ca. 2% bei der Berechnung der Energiebarriere mit der Eyring-Gleichung.
- [17] Dieser  $\Delta G^\ddagger$ -Wert wurde aus  $\Delta H^\ddagger[\text{meso} \rightarrow d(\text{oder } l)] = 91 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger[\text{meso} \rightarrow d(\text{oder } l)] = -24 \pm 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  berechnet, wobei die statistische Korrektur der Entropie mit einem Faktor  $+ R \ln 2$  berücksichtigt wurde: J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [18] J. Veciana, M. I. Crespo, *1st Int. Symp. Separation of Chiral Molecules*, Paris 1988. Dieser  $\Delta G^\ddagger$ -Wert wurde aus den thermodynamischen Parametern des Prozesses ( $M$ )-2  $\rightleftharpoons$  ( $P$ )-2 berechnet, die aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2 im Temperaturbereich 335–383 K durch Spektrensimulation (D-NMR4) bestimmt wurden.
- [19] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5608.
- [20] Kapazitätsfaktoren sind mit den Verteilungskoeffizienten durch  $K' = \beta k'$  verknüpft, wobei  $\beta$  das Phasenverhältnis ist; siehe C. F. Poole, S. A. Schuette: *Contemporary Practice of Chromatography*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [21] Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität hat für Schema 1 b die Form  $K_B/k'_A = K_B/K_A = \bar{k}_m\bar{k}'_l/(\bar{k}'_m\bar{k}_l)$ ; siehe [3 b, 4].
- [22] Die Autoren danken Prof. A. Mannschreck und seiner Gruppe (Universität Regensburg) für die Möglichkeit, mehrere ihrer D-HPLC-Experimente mit dieser Methode zu analysieren.

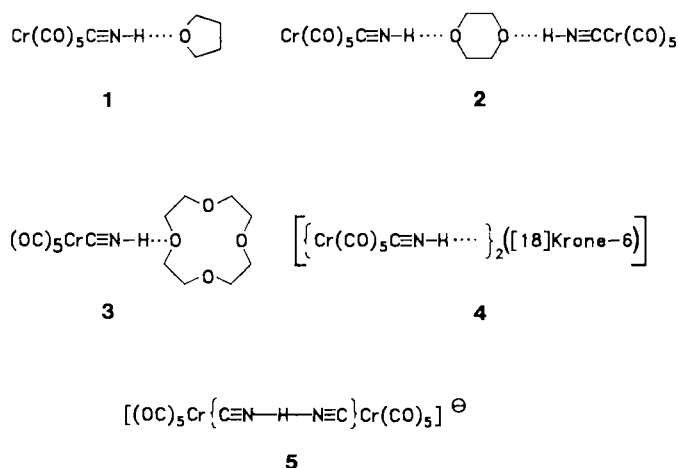
## Molekulare und ionische Isoblausäureaddukte mit N-H...O- und „superkurzen“ N-H...N-Wasserstoffbrücken: Metall-stabilisierte Hydrogenbisisocyanide\*\*

Von Eberhard Bär, Joachim Fuchs, Dirk Rieger, Francisco Aguilar-Parrilla, Hans-Heinrich Limbach und Wolf P. Fehlhammer\*

Kurze und kürzeste Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie besonders in homonuclearen Molekül-Ion-Assoziaten  $\text{AHA}^\ominus$  ( $\text{A}^\ominus = \text{Anionbase}$ , z. B.  $\text{Hal}^\ominus$ ) und  $\text{BHB}^\oplus$  ( $\text{B} = \text{Neutralbase}$ , z. B. N-Heterocyclen) auftreten, sind Gegenstand intensiver theoretischer wie experimenteller Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Dabei dürfte das Interesse an H-verbrückten Cyanid- und Blausäuresystemen<sup>[2]</sup> über den bloßen Bin-

dungsaspekt hinaus wesentlich in deren Fähigkeit zu spontaner Aggregation und Selbstkondensation zu biologisch relevanten Folgeprodukten  $[\text{HCN}]_n$  (n z. B. 2, 5 (Adenin)<sup>[3]</sup> und größer) begründet sein. Diese Eigenschaft ist wiederum eng mit Fragen der chemischen Evolution verknüpft<sup>[4, 5]</sup>.

Auch die erst kürzlich in interstellaren Materiewolken entdeckte Isoblausäure HNC wird mit der präbiotischen organischen Synthese in Zusammenhang gebracht<sup>[6]</sup>. Die ausgeprägte Neigung dieser Säure zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen entdeckten wir bei der Herstellung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$  in THF, bei der das sublimierbare (!) Etherat 1 erhalten wurde. Daraufhin synthetisierten wir gezielt weitere Addukte mit cyclischen Ethern (z. B. 2) und Kronenethern (3, 4), die selektiv ein oder zwei Isoblausäurekomplexmoleküle aufnehmen<sup>[7]</sup>. Für 2 bestimmten wir röntgenographisch einen N(H)...O-Abstand von 2.877(11) Å<sup>[8]</sup>, dessen recht geringe Differenz zur Summe der van-der-Waals-Radien von Stickstoff und Sauerstoff (2.93 Å) eine nur schwache H-Bindung anzeigt. Allerdings sollte den Atomabständen aus dieser Messung aufgrund des mangelhaften Datensatzes kein zu hohes Gewicht zugemessen werden.



Stärkere Wasserstoffbrückenbindungen erwarteten wir in Addukten des (zumindest formal) symmetrischen Typs  $\text{AHA}^\ominus$  5 ( $\text{A}^\ominus = [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^\ominus$ ), der sich aus Pentacarbonyl(isoblausäure)chrom und dessen konjugierter Base bilden sollte. Seit langem weiß man, daß derartige Bauelemente in den Kristallstrukturen von „Cyanometallsäuren“ vorliegen und deren koordinationspolymeren Aufbau bedingen<sup>[9]</sup>. Auch sind die bei diesem Brückentyp resultierenden N(H)...N-Abstände sehr kurz; der bislang kürzeste wurde mit 2.582(4) Å im hochsymmetrischen, dreidimensional H-vernetzten  $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  gemessen<sup>[10]</sup>. Beachtung verdient in diesem Zusammenhang die Voraussage einer überraschend hohen Stabilität für  $[\text{NCHCN}]^\ominus$ <sup>[12]</sup>, die von der Stabilität der „Isoform“  $[\text{CNHNC}]^\ominus$  noch übertroffen werden dürfte<sup>[11]</sup>.

Tatsächlich kristallisieren aus Ether-überschichteten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen äquimolarer Mengen an  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]$  und  $(\text{ER}_4)[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  gelbe ( $\text{ER}_4 = \text{NEt}_4$  (5a)) oder farblose Produkte ( $\text{ER}_4 = \text{AsPh}_4$  (5b)) mit allen für das metallstabilisierte Hydrogenbisisocyanid-Ion 5 zu fordernden Eigenschaften. Dazu gehören in erster Linie extrem breite und langwellig verschobene  $\nu(\text{NH})$ -Absorptionsbanden, die als ein dem IR-Bereich von ca. 1800–300  $\text{cm}^{-1}$  überlagertes Kontinuum erscheinen. Auf starke Wasserstoffbrückenbindungen deuten auch die Tieffeldverschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Wasserstoffbrückenprotonen hin ( $\delta =$

[\*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer, Dr. E. Bär, Prof. Dr. J. Fuchs, D. Rieger Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

F. Aguilar-Parrilla, Prof. Dr. H.-H. Limbach Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

[\*\*] Chemie der Isoblausäure, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. – 6. Mitteilung: D. Rieger, F. E. Hahn, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 285.