

In-situ-NMR-Untersuchungen photokatalysierter Hydrierungen mit Parawasserstoff in Gegenwart von Carbonylmetallverbindungen der 6. Gruppe**

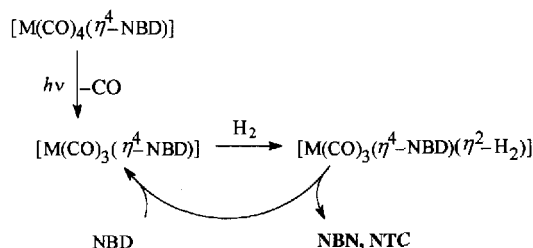
Angelika Thomas, Mathias Haake, Friedrich-Wilhelm Grevels und Joachim Bargon*

Hydrierungen mit Parawasserstoff ($p\text{-H}_2$) führen zu Kernspinpolarisationseffekten in ^1H -NMR-Spektren^[1, 2]. Die sehr hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Methode ermöglicht eine Untersuchung metallorganisch katalysierter Hydrierungen. Die bis zu 10^5 -fache Signalverstärkung, der PASADENA-Effekt (Parahydrogen And Synthesis Allows Dramatically Enhanced Nuclear Alignment), resultiert aus dem Bruch der H_2 -Symmetrie während der Hydrierung^[1]; die darauf beruhende in-situ-NMR-Methode wird mit Parawasserstoff-induzierter Polarisation (Para-Hydrogen Induced Polarization, PHIP) bezeichnet^[2–5] und eignet sich zum Nachweis kurzlebiger Reaktionsintermediate.

Eine detaillierte Analyse der Kernspinpolarisationsmuster der Reaktionsprodukte (oder Intermediate) identifiziert direkt die Übertragungspositionen der H_2 -Protonen und ermöglicht so indirekt Rückschlüsse auf die Art der intermediären Anbindung des H_2 -Moleküls an den Organometallkomplex^[3b]. Markierungsexperimente mit D_2 werden dadurch entbehrlich.

Bisher wurden thermisch ausgelöste Hydrierungen in Gegenwart von Komplexen der 8.–10. Gruppe, die über eine oxidative Addition das H_2 -Molekül aktivieren, untersucht^[2–7]. In diesem Beitrag wird am Beispiel der Hydrierung von Norbornadien (NBD) gezeigt, daß nach photolytischer Aktivierung von Metallcarbonylen der 6. Gruppe die Kernspinpolarisation von $p\text{-H}_2$ auf die Reaktionsprodukte übertragen wird. Die Carbonylmetallverbindungen werden in Form der $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) eingesetzt. Aus einer früheren Arbeit ist bekannt, daß NBD in Gegenwart des Mo-Komplexes hauptsächlich zu Norbornen (NBN), in Gegenwart des Cr-Komplexes zu Nortricyclen (NTC) und NBN im Verhältnis 3:1 hydriert wird^[8] (siehe Abb. 1). Die Aktivierung erfolgt hier durch photolytische Abspaltung eines CO-Liganden aus dem $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$ -Komplex^[9]. An die so geschaffene freie Koordinationsstelle des $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-NBD})]$ -Fragments kann ein H_2 -Molekül unter Bildung des nichtklassischen Wasserstoffkomplexes $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-NBD})(\eta^2\text{-H}_2)]$ angelagert werden^[10]. Die weiteren Schritte des Katalysezyklus, in dem die $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppierung die repetierende Einheit ist, sind in Schema 1 gezeigt.

Sowohl die Polarisationssignale des 1,2-Hydrierungsproduktes NBN als auch die des Homo-1,4-Hydrierungsproduktes NTC konnten detektiert werden (Abb. 1). Die PHIP-Signale von NBN sind identisch mit denen, die während thermisch aktivierter Hydrierungen mit dem kationischen Rhodiumkatalysator $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ auftreten^[3b], obwohl das H_2 -Molekül auf unterschiedliche Weise aktiviert wird. Die Analyse des Polarisationssystems mit einem für die PHIP-NMR-Methode entwickelten Computerprogramm (PHIP 9)^[13] als Achtspinsystem belegt die Bildung von *cis-endo*-hydriertem NBN (Abb. 2).



Schema 1. Aktivierung und Katalysezyklus für die Hydrierung von NBD in Gegenwart von Carbonylkomplexen der 6. Gruppe.

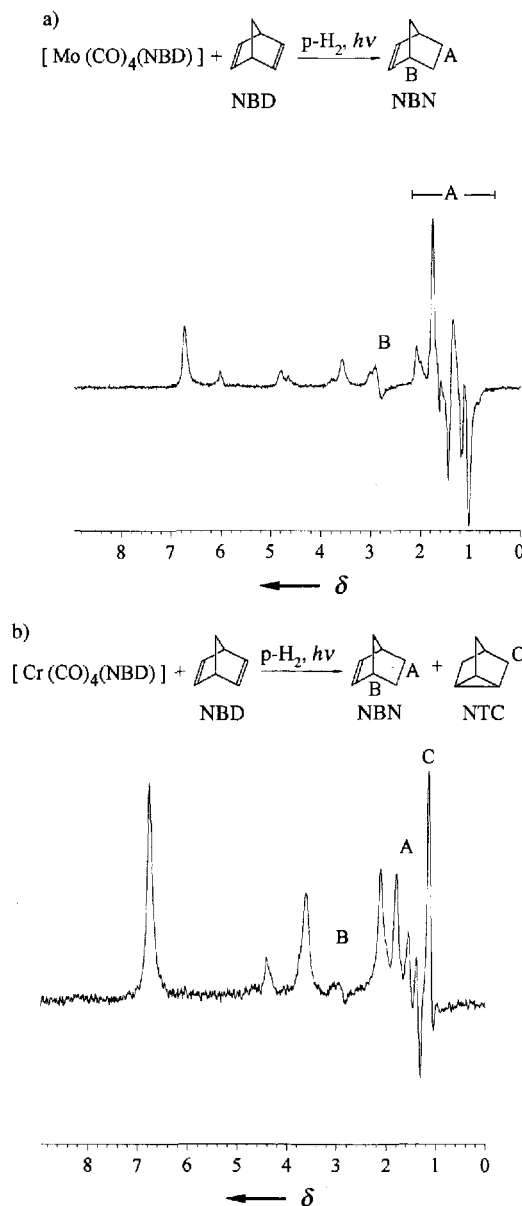


Abb. 1. Experimentelle PHIP-Spektren während der photokatalytischen Hydrierung von Norbornadien in Gegenwart von a) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$ (165 Akkumulationen, Pulsverzögerungszeit 10 s, $\pi/4$ -Puls) und b) $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$ (50 Akkumulationen, Pulsverzögerungszeit 10 s, $\pi/4$ -Puls). Die Spektren zeigen neben den thermischen Signalen der Reaktanten die Polarisationssignale von Protonen des Nortricyclens (C: CH_2) und des Norbornens (A: *endo/exo*-Protonen, B: Brückenkopfprotonen).

Die benötigten NMR-Parameter wurden der Literatur entnommen^[11].

Zur computerunterstützten Auswertung der experimentellen PHIP-Spektren ist die Annahme einer spontanen Hydrie-

[*] Prof. Dr. J. Bargon, Dipl.-Chem. A. Thomas, M. Haake
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn
Telefax: Int. + 228/732551

Prof. Dr. F.-W. Grevels
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg „Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“) unterstützt.

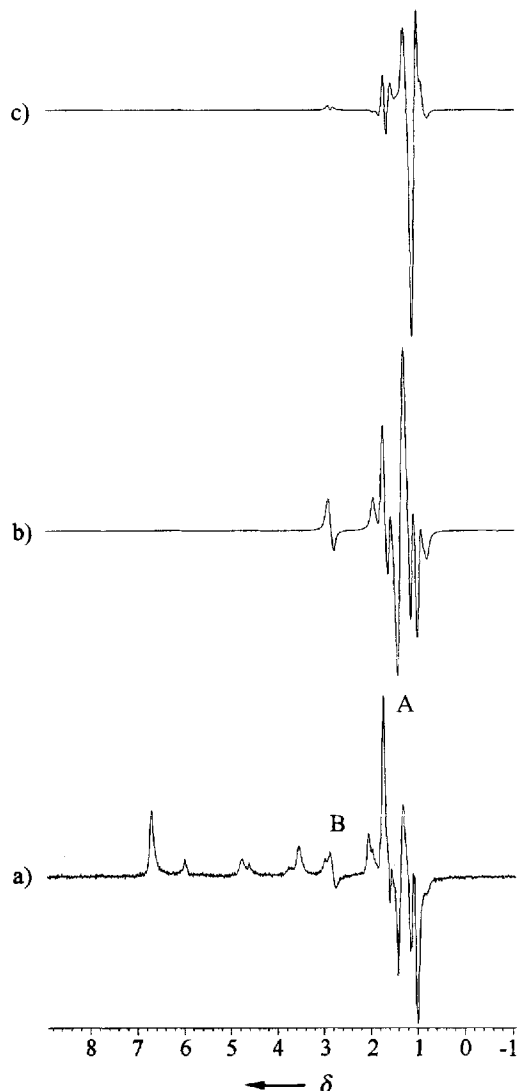
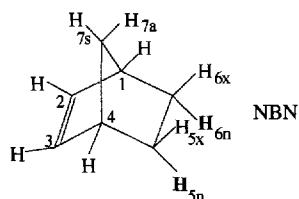


Abb. 2. Photokatalytische Hydrierung von Norbornadien in Gegenwart von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$. Experimentelles PHIP-Spektrum mit Polarisation in den *endo/exo*-Protonen (A) und den Brückenkopfprotonen (B) von NBN (a). Simulierte PHIP-Spektren des durch *cis-endo*-Hydrierung gebildeten Norbornens b) unter Annahme einer spontanen Hydrierung mit zusätzlicher W_2 -Relaxation der geminalen Protonen 5x, 5n und 6x, 6n sowie W_0 -Relaxation der Protonen 1, 6x und 4, 5x (Bezeichnung siehe Schema 2) ($W_0 = 0.16$, $W_2 = 0.15$). c) unter Annahme einer nichtspontanen Hydrierung mit einer Singulett/Triplett(S/T_0)-Mischung von 1/1 [3c] während der Hydrierung und mit analoger Annahme für die Relaxation wie bei (b).



Schema 2. Hydrierungsprodukt Norbornen: n = *endo*, x = *exo*, s = *syn*, a = *anti*.

runge^[3c] erforderlich. Darunter versteht man, daß der Bruch der Symmetrie des H_2 -Moleküls erst bei der Produktbildung erfolgt. Das H_2 -Molekül kann dann nicht eine längere Zeit, die bei $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ einige Millisekunden beträgt, hydridisch an den Katalysator gebunden sein, denn das hätte den Verlust der Phasenkorrelation wegen der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Protonen durch verschiedene Präzes-

sionsfrequenzen zur Folge. Nur eine extrem kurze Verweilzeit des p-H_2 am Katalysator kann auch im Falle eines klassischen Dihydridokomplexes einen Verlust der Phasenkorrelation verhindern, oder beide vom H_2 stammenden Wasserstoffatome müssen sich in chemisch äquivalenten Positionen aufhalten. Da letzteres im Falle eines $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexes zutreffen sollte, bleibt hier die Phasenkorrelation der Kernspins erhalten. Ein Produktmolekül mit einem AA'BB' -Kernspinsystem oder einem solchen Teilsystems, wie es die *endo/exo*-Protonen von NBN bilden, ist eine besonders empfindliche Sonde für das Ausloten der chemischen Umgebung, in der sich die H_2 -Atome im Verlauf der Hydrierung befinden^[3c]. Ein Verlust der Phasenkorrelation der H_2 -Atome vor ihrer Übertragung auf das Substrat (NBD) würde nämlich zu erheblichen Veränderungen des Polarisationsmusters führen (Abb. 2c). Experiment und Simulation stimmen unter der Annahme einer spontanen Hydrierung am besten überein (siehe Abb. 2), d.h. die Bindung des H_2 -Moleküls im intermediären Katalysatorkomplex bleibt ungebrochen, es kommt nicht zu einer oxidativen Addition von H_2 an den Katalysator^[3c].

Die quantitative Auswertung von Polarisationspektren ermöglicht Aussagen über die Art und den Reaktionsweg isomerer Reaktionsprodukte. So führt die Hydrierung mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$ lediglich zu Polarisationsignalen des durch *cis-endo*-Hydrierung gebildeten NBN (siehe Abb. 1a). Mit $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$ hingegen ist neben einer geringen Polarisation des 1,2-Hydrierungsproduktes NBN hauptsächlich eine Polarisation der Methylenprotonen des Homo-1,4-Hydrierungsproduktes NTC festzustellen. Die Bildung von NBN kann vor allem anhand der Polarisation der Brückenkopfprotonen (Gruppe B in Abb. 1b) detektiert werden, die eine Kopplung mit dem Teilsystem der *endo/exo*-Protonen aufweisen.

Bei beiden Katalysatorsystemen treten erst nach einer Bestrahlungszeit von etwa 20 s Polarisations signale auf. Mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-NBD})]$ konnte die Hydrierung bei kontinuierlicher Bestrahlung anhand der Polarisations signale des Produktes (NBN) über 2.5 Stunden verfolgt werden. Wird die Photoaktivierung unterbrochen, klingen bei beiden Katalysatorsystemen die Polarisations signale über einen Zeitraum von 60 s ab, können aber durch erneutes Bestrahlen reaktiviert werden.

Die in-situ-PHIP-NMR-Methode ermöglicht eine dynamische Bestimmung der Hydrieraktivität von Katalysatoren. Durch Rekombination des photoaktivierten Katalysators mit seinem ursprünglichen CO-Liganden oder durch komplexe Anbindung von olefinischen Substraten, d.h. durch Bildung von $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-NBD})(\eta^2\text{-L})]$, L = NBN oder NBD, verringert sich die Katalysatoraktivität^[12]. Zur Unterscheidung zwischen diesen Desaktivierungsschritten sind weitere PHIP-Meßreihen mit variierenden CO-Drücken und NBD-Konzentrationen erforderlich.

Experimentelles

Die Experimente wurden in einem 80 MHz-FT-H-NMR-Spektrometer durchgeführt. Dazu wurde ein Druckprobenkopf mit kontinuierlichem Durchflusssystem verwendet, der den Ausschluß von O_2 gewährleistet [8]. Dies ist von Bedeutung, da die eingesetzten Katalysatoren nach der Photoaktivierung eine erhebliche Luftempfindlichkeit aufweisen. Das geschlossene System ermöglicht eine kontinuierliche Bestrahlung während des Hydriervorganges sowie quantitative Aussagen. Die experimentelle Anordnung und die p-H_2 -Anreicherung sind bereits beschrieben worden [5, 8]. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck mit einer Lösung von Norbornadien (2.0×10^{-3} M) und Katalysator (8.0×10^{-4} M) in $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan durchgeführt. In Kontrollversuchen mit p-H_2 und Drücken bis zu 10 bar ohne UV-Belichtung erwiesen sich die Katalysatorsysteme als inert. Es wurde mit dem ungefilterten Licht einer 500 W-Hg-Lampe (Osram XBO 162) über ein Pyrex-Fenster im Druckprobenkopf bestrahlt.

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6443]

- [1] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2645–2648; C. R. Bowers, D. N. Jones, H. D. Kurur, J. A. Labinger, M. G. Pravica, D. P. Weitekamp, *Adv. Magn. Reson.* **1990**, *14*, 279–291.
- [2] T. C. Eismenschmid, R. U. Kirss, P. P. Deutsch, S. I. Hommeltoft, R. Eisenberg, J. Bargon, R. G. Lawler, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8089–8091.
- [3] a) J. Bargon, J. Kandels, K. Woelk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 70–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 58–59; b) J. Bargon, J. Kandels, P. Kating, A. Thomas, K. Woelk, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5721–5724; c) J. Kandels, P. Kating, J. Bargon, *J. Phys. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6150–6153; d) P. Kating, A. Wandelt, R. Selke, J. Bargon, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13313–13317.
- [4] R. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 110–116.
- [5] J. Bargon, J. Kandels, K. Woelk, *Z. Phys. Chem.* **1993**, *180*, 65–93.
- [6] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5541–5542.
- [7] R. U. Kirss, R. Eisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, C22–C26; S. B. Duckett, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5292–5293, zit. Lit.
- [8] K. Woelk, J. Bargon, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3307–3310.
- [9] G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1973**, *82*, 733–735; *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 393–405; D. J. Darensbourg, H. H. Nelson III, M. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 896–903; M. J. Mirbach, D. Steinmetz, A. Saus, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, C13–C19; D. Chmielewski, F.-W. Grevels, J. Jacke, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1361–1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1343–1345; F.-W. Grevels in *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and Other Molecules. Experiment and Theory (NATO ASI Ser. Ser. C 1992, 376)*, 856–861.
- [10] S. A. Jackson, P. M. Hodges, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1221–1233.
- [11] R. J. Abraham, J. Fisher, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 856–861. – In der Simulation verwendete chemische Verschiebungen und Kopplungsdaten für NBN (¹H-NMR): $\delta = 0.952$ (H-5n, 6x), 1.074 (H-7a), 1.314 (H-7s), 1.6042 (H-5x, 6n), 2.842 (H-1,4), Kopplungskonstanten: $J_{1,4} = 1.19$, $J_{1,7s} = 1.83$, $J_{1,7a} = 1.51$, $J_{1,5x} = -0.15$, $J_{1,6x} = 3.66$, $J_{1,6n} = 0.55$, $J_{1,5n} = -0.08$, $J_{7a,7s} = -8.03$, $J_{7s,6x} = 0.00$, $J_{7s,6n} = 2.37$, $J_{7a,6n} = 2.37$, $J_{7a,6x} = 0.00$, $J_{5x,6x} = 9.38$, $J_{5x,6n} = 3.91$, $J_{5x,5n} = -11.29$, $J_{5n,6n} = 9.02$ Hz.
- [12] P. M. Hodges, S. A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3307–3310.
- [13] J. Kandels, Dissertation, Universität Bonn, **1992**.

Bestimmung der relativen Konfiguration durch Distanzgeometrie-Rechnungen mit Proton-Proton-Abständen aus NOESY-Spektren**

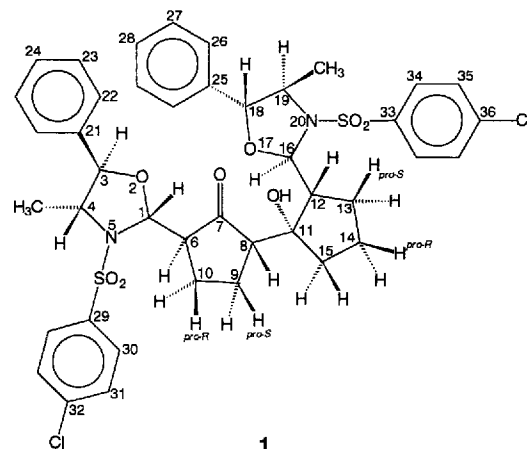
Michael Reggelin*, Matthias Köck, Kilian Conde-Frieboes und Dale F. Mierke

Strukturuntersuchungen an reaktiven metallorganischen Verbindungen wie etwa lithiierten oder titanierten 2-Alkenylsulfoximiden^[1] sind schwierig. Dies gilt insbesondere, wenn man die interessierenden Spezies unter den Bedingungen beobachten möchte, unter denen man sie zur Reaktion bringt, d. h. bei tiefen Temperaturen und in gelöstem Zustand. Als Methode der Wahl bietet sich die NMR-Spektroskopie an, da mit ihr prinzipiell auch die für die Deutung des stereochemischen Verlaufs einer Reaktion so wichtige Dynamik (z. B. konformative Flexibilität oder konfiguratives Verhalten) der metallierten Zwischenstufen studiert werden kann^[1]. Häufig liefert mangels einer direkten Methode allein die Beziehung zwischen der Konfiguration der metallierten Zwischenstufen und der Stereochemie der Produkte

einer stereoselektiven metallorganischen Reaktion Informationen über die Stereochemie der Intermediate. Hieraus erwächst der Wunsch, eine von postulierten Übergangszustandsmodellen (z. B. Zimmerman-Traxler-Modell) freie Methode zu entwickeln.

Es stellt sich die Frage, wie man aus NMR-Daten (H-H-Abständen, Kopplungskonstanten) relative Konfigurationen auch von flexiblen Molekülen bestimmen kann. Zur Beantwortung dieser Frage haben wir zunächst „NOE-restrained“ Moleküldynamikrechnungen mit sehr starker Wichtung der experimentellen Abstände durchgeführt^[2]. Einer allgemeinen Anwendbarkeit dieses Verfahrens steht jedoch das Problem der Kraftfeldparametrisierung entgegen. Für viele interessante Systeme wie etwa die polaren Organometallverbindungen gibt es keine geeigneten Parameter, so daß ein alternatives Verfahren entwickelt werden mußte. Dazu schien es uns sinnvoll, möglichst ausschließlich mit tatsächlich meßbaren Größen, d. h. H-H-Abständen zu operieren.

Die Ableitung von Konformationen aus Abstandsdaten ist im Prinzip mit Distanzgeometrie-Rechnungen („distance-geometry“ (DG))^[3,4] möglich, einem Verfahren, das bei der NMR-spektroskopischen Strukturbestimmung an Biopolymeren bereits eingesetzt wird^[3]. Die absolute Konfiguration eines stereogenen Zentrums ist hier durch das Vorzeichen des „chiralen Volumens“ (V_C)^[5] festgelegt, das durch die an diesem Zentrum gebundenen Atome aufgespannt wird. Gewöhnlich geht aus chirale Volumen als konstante Größe in die Rechnung ein, um die stereochemische Integrität des betrachteten stereogenen Zentrums zu garantieren. Entfernt man jedoch diese Randbedingung, ermöglicht man einen Wechsel des Chiralitäts-sinns und eröffnet einen neuen Konformationsraum, innerhalb dessen eine Konformation ermittelt werden kann, die die aus den NOESY-Daten gewonnenen Abstände optimal befriedigt. Diese Methode wurde bei Untersuchungen an Proteinen^[6] zur Zuordnung diastereotoper Protonen angewendet. Ihre Eignung zur Konfigurationsbestimmung konnte von uns an einer Modellverbindung demonstriert werden^[7]. Da die zu bestimmenden stereogenen Zentren (Brückenkopfspositionen) jedoch inmitten einer durch NOEs sehr gut bestimmten Region lagen, kamen Zweifel an der Anwendungsbreite dieser Methode auf. Um mehr über die Leistungsfähigkeit von DG-Rechnungen zur Ermittlung von relativen Konfigurationen zu erfahren, wählten wir das wesentlich flexiblere Bisoxazolidin **1** aus^[8].



[*] Dr. M. Reggelin, Dr. M. Köck, Dr. K. Conde-Frieboes
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/5800-9128
Dr. D. F. Mierke^[†]
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[†] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Clark University
Worcester, MA 01610 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert (Habilitationsspendium für M. R. und Postdoc-Stipendien für M. K.). Herrn Prof. Dr. C. Griesinger und Herrn Prof. Dr. H. Kessler danken wir für großzügige Unterstützung.

Neben den bekannten stereogenen Zentren im Norpseudoe-phedrinteil weist **1** sechs weitere Zentren auf, deren Konfigurationen unbekannt waren. Die Zuordnung aller in **1** vorhandenen Protonen gelang mit zweidimensionaler NMR-Spektrosko-