

*Journal of Organometallic Chemistry*, 320 (1987) 115–120  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## EIN SCHNELLER ZUGANG ZU $^{103}\text{Rh}$ -NMR-PARAMETERN VON ORGANORHODIUM-KOMPLEXEN

REINHARD BENN\*, HERBERT BRENNEKE und ANNA RUFÍŃSKA

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)*  
(Eingegangen den 18. August 1986)

### Summary

The two-dimensional, indirect  $^1\text{H},^{103}\text{Rh}$  NMR spectroscopy which allows rapid measurement of  $^{103}\text{Rh}$  NMR parameters by means of the detection of the protons, is introduced. The efficiency of this technique is demonstrated with organorhodium phosphane complexes, in that  $\delta(^{103}\text{Rh})$  and  $J(\text{Rh},\text{P})$ ,  $J(\text{P},\text{H})$  as well as their relative signs could be determined, even for dilute samples, in an experiment with short recording times.

### Zusammenfassung

Die zweidimensionale indirekte  $^1\text{H},^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektroskopie zur schnellen Messung von  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Parametern mittels Detektion der Protonen wird vorgestellt. Die Effizienz dieser Technik wird aufgezeigt: Selbst von verdünnten Proben von Organorhodium-Phosphan-Komplexen lassen sich in einem NMR-Experiment von kurzer Dauer  $\delta(^{103}\text{Rh})$  und  $J(\text{Rh},\text{P})$ ,  $J(\text{P},\text{H})$  sowie deren relative Vorzeichen bestimmen.

### Einleitung

Angesichts der erheblichen Bedeutung von Rhodiumkomplexen in einer Vielzahl von chemischen Prozessen [1], sind  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Untersuchungen [2] nicht zuletzt wegen der geringen Rezeptivität dieses Kerns rar. Eine Steigerung der  $^{103}\text{Rh}$ -Nachweisempfindlichkeit konnte jedoch mit speziellen Pulsanregungsmethoden [3] und der Messung bei hohen Magnetfeldern, die nicht nur den Boltzmannfaktor erniedrigen, sondern auch die Relaxationszeiten  $T_1(^{103}\text{Rh})$  verkürzen [4], erzielt werden. Zeigt der  $^{103}\text{Rh}$ -Kern eine skalare Kopplung zu einem magnetisch aktiven Kern mit einem hohen magnetogyrischen Verhältnis (z.B.  $^1\text{H},^{31}\text{P}$ ), so lassen sich mit Doppelresonanzmethoden [5] und modernen eindimensionalen Pulsfolgen [6] wie z.B. INEPT [7] oder selektivem INEPT [8] erhebliche Empfindlichkeitssteigerungen

erreichen. Im folgenden wird gezeigt, dass die indirekte zweidimensionale  $^1\text{H}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ -Spektroskopie [9] mittels Detektion der Protonen eine höchst effektive Methode zur Bestimmung von  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Parametern von Rhodiumkomplexen ist.

## Experimentelles

Die Komplexe ( $\eta^3$ -Allyl)bis(triphenylphosphan)Rh (**1**), ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-( $\eta^2$ -ethen)(triphenylphosphan)Rh (**2**) und (Cycloocta-1,5-dien)[2-[(dicyclohexylphosphino)methyl]phenyl-C,P]Rh (**3**) wurden nach bekannten Methoden dargestellt [10a]. Die Überprüfung der Reinheit von **1-3** erfolgte über die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie [10b]. Die NMR-Experimente wurden mit Lösungen von **1-3** in THF- $d_8$  in abgeschmolzenen Probenröhrchen bei  $T$  310 K ausgeführt.

Die  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Messungen erfolgten an einem multinuclearen standardmässig (ASPECT 2000 und schneller Pulsprogrammer) ausgerüsteten Bruker WH400 Spektrometer. Ein normaler 10 mm Probenkopf, der für den Frequenzbereich von  $^{103}\text{Rh}$ - $^{109}\text{Ag}$  optimiert ist, wurde verwendet. Die indirekten  $^1\text{H}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ -Messungen wurden mit der Pulsfolge

$$90^\circ(^1\text{H}) \frac{1}{2 \cdot J(\text{Rh,H})} 90^\circ(^{103}\text{Rh}) \frac{t_1}{2} 180^\circ(^1\text{H}) \frac{t_1}{2} 90^\circ(^{103}\text{Rh}) \text{FID}(t_2, ^1\text{H}) \quad (1)$$

mit 8 bzw. 16 Phasencyclen zur Quadratur-Detection in  $F_1$ -Dimension ausgeführt [9]. Für die  $^{103}\text{Rh}$ -Pulse wurde die übliche X-Kern Frequenzerzeugung über einen PTS Synthesizer (1 Hz Genauigkeit) benutzt, so wie sie auch für die direkte Beobachtung sämtlicher X-Kerne im Frequenzbereich von  $^{31}\text{P}$  bis  $^{103}\text{Rh}$  verwandt wird. Durch einen Hardware-Eingriff wurde erreicht, dass bei der Umschaltung von  $^1\text{H}$  auf X-Kerne nur der Sender für die X-Kerne aktiviert wird, der Empfänger jedoch für die Beobachtung der Protonen zur Verfügung steht. Da der Empfänger nach wie vor mit dem Offset für die X-Frequenz (01) arbeitet, muss bei der Detektion der Protonen der Offset für den Träger der  $^{103}\text{Rh}$ -Frequenz (01) gleich dem der  $^1\text{H}$ -Frequenz (02) sein. Die Trägerfrequenz für den  $^{103}\text{Rh}$ -Kanal lässt sich dann durch Variation der Synthesizer-Frequenz in die Mitte des gewünschten  $^{103}\text{Rh}$ -Spektralbereichs legen [11]. In dieser Konfiguration betrug der  $90^\circ$ - $^1\text{H}$ -Puls 42  $\mu\text{s}$  und der  $90^\circ$ -Rh-Puls 43  $\mu\text{s}$ .

Für das in Fig. 1 dargestellte Spektrum wurden 8 FIDs aufsummiert und 16  $t_1$ -Inkrementen über einen  $^{103}\text{Rh}$ -Spektralbereich von 600 Hz verteilt. Die Präparationszeit betrug 1.5 s, die Acquisitionszeit 1.28 s (entsprechend einer Spektralbreite in der  $F_2$ -Dimension von 200 Hz bei 1024 Punkten).  $(2 \cdot J(\text{Rh,H}))^{-1}$  war 0.22 s. Vor der zweidimensionalen Fourier Transformation wurde eine Gewichtung des FIDS mit trigonometrischen Filterfunktionen und eine Auffüllung auf eine  $(1024 \times 32)$  Matrix vorgenommen. Für das in Fig. 2 gezeigte Spektrum wurden 64 FIDs addiert und 64  $t_1$ -Inkrementen über einen 400 Hz grossen Spektralbereich verteilt. Bei dieser relativ hohen digitalen Auflösung in  $F_1$ - und  $F_2$ -Dimension betrug die Aufnahmezeit 2.4 h (10 mm Röhrchen). Bei wesentlich grösseren Spektralbereichen in der  $F_1$ -Dimension liessen sich durch Verschlechterung der digitalen Auflösung erheblich kürzere Aufnahmezeiten erzielen, ohne dass die Identifizierung der  $^{103}\text{Rh}$ -Verschiebung Probleme bereitete.

Die Referenzierung der  $^{103}\text{Rh}$ -Verschiebungen erfolgte über die absolute Frequenz der Cross-Peaks aus den zweidimensionalen Contour Diagrammen. Alle  $^{103}\text{Rh}$ -Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte angegeben und sind auf das  $^{103}\text{Rh}$ -Signal einer gesättigten Lösung von Tris(actylactonato)Rh in  $\text{CDCl}_3$  bei  $T$  310 K, für welches die absolute Frequenz von 12.750108 und  $\Xi = 3.186447$  erhalten wurde, bezogen.

## Ergebnisse und Diskussion

In Fig. 1 ist das mit Pulssequenz (Gl. 1) aufgenommene indirekte zweidimensionale  $^1\text{H},^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrum von **1** dargestellt. Dieses Spektrum stammt von einer 1%igen Lösung von **1** in  $\text{THF-}d_8$ . Bei einem Probenvolumen von 0.6 ml (5 mm Röhrchen) betrug die Messzeit 9 Min. Aus der  $F_1$ -Dimension erhält man die  $^{103}\text{Rh}$ -Verschiebung ( $\delta(^{103}\text{Rh})$   $-9312$  ppm) und die skalare Kopplung von  $^{103}\text{Rh}$  mit den  $^{31}\text{P}$ -Kernen ( $^1J(\text{Rh},\text{P})$  201 Hz). In der  $F_2$ -Dimension findet man die Verschiebung des Allyl-*meso*-Protons bei  $\delta(^1\text{H}_m)$  4.91, dessen vicinale homonuclearen Kopplungen ( $^3J(\text{H}_m, \text{H}_s)$  7.0 und  $^3J(\text{H}_m, \text{H}_a)$  12.4) sowie dessen Kopplung mit Rh ( $J(\text{Rh}, \text{H}_m)$  2.3 Hz). Bei 9.4 T und 310 K konnte selbst von einer 10 mm Probe gleicher Konzentration von **1** in einer Übernacht-Messung ein  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektrum bei direkter Beobachtung dieses Kerns nicht erhalten werden.

In vielen Rh-Olefin-Komplexen gibt es eine skalare Rh,H-Kopplung von um 2 Hz [12]. Diese kann zur Messung von indirekten zweidimensionalen  $^1\text{H},^{103}\text{Rh}$ -Spektren verwendet werden, wie in Fig. 2 am Beispiel von **2** stellvertretend gezeigt wird. Wie zuvor geschildert, ermittelt man aus der  $F_1$ -Projektion  $\delta(^{103}\text{Rh})$   $-9330$  ppm und  $J(\text{Rh},\text{P})$  208 Hz. In der  $F_2$ -Projektion erkennt man die Multipletts für die inneren ( $\text{H}_i$ ) und äusseren ( $\text{H}_a$ ) Ethylen-Protonen (in **2** ist bei 9.4 T und  $T$  310 K die Ethylen-Rotation um die Metall-Olefin-Koordinationsachse eingefroren; vgl. hierzu auch Ref. 13).  $\text{H}_i$  und  $\text{H}_a$  haben eine  $^{103}\text{Rh}$ -Kopplung, zusätzlich zeigen die inneren Protonen  $\text{H}_i$  eine skalare Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kernspin. Da bei Verwendung der Pulsfolge (Gl. 1) die  $^{31}\text{P}$  Spin-zustände nicht angeregt werden und andererseits nur solche Rh,H-Spinsysteme Cross Peaks ergeben, in denen Doppelquantenübergänge möglich sind, gibt die Lage der Cross-Peaks für  $\text{H}_i$  zusätzlich die relativen Vorzeichen von  $J(\text{Rh},\text{P})$  und  $J(\text{P},\text{H}_i)$  an (vgl. Fig. 2b). Da die hochfrequenten  $^{103}\text{Rh}$ -Peaks mit den hochfrequenten Protonen Peaks korrelieren, haben  $J(\text{Rh},\text{P})$  und  $J(\text{H}_i,\text{P})$  ungleiche Vorzeichen ( $\gamma_{\text{Rh}}$  ist negativ). Durch ein ähnliches Experiment für **3** ( $\delta(^{103}\text{Rh}) = -8278$  bei  $T$  310 K, ges. Lösung in  $\text{THF-}d_8$ ) wurde gefunden, dass die beiden inequivalenten olefinischen Cycloocta-1,5-dien-Protonen skalare Kopplungen zu Phosphor (3.0 und 2.5 Hz) mit unterschiedlichen Vorzeichen haben, falls für diese  $\text{sgn } ^2J(\text{Rh},\text{H})$  gleich ist.

Alle hier vorgestellten Experimente sind mit einer nur geringfügigen Modifikation eines multinuclearen Standard-Hochfeld-Spektrometers ausgeführt worden und sind von daher vielseitig anwendbar und können zudem auf beliebige skalar gekoppelte Kernpaare erweitert werden. Die aufgeführten Beispiele belegen, dass der hohe Informationsgewinn aus zweidimensionalen Spektren nicht notwendigerweise eine längere Messzeit bedingt. Die indirekte zweidimensionale  $^1\text{H},^{103}\text{Rh}$ -Spektroskopie kann zusätzliche Informationen wie z.B.  $\text{sgn}(J(\text{P},\text{H}))$  liefern und die Messzeit gegenüber direkten eindimensionalen Techniken um Grössenordnungen verkürzen, so dass eine Vielzahl von Rhodiumkomplexen  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Untersuchungen überhaupt erst zugänglich werden.

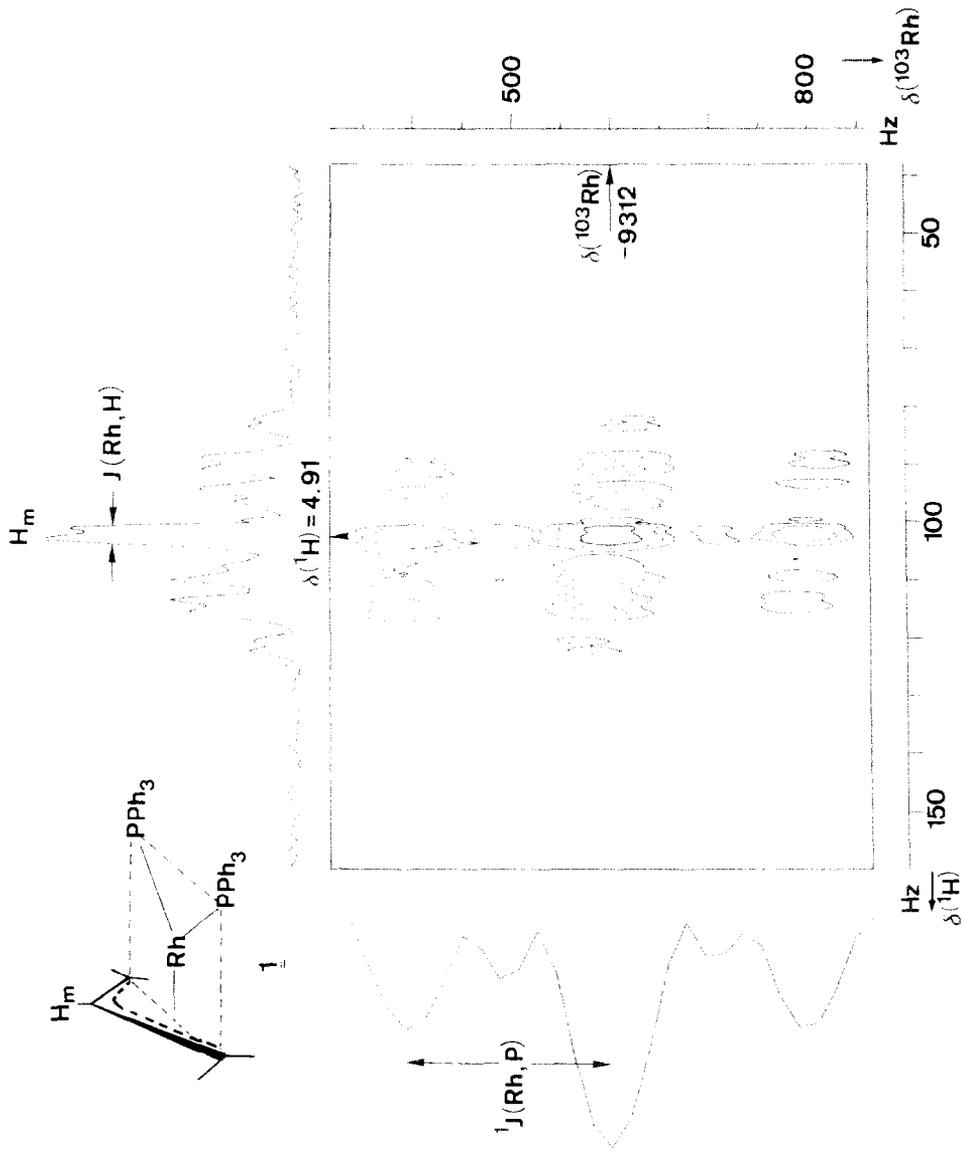


Fig. 1. Contour-Diagramm und interne Projektion des indirekten zweidimensionalen  $^1\text{H}$ - $^{103}\text{Rh}$  Spektrums von **1** (1%) in  $\text{THF-d}_6$  bei 9,4 T ( $^1\text{H}$  bei 400 MHz) und 7,310 K. Messdauer 9 Min. Die  $F_2$ -Dimension enthält  $\delta(^{103}\text{Rh})$ ,  $J(\text{Rh},\text{P})$  und  $J(\text{H},\text{H})$ , die  $F_1$ -Dimension  $\delta(^1\text{H})$ ,  $J(\text{H},\text{H})$  und  $J(\text{Rh},\text{H})$ .

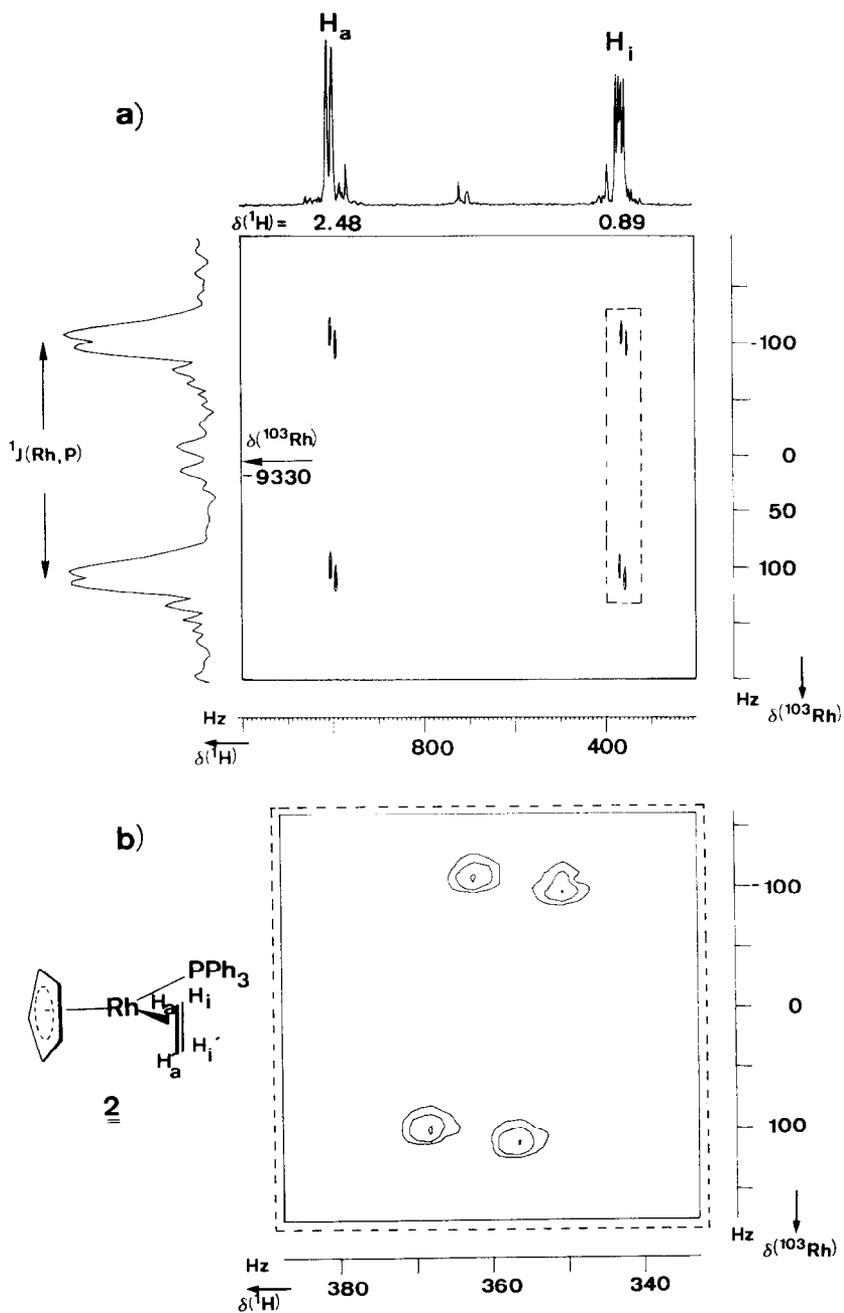


Fig. 2. (a) Contour-Diagramm und Projektion des indirekten zweidimensionalen  $^1\text{H}, ^{103}\text{Rh}$ -Spektrums von **2** in  $\text{THF-}d_8$  und  $T$  310 K. (b) Ausschnitt aus dem Contour-Diagramm (a), aus dem sich  $J(\text{P}, \text{H})$  und dessen Vorzeichen relativ zu  $J(\text{Rh}, \text{P})$  ablesen lassen.

## Literatur

- 1 G.W. Parshall, *J. Mol. Catal.*, **4** (1978) 243; R.B. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley Interscience, New York, 1973; K. Weissmerl und H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978, S. 119f.
- 2 K.G. Kidd, R.J. Goodfellow, in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York, 1978, S. 195f. R. Benn und A. Ruffinska, *Angew. Chem.*, **98** (1986) im Druck; B.E. Mann, in P. Lazlo (Hrsg.), *NMR of the Newly Accessible Nuclei*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1983, S. 301f.
- 3 A. Schwenk, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **17** (1985) 69; A. Maurer, T. Egolf, W. v. Philipsborn, S. Sieker, M. Schollbach und A. Schwenk, *Helv. Chim. Acta*, **65** (1982) 26.
- 4 (a) M. Cocivera, G. Ferguson, R.E. Lenkinski und P. Szczecinski, *J. Magn. Reson.*, **46** (1982) 168; (b) R. Benn, H. Brenneke und R. D. Reinhardt, *Z. Naturforsch. B.*, **40** (1985) 1763; (c) S.M. Socol und D.W. Meek, *Inorg. Chim. Acta*, **10** (1985) L45.
- 5 T.H. Brown und P.J. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2359; H.C. E. McFarlane, W. McFarlane und D.S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1616.
- 6 P. Auc. E. Bartholdi und R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 2229; Für eine Übersicht vgl. z.B. R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 381; G.A. Morris, *Magn. Reson. Chem.*, **24** (1986) 371.
- 7 C. Brevard und R. Schimpf, *J. Magn. Reson.*, **47** (1982) 528; C. Brevard, G.C. van Stein und G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6746.
- 8 A. Bax, D. Live und Ch.-H. Niu, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 1150; J. Schraml, *J. Magn. Reson.*, **59** (1984) 515; vgl. auch Lit. 4(b).
- 9 Zur indirekten zweidimensionalen Spektroskopie vgl. A.A. Maudsly und R.R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.*, **50** (1977) 368; G. Bodenhausen und D.J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.*, **69** (1980) 185; A. Bax, R.H. Griffey und B.L. Hawkins, *J. Magn. Reson.*, **55** (1983) 301; R. Benn und C. Brevard, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 5622.
- 10 (a) Zur Darstellung vgl. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, 1982; (b) ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Werte versus  $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$  als externem Standard  $\delta(1)$  42.5,  $\delta(2)$  59.7,  $\delta(3)$  52.9 ppm ( $^1J(\text{Rh,P})$  174 Hz).
- 11 Eine Kurzbeschreibung (Hardware Modifikation und Mikroprogramm) für die indirekte zweidimensionale  $^1\text{H,X}$ -Spektroskopie auf Bruker Spektrometern ist auf Anfrage erhältlich.
- 12 R. Cramer, J.B. Kline und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 2519; J.M. Brown, T. Golding und J.J. Stofko, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1978) 436; J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 583.
- 13 R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 217; R. Benn, *Org. Magn. Reson.*, **21** (1983) 723.