

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Axel Frick
aus Freiburg im Breisgau
– 2001 –

Tag der mündlichen Prüfung: 23. April 2001

**Quantitative NMR-Untersuchungen zur
Dynamik und Konformation von Chelatkomplexen**

Gutachter: Prof. Dr. Gottfried Huttner
Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keinen anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Weiter erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis Dezember 2000 unter Anleitung von Prof. Dr. Huttner am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gottfried Huttner danke ich für die großzügige Unterstützung, die intensive persönliche Betreuung und die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinem Großvater

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Dynamik und Konformation von <i>tripod</i>-Metall-Komplexen	4
2.1	Die konformative Inversion der Komplexe <i>tripod</i>Mo(CO)₃ (1–3)	6
2.1.1	CH ₃ C(CH ₂ PPh ₂) ₂ (CH ₂ P(<i>o</i> -Tol)) ₂ Mo(CO) ₃ (1)	7
2.1.2	Analyse der ¹ H, ¹ H-EXSY-Spektren von 1	9
2.1.3	Quantitative Bestimmung der Dynamik von 1 in Lösung	10
2.1.3.1	Analyse des Koaleszenzverhaltens	10
2.1.3.2	Linienformanalyse der ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren	12
2.1.3.3	Quantitative Auswertung der ¹ H, ¹ H-EXSY-Spektren	14
2.1.4	CH ₃ C(CH ₂ PPh ₂)(CH ₂ P(<i>o</i> -Tol)) ₂ Mo(CO) ₃ (2)	17
2.1.5	Analyse der ¹ H, ¹ H-EXSY-Spektren von 2	18
2.1.6	Quantitative Bestimmung der Dynamik von 2 in Lösung	20
2.1.6.1	Analyse des Koaleszenzverhaltens	20
2.1.6.2	Linienformanalyse der ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektren	20
2.1.6.3	Quantitative Auswertung der ¹ H, ¹ H-EXSY-Spektren	22
2.1.7	CH ₃ C(CH ₂ P(<i>o</i> -Tol)) ₂ Mo(CO) ₃ (3)	24
2.1.8	Analyse der ¹ H, ¹ H-EXSY-Spektren von 3	25
2.1.9	Quantitative Bestimmung der Dynamik von 3 in Lösung	26
2.1.9.1	Analyse des Koaleszenzverhaltens	27
2.1.9.2	Linienformanalyse der ¹ H-NMR-Spektren	27
2.1.9.3	Quantitative Auswertung der ¹ H, ¹ H-EXSY-Spektren	28
2.1.10	Vergleich der Aktivierungsparameter für die Komplexe 1–3	29
2.1.11	Modellierung des Inversionsweges für die Komplexe 1–3	30
2.2	Die Dynamik von <i>tripod</i>-Kobalt(I)-Templaten mit η⁴-Heterodienliganden (4–6)	32
2.3	Die gehinderte Rotation von Vinylidenliganden in <i>tripod</i>-Ruthenium(II)-Komplexen mit Cp-Donor (7–10)	39
2.3.1	Strukturelle Eigenschaften der <i>tripod</i> CpL ₂ Ru-Vinylidenkomplexe	39
2.3.2	Dynamik der <i>tripod</i> CpL ₂ Ru-Vinylidenkomplexe in Lösung	41

2.3.2.1	Rotationsbarrieren der monosubstituierten <i>tripod</i> CpL ₂ Ru-Vinylidenkomplexe (7 , 8)	42
2.3.2.2	Rotationsbarrieren der disubstituierten <i>tripod</i> CpL ₂ Ru-Vinylidenkomplexe (9 , 10)	46
2.3.3	Vergleich der dynamischen Eigenschaften der Vinylidenkomplexe (7 – 10)	49
2.4	Quantitative NMR-Strukturanalyse von <i>tripod</i>-Ruthenium(II)-Komplexen mit Indenyldonor (11, 12)	52
2.4.1	Analyse der ¹ H- und ³¹ P-NMR-Spektren von 11	52
2.4.2	Analyse der ¹ H- und ³¹ P-NMR-Spektren von 12	60
2.4.3	Distanzgeometrierechnungen zur Konformationsanalyse von 11 und 12 in Lösung	66
2.4.3.1	Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für 11	70
2.4.3.2	Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für 12	74
2.4.4	Vergleich der Ergebnisse der NOE-Strukturanalyse für 11 und 12	78
3	Dynamik und Konformation von Bisphosphan-Metall-Komplexen	81
3.1	Strukturelle Eigenschaften der Komplexe [(η¹-PR₂CH₂CH(OH)CH₂-η¹-PR'₂)Rh(η⁴-COD)]⁺ PF₆⁻ (13 – 19)	84
3.2	NMR-Untersuchungen zur Konformation der Komplexe mit PMes₂-Donor (13 – 16)	88
3.2.1	Zuordnung der NMR-Spektren von [(η ¹ -PMes ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ -η ¹ -PPh ₂)Rh(η ⁴ -COD)] ⁺ (13)	88
3.2.1.1	Auswertung der ¹ H, ³¹ P-HMBC- und der ¹ H, ¹ H-DQF-COSY-Spektren	88
3.2.1.2	Auswertung der ¹ H, ¹³ C-HSQC- und ¹ H, ¹³ C-HMBC-Spektren	94
3.2.1.3	Auswertung der NOE-Signale des ¹ H, ¹ H-NOESY-Spektrums	98
3.2.1.4	Vergleich der NMR-spektroskopisch abgeleiteten Torsionsparameter mit den Torsionen der Festkörperstrukturen	102
3.2.1.5	Ableitung der Konformation des Nebenisomers	105
3.2.1.6	Analyse der Austauschsignale des ¹ H, ¹ H-NOESY/EXSY-Spektrums	107
3.2.1.7	Zusammenfassung des Austauschprozesses der Twistisomere	116
3.2.2	Zuordnung der NMR-Spektren von [(η ¹ -PMes ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ -η ¹ -PR ₂)Rh(η ⁴ -COD)] ⁺ (14 – 16)	118
3.2.2.1	NMR-Analyse von [(PMes ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ DBP)Rh(COD)] ⁺ (14)	118
3.2.2.2	NMR-Analyse von [(PMes ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ PEt ₂)Rh(COD)] ⁺ (15)	123
3.2.2.3	NMR-Analyse von [(PMes ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ P(2-MeOPh) ₂)Rh(COD)] ⁺ (16)	129

3.3 Die Kinetik der Ringinversion der Komplexe 13 – 16	134
3.3.1 Quantitative Auswertung der ^1H , ^1H - und ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Spektren	134
3.3.2 Ergebnisse der ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Experimente	135
3.3.3 Ergebnisse der ^1H , ^1H -EXSY-Experimente	138
3.3.3.1 Kinetische Parameter des <i>Zwei-Seiten-Austausches</i>	141
3.3.3.2 Kinetische Parameter des <i>Vier-Seiten-Austausches</i>	143
3.4 Tieftemperatur-NMR-Experimente für die Komplexe 13 – 19	152
3.4.1 Ergebnisse der Tieftemperatur-NMR-Experimente für 13 – 16	152
3.4.1.1 Erzeugung metastabiler Lösungen von 13	152
3.4.1.2 Tieftemperatur-NMR-Experimente für 14	156
3.4.1.3 Erzeugung metastabiler Lösungen von 15	157
3.4.1.4 Tieftemperatur-NMR-Experimente für 16	160
3.4.1.5 Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Parameter von 13 – 16	161
3.4.2 Ergebnisse der Tieftemperatur-NMR-Experimente für 17 – 19	162
3.4.2.1 Tieftemperatur-NMR-Experimente für 17	163
3.4.2.2 Tieftemperatur-NMR-Experimente für 18 und 19	167
3.4.2.3 Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Parameter von 17 – 19	171
3.5 Distanzgeometrierechnungen zur quantitativen NMR-Strukturanalyse für die Komplexe 13 – 16	173
3.5.1 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für 13	176
3.5.2 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für 14	185
3.5.3 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für 15	190
3.5.4 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für 16	194
3.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	200
4 Methoden und Programme	204
4.1 NMR-Experimente	204
4.1.1 Probenpräparation	204
4.1.2 Temperaturkontrolle	205
4.1.3 Prozessierung der NMR-Messdaten	205
4.2 Auswertung der 1D-NMR-Spektren	205
4.2.1 Linienformanalyse	206

4.2.2	Auswertung der Auftauexperimente	206
4.2.3	Bestimmung der Aktivierungsparameter	208
4.3	Auswertung der 2D-NMR-Spektren	208
4.3.1	Quantitative Auswertung der EXSY-Signale	209
4.3.2	Quantitative Auswertung der NOESY-Signale	209
4.3.3	Distanzgeometrierechnungen	210
4.3.4	Kraftfeldmodellierungen	210
4.3.5	Definition des <i>RMS</i> -Wertes	210
5	Zusammenfassung	211
6	Anhang	222
6.1	Abkürzungen	222
6.2	NMR-Daten der Verbindungen 1–3	224
6.2.1	³¹ P-NMR-Daten von 1–3	224
6.2.2	¹ H-NMR- und ¹³ C- NMR-Daten von 1	225
6.2.3	¹ H-NMR- und ¹³ C{ ¹ H}- NMR-Daten von 2	226
6.3	Zuordnung der NMR-Spektren von 13–16	227
6.3.1	Zuordnung der NMR-Spektren von 13	227
6.3.2	Zuordnung der NMR-Spektren von 14	229
6.3.3	Zuordnung der NMR-Spektren von 15	231
6.3.4	Zuordnung der NMR-Spektren von 16	233
6.4	Ergebnisse der quantitativen NMR-Strukturanalyse für 13–16	235
6.4.1	Experimentelle und berechnete H···H-Distanzen für den Komplex 13	235
6.4.2	Experimentelle und berechnete H···H-Distanzen für den Komplex 14	236
6.4.3	Experimentelle und berechnete H···H-Distanzen für den Komplex 15	238
6.4.4	Experimentelle und berechnete H···H-Distanzen für den Komplex 16	240
6.5	Auswertung des <i>Vier-Seiten-Austausches</i> der EXSY-Spektren	242
7	Literatur	244

1 Einleitung

In dem Bemühen, die Reaktivität von Molekülen verstehen zu wollen, ist es von entscheidender Bedeutung, möglichst genaue Informationen über die Gestalt der Reaktanden zu sammeln. So kann die Selektivität von biologischen Katalysatoren zu einem großen Teil der spezifischen Form der „Reaktionstasche“ zugeschrieben werden, in die das reaktive Zentrum eingebettet ist. Insbesondere die Entwicklung neuer Verbindungen mit vorbestimmten Eigenschaften setzt ein Verständnis der dreidimensionalen Struktur der Moleküle auf atomarer Ebene voraus. Historisch gesehen war die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen lange Zeit die einzige Quelle für hochaufgelöste Molekülstrukturen sowohl von einfachen organometallischen Verbindungen als auch von hochkomplexen Proteinen.

In letzter Zeit jedoch hat sich die NMR-Spektroskopie vor allem auf dem Gebiet der Biochemie zu einer komplementären Methode entwickelt, mit der atomare Koordinaten für eine Vielzahl von biologisch wichtigen Molekülen einschließlich Biopolymeren in Lösung erhalten werden können.^[1] Es ist zwar schon lange bekannt, dass der Kern-Overhauser-Effekt (NOE)^[2] die Möglichkeit bietet, quantitative Informationen über die konformativen Verhältnisse von Molekülen in Lösung in Form von H···H-Distanzen zu erhalten, aber erst seit dem Aufkommen der Puls-Fourier-NMR-Spektroskopie ist es möglich, gleichzeitig für alle magnetisch aktiven Kerne in einem Molekül Signale zu beobachten.^[3] Entscheidende Fortschritte in den letzten fünfzehn Jahren bei den experimentellen NMR-Methoden, der NMR-Theorie und auch bei den Syntheseverfahren, z. B. für selektive Isotopenmarkierungen, erlauben die Durchführung maßgeschneiderter Experimente für eine Vielzahl von Fragestellungen.^[4] Diese multidimensionalen NMR-Methoden bilden das Hilfsmittel zur eindeutigen Zuordnung der verschiedenen Kerne eines Moleküls, nicht nur der vergleichsweise wenigen in anorganischen Komplexverbindungen, sondern auch der vielen tausend in Proteinen mit Molekulargewichten bis zu 30 kD. Auf diese Weise hat sich die Strukturaufklärung mit Hilfe von NMR-Methoden, mit der NOESY-Spektroskopie als zentralem Element auf dem Gebiet der Biomoleküle zu einem unverzichtbaren Werkzeug entwickelt.

In der Metallorganik hat man es im Vergleich zur Biochemie mit wesentlich kleineren Molekülen zu tun. Auch in der Chemie dieser „kleinen“ Moleküle sind NOE-Messungen als Methode zur *qualitativen* Strukturaufklärung weit verbreitet, um die räumliche Nähe zweier Kerne innerhalb eines Moleküls aufzuzeigen. In *quantitativer* Form wird die Methode bisher jedoch kaum verwendet. Ein Grund hierfür ist, dass die Röntgenstrukturanalyse eine sehr

bequeme Methode darstellt, um direkt auf die Struktur einer Verbindung im Festkörper zu schließen. Der zweite und entscheidende Grund ist weniger offensichtlich. Die Zahl der durch die NOE-Messungen zugänglichen H \cdots H-Distanzen in „kleinen“ Molekülen ist oft zu gering, um eindeutig eine Konformation zu definieren. Paradoxerweise ergibt sich hier für große Moleküle eine günstigere Situation, denn mit der Größe des Moleküls wächst nicht nur die Zahl der Freiheitsgrade im zugehörigen Konformationsraum, sondern auch die Zahl der potentiell detektierbaren NOE-Distanzen, sodass der Zuwachs an Flexibilität durch die erhöhte Anzahl messbarer Distanzen überkompensiert werden kann. Deshalb lassen sich Proteine mit bis zu 200 Aminosäuren auf diese Weise strukturell genau charakterisieren, wohingegen einfache Strukturen, wie die von Koordinationsverbindungen, mit Hilfe des erhaltenen Distanzsatzes oft nicht genau beschrieben werden können. Eine Ursache für die im Vergleich zu „kleinen“ Molekülen deutlich größere Anzahl konformationsbestimmender NOE-Kontakte in Proteinen ergibt sich aus der Faltung der Biomoleküle. Dadurch können Aminosäuren, die in der Sequenz weit voneinander entfernt sind, einander dennoch räumlich nahe kommen. Die Substituenten eines „kleinen“ Moleküls, die durch eine weit geringere Zahl von Atombindungen voneinander getrennt sind, weisen aber aufgrund der geringeren molekularen Flexibilität der Verbindungen keine zur Bestimmung von NOE-Kontakten ausreichende räumliche Nähe zueinander auf.

Ein wichtiges Argument die quantitative Strukturaufklärung mit NMR-Methoden auch für „kleine“ Moleküle voranzutreiben, ergibt sich aus der Tatsache, dass die Eigenschaften der meisten Verbindungen nicht allein von der im Festkörper vorherrschenden räumlichen Anordnung abhängen. Gerade die Möglichkeit, andere, für die betreffende Reaktion günstigere Konformationen einzunehmen, beeinflusst die Reaktivität von Ligand-Metall-Templaten entscheidend.^[5,6] In dieser Hinsicht bietet die NMR-Spektroskopie den zusätzlichen Vorteil, die Systeme unter normalen Reaktionsbedingungen in Lösung untersuchen zu können. Dies unterstreicht ihren Nutzen bei der Aufklärung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, die fundamental für das Verständnis von Reaktionsabläufen sind. Man erhält die Möglichkeit, dynamische Prozesse auf molekularer Ebene zu untersuchen, wodurch wichtige Einsichten in die Reaktionsmechanismen erhalten werden.

Das Teilgebiet der NMR-Spektroskopie, das sich im weitesten Sinne mit den Auswirkungen chemischer Austauschprozesse auf NMR-Spektren beschäftigt, bezeichnet man als dynamische NMR-Spektroskopie (DNMR).^[7,8,9] Die dynamischen NMR-Methoden bilden ein wichtiges Hilfsmittel sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Untersuchung dynamischer Effekte^[10] von Molekülen in Lösung, mit dem sich intramolekulare Bewegungen

mit Aktivierungsenergien zwischen 20 und 100 kJ·mol⁻¹ erfassen lassen.^[11] Dies entspricht Prozessen, die mit Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10⁻² und 10⁴ s⁻¹ ablaufen, d.h. mit Hilfe der verschiedenen Methoden der dynamischen NMR-Spektroskopie lässt sich die Geschwindigkeitskonstante über einen Bereich von sechs Größenordnungen experimentell verfolgen. Zu den Vorzügen der DNMR-Spektroskopie zählen neben diesem großen Anwendungsbereich, dass ein NMR-Spektrum direkt darüber Auskunft gibt, welche Kerne eines Moleküls von den Austauschprozessen beeinflusst werden. Die Untersuchungen erfolgen an Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht und sogar Verbindungen, in denen der Austausch zu Molekülen führt, die nicht vom Ausgangsmolekül unterscheidbar sind, können mit entsprechenden Methoden untersucht werden.

In der vorliegenden Arbeit wird anhand verschiedener organometallischer Komplexverbindungen gezeigt, wie sich auch für „kleine“ Moleküle die Methoden der quantitativen NMR-Strukturanalyse in Verbindung mit der dynamischen NMR-Spektroskopie dazu nutzen lassen, um einerseits die Konformationen der Verbindungen und andererseits die Dynamik ihrer gegenseitigen Umwandlungen aufzuklären. Da die meisten Reaktionen der Koordinationschemie, insbesondere die der homogenen Katalyse, normalerweise in Lösung ablaufen, ist eine in dieser Hinsicht umfassende Beschreibung des Verhaltens von Koordinationsverbindungen unverzichtbar, wenn der Versuch unternommen wird, einen Zusammenhang zwischen einzelnen Strukturmerkmalen und den beobachteten Reaktivitäten der Ligand-Metall-Template herzustellen.^[12]

Im ersten Teil der Arbeit werden an Übergangsmetallkomplexen mit *tripodalen* Liganden verschiedene Aspekte der innermolekularen Beweglichkeit solcher Ligand-Metall-Template mit dynamischen NMR-Methoden aufgezeigt und quantitativ untersucht. Außerdem wird beschrieben, wie die Methoden der NOE-basierten quantitativen NMR-Strukturanalyse in Verbindung mit Distanzgeometrierechnungen und Kraftfeldmodellierungen genutzt werden können, um die Konformationen von „kleinen“ Koordinationsverbindungen in Lösung ohne Rückgriff auf explizite Festkörperstrukturdaten mit hoher Genauigkeit festzulegen.

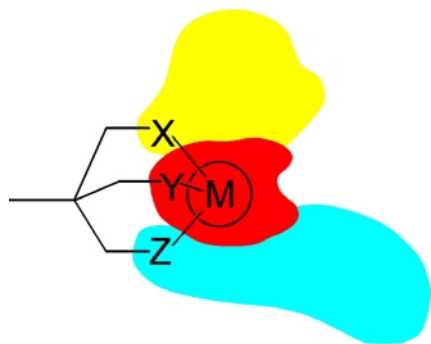
Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die detaillierte NMR-Analyse von Bisphosphan-Rhodiumkomplexen, die als Katalysatoren in der enantioselektiven Hydrierung eingesetzt werden können.^[13,14] Die Flexibilität des von Ligand und Zentralmetall gebildeten Chelatsechsrings ermöglicht dynamische Effekte, deren Mechanismen NMR-spektroskopisch bestimmt werden. Außerdem wird untersucht, inwieweit die quantitativen Informationen zur Konformation und Dynamik der Komplexe mit den in den katalytischen Reaktionen erzielten Selektivitäten korreliert werden können.

2 Dynamik und Konformation von *tripod*-Metall-Komplexen

Die Reaktivität eines Ligand-Metall-Templates wird entscheidend durch die räumliche Anordnung seiner Liganden bestimmt. Die Kenntnis der Form und der Flexibilität des von Zentralmetall und Liganden gebildeten Koordinationsraumes ermöglicht ein Verständnis der in den Reaktionen auftretenden Selektivitäten. Die sterischen Wechselwirkungen in der Umgebung des reaktiven Metallzentrums werden, vorausgesetzt es sind geeignete elektronische Bedingungen gegeben, bestimmend dafür sein, ob ein Substrat letztendlich umgewandelt werden kann. Die elektronischen Verhältnisse in Ligand-Metall-Templaten können heutzutage mit Hilfe quantenmechanischer Methoden aufgeklärt werden,^[15,16] die systematische Untersuchung der sterischen Verhältnisse ist aber mit quantenchemischen Verfahren aufgrund des mit ihnen verbundenen immensen Rechenaufwandes nicht möglich. Eine umfassende Analyse des Konformationsraumes von Ligand-Metall-Templaten kann aber prinzipiell mit Kraftfeldmethoden durchgeführt werden.^[17,18,19,20,21] Allerdings ergibt sich hier das Problem, dass meist keine Parameter für die Beschreibung der metallinvolvierenden Wechselwirkungen vorhanden sind. Um in diesen Fällen zu adäquaten Modellbeschreibungen zu kommen, mit denen die Zusammenhänge zwischen Struktur, Dynamik und Reaktivität einer Verbindungsklasse nachvollzogen und verstanden werden können, ist man darauf angewiesen, so viele experimentelle Informationen über deren Mitglieder zu sammeln, wie möglich. Voraussetzung für das Erkennen solcher Zusammenhänge ist natürlich zuallererst, dass die Informationen zu den verschiedenen Aspekten des molekularen Verhaltens der Verbindungen experimentell in entsprechender Breite zugänglich sind: Die Konformationen der Ligand-Metall-Templates im Festkörper und in Lösung müssen bekannt sein und es muss eine entsprechende Reaktivität vorliegen.

Eine interessante Klasse von Koordinationsverbindungen, die eine systematische Analyse des Zusammenspiels von Struktur, Dynamik und Reaktivität erlauben sollte, stellen *tripod*-Metall-Templates des Typs $RC(CH_2X)(CH_2Y)(CH_2Z)M$ (Abb. 1) dar. Trotz der schwierigen Synthesechemie am Neopentangrundgerüst sind *tripod*-Liganden mit einer breiten Palette von Donorgruppen nach Art eines Baukastenprinzips präparativ zugänglich gemacht worden.^[22,23,24] In diesem Zusammenhang gelang auch die enantioselektive Synthese chiraler *tripod*-Liganden, deren katalytische Aktivität nachgewiesen ist.^[23,25,26] Die Koordinationschemie der *tripod*-Liganden erweist sich sowohl in Bezug auf die einföhrbaren Metallzentren als auch deren Koordinationsgeometrie als äußerst vielfältig.^[27,28] Aufgrund der kurzen Methylenbrücken der *tripod*-Liganden erfolgt die Koordination an das jeweilige

Metallzentrum ausschließlich facial, sodass eine Hälfte des Koordinationsraumes der gebildeten Template vollständig belegt ist. Durch entsprechende Wahl der Donorgruppen X, Y und Z sollte sich der verbleibende Koordinationsraum sowohl elektronisch, als auch sterisch über die Substituenten an den Donoratomen so vorformen lassen, dass eine gezielte Steuerung der Reaktivität der *tripod*-Metall-Template möglich wird. Dem System kommt hierbei zugute, dass der bei der Koordination des *tripod*-Liganden an das Metallzentrum



X, Y, Z = PR₂, SR, OR, NR₂, Cp, ...

Abb. 1 *tripod*-Metall-Templat mit unterschiedlichen Donorgruppen X, Y, Z

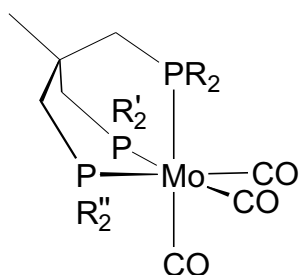
gebildete Bicyclooctan-analoge Chelatkäfig in seiner konformativen Flexibilität weitgehend eingeschränkt ist. Die systematische Analyse der Festkörperstrukturen einer Familie von *tripod*Co-Komplexen CH₃C(CH₂PPh₂)₃CoL_n (*n* = 2, 3) mit Hilfe statistischer Methoden hat außerdem gezeigt, dass die Konformationen der Verbindungen nahezu vollständig durch ihr inneres molekulares Potential und nicht etwa durch die Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen im Kristallverband bestimmt werden.^[29,30]

Mit Genetischen Algorithmen konnten die Informationen hinsichtlich des innermolekularen Potentials extrahiert und in Kraftfeldparameter umgesetzt werden. Mit dem resultierenden Kraftfeld können stationäre Strukturen verlässlich reproduziert und auch vorhergesagt werden.^[31,32] Ein solcher Kraftfeldansatz ermöglicht es auch, die Eigenschaften eines Konformationsensembles, das für eine bestimmte *tripod*-Metall-Verbindung in Lösung vorliegt, wiederzugeben. Die experimentell bestimmten NOE-Distanzen lassen sich sehr gut mit den molekülmechanisch erhaltenen Konformeren reproduzieren, wenn alle durch das Kraftfeld gefundenen lokalen Minimumkonformationen entsprechend ihrer jeweiligen Energie Boltzmann-gewichtet in die Berechnung der relevanten Abstände eingehen.^[33] Dies deutet an, dass die energetische Skalierung des Kraftfeldes der experimentellen Realität nahe kommt. Experimentelle Daten mit direktem Bezug zu den relativen Energien der Konformere wären im Hinblick auf eine weitergehende Validierung solcher Kraftfeldansätze allerdings von besonderem Nutzen.

Die Variabilität der *tripod*-Metall-Komplexe RC(CH₂X)(CH₂Y)(CH₂Z)ML_n in Bezug auf die Donorgruppen, Zentralmetalle und Kolidanden bietet die Möglichkeit eine Vielzahl konformativer Umwandlungsprozesse mit dynamischen NMR-Methoden zu untersuchen. Die aus den NMR-Messungen ableitbaren Aktivierungsparameter schaffen eine Datenbasis, anhand derer die Qualität von Modellbeschreibungen zuverlässig beurteilt werden kann.

2.1 Die konformative Inversion der Komplexe *tripod*Mo(CO)₃ (1–3)

Tripod-Metall-Template sind sterisch anspruchsvolle Systeme, deren Konformationen zum großen Teil durch die in den Molekülen vorherrschenden Abstoßungskräfte bestimmt werden. In Verbindungen des Typs CH₃C(CH₂PPh₂)_{3-n}(CH₂P(*o*-Tol)₂)_nMo(CO)₃ (*n* = 1: **1**; *n* = 2: **2**; *n* = 3: **3**) behindert der Platzbedarf der *ortho*-Tolylgruppen eine freie Rotation der Ringe und es wird somit möglich, Umwandlungsprozesse der Moleküle mit Hilfe von dynamischen NMR-Methoden (DNMR)^[7,8,9] zu untersuchen.



	R	R'	R''
1	<i>o</i> -Tol	Ph	Ph
2	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	Ph
3	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol	<i>o</i> -Tol

Tabelle 1 Verbindungen 1–3

Die Moleküle **1–3** (Tabelle 1) existieren in Form zweier konformativer Enantiomere in Lösung. Die Umwandlung dieser Konformere ineinander kann durch geeignete Wahl der Temperatur soweit verlangsamt werden, dass der Prozess mit Hilfe der NMR-Spektroskopie auf seinen energetischen Verlauf hin untersucht werden kann. Durch die Kombination von Linienformanalysen, EXSY-Messungen und Koaleszenzexperimenten gelingt es, die kinetischen Parameter der konformativen Umwandlung für die Verbindungen **1–3** zu bestimmen, um anhand der Daten die Güte von speziell entwickelten organometallischen Kraftfeldern zu überprüfen.

Für die Verbindungen **1** und **2** konnten keine Einkristalle von ausreichender Qualität erhalten werden, sodass nur der Komplex **3** röntgenstrukturanalytisch untersucht ist,^[31] während die Strukturen der übrigen Verbindungen mit Hilfe molekülmechanischer Rechnungen vorhergesagt werden mussten.^[34] Die NMR-Messungen wurden mit gesättigten Lösungen der Verbindungen in CD₂Cl₂ (**1** und **2**) bzw. CDCl₃ (**3**) in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Methoden gelang eine fast vollständige Zuordnung der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Signale. Die Messungen umfassten sowohl homonukleare (¹H,¹H-DQF-COSY^[35]; ¹H,¹H-TOCSY^[36]; ¹H,¹H-NOESY/EXSY^[37]) als auch heteronukleare (¹H,¹³C-HSQC^[38]; ¹H,¹³C-HMBC^[39]; ¹H,³¹P-HMBC^[39]) Korrelationsexperimente. Die ursprüngliche Zuordnung der ¹H- und ³¹P-NMR-Signale^[40], die auf NMR-Daten erhalten an einem Bruker AC200-Spektrometer basierte, konnte durch Wiederholung der Messungen an einem Bruker DRX500-Spektrometer bestätigt werden. Außerdem konnte aufgrund des Empfindlichkeitsgewinns durch die um den Faktor 2.5 höhere Messfrequenz für die Verbindungen **1** und **2** auch eine ¹³C-NMR-Signaluordnung vorgenommen werden.

2.1.1 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{P}(o\text{-Tol})_2)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**1**)

Die Struktur von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{P}(o\text{-Tol})_2)\text{Mo}(\text{CO})_3$ **1** ist, wie bereits erwähnt, nicht röntgenographisch untersucht. Die in Abb. 2 gezeigte Konformation entspricht dem globalen Minimum der Konformationsuche für **1** auf der Basis eines speziell für die vorliegende Verbindungsklasse entwickelten Kraftfeldes.^[31,32,34] Sie steht im Einklang mit den Ergebnissen der qualitativen Analyse der ^1H , ^1H -NOESY-Spektren

bezüglich der relativen Stellung der *ortho*-Tolylgruppen zueinander. Die bei 205 K aufgenommenen NOE-Spektren deuten auf eine – entsprechend der NMR-Zeitskala – statische Struktur der $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ Gruppe hin, wohingegen die Phenylringe der beiden PPh_2 -Gruppen über den gesamten Temperaturbereich frei rotieren, erkennbar an den jeweils gemittelten Resonanz für die *ortho*-Protonen der Phenylgruppen.

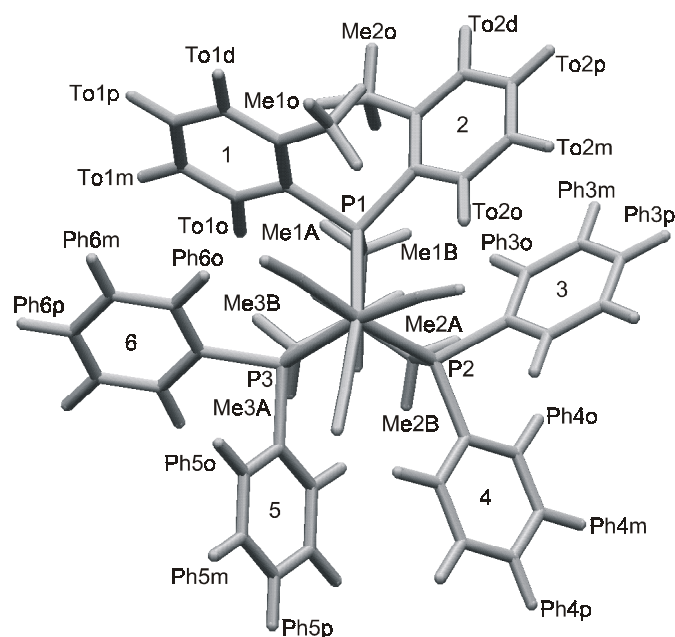
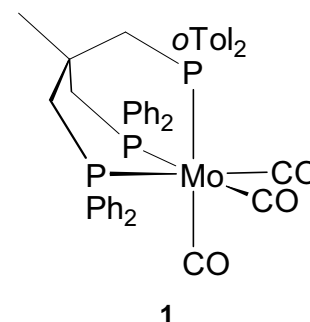


Abb. 2 Globale Minimumkonformation der Konformationsuche für die Verbindung **1** mit Benennung der H-Atome

266 K ihr Maximum erreicht und bei weiterer Temperatursenkung auf 205 K schließlich zu einer Aufspaltung in zwei Dublett-von-Dublett-Signale führt. Gleichzeitig geht auch das tieffeldverschobene Triplet in ein Dublett-von-Dublett-Signal über (Abb. 3).

Das Erscheinungsbild der NMR-Spektren ändert sich deutlich mit der Temperatur. Dies ist exemplarisch in Abb. 3 für die ^{31}P -NMR-Signale von **1** bei einigen ausgewählten Temperaturen gezeigt. Bei 313 K sind ein Triplet- und ein Dublett-Signal im Integralverhältnis von 1:2 zu erkennen, wie es für eine Verbindung mit einer $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ - und zwei PPh_2 -Gruppen zu erwarten ist. Beim Abkühlen zeigt das hochfeldverschobene Dublett-Signal eine zunehmende Verbreiterung, die bei

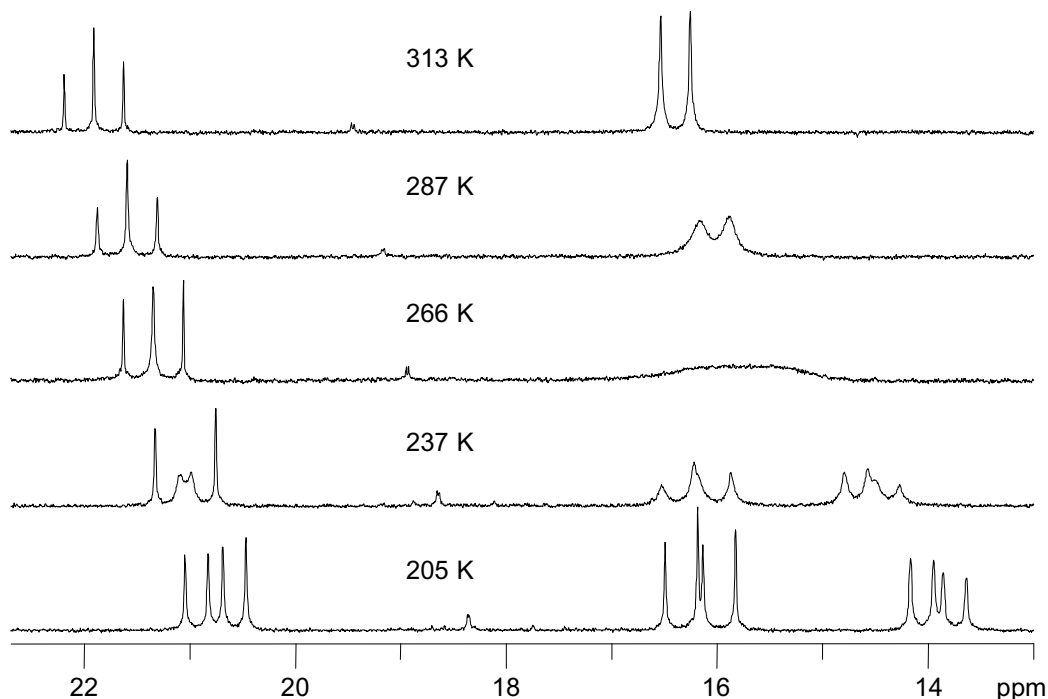


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** (Messfrequenz: 81.014 MHz); von den 21 im Temperaturbereich zwischen 313 und 166 K gemessenen NMR-Spektren sind einige ausgewählte Beispiele gezeigt.

Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum von **1** ist somit auf eine Konformation zurückzuführen, in der die PPh_2 -Gruppen diastereotop differenziert sind. Ursache dafür ist die auf der NMR-Zeitskala statische Struktur des $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Donors. Mit den in der Legende zu Abb. 4 angegebenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten lässt sich das ^{31}P -NMR-Spektrum bei 205 K simulieren.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen ein entsprechendes Verhalten (Abb. 5). Die Methylenprotonen

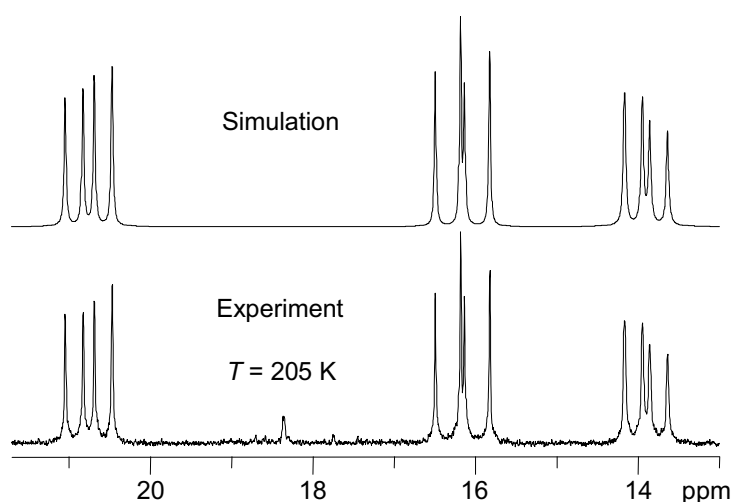


Abb. 4 Experimentelles (unten) und simuliertes (oben) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** im Tieftemperaturbereich; $\delta(\text{P1}) = 20.75$, $\delta(\text{P2}) = 16.15$, $\delta(\text{P3}) = 13.91$, $^2J_{\text{P1P2}} = 29.0$ Hz, $^2J_{\text{P1P3}} = 17.8$ Hz, $^2J_{\text{P2P3}} = 25.0$ Hz (Messfrequenz: 81.014 MHz).

ergeben bei 293 K ein breites, unaufgelöstes Signal um $\delta = 2.4$, das beim Abkühlen koalesziert und bei tiefen Temperaturen (213 K) in Form eines komplizierten Multipletts zwischen $\delta = 1.8$ und 2.8 wieder erscheint (Abb. 5, Mitte). Misst man das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum unter Phosphor-entkopplung, so vereinfacht sich dieser Spektrenbereich zu einem Signalmuster mit zwölf leicht

verbreiterten Resonanzlinien (Abb. 5, unten). Mit Hilfe des DQF-COSY-Spektrums lassen sich diese in sechs paarweise miteinander koppelnde Dublett-Signale aufteilen. Dies bestätigt die Zuordnung zu den drei Paaren diastereotoper Methylenprotonen von **1**.

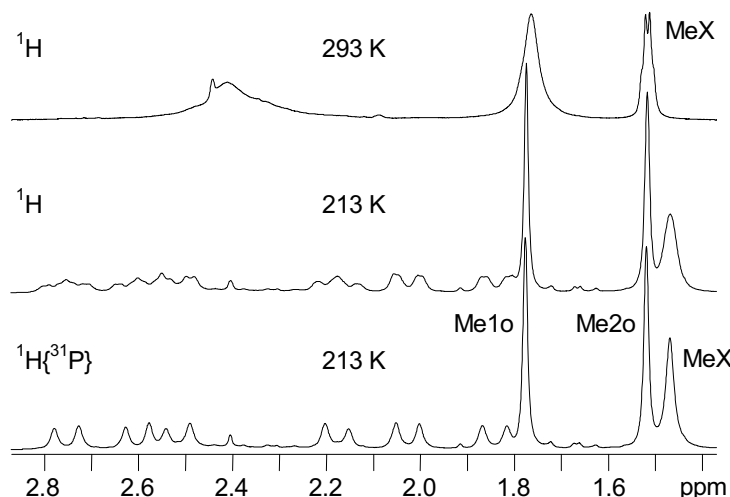


Abb. 5 Temperaturabhängigkeit der Signale im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **1** (Messfrequenz: 300.13 MHz); ^1H -NMR-Spektrum von **1** bei 293 K (oben), 213 K (Mitte) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **1** bei 213 K (unten); zur Benennung der Signale vgl. Abb. 2, MeX bezeichnet die Methylgruppe am quartären C-Atom des *tripod*-Liganden.

Die *ortho*-Methylgruppen des $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Substituenten (Me1o, Me2o, Abb. 2) ergeben bei 293 K ein breites Singulett-Signal bei $\delta = 1.75$ und erscheinen nach Durchlaufen der Koaleszenz schließlich bei 213 K als zwei scharfe, deutlich getrennte Singulett-Signale. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung verschiebt sich das Zentrum der beiden Signale beim Abkühlvorgang um 0.1 ppm zu höherem Feld auf $\delta = 1.65$.

Diese Beobachtungen, zusammen mit den ^{31}P -NMR-Messungen und den 2D-NMR-Daten, sprechen eindeutig dafür, dass der Komplex **1** in Lösung bei tiefen Temperaturen nur eine einzige Spezies enthält, deren *ortho*-Methylgruppen sich in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Dennoch verbleibt die Möglichkeit, dass diese Spezies in Form einer racemischen Mischung eines Enantiomerenpaares existiert.

Analoge Beobachtungen werden auch für die Verbindungen **2** und **3** gemacht, wenn auch deren unterschiedliche konstitutionelle Symmetrien zu einem anderen Aussehen der NMR-Spektren führt (vgl. Abschnitte 2.1.4 und 2.1.8).

2.1.2 Analyse der ^1H , ^1H -EXSY-Spektren von **1**

In den zweidimensionalen ^1H , ^1H -NOESY/EXSY-Spektren von **1** beobachtet man bei tiefen Temperaturen neben den erwarteten NOE-Kreuzsignalen, die einen positiven NOE-Effekt anzeigen, noch weitere Korrelationen mit entgegengesetztem Vorzeichen. Da aufgrund der bisherigen Erfahrungen mit Verbindungen des vorliegenden Typs negative NOE-Effekte ausgeschlossen werden können und die betreffenden Signale zudem eine deutlich größere Intensität als die NOE-Korrelationen aufweisen, sind diese Kreuzsignale eindeutig auf einen

chemischen Austauschprozess zurückzuführen. Entsprechend den Beobachtungen, dass bei tiefen Temperaturen nur eine einzige Verbindung in Lösung vorliegt, führt dieser Austauschprozess jeweils Paare von Kernen innerhalb dieser Spezies ineinander über. Sowohl die Protonen der beiden *ortho*-Tolylsubstituenten der P(*o*-Tol)₂-Gruppe als auch die Methylenprotonen der CH₂PR₂-Gruppen des Chelatkäfigs stehen paarweise miteinander im Austausch

Eine plausible Erklärung für diesen Austauschprozess, bei dem die verschiedenen Kerne nur ihre Position, d.h. ihre chemische Umgebung innerhalb ein und derselben Verbindung untereinander

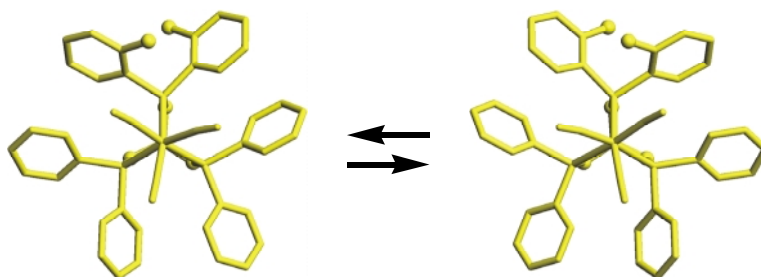


Abb. 6 Konformative Inversion von **1** in Lösung

austauschen, ist ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei konformativen Enantiomeren. Bei dieser Enantiomerisierung wechseln die Arylgruppen und der Chelatkäfig zwischen spiegelbildlichen Stellungen hin und her (Abb. 6).

2.1.3 Quantitative Bestimmung der Dynamik von **1** in Lösung

Die Bestimmung der Energiebarriere für den oben beschriebenen Inversionsprozess erfolgt mit drei unterschiedlichen Methoden: (a) Bestimmung der Koaleszenztemperaturen für unterschiedliche Kerne bei verschiedenen Magnetfeldstärken; (b) Linienformanalyse der temperaturabhängigen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Feldern; (c) quantitative Auswertung der ¹H,¹H-EXSY-Spektren bei verschiedenen Temperaturen und Magnetfeldern. Analysiert man die Temperaturabhängigkeit der mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Eyring-Theorie,^[41,42] so lassen sich die Aktivierungsparameter für die vorliegende konformative Umwandlung bestimmen.

2.1.3.1 Analyse des Koaleszenzverhaltens

Die Koaleszenztemperatur ist u.a. eine Funktion des Abstandes (in Hz) der am dynamischen Prozess beteiligten NMR-Signale. Je größer dieser Abstand ist, desto höher liegt die Temperatur, bei der die Koaleszenz auftritt. Enthält ein NMR-Spektrum mehrere Sätze von miteinander im Austausch stehenden Kernen und weisen deren Signale unterschiedliche Abstände voneinander auf, so ergeben sich proportional zu diesen Differenzen auch unterschiedliche Koaleszenztemperaturen. Analog dazu führt eine Erhöhung der Magnetfeldstärke und damit der Messfrequenz für ein gegebenes Kernpaar ebenfalls zu einer

höheren Koaleszenztemperatur. Die Differenzen der chemischen Verschiebungen in ppm bleiben dabei zwar unverändert, der relevante Abstand der Signale in Hz ergibt sich aber aus dem Produkt von Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ und Messfrequenz. Gleiches gilt beim Wechsel der beobachteten Kernsorte, da unterschiedliche NMR-aktive Kerne normalerweise auch bei unterschiedlichen Frequenzen in Resonanz treten. Hieraus wird deutlich, dass allein die Analyse des Koaleszenzverhaltens unterschiedlicher Kerne einer Verbindung bei variierender Feldstärke zu kinetischen Daten für verschiedene Temperaturen führt, woraus sich je nach überstrichenem Temperaturbereich Aktivierungsparameter bestimmen lassen.

Im Fall eines Austausches zwischen zwei Singulett-Linien gleicher Intensität ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante k_C bei der Koaleszenztemperatur T_C aus dem Abstand der Signale $\Delta\nu$ in Hz entsprechend der Formel:^[9]

$$\text{Ungekoppelter AB-Fall:} \quad k_C = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\sqrt{2}} \approx 2.22 \cdot \Delta\nu \quad \text{Gl. 1}$$

Auch für den Fall eines *AB*-Spektrums, in dem eine skalare Kopplung J_{AB} zwischen den beiden Kerne *A* und *B* beobachtet wird, existiert eine Näherungslösung:^[9]

$$\text{Gekoppelter AB-Fall:} \quad k_C = \frac{\pi \cdot (\Delta\nu^2 + 6 \cdot J_{AB}^2)^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad \text{Gl. 2}$$

Die beiden Näherungsgleichungen liefern die Geschwindigkeitskonstanten am Koaleszenzpunkt mit hoher Genauigkeit.^[9,43] Als kritische Größe erweist sich der Signalabstand $\Delta\nu$, also der Abstand, den die miteinander austauschenden Signale am Koaleszenzpunkt hätten, wenn kein chemischer Austausch stattfände. Da die chemische Verschiebung oft eine Temperaturabhängigkeit zeigt und die Lage der Signale aufgrund der starken Verbreiterung in der Nähe der Koaleszenztemperatur nicht mehr angegeben werden kann, ist der Signalabstand *a priori* nicht bekannt. Deshalb muss man mehrere NMR-Spektren im Tieftemperaturbereich messen, in dem sich der dynamische Prozess noch nicht in der Signalform bemerkbar macht, um dann die chemischen Verschiebungen auf die Temperatur des Koaleszenzpunktes extrapolieren zu können. Normalerweise kann die Temperaturabhängigkeit der Verschiebung gut mit einem linearen Korrekturterm beschrieben werden, teilweise werden aber auch Polynome höherer Ordnung für die Anpassung verwendet.^[43]

Die Ergebnisse der Koaleszenzmessungen für verschiedene Kerne von **1** sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie erwartet, steigt die Koaleszenztemperatur für alle drei ausgewerteten Signalpaare mit zunehmender Messfrequenz an.

Frequenz [MHz]	³¹ P-NMR: P2/P3			¹ H-NMR: Me1o/Me2o			¹ H-NMR: To1m/To2m		
	T_C [K]	k_C [s ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$ [kJ·mol ⁻¹]	T_C [K]	k_C [s ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$ [kJ·mol ⁻¹]	T_C [K]	k_C [s ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$ [kJ·mol ⁻¹]
500	278	386	54.2	274	295	54.0	274	302	53.9
300	274	265	54.3	269	176	54.1	269	176	54.1
200	266	210	53.1	263	115	53.7	263	120	53.6

Tabelle 2 Ergebnisse der Koaleszenzexperimente von **1** für ausgewählte Signale der ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren; zur Benennung der Kerne siehe Abb. 2.

Ein Vergleich der Werte, die aus den ³¹P-NMR-Spektren (vgl. Abb. 3) erhalten werden, mit den Ergebnissen der ¹H-NMR-Messungen zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei 274 K gut miteinander übereinstimmen und mit zunehmender Temperatur monoton steigen. Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger bleiben dabei relativ konstant. Die Werte überstreichen insgesamt nur ein Temperaturintervall von $\Delta T = 5$ K, sodass keine Aufteilung der ΔG^\ddagger -Werte in die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger vorgenommen wird.

2.1.3.2 Linienformanalyse der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren

Eine deutliche Vergrößerung des Datensatzes erreicht man durch Anwendung der Linienformanalyse.^[44] Hierbei nutzt man den gesamten Temperaturbereich zwischen langsamem und schnellem Austausch, in dem der dynamische Prozess einen erkennbaren Einfluss auf die Signalform ausübt. Nachdem die statischen spektralen Parameter wie chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Linienbreiten und Populationen sowie eine „geschätzte“ Geschwindigkeitskonstante vorgegeben worden sind, wird gemäß dem spezifizierten Modell, d.h. entsprechend Austauschyp, Spinsystem und Permutationsmechanismus, ein theoretisches NMR-Spektrum berechnet. Dann werden die Geschwindigkeitskonstanten variiert, bis experimentelles und simuliertes NMR-Spektrum übereinstimmen.^[43,45] Die statischen Parameter müssen hierbei, wie schon in Abschnitt 2.1.3.1 erwähnt, im Bereich des langsamen Austausches bei tiefen Temperaturen ermittelt werden, um auf höhere Temperaturen extrapolieren zu können.

In Anbetracht der Tatsache, dass die Koaleszenz der ³¹P- und ¹H-NMR-Signale von **1** in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich auftritt, kann man sich für die Linienformanalyse auf einen der beiden Kerne beschränken. Der ³¹P-Kern erscheint hierfür geeigneter, da in seinen NMR-Spektren keine störenden Signalüberlappungen auftreten (Abb. 3).

Für die auf einem 200 MHz-Spektrometer (³¹P-NMR: 81.0 MHz) gemessenen Spektren wurde der gesamte Temperaturverlauf der Geschwindigkeitskonstanten simuliert ($\Delta T = 216 - 314$ K; Tabelle 3). Außerdem wurden für ein kleineres Temperaturintervall ($\Delta T = 30$ K,

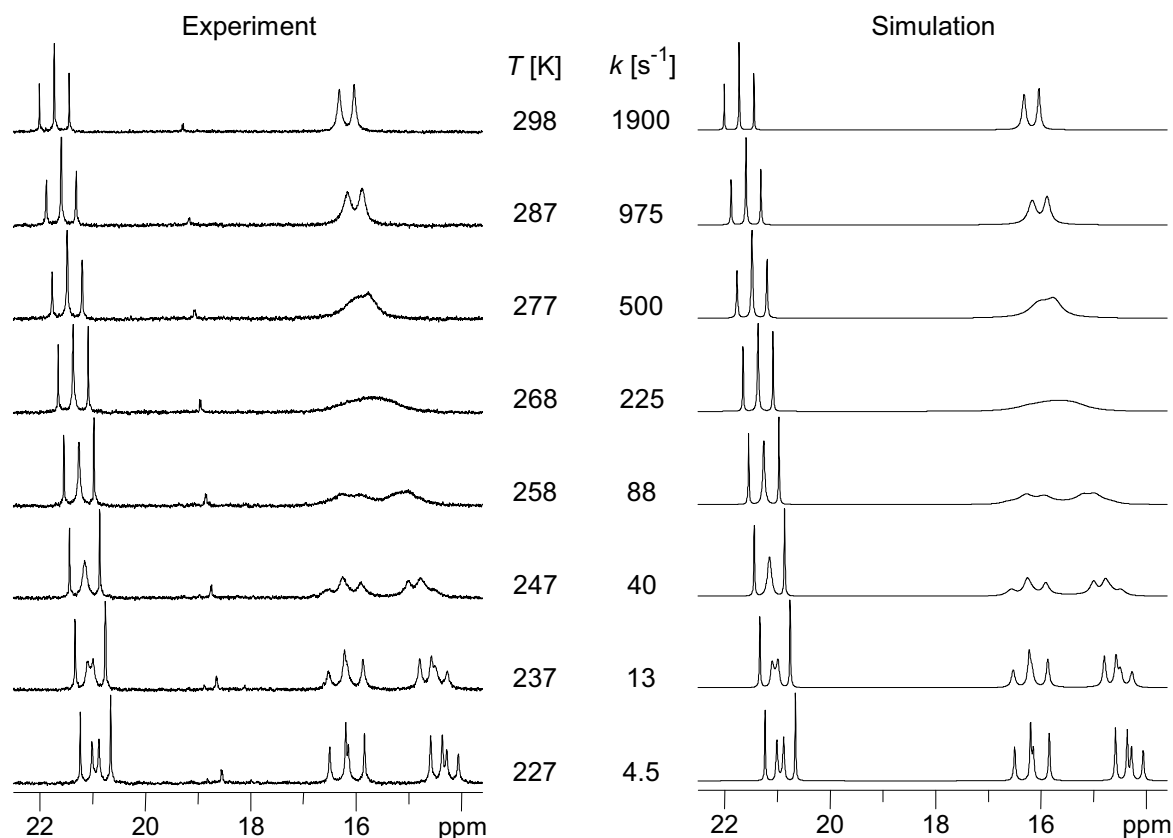


Abb. 7 Experimentelle (links) und simulierte (rechts) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** (Messfrequenz: 81.014 MHz); in der Mitte sind die in der Simulation verwendeten Geschwindigkeitskonstanten angegeben.

Tabelle 3) unmittelbar um die Koaleszenztemperatur herum, in dem die Signalform am empfindlichsten auf Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten reagiert, zusätzlich die auf einem 300 MHz- und einem 500 MHz-Spektrometer erhaltenen Daten (^{31}P -NMR: 125.8 bzw. 202.5 MHz) ausgewertet.

Einen Eindruck von der Qualität der rechnerischen Anpassung der ^{31}P -NMR-Spektren mittels Linienformanalyse gibt Abb. 7.

Die daraus für die verschiedenen Messtemperaturen T resultierenden Geschwindigkeitskonstanten k sollten in der Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ eine Gerade ergeben, aus deren Steigung und Achsenabschnitt die Aktivierungsenthalpie bzw. die Aktivierungsentropie ermittelt werden können. Das resultierende Eyring-Diagramm zeigt Abb. 8.

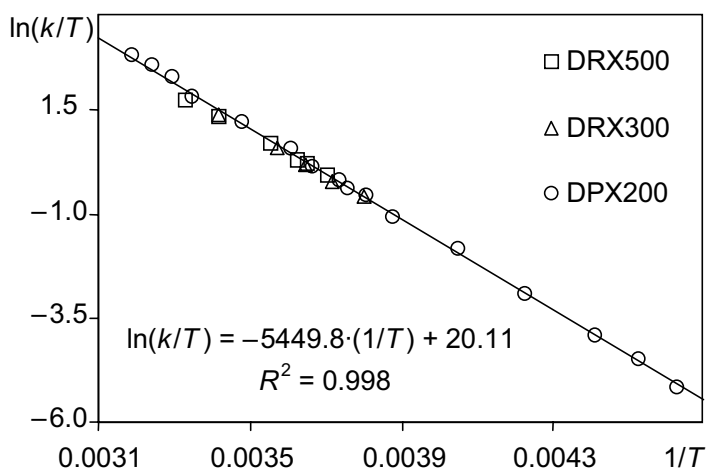


Abb. 8 Eyring-Diagramm erstellt aus den bei der Linienformanalyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Feldstärken.

Die aus den einzelnen Messreihen bei verschiedenen Magnetfeldstärken bestimmten Aktivierungsparameter sind zusammen mit den Daten, die man durch Kombination aller Datensätze zu einem Eyring-Diagramm erhält, in Tabelle 3 zusammengestellt.

Frequenz [MHz]	Anzahl Messwerte	T [K]	ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	R^2
500	6	270 – 300	54.8	39.9 ± 0.8	-50 ± 3	0.998
300	5	263 – 293	54.7	42.7 ± 1.0	-40 ± 4	0.998
200	16	216 – 314	54.2	45.9 ± 0.3	-28 ± 1	0.999
Gesamt	27		54.3	45.3 ± 0.4	-30 ± 1	0.998

Tabelle 3 Aktivierungsparameter erhalten aus der Linienformanalyse der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **1** bei verschiedenen Feldstärken

Die für Raumtemperatur berechneten freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger_{298} stimmen für die einzelnen Messreihen gut überein. Für die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger ist das nicht der Fall. Die Ursache dafür ist, dass am 300 MHz- und 500 MHz-Spektrometer jeweils nur wenige Messungen in einem zudem kleinen Temperaturintervall durchgeführt wurden. Die Datensätze aus fünf bzw. sechs Messpunkten im Bereich mittlerer Geschwindigkeitskonstanten reichen für eine zuverlässige Bestimmung der Aktivierungsparameter nicht aus, da die Steigung der Eyring-Geraden entscheidend von den Werten an den Grenzen zu schnellem bzw. langsamem Austausch abhängt.^[43] Aus Abb. 8 geht hervor, dass die Streuung der Werte aber insgesamt nur gering ist. Dementsprechend ergibt sich bei der Vereinigung aller Daten zu einem kombinierten Eyring-Diagramm ein Korrelationskoeffizient von $R^2 = 0.998$ (Abb. 8, Tabelle 3). Dies belegt die Verlässlichkeit der zugehörigen Aktivierungsparameter.

2.1.3.3 Quantitative Auswertung der ¹H,¹H-EXSY-Spektren

Ein zweidimensionales EXSY-Spektrum liefert ein direktes Abbild der dynamischen Vorgänge innerhalb eines Moleküls, indem es die austauschenden Kerne über Kreuzsignale miteinander korreliert. Somit erhält man direkte Informationen über den der Dynamik zugrundeliegenden Austauschmechanismus und es ist zudem möglich durch die quantitative Auswertung der Spektren eine Beziehung zwischen der Kreuzsignalintensitäten und den Geschwindigkeitskonstanten des Austausches herzustellen.^[46,47] Dabei erweitert das zweidimensionale EXSY-Experiment den Temperaturbereich zu tieferen Temperaturen, bei denen in den eindimensionalen NMR-Spektren keine Auswirkungen des dynamischen Prozesses auf die Signalform beobachtet werden können.

Der beobachtete Austausch zwischen zwei isoenergetischen Konfigurationen eines Moleküls, d.h. zwischen enantiomeren Konformationen von **1** (Abb. 6), erlaubt eine direkte Auswertung der Intensitäten der zweidimensionalen EXSY-Matrix zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten.^[37] Voraussetzung dafür ist, dass Signale im 2D-NMR-Spektrum vorhanden sind, die nur über den chemischen Austausch und nicht über skalare Kopplungen oder NOE-Effekte miteinander korrelieren. Sowohl die Methylprotonen (Me1o \leftrightarrow Me2o; Abb. 2, Abb. 5) als auch die aromatischen *ortho*- und *meta*-Protonen (To1o \leftrightarrow To2o bzw. To1m \leftrightarrow To2m; Abb. 2) des P(*o*-Tol)₂-Substituenten bilden Signalaare, die sich für die quantitative Auswertung eignen.

Die Volumenintegration der zugehörigen Diagonal- (I_{AA} , I_{BB}) und Kreuzsignale (I_{AB} , I_{BA}) liefert unter Berücksichtigung der im Experiment verwendeten Mischzeit τ_m die gesuchte Geschwindigkeitskonstante gemäß nachstehender Formel:

$$\text{Zwei-Seiten-Austausch: } k = \frac{1}{2 \cdot \tau_m} \cdot \ln \frac{r+1}{r-1} \quad \text{mit} \quad r = \frac{(I_{AA} + I_{BB})}{(I_{AB} + I_{BA})} \quad \text{Gl. 3}$$

Die Ergebnisse der bei verschiedenen Magnetfeldstärken durchgeführten Messungen stellen Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten über alle jeweils ausgewerteten Signalaare dar. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit den daraus berechneten freien Aktivierungsenthalpien in Tabelle 4a aufgeführt.

(a) ¹ H, ¹ H-EXSY					(b) Kompletter Datensatz				
Frequenz [MHz]	<i>T</i> [K]	τ_m [ms]	<i>k</i> [s ⁻¹]	ΔG^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	Intervall <i>T</i> [K]	Eyring-Diagramm Aktivierungsparameter			<i>R</i> ²
500	226	100	2.70	52.7	212 – 314	ΔG^\ddagger_{298}	54.4	kJ·mol ⁻¹	0.996
300	212	100 – 200	0.96	51.3		ΔH^\ddagger	45.5 ± 0.5	kJ·mol ⁻¹	
200	221	10 – 200	1.70	52.6		ΔS^\ddagger	-30 ± 2	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	

Tabelle 4 a: Kinetische Parameter aus der quantitativen Auswertung der ¹H,¹H-EXSY-Experimente bei verschiedenen Feldstärken; **b:** Aktivierungsparameter für den Datensatz, der alle mit den verschiedenen Methoden bestimmten Werte vereint.

Der Vergleich der ΔG^\ddagger -Werte aus den EXSY-Experimenten mit denen aus den Koaleszenzmessungen (Tabelle 2) und den Linienformanalysen (Tabelle 3) zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit auf. Der Anstieg der freien Aktivierungsenthalpie von 51.3 kJ·mol⁻¹ bei 212 K auf 54.3 kJ·mol⁻¹ bei 298 K deutet erneut auf die schon aus Tabelle 3 ersichtliche negative Aktivierungsentropie des Inversionsprozesses hin.

Zur Überprüfung, inwieweit die mit den drei verschiedenen Methoden erhaltenen Datensätze miteinander übereinstimmen, wurden alle Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von ihrer

Bestimmungsmethode zur Erstellung eines neuen Eyring-Diagramms benutzt, dessen zugehörige Aktivierungsparameter in Tabelle 4b aufgelistet sind. Im Vergleich zu den Werten, die mit Hilfe der Linienformanalyse (Tabelle 3) erhalten wurden, ergeben sich nur minimale Unterschiede, innerhalb der Fehlergrenzen sind die Aktivierungsparameter als gleich zu betrachten. Dies kommt auch in Abb. 9 zum Ausdruck, die das Eyring-Diagramm des „vereinigten“ Datensatzes zeigt. Zum einen erkennt man, dass die Werte der Koaleszenzmessungen und der Linienformanalyse sehr gut übereinstimmen, zum anderen reihen sich auch die Daten der EXSY-Messungen gut in den Trend der übrigen Daten ein.

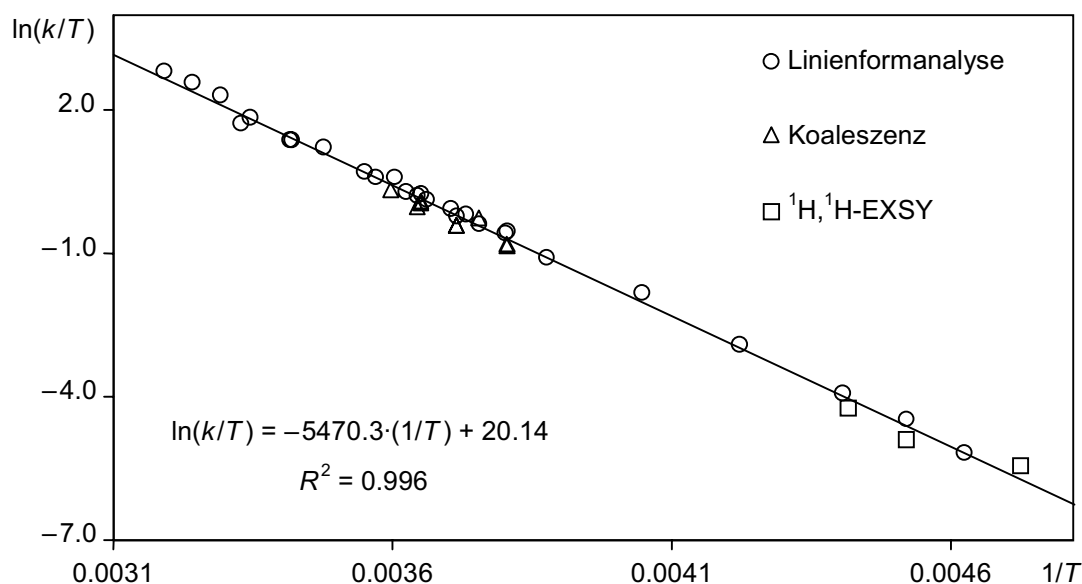


Abb. 9 Eyring-Diagramm erstellt aus allen durch Koaleszenzexperimente, Linienformanalysen und 2D-EXSY-Messungen für **1** erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten

Die Qualität des kompletten Datensatzes, die interne Konsistenz (Korrelation $R^2 > 0.99$; Tabelle 4b, Abb. 9) aber auch die Anzahl der Messwerte (insgesamt 39) betreffend, ist gut genug, um definitiv zu belegen, dass die Aktivierungsentropie des zugrundeliegenden Inversionsprozesses negativ ist. Das weist darauf hin, dass die Konformationen des Übergangszustandes sterisch deutlich stärker belastet sind als die Grundzustandskonformationen. Die Hypothese, dass die konformative Racemisierung über die Abdissoziation eines der Phosphandonoren des *tripod*-Liganden vom Metall stattfinden könnte, ist mit Sicherheit auszuschließen, da sonst zwangsläufig eine positive Aktivierungsentropie auftreten müsste.

Um zu untersuchen, wie sich die Ersetzung der PPh_2 -Gruppen durch $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Einheiten auf die konformative Beweglichkeit der Verbindungen in Lösung auswirkt, werden die Verbindungen **2** und **3** einer analogen Analyse unterzogen.

2.1.4 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{P}(o\text{-Tol})_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**2**)

Auch der Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{P}(o\text{-Tol})_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ **2** (Tabelle 1) ist nicht röntgenstrukturanalytisch untersucht. Als Basis für die Interpretation der NMR-Daten dient deshalb die mit dem in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Kraftfeldansatz bestimmte Minimumkonformation (Abb. 10).^[31,32,34] Die in Abb. 10 gezeigte Orientierung der Tolyringe der $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Gruppen wurde durch die qualitative Auswertung der ^1H , ^1H -NOESY-Messungen bei tiefen Temperaturen verifiziert. Die Rotation der Phenylgruppen konnte dagegen auch in diesem Fall innerhalb des experimentell zugänglichen Temperaturbereichs nicht ausgefroren werden^[34,40]

Analog zu Verbindung **1** zeigen die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **2** eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei höheren Temperaturen ($T > 313$ K) sind im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett- und ein Triplettsignal mit einem Integralverhältnis von 2:1 zu beobachten. Die

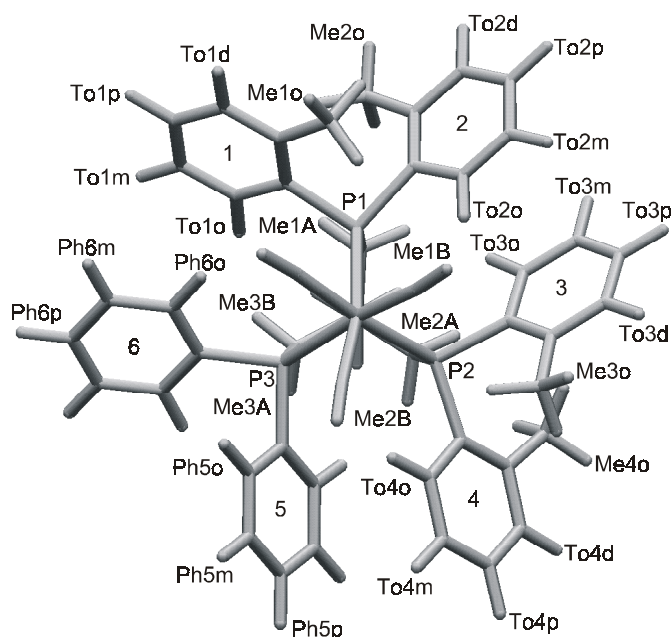
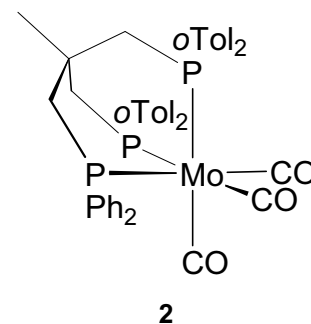


Abb. 10 Globale Minimumkonformation der Konformationsuche für Verbindung **2** mit Benennung der H-Atome

Signalformen ändern sich mit sinkender Temperatur, bis man bei 234 K ein Signalmuster aus zwölf Resonanzlinien in Form dreier Dublett-von-Dublett-Signale erhält (vgl. Abb. 13). Somit liegt bei tiefen Temperaturen entsprechend Abb. 10 eine Konformation mit drei diastereotopen Phosphoratomen vor. Die in der statischen Struktur unterschiedlichen chemischen Umgebungen der $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Gruppen werden bei Temperaturerhöhung aufgrund eines dynamischen Prozesses äquivalent und man beobachtet nur noch ein zeitlich gemittelt ^{31}P -NMR-Signal für die beiden $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Donoren. Auch in den ^1H -NMR-Spektren ist zu beobachten, wie die bei tiefen Temperaturen getrennten vier Singulett-Linien für die Methylgruppen der $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Einheiten (vgl. Projektionen in Abb. 12) bei Raumtemperatur zu zwei Signalen verschmelzen.

2.1.5 Analyse der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektren von **2**

Der konformative Enantiomerisierungsprozess und seine Manifestation in den EXSY-Spektren soll am Beispiel der Verbindung **2** ausführlicher beschrieben werden. Bei tiefen Temperaturen erkennt man in den zweidimensionalen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektren von **2** für die Arylringe 1–6 (vgl. Abb. 10) sechs verschiedenen Spinsysteme, wie es für eine statische Struktur zu erwarten ist. Die räumliche Anordnung der Arylsubstituenten zueinander lässt sich mit Hilfe der NOE-Korrelationen in den NOESY/EXSY-Spektren aufklären und stimmt mit der in Abb. 10 gezeigten überein. Die Analyse der zusätzlich auftretenden EXSY-Kreuzsignale zeigt, dass entsprechend der verlängerten Zeitskala dieser Methode keine vollständig statische Struktur vorliegt, sondern dass ein langsamer Übergang zwischen zwei enantiomeren Konformationen stattfindet. Durch diesen Übergang werden Spinsysteme der scheinbar statischen Struktur miteinander vertauscht (Abb. 11).

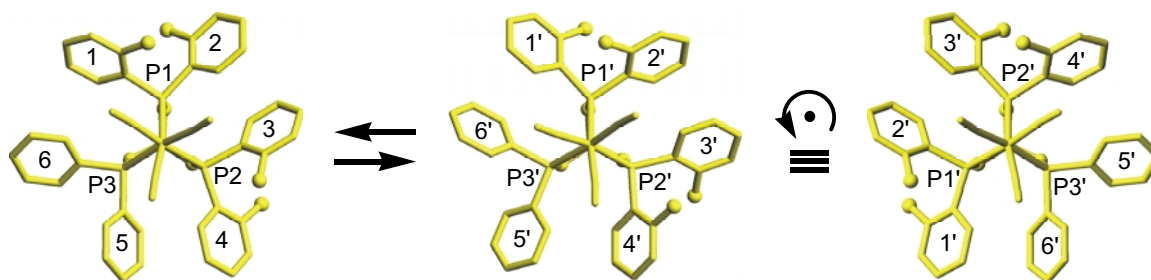


Abb. 11 Veranschaulichung des konformativen Inversionsprozesses von **2**; die Nummerierung der Arylringe im linken Bild entspricht Abb. 10.

Die Arylringe der beiden $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Substituenten erfahren eine Reorientierung, durch die sich ihre Torsionsstellungen (in Bezug auf die $\text{P}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindung) paarweise um jeweils ca. 90° in entgegengesetzter Richtung ändern, d.h. Ring 1 gelangt in die Stellung 1', Ring 2 in Stellung 2', genauso ändern die Ringe 3 und 4 ihre Orientierungen nach 3' bzw. 4'. Dadurch entsteht aber keine im Vergleich zur Ausgangsstellung diastereomere Konformation, sondern das Molekül ist in sein Enantiomer übergegangen. Dies wird deutlich, wenn man sich das aus der Reorientierung hervorgegangene Molekül in Abb. 11 (Mitte) in der Bildebene um 120° im Gegenuhrzeigersinn gedreht vorstellt, sodass P1' nach links unten und P2' nach oben zu liegen kommen (Abb. 11, rechts). Der Vergleich mit dem Ausgangsmolekül zeigt, dass die *ortho*-Tolylringe der Paare 1/4', 2/3', 4/1' und 3/2' eine jeweils spiegelbildliche Orientierung zueinander besitzen. Da durch die verwendete Messmethode Spiegelbildisomere aber nicht voneinander unterschieden werden können, drückt sich der Austauschprozess lediglich darin aus, dass die Signale der verschiedenen Spinsysteme innerhalb des einen vorhandenen Diastereomers paarweise miteinander korreliert werden. Dies ist Abb. 12 zu entnehmen, in der sowohl das gesamte NOESY/EXSY-Spektrum, als auch charakteristische

Ausschnitte unter Hervorhebung der EXSY-Kreuzsignale abgebildet sind. Der obere Ausschnitt (Abb. 12a) zeigt den Bereich aliphatischer Protonen, dessen intensivstes Korrelationssignal vom Austausch zwischen den Methylsignalen der Tolygruppen 1 und 4 hervorgerufen wird ($\text{Me1o} \leftrightarrow \text{Me4o}$, 1). Die EXSY-Kreuzsignale des anderen Methylgruppenpaares ($\text{Me2o} \leftrightarrow \text{Me3o}$, Abb. 10) können nicht mehr aufgelöst werden, da sie zu nah an der Diagonale liegen.

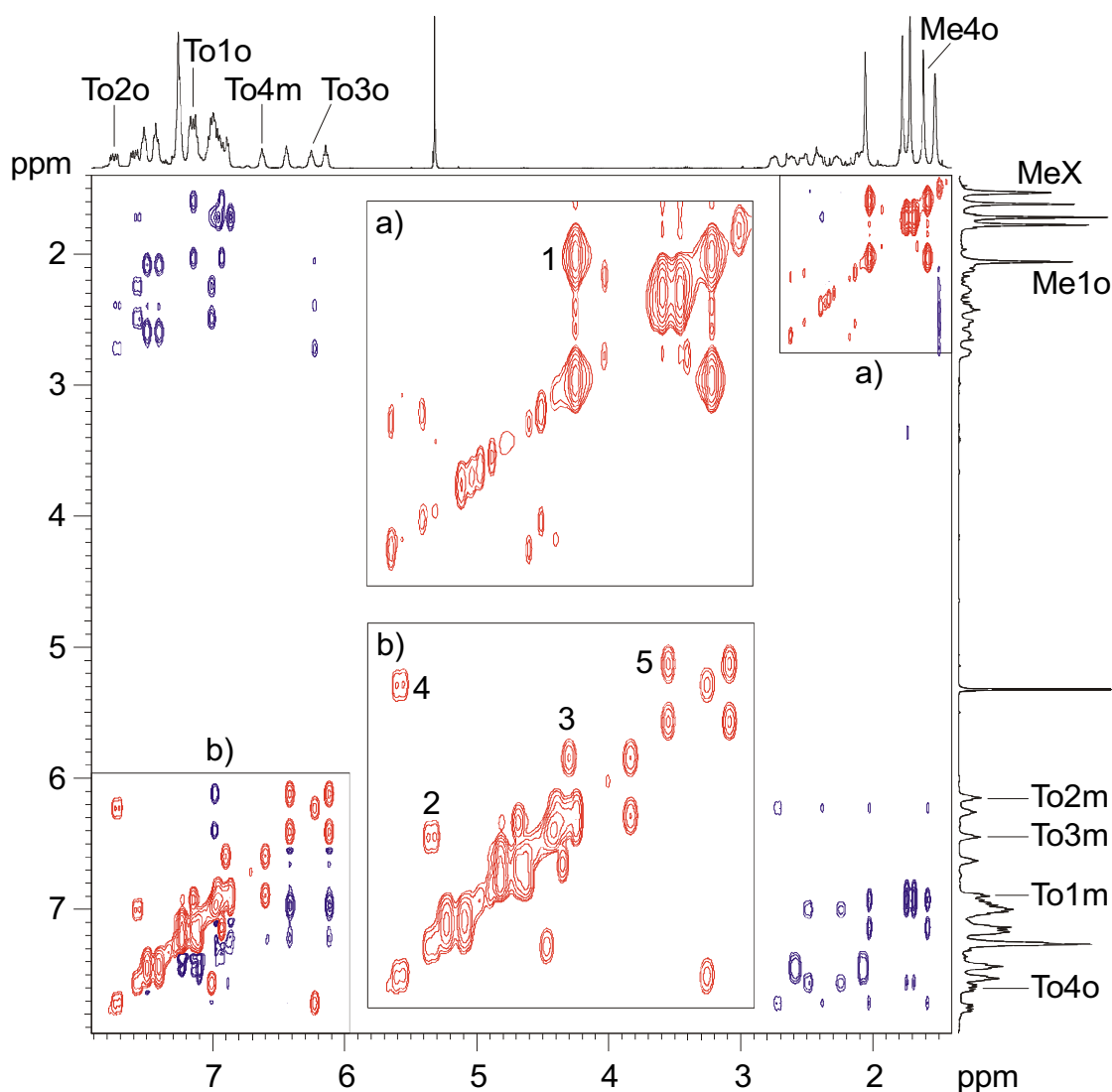


Abb. 12 NOESY/EXSY-Spektrum von **2** bei 246 K mit einer Mischzeit τ_m von 700 ms (Messfrequenz: 500.13 MHz); NOE-Kreuzsignale sind blau, EXSY- und Diagonalpeaks sind rot dargestellt; für die Bereiche von $\delta = 1.5 - 2.8$ (a) und $\delta = 6.0 - 8.0$ (b) sind die EXSY-Signale noch einmal vergrößert hervorgehoben; die Nummern in den Vergrößerungen entsprechen den austauschenden Signalpaaren: $\text{Me1o} \leftrightarrow \text{Me4o}$ (1); $\text{To4o} \leftrightarrow \text{To1o}$ (2), $\text{To1m} \leftrightarrow \text{To4m}$ (3), $\text{To2o} \leftrightarrow \text{To3o}$ (4), $\text{To3m} \leftrightarrow \text{To2m}$ (5); zur Benennung der Signale vgl. Abb. 10; MeX bezeichnet die Methylgruppe am quartären C-Atom des *tripod*-Liganden.

Im Bereich der aromatischen Protonen, herausgehoben im unteren Ausschnitt (Abb. 12b), sind vier weitere, gut aufgelöste Kreuzsignalpaare zu erkennen ($\text{To4o} \leftrightarrow \text{To1o}$: 2; $\text{To1m} \leftrightarrow \text{To4m}$: 3; $\text{To2o} \leftrightarrow \text{To3o}$: 4; $\text{To3m} \leftrightarrow \text{To2m}$: 5), welche die *ortho*- und *meta*-Protonen der Ringe 1/4 bzw. 2/3 miteinander korrelieren (vgl. Abb. 11).

Der mit der Reorientierung der Arylsubstituenten verbundene Austausch der Methylenprotonen der CH_2PR_2 -Gruppen des Chelatgerüsts ist aufgrund seiner deutlich geringeren Intensität nur andeutungsweise in Abb. 12 (Ausschnitt a) zu beobachten.

2.1.6 Quantitative Bestimmung der Dynamik von **2** in Lösung

Die quantitative Auswertung des Inversionsvorgangs erfolgt analog zu Verbindung **1** mittels Koaleszenzexperimenten, Linienformanalysen und 2D-EXSY-Spektroskopie.

2.1.6.1 Analyse des Koaleszenzverhaltens

Die Vergrößerung des sterischen Anspruches durch die Substitution einer der PPh_2 -Gruppen in **1** durch einen $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Substituenten in **2** sollte sich in den NMR-Spektren durch eine bei höheren Temperaturen eintretende Einschränkung der freien Tolylyrotation bemerkbar machen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass in den beiden Verbindungen nur Kernpaare mit ähnlichen Signalabständen miteinander verglichen werden können (vgl. 2.1.3.1). Mit Ausnahme des Paares $\text{Me}_{2o}/\text{Me}_{3o}$ erfüllen alle in Tabelle 5 aufgeführten Signalgruppen diese Voraussetzung.

Frequenz [MHz]	^{31}P -NMR: P1/P2			^1H -NMR: $\text{Me}_{1o}/4o$, $\text{Me}_{2o}/3o$			^1H -NMR: $\text{To}_{2m}/\text{To}_{3m}$		
	T_c [K]	k_c [s^{-1}]	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	T_c [K]	k_c [s^{-1}]	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	T_c [K]	k_c [s^{-1}]	$\Delta G^\ddagger_{T_c}$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
500	297	438	57.8	299	448	58.0	293	273	58.0
				276	92	57.0			
300	287	274	56.8	293	270	58.1	281	175	56.6
				268	50	56.7			
200	282	202	56.5	287	181	57.8	277	114	56.9
				261	24	56.7			

Tabelle 5 Kinetische Daten aus der Auswertung des Koaleszenzverhaltens von **2**

Die entsprechenden Koaleszenztemperaturen liegen mindestens 10 K über denen, die für **1** beobachtet wurden (vgl. Tabelle 2), sodass der Komplex **2** eine höhere Inversionsbarriere aufweisen sollte. Die mit Hilfe der Näherungsformeln (Gl. 1 und Gl. 2) berechneten ΔG^\ddagger -Werte bestätigen dies, allerdings ist für einen absoluten Vergleich eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten notwendig

2.1.6.2 Linienformanalyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren

Auch für Verbindung **2** bietet sich der ^{31}P -Kern als Sonde zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten an. In den ^{31}P -NMR-Spektren lässt sich das Verhalten des Spinsystems, bestehend aus den drei diastereotopen Phosphoratomen,

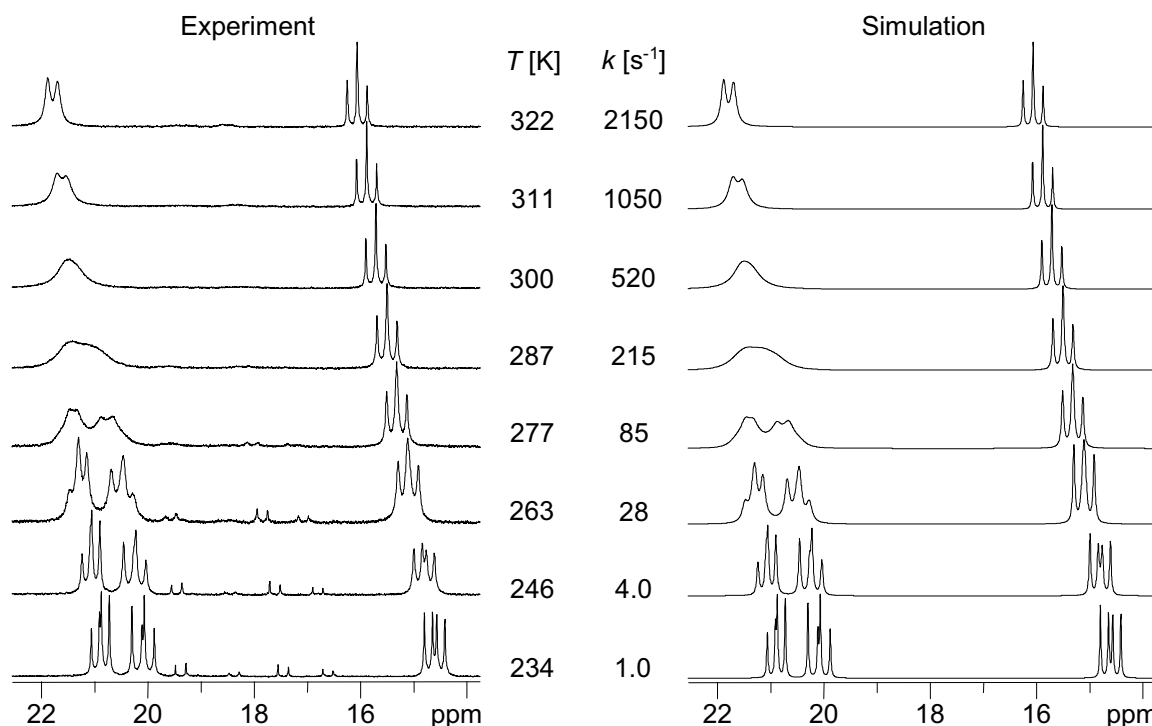


Abb. 13 Vergleich zwischen experimentellen (links) und simulierten (rechts) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** bei verschiedenen Temperaturen (Messfrequenz: 121.495 MHz)

ohne störende Signalüberlappungen über den gesamten Temperaturbereich verfolgen. Die Simulationen wurden erneut für alle auf den drei zugänglichen Spektrometern erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren durchgeführt. Im Unterschied zu **1** wies die an einem DRX300-Spektrometer aufgenommene Messreihe dabei das größte Temperaturintervall auf ($T = 234 - 322$ K).

In Abb. 13 sind ausgewählte ^{31}P -NMR-Spektren dieser Messreihe, sowie die simulierten Spektren, die unter Verwendung der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erhalten wurden, dargestellt. Im Vergleich zu den ^{31}P -NMR-Spektren von **1** (Abb. 3, Abb. 7) ergibt sich für **2** ein invertiertes Bild mit einem hochfeld- und zwei tieffeldverschobenen Dublett-

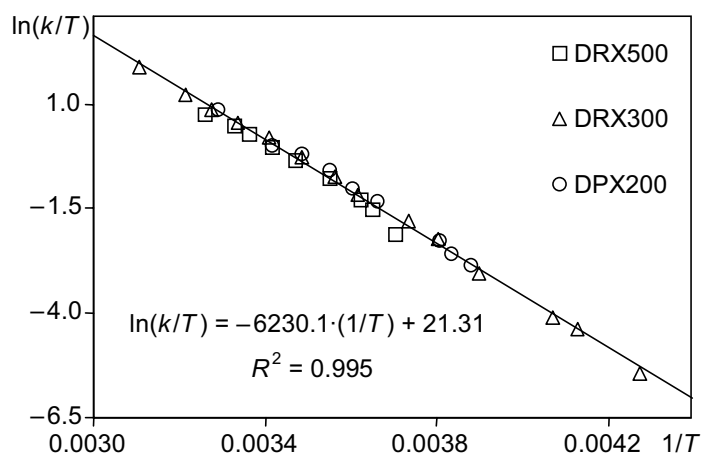


Abb. 14 Eyring-Diagramm erhalten aus den Ergebnissen der Linienformanalyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2** bei verschiedenen Feldstärken

von-Dublett-Signalen, entsprechend einer PPh_2 - und zweier $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Gruppen (Abb. 13, unten). Während letztere bei Erhöhung der Temperatur langsam zu einem Dublett verschmelzen, geht das hochfeldverschobene Signal des PPh_2 -Donors in ein Triplet über (Abb. 13, oben).

Aufgrund der Tatsache, dass der Siedepunkt des Lösungsmittels

(CD₂Cl₂) die maximale Temperatur auf 323 K begrenzt, sollte der Gesamtverlauf bei möglichst niedrigem Feld, d.h. mit einem 200 MHz-Spektrometer, verfolgt werden, da sich die hier die Dynamik schon bei tieferer Temperatur auf die Linienform auswirkt (vgl. Tabelle 5). Im Fall von **2** zeigen die ³¹P-NMR-Spektren allerdings eine zu geringe Dispersion, um die Resonanzlinien in drei separate Multipletts auflösen zu können. Weil dadurch die Bestimmung der für die Simulation benötigten statischen Parameter erschwert wird, wurde auf die nächsthöhere Feldstärke ausgewichen. In Abb. 14 sind die Ergebnisse der Linienformanalysen von insgesamt 32 ³¹P-NMR-Spektren in Form eines Eyring-Diagramms dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die einzelnen, zu verschiedenen Feldstärken gehörenden Messwerte sehr gut miteinander übereinstimmen. Dies geht auch aus Tabelle 6 hervor, in der die Aktivierungsparameter, die man für die einzelnen Messreihen erhält, aufgeführt sind.

Frequenz [MHz]	Anzahl Messwerte	<i>T</i> [K]	$\Delta G^{\ddagger}_{298}$ [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^{\ddagger} [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^{\ddagger} [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	<i>R</i> ²
500	9	270 – 307	58.1	51.9 ± 2.4	-21 ± 8	0.986
300	14	234 – 322	57.8	52.4 ± 0.6	-18 ± 2	0.998
200	9	258 – 304	57.6	52.3 ± 1.4	-18 ± 5	0.995
Gesamt	32		57.9	51.8 ± 0.7	-20 ± 2	0.995

Tabelle 6 Aktivierungsparameter erhalten aus der Linienformanalyse der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **2**

Die Datensätze für die drei Feldstärken zeigen nicht nur eine sehr gute interne Konsistenz (*R*² > 0.98), sondern die Werte für die Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie sind innerhalb der Fehlergrenzen für die einzelnen Messreihen jeweils gleich. Dementsprechend bleiben die Aktivierungsparameter auch beim Übergang zu dem alle Werte beinhaltenden Datensatz konstant (Tabelle 6).

2.1.6.3 Quantitative Auswertung der ¹H,¹H-EXSY-Spektren

Zusätzlich zur Aufklärung des Austauschmechanismus lassen sich die EXSY-Spektren erneut dazu nutzen, den bisherigen Datensatz zur Kinetik des chemischen Austauschprozesses von **2** bei tiefen Temperaturen im Bereich des langsamen Austausches um weitere Werte zu ergänzen (Tabelle 7). Die drei in Tabelle 7a aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen wiederum Mittelwerten über alle ausgewerteten Signalpaare. Die EXSY-Daten wurden zusammen mit den Ergebnissen der Koaleszenzmessungen und der Linienformanalysen zu einem Gesamtdatensatz vereinigt, dessen Aktivierungsparameter in Tabelle 7b angegeben sind.

Die aus dem Gesamtdatensatz erhaltenen Aktivierungsparameter weisen deutliche Unterschiede zu denen der Linienformanalysen auf. Die Aktivierungsenthalpie besitzt mit

$\Delta H^\ddagger = 48.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ einen um $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleineren Wert und auch die Aktivierungsentropie ist mit $\Delta S^\ddagger = -31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ etwa $10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleiner (vgl. Tabelle 6).

(a) $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY					(b) Kompletter Datensatz				
Frequenz	T	τ_m	k	ΔG^\ddagger	Intervall	Eyring-Diagramm		R^2	
[MHz]	[K]	[ms]	[s $^{-1}$]	[kJ·mol $^{-1}$]	T [K]	Aktivierungsparameter			
500	224	200	0.77	54.8	218 – 322	ΔG^\ddagger_{298}	57.9	kJ·mol $^{-1}$	0.990
300	218	75 – 200	0.33	55.0		ΔH^\ddagger	48.7 ± 0.7	kJ·mol $^{-1}$	
200	227	200	0.91	55.2		ΔS^\ddagger	-31 ± 3	J·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$	

Tabelle 7 a: Ergebnisse der quantitativen Auswertung der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektren bei verschiedenen Messfrequenzen; **b:** Aktivierungsparameter für den Datensatz, der alle mit den verschiedenen Methoden bestimmten Werte enthält.

Worin die Ursache dieser Diskrepanz liegt, geht aus dem zugehörigen Eyring-Diagramm hervor (Abb. 15). Während die Ergebnisse der Koaleszenzmessungen und Linienformanalysen im Bereich mittlerer Geschwindigkeitskonstanten gut übereinstimmen, führen die Daten aus den EXSY-Messungen zu einer Änderung der Steigung der Eyring-Geraden, woraus letztlich die kleineren ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werten resultieren. Die aus den EXSY-Messungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind also entweder zu groß oder die mit Hilfe der Linienformanalyse bestimmten Werte für k bei tiefen Temperaturen sind zu klein. Da die Linienform der eindimensionalen NMR-Spektren in den Extrembereichen nur sehr unempfindlich auf die Austauschgeschwindigkeit reagiert und die natürlichen Linienbreiten im vorliegenden Beispiel nur aufgrund von Extrapolationen abgeschätzt werden können, sollten sich mit dem EXSY-Experiment die Geschwindigkeitskonstanten bei tiefen

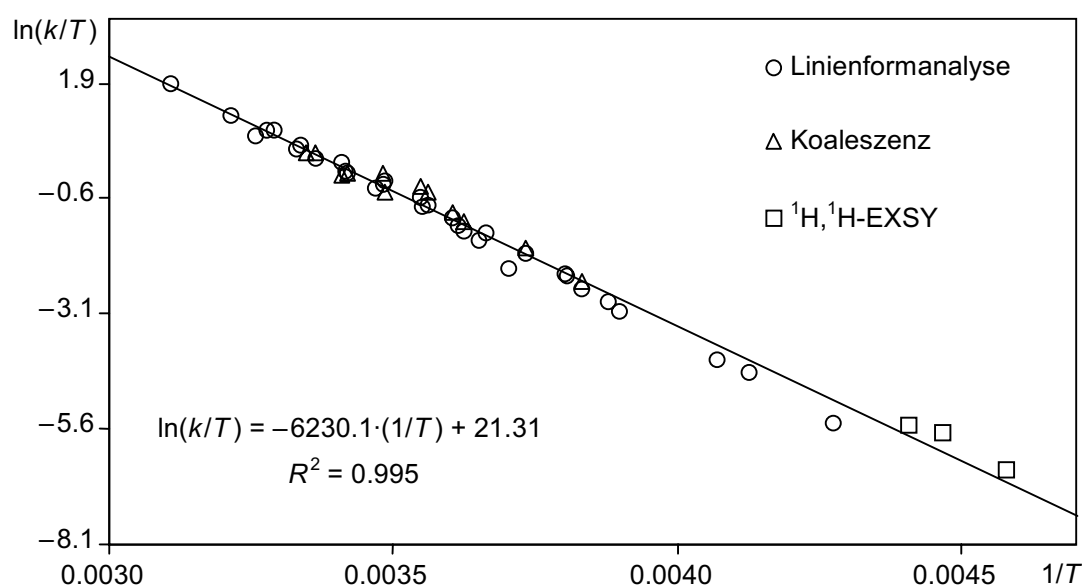


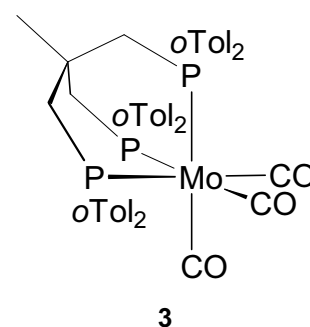
Abb. 15 Eyring-Diagramm erstellt aus einem Datensatz mit allen aus Koaleszenzmessungen, Linienformanalysen und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Experimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten

Temperaturen mit größerer Genauigkeit bestimmen lassen als mit der Linienformanalyse. Die quantitative Auswertung der EXSY-Spektren beruht nur auf der Integration von Kreuz- und Diagonalsignalen, d.h. zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten müssen keine zusätzlichen Annahmen gemacht werden.

Damit ergibt sich als Fazit, dass die Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger_{298} bzw. ΔH^\ddagger des Inversionsprozesses für **2** (Tabelle 7) um jeweils $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegen als für **1** (Tabelle 4), wobei beide Umwandlungen negative Aktivierungsentropien in der gleichen Größenordnung zeigen.

2.1.7 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{o-Tol})_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**3**)

Die formale Ersetzung der verbleibenden PPh_2 -Einheit in **2** durch eine weitere $\text{P}(\text{o-Tol})_2$ -Gruppe führt zu dem vollständig tolylsubstituierten Komplex $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{o-Tol})_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ **3**, dessen Struktur zuerst mit molekülmechanischen Verfahren vorhergesagt und später durch eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung bestätigt werden konnte.^[31] Das Molekül



nimmt im Festkörper eine annähernd C_3 -symmetrische

Konformation ein, in der die Methylgruppen der *ortho*-Tolylsubstituenten bezüglich einer Ebene gebildet durch die drei P-Atome abwechselnd nach vorn und nach hinten stehen (Abb. 16). Die konstitutionelle C_3 -Symmetrie der Verbindung kommt auch in ihrem NMR-

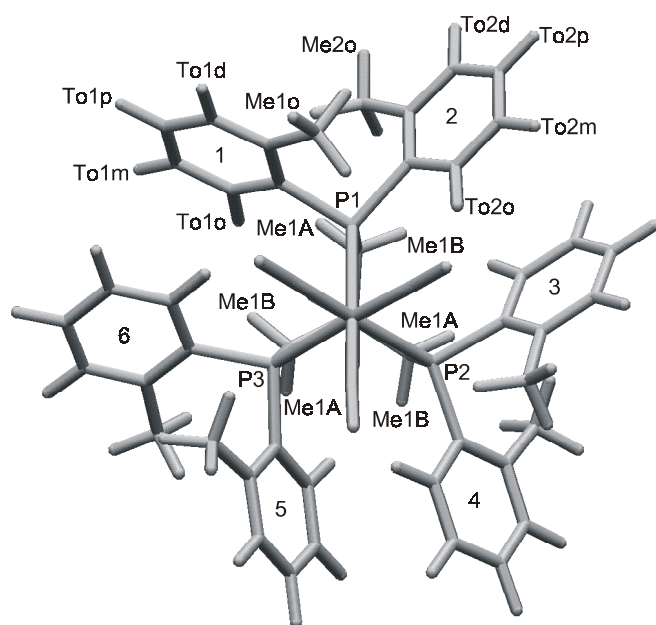


Abb. 16 Kristallstruktur von **3** mit der Benennung der H-Atome; aufgrund der konstitutionellen C_3 -Symmetrie der Verbindung ist nur ein Teil der Atome mit Bezeichnungen versehen.

spektroskopischen Verhalten zum Ausdruck, denn in den ^{31}P -NMR-Spektren erscheint über den gesamten Temperaturbereich nur ein Singulett-Signal für die drei Phosphoratome und auch die Protonenspektren zeigen nur einen Satz von Signalen für die drei symmetrieäquivalenten $\text{CH}_2\text{P}(\text{o-Tol})_2$ -Gruppen im Molekül (Abb. 17). Das für alle Vertreter der Verbindungsreihe charakteristische Strukturmotiv, demzufolge die beiden *ortho*-Methylgruppen eines $\text{P}(\text{o-Tol})_2$ -Substituenten in Lösung in entgegengesetzte

Richtungen weisen, konnte auch für **3** mit Hilfe der ^1H , ^1H -NOESY-Spektroskopie qualitativ nachgewiesen werden (Abb. 17).^[40] Für die Phosphoratome würde sich sowohl das Vorliegen einer statischen Struktur gemäß Abb. 16 (C_3 -symmetrisch, P-Atome homotop), als auch eine auf der NMR-Zeitskala gemittelte Struktur mit frei rotierenden *ortho*-Tolylgruppen in Form eines Singulett-Signals in den ^{31}P -NMR-Spektren bemerkbar machen. Im Gegensatz dazu bilden sich diese beiden Extremfälle in den Protonenspektren auf unterschiedliche Weise ab, sodass die vorliegende Dynamik mit Hilfe temperaturabhängiger ^1H -NMR-Experimente analysiert werden kann. Die Messungen für **3** wurden in CDCl_3 durchgeführt, wodurch sich die Obergrenze des untersuchten Temperaturintervalls auf 343 K erhöhte. Ein bei dieser Temperatur aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum ergibt für die tolylischen Methylgruppen ein gemitteltes, noch deutlich verbreitertes Singulett-Signal (Abb. 19), hervorgerufen durch den sich beschleunigenden Äquilibrierungsprozess der Tolylgruppen. Beim Abkühlen beobachtet man eine kontinuierliche Verbreiterung dieses Signals, bis unterhalb von 309 K eine Aufspaltung in zwei Singuletts erfolgt (Abb. 19), deren Linienbreiten bei weiterer Temperatursenkung deutlich abnehmen. Ähnliche Beobachtungen ergeben sich auch für die Methylenprotonen (Me1A/Me1B, Abb. 16) und die Protonen im aromatischen Bereich. Dies belegt, dass auch der Komplex **3** dem von **1** und **2** bekannten konformativen Umwandlungsprozess unterliegt (Abb. 18).

2.1.8 Analyse der ^1H , ^1H -EXSY-Spektren von **3**

Das Aussehen der 2D-NOESY/EXSY-Spektren ist in Abb. 17 schematisch nachempfunden. Zusätzlich sind die für die Zuordnung relevanten Korrelationen aus den DQF-COSY- und TOCSY-Spektren hinzugefügt. Die NOESY/EXSY-Experimente bestätigen die Ergebnisse aus der Analyse der eindimensionalen NMR-Messungen. In den zweidimensionalen EXSY-Spektren findet man neben den Austauschsignalen zwischen den tolylischen Methylprotonen ($\text{Me1o} \Leftrightarrow \text{Me2o}$) weitere EXSY-Korrelationen für miteinander austauschende aromatische Protonen (Abb. 17). Der ebenfalls zu erwartende chemische Austausch zwischen dem Paar diastereotoper Methylenprotonen ($\text{Me1A} \Leftrightarrow \text{Me1B}$; Abb. 16) wird durch den hier dominierenden NOE-Effekt überdeckt. Die in Abb. 17 gezeigte Überlagerung der Ergebnisse der verschiedenen 2D-NMR-Experimente belegt, dass **3**, wie oben erwähnt, in Lösung bei tiefen Temperaturen in zwei enantiomeren, im zeitlichen Mittel C_3 -symmetrischen Konformationen vorliegt, die langsam ineinander übergehen (Abb. 18).

	To2o	To1d	To1p	To2p	To2d	To1o	To1m	To2m	Me1A/B	Me1A/B	Me1o	Me2o	MeX	¹ H-NMR
1													1.65	MeX
2	×			×	noe ×			×			exsy	1.68		Me2o
3	noe	noe ×	×			×	×				1.92	exsy		Me1o
4						noe			16.2 noe	2.17				Me1A/B
4'						noe			3.00	16.2 noe				Me1A/B
5	7.6			7.6				6.48				×		To2m
6			7.8			7.2	6.49				×			To1m
7	exsy					6.84	7.2		noe	noe	×			To1o
8		exsy		7.8	6.88							noe ×		To2d
9				7.04	7.8			7.6				×		To2p
10		cosy	7.07				7.8				×			To1p
11		7.12	cosy		exsy						noe ×			To1d
12	7.40					exsy		7.6			noe	×		To2o
	12	11	10	9	8	7	6	5	4'	4	3	2	1	

Abb. 17 Schematische Darstellung der ¹H-NMR-Daten von **3**; die Benennung der Signale erfolgt analog Abb. 16; die Zahlen entlang der Diagonalen geben die chemische Verschiebung an (ppm), Zahlen außerhalb der Diagonalen die ⁿJ_{HH}-Kopplung (Hz); fett umrandete Kästchen geben Korrelationen im DQF-COSY-Spektrum an, Kreuzsignale in den TOCSY-Spektren sind mit × gekennzeichnet; Korrelationen in den NOESY/EXSY-Spektren sind hellgrau (NOE) bzw. dunkelgrau (EXSY) unterlegt; die Daten beziehen sich auf eine Lösung von **3** in CDCl₃ bei 261 K.

2.1.9 Quantitative Bestimmung der Dynamik von **3** in Lösung

Die Quantifizierung der Aktivierungsbarrieren für den Enantiomerisierungsprozess von **3** (Abb. 18) stützt sich ausschließlich auf Daten, die an einem Bruker AC200-Spektrometer erhalten wurden, da sich der Komplex zersetzt hatte, bis weitere NMR-Messgeräte zur Verfügung standen.

Als Sonde zur Bestimmung der Aktivierungsparameter kann nicht auf den ³¹P-Kern zurückgegriffen werden, da für diesen aufgrund der C₃-symmetrischen Struktur von **3** über den gesamten

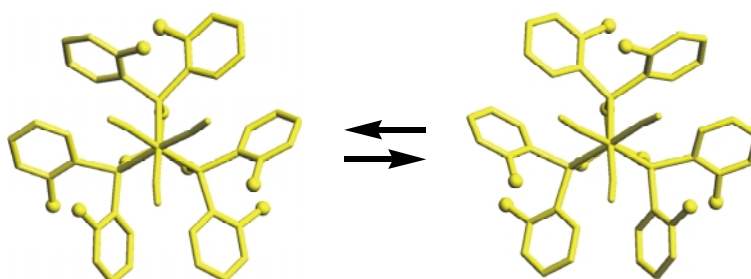


Abb. 18 Konformative Inversion von **3** in Lösung

Temperaturbereich nur ein Singulett-Signal in den ³¹P-NMR-Spektren beobachtet wird. Somit beschränkt sich die quantitative Analyse des kinetischen Verhaltens auf die ¹H-NMR-

Spektren. Aufgrund der genannten Einschränkungen fällt die Datenbasis für die quantitative Beschreibung des Inversionsprozesses von **3** deutlich geringer aus als in den Beispielen zuvor.

2.1.9.1 Analyse des Koaleszenzverhaltens

Die weitere Steigerung der sterischen Raumerfüllung durch die Einführung einer dritten P(*o*-Tol)₂-Gruppe führt im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **2** zu einer Verschiebung des Koaleszenzbereiches zu deutlich höheren Temperaturen ($T_C > 315$ K). Dementsprechend beobachtet man für den Komplex **3** auch einen starken Anstieg der freien Aktivierungsenthalpien auf über $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 8).

Frequenz [MHz]	¹ H-NMR: Me1o/Me2o			¹ H-NMR: Me1A/Me1B			¹ H-NMR: To1o/To2o		
	T_C [K]	k_C [s ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$ [kJ·mol ⁻¹]	T_C [K]	k_C [s ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$ [kJ·mol ⁻¹]	T_C [K]	k_C [s ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$ [kJ·mol ⁻¹]
200	317	121	65.2	338	375	66.6	329	239	65.8

Tabelle 8 Ergebnisse der ¹H-NMR-Messungen zum Koaleszenzverhalten von **3**

2.1.9.2 Linienformanalyse der ¹H-NMR-Spektren

Die symmetriebedingte Reduzierung der Signalanzahl ermöglicht eine Anwendung der Linienformanalyse auf die ¹H-NMR-Spektren. In diesen steht mit dem Paar austauschender tolylischer Methylgruppen (Me1o/Me2o; Abb. 16) ein geeignetes Spinsystem für die quantitative Auswertung zur Verfügung.

Frequenz [MHz]	Anzahl Messwerte	T [K]	ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	R^2
200	6	278 – 343	65.3	58.3 ± 2.7	-24 ± 8	0.992

Tabelle 9 Aktivierungsparameter aus der Linienformanalyse der ¹H-NMR-Spektren von **3**

Die erst bei relativ hohen Temperaturen ($T = 278$ K, Abb. 19) einsetzende Austauschverbreiterung dieser Singulett-Signale und der Siedepunkt des Lösungsmittels CDCl₃ ($T_{\text{Sdp.}} = 343$ K) begrenzen das für die Linienformanalyse zur Verfügung stehende Temperaturintervall auf $\Delta T = 65$ K, weshalb nur sechs ¹H-NMR-Experimente in die Simulation einbezogen werden können. Die daraus mit Hilfe eines Eyring-Diagramms bestimmten Aktivierungsparameter sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die in der Auswertung verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind der in Abb. 19 gezeigten Gegenüberstellung von experimentellen und simulierten ¹H-NMR-Teilspektren zu entnehmen.

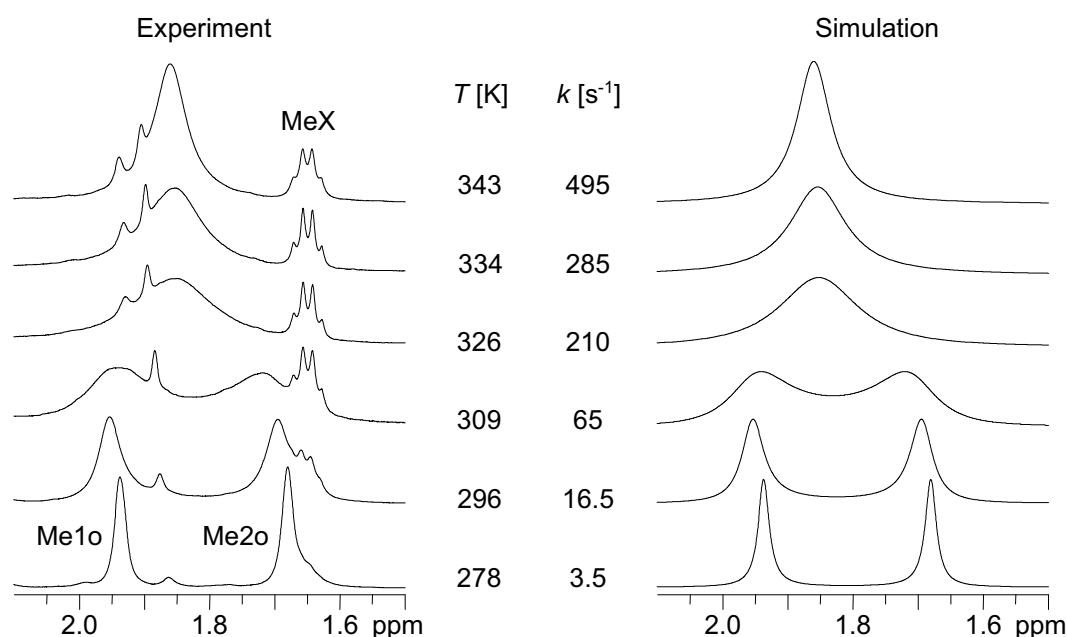


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit der experimentellen ^1H -NMR-Spektren von **3** im Methylsignalbereich (links) und die unter Verwendung der angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erhaltenen simulierten Spektren (rechts); zur Benennung der Signale vgl. Abb. 16; MeX bezeichnet die Methylgruppe am quartären C-Atom des *tripod*-Liganden.

Die gute Korrelation der Werte des zugehörigen Eyring-Diagramms ($R^2 > 99\%$) und die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Teilspektren (Abb. 19), belegen, dass die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten korrekt reproduziert werden konnte.

2.1.9.3 Quantitative Auswertung der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektren

Wie aus der in Abb. 17 nachgebildeten 2D-NMR-Matrix hervorgeht, können in den NOESY/EXSY-Spektren drei Paare miteinander austauschender Kerne aufgelöst werden. Die EXSY-Messungen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei die für die einzelne Signalpaare erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten jeweils gemittelt werden. Diese in Tabelle 10a aufgelisteten Mittelwerte für k wurden analog dem Vorgehen für **1** und **2** dazu verwendet, den Datensatz erhalten aus Koaleszenzmessungen und Linienformanalysen in Bezug auf das Temperaturintervall und die Anzahl der Datenpunkte zu erweitern und so die Genauigkeit bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter zu erhöhen. Dies scheint für Verbindung **3** besonders geboten, da nur Daten für einen Kern (^1H) bei einer Messfrequenz (200 MHz) vorhanden sind.

Das zugehörige Eyring-Diagramm (Abb. 20) zeigt eine sehr gute Linearität für die Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ und unterstreicht die Konsistenz der mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte.

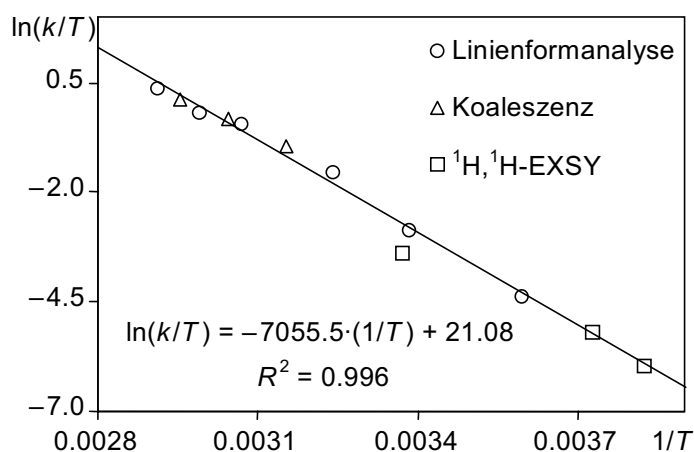


Abb. 20 Eyring-Diagramm erstellt aus allen mit den verschiedenen Methoden zugänglichen Geschwindigkeitskonstanten

Einzig ein Datenpunkt aus den EXSY-Experimenten fällt heraus und zwar derjenige aus der Messung bei $T = 297 \text{ K}$ (Tabelle 10). Die hierfür ermittelte Geschwindigkeitskonstante von $k = 10 \text{ s}^{-1}$ ist deutlich kleiner als diejenige, die mit Hilfe der Linienformanalyse für eine Temperatur von 296 K bestimmt wurde ($k = 16.5 \text{ s}^{-1}$, Abb. 19).

Eine Erklärung für diese

Abweichung findet man bei der genauen Analyse der Diagonal- und Kreuzsignalintensitäten des entsprechenden EXSY-Spektrums. Das Intensitätsverhältnis zwischen Diagonal- und EXSY-Kreuzsignalen beträgt ungefähr 1:1, d.h. innerhalb der bei der Messung verwendeten Mischzeit von $\tau_m = 100 \text{ ms}$ wachsen die Austauschsignale bis auf ihren Sättigungswert an. Dementsprechend ist aus diesem 2D-NMR-Spektrum keine verlässliche Geschwindigkeitskonstante zu erhalten. Daher wurde der entsprechende Wert bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter für den kompletten Datensatz nicht berücksichtigt (Tabelle 10b).

(a) $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY					(b) Kompletter Datensatz				
Frequenz [MHz]	T [K]	τ_m [ms]	k [s^{-1}]	ΔG^\ddagger [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Intervall T [K]	Eyring-Diagramm Aktivierungsparameter			R^2
200	261	400	0.66	64.6	261–343	ΔG^\ddagger_{298}	65.3	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.996
	268	200	1.48	64.6		ΔH^\ddagger	58.7 ± 1.2	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	297	100	9.98	67.0		ΔS^\ddagger	-22 ± 4	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	

Tabelle 10 a: Kinetische Parameter aus der quantitativen Auswertung der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Messungen; **b:** Aktivierungsparameter aus dem kombinierten Datensatz mit allen nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werten.

2.1.10 Vergleich der Aktivierungsparameter für die Komplexe 1–3

Die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für den konformativen Enantiomerisierungsprozess der Verbindungen **1**, **2** und **3** steigen in der genannten Reihenfolge von 46 über 49 auf $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an (Tabelle 11). Mit zunehmender Anzahl der *ortho*-Tolylgruppen vergrößert sich die sterische Raumerfüllung in den Komplexen, was den Inversionsprozess energetisch aufwendiger macht. Die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger liegen zwischen -22 und $-31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 11).

Die Bestimmung der Aktivierungsentropien beruht auf einer Extrapolation nach $1/T = 0$ in den Eyring-Diagrammen. Wegen der langen Distanz über die eine solche Extrapolation erfolgen muss, sind die Aktivierungsentropien stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Das für **1–3** vorliegende Datenmaterial ist trotz dieser Einschränkung gut genug, um definitiv zu belegen, dass die Aktivierungsentropien negativ sind. Dies impliziert, dass die Konformationen im Übergangszustand der Umwandlung sterisch deutlich stärker belastet sind als im Grundzustand. Das schließt aber gleichzeitig die Hypothese aus, dass der konformative Enantiomerisierungsprozess über die Dekoordination eines der Phosphandonoren des *tripod*-Liganden erfolgen könnte, da sonst positive Aktivierungsentropien auftreten müssten.

	<i>mm2f</i>	<i>mm2t</i>	NMR	NMR	NMR
	$\Delta H_{\text{ber.}}^\ddagger$	$\Delta H_{\text{ber.}}^\ddagger$	ΔG_{298}^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
	[kJ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
1	53.1	44.0	54.4	45.5	-30
2	56.5	57.1	57.9	48.7	-31
3	69.2	61.1	65.3	58.7	-22

Tabelle 11 Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Aktivierungsbarrieren für die Verbindungen **1–3**; die experimentellen Werte sind der Auswertung des kompletten Datensatzes der jeweiligen Verbindung entnommen.

2.1.11 Modellierung des Inversionsweges für die Komplexe **1–3**

Das Kraftfeld zur Beschreibung der Verbindungen **1–3** wurde durch globale Optimierung der das Metall involvierenden Kraftfeldparameter auf der Basis der Festkörperstrukturen von zehn verschiedenen *tripod*Mo(CO)₃-Verbindungen erhalten.^[31,32] Es konnte gezeigt werden, dass die Konformationen, die diese Moleküle im Festkörper einnehmen, frei von Störungen durch die Kristallumgebung sind.^[29,30] Die Validierung des Kraftfeldes erfolgte anhand der Fragestellung, inwieweit es in der Lage ist, die beobachteten Konformationen als lokale Minima auf der Energiehyperfläche zu reproduzieren. Die Skalierung der Energie erfolgte implizit durch Verwendung der Standardwerte des MM2*-Kraftfeldes für alle diejenigen Parameter, zu denen das Metall keinen Anteil beiträgt.

Um den Weg minimaler Energie für die vorliegende Umwandlung zu finden, war es notwendig, die gesamte Energiehyperfläche mit Hilfe des Kraftfeldes zu rekonstruieren. Die durch die Gesamtheit der Kraftfeldparameter implizit definierte Energieskala sollte dazu verwendet werden, Aussagen hinsichtlich der Höhe der zu überwindenden Barriere zu machen. Hierzu wurden Konturliniendiagramme für die Verbindungen **1–3** berechnet, welche die Konformationsenergie in Abhängigkeit von der Rotationsstellung der Tolylysubstituenten der P(*o*-Tol)₂-Gruppe beschreiben (Abb. 21). Dann wurde in den Diagrammen ausgehend von

einer der enantiomeren Minimumssituationen für die Tolyllage ein Weg gesucht, auf dem man mit möglichst geringem Energieaufwand zu der zur Ausgangssituation spiegelbildlichen Rotationsstellung gelangt. Auf diese Weise konnte die auf der rechten Seite von Abb. 21 exemplarisch für **3** gezeigte Trajektorie extrahiert werden, derzufolge der Enantiomerisierungsprozess die Überquerung dreier Sattelpunkte erfordert, die sich als *one-ring*-, *two-ring*- und *one-ring-flip*-Übergang charakterisieren lassen.^[34]

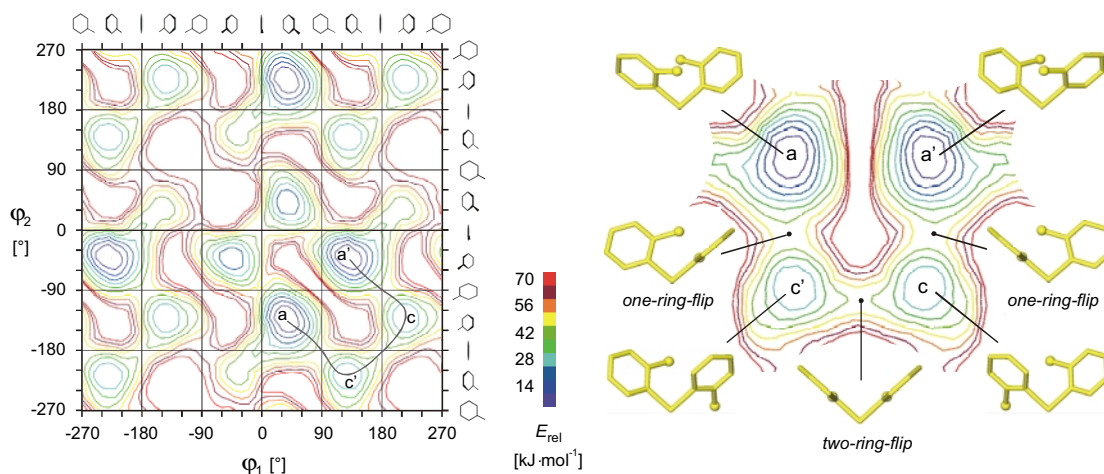


Abb. 21 Für Verbindung **3** berechnetes Konturliniendiagramm, das die Abhängigkeit der Konformationsenergie von der Tolyllage beschreibt (links); die graue Linie beschreibt den energetisch günstigsten Weg auf dem eine Inversion der *P(o-Tol)*₂-Gruppe erfolgen kann; dieser Weg entlang der lokalen Minima *a-c-c'-a'* ist rechts in vergrößerter Form noch einmal gedreht abgebildet, wobei die Rotationsstellungen der Toly substituenten der *P(o-Tol)*₂-Gruppe für verschiedene ausgezeichnete Situationen in Einzelbildern herausgehoben sind.

Die für die Modelle berechneten, sowie die experimentell bestimmten Energiebarrieren für den Inversionsprozess sind in Tabelle 11 angegeben. Die Berechnung der Barrieren erfolgte dabei auf der Grundlage zweier unterschiedlicher Kraftfelder (*mm2f*, *mm2t*), die sich in Art und Anzahl der optimierten Parameter unterschieden.^[31,32]

Die berechneten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Unabhängig von der Art des verwendeten Kraftfeldes (*mm2f*, *mm2t*), ergibt die Vorhersage einen Anstieg der Energiebarriere mit zunehmender sterischer Raumerfüllung in der Reihe der Verbindungen **1–3**. Die vom Kraftfeldansatz gelieferten Energien enthalten keinen Entropieterm und müssen deshalb mit den experimentellen ΔH^\ddagger -Werten verglichen werden. Für die beiden Parametersätze ergeben sich Abweichungen von maximal 11 (*mm2f*) bzw. 9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (*mm2t*) für die berechneten Energien (Tabelle 11).

2.2 Die Dynamik von *tripod*-Kobalt(I)-Templaten mit η^4 -Heterodienliganden (4–6)

Die Reaktion von *tripod*-Kobalt-Verbindungen mit ungesättigten, konjugierten Kohlenwasserstoffen wie 2-Methylbutadien, 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, Cyclopentadien oder Cycloheptatrien als Dienkomponente führt zu Komplexen des Typs $[\textit{tripod}\text{Co}^{\text{I}}(\eta^4\text{-Dien})]^+$, die teilweise röntgenstrukturanalytisch charakterisiert sind.^[48,49,50]

In unserer Arbeitsgruppe gelang es auch erstmals eine *tripod*-Kobalt-Verbindung mit einem

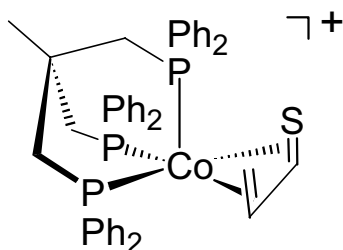


Abb. 22 Struktur von 4

Heterodienliganden als η^4 -Dienkomponente darzustellen. Die Festkörperstruktur des entsprechenden Komplexes $[\textit{tripod}\text{Co}^{\text{I}}(\eta^4\text{-Thioacrolein})]^+$ **4** (Abb. 22) ist ebenfalls bekannt.^[48,49,51] Analog aufgebaute Verbindungen (**5**, **6**) mit den Heterodienen Acrolein (**5**) und Methylvinylketon (**6**) konnten im Rahmen einer anderen Arbeit ebenfalls zugänglich gemacht werden (Abb. 23).^[48,49]

Die Verbindungen des Typs $[\textit{tripod}\text{Co}^{\text{I}}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ bzw. $[\textit{tripod}\text{Co}^{\text{I}}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ weisen im Festkörper eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung um das Kobaltzentrum auf. Dies ist exemplarisch in Abb. 24 für die Verbindung **4** gezeigt.

Die Aufhebung der Rotationssymmetrie des konstitutionell C_3 -symmetrischen *tripod*-Kobalt-Templates durch die Koordination eines entsprechenden (Hetero-)Dienliganden ließe für eine

statische Struktur ein Minimum von zwei Phosphorsignalen in den ^{31}P -NMR-Spektren erwarten. Diese Erwartung findet ihre Bestätigung im NMR-spektroskopischen Verhalten

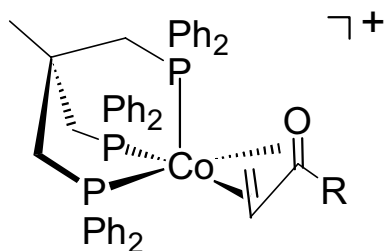


Abb. 23 Struktur der Verbindungen 5 und 6

	Heterodien	R
5	Acrolein	H
6	Methylvinylketon	Me

der verwandten Verbindungen $[\text{L}_3\text{Co}^{\text{I}}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PPh}_2\text{H}$), die jeweils drei isolierte Phosphandonoren enthalten. Die Komplexe zeigen in den entsprechenden NMR-Spektren abhängig von der Beobachtungstemperatur und der Symmetrie des η^4 -Dienliganden bis zu drei ^{31}P -NMR-Resonanzen.^[52]

Analog dazu ist auch in den ^{31}P -NMR-Spektren der $\textit{tripod}\text{Co}(\eta^4\text{-Dien})$ -Komplexe beim Abkühlen ein Übergang von einem Singulett-Signal in – je nach Symmetrie der η^4 -Dieneinheit – zwei bis drei Multipllett-Signale zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass

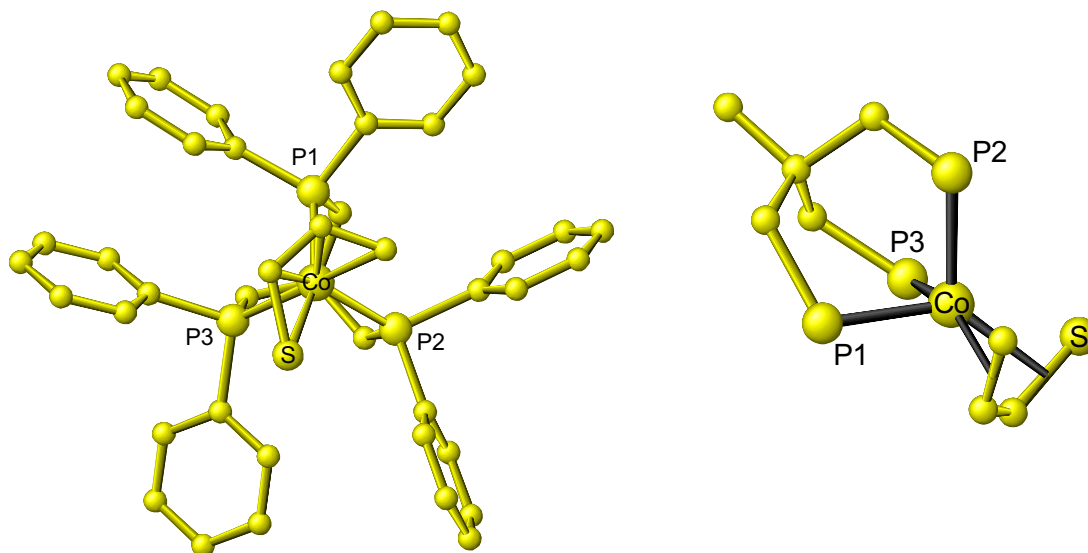


Abb. 24 Röntgenstruktur der Verbindung **4** in einer Projektion auf die Ebene der 3 P-Atome (links); zur Veranschaulichung der quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie sind in der rechts verkippt gezeigten Darstellung die Bindungen zum Kobaltatom schwarz eingefärbt; die η^4 -Koordination des Thioacroleins an das Kobaltatom ist durch Bindungen ausgehend vom Mittelpunkt der Doppelbindungen angedeutet; die Phenylsubstituenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

ein dynamischer Prozess wirksam ist, der bei Temperaturerhöhung zu einer zeitlichen Mittelung der chemischen Umgebungen der drei Phosphoratome führt. Dadurch ergibt sich für die bei tiefen Temperaturen diastereotop erscheinenden P-Atome bei Raumtemperatur nur ein gemitteltes ^{31}P -NMR-Signal.

Einen Beleg für das Vorliegen einer solchen Dynamik geben die ^{31}P -NMR-Spektren der *tripod*Co(η^4 -Heterodien)-Komplexe **4–6**. Durch Abkühlen von Lösungen dieser Verbindungen auf tiefe Temperaturen gelingt es, den zur Äquilibration führenden Reorientierungsprozess soweit zu verlangsamen, dass die drei Resonanzen der chemisch nicht äquivalenten Phosphoratome aufgelöst werden können. Die Komplexe **4–6** zeigen alle ein

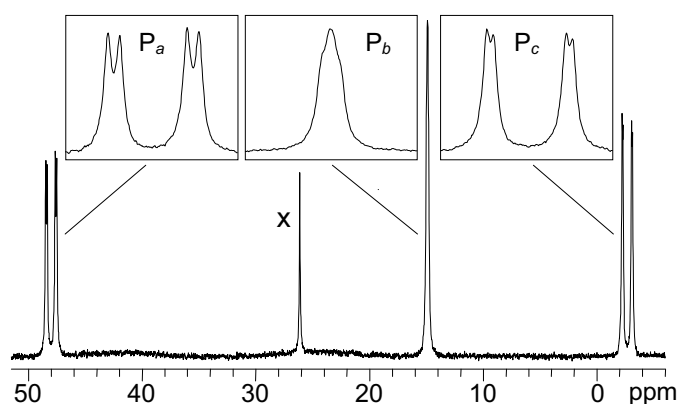


Abb. 25 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5** bei 190 K; die Ausschnitte am oberen Bildrand zeigen die Signalform der einzelnen Resonanzen nochmals in vergrößerter Form; x bezeichnet eine Verunreinigung.

sehr ähnliches Tieftemperatur-spektrum (Tabelle 12). Auf ein tieffeldverschobenes Dublett-von-Dublett-Signal ($\delta > 40$) folgt bei $\delta = 14–15$ ein breites tripletartiges Signal ohne aufgelöste Kopplungen, an das sich bei höherem Feld ($\delta < 7$) ein weiteres Dublett-von-Dublett-Signal anschließt. Dieses für **4–6** charakteristische Signalmuster ist in Abb. 25 exemplarisch für den

Komplex **5** abgebildet.

Allein anhand der Tatsache, dass in den Tieftemperaturspektren der Komplexe **4–6** jeweils drei Signale für die Phosphoratome auftreten, lässt sich nicht entscheiden, ob die Moleküle in Lösung eine der Röntgenstruktur entsprechende quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie zeigen oder ob ein trigonal-bipyramidales Koordinationspolyeder vorliegt. In beiden Fällen würde durch die η^4 -Koordination der C_s -symmetrischen Heterodiene eine unsymmetrische Struktur erzeugt. Aufschluss über die Koordinationsform erhält man jedoch durch eine Analyse der ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten aus den ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen. Diese zeigen ebenfalls sehr ähnliche Tendenzen in der Reihe der Komplexe **4–6** (Tabelle 12).

	T [K]	$\delta(\text{P}_a)$	$\delta(\text{P}_b)$	$\delta(\text{P}_c)$	${}^2J_{PaPb}$ [Hz]	${}^2J_{PaPc}$ [Hz]	${}^2J_{PbPc}$ [Hz]
4	200	41.3 dd	15.3 pt	6.6 dd	19	64	12
	304	————	20.3 br. s	————			
5	190	48.0 dd	14.9 pt	-2.7 dd	10	68	6
	304	————	19.7 br. s	————			
6	200	48.6 dd	14.0 pt	-3.1 dd	18	67	14
	334	————	18.7 br. s	————			

Tabelle 12 ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **4–6**

Von verwandten fünffach-koodinierten Verbindungen des Typs $\text{L}_3\text{M}(\eta^4\text{-Dien})$ (L = Phosphandonor) mit trigonal-bipyramidaler oder quadratisch-pyramidaler Geometrie ist bekannt, dass in der Reihe der ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten für die Kopplung zwischen basalen und apicalen Phosphoratomen bei quadratisch-pyramidaler Koordination stets die kleinsten Werte auftreten. Bei trigonal-bipyramidaler Koordination ergeben sich dagegen für alle ${}^2J_{PP}$ -Kopplungen relativ große Werte (${}^2J_{PP} > 45$ Hz).^[52,53,54] Für die Komplexe **4–6** werden in den Tieftemperaturspektren jeweils zwei kleine (${}^2J_{PaPb} = 10–19$ Hz bzw. ${}^2J_{PbPc} = 6–14$ Hz) und eine große ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante (${}^2J_{PaPc} = 64–68$ Hz) beobachtet. Ein solches Kopplungsmuster steht im Einklang mit einer bei tiefen Temperaturen weitgehend statischen Struktur, in der das Kobaltzentrum eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung aufweist. Die Phosphoratome nehmen zweimal eine basale (P_a, P_c ; Tabelle 12) und die apicale Position (P_b ; Tabelle 12) ein, während die zwei verbleibenden basalen Koordinationsstellen vom Heterodien besetzt werden. Somit bleibt die im Festkörper bestimmte Struktur in Lösung erhalten.

Die beiden basalen Phosphoratome P_a und P_c der Heterodienkomplexen **4–6** zeigen jeweils stark unterschiedliche chemische Verschiebungen, die Verschiebungsdifferenzen $\Delta\delta$ von bis

zu 50 ppm sind dabei auf eine ausgeprägte Tieffeldverschiebung der Resonanz von P_a zurückzuführen (Tabelle 12). Im Gegensatz dazu weisen in den Verbindungen des Typs $(PR_3)_3M(\eta^4\text{-Dien})$ die Signale der unterschiedlichen Phosphoratome alle ähnliche chemische Verschiebungen im Bereich von P_b und P_c (Tabelle 12) auf.^[52] Das legt die Deutung nahe, dass die nur für die Heterodienkomplexe beobachtete Tieffeldverschiebung auf das Vorhandensein der Thiocarbonyl- (**4**) bzw. der Carbonylgruppe (**5**, **6**) in *trans*-Stellung zum Phosphoratom P_a zurückzuführen ist.

Der plausibelste Mechanismus des dynamischen Prozesses, der bei höheren Temperaturen die chemischen Umgebungen der Phosphoratome äquivalent erscheinen lässt, entspricht einer Rotation des η^4 -Heterodienliganden um die idealisierte C_3 -Achse des *tripodCo*-Templates (Abb. 26). Bei diesem Rotationsprozess durchlaufen die Moleküle die drei möglichen quadratisch-pyramidalen Grundzustandsgeometrien. Die einzelnen Übergänge, die formal

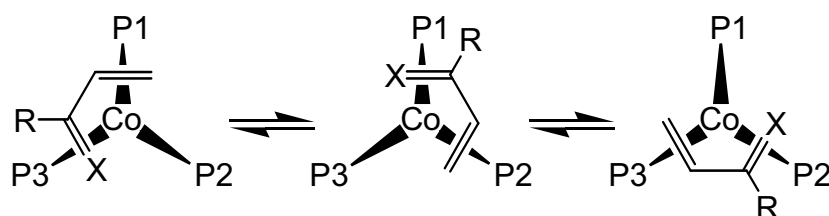


Abb. 26 Mechanismus des *Drei-Seiten-Austausches* für die Komplexe **4–6** (X = S, O; R = H, Me)

einer Rotation des Heterodienliganden um jeweils 120° entsprechen, sind in Abb. 26 schematisch dargestellt. Aus dem Koaleszenzverhalten der Verbindungen, das mit

Hilfe der Linienformanalyse der ^{31}P -NMR-Spektren quantitativ nachvollzogen werden kann, folgt zwingend, dass alle drei Phosphoratome an dem Vorgang beteiligt sind. Nur ein Permutationsmechanismus, bei dem entsprechend einem *Drei-Seiten-Austausch* ein Phosphoratom sequenziell jeweils die Positionen der beiden anderen P-Atome einnimmt (Abb. 26), führt in der Simulation zu einer Übereinstimmung mit den experimentellen ^{31}P -NMR-Spektren.

Ein Vergleich zwischen experimentellen und simulierten NMR-Spektren für ausgewählte Temperaturen sowie das aus der Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 13) resultierende Eyring-Diagramm ist für die Verbindung **4** in Abb. 27 gezeigt. Bis hinauf zu einer Temperatur von 242 K sind in den ^{31}P -NMR-Spektren drei diskrete Signale zu erkennen. Bei 273 K koaleszieren zunächst die beiden hochfeldverschobenen Resonanzen bis schließlich bei 282 K für die drei Phosphoratome nur noch eine einzige breite Bande erhalten wird. Die weitere Temperaturerhöhung führt dann zu einer deutlichen Abnahme der Linienbreite des resultierenden Singulett-Signals ($T = 304$ K; Abb. 27).

Die temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung **5** zeigen ein prinzipiell gleiches Verhalten, denn auch hier ist bei Raumtemperatur die Verschmelzung zu einem, im Vergleich zu **4** deutlich breiteren, Singulett-Signal bereits vollzogen. Im Fall von Komplex **6** entspricht die Abfolge der Koaleszenzeffekte ebenfalls dem beschriebenen Muster, allerdings bleibt hier im untersuchten Temperaturbereich die Koaleszenz unvollständig.

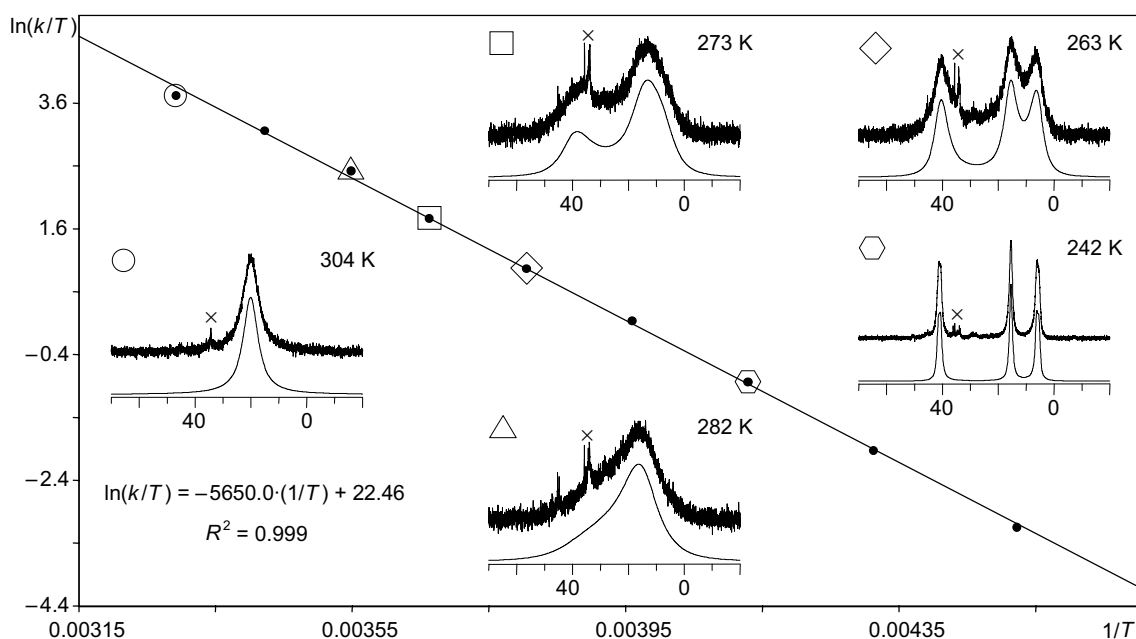


Abb. 27 Eyring-Diagramm für **4** erstellt aus Daten der Linienformanalyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tabelle 13); für ausgewählte Punkte des Diagramms ist der Vergleich zwischen experimentellen (oben) und simulierten (unten) NMR-Spektren gezeigt; Verunreinigungen sind mit \times gekennzeichnet.

Die Auswertung des Eyring-Diagramms (Abb. 27) liefert für **4** eine Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 13). Für die beiden sauerstofftragenden Derivate **5** und **6** ergeben sich ähnliche Werte für ΔH^\ddagger von 46 und $48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die zugehörigen Aktivierungsentropien werden in der Reihe der Verbindungen **4–6** einheitlich negative Werte zwischen -11 (**4**) und $-27 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**6**) gefunden (Tabelle 13). Die freien Aktivierungsenthalpien steigen in der derselben Reihenfolge von 50 über 53 auf $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an.

Die geringe Zahl an Messpunkten verbietet eine Diskussion der Absolutwerte der Entropien, dennoch ist der Umfang der Datensätze für **4** und **6** ausreichend, um das negative Vorzeichen der Aktivierungsentropien zu belegen. Dagegen sind die für **5** erhaltenen Aktivierungsparameter, deren Bestimmung auf lediglich drei temperaturabhängigen NMR-Spektren basiert, nur als Abschätzung zu betrachten (Tabelle 13).

Eine Abnahme der Entropie im Übergangszustand bedeutet, dass für den Ablauf des Rotationsprozesses in **4–6** eine Einschränkung der konformativen Freiheit der Moleküle notwendig ist. Folglich werden die Voraussetzungen für einen Übergang durch Umorganisation der vorhandenen Freiheitsgrade in den „intakten“ Molekülen geschaffen und

nicht durch Dekoordination eines der Donoratome. Die innerhalb der Fehlergrenzen identischen Aktivierungsenthalpien belegen, dass sich die elektronischen Verhältnisse, welche die Energiebarriere des zugrundeliegenden Rotationsprozesses beeinflussen, in den Verbindungen **4–6** nur wenig voneinander unterscheiden.

Auch in den *tripod*-Kobalt- η^4 -Dien-Komplexen kann die Rotation des η^4 -Dienliganden eingeschränkt werden.^[55] Die auftretenden Energiebarrieren sind von vergleichbarer Größenordnung ($\Delta H^\ddagger = 42 - 47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger_{298} = 44 - 48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) wie in den Komplexe **4–6**. Demnach hat die stärkere elektronische Differenzierung der beiden Doppelbindungen eines Heterodien im Vergleich zu einem Dien nur geringe Auswirkungen auf das dynamische Verhalten der η^4 -Heterodienkomplexe **4–6**.

³¹ P-NMR	4	5	6
<i>T</i> [K]	<i>k</i> [s ⁻¹]	<i>k</i> [s ⁻¹]	<i>k</i> [s ⁻¹]
221	9.5	4	–
232	34	–	–
242	105	–	8
253	290	–	25
263	690	215	63
273	1600	–	145
282	3500	–	320
292	6900	–	640
304	12600	5300	1200
314	–	–	2700
ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]	50.2	52.9	56.0
ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	47.0 ± 0.5	46.3 ± 1.5	47.9 ± 0.8
ΔS^\ddagger [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	-11 ± 2	-22 ± 6	-27 ± 3
<i>R</i> ²	0.999	0.999	0.999

Tabelle 13 Aus der Linienformanalyse der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren erhaltene Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für die Verbindungen **4–6**

In den ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen des Typs [L₃Co^I(η^4 -Dien)]⁺, die monodentate Donoren L enthalten, treten zum Teil schon nahe Raumtemperatur diskrete Signale für die verschiedenen Phosphoratome auf.^[52,54] Für die Verbindungen existieren keine kinetischen Daten, dennoch ist aufgrund des NMR-spektroskopischen Verhaltens zu erwarten, dass die Energiebarrieren für die Rotation des Dienliganden in diesen Komplexen höher liegen als in den entsprechenden *tripod*-Komplexen.

Der Vergleich der Festkörperstrukturen verschiedener *tripod*-Kobalt-Verbindungen mit der Struktur von [(Me₃P)₃Co^I(η^4 -C₇H₈)]⁺ gibt Hinweise auf die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten. Der P–Co–P-Winkel in den *tripod*-Derivaten ist kleiner als in der

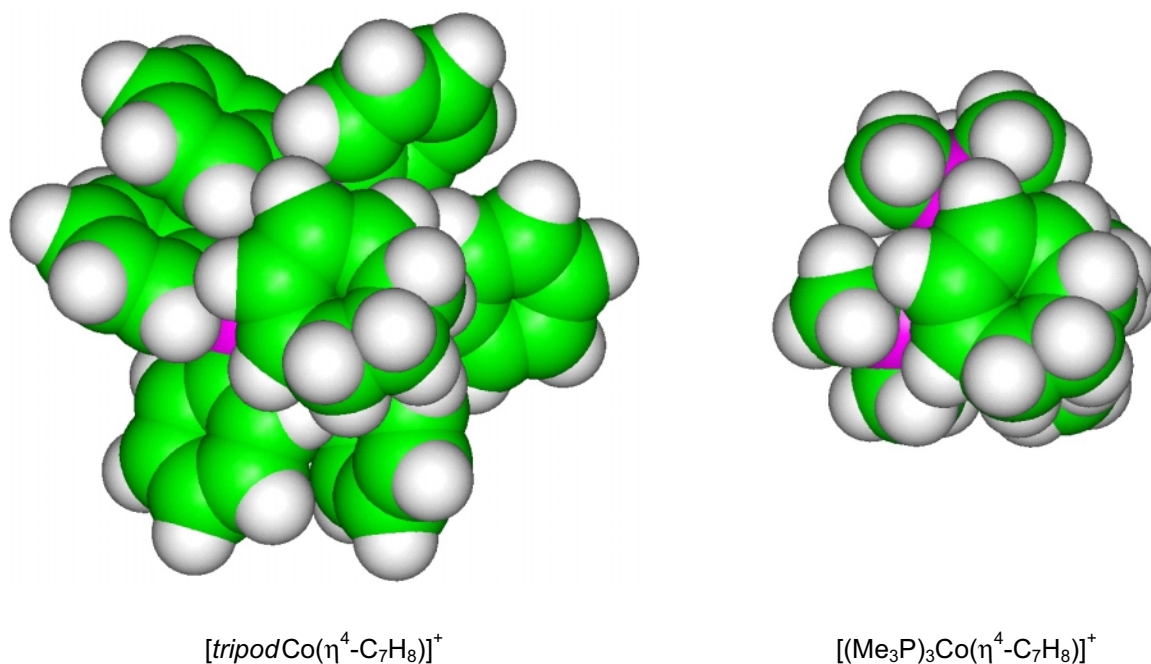


Abb. 28 Kalottenmodelle zur Veranschaulichung der sterischen Verhältnisse in Dienkomplexen mit *tripodalen* und monodentaten Liganden

L_3Co -Verbindung, wodurch in den *tripod*-Komplexen ein größerer Raum zwischen koordiniertem Dien und Phosphoratomen verbleibt. Entscheidend für die Höhe der Rotationsbarriere sollte allerdings die Wechselwirkung zwischen den Substituenten an den Phosphandonoren und dem Dienliganden sein. Kalottenmodelle von $[tripodCo^I(\eta^4-C_7H_8)]^+$ und $[(Me_3P)_3Co^I(\eta^4-C_7H_8)]^+$ zeigen (Abb. 28), dass aufgrund der starren Geometrie des von *tripod*-Ligand und Metall gebildeten Bicyclooctan-analogen Käfigs die $P-C_{ipso}$ -Bindungen der PPh_2 -Gruppen vom Kobaltzentrum in Richtung auf das Ligandrückgrat „verkippt“ werden. In Verbindung mit einer entsprechenden Rotation der planaren Phenylsubstituenten wird dem Dien in den $[tripodCo^I(\eta^4-Dien)]^+$ - bzw. $[tripodCo^I(\eta^4-Heterodien)]^+$ -Komplexen ein sterisch praktisch unbehinderter Rotationsweg eröffnet.

2.3 Die gehinderte Rotation von Vinylidenliganden in *tripod*-Ruthenium(II)-Komplexen mit Cp-Donor (7 – 10)

In dem Bemühen, über *tripod*-Liganden mit einer möglichst großen Variationsbreite an Donorgruppen verfügen zu können, gelang es in unserer Arbeitsgruppe, Liganden des Typs $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cp})(\text{CH}_2\text{PR}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)]^+$ darzustellen, in denen eine PR_2 -Donorfunktion durch

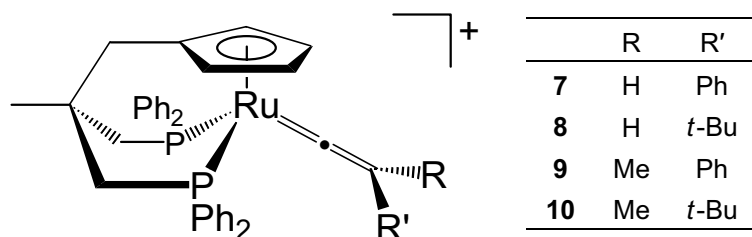


Tabelle 14 Vinylidenkomplexe des *tripod*CpL₂Ru-Templates, die mit dynamischen NMR-Methoden untersucht werden konnten.

eine Cyclopentadienyleinheit ersetzt ist.^[24] Es konnte gezeigt werden, dass sich mit dieser Art von Liganden CpL₂M-Einheiten (M = Mn, Mo, Fe, Co) aufbauen lassen, in denen der Cyclopentadienylring und die Phosphandonoren über das

Neopentangerüst miteinander verknüpft sind.^[24,28] Durch die Einführung des Templates $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cp})(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Ru}]^+$ mit Ruthenium als Zentralatom konnte die Chemie der *tripod*CpL₂ML'-Verbindungen hinsichtlich der Koliganden L' wesentlich erweitert werden.^[56,57] Im Kontext der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse sind dabei die Vinylidenkomplexe $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2-\eta^5\text{-Cp})(\text{CH}_2-\eta^1\text{-PPh}_2)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{CR}(\text{R}')^+]$, für die bei entsprechender Wahl der Substituenten R und R' eine Dynamik in Lösung zu beobachten ist. Die mono- und disubstituierten Derivate **7–10** (Tabelle 14) der Stammverbindung *tripod*CpL₂Ru=C=CH₂ dieser Verbindungsklasse erlauben die quantitative Untersuchung der temperaturabhängigen Prozesse mit dynamischen NMR-Methoden.

2.3.1 Strukturelle Eigenschaften der *tripod*CpL₂Ru-Vinylidenkomplexe

Die Verbindungen **7** und **10** (Tabelle 14), wie auch der unsubstituierte Vinylidenkomplex (R, R' = H)^[56,57] konnten röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. In den Molekülen liegt eine pseudotetraedrische Koordination des Rutheniumzentrums vor, wenn man vereinfachend annimmt, dass der η^5 -koordinierende Cyclopentadienylring nur eine Koordinationsstelle besetzt. Das starre Ligandgerüst erzwingt eine Anordnung der Phenylgruppen der PPh₂-Donoren in zwei zueinander orthogonale Stellungen. Entsprechend einer idealisierten C_s-Symmetrie des *tripod*CpL₂Ru-Templates bezüglich einer vertikalen Spiegelebene gebildet aus dem Rutheniumatom, dem Zentroid des Cyclopentadienylringes und dem quartären Kohlenstoffatom im Ligandrückgrat, kann man zwischen vertikalen und horizontalen Phenylstellungen unterscheiden. Die beiden Anordnungen gehen aus den in Abb. 29 gezeigten

Strukturen deutlich hervor. Je einer der beiden Phenylringe der PPh_2 -Gruppen ist parallel zur molekularen Spiegelebene und somit vertikal angeordnet, während der andere eine zur idealisierten Spiegelebene senkrechte, also horizontale Position einnimmt (Abb. 29).

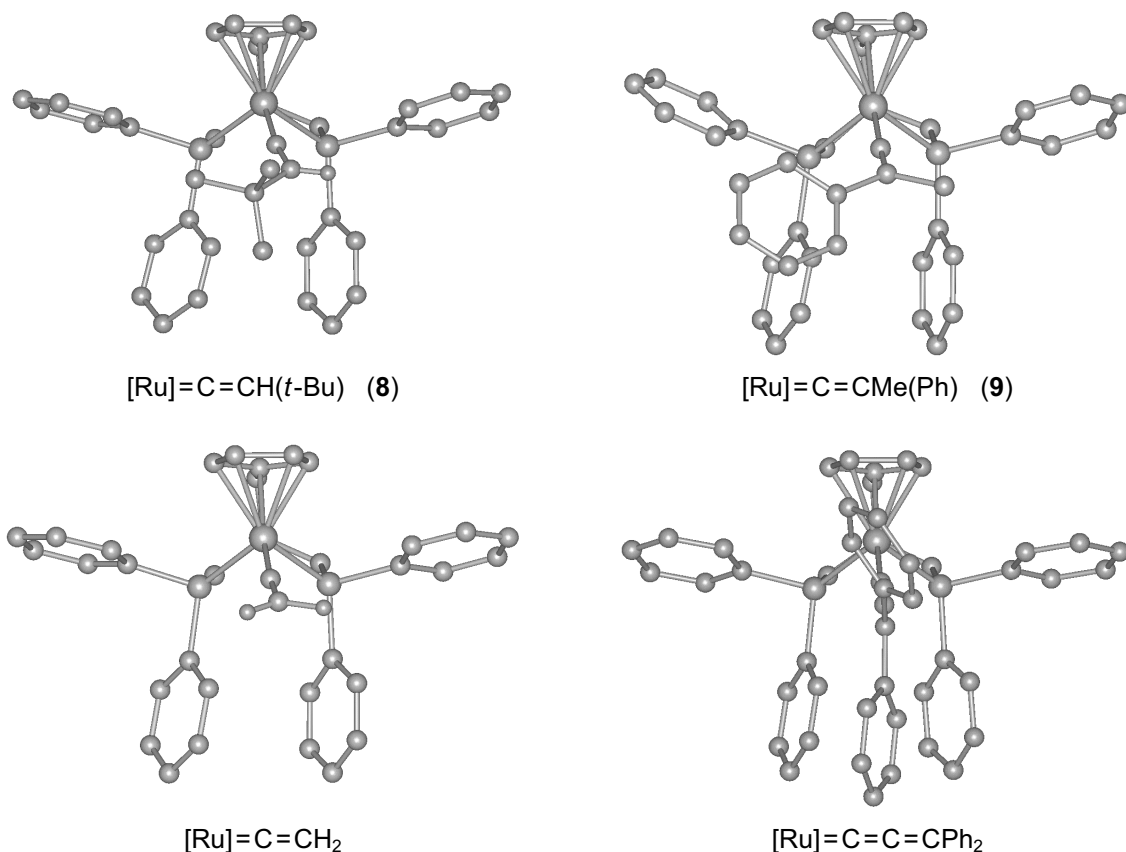


Abb. 29 Festkörperstrukturen der Vinyliden- und Allenylidenkomplexe des *tripod*CpL₂Ru-Templates [Ru] dargestellt in einer Projektion auf die Ebene gebildet aus dem Zentroid des Cp-Ringes und den beiden P-Atomen.

Die Vinylidenliganden sind alle horizontal, d.h. senkrecht zur idealisierten Spiegelebene der Moleküle angeordnet. Dieses Strukturmerkmal ist auch in den Festkörperstrukturen von Cp(PR₃)₂Ru-Vinyliden-Komplexen zu beobachten.^[58,59]

Die Analyse der verschiedenen Möglichkeiten der π -Bindungsbildung zwischen einer CpL₂M-Einheit und einem Carben- bzw. carbenanalogem Liganden zeigt, dass sowohl das a'' - als auch das a' -Molekülorbital des CpL₂M-Fragmentes eine geeignete Symmetrie aufweisen (Abb. 30). Theoretischen Berechnungen zufolge resultiert die stärkste bindende Wechselwirkung aus der Kombination des a'' -Molekülorbitals mit dem p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms.^[60] Hieraus ergibt sich eine Bevorzugung der horizontalen Anordnung für die Vinylidenliganden, während Carben- und Allenylidenliganden, als benachbarte Homologe, bevorzugt eine vertikale Orientierung aufweisen sollten (Abb. 29). Die elektronische Differenzierung zwischen den beiden zu einer π -Bindung befähigten metallzentrierten Orbitalen reicht im Allgemeinen nicht aus, um eine einzige starre

Konformation zu erzeugen, denn die horizontale Orientierung der Vinylidenliganden ist nur um ca. $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energieärmer als die vertikale. Dennoch ist die von der Theorie^[59,60] vorhergesagte bevorzugte Orientierung des Vinylidenliganden relativ zur CpL_2M -Einheit

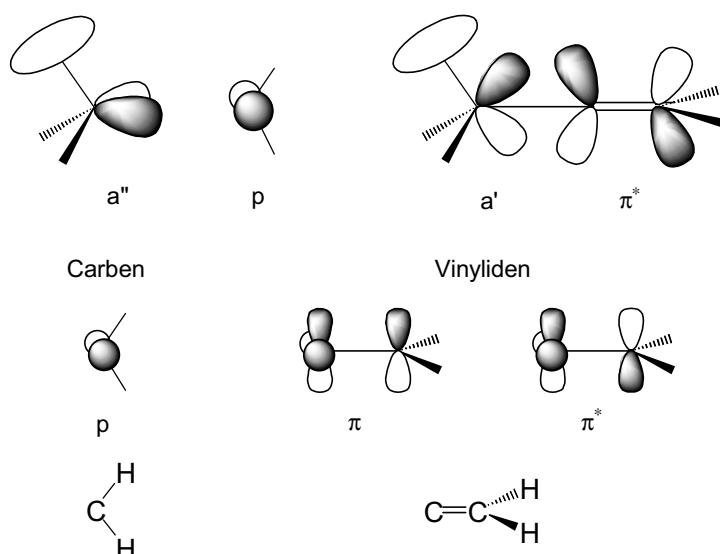


Abb. 30 Mögliche bindende π -Wechselwirkungen zwischen dem CpL_2M -Fragment und einem Carben- bzw. Vinylidenliganden

normalerweise auch in den Festkörperstrukturen zu finden.

Aus der Überlappung des π^* -Molekülorbitals des Vinylidenliganden mit dem a' -Molekülorbital des CpL_2M -Fragmentes ergibt sich eine weitere, schwächer bindende π -Wechselwirkung (Abb. 30), sodass die Bindungsordnung der $\text{M}-\text{C}_\alpha$ -Bindung zwischen zwei und drei liegt. Die Verfügbarkeit dieses zum a'' -MO orthogonalen Orbitals

in der CpL_2M -Einheit erklärt die von der Theorie vorausgesagte geringe Barriere für die Rotation des Vinylidenliganden um die $\text{M}-\text{C}_\alpha$ -Achse von nur $10-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[60] Denn eine formale Rotation von jeweils 90° um diese Achse führt zu einer Situation, in der eine bindende Wechselwirkung möglich ist, wobei sich horizontale und vertikale Orientierungen des Vinylidenliganden abwechseln.

2.3.2 Dynamik der *tripod* CpL_2Ru -Vinylidenkomplexe in Lösung

Die unsymmetrische Substitution der Vinylidenliganden in **7–10** hebt die idealisierte C_s -Symmetrie der Moleküle auf. Deshalb sollte sich das Vorliegen der Komplexe **7–10** (Tabelle 14) in einer statischen Konformation, in der die Vinylidenliganden entsprechend den in Abb. 29 dargestellten Strukturen ausschließlich horizontal angeordnet sind, in den ^{31}P -NMR-Spektren durch das Auftreten von zwei Signalen für die beiden diastereotopen Phosphoratome bemerkbar machen. Die beiden durch eine 180° -Drehung des Vinylidenliganden um die $\text{Ru}-\text{C}_\alpha$ -Achse zu erzeugenden Rotamere (Abb. 31) sind aufgrund der Spiegelsymmetrie des *tripod* CpL_2Ru -Templates enantiomer zueinander und somit in den eindimensionalen ^{31}P -NMR-Spektren nicht unterscheidbar.

Bei Raumtemperatur zeigen alle untersuchten Komplexe **7–10** in den ^{31}P -NMR-Spektren nur ein einzelnes scharfes Singulett-Signal. Es liegt also entweder ein dynamischer Prozess vor,

der bei Raumtemperatur so schnell abläuft, dass für die Phosphoratome nur ein zeitlich gemitteltes Signal beobachtet wird, oder aber die Verbindungen nehmen in Lösung eine Konformation mit vertikaler Ausrichtung der Vinylidenliganden ein (Abb. 31). Im letzteren Fall kommen die Substituenten der Vinylideneinheit auf der idealisierten Spiegelebene des Moleküls zu liegen, sodass sich für die nun enantiotopen Phosphoratome des *tripodCpL₂Ru*-Fragmentes Singulett-Signale in den ³¹P-NMR-Spektren ergeben sollten. Die beiden Rotamere mit vertikal orientierten Vinylideneinheiten sind aber diastereomer zueinander (Abb. 31), d.h. abhängig von der Art der Substituenten R¹ und R² und dem damit verbundenen Energieunterschied zwischen den beiden Diastereomeren, sollten zwei Singulett-Resonanzen unterschiedlicher Intensität auftreten.^[61] Die Beobachtung eines einzelnen Singulett-Signals in den ³¹P-NMR-Spektren würde bei Annahme einer statischen Struktur bedeuten, dass der Stabilitätsunterschied zwischen den beiden vertikalen Vinylidenorientierungen so groß ist, dass das energiereichere Rotamer in einer Konzentration vorliegt, die unterhalb der Nachweisgrenze des NMR-Experiments liegt.

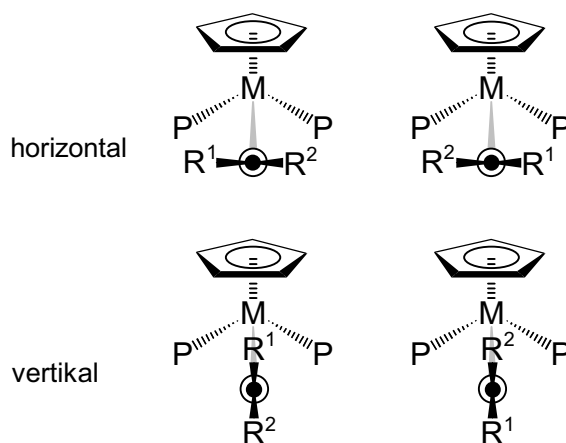
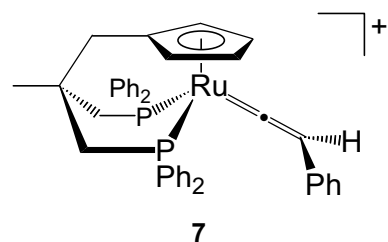


Abb. 31 Schematische Darstellung der vier möglichen Orientierungen für unsymmetrisch substituierte Vinylidenliganden in CpL₂M-Templaten

Ist das ³¹P-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur aber auf eine zeitliche Mittelung der Signale zurückzuführen, die durch eine schnelle Rotation der Vinylidenliganden um die Ru–C_α-Achse hervorgerufen wird, so kann der Prozess durch Abkühlen der Lösungen der Komplexe auf tiefe Temperaturen unter Umständen soweit verlangsamt werden, dass für die P-Atome getrennte Signale auftreten.

2.3.2.1 Rotationsbarrieren der monosubstituierten *tripodCpL₂Ru*-Vinylidenkomplexe (7, 8)

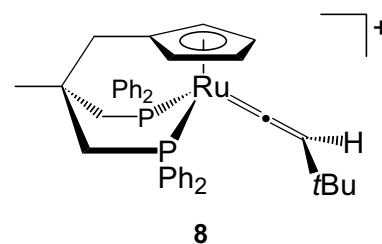
Beim Abkühlen einer Lösung des phenylsubstituierten Vinylidenkomplexes [*tripodCpL₂Ru*=C=CH(Ph)]⁺ **7** in CD₂Cl₂ zeigen sich bis hinunter zu 190 K keine Veränderungen in den ³¹P-NMR-Spektren. Erst bei weiterer Temperatursenkung auf 178 K beobachtet man eine Verbreiterung des Singulett-Signals (δ = 50.4), bis dann bei 170 K eine Aufspaltung der



7

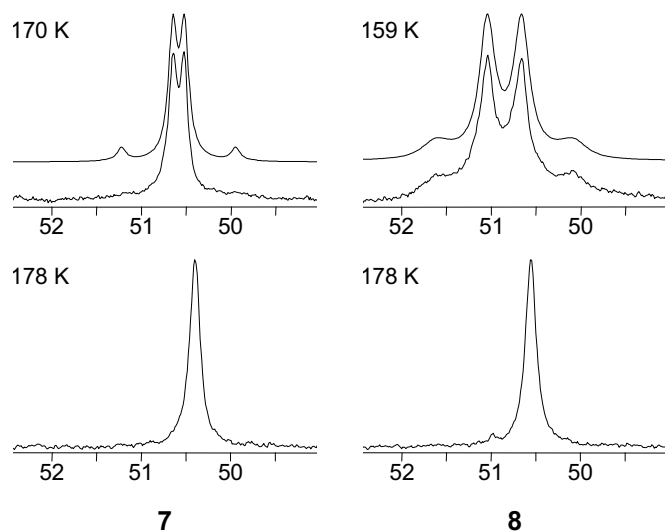
Resonanz in zwei Komponenten erfolgt ($\delta = 50.8, 50.4$). Das exakte Signalmuster der resultierenden Multipletts kann aufgrund des kleinen Signalabstandes und der großen Linienbreite (≈ 10 Hz) nicht bestimmt werden (Abb. 32). Außerdem ist eine weitere Abkühlung der Probe in dem verwendeten Lösungsmittel (CD_2Cl_2) nicht möglich, da sie unterhalb von 170 K gefriert.

Der *tert.*-butylsubstituierte Vinylidenkomplex [*tripod*CpL₂Ru=C=CH(*t*-Bu)]⁺ **8** zeigt ein ähnliches Verhalten, denn auch hier ist erst bei Temperaturen unterhalb 180 K eine Verbreiterung des Singulett-Signals ($\delta \approx 50.6$) in den ³¹P-NMR-Spektren festzustellen. Nach dem Unterschreiten der Koaleszenztemperatur, erkennbar am Auftreten von zwei breiten, unstrukturierten Resonanzen bei 170 K, erhält man schließlich bei 159 K ein *AB*-Spektrum mit zwei Dublett-



Resonanzen ($\delta = 51.2, 50.5, {}^2J_{AB} = 46$ Hz), die aufgrund ihrer geringen Verschiebungsdifferenz einen starken Dacheffekt erkennen lassen (Abb. 32). Auch in diesem Fall ist an der großen Linienbreite von 19 Hz abzulesen, dass das Gebiet des langsamen Austausches noch nicht erreicht ist. Weitere Temperatursenkung führt jedoch zum Verschwinden des NMR-Signals, da die Probe sofort gefriert. Dennoch belegt das Auftreten eines *AB*-Spektrums bei 159 K, dass der Komplex **8** bei tiefen Temperaturen eine Konformation besitzt, in welcher die *tert.*-Butylvinylideneinheit entsprechend der Röntgenstruktur (Abb. 29) horizontal orientiert ist.

Da für die beiden monosubstituierten Vinylidenkomplexe **7** und **8** die Grenze des langsamen



Austausches, unterhalb derer der dynamische Prozess keinen Einfluss mehr auf die Linienform ausübt, nicht erreicht werden kann, ist eine zuverlässige Bestimmung der statischen NMR-Parameter nicht möglich. Des Weiteren läuft die Koaleszenz und der Übergang in den Bereich des schnellen Austausches für die Verbindungen in einem sehr kleinen Temperaturintervall von 20 K ab, sodass auch die Temperaturabhängigkeit der statischen NMR-

Abb. 32 Temperaturabhängigkeit der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **7** (links) und **8** (rechts); in der unteren Reihe sind die zeitlich gemittelten Signale abgebildet, die obere Reihe zeigt die Signalmuster der getrennten Resonanzen in einer Überlagerung von Experiment (unten) und Simulation (oben).

Parameter nicht ermittelt werden kann. Auf eine quantitative Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren von **7** und **8** durch Linienformanalyse muss deshalb verzichtet werden. Stattdessen werden die Aktivierungsenergien über das Koaleszenzverhalten abgeschätzt.

Das Auftreten von zwei Dublett-Signalen in den ^{31}P -NMR-Spektren des *tert.*-Butylvinylidenkomplexes **8** erlaubt die Bestimmung der chemischen Verschiebungen und der gemeinsamen Kopplungskonstanten für die beiden Phosphoratome. Wegen des starken Dacheffektes, der durch den geringen Signalabstand hervorgerufen wird, und der noch deutlich sichtbaren Austauschverbreiterung der Resonanzen, wurden die relevanten Parameter (δ_{P} , $^2J_{\text{PP}}$) mit Hilfe der Spektrensimulation optimiert (Abb. 32). Die Anwendung von Gl. 2 ergibt für die Verbindung **8** eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{C}} = 295 \text{ s}^{-1}$ für die Temperatur des Koaleszenzpunktes ($T_{\text{C}} = 172 \text{ K}$). Daraus errechnet sich eine Aktivierungsbarriere für den dynamischen Prozess von $\Delta G^{\ddagger}_{T_{\text{C}}} = 33.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 15).

	$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR				Koaleszenz		
	T [K]	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$	$^2J_{AB}$ [Hz]	T_{C} [K]	k_{C} [s^{-1}]	$\Delta G^{\ddagger}_{T_{\text{C}}}$ [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
7	170	50.78	50.38	46.4	175	263	33.9
	178	—	50.39	—			
8	159	51.24	50.47	47.8	172	295	33.1
	178	—	50.55	—			

Tabelle 15 Aus dem Koaleszenzverhalten der $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **7** und **8** abgeschätzte kinetische Parameter für die Vinylidenrotation

Die aus Verbindung **8** gewonnen Erkenntnisse bezüglich der statischen NMR-Parameter können verwendet werden, um auch für Verbindung **7** einen Schätzwert für die Geschwindigkeitskonstante k_{C} zu erhalten. Ausgehend von der für **8** erhaltenen Kopplungskonstanten kann auch das Tieftemperaturspektrum des Phenylvinylidenkomplexes **7** in der Simulation annähernd reproduziert werden (Abb. 32). Mit Hilfe der resultierenden chemischen Verschiebungen und der verfeinerten $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten lässt sich für **7** eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{\text{C}} = 263 \text{ s}^{-1}$ am Koaleszenzpunkt ($T_{\text{C}} = 175 \text{ K}$) ermitteln. Die zugehörige Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}_{T_{\text{C}}}$ beträgt $33.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 15).

Die Aktivierungsenergien für die Rotation des Vinylidenliganden um die Ru– C_{α} -Achse sind für die beiden monosubstituierten Vinylidenkomplexe **7** und **8** annähernd gleich. Auch in ihrem Koaleszenzverhalten zeigen die Verbindungen große Ähnlichkeiten, denn es gelingt in beiden Fällen nicht, die Rotation im untersuchten Temperaturintervall vollständig auszufrieren. Es ist unwahrscheinlich, dass die Höhe der Barriere allein durch sterische Faktoren, d.h. den Platzbedarf der Substituenten an der Vinylideneinheit bestimmt wird, denn ein planarer Phenylring (**7**) und eine verzweigte *tert.*-Butylgruppe (**8**) sollten sich in ihrem

Raumanspruch deutlich unterscheiden. Zudem befinden sich die Substituenten in relativ großem Abstand zum *tripod*CpL₂Ru-Fragment, sodass ihr Einfluss klein sein dürfte. Den zweiten wichtigen Faktor stellen die elektronischen Verhältnisse in den Komplexen dar. Auf den ersten Blick scheint es plausibel, dass die Substituenten keinen großen Einfluss auf die Stärke der Bindung zwischen dem Rutheniumzentrum und dem α -Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden ausüben sollten. Eine weitergehende Interpretation ist aufgrund des vorliegenden Datenmaterials aber nicht möglich.

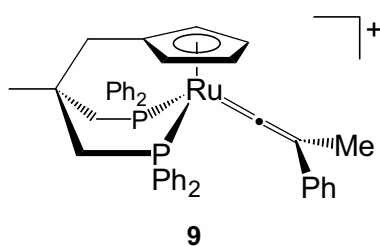
Um eindeutig zu klären, ob der dynamischen Prozess, der die bei tiefen Temperaturen diastereotop erscheinenden ³¹P-Kerne beim Erwärmen äquivalent werden lässt, auf die sich beschleunigende Rotation des Vinylidenliganden zurückzuführen ist, wurden auch für den Komplex *tripod*CpL₂Ru=C=CH₂ (Abb. 29, [Ru]=C=CH₂) temperaturabhängige NMR-Messungen durchgeführt. Mit diesem Komplex sollte überprüft werden, ob die in allen Festkörperstrukturen von Verbindungen des Typs *tripod*CpL₂RuL' beobachtete helikale Verdrillung des *tripodalen* Chelatgerüsts (Abb. 29) für die Differenzierung der chemischen Umgebungen der Phosphoratome verantwortlich sein könnte. Aufgrund der symmetrischen Substitution des Vinylidenliganden sollten die Phosphoratome von [Ru]=C=CH₂ immer ein Singulett-Signal im ³¹P-NMR-Spektrum ergeben, denn die idealisierte Spiegelebene des Moleküls bleibt unabhängig davon, ob der Vinylidensubstituent horizontal, wie in der Röntgenstruktur, oder vertikal orientiert ist, in jedem Fall erhalten (vgl. Abb. 31; R¹ = R² = H). Sollte es aber möglich sein, die Dynamik des Chelatgerüsts, d.h. den Übergang des Chelatkäfigs zwischen zwei spiegelbildlichen, helikalen Formen, einzuschränken, so müsste sich auch für den unsubstituierten Vinylidenkomplex [Ru]=C=CH₂ eine Aufspaltung der ³¹P-NMR-Resonanz in zwei Komponenten ergeben. Dies setzt voraus, dass die Aktivierungsbarriere für die Änderung der Helizität der Chelatkäfigverdrillung unabhängig von der Art der Substituenten am terminalen Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden ist. Bis hinunter zu einer Temperatur von 170 K wird in den ³¹P-NMR-Spektren von [Ru]=C=CH₂ nur ein scharfes Singulett-Signal beobachtet. Damit kann die Verdrillung des Chelatkäfigs als Ursache für den in **7** und **8** auftretenden dynamischen Prozess eindeutig ausgeschlossen werden. Auch bei anderen *tripod*-Metall-Komplexen wurden die in Lösung auftretenden Koaleszenzphänomene nie auf die in den Festkörperstrukturen auftretende helikale Verdrillung des von Metall und *tripod*-Ligand gebildeten Bicyclooctan-analogen Käfigs zurückgeführt (vgl. Abschnitte 2.1 und 2.2).^[34,40,48] Somit kann der für die monosubstituierten Vinylidenkomplexen **7** und **8** beobachtete dynamische Prozess, der mit vergleichsweise

kleinen Aktivierungsenergie von $33\text{--}34\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden ist, eindeutig der Rotation des Vinylidenliganden um die $\text{Ru}\text{--}\text{C}_\alpha$ -Achse zugeordnet werden.

2.3.2.2 Rotationsbarrieren der disubstituierten *tripodCpL₂Ru*-Vinylidenkomplexe (**9**, **10**)

Genauere Informationen über die Aktivierungsparameter des dynamischen Prozesses erhält man, wenn es gelingt, die Rotation des Vinylidenliganden soweit zu verlangsamen, dass die Koaleszenz in den NMR-Spektren schon bei höheren Temperaturen eintritt. Dadurch fällt zumindest die Limitierung durch den Gefrierpunkt des Lösungsmittels weg. Hierfür bietet sich die Untersuchung der disubstituierten Vinylidenkomplexe **9** und **10** an (Tabelle 14), in denen das β -Kohlenstoffatom der Vinylideneinheit jeweils zwei unterschiedliche organische Substituenten trägt. Diese Änderung des Substitutionsmusters sollte sich in einem veränderten Verlauf der Dynamik in Lösung bemerkbar machen.

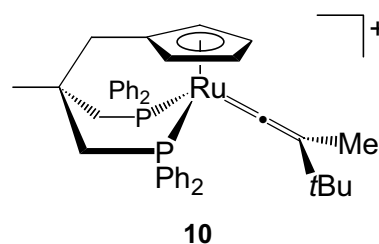
Aus der Festkörperstruktur des Komplexes [*tripodCpL₂Ru*=C=CMe(Ph)]⁺ **9** geht hervor, dass sich der Phenyl- und der Methylsubstituent am β -C-Atom des Vinylidenliganden in einer



zur idealisierten Spiegelebene des *tripodCpL₂Ru*-Templates senkrechten Ebene befinden (Abb. 29). Damit bildet auch die Verbindung **9** keine Ausnahme von der Regel, dass die Vinylidenliganden in solchen Komplexen die horizontale Orientierung bevorzugen sollten (Abb. 31).

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **9** (Abb. 33) erkennt man bis zu einer Temperatur von 253 K ein scharfes Singulett-Signal ($\delta = 49.5$), das bei Abkühlung der Lösung auf 242 K eine deutliche Verbreiterung zeigt. Nach Durchlaufen der Koaleszenz mit einer maximalen Signalverbreiterung bei 232 K ist bei 221 K eine Aufspaltung in zwei Komponenten zu beobachten. Die weitere Temperatursenkung auf 190 K lässt das Signalmuster von zwei miteinander koppelnden Dublett-Signalen ($\delta = 51.1, 48.8$; $^2J_{\text{PP}} = 47\text{ Hz}$) klar hervortreten.

Das Vorliegen von diastereotopen Phosphoratomen bestätigt die aus der Festkörperstruktur bekannte horizontale Orientierung des Phenylmethylvinylidenliganden in der Tieftemperaturkonformation von **9** in Lösung. Entsprechend der im Vergleich zu den Komplexen **7** und **8** deutlich höheren Koaleszenztemperatur von 232 K



errechnet sich eine um ca. $10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höhere Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger_{T_c} = 44.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Rotation des Vinylidenliganden in **9** (Tabelle 16).

Die Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren des *tert.*-Butylmethylvinyliden-Komplexes $[\textit{tripod}\text{CpL}_2\text{Ru}=\text{C}=\text{CMe}(\textit{t}\text{-Bu})]^+$ **10** ist in weiten Teilen identisch mit der von **9**, wie einer Gegenüberstellung der bei gleichen Temperaturen für die beiden Verbindungen erhaltenen Signalmuster zu entnehmen ist (Abb. 33). Der gesamte Koaleszenzbereich von **10** erscheint dabei um etwa 5 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Der Übergang des Singulett-Signals, das durch zeitliche Mittelung der chemischen Umgebungen der Phosphoratome entsteht ($T = 253\text{ K}$: $\delta = 49.4$) in zwei diskrete Dublett-Resonanzen ($T = 190\text{ K}$: $\delta = 51.6, 48.8$; $^2J_{\text{PP}} = 48.2\text{ Hz}$) vollzieht sich für **10** zwischen 232 und 221 K (Abb. 33). Das Aussehen der NMR-Spektren bei den genannten Temperaturen ist identisch mit den bei 237 bzw. 227 K für **9** erhaltenen Signalmustern (vgl. Spektrenausschnitte des Eyring-Diagramms in Abb. 34). Für **10** lässt sich die Koaleszenztemperatur auf $T_C = 227\text{ K}$ abschätzen. Die für diese Temperatur berechnete Rotationsbarriere beträgt $\Delta G^\ddagger_{T_C} = 43.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die quantitative Analyse der Temperaturabhängigkeit der beobachteten dynamischen Prozesse kann aufgrund des wesentlich ausgedehnteren Koaleszenzbereiches der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **9** und **10** mit Hilfe der Linienformanalyse durchgeführt werden. Die resultierenden simulierten Spektren können in Abb. 33 (**9**, **10**) und

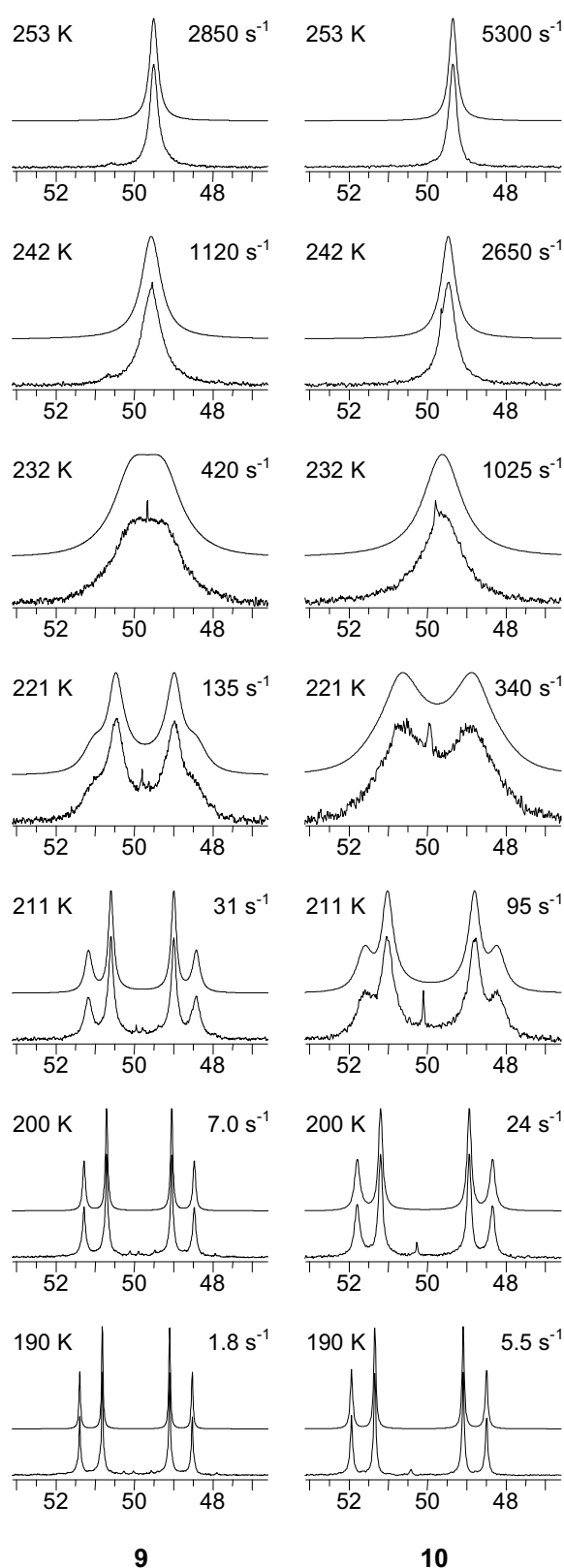


Abb. 33 Vergleich der temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **9** (links) und **10** (rechts); für jede Temperatur sind die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten angegeben, mit denen das jeweils oberhalb des experimentellen Spektrums abgebildete simulierte Spektrum erhalten werden kann.

Abb. 34 (9) mit den experimentellen NMR-Spektren verglichen werden. Die Reproduktion der im NMR-Experiment beobachteten Signalmuster gelingt mit großer Genauigkeit. Als Modell für den Austauschmechanismus wurde jeweils angenommen, dass für die Moleküle zwei Konfigurationen existieren, in denen die Phosphoratome gerade ihre Rollen vertauschen. Dies entspricht einem *Zwei-Seiten-Austausch* zwischen isoenergetischen Konformationen, also z.B. dem Übergang zwischen den beiden enantiomeren horizontalen Vinylidenorientierungen (Abb. 31).

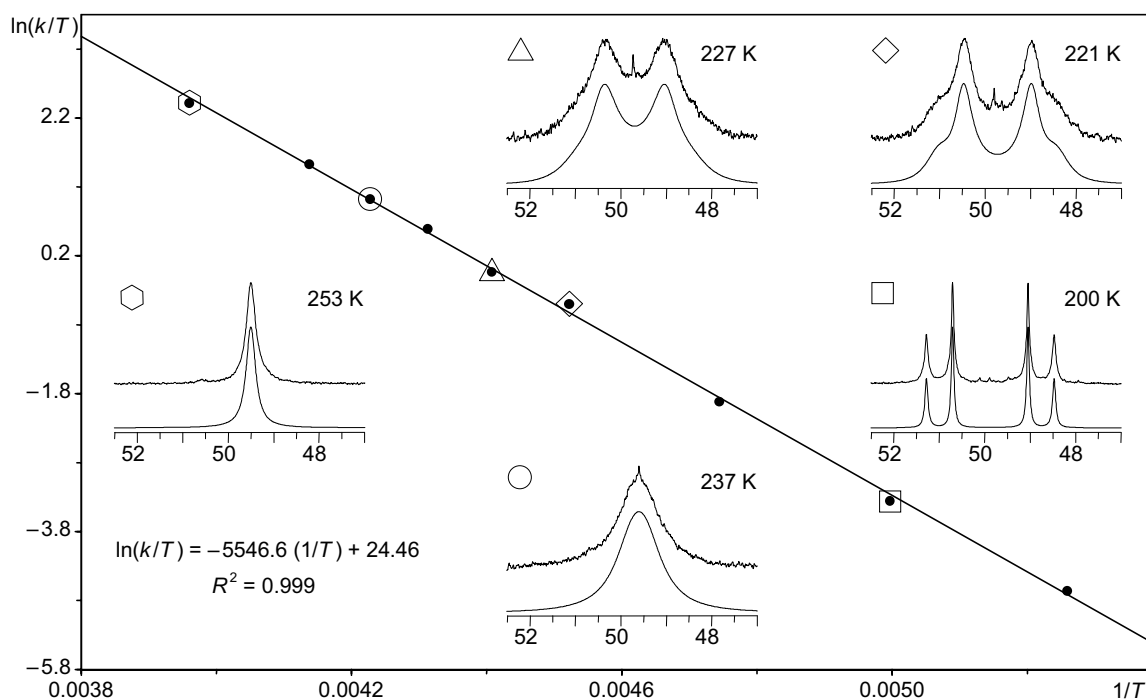


Abb. 34 Eyring-Diagramm erstellt aus den Daten der Linienformanalyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **9**; für ausgewählte Punkte des Diagramms ist der Vergleich zwischen Experiment (oben) und Simulation (unten) gezeigt.

Die Übertragung der Geschwindigkeitskonstanten, die bei der Simulation der ^{31}P -NMR-Spektren von **9** erhalten werden, in ein Eyring-Diagramm liefert die in Abb. 34 dargestellte Regressionsgerade ($R^2 = 0.999$). Aus dieser wird eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 46.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = 6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt (Tabelle 16).

Die analoge Auswertung der für **10** aus der Linienformanalyse erhaltenen Daten mit einem Eyring-Diagramm zeigt einen ähnlich guten linearen Verlauf ($R^2 = 0.998$). Für die Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie werden Werte von $\Delta H^\ddagger = 42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden (Tabelle 16).

Die für die beiden disubstituierten Vinylidenkomplexe **9** und **10** bestimmten Aktivierungsentropien sind klein und besitzen unterschiedliche Vorzeichen. Die der linearen Regression

entnommenen Standardabweichungen von maximal $3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutet an, dass weder die Absolutwerte noch das Vorzeichen eine echte Aussagekraft besitzen. Schon eine kleine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten an den Grenzen des analysierten Temperaturbereiches kann in den Eyring-Diagrammen zu einer Umkehrung des Vorzeichens der Aktivierungsentropien führen, ohne dass sich diese Änderung in einer schlechteren Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment bemerkbar machen würde. Die jeweils kleinen Aktivierungsentropien der Komplexe **9** und **10** lassen aber erkennen, dass sich die sterischen Verhältnisse entlang der Reaktionskoordinate des Rotationsprozesses nur wenig ändern.

<i>T</i>	$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR				Koaleszenz			Linienformanalyse		
	<i>T</i>	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$	$^2J_{AB}$	T_C	k_C	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$	ΔG^\ddagger_{298}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
	[K]	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$	[Hz]	[K]	[s $^{-1}$]	[kJ·mol $^{-1}$]	[kJ·mol $^{-1}$]	[kJ·mol $^{-1}$]	[J·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$]
9	190	51.06	48.84	46.6	232	453	44.5	44.4	46.1 ± 0.5	6 ± 2
	253	—	49.50	—						
10	190	51.60	48.82	48.2	227	566	43.1	43.4	42.0 ± 0.7	-5 ± 3
	253	—	49.35	—						

Tabelle 16 Aus der quantitativen Auswertung der Temperaturabhängigkeit der $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren erhaltene kinetische Parameter für die Verbindungen **9** und **10**

2.3.3 Vergleich der dynamischen Eigenschaften der Vinylidenkomplexe (7 – 10)

Während sich der Austausch einer *tert.*-Butyl- (**10**) gegen eine Phenylgruppe (**9**) in einem Ansteigen der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger um ca. $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bemerkbar macht, beträgt die Zunahme der freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger nur etwa $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 16). Als Konsequenz aus den kleinen Aktivierungsentropien zeigen die freien Aktivierungsenthalpien für beide Verbindungen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, sodass die ΔG^\ddagger -Werte zwischen der Koaleszenztemperatur und Raumtemperatur praktisch konstant bleiben (Tabelle 16).

Für die analogen Verbindungen **7** und **8**, die statt der Methylgruppe ein Wasserstoffatom am β -C-Atom des Vinylidenliganden tragen, ist eine Auswertung mittels Linienformanalyse nicht möglich, da sich die Koaleszenz der Komplexe innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls vollzieht (vgl. Abschnitt 2.3.2.1). Die Abschätzung der Rotationsbarrieren aus der Koaleszenztemperatur liefert $\Delta G^\ddagger_{T_C}$ -Werte von 33.9 und $33.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Komplexe **7** und **8** (Tabelle 15). Die $\Delta G^\ddagger_{T_C}$ -Werte von **7** und **8** sind damit jeweils fast exakt $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleiner als die ihrer methylsubstituierten Analoga **9** ($\Delta G^\ddagger_{T_C} = 44.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und **10** ($\Delta G^\ddagger_{T_C} = 44.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei deren Koaleszenztemperaturen. Trotz der großen Differenz

zwischen den Koaleszenztemperaturen der mono- und disubstituierten Vinylidenkomplexe **7/8** und **9/10** von mehr als 50 K besitzt der Vergleich der freien Aktivierungsenthalpien eine Aussagekraft, da die für **9/10** bestimmten kleinen Aktivierungsentropien auch für die sehr ähnlichen Komplexe **7** und **8** eine geringe Temperaturabhängigkeit der ΔG^\ddagger -Werte erwarten lassen.

Sowohl in den mono- als auch in den disubstituierten Vinylidenkomplexen bewirkt der Austausch einer *tert.*-Butyl- durch eine Phenylgruppe keine signifikanten Änderungen der Rotationsbarrieren. Die Einführung eines zusätzlichen Methylsubstituenten am β -C-Atom des Vinylidenliganden, d.h. der Übergang von **7/8** zu **9/10**, lässt diese Barriere aber deutlich ansteigen. Der beobachtete Anstieg um ca. $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist nicht nur auf die Vergrößerung des sterischen Anspruches durch die zusätzliche Methylgruppe zurückzuführen. Elektronische Faktoren spielen dabei ebenfalls eine Rolle.

In Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen^[60] und experimentellen Beispielen für Komplexe des Typs $\text{CpL}_2\text{M-Vinyliden}$ ^[58,59,62,63,64,65] zeigen die *tripod* $\text{CpL}_2\text{Ru-Vinyliden}$ -Komplexe im Festkörper alle eine horizontale Orientierung des Vinylidenliganden (Abb. 29), die auch in Lösung bei tiefen Temperaturen beibehalten wird (Abb. 32, Abb. 33).

Die Aktivierungsbarriere für die Rotation des Vinylidenliganden um die Metall- C_α -Bindung wurde von der Theorie mit $10\text{--}20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.^[60] Aus dem Koaleszenzverhalten der ³¹P-NMR-Spektren ermittelte Werte für die freien Aktivierungsenthalpien der Vinylidenrotation in Verbindungen des Typs $\text{CpP}_2\text{M}=\text{C}=\text{CR}(\text{R}')$ (P_2 : Bisphosphanligand) belaufen sich auf $30\text{--}41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mit Eisen als Zentralmetall^[62,63,64] und auf ca. $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für entsprechende Rutheniumkomplexe.^[64,65]

Eine für den Komplex $[\text{Cp}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{--CH}_2\text{PPh}_2)\text{Fe}=\text{C}=\text{CH}(\text{Ph})]^+$ durchgeführte Linienformanalyse ergab eine ähnlich kleine Aktivierungsentropie ($\Delta S^\ddagger = 11 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) wie für **9/10**.^[62] Die Aktivierungsenthalpie beträgt $\Delta H^\ddagger = 42.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für die freie Aktivierungsenthalpie am Koaleszenzpunkt ($T_C = 210 \text{ K}$) wurde ein Wert von $\Delta G^\ddagger_{T_C} = 39.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden.^[62] Alle diese Werte stimmen sehr gut mit den für **7–10** erhaltenen Aktivierungsparametern überein, vor allem die ebenfalls kleine Aktivierungsentropie untermauert die für **7** und **8** angenommene geringe Abhängigkeit der Rotationsbarriere von der Temperatur.

Die Höhe der Rotationsbarriere ist praktisch unabhängig von der Art des Liganden P_2 , wie ein Vergleich der Komplexe **7–10** mit den in der Literatur beschriebenen $\text{CpP}_2\text{M-Vinyliden}$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) zeigt. Dagegen ist eine Abhängigkeit von der Art der Substituenten R und R' im $=\text{C}=\text{CR}(\text{R}')$ -Fragment festzustellen,^[62,63,65] was die für **7–10**

gemachten Beobachtungen bestätigt. Die für die Vinylidenkomplexe **7–10** ermittelten Aktivierungsbarrieren von $\Delta G^\ddagger = 33–45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ reihen sich sehr gut in das von verwandten Verbindungen vorgegebene Energieband ein, welches die mit NMR-Methoden bestimmbare Höhe der Barriere festlegt, die bei der Rotation des Vinylidenliganden um die Metall–C $_{\alpha}$ -Achse zu überwinden ist.

2.4 Quantitative NMR-Strukturanalyse von *tripod*-Ruthenium(II)-Komplexen mit Indenyldonor (11, 12)

In jüngster Zeit gelang es in unserer Arbeitsgruppe, *tripod*-Liganden des Typs $\text{ROCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{Cp}^\#)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$; $\text{R}' = \text{Ph}, \text{Et}$) zugänglich zu machen, die an Stelle der Cyclopentadienyleinheit Indenyl- oder Fluorenylgruppen ($\text{Cp}^\#$) enthalten.^[66,67] Bei der Umsetzung solcher Liganden zu den Organometallkomplexen $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}_2)(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-Indenyl})\text{RuCl}$ (**11**: $\text{R} = \text{Ph}$; **12**: $\text{R} = \text{Et}$) wurde für den unsymmetrischen Chelatliganden, der eine PEt_2 -, eine PPh_2 - und eine Indenyldonorgruppe trägt, ein hohes Maß an Diastereoselektivität beobachtet. Die Reaktion erfolgte innerhalb der Nachweisgrenzen vollständig diastereoselektiv zu nur einem Diastereomer von **12**.

Welches der beiden möglichen Diastereomere ausschließlich entsteht, konnte nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden, da sich für **12** (wie auch für **11**) keine geeigneten Einkristalle erhalten ließen.

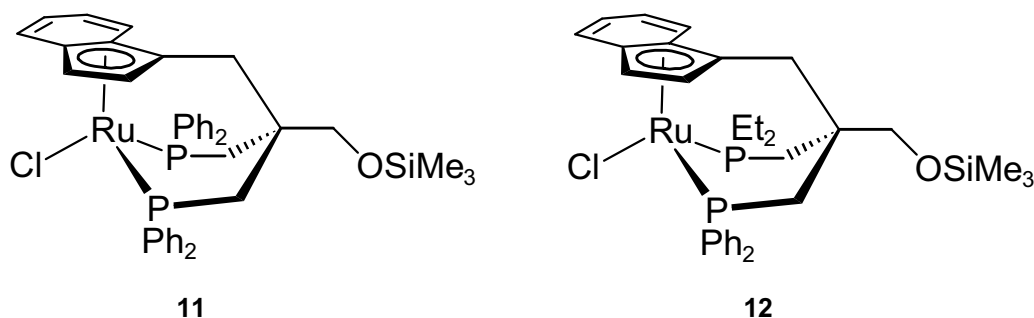


Abb. 35 Konstitution der Verbindungen **11** und **12**

Um Informationen darüber zu erhalten, welche Konformationen die Komplexe **11** und **12** (Abb. 35), in Lösung einnehmen, wurden die Verbindungen einer detaillierten NMR-Analyse unterzogen. Die Bestimmung von Abstandsmittelwerten für die einzelnen Protonenpaare durch NOE-Messungen und die anschließende Modellierung der mit den NOE-Distanzen in Einklang stehenden Strukturen durch Distanzgeometrie- und Kraftfeldmethoden erlauben, über die Beantwortung der Frage nach dem für **12** vorherrschenden Diastereomer hinaus, Aussagen über die konformative Flexibilität der Komplexe **11** und **12** in Lösung.

2.4.1 Analyse der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **11**

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **11** werden zwei Dublett-Resonanzen beobachtet ($\delta = 54.0, 30.4$; $^2J_{\text{PP}} = 80.7$ Hz), wie es für die in Abb. 35 gezeigte Konstitution der Verbindung zu erwarten ist. Der anellierte Sechsring der Indenylgruppe hebt die in den

Cyclopentadienylderivaten vorliegende idealisierte C_s -Symmetrie des *tripod*CpL₂Ru-Templates (siehe Abschnitt 2.3) auf und erzeugt eine starke Differenzierung der Halbräume zu beiden Seiten der von Ruthenium, Chlor und dem Zentroid des Cp-Ringes gebildeten vertikalen Ebene. Die beiden diastereotopen Phosphoratome erfahren dadurch stark unterschiedliche chemische Umgebungen, was in der großen Verschiebungsdifferenz der Resonanzen von $\Delta\delta = 34$ ppm zum Ausdruck kommt.

Welches Signal der PPh₂-Gruppe auf der Seite des anellierten Benzolrings und welches dem PPh₂-Donor auf der „freien“ Seite zuzuordnen ist, lässt sich nicht von vornherein angeben. Der Vergleich mit dem *tripodalen* Cyclopentadienylkomplex CH₃C(CH₂- η^1 -PPh₂)₂(CH₂- η^5 -Cp)RuCl, dessen enantiotope P-Atome im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett-Signal bei $\delta = 35$ zeigen, würde eine Zuordnung des bei höherem Feld erscheinenden Dublett-Signals ($\delta = 30.4$) zu dem Phosphandonor auf der freien Seite des Komplexes **11** plausibel erscheinen lassen. Die tieffeldverschobene Dublett-Resonanz ($\delta = 54.0$) wäre dann der unterhalb des anellierten Benzolrings liegenden Phosphangruppe zuzuordnen. Eine eindeutige Aussage wird erst nach der vollständigen Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum möglich. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den ¹H,¹H-NOESY-Experimenten zu, mit denen eindeutig die räumliche Nachbarschaft von Protonenpaaren festgelegt werden kann. Es stellt sich heraus, dass entsprechend den Ergebnissen der 2D-NMR-Experimente eine zum oben gesagten umgekehrte Zuordnung der Resonanzen in den ³¹P-NMR-Spektren getroffen werden muss.

Der Komplex **11** zeigt bei Raumtemperatur ein gut aufgelöstes ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 36, oben), dessen prominentestes Signal, ein Singulett bei $\delta = 0.36$, das laut Integralverhältnis von neun Protonen gebildet wird, den H-Atomen der drei Methylgruppen des SiMe₃-Substituenten im Ligandrückgrat zugeordnet werden kann. Mit Hilfe des zweidimensionalen ¹H,³¹P-HMBC-Experiments lassen sich die ⁿJ_{HP}-Kopplungen der beiden ³¹P-Kerne zu den einzelnen Protonen visualisieren. Im unteren Teil von Abb. 36 sind die der zweidimensionalen ¹H,³¹P-HMBC-Matrix entnommenen Protonenreihenspektren entlang der ³¹P-chemischen Verschiebungen von P1 ($\delta_P = 30.4$) und P2 ($\delta_P = 54.0$) abgebildet. Der Vergleich mit dem eindimensionalen ¹H-NMR-Spektrum lässt eine deutliche Differenzierung der Protonen im aliphatischen, olefinischen und aromatischen Bereich durch diese ¹H,³¹P-HMBC-Reihenspektren erkennen.

Im Bereich aliphatischer Protonen ($\delta = 1.8 - 3.0$) erscheint im ¹H-NMR-Spektrum eine Mindestanzahl von fünf Signalgruppen, die jeweils eine Aufspaltung in minimal zwei und maximal vier Linien zeigen. Die ¹H,³¹P-HMBC-Reihenspektren belegen, dass es sich dabei um die Resonanzen von insgesamt drei Paaren diastereotoper Methylenprotonen handelt.

Zwei dieser Paare lassen sich aufgrund ihrer Korrelationen mit je einem der beiden P-Atome (H1A/B zu P1, H2A/B zu P2) den beiden phosphorgebundenen Methylengruppen zuordnen. Die den Korrelationssignalen zugrunde liegende $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplung führt im ^1H -NMR-Spektrum zusammen mit der geminalen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu einer Aufspaltung der Resonanzen zu einem Dublett-von-Dublett-Signal. Für das Proton H2A sind wegen der Überlagerung mit einem anderen Signal (H3A) nur zwei der vier Linien zu erkennen.

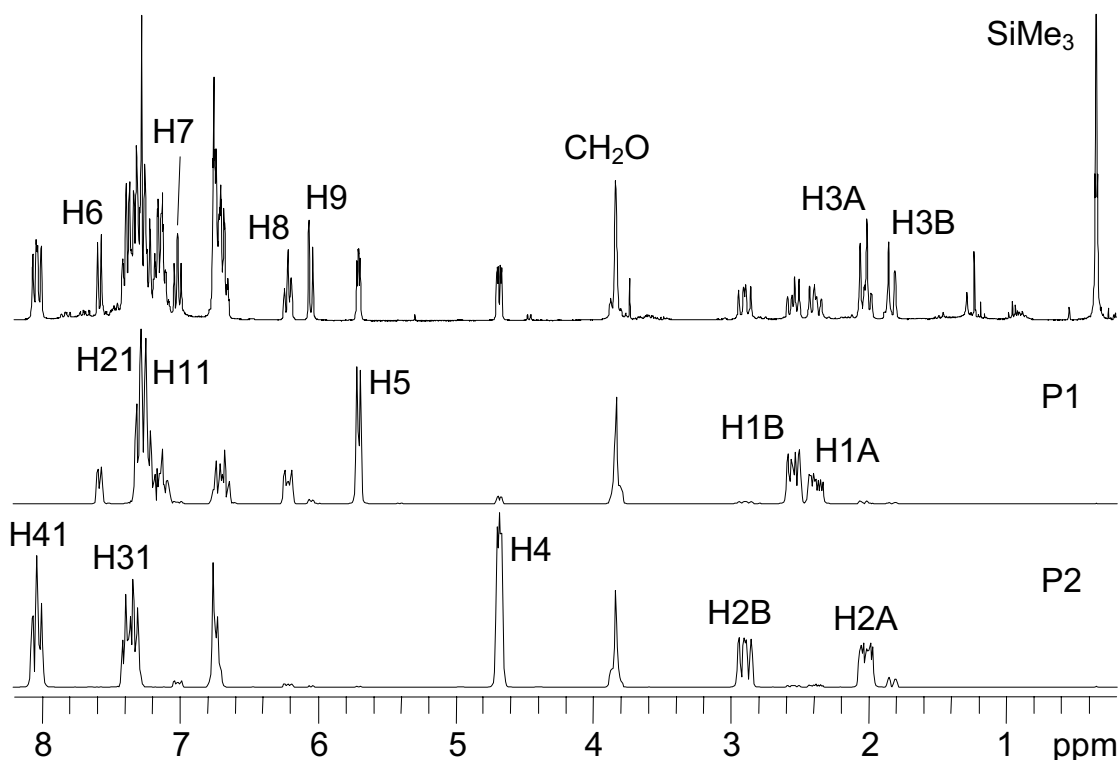


Abb. 36 ^1H -NMR-Spektrum (oben) und dem $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-Experiment entnommene Reihenspektren entlang der chemischen Verschiebungen von P1 ($\delta_{\text{P}} = 30.4$; Mitte) und P2 ($\delta_{\text{P}} = 54.0$; unten) für den Komplex **11** (Messfrequenz: 300.13 MHz); zur Benennung der Signale vgl. Abb. 37.

Für die beiden verbleibenden Methylenprotonen H3A/B des dritten Paares finden sich in den HMBC-Reihenspektren keine Korrelationen mit P1 oder P2, sodass die zugehörigen Signale keine messbare skalare Phosphorkopplung aufweisen sollten. Dementsprechend treten sie im ^1H -NMR-Spektrum nur als Dublett-Resonanzen in Erscheinung, deren Multiplizität auf die geminale $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung der Kerne untereinander zurückzuführen ist. Dies bestätigt, dass es sich um die Methylenprotonen der CH_2 Indenyl-Gruppe handeln muss.

Übereinstimmend mit diesen Zuordnungen wird beobachtet, dass sich die Resonanzen der Protonenpaare H1A/B und H2A/B bei ^{31}P -Entkopplung zu Dublett-Signalen vereinfachen, während die Multiplizität der Signale von H3A/B davon unbeeinflusst bleibt.

Die Methylenprotonen der $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ -Gruppe erzeugen eine Resonanz bei $\delta = 3.85$, die sich im ^1H -NMR-Spektrum wegen nicht aufgelöster Kopplungen relativ breit und unstrukturiert darstellt. Die Aufnahme des Protonenspektrums unter Phosphorentkopplung verdeutlicht, dass

auch diese beiden Kerne eine, wenn auch geringe, diastereotope Differenzierung erfahren. Die Verschiebungsdifferenz der beiden Kerne beträgt nur etwa 15 Hz und liegt damit in der Größenordnung ihrer gemeinsamen Kopplungskonstanten. Dadurch erhält man für sie im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum ein Signalmuster von zwei aufgrund eines extremen Dacheffektes stark verzerrten Dublett-Resonanzen.

Die Protonen H4 und H5 des Indenylfünfringes zeigen jeweils ein Dublett-von-Dublett-Signal, das analog zu dem Verhalten der phosphor-gebundenen Methylenprotonen bei Phosphorkopplung in eine Dublett-Resonanz übergeht. Den HMBC-Spuren von Abb. 36 ist zu entnehmen, dass eine messbare heteronukleare Kopplung jeweils nur zu einem der beiden unterschiedlichen P-Atome auftritt. H5 zeigt eine

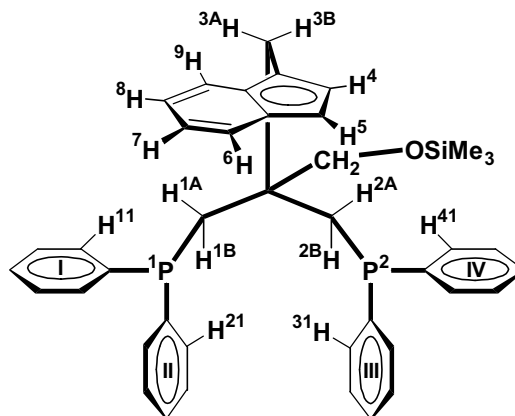


Abb. 37 Benennung der H-Atome von 11

intensive Korrelation zu P1, während H4 stark mit P2 korreliert. Eine Kopplung zwischen den Cp-Protonen des Indenyl donors und den beiden P-Atomen kann über verschiedene Bindungswege erfolgen, sodass ein Zusammenhang mit strukturellen Eigenschaften des Komplexes nur schwer herzustellen ist. Nimmt man rein formal an, dass diese Kopplung über drei Bindungen entlang der Atome H4/5–C4/5–Ru–P1/2 erfolgt, so gibt die Größe der jeweiligen $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Torsionswinkel Auskunft über die Stellung der Cp-Protonen relativ zu den Phosphoratomen. Die Intensität der $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-Korrelationssignale kann dabei als Maß für die Größe der Kopplungskonstanten betrachtet werden.^[4a,68] Bei Annahme einer idealen Karplus-Beziehung^[69] für die Torsionswinkelabhängigkeit der $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung (maximale Kopplung bei $0^\circ/180^\circ$, minimale Kopplung bei 90°) sollten die Torsionswinkel H4–C4–Ru–P1 und H5–C5–Ru–P2 jeweils bei etwa 90° liegen, da die Paare H4/P1 und H5/P2 in den $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektren keine Korrelation miteinander zeigen. Die von H4–C4–Ru–P2 und H5–C5–Ru–P1 gebildeten Torsionswinkel sollten dagegen Werte nahe 0° bzw. 180° annehmen, da sich für die entsprechenden Kernpaare H4/P2 und H5/P1 jeweils intensive Korrelationssignale ergeben (H4/P2: $^3J_{\text{HP}} = 7.3$ Hz; H5/P1: $^3J_{\text{HP}} = 14.3$ Hz). Bei dieser Interpretation geht man davon aus, dass eine lokalisierte Bindung zwischen dem Rutheniumatom und den beiden protonen-tragenden Kohlenstoffatomen C4 und C5 des Indenylfünfringes vorliegt. Aufgrund dieser Vereinfachung kann aus den Beobachtungen keine definitive Schlussfolgerung über die Position der beiden PPh_2 -Gruppen relativ zum Indenyl donor gezogen werden.

Bei tieferem Feld ($\delta > 6.0$) sind weitere diskrete Resonanzen zu beobachten, denen laut Integralverhältnis jeweils ein Proton zuzuordnen ist und deren Multiplizität bei Phosphorentkopplung unverändert bleibt (Abb. 36). In der Reihenfolge zunehmender Tieffeldverschiebung beobachtet man ein Dublett- (H6), zwei Pseudotriplett- (H7, H8) und ein weiteres Dublett-Signal (H9). Die genannten Charakteristika sprechen dafür, dass es sich dabei um die vier Resonanzen des Indenylsechsrings handelt.

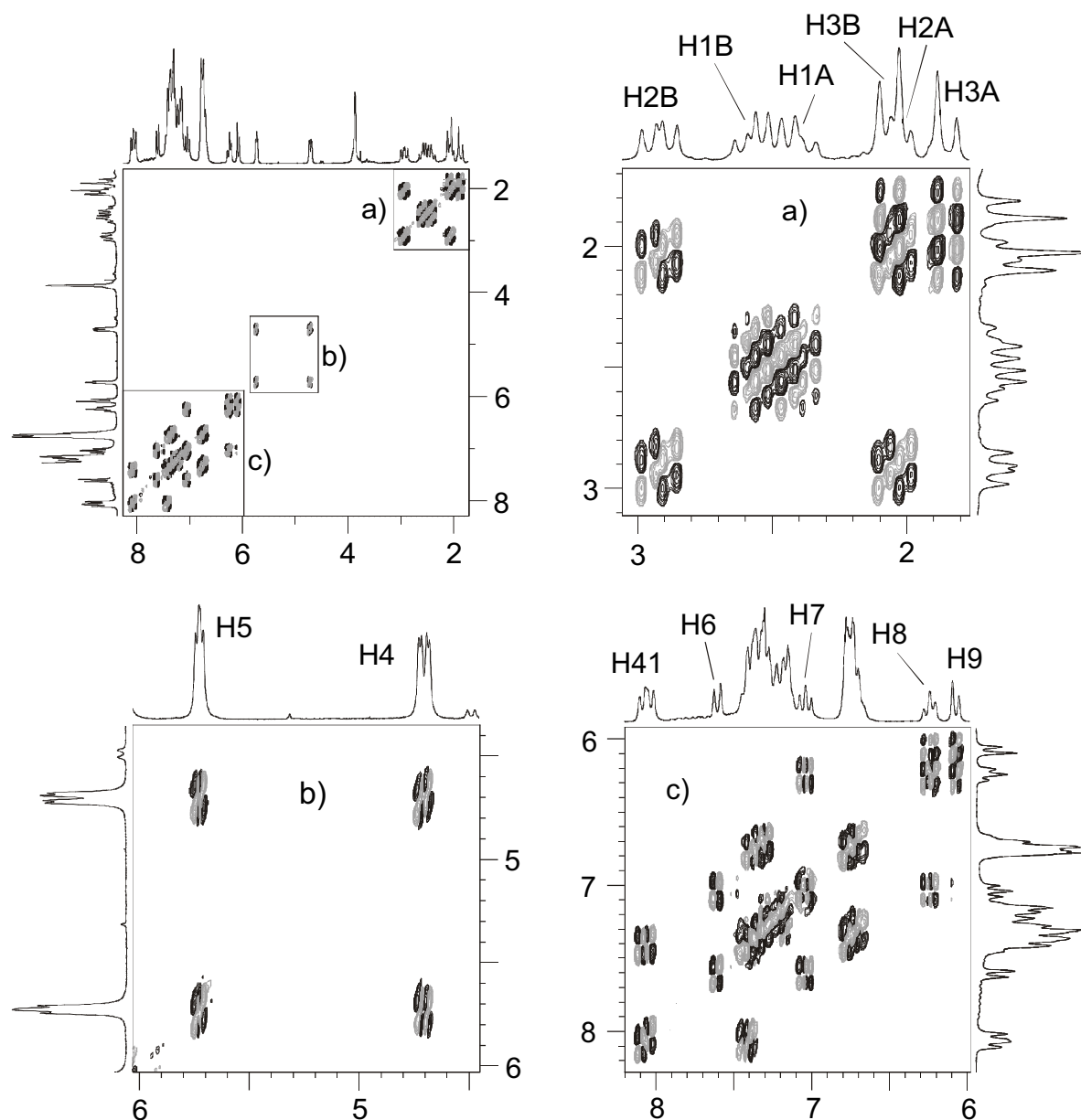


Abb. 38 ^1H , ^1H -DQF-COSY-Spektrum von **11**; die im Gesamtspektrum (oben links) markierten Regionen sind noch einmal als vergrößerte Ausschnitte abgebildet (Messfrequenz: 300.13 MHz).

Die verbleibenden Multipletts im aromatischen Bereich sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Korrelationen mit P1 oder P2 erneut deutlich differenziert (Abb. 36). Eine eindeutige Zuordnung zu einzelnen Protonen ist aber mit Hilfe des Vergleichs der Protonenspektren mit den ^1H , ^{31}P -HMBC-Spuren allein nicht möglich. Lediglich für das am stärksten

tieffeldverschobene Signal H41 bei $\delta = 8.04$ lässt sich aufgrund der Erfahrungen mit anderen *tripod*-Metall-Verbindungen eine Zuordnung angeben.^[33,34,40,56] Sowohl die deutlich zu tiefem Feld hin abgesetzte chemische Verschiebung als auch das Dublett-von-Dublett-Signalmuster, das bei ^{31}P -Entkopplung unter Verlust der großen Kopplung ($^nJ_{\text{HP}} = 11 \text{ Hz}$) in ein Dublett-Signal übergeht, sind charakteristische Merkmale von *ortho*-Protonen phosphorgebundener Phenylringe. Es erscheint daher plausibel, dass dieses Signal von den *ortho*-Protonen eines an das Phosphoratom P2 gebundenen Phenylringes verursacht wird.

Das DQF-COSY-Experiment, dessen Kreuzsignale eine starke homonukleare Kopplung zwischen zwei Protonen aufzeigen, bestätigt die bisher getroffenen Zuordnungen und dient außerdem dazu die Konnektivitäten innerhalb der verschiedenen Spinsysteme festzulegen (Abb. 38). Die Protonen der drei Methylengruppen sind über die geminale $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung jeweils paarweise miteinander korreliert (Abb. 38a). Das Korrelationssignal zwischen den beiden Protonen des Indenylfünfringes visualisiert die entsprechende $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung (Abb. 38b).

Von großem Nutzen ist das DQF-COSY-Spektrum für die Festlegung der Konnektivitäten innerhalb des anellierten Benzolringes der Indenylgruppe. Die Protonen H6 bis H9 des Indenylsechsrings erscheinen in den eindimensionalen ^1H -NMR-Spektren zwar in Form diskreter Resonanzen, eine Zuordnung entsprechend ihrer Abfolge entlang des Ringes ist aber nur unter Zuhilfenahme der zweiten Frequenzachse des DQF-COSY-Experiments möglich. Aus Abb. 38c geht hervor, dass die in den Protonenspektren auftretende Nachbarschaft der Signale die räumliche Abfolge der diese Signale verursachenden Kerne (H6 bis H9) wieder spiegelt. Dennoch bleibt die Frage offen, welches der beiden Protonen, H6 oder H9, sich an der Vorderseite des Moleküls und welches sich an dessen Rückseite befindet. Eine Antwort darauf erhält man durch das NOESY-Experiment, mit dessen Hilfe schließlich eine vollständige Zuordnung aller konformativ relevanten Protonen von **11** (Abb. 39) möglich wird.

Im Unterschied zu den bisher in diesem Abschnitt beschriebenen zweidimensionalen NMR-Methoden, bei denen die Korrelationssignale auf der skalaren Wechselwirkung der Kerne entlang ihrer Bindungen beruhen, gelingt es mit dem NOESY-Experiment, Paare von Protonen aufzuzeigen, die sich in räumlicher Nähe zueinander befinden.

Die räumliche Beziehung der Protonen des Indenylfünf- und -sechsrings zueinander wird eindeutig durch die Beobachtung eines intensiven Kreuzsignals zwischen H5 und H6 festgelegt (Abb. 40, a). Diese beiden Kerne müssen sich innerhalb der Indenylgruppe in direkter Nachbarschaft befinden, wodurch für sie nur die Position an der Vorderseite des *tripod*-Liganden in Richtung auf das Metallatom in Frage kommt (Abb. 39). Damit sind

gleichzeitig auch die Positionen der Protonen H4 und H7–H9 festgelegt, da deren Abfolge ausgehend von H5 bzw. H6 schon dem DQF-COSY-Spektrum entnommen werden konnte.

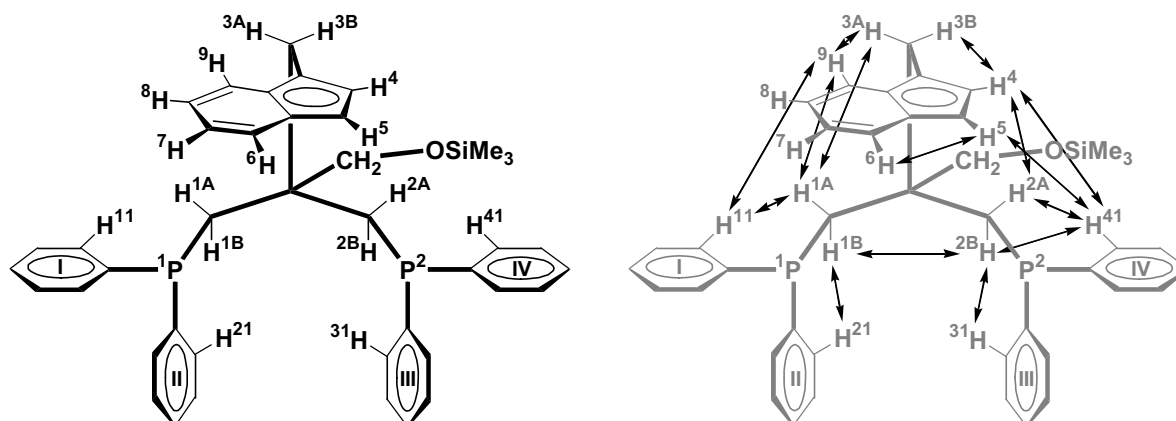


Abb. 39 Benennungsschema der H- und P-Atome des *tripod*-Liganden von **11**; die rechte Seite zeigt den konformativ relevanten Teil der beobachteten NOE-Kontakte als Doppelpfeile.

Ausgehend von den bekannten Positionen der Protonen der Cp-Einheit der Indenylgruppe (H4, H5), lassen sich nun die stereochemischen Verhältnisse innerhalb der (gemäß Abb. 39) rechten Molekülhälfte von **11** bestimmen. Die Korrelationen der beiden Protonen des Indenylfünfringes H4 und H5 mit dem aromatischen Proton H41 (Abb. 40, *b* und *d*), bestätigen zum einen die oben getroffene Zuordnung von H41 zu einem phenylischen *ortho*-Proton und weisen außerdem den zugehörigen Ring *IV* als den horizontalen Phenylsubstituenten der PPh₂-Gruppe aus (Abb. 39). Die Stellung der Methylenprotonen H3B und H2A ergibt sich aus ihren Kreuzsignalen zu H4 (Abb. 40, *c* und *e*). Die Position von H2A wird durch ein weiteres Korrelationssignal zum *ortho*-Phenylproton H41 (Abb. 40, *f*) zusätzlich verankert. Die aufgrund der ²J_{HH}-Kopplung mit H2A (vgl. Abb. 38a) zwingend vorgegebene Stellung des Kerns H2B findet ihre Bestätigung in der Beobachtung von zwei unterschiedlich intensiven Korrelationen zu den aromatischen Protonen H41 und H31. Das erwartungsgemäß schwächere Signal von beiden ergibt sich mit dem *ortho*-Proton des horizontalen Phenylringes *IV* (Abb. 40, *g*), während in der deutlich höheren Intensität des Signals mit dem *ortho*-Proton H31 (Abb. 40, *m*) die größere räumliche Nähe zum vertikalen Phenylring *III* zum Ausdruck kommt (Abb. 39). Die Gesamtheit dieser NOE-Kontakte bildet ein Netzwerk, anhand dessen eindeutig zwischen den beiden Molekülhälften unterschieden werden kann. In Verbindung mit den Ergebnissen des ¹H,³¹P-HMBC-Experiments (Abb. 36) ist damit eindeutig bewiesen, dass das mit P2 bezeichnete Phosphoratom der PPh₂-Gruppe auf der dem Indenylsechsring abgewandten Seite des Komplexes **11** zuzuordnen ist (Abb. 39). Innerhalb der linken Molekülhälfte von **11** (Abb. 39) bietet sich als Ausgangspunkt für die Festlegung der Orientierung der Kerne zueinander das Proton H9 des Indenylsechsringes an.

Entsprechend seiner Position auf der dem Metall abgewandten Rückseite des Komplexes zeigt es ein starkes Korrelationssignal (Abb. 40, *h*) mit dem Methylenproton H3A der CH₂Indenyl-Gruppe (Abb. 39).

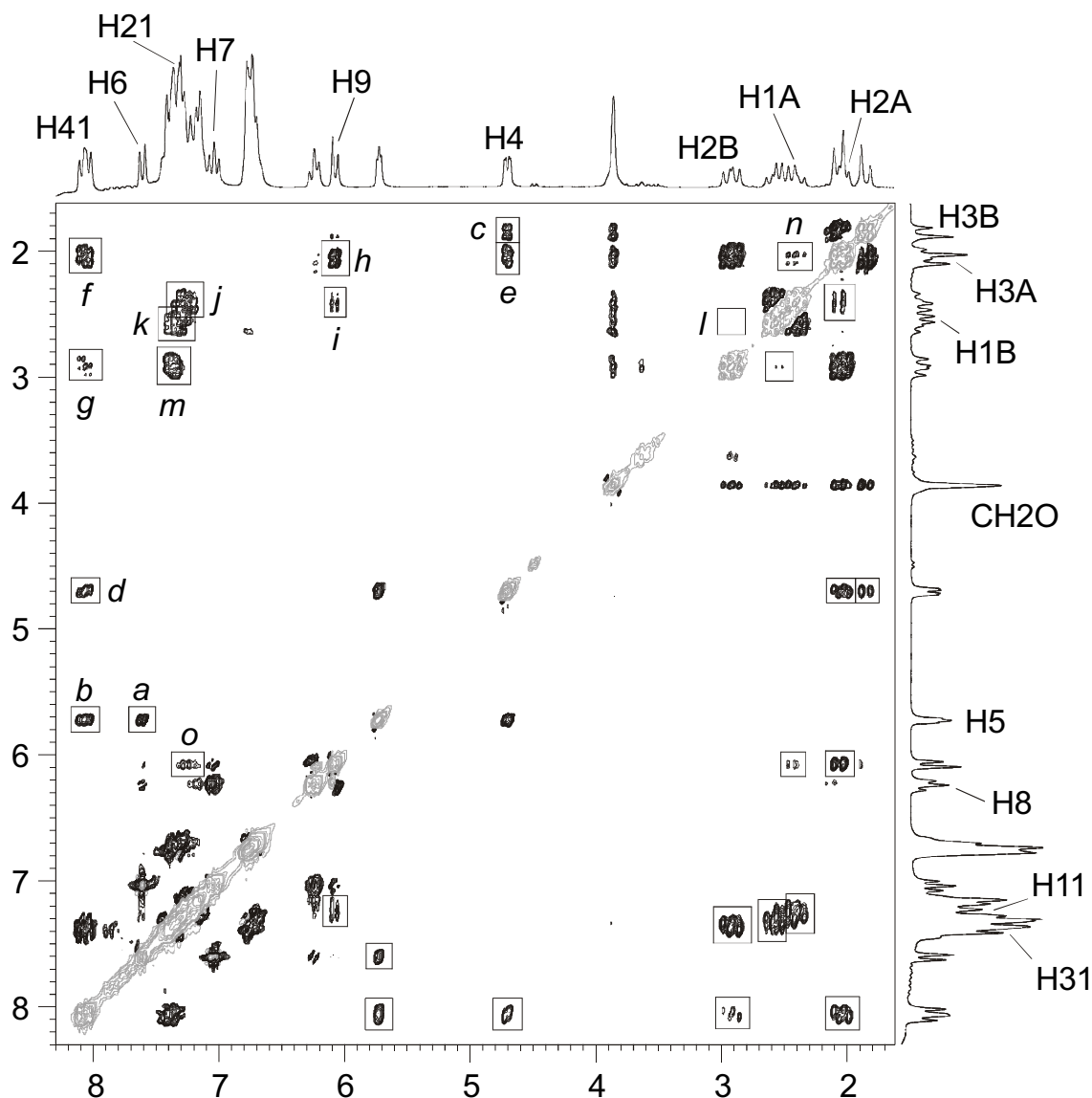


Abb. 40 ¹H,¹H-NOESY-Spektrum von **11** mit einer Mischzeit von $\tau_m = 500$ ms (Messfrequenz: 200.13 MHz)

Die Stellung des Methylenprotons H1A, das der unterhalb des Indenylsechsrings liegenden CH₂PPh₂-Gruppe angehört, ist eindeutig aus den Kreuzsignalen mit H9 und H3A abzuleiten (Abb. 40, *i* und *n*). Aus dem intensiven Korrelationssignal von H1A mit dem phenylischen *ortho*-Proton H11 (Abb. 40, *j*) ergibt sich somit die Zugehörigkeit von H11 zum horizontalen Phenylsubstituenten *I* der entsprechenden PPh₂-Gruppe. Die Zuordnung wird durch die Beobachtung einer deutlich schwächeren Korrelation zwischen H11 und dem weiter entfernten Proton H9 (Abb. 40, *o*) weiter gestützt. Das zweite Methylenproton (H1B) der CH₂PPh₂-Einheit der linken Molekülhälfte (Abb. 39) ist analog zu seinem geminalen Partner

durch ein intensives Kreuzsignal mit dem ihm räumlich nahestehenden *ortho*-Proton H21 verbunden (Abb. 40, *k*), das folglich der vertikalen Phenylgruppe *II* angehören muss. Auch in diesem Fall ergibt sich kein Widerspruch zu den bisher getroffenen Zuordnungen. Unter Berücksichtigung der $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Reihenspektren (Abb. 36) ist damit eindeutig bewiesen, dass das mit P1 bezeichnete Phosphoratom Teil des PPh_2 -Donors ist, der sich unterhalb des Indenylsechsrings befindet (Abb. 39).

Eine Verbindung zwischen den beiden Molekülhälften wird schließlich durch eine vergleichsweise schwache Korrelation des Methylenprotons H1B mit seinem der gegenüberliegenden CH_2PPh_2 -Gruppe angehörenden Pendant H2B hergestellt (Abb. 40, *l*). Die weiteren im NOESY-Spektrum (Abb. 40) erkennbaren Kreuzsignale betreffen NOE-Kontakte zwischen den Methylenprotonen der $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ -Einheit und denen des *tripod*-Liganden oder sind zwingend durch die kovalente Geometrie der Verbindung vorgegeben (vgl. Tabelle 19). Dementsprechend ergeben sich aus diesen keine konformativ relevanten Informationen. Im rechten Teil von Abb. 39 sind die für die Zuordnung der Protonen wichtigen NOE-Kontakte durch Doppelpfeile gekennzeichnet. Man erkennt, dass durch diese Kontakte die Konformation der Verbindung **11** qualitativ vollständig festgelegt wird.

Die distanzgeometrischen Rechnungen zur quantitativen Bestimmung der Konformation von **11** in Lösung sind in Abschnitt 2.4.3 beschrieben.

2.4.2 Analyse der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **12**

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes **12** (Abb. 35) besitzt ein sehr ähnliches Erscheinungsbild wie das von **11**. Obwohl in **12** eine der PPh_2 -Gruppen durch einen PEt_2 -Substituenten ersetzt ist, wirkt sich das nur marginal auf die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten aus. Es treten erneut zwei Dublett-Signale für die diastereotopen Phosphoratome mit chemischen Verschiebungen von $\delta = 33.8$ und 56.3 ($^2J_{\text{PP}} = 77.1$ Hz) auf. Die Resonanzen sind gegenüber denen von **11** ($\delta_{\text{P1}} = 30.4$, $\delta_{\text{P2}} = 54.0$) jeweils um 2–3 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Bemerkenswert dabei ist, dass für **12** nur ein Paar von Dublett-Resonanzen zu beobachten ist, obwohl aufgrund des unsymmetrischen Liganden eigentlich zwei diastereomere Formen zu erwarten wären: Ein Diastereomer, in dem sich der anellierte Benzolring des Indenylsubstituenten auf der Seite der PPh_2 -Gruppe befindet und ein zweites Diastereomer, in dem der Indenylsechsring oberhalb der PEt_2 -Gruppe zu liegen kommt. Offensichtlich führt die Seitendifferenzierung durch den Indenylsubstituenten, die auch in der großen Verschiebungsdifferenz der ^{31}P -Kerne zum Ausdruck kommt, im Fall von

12 zu einer derart starken Bevorzugung einer der beiden möglichen Orientierungen, dass die Bildung des Komplexes vollständig diastereoselektiv erfolgt.

Aufgrund der Ähnlichkeit der ^{31}P -NMR-Spektren von **11** und **12** sollte man erwarten, dass analog zu **11** das tieffeldverschobene Dublett-Signal bei $\delta = 56.3$ von dem Phosphoratom auf der dem Indenylsechsring abgewandten Seite stammt, während die Dublett-Resonanz bei hohem Feld ($\delta = 33.8$) dem Phosphandonor unterhalb des Indenylsechsrings zuzuordnen ist. Die ^{31}P -NMR-Daten des Komplexes $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PEt}_2)(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{FeCl}$ ($\delta_{\text{P}} = 56.1, 49.4$; $^2J_{\text{PP}} = 95$ Hz),^[24a,c] der die gleichen Phosphandonorgruppen wie **12** besitzt, zeigen, dass die stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auch im Fall des unsymmetrischen Liganden hauptsächlich auf die Seitendifferenzierung durch die Indenylgruppe zurückzuführen sind.

Aus sterischen Gründen, d.h. in der Erwartung, dass der Platzbedarf einer PEt_2 -Gruppe deutlich geringer als der einer PPh_2 -Gruppe sein wird, sollte sich der anellierte Sechsring des Indenylsubstituenten auf der Seite des PEt_2 -Donors befinden (Abb. 41). Eine Bestätigung hierfür erhält man aus der Analyse der ein- und zweidimensionalen NMR-Spektren von **12**.

Eine Zuordnung der Signale der ^{31}P -NMR-

Spektren zu den beiden Phosphandonorgruppen von **12** ist mit Hilfe der bei der NMR-Analyse von **11** gewonnenen Erkenntnisse unmittelbar möglich. In Abb. 42 ist ein zu Abb. 36 analoger Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums von **12** mit den Reihenspektren des zweidimensionalen $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrums dargestellt. Während im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 42, oben) aufgrund der starken Überlagerung der Signale vor allem im Bereich von $\delta = 0.0\text{--}2.0$ kaum diskrete Resonanzen zu erkennen sind, treten in den $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-Reihenspektren (Abb. 42, Mitte und unten) einzelne Signalgruppen klar hervor. Das untere Reihenspektrum, das die $^nJ_{\text{HP}}$ -Kopplungen des tieffeldverschobenen Phosphoratoms ($\delta = 56.3$) zu den verschiedenen Protonen aufzeigt, weist große Ähnlichkeiten zu der ebenfalls für das tieffeldverschobene P-Atom von **11** erhaltenen $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-Spur auf (Abb. 36, unten). Im Fall von **11** konnte dieses Phosphoratom dem PPh_2 -Donor auf der dem Indenylsechsring abgewandten Seite zugeordnet werden. Aufgrund der in beiden Fällen identischen Korrelationen zu den einzelnen Protonen des *tripodalen* Ligandengerüsts bei jeweils annähernd identischen chemischen Verschiebungen (vgl. Tabelle 18) kann auch im

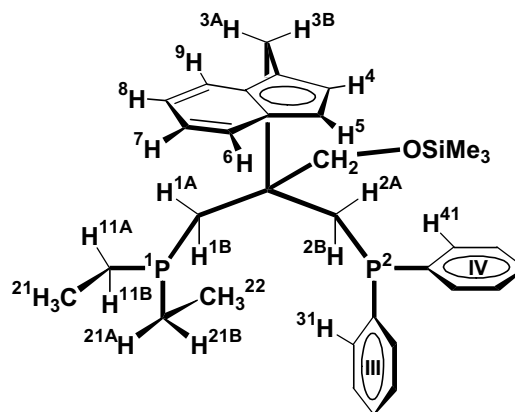


Abb. 41 Benennung der H-Atome von **12**

Fall von **12** das tieffeldverschobenen Phosphoratom dem PPh₂-Donor zugeordnet werden, der sich analog zu **11** auf der „freien“ Seite des Komplexes befindet. Das Phosphoratom dieser PPh₂-Gruppe korreliert über eine ²J_{HP}-Kopplung mit den beiden diastereotopen Methylenprotonen H2A und H2B. Während H2B auch im ¹H-NMR-Spektrum als diskretes Dublett-von-Dublett-Signal zu erkennen ist, kann die Resonanz von H2B aufgrund von Signalüberlagerungen nicht mehr aufgelöst werden (Abb. 42, oben). Das Korrelationssignal bei δ = 8.09 ist auf die starke ³J_{HP}-Kopplung zwischen dem Phosphoratom und dem *ortho*-ständigen Proton H41 der (horizontalen) Phenylgruppe *IV* zurückzuführen (Abb. 42, unten). Dementsprechend zeigt dieses Proton im ¹H-NMR-Spektrum das erwartete Dublett-von-Dublett-Signal.

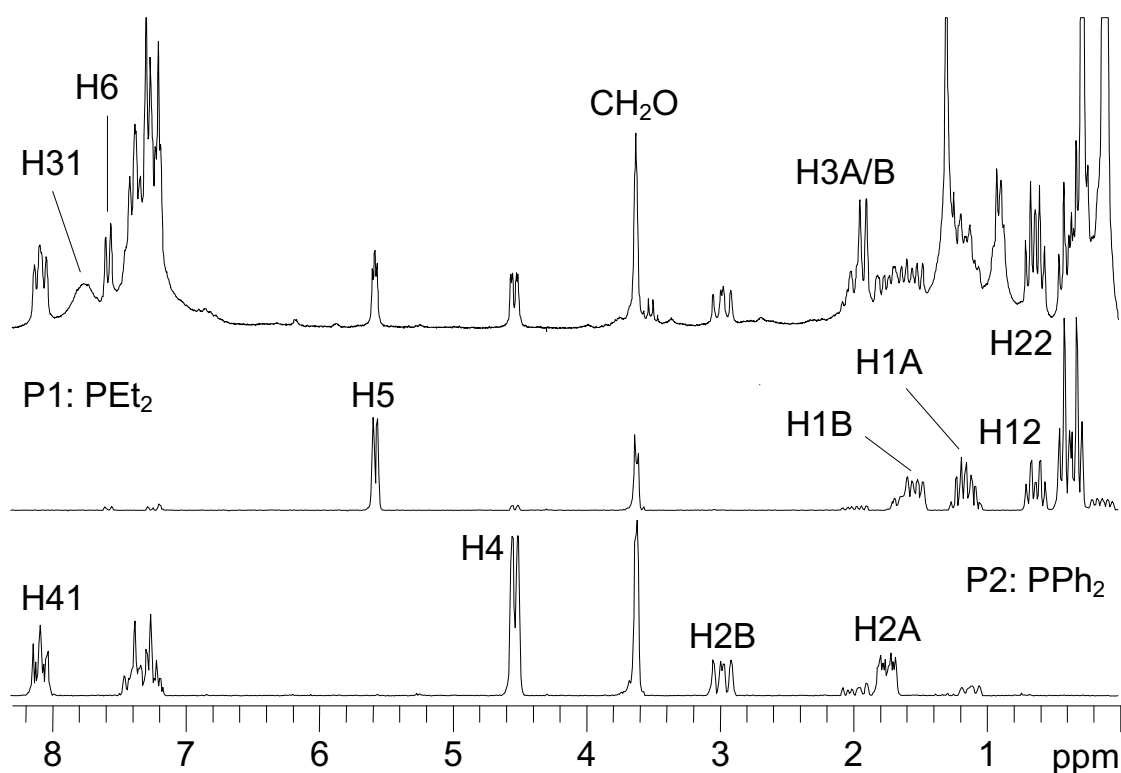


Abb. 42 ¹H-NMR-Spektrum (oben) und dem ¹H,³¹P-HMBC-Experiment entnommene Reihenspektren entlang der chemischen Verschiebungen der PEt₂- ($\delta_P = 33.8$; Mitte) und PPh₂-Gruppe ($\delta_P = 56.3$; unten) für den Komplex **12** (Messfrequenz: 200.13 MHz); zur Benennung der Signale vgl. Abb. 41.

Auch die Protonen H4 und H5 des Indenylfünfringes ergeben jeweils Dublett-von-Dublett-Signale. Den ¹H,³¹P-HMBC-Reihenspektren ist zu entnehmen, dass diese Protonen unterschiedliche Kopplungen zu jeweils nur einem der beiden Phosphoratome aufweisen (Abb. 42, unten). Analog zu den Beobachtungen für **11** koppelt H4 nur mit dem tieffeldverschobenen Phosphoratom der PPh₂-Gruppe (${}^nJ_{H4P2} = 8.4$ Hz) während H5 ausschließlich mit dem hochfeldverschobenen Phosphoratom des PEt₂-Donors korreliert ist (${}^nJ_{H5P1} = 4.1$ Hz). Diese in beiden Komplexen identische Aufteilung der ${}^nJ_{HP}$ -Korrelations-signale lässt sich mit den strukturellen Eigenschaften der für **11** und **12** erhaltenen

Modellstrukturen für die Konformation in Lösung (vgl. 2.4.3) korrelieren. Die für die verschiedenen Torsionen H4/5–C4/5–Ru–P1/2 bestimmten Torsionswinkel stehen im Einklang mit der beobachteten Intensitätsverteilung der $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Korrelationen, wenn man annimmt, dass jeweils eine $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung vorliegt, für deren Torsionswinkelabhängigkeit eine Karplus-Beziehung gilt (Tabelle 17).^[69]

$^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ - HMBC Korrelation	11			12		
	Intensität beob.	Intensität erw.	Torsion [°]	Intensität beob.	Intensität erw.	Torsion [°]
H4 – P1	–	–	–95	–	–	–91
H5 – P1	+	+	164	+	+	170
H4 – P2	+	+	–14	+	+	–11
H5 – P2	–	–	–74	–	–	–71

Tabelle 17 Vergleich der NMR-spektroskopisch beobachteten $^nJ_{\text{HP}}$ -Korrelationen mit den entsprechenden Torsionen der optimalen Einzelstrukturmodelle für **11** und **12**; die erwarteten Signalintensitäten ergeben sich aus der Karplus-Beziehung.

Für das mittlere Reihenspektrum von Abb. 42, das die $^nJ_{\text{HP}}$ -Kopplungen des hochfeldverschobenen Phosphoratoms mit den einzelnen Protonen aufzeigt, ergeben sich außer der erwähnten Korrelation von P1 mit H5 keine Gemeinsamkeiten mit der entsprechenden $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spur von **11** (vgl. Abb. 36, Mitte). Man erkennt mehrere intensive Korrelationen zu Resonanzen im aliphatischen Bereich (H1B, H1A, H12, H22). Dies bestätigt die Zuordnung des hochfeldverschobenen ^{31}P -NMR-Signals zur PEt_2 -Gruppe. Damit sprechen alle bisherigen Beobachtungen dafür, dass die PEt_2 -Gruppe die Position unterhalb des Indenylsechsrings einnimmt, während die PPh_2 -Gruppe die freie Seite des Komplexes **12** besetzt (Abb. 43).

Auch für die Verbindung **12** wurde mit Hilfe zweidimensionaler homonuklearer Korrelationsexperimente (DQF-COSY, NOESY) versucht, eine komplette Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum vorzunehmen, um schließlich in Form von NOE-Kontakten zwischen den einzelnen Protonenpaaren einen eindeutigen Beweis für die in Abb. 43 dargestellte Konformation des *tripodalen* Liganden von **12** zu erhalten.

Die Methyl- und Methylenprotonen der beiden Ethylsubstituenten der PEt_2 -Donorgruppe ergeben insgesamt sechs separate Signalsätze. Daran ist zu erkennen, dass nicht nur zwischen vertikaler und horizontaler Ethylgruppe, sondern jeweils auch innerhalb eines Ethylsubstituenten eine starke diastereotope Differenzierung vorherrscht. Die betreffenden Resonanzen sind aufgrund der Vielzahl potentieller Kopplungspartner jeweils stark aufgespalten. Dies ist andeutungsweise an den Korrelationssignalen für die Methylgruppen H12 und H22 in der mittleren $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spur von Abb. 42 zu erkennen.

Im Spektralbereich der Arylresonanzen wird die Zuordnung durch Signalverbreiterungen erschwert. Davon sind sowohl die Protonen der vertikalen Phenylgruppe *III* des PPh_2 -Substituenten betroffen, als auch Protonen des Indenylsechsrings. Das phenylische *ortho*-Proton H31 erscheint im ^1H -NMR-Spektrum lediglich als breite, unstrukturierte Resonanz (Abb. 42, oben). Wegen der Verbreiterung wird kein Korrelationssignal zwischen diesem Proton und dem zugehörigen Phosphoratom P2 im $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMBC-Reihenspektrum beobachtet (Abb. 42, unten). Innerhalb des Indenylsechsrings kann nur für das Proton H6, das ein diskretes Dublett-Signal ergibt (Abb. 42, oben), und für den direkt benachbarten Kern H7 die chemische Verschiebung angegeben werden. Die übrigen Resonanzen sind weder im eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrum noch in den zweidimensionalen Korrelationspektren aufzufinden.

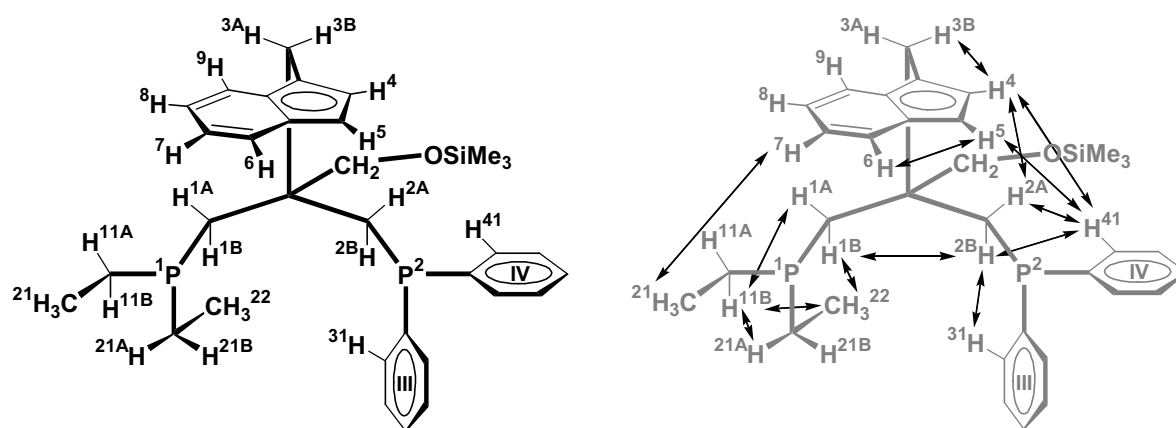


Abb. 43 Benennungsschema der H- und P-Atome des *tripodalen* Liganden in **12**; die rechte Seite zeigt den konformativ relevanten Teil der experimentell zugänglichen NOE-Kontakte als Doppelpfeile.

Trotz der genannten Einschränkungen kann der überwiegende Teil der ^1H -NMR-Resonanzen eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund der Beobachtung einer ausreichenden Anzahl von relevanten NOE-Korrelationssignalen kann auch der Komplex **12** in seinen konformativen Eigenschaften qualitativ genau beschrieben werden. Einen Eindruck davon gibt Abb. 43. In der rechten Hälfte der Abbildung ist der Teil der experimentell beobachteten NOE-Kontakte, die für die Festlegung der Konformation eine Aussagekraft besitzen, in Form von Doppelpfeilen angedeutet.

Alle experimentellen Daten ergeben übereinstimmend, dass das bei der Komplexbildung ausschließlich entstehende Diastereomer von **12** eine Konformation besitzt, in welcher sich der Indenylsechsring und die PET_2 -Donorgruppe innerhalb des gleichen Halbraumes bezüglich der von Ruthenium, Chlor und dem Zentroid des Cp-Ringes gebildeten vertikalen Ebene befinden. Die PPh_2 -Donorgruppe nimmt entsprechend die Position im gegenüberliegenden Halbraum ein.

In Tabelle 18 sind die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **11** und **12** zusammengefasst. Aus dieser Gegenüberstellung werden die für die Zuordnung hilfreichen Gemeinsamkeiten und Unterschiede im NMR-spektroskopischen Verhalten der Komplexe aufgezeigt.

11	$\delta(^1\text{H})$	$^nJ_{\text{HH}} (^nJ_{\text{HP}})$ [Hz]	12	$\delta(^1\text{H})$	$^nJ_{\text{HH}} (^nJ_{\text{HP}})$ [Hz]
H1B	2.55 dd	15.6 (9.2)	H1B	1.53 m	15.3 (8.0)
H1A	2.39 dd	15.6 (10.1)	H1A	1.11 m	
H2B	2.90 dd	15.4 (10.8)	H2B	2.98 dd	15.0 (11.6)
H2A	2.02 dd	15.4 (9.7)	H2A	1.75 m	15.0 (6.7)
H3B	1.83 d	14.4	H3B	1.92 d	13.4
H3A	2.04 d	14.4	H3A	1.82 d	13.4
H4	4.68 dd	2.7 (7.3)	H4	4.54 dd	2.5 (8.4)
H5	5.71 dd	2.7 (4.3)	H5	5.59 dd	2.8 (4.1)
H6	7.59 d	8.2	H6	7.58 d	7.8
H7	7.02 pt	7.5 / 7.5	H7	7.23 pt	4.2 / 4.2
H8	6.22 pt	7.6 / 7.6	H8	ü	
H9	6.05 d	8.3	H9	ü	
CH ₂ O	3.85 m		CH ₂ O	3.63 m	
SiMe ₃	0.35 s		SiMe ₃	0.28 s	
H11	7.25 m	10.7	H11A	1.62 m	15.1
			H11B	1.99 m	13.8 / 8.0 (13.8)
H12	7.20 ü		H12	0.38 dt	7.5 (18.7)
H21	7.32 m	10.3	H21A	1.14 m	15.1
			H21B	0.13 m	15.1 / 7.5 (7.5)
H22	6.72 ü		H22	0.64 dt	7.4 (13.4)
H31	7.36 br. m	7.7	H31	7.78 m	
H32	6.76 ü		H32	7.29 ü	
H41	8.04 dd	7.0 (10.8)	H41	8.09 dd	6.8 (10.6)
H42	7.38 ü		H42	7.39 ü	

11	$\delta(^{31}\text{P})$	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]	12	$\delta(^{31}\text{P})$	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]
P1: PPh ₂	30.4 d	80.7	P1: PEt ₂	33.8 d	77.1
P2: PPh ₂	54.0 d	80.7	P2: PPh ₂	56.3 d	77.1

Tabelle 18 ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **11** und **12**; die Benennung der Atome erfolgt gemäß Abb. 39 (**11**) und Abb. 43 (**12**).

Nach der Umrechnung der beobachteten NOE-Kreuzsignalintensitäten in Abstandsmittelwerte für die einzelnen Protonenpaare können mit Hilfe eines molekülmechanischen Ansatzes erlaubte, d.h. die experimentellen Abstände wiedergebende Strukturen generiert werden. Dadurch erhält man einen quantitativen Einblick in die für **11** und **12** in Lösung vorliegenden Konformationsensembles. Das entsprechende Vorgehen ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.4.3 Distanzgeometrierechnungen zur Konformationsanalyse von **11** und **12** in Lösung

Die 2D-NOE-Messungen für **11** und **12** wurden jeweils mit einer Mischzeit von $\tau_m = 500$ ms durchgeführt. Ausgangspunkt für die Bestimmung der in Lösung vorliegenden Konformationsensembles ist die quantitative Auswertung der ^1H , ^1H -NOESY-Spektren von **11** und **12**. Hierzu werden die zugeordneten Kreuzsignale der zweidimensionalen NOE-Spektren einer Volumenintegration unterzogen. Von den paarweise ober- und unterhalb der Diagonalen auftretenden NOE-Korrelationssignalen wird jeweils das Kreuzsignal mit dem größeren Volumenintegral berücksichtigt. Das NOESY-Experiment ist unter idealen Bedingungen bezüglich der Kreuzsignalintensitäten zu beiden Seiten der Diagonalen zwar symmetrisch, im Realfall treten aber abhängig von den gewählten Parametern (Pulslängen, Relaxationswartezeiten) Abweichungen von diesem idealen Verhalten auf. Dadurch bleiben die im Experiment zu erzielenden Kreuzsignalintensitäten stets unter dem theoretisch erreichbaren Maximalwert. Die Umrechnung der Kreuzsignalvolumina in Distanzen erfolgt entsprechend der *ISPA*-Näherung (*isolated spin pair approximation*)^[70] unter Ausnutzung eines von der kovalenten Geometrie fest vorgegebenen $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstandes als Eichgröße. Aufgrund der Abhängigkeit der Kreuzsignalvolumina von der inversen sechsten Potenz des zugrundeliegenden Abstandes lassen sich so für die einzelnen Protonenpaare entsprechende Distanzmittelwerte berechnen.^[71] Die Ergebnisse dieser Berechnungen für **11** und **12** sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 angegeben.

Ausgehend von den durch qualitative Auswertung der NOESY-Spektren bestimmten Strukturen für **11** (Abb. 39) und **12** (Abb. 43) wird mit Hilfe von Distanzgeometrieverfahren (*DG*)^[72,73,74] ein Konformationsensemble generiert, das die experimentell ermittelten $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstandswerte quantitativ wiedergibt. Die dafür notwendigen Startgeometrien müssen, da die Festkörperstrukturen von **11** und **12** nicht bekannt sind, mit einem Molekülmechanikprogramm erzeugt werden. Dabei sind grundsätzlich zwei Vorgehensweisen möglich. Die Startgeometrie kann den Festkörperstrukturen ähnlicher Verbindungen entnommen werden. Dafür bieten sich im vorliegenden Fall die einen Cyclopentadienylring enthaltenden *tripod*-Komplexe $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{RuCl}$ ^[56,57] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PEt}_2)(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{FeCl}$ ^[24a,c] an (Abb. 49). Zur Generierung eines Strukturmodells für **11** muss dem Rutheniumkomplex lediglich der anellierte Benzolring hinzugefügt und die Methylgruppe im Ligandrückgrat durch einen $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ -Substituenten ersetzt werden. Ein analoges Vorgehen führt im Fall des Eisenkomplexes nach Austausch des Metallzentrums

durch ein Rutheniumatom zu einem entsprechenden Strukturmodell für **12**. Alternativ kann **12** natürlich auch dadurch erzeugt werden, dass man im oben genannten Rutheniumkomplex die entsprechende PPh_2 -Gruppe durch einen PEt_2 -Substituenten ersetzt. Anschließend werden die so erhaltenen Modelle mit einem geeigneten Kraftfeld lokal energieminiert, um sicherzustellen, dass für die folgenden Distanzgeometrieberechnungen von Templaten mit regulären Konformationen ausgegangen wird. Die zweite Möglichkeit zur Erzeugung regulärer struktureller Modelle für **11** und **12** besteht darin, ihre Strukturen von Grund auf mit einem Molekülmechanikprogramm aufzubauen. Auch hierbei sollte man nach abschließender Energieminimierung zu regulären Geometrien für **11** und **12** kommen. Es zeigt sich, dass beide Ansätze – Modifizierung von Festkörperstrukturen verwandter Verbindungen bzw. vollständig Kraftfeld-basierter Aufbau der Modellstrukturen – sowohl für **11** als auch für **12** zu jeweils identischen Grundzustandskonformationen führen

Ein generelles strukturelles Merkmal der Festkörperkonformationen von *tripod* CpL_2 -Metall-Templaten bildet die Verdrillung des von *tripod*-Ligand und Metallzentrum gebildeten bicyclischen Chelatkäfigs.^[24,28,56,57,75] Aufgrund dieser Verzerrung wird der Chelatkäfig selbst chiral (vgl. Abb. 29). Die Aufhebung der Spiegelsymmetrie des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{M}$ -Templates lässt sich unmittelbar an den Torsionswinkeln der Torsion $\text{Ru-P-CH}_2\text{-C}_{\text{quartär}}$ ablesen. Während bei einer idealisiert C_s -symmetrischen Geometrie annähernd gleiche

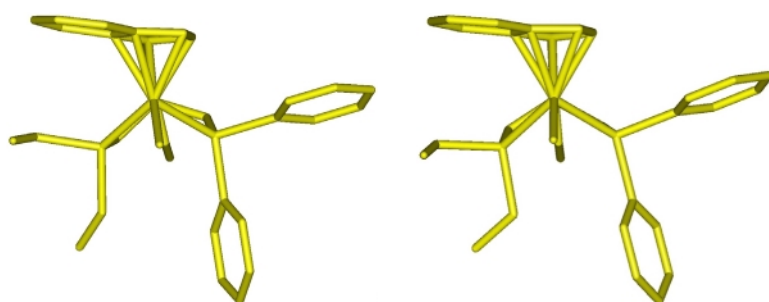


Abb. 44 Unterschiedliche Orientierungen der Chelatgerüstverzerrung relativ zum Indenylsechsring

Absolutwerte mit entgegengesetztem Vorzeichen für diesen zweifach auftretenden Torsionswinkel beobachtet werden sollten, ergeben sich in den bekannten Festkörperstrukturen stets zwei deutlich unterschiedliche Werte mit Differenzen von $20\text{--}30^\circ$.^[24a,56,57] Eine der Torsionen, für die Werte zwischen 18 und 34° beobachtet werden, ist subjektiv als deutliche Verzerrung wahrzunehmen. Die zweite Torsion dieser Art fällt vom Betrag her jeweils deutlich kleiner aus. Die beim Übergang von einem Cyclopentadienyl- zu einem Indenylsubstituenten zusätzlich in die Moleküle eingeführte Seitendifferenzierung führt in Kombination mit dem Chelatkäfigtwist zu zwei diastereomeren Konformationen: Eine, in der die Käfigverzerrung auf der Seite des Indenylsechsrings auftritt und eine zweite, in welcher der Käfigtwist und der Indenylsechsring auf entgegengesetzten Seiten liegen (Abb. 44).

Beide Kombinationen stellen im Rahmen des verwendeten Kraftfeldes (*esff*)^[76] lokale Minima auf den Energiehyperflächen der Komplexe **11** und **12** dar. Aus diesem Grund werden für beide Verbindungen jeweils zwei Modelle erzeugt, in denen die beiden Situationen bezüglich der Orientierung des Indenylsechsrings relativ zur Gerüstverzerrung verwirklicht sind. Ausgehend von diesen diastereomeren Startgeometrien werden dann unter Verwendung der quantitativen Informationen der Protonenpaarabstände mit Hilfe distanzgeometrischer Berechnungen Konformationen erzeugt, welche die Struktur der untersuchten Verbindungen in Lösung quantitativ beschreiben.

Grundlage für die Distanzgeometrierechnungen bildet die Matrix aller Atompaaarabstände. Diese setzt sich aus den Ober- und Untergrenzen der zur Einhaltung einer regulären Geometrie des kovalenten Molekülgerüsts zwangsläufig vorgegebenen Distanzen und den durch die NOE-Messungen bestimmten konformativ relevanten H···H-Abständen zusammen. Da die Bestimmung der Distanzen jeweils auf nur einem NOESY-Experiment mit einer relativ langen Mischzeit von $\tau_m = 500$ ms beruht, ist bei einer Auswertung nach der Methode der Anfangssteigungen (*initial rate approximation*) von einem Fehler von 0.2–0.3 Å auszugehen. Das Intervall, innerhalb dessen die experimentell bestimmten Protonenpaarabstände variiert werden dürfen, wird dementsprechend auf $\pm 10\%$ des Distanzwertes festgelegt. Da die Intensitäten der NOE-Signale aufgrund der d^{-6} -Abhängigkeit sehr stark mit wachsendem Abstand d abfallen, können kurze Distanzen ($d < 2.5$ Å) mit größerer Genauigkeit bestimmt werden als lange ($d > 3.5$ Å). Mit Hilfe der prozentualen Abhängigkeit der erlaubten Abstandsvariation vom jeweiligen experimentellen Wert wird dies berücksichtigt.

Alle Protonen, für die in den NMR-Spektren keine diastereotope Differenzierung beobachtet werden kann, müssen durch Pseudoatome ersetzt werden.^[77] Diese Pseudoatome nehmen jeweils eine zwischen den sie konstituierenden Protonen gemittelte Position ein. Dementsprechend wird die Obergrenze der Distanzintervalle, die diese Protonen beinhalten, um jeweils 1 Å erweitert. Im Fall der Komplexe **11** und **12** ist eine solche Korrektur für die *ortho*- und *meta*-Protonen der Phenylsubstituenten sowie die Methylenprotonen der CH₂OSiMe₃-Gruppe notwendig.

Die zwangsläufig innerhalb der Distanzmatrix verbleibenden Lücken lassen sich schließlich unter Berücksichtigung weiterer Randbedingungen füllen. Mit Hilfe der *Dreiecksungleichung*, die besagt, dass die Länge einer Dreiecksseite immer kleiner oder gleich der Summe der beiden anderen Seitenlängen sein muss,^[78] kann für alle Tripel von Atomen, für die zwei Abstände bekannt sind, eine Obergrenze für den fehlenden dritten Abstand angegeben

werden. Eine Untergrenze für den unbekanntes Abstand wird durch die jeweiligen van-der-Waals-Radien festgelegt. Nach Aufstellung der kompletten Distanzmatrizen für die einzelnen Strukturmodelle werden entsprechend dem *DGII*-Protokoll^[73] jeweils 100 Konformationen erzeugt und unter Minimierung einer Fehlerfunktion optimiert. Diese *DG*-Fehlerfunktion berücksichtigt nur die Abweichungen der Koordinaten von den vorgegebenen Grenzen für Abstände und chirale Volumina. Mit Hilfe des chiralen oder orientierten Volumens lässt sich die Stereochemie eines geordneten Quadrupels von Atomen festlegen, d.h. es dient zur Aufrechterhaltung der absoluten Konfiguration von etwaig vorhandenen Stereozentren. Der aus der Fehlerfunktion resultierende *RMS*-Wert (*RMS* = *root mean square*), der die Abweichung der resultierenden Konformationen von der Gesamtheit der Randbedingungen (*Restrains*) in Ångström angibt, ist ein Maß für die Qualität der erhaltenen Strukturen. Die Überlagerung der gemäß der *DG*-Fehlerfunktion insgesamt zehn besten Konformationen der verschiedenen *DGII*-Rechnungen für die beiden Komplexe **11** und **12** gibt einen Eindruck über die konformative Flexibilität der Verbindungen in Lösung (vgl. Abb. 46 und Abb. 48).

Um ein Strukturmodell zu erzeugen, das eine optimale Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten NOE-Abständen zeigt und zur gleichen Zeit ein lokales Minimum auf der Energiehyperfläche der Verbindungen darstellt, wird die laut *DGII*-Fehlerfunktion jeweils beste Konformation der beiden Ensembles von **11** und **12** einem weiteren Optimierungsschritt unterworfen. Hierzu werden diese Konformationen lokal energie-minimiert, wobei die Einhaltung der experimentell bestimmten Protonenpaarabstände durch starke NOE-*Restrains*, d.h. durch Auferlegung eines harmonischen Potentials mit einer hohen Kraftkonstante von $100 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$ auf diesen Paarabstand, erzwungen wird. In Bezug auf die nicht diastereotop differenzierten Protonen, d.h. die *ortho*- und *meta*-Protonen der Phenylsubstituenten sowie die Methylenprotonen der $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ -Gruppe, die in den Distanzgeometrierechnungen folglich durch Pseudoatome repräsentiert sind, wird so verfahren, dass in den Ausgangskonformationen von den beiden das Pseudoatom bildenden Protonen dasjenige explizit mit dem *Restraint* belegt wird, für das sich innerhalb eines NOE-Distanzpaars der kürzere Abstand ergibt. Nach Erreichen der Konvergenz werden die *Restrains* bezüglich der NOE-Abstände entfernt und die jeweiligen Konformationen können unter dem Einfluss des Kraftfeldes relaxieren.

Beim Vergleich der so erhaltenen Konformere mit den laut *DG*-Fehlerfunktion besten Konformationen der Distanzgeometrierechnungen, sowie den Konformationen, die sich durch freie Energieminimierung der distanzgeometrisch optimalen ergeben, ist eine jeweils gute Übereinstimmung der Strukturen untereinander festzustellen. Als absolutes Maß für die

Qualität der verschiedenen Strukturmodelle im Hinblick auf ihre Fähigkeit, die experimentell bestimmten Distanzen wiederzugeben, wird für alle Konformationen der *RMS*-Wert zwischen den NOE-basierten H \cdots H-Distanzen und den für die Modelle berechneten Abständen gebildet. Auch bei der *RMS*-Berechnung wird für die nicht diastereotop differenzierten Protonen jeweils der kürzere der beiden möglichen Abstände verwendet. Dieser *RMS*-Wert bildet die Basis für die folgenden Betrachtungen und ist auch in Tabelle 19 und Tabelle 20 für die verschiedenen Gruppen von H \cdots H-Distanzen angegeben.

2.4.3.1 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für **11**

Als Eichgrößen für die Umrechnung der NOE-Kreuzsignalvolumina in H \cdots H-Abstände werden für den Komplex **11** die bekannten Distanzen des geminalen Methylenprotonenpaares H2A/H2B (1.78 Å) und der vicinalen Protonen H4 und H5 (2.65 Å) des Indenylfünfringes verwendet.

Man erhält insgesamt 30 Protonenpaarabstände, von denen 16, darunter die in Abb. 39 eingetragenen, für die Festlegung der Konformation relevant sind. Die verbleibenden 14 Distanzen lassen sich nochmals in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilen. Die eine beinhaltet neun durch die kovalente Geometrie fest vorgegebene und damit potentiell zur Eichung verwendbare Abstände. Die zweite Gruppe besteht aus fünf Distanzen, welche die Stellung der im NOESY-Spektrum nicht diastereotop erscheinenden Methylenprotonen der CH₂OSiMe₃-Gruppe relativ zu den Methylenprotonen des Chelatgerüsts beschreiben.

In den beiden Strukturmodellen, die sich wie oben beschrieben in der Lage der Chelatgerüstverdrillung relativ zum Indenylsechsring unterscheiden, werden die Rotationsstellungen der Phenylgruppen und des CH₂OSiMe₃-Substituenten willkürlich verdreht. Aus den so erhaltenen Startstrukturen werden dann gemäß dem *DGII*-Protokoll unter Verwendung der quantitativen Informationen der NOE-Abstände je 100 Strukturen generiert (Abb. 45b).

Die aus den beiden Startgeometrien hervorgehenden Konformationsensembles weisen als Hauptunterschied eine unterschiedliche Verzerrung des Chelatkäfigs auf. Das eine Ensemble zeigt eine zur Startstruktur identische asymmetrische Chelatgerüstverzerrung auf der dem Indenylsechsring gegenüberliegenden Seite. Das Methylenkohlenstoffatom des Chelatkäfigs ist auf dieser Seite in Richtung auf den Indenylsubstituenten verschoben. Das andere Ensemble weist eine annähernd symmetrische Verzerrung des Chelatkäfigs auf. Die Methylenkohlenstoffatome beider CH₂PPh₂-Gruppen sind hier in Richtung auf die Indenylgruppe verschoben (Abb. 45b).

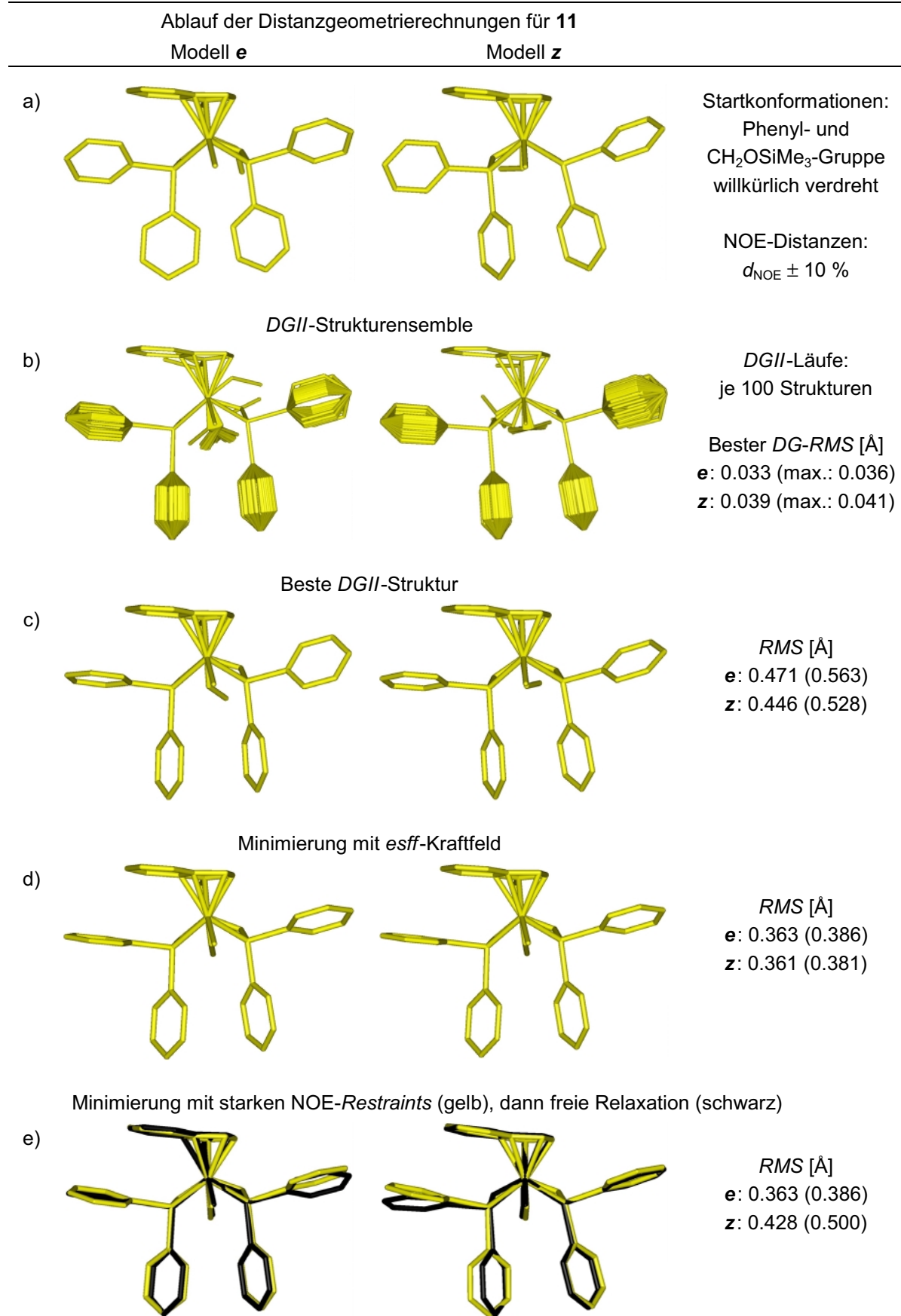


Abb. 45 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für die beiden Modelle von **11** mit spiegelbildlicher Chelatgerüstverdrillung; es sind jeweils die *RMS*-Werte bezüglich aller NOE-Distanzen und in Klammern die *RMS*-Abweichungen bezüglich der konformativ relevanten angegeben.

Die *DG*-Fehlerfunktion gibt für beide Ensembles Abweichungen von der Gesamtheit der *DG-Restraints* von nur 0.03–0.04 Å an. Daher lässt der *DG-RMS*-Wert keine Aussagen über die in Lösung bevorzugte Chelatkäfigverdrillung zu. In Abb. 46 sind die zehn Konformationen mit den laut *DG*-Fehlerfunktion geringsten Abweichungen von den *DG-Restraints* dargestellt. Für die vier Phenylgruppen ist eine deutliche Bevorzugung einzelner Rotationsstellungen zu erkennen. Die Beobachtung von gemittelten Signalen für die beiden *ortho*-Protonen der einzelnen Phenylringe in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt aber, dass die Ringe in Lösung frei rotieren können.

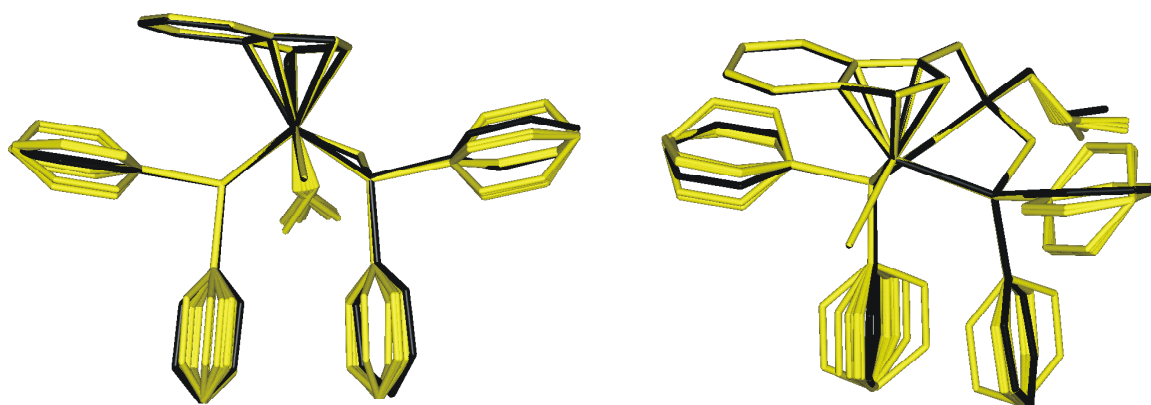


Abb. 46 Aus den NOE-Messungen abgeleitete Konformationen des Komplexes **11** in Lösung; die schwarz eingefärbte Konformation stellt das optimale Einzelstrukturmodell dar.

Ausgangspunkt für die weitere Optimierung ist das entsprechend der *DG*-Fehlerfunktion jeweils beste Konformer der beiden Ensembles. Für diese Konformere werden *DG-RMS*-Werte von 0.033 Å (asymmetrische Verzerrung) bzw. 0.039 Å (symmetrische Verzerrung) erhalten (Abb. 45c). Berechnet man für die beiden Strukturen die Abweichungen von den experimentellen NOE-Distanzen, so ergeben sich deutlich größere *RMS*-Werte von 0.47 bzw. 0.45 Å, wenn alle 30 H···H-Abstände berücksichtigt werden. Die Bestimmung des *RMS*-Wertes bezüglich der 16 konformativ relevanten Protonenpaarabstände führt zu noch höheren Werten von 0.56 bzw. 0.53 Å (Abb. 45c)

Die lokale Energieminimierung der beiden Konformere mit dem *esff*-Kraftfeld führt zu zwei identischen Minima mit asymmetrischer Verdrillung des Chelatgerüsts auf der dem Indenylsechsring abgewandten Seite (Abb. 45d). Für die entsprechende Konformation, die in Abb. 46 schwarz hervorgehoben ist, ergibt sich ein deutlich kleinerer *RMS*-Wert bezüglich der konformationsbestimmenden NOE-Abstände von 0.38 Å (0.36 Å für alle Distanzen). Bei der Minimierung der beiden optimalen *DG*-Konformationen unter dem Einfluss starker NOE-*Restraints* mit anschließender freier Energieoptimierung wird diese Minimumkonformation ein weiteres Mal erhalten. Die Startkonformation mit symmetrischer Gerüstverzerrung konvergiert jedoch zu einer Konformation mit asymmetrischer Chelatkäfigverzerrung auf der

Seite des Indenylsechsrings (Abb. 45e). Für dieses Konformer wird ein *RMS*-Wert von 0.50 Å bezogen auf die konformativ relevanten Distanzen erhalten. Dies zeigt, dass die in Abb. 46 gezeigte Konformation das bessere Einzelstrukturmodell für die Konformation von **11** in Lösung darstellt.

In Tabelle 19 sind die aus den NOE-Messungen abgeleiteten Protonenpaarabstände mit den für das optimale Strukturmodell berechneten H···H-Distanzen verglichen. An den für die verschiedenen Klassen von Distanzen angegebenen *RMS*-Werte lässt sich ablesen, dass die in Abb. 46 gezeigte Konformation die experimentellen Werte sehr gut wiedergibt.

11						11					
Nr.	Protonenpaar		d_{NOE} [Å]	$d_{\text{ber.}}$ [Å]	σ^2 [Å ²]	Nr.	Protonenpaar		d_{NOE} [Å]	$d_{\text{ber.}}$ [Å]	σ^2 [Å ²]
1	H1A	H1B	2.51	1.77	0.548	15	H1A	H3A	3.04	2.54	0.250
2	H2A	H2B	2.06	1.76	0.090	16	H1A	H11	2.26	2.09	0.029
3	H3A	H3B	2.18	1.76	0.176	17	H1A	H9	3.18	3.19	0.000
4	H4	H5	2.53	2.65	0.014	18	H1B	H2B	3.61	2.74	0.752
5	H5	H6	2.78	2.95	0.029	19	H1B	H21	2.29	2.32	0.001
6	H6	H7	2.30	2.42	0.014	20	H2A	H4	2.60	2.68	0.006
7	H7	H8	2.34	2.56	0.048	21	H2A	H41	2.47	2.47	0.000
8	H8	H9	2.45	2.40	0.003	22	H2B	H41	3.05	2.65	0.160
9	H41	H42	2.01	2.47	0.212	23	H2B	H31	2.26	2.13	0.017
10	CH ₂ O	H1A	2.89	2.45	0.194	24	H3A	H9	2.56	2.45	0.012
11	CH ₂ O	H1B	3.00	3.08	0.006	25	H3B	H4	2.90	2.78	0.014
12	CH ₂ O	H2B	3.02	2.91	0.012	26	H4	H41	2.80	2.96	0.026
13	CH ₂ O	H3A	2.70	2.46	0.058	27	H4	H42	3.70	4.37	0.449
14	CH ₂ O	H3B	2.81	2.39	0.176	28	H5	H41	2.59	2.45	0.020
						29	H8	H12	2.89	3.63	0.548
						30	H9	H11	2.98	3.18	0.040
Kontakte	Nr.		1–9	1–30	10–30	15–30					
<i>RMS</i>		[Å]	0.355	0.361	0.363	0.381					

Tabelle 19 Vergleich der Ergebnisse der quantitativen Auswertung der NOE-Messungen mit den mit molekülmechanischen Verfahren erhaltenen Werten für **11**; die Benennung der Atome erfolgt gemäß Abb. 39.

Der *RMS*-Wert für die durch die kovalente Geometrie vorgegebenen Abstände ist als ein Maß für die Genauigkeit der NMR-spektroskopisch bestimmten Abstände anzusehen. Diese *RMS*-Abweichung liegt mit 0.36 Å nur geringfügig unter dem Wert für die konformativ relevanten Distanzen ($RMS = 0.38$ Å; Tabelle 19). Die aus den distanzgeometrisch generierten Konformationsensembles hervorgehende Flexibilität der Konformere (Abb. 45b) sowie die Tatsache, dass die Phenylringe in Lösung frei rotieren können, schließt eine statische Struktur von **11** in Lösung aus. Daran ist zu erkennen, dass die beobachteten NOE-Distanzen stets als Abstandsmittelwerte über alle in Lösung vorliegenden Konformationen zu betrachten sind.

Die Beschreibung der Konformation von **11** in Lösung durch ein Einzelstrukturmodell stellt damit in jedem Fall eine Vereinfachung der realen Verhältnisse dar, auch wenn sich mit diesem Modell die experimentellen H \cdots H-Distanzen sehr gut reproduzieren lassen.

2.4.3.2 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für **12**

Zur Eichung der NOE-Messungen dienen im Fall von **12** die geminalen Distanzen der Methylenprotonenpaare des Chelatgerüsts H1A/H1B, H2A/H2B und einer Ethylgruppe H11A/H11B ($d = 1.78 \text{ \AA}$), sowie der vicinale Abstand der Cp-Protonen H4 und H5 (2.65 \AA) des Indenylsubstituenten.

Aus der quantitativen Auswertung des NOESY-Spektrums resultieren insgesamt 29 H \cdots H-Distanzen. Ein Anteil von fünf Abständen beinhaltet die Methylenprotonen der CH₂OSiMe₃-Gruppe, während elf Distanzen durch die kovalente Geometrie des Komplexes vorgegeben sind. Damit verbleiben 13 Protonenpaarabstände, die für die Festlegung der Konformation von Bedeutung sind (Abb. 43).

Entsprechend der Vorgehensweise für **11** werden in den beiden bezüglich der Chelatgerüstverzerrung spiegelbildlichen Strukturmodellen von **12** die Freiheitsgrade der Phenyl- und Ethylgruppen willkürlich verändert (Abb. 47a). Mit den so erzeugten Startgeometrien werden über das *DGII*-Protokoll je 100 mit den *DG-Restraints* konforme Strukturen erzeugt (Abb. 47b).

Erneut beobachtet man in den beiden Konformationsensembles abhängig von der Startstruktur ein unterschiedliches Ausmaß an Chelatgerüstverdrillung. Im einen Fall bleibt die in der Ausgangskonformation vorgegebene asymmetrische Verzerrung des Chelatkäfigs auf der dem Indenylsechsring abgewandten Seite in den *DG*-Strukturen weitgehend erhalten. Im anderen Fall wird die in der Startkonformation eingestellte asymmetrische Verdrillung auf der Seite des Indenylsechsrings in keiner der distanzgeometrisch generierten Strukturen wiedergefunden. Stattdessen treten, wie schon für **11** beobachtet, hauptsächlich annähernd symmetrische Chelatgerüstverzerrungen auf. Außerdem enthält dieses Ensemble einzelne Konformationen mit einem für das andere Ensemble typischen asymmetrischen Chelatkäfigtwist auf der Seite des PPh₂-Donors (Abb. 47b).

Die laut *DG*-Fehlerfunktion jeweils besten Strukturen der beiden Ensembles (Abb. 47c) sind in Bezug auf die Konformation des Chelatkäfigs sehr ähnlich. Beide zeigen eine asymmetrische Chelatkäfigverzerrung auf der dem Indenylsechsring abgewandten Seite. Die *DG-Restraints* sind hinsichtlich dieses Strukturmerkmals also so eindeutig, dass die bevorzugte Situation unabhängig von der Startgeometrie bei der distanzgeometrischen Strukturgenerierung erhalten wird.

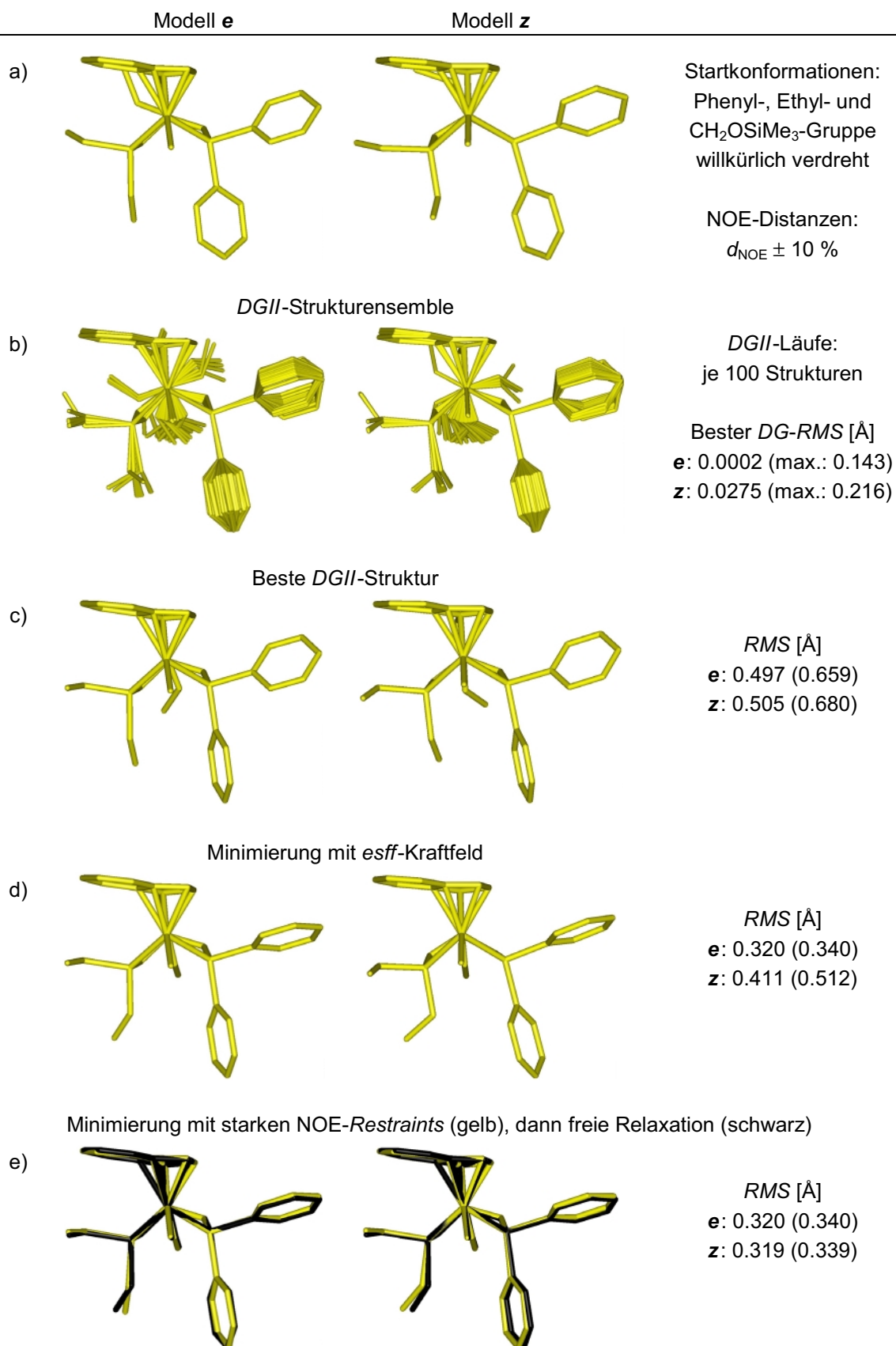
Ablauf der Distanzgeometrierechnungen für **12**

Abb. 47 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für die beiden Modelle von **12** mit spiegelbildlicher Chelatgerüstverdrillung; es sind jeweils die *RMS*-Werte bezüglich aller NOE-Distanzen und in Klammern die *RMS*-Abweichungen bezüglich der konformativ relevanten angegeben.

Die *DG*-Fehlerfunktion gibt für die beiden Konformationen zwar unterschiedliche Abweichungen von den *Restraints* an (0.0002 zu 0.0275 Å), beide *DG-RMS*-Werte sind aber sehr klein. Die Bildung des nur auf die experimentellen NOE-Abstände bezogenen und deshalb aussagekräftigeren *RMS*-Wertes zeigt, dass beide Strukturen entsprechend dem visuellen Eindruck die beobachteten H··H-Distanzen in etwa gleich gut wiedergeben. Die *RMS*-Werte bezogen auf alle 29 Paarabstände betragen jeweils 0.5 Å. Für die konformativ relevanten Distanzen werden größere *RMS*-Abweichungen von 0.66 bzw. 0.68 Å erhalten (Abb. 47c).

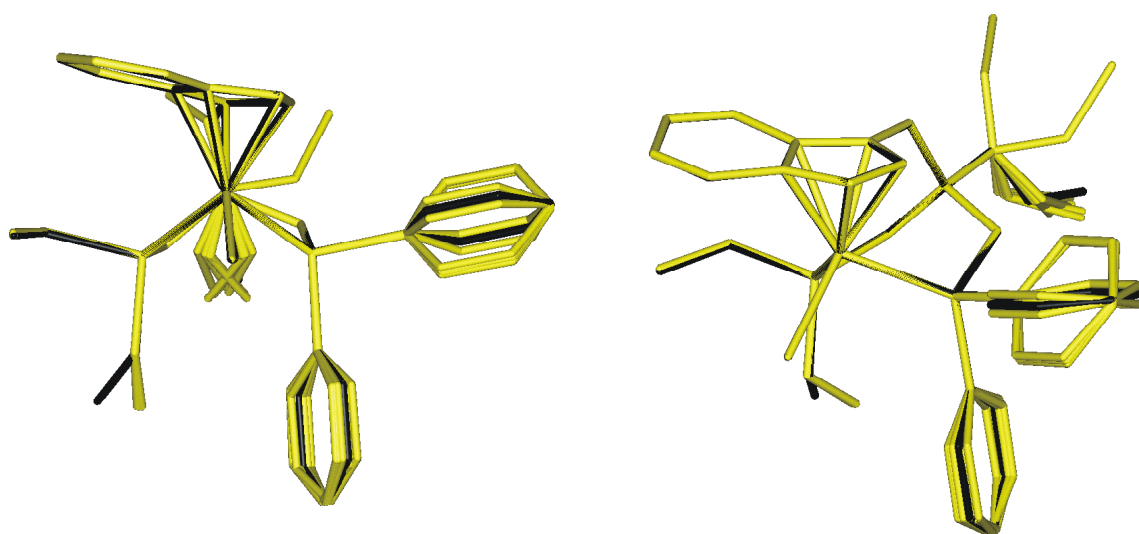


Abb. 48 Aus den NOE-Messungen abgeleitete Konformationen des Komplexes **12** in Lösung; die schwarz eingefärbte Konformation stellt das optimale Einzelstrukturmodell dar.

Einen Eindruck über die konformative Flexibilität der Verbindung **12** gibt Abb. 48, in welcher die laut *DG*-Fehlerfunktion insgesamt zehn besten Konformere der *DG*-Rechnungen in einer Überlagerung zu sehen sind. Auch in diesem Fall wird für die in Lösung frei rotierenden Phenylgruppen die Bevorzugung einzelner Rotationsstellungen beobachtet. Die Orientierungen der Ethylgruppen unterliegen dagegen überhaupt keiner Variation mehr. Dies zeigt, dass Konformation des PEt_2 -Substituenten durch die NOE-Kontakte eindeutig definiert ist.

Die weitere Optimierung erfolgt analog zu dem Vorgehen für den Komplex **11**. Die freie Energieminimierung der beiden optimalen *DG*-Konformere mit dem *esff*-Kraftfeld führt im Fall von **12** zu unterschiedlichen Minima (Abb. 47d). Diese sind durch die zugehörigen *RMS*-Werte deutlich differenziert. Für die eine Minimumkonformation ergeben sich *RMS*-Abweichungen von 0.32 Å für alle und 0.34 Å für die konformationsbestimmenden NOE-Abstände. In diesem Konformer, das in Abb. 48 in schwarz hervorgehoben ist, wird eine asymmetrische Chelatkäfigverzerrung auf der dem Indenylsechsring abgewandten, freien Seite des Komplexes beobachtet. Für die andere Minimumkonformation, bei der die

Chelatkäfigverzerrung auf der Seite der CH_2PET_2 -Gruppe auftritt, erhält man höhere *RMS*-Werte von 0.41 Å für alle beobachteten Paarabstände und 0.51 Å für den konformativ relevanten Teil.

12						12					
Nr.	Protonenpaar	d_{NOE} [Å]	$d_{\text{ber.}}$ [Å]	σ^2 [Å] ²		Nr.	Protonenpaar	d_{NOE} [Å]	$d_{\text{ber.}}$ [Å]	σ^2 [Å] ²	
1	H1A H1B	1.85	1.77	0.0064		17	H1A H11B	2.42	2.67	0.0650	
2	H2A H2B	1.95	1.76	0.0350		18	H1B H2B	2.95	2.72	0.0506	
3	H3A H3B	2.72	1.76	0.9293		19	H1B H22	2.82	2.23	0.3505	
4	H4 H5	2.50	2.65	0.0237		20	H2A H4	2.30	2.46	0.0262	
5	H5 H6	2.77	2.95	0.0310		21	H2A H41	2.47	2.49	0.0005	
6	H6 H7	2.33	2.42	0.0074		22	H2B H41	2.69	2.58	0.0130	
7	H11A H11B	1.97	1.76	0.0458		23	H2B H31	2.20	2.09	0.0121	
8	H11B H12	2.71	2.48	0.0520		24	H3B H4	2.99	2.85	0.0196	
9	H21A H21B	1.83	1.75	0.0066		25	H4 H41	2.80	3.14	0.1156	
10	H21A H22	2.65	2.48	0.0292		26	H5 H41	2.51	2.42	0.0079	
11	H41 H42	2.10	2.46	0.1332		27	H7 H12	2.96	3.37	0.1706	
12	CH ₂ O H1A	2.70	2.43	0.0708		28	H11B H21A	2.39	3.10	0.5055	
13	CH ₂ O H1B	2.96	3.15	0.0372		29	H11B H22	2.63	2.24	0.1552	
14	CH ₂ O H2A	2.72	2.57	0.0210							
15	CH ₂ O H2B	2.74	2.89	0.0219							
16	CH ₂ O H3B	2.37	2.36	0.0001							
Kontakte	Nr.	1–11	1–29	12–29	17–29						
<i>RMS</i>	[Å]	0.342	0.318	0.301	0.338						

Tabelle 20 Vergleich der Ergebnisse der quantitativen Auswertung der NOE-Messungen mit den aus molekülmechanischen Verfahren erhaltenen Werten für **12**; die Benennung der Atome erfolgt gemäß Abb. 43.

Die Verwendung starker NOE-*Restraints* zur Einhaltung der experimentellen Abstandswerte im ersten Minimierungsschritt gefolgt von der freien Energieoptimierung durch das *esff*-Kraftfeld überführt die optimalen *DG*-Strukturen der beiden Ensembles in ein gemeinsames Minimum (Abb. 47e). Die für die zugehörige Konformation berechneten *RMS*-Abweichungen von 0.32 Å (alle Abstände *d*) bzw. 0.34 Å (konformativ relevante *d*) deutet an, dass es sich dabei erneut um das in Abb. 48 schwarz hervorgehobene Konformer handelt. Dieses Konformer bildet damit das beste Einzelstrukturmodell für die Konformation der Verbindung **12** in Lösung.

Die für den Komplex **12** bestimmten NOE-Abstände sowie die für das optimale Einzelstrukturmodell berechneten H···H-Distanzen sind in Tabelle 20 aufgeführt. Auch in diesem Fall sind die *RMS*-Werte für die verschiedenen Gruppen von Distanzen sehr ähnlich, sodass im Rahmen eines Einzelstrukturmodells die in Abb. 48 schwarz hervorgehobene Konformation die in Lösung beobachteten Protonenpaarabstände optimal wiedergibt. Die für

die einzelnen Distanzgruppen berechneten *RMS*-Werte von maximal 0.34 Å liegen in der Größenordnung des bei der experimentellen Bestimmung der H···H-Distanzen zu erwartenden Fehlers.

Die NMR-spektroskopischen Daten in Verbindung mit der distanzgeometrischen Modellierung belegen sowohl qualitativ (Abb. 43), als auch quantitativ (Abb. 48, Abb. 49), dass die Bildung von **12** vollständig diastereoselektiv zu dem Konformer verläuft, in dem der anellierte Sechsring des Indenylsubstituenten auf der gleichen Seite wie der PEt_2 -Donor liegt.

2.4.4 Vergleich der Ergebnisse der NOE-Strukturanalyse für **11** und **12**

Die Konformationen der Komplexe **11** und **12** in Lösung lassen sich trotz der vergleichsweise beschränkten Anzahl konformativ relevanter H···H-Distanzen (Tabelle 19, Tabelle 20) sehr gut mit distanzgeometrischen Methoden bestimmen. Die hierbei erzeugten Konformationsensembles zeigen eine gewisse Abhängigkeit von der Startgeometrie. Daher müssen jeweils mehrere *DGII*-Rechnungen durchgeführt werden, um die bei gegebener Orientierung des Indenylsubstituenten möglichen Chelatkäfigverzerrungen bei der distanzgeometrischen Konformationssuche zu berücksichtigen.

Die Phenylgruppen der PPh_2 -Donoren beider Verbindungen können in Lösung frei rotieren, während in den distanzgeometrisch erzeugten Konformationen eine deutliche Bevorzugung einzelner Rotationsstellungen festzustellen ist (Abb. 46, Abb. 48). Im Gegensatz dazu ist die Stellung der Ethylgruppen des PEt_2 -Donors in **12** durch diverse NOE-Kontakte relativ eindeutig bestimmt (Abb. 43). Dementsprechend ist in dem zugehörigen Konformationsensemble nur eine minimale Variation der Orientierung der Ethylgruppen zu beobachten (Abb. 48). Die Konformation des Chelatkäfigs des *tripod*Indenyl L_2Ru -Templates zeigt in den distanzgeometrisch bestimmten Strukturen ein unterschiedliches Ausmaß an Verzerrung. Es treten sowohl symmetrische als auch asymmetrische Verdrillungen auf. Bei der Energieminimierung durch das *esff*-Kraftfeld bleiben jeweils nur die asymmetrischen Gerüstverzerrungen erhalten.

Der Versuch, die experimentell bestimmten Protonenpaarabstände mit Hilfe eines Einzelstrukturmodells wiederzugeben, führt für beide Komplexe **11** und **12** zu Konformationen, deren charakteristisches Merkmal eine auf der dem Indenylsechsring abgewandten Seite auftretende asymmetrische Verzerrung des Chelatkäfigs ist. Das Methylenkohlenstoffatom der entsprechenden CH_2PPh_2 -Gruppe ist dabei leicht in Richtung auf den Indenylsubstituenten verschoben (Abb. 46, Abb. 48). Die für diese optimalen Einzelkonformationen ermittelten *RMS*-Abweichungen der berechneten Paarabstände von den experimentell bestimmten liegen mit Werten von 0.38 Å (**11**) und 0.34 Å (**12**) in der

Größenordnung des für die NOE-Distanzen zu erwartenden Fehlers. Für die Strukturmodelle, in denen die asymmetrische Chelatgerüstverzerrung auf der Seite des Indenylsechsrings auftritt, erhält man dagegen stets größere *RMS*-Abweichungen von etwa 0.5 Å (**11**, **12**) für die konformationsbestimmenden Abstände.

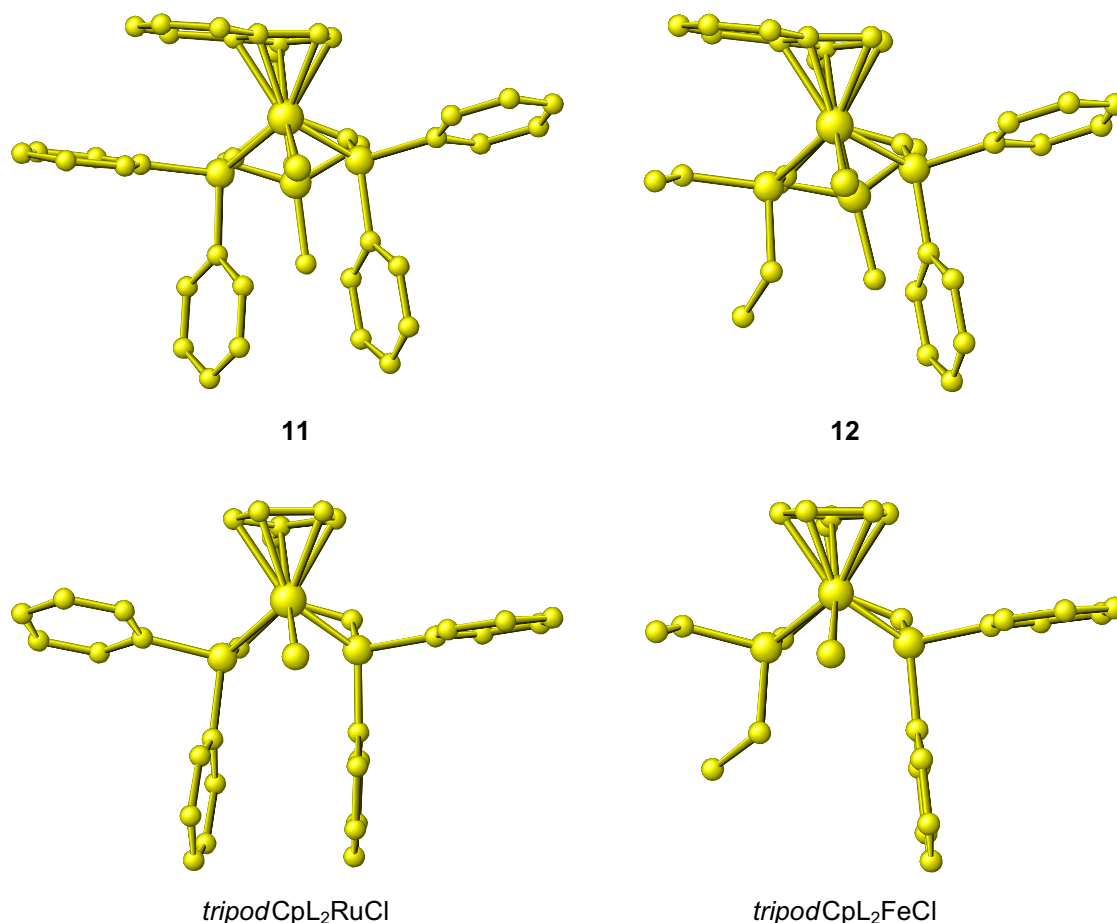


Abb. 49 Vergleich der mit molekülmechanischen Methoden erhaltenen Konformationen für **11** und **12** (oben) mit den Festkörperstrukturen verwandter *tripodCpL₂M*-Template (unten)

Abb. 49 ist zu entnehmen, dass diese die Verhältnisse in Lösung wiedergebenden Konformationen auch repräsentativ für die im Festkörper zu erwartenden Strukturen von **11** und **12** sind. Die Abbildung zeigt einen Vergleich mit den Festkörperstrukturen der Komplexe *tripodCpL₂MCl* (M = Ru, Fe), die den von den Verbindungen **7–10** (vgl. auch Abb. 29) bekannten Typ *tripodaler* Liganden mit einer Cyclopentadienyl- und zwei Phosphandonor-einheiten enthalten. Die Konformationen der Komplexe mit zwei unterschiedlichen Phosphandonororen (**12** bzw. *tripodCpL₂FeCl*) stimmen sowohl im Ausmaß der Chelatgerüstverzerrung als auch in der Rotationsstellung der beiden Ethylgruppen des PEt₂-Substituenten fast quantitativ überein (Abb. 49 rechts). Lediglich die Stellungen der Phenylgruppen sind in den Komplexen verschieden. Diese Diskrepanz bezüglich der Rotationsstellungen der Phenylgruppen wird auch für die Konformationen der Komplexe mit zwei PPh₂-Substituenten

beobachtet (**11** bzw. *tripodCpL₂RuCl*). Außerdem ist zu erkennen, dass das *tripodCpL₂Ru*-Templat in der gezeigten Struktur eine deutlich stärkere asymmetrische Chelatgerüstverdrillung aufweist als das indenylsubstituierte Derivat (Abb. 49, links). Aus dem Vergleich der Torsionswinkel Ru–P–CH₂–C_{quartär} in den bekannten Strukturen des *tripodCp(PPh₂)₂Ru*-Templates geht hervor, dass der abgebildete Komplex mit Chlorid als Koliganden die größte Gerüstverzerrung überhaupt aufweist. In den entsprechenden Verbindungen mit anderen Koliganden, wie z.B. dem Pseudohalogenid CN[–] oder dem Vinylidensubstituenten =C=CH₂ (Abb. 29) treten jeweils mit **11** (und **12**) vergleichbare Torsionswinkel auf. Auch die Verkippung der Phenylringe der PPh₂-Gruppen in den für **11** und **12** erhaltenen optimalen Strukturmodellen wird in den Strukturen der erwähnten Verbindungen wiedergefunden (vgl. Abb. 29). Dies bestätigt noch einmal die Qualität der für die Komplexe **11** und **12** gefundenen strukturellen Modelle. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass mit Hilfe der hier beschriebenen quantitativen NMR-Strukturanalyse auch für „kleine“ Moleküle, deren Festkörperstrukturen unbekannt sind, zuverlässige Informationen über das konformative Verhalten in Lösung und über die Konformationen, welche die Moleküle im Kristall vermutlich einnehmen würden, gewonnen werden können.

3 Dynamik und Konformation von Bisphosphan-Metall-Komplexen

Enantiomerenreine Chelatliganden spielen eine wichtige Rolle in metallvermittelten enantioselektiven Katalysen. Von den Chelatliganden, in denen die Donorgruppen durch eine Kette von gesättigten Kohlenstoffatomen miteinander verbunden sind, haben sich diejenigen als besonders effektiv erwiesen, die mit dem Metall einen Fünfring bilden.^[79,80] Diese Ringe besitzen nur noch einen Torsionsfreiheitsgrad sobald drei Valenzwinkel und fünf Distanzen definiert sind, wodurch ihr konformatives Verhalten leicht kontrolliert werden kann. Ein Beispiel für diesen Ligandtyp stellt das *DIPAMP* dar, das zu den effektivsten Liganden mit Chiralitätszentrum am Phosphoratom zählt (Abb. 50).^[81,82]

Die Durchführung enantioselektiver Katalysen unter Verwendung größerer Chelatringe erfordert meist die Einführung ungesättigter Bindungen oder starrer Ringsysteme in die Chelatliganden, um die Anzahl der unabhängigen Torsionsfreiheitsgrade soweit zu reduzieren, dass eine Kontrolle der Stereochemie weiter möglich bleibt. Beispiele für solche Ligandsysteme, die mit dem Metall jeweils einen Chelatsiebenring bilden, sind das *BINAP*,^[83] bei dem die Chiralität auf einer Atropisomerie, d.h. der gehinderten Rotation der beiden Naphthylringe um die verknüpfende Einfachbindung, beruht, und das *DIOP*,^[84] in dem die asymmetrischen Kohlenstoffatome des Dioxolanringes für die chirale Induktion verantwortlich sind (Abb. 50).

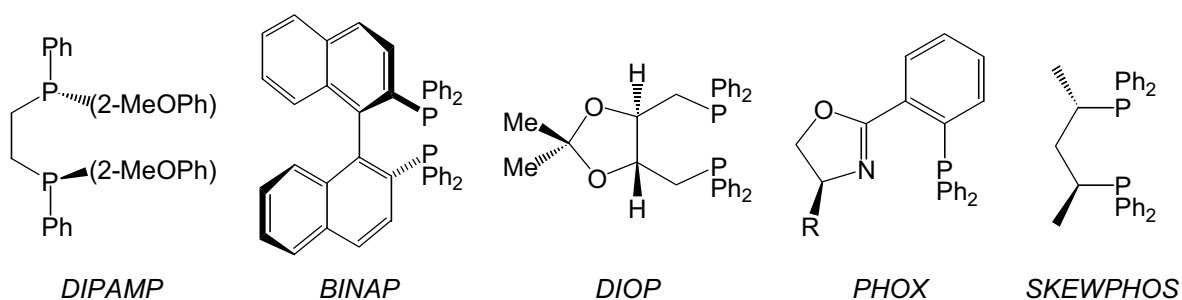


Abb. 50 Chelatliganden für enantioselektive Katalysen

Im Unterschied zu den bisher erwähnten C_2 -symmetrischen Ligandsystemen, bei denen die Enantiodiskriminierung auf sterischen Faktoren beruht, existieren auch Systeme, in denen zwei unterschiedliche Donoratome, wie z.B. der Phosphor- und der Stickstoffdonor im *PHOX*-Ligand (Abb. 50),^[85] für eine elektronische Seitendifferenzierung in den gebildeten Chelat-Metall-Templaten sorgen. Auch hier wird die Anzahl der variierbaren Torsionsfreiheitsgrade in den meist sechs- bis siebengliedrigen Chelatringen durch Wahl einer entsprechenden Ligandgeometrie eingeschränkt.

Enantiomerenreine chirale Chelatliganden in denen die Verknüpfung zwischen den beiden Donoratomen durch eine gesättigte, aus drei Atomen bestehende Kohlenstoffkette hergestellt wird und die folglich bei der Koordination an ein Metallzentrum einen sechsgliedrigen Chelatring ausbilden, zeigen in entsprechenden Katalysereaktionen meist nur geringe Stereoselektivitäten. Eine der Ausnahmen bildet z.B. das *SKEWPHOS* (Abb. 50),^[86,87] mit dem in enantioselektiven Hydrierungen Enantiomerenüberschüsse von mehr als 90 % erzielt werden können. Damit übertrifft es sogar das einen Chelatfünfring ausbildende homologe *CHIRAPHOS*.^[88] Die üblicherweise schlechteren Selektivitäten der Sechsringchelate werden auf ihre größere konformative Flexibilität zurückgeführt, denn sie besitzen im Vergleich zu ihren fünfgliedrigen Pendants einen zusätzlichen Torsionsfreiheitsgrad (wenn sechs Distanzen und vier Valenzwinkel definiert sind).^[89] Deshalb kann der Chelatsechsring eine größere Anzahl unterschiedlicher Konformationen einnehmen. Das wird z.B. daraus ersichtlich, dass in den Festkörperstrukturen der Metall-Templete des *SKEWPHOS*-Liganden je nach Art des Koliganden entweder Sessel-, wie in $[\text{SKEWPHOSRh}(\text{NBD})]^+$, oder Twistkonformationen, wie in $[\text{SKEWPHOSRh}(\text{COD})]^+$, gefunden werden.^[86] Da die Phenylringe der PPh_2 -Gruppen in der Sesselkonformation eine symmetrische Reaktionstasche aufspannen, kann die im Kohlenstoffrückgrat liegende chirale Information nur unzureichend auf das katalytisch aktive Zentrum übertragen werden.^[79,80] Die beobachtete starke Enantiodiskriminierung in *SKEWPHOS*-Metall-Templaten ist deshalb auf die Twistkonformationen zurückzuführen.^[90] Die Analyse der konformativen Verhältnisse in Komplexen von chiral substituierten 1,3-Diaminopropanen ergibt,^[91] dass bei einem zu *SKEWPHOS* analogen Substitutionsmuster die Twistkonformation energetisch bevorzugt sein sollte. Im Fall der chiralen 1,3-Diphosphanylpropane ist das vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend,^[80,87] um generelle Trends bezüglich der von ihnen gebildeten Chelatringe zu erkennen. Auch genaue molekülmechanische Berechnungen hierzu fehlen noch. Aus diesem Grund wurde in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von Komplexen des Typs $[(\eta^1\text{-PR}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}'_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+ \text{PF}_6^-$ synthetisiert und strukturell charakterisiert. Außerdem wurden die Komplexe auf ihre katalytische Aktivität und Selektivität bei der enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)-2-Acetamidozimtsäure überprüft.^[13,14] Im Festkörper werden für die Komplexe abhängig von den Substituenten R und R' an den Phosphoratomen die für Chelatsechsringe erwarteten Sessel- oder Twistkonformere gefunden. In Lösung ist generell ein dynamisches Verhalten zu beobachten, was die zu erwartende konformative Flexibilität der Sechsringe dokumentiert. Die direkte Korrelation der in der Katalyse beobachteten Enantioselektivitäten der verschiedenen Derivate des verwendeten Ligandsystems mit

strukturellen Merkmalen der Festkörperkonformationen der Präkatalysatoren, gelingt nicht. Es lassen sich lediglich einige Tendenzen erkennen. Mit den in einer Sesselkonformation vorliegenden Komplexe konnten nur niedrige Selektivitäten bis maximal 49 % *ee* erreicht werden, während für die in einer Twistkonformation kristallisierenden Systeme Enantioselektivitäten von bis zu 85 % beobachtet wurden. Außerdem tritt eine starke Enantiodiskriminierung im Fall der Twistchelate immer dann auf, wenn die beiden Phosphandonoren unterschiedliche Arylsubstituenten tragen und eine der beiden PR₂-Gruppen einen Rest R mit *ortho*-Substitution aufweist.^[13,14]

Erste Voraussetzung für ein effektives Katalysatorsystem ist im vorliegenden Fall also die Einschränkung der konformativen Flexibilität des von Ligand und Metall gebildeten Chelatsechsrings und die Erzwingung einer Twistkonformation. Die so erzeugte C₂-Symmetrie des Koordinationsraumes um das Metallzentrum wird dann durch die beiden unterschiedlichen Phosphandonoren weiter erniedrigt. Dies wird am effektivsten mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten erreicht. Die durch die Twistkonformation des Chelatrings vorgegebene unsymmetrische Rotationsstellung der Arylringe (vgl. Abb. 52) verstärkt die Asymmetrie des Koordinationsraumes, wobei *ortho*-Substituenten für eine maximale räumliche Differenzierung sorgen.

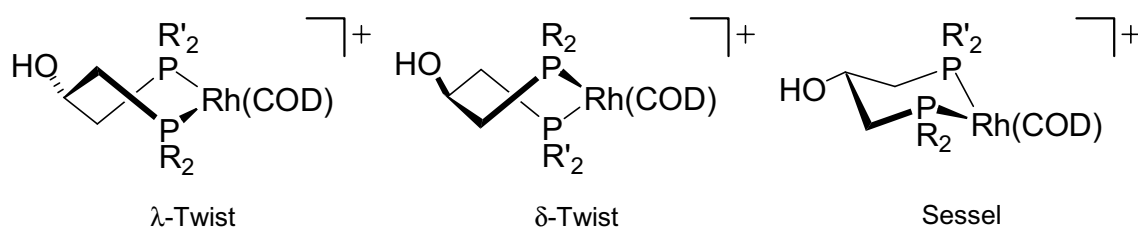
Eine solche Interpretation, die allein auf der Analyse der konformativen Verhältnisse in den Festkörperstrukturen der Präkatalysatoren basiert, vernachlässigt zwangsläufig alle Effekte, die sich aufgrund der innermolekularen Beweglichkeit der Verbindungen in Lösung ergeben. Die schon in einer früheren Arbeit festgestellte Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren belegt,^[13,14] dass in Lösung nicht von einem statischen Verhalten der Komplexe ausgegangen werden kann. Deshalb muss auch ihre konformative Flexibilität in die Analyse mit einbezogen werden. Aus diesem Grund soll im Folgenden eine Reihe von Komplexen, deren Festkörperstrukturen bekannt sind, mit NMR-Methoden untersucht werden, um Informationen über die in Lösung relevanten Konformere und die zwischen diesen bestehenden Gleichgewichte zu erhalten. Mit Hilfe dieser experimentellen Daten zur thermodynamischen Stabilität einzelner Konformationen und zur Kinetik ihrer gegenseitigen Umwandlungen wird eine verbesserte Basis für die Interpretation der Eigenschaften des Katalysatorsystems geschaffen.

In Verbindung mit der in unserer Arbeitsgruppe parallel zu diesen Untersuchungen für die Komplexe entwickelten Kraftfeldbeschreibung, die auf der globalen Optimierung der relevanten Kraftfeldparameter auf der Basis der Festkörperstrukturen beruht und deren Validierung durch die experimentellen Daten erfolgt,^[92,93] ergibt sich somit die Möglichkeit,

das makroskopische Verhalten der Präkatalysatorkomplexe auf molekularer Ebene zu verstehen. Damit wäre ein weiterer Schritt auf dem Weg zur Vorhersage der katalytischen Eigenschaften eines spezifischen Systems getan.

3.1 Strukturelle Eigenschaften der Komplexe $[(\eta^1\text{-PR}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}'_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+\text{PF}_6^-$ (**13–19**)

Die nachfolgend beschriebenen NMR-Untersuchungen umfassen insgesamt sieben Verbindungen des Typs $[(\eta^1\text{-PR}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}'_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+\text{PF}_6^-$, deren Konformationen im Festkörper bekannt sind.^[13,14,94] Die Tabelle 21 zeigt die Konstitution der untersuchten Verbindungen **13–19** und gibt einem Überblick über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen.



Verbindung	PR ₂	PR' ₂	RSA	Chiralität
13	PMes ₂	PPh ₂	Twist	λ / δ (S)
14	DBP	PMes ₂	Twist	δ (R)
15	PMes ₂	PEt ₂	Twist	λ / δ (S,R)
16	PMes ₂	P(2-MeOPh) ₂	Twist	λ / δ (R)
17	P(2-MeOPh) ₂	PPh ₂	Twist	λ / δ (S)
18	P(o-Tol) ₂	PPh ₂	Sessel	OH _{eq} (R)
19	P(o-Tol) ₂	PEt ₂	Sessel	OH _{eq} (S,R)

Tabelle 21 Für die untersuchten Verbindungen **13–19** im Festkörper gefundene Konformationen des Chelatsechsrings

Der von dem chiralen Bisphosphanliganden und dem Rhodiumatom gebildete Chelatsechsring nimmt abhängig von den Substituenten R bzw. R' der Phosphoratome entweder eine Sessel- oder eine Twistkonformation ein. Aus dem Vergleich der Substitutionsmuster der Komplexe geht hervor, dass zumindest in Bezug auf die Festkörperstrukturen eine gezielte Steuerung der Ringkonformation möglich ist. Alle Verbindungen mit einem sterisch anspruchsvollen PMes₂-Donor kristallisieren in Twistkonformationen (**13–16**). Die *ortho*-Tolylgruppen tragenden Komplexe (**18, 19**) nehmen jeweils eine Sesselkonformation ein. Um eine Twistkonformation zu erzeugen reicht es also nicht aus nur eine der beiden aromatischen *ortho*-Positionen der Arylringe mit einer Methylgruppe zu besetzen, sondern der Substituent muss bei einfacher *ortho*-Substitution um ein weiteres Atom vergrößert werden, um die

Sesselkonformation zu destabilisieren, wie anhand von Komplex **17** zu erkennen ist (Tabelle 21). Ist aufgrund des Substitutionsmusters eine Twistkonformation bevorzugt, wie im Fall der Komplexe **13–17**, so finden sich mit einer Ausnahme (Komplex **14**) immer beide Twistformen (λ und δ) im Kristall (Abb. 55).^[95]

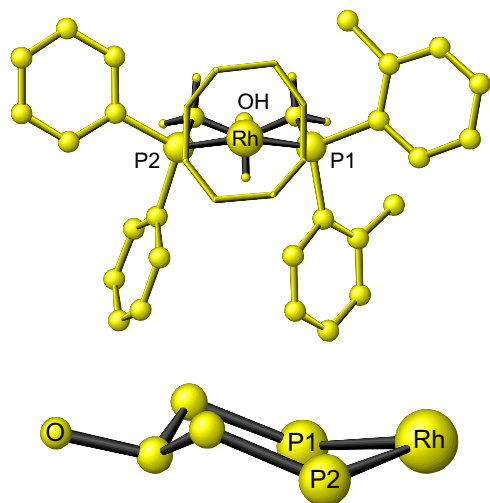


Abb. 51 Im Kristall für **18** gefundene Sesselkonformation; die Bindungen zu den C-Atomen des COD-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt, außerdem sind alle H-Atome, bis auf die des Chelatringes, ausgeblendet (oben); im unteren Teil der Abbildung ist der Chelatring isoliert dargestellt.

Im Gegensatz dazu tritt in den Festkörperstrukturen von **18** und **19** jeweils nur die Sesselkonformation auf, in der die Hydroxylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom des Chelatringes die äquatoriale Position einnimmt (Abb. 51). Die durch Ringinversion dieser Sesselkonformation entstehende diastereomere Sesselform, in der die OH-Gruppe die axiale Position besetzt, wird im Festkörper nicht beobachtet.

Die Stellung der Arylringe an den PR_2 -Gruppen lässt sich in den Verbindungen entsprechend ihrer Orientierung relativ zum Rhodiumzentrum charakterisieren. Am Beispiel des Komplexes **18** (Abb. 51) erkennt man, dass in den Chelaten mit Sesselkonformation die beiden äquatorialen

Arylringe dem Rhodiumatom jeweils die Ringfläche (*face*) zuwenden, wohingegen die beiden axialen Arylringe die Ringkante (*edge*) auf das Metall richten. Dadurch entsteht in den Chelatkomplexen mit Sesselkonformation eine annähernd spiegelsymmetrische Koordinationsumgebung um das Metallzentrum. Die idealisierte C_s -Symmetrie dieses Koordinationsraumes wird lediglich durch die unterschiedlichen Substituenten an den beiden Phosphoratomen gestört. In Abb. 52 (linke Hälfte) ist die für Chelatsechsringe mit Sesselkonformation typische *edge/face–face/edge*-Anordnung der Arylringe schematisch dargestellt. Diese Anordnung ist in der dargestellten Idealform in dem achiralen Rhodiumkomplex $[HOCH(CH_2PPh_2)_2Rh(COD)]^+$ verwirklicht.^[13,14]

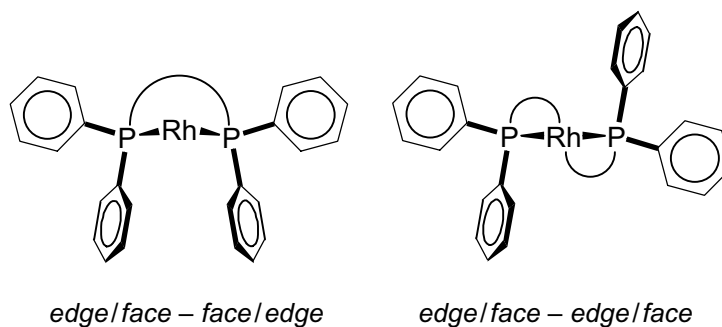


Abb. 52 Schematische Darstellung der unterschiedlichen „*edge/face*“-Anordnungen der Arylringe in der Sessel- (links) und Twistkonformation (rechts)

Im Unterschied zur Sesselform können die Twistkonformationen des Chelatsechsrings maximal eine C_2 -Symmetrie besitzen, d.h. sie sind chiral, selbst wenn zwei gleiche PR_2 -Gruppen im Komplex vorhanden sind. Die durch eine Ringinversion ineinander

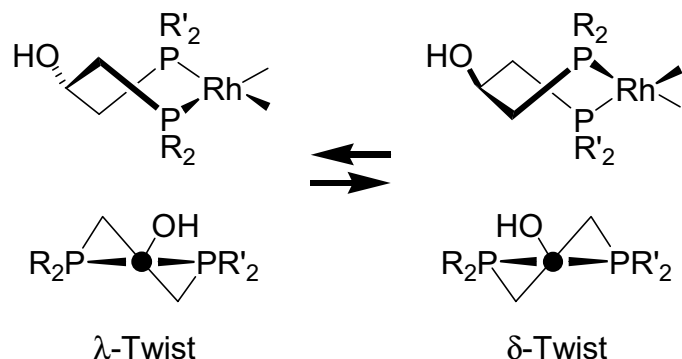


Abb. 53 Durch Inversion des Chelatringes ineinander überführbare diastereomere λ -Twist und δ -Twistkonformationen in zwei Ansichten

überführbaren λ -Twist- und δ -Twistformen sind enantiomere zueinander. Wird aber, wie im vorliegenden Fall, neben der axialen Chiralität dieser Ringkonformationen, durch das asymmetrische Kohlenstoffatom des Chelatliganden ein zusätzliches Chiralitätselement in das Molekül eingeführt, so werden durch die Ringinversion diastereomere λ -Twist- und δ -Twistkonformationen erzeugt (Abb. 53). Die beiden Diastereomere unterscheiden sich in der Orientierung der Hydroxylgruppe. In der λ -Twistform ist diese in Richtung auf die PR'_2 -Gruppe orientiert, in der δ -Twistform ist sie auf die PR_2 -Gruppe gerichtet. Dies würde nur im Fall von gleichen Resten ($R = R'$) einer enantiomeren Situation entsprechen. Der geringe Unterschied zwischen den beiden Konformationen erklärt, warum im Festkörper für die Komplexe **13** und **15–17** jeweils sowohl die λ -Twist als auch die δ -Twistkonformation des Chelatringes gefunden wird. Nur die Verbindung **14** bildet in dieser Beziehung eine Ausnahme. Die in einer *face/face*-Rotationsstellung fixierten Arylringe des Dibenzophospholylysubstituenten (DBP) führen hier zu einer stärkeren Diskriminierung der beiden möglichen Twistkonformere.

Im Unterschied zu den Sesselformen, in denen nur axiale und äquatoriale exocyclische Bindungen vorkommen, können in den Twistkonformationen pseudoäquatoriale (*eq*), pseudoaxiale (*ax*) und isokline (*i*) Bindungen unterschieden werden (Abb. 54).^[96] Entsprechend der Definition sind die OH-Gruppe und das Methinproton über zwei identische isokline Bindungen mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbunden, während die Positionen der Substituenten an den Phosphoratomen als pseudoäquatorial bzw. pseudoaxial zu beschreiben sind. Aus Abb. 52 (rechts) geht hervor, dass analog zu den Sesselformen auch in den Twistkonformationen des Chelatringes pseudoäquatoriale

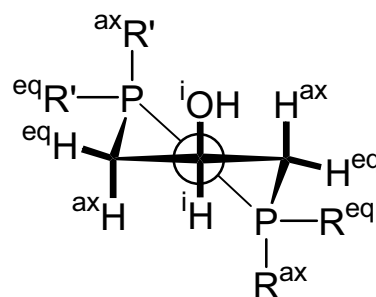


Abb. 54 Definition der unterschiedlichen Bindungen in Twistkonformeren: pseudoaxial (*ax*), pseudoäquatorial (*eq*), isoklin (*i*).

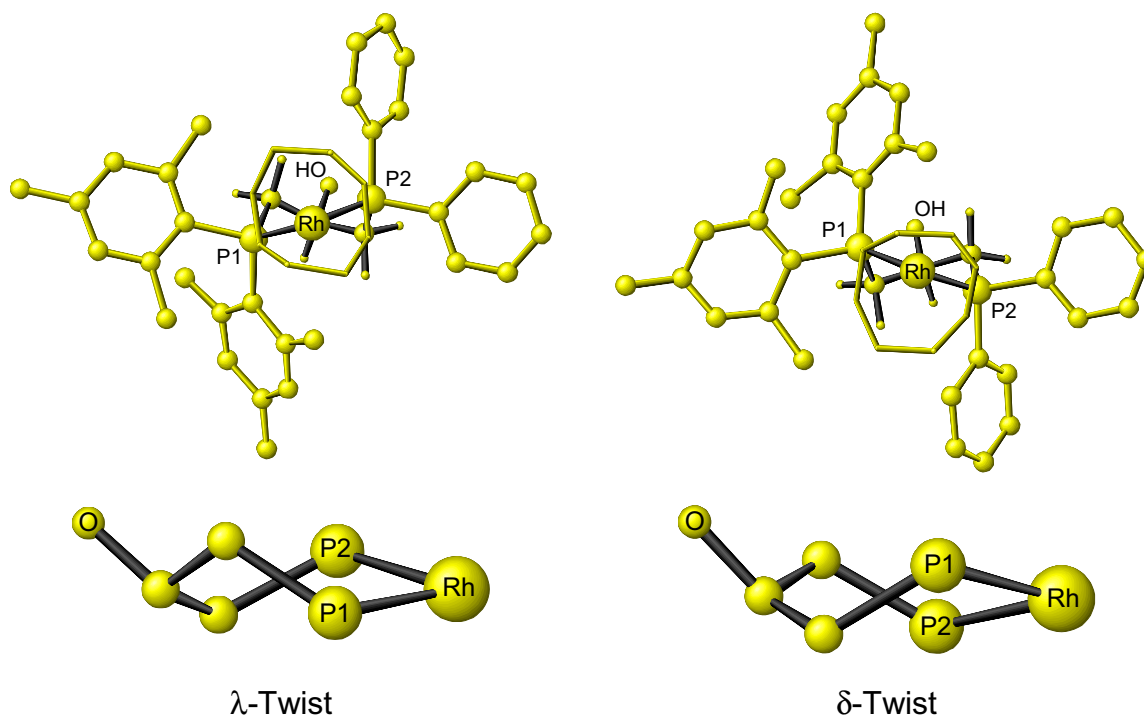


Abb. 55 Im Kristall für **13** gefundene λ - und δ -Twistkonformationen; der Übersichtlichkeit halber sind die Bindungen vom Rhodiumatom zu den C-Atomen des COD-Liganden nicht gezeigt, zusätzlich wurden alle H-Atome mit Ausnahme der des Chelatringes ausgeblendet (oben); im unteren Teil der Abbildung sind die beiden Chelatringe isoliert dargestellt.

Arylringe die Ringfläche (*face*) und pseudoaxiale Arylgruppen die Ringkante (*edge*) auf das Metall richten. Bedingt durch die Twistkonformation des Chelatringes ergibt sich hierbei eine chirale, C_2 -symmetrische Koordinationsumgebung (unter Vernachlässigung einer unterschiedlichen Substitution der beiden P-Atome), weil in den durch die P–Rh–P-Ebene getrennten Halbräumen alternierend pseudoäquatoriale und pseudoaxiale Ringe auftreten. Auf diese Weise entsteht ein *edge/face–edge/face*-Substitutionsmuster (vgl. auch Abb. 55).

Die *edge/face*-Anordnung der Arylgruppen in Komplexen mit chiralen bidentaten Phosphanliganden ermöglicht eine effektive Übertragung der Chiralität des Phosphangerüsts auf das reaktive Zentrum,^[97] da die Koordination eines prochiralen Substrates diagonal vor den pseudoäquatorialen Arylringen, die jeweils eine *face*-Orientierung einnehmen, erfolgen sollte.^[98] Daher wird dieses Strukturmotiv als Ursache für die in der Katalyse beobachteten Selektivitäten angeführt. Allerdings zeigen NOE-Untersuchungen und molekülmechanische Rechnungen an solchen Systemen,^[99] dass für die aromatischen Ringe eine praktisch uneingeschränkte Rotation in Lösung möglich ist. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Festkörperstruktur eines Katalysatorsystems und seinem Verhalten in der Katalyse kann daher nicht hergestellt werden.

Aus diesem Grund wird das Verhalten der Präkatalysatorkomplexe **13**–**19** in Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Verbindungen gelegt, die im

Festkörper eine Twistkonformation aufweisen (**13–17**, Tabelle 21), da diese sich in der Katalyse als effizienter erwiesen haben.

3.2 NMR-Untersuchungen zur Konformation der Komplexe mit PMes_2 -Donor (**13–16**)

Im folgenden Abschnitt wird am Beispiel des Komplexes **13** explizit das Vorgehen zur vollständigen Zuordnung der ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Resonanzen der Verbindungen $[(\eta^1\text{-PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+\text{PF}_6^-$ (mit $\text{PR}_2 = \text{PPh}_2, \text{DBP}, \text{PEt}_2$ und $\text{P}(2\text{-MeOPh})_2$) **13–16** beschrieben. Danach wird auf die (analog erfolgende) Zuordnung der NMR-Signale der Verbindungen **14–16** nur noch anhand einzelner Beispiele eingegangen.

3.2.1 Zuordnung der NMR-Spektren von $[(\eta^1\text{-PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+$ (**13**)

3.2.1.1 Auswertung der $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC- und der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-Spektren

Die Festkörperstruktur des Komplexes $[(\eta^1\text{-PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+$ **13** enthält zwei unabhängige Moleküle mit identischer Chiralität am asymmetrischen Kohlenstoffatom, aber spiegelbildlichen Chelatringkonformationen (Abb. 55). Der Komplex liegt aufgrund seines sterisch anspruchsvollen PMes_2 -Donors in einer Twistkonformation vor. Die Mesitylringe der PMes_2 -Gruppe und die Phenylringe des PPh_2 -Substituenten zeigen die erwartete alternierende *edge/face*-Anordnung. Die beiden durch eine Ringinversion ineinander überführbaren Twistformen mit (*S*)-konfiguriertem Rückgratkohlenstoffatom sind in Abb. 56 schematisch dargestellt.

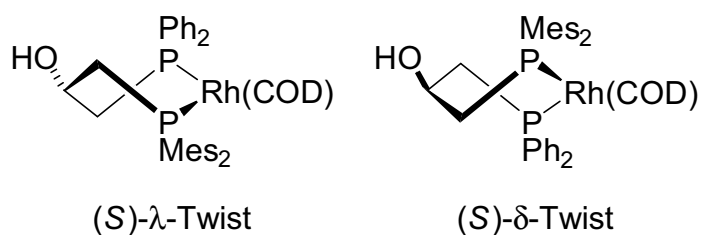


Abb. 56 Der Festkörperstruktur entnommene Konformationen des Komplexes **13**

Beim Auflösen der Verbindung **13** in Dichlormethan beobachtet man in den NMR-Spektren bei Raumtemperatur zwei Isomere in einem Konzentrationsverhältnis von etwa 5:1. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erkennt man neben dem für alle

untersuchten Verbindungen bei $\delta \approx -144.5$ erscheinenden Septett des PF_6^- -Anions ($^1J_{\text{PF}} = 711 \text{ Hz}$) weitere 16 Resonanzlinien, die aufgrund ihres deutlichen Intensitätsunterschiedes und der Separierung in einzelne Multipletts leicht den beiden Spezies zugeordnet werden können (Abb. 57).

Die beiden Phosphoratome der Isomere sind jeweils diastereotop zueinander. Dadurch tritt in den ^{31}P -NMR-Spektren zusätzlich zur $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplung eine $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung auf, sodass für

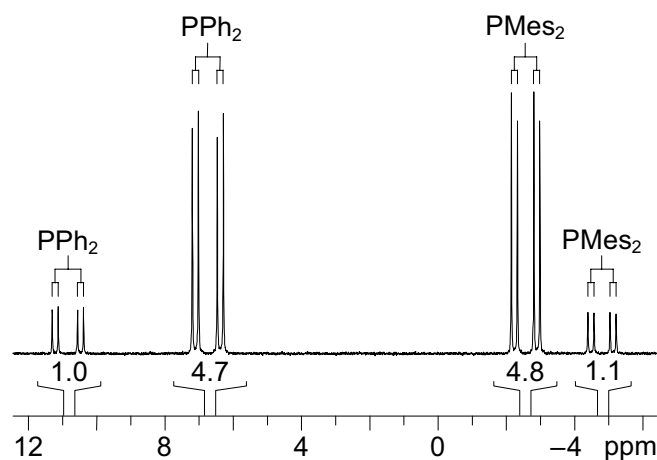


Abb. 57 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** bei 298 K; die Zahlen unterhalb der Resonanzsignale geben das jeweilige Integralverhältnis an (Messfrequenz: 202.5 MHz).

jedes Phosphoratom ein Dublett-von-Dublett-Signal beobachtet wird. Aufgrund des Intensitätsunterschiedes lässt sich das innere Signalpaar eindeutig den beiden P-Atomen des Hauptisomers zuordnen (Abb. 57). Mit Hilfe zweidimensionaler heteronuklearer Korrelationsexperimente ($^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektren, vgl. Abb. 60) kann gezeigt werden, dass das tieffeldverschobene Multipllett des

Hauptisomers dem Phosphoratom der PPh_2 -Gruppe zuzuordnen ist ($\delta_{\text{P}_2} = 6.74$, $^1J_{\text{RhP}_1} = 148.0$ Hz, $^2J_{\text{P}_2\text{P}_1} = 36.1$ Hz), während das Signal des PMes_2 -Substituenten bei höherem Feld ($\delta_{\text{P}_1} = -2.57$, $^1J_{\text{RhP}_1} = 133.2$ Hz, $^2J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 36.1$ Hz) erscheint. Für das Nebenisomer ergibt sich eine analoge Signalabfolge mit der Resonanz des PPh_2 -Donors bei $\delta = 10.84$ ($^1J_{\text{RhP}_2} = 149.8$ Hz, $^2J_{\text{P}_2\text{P}_1} = 36.1$ Hz) und dem Multipllett der PMes_2 -Gruppe bei $\delta = -4.81$ ($^1J_{\text{RhP}_1} = 131.3$ Hz, $^2J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 36.1$ Hz).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** wird dominiert von sechs intensiven Singulett-Signalen im Bereich zwischen $\delta = 1.6$ – 3.6 , die alle ein identisches Integralverhältnis aufweisen (vgl. Abb. 60). Aufgrund der Signalintensität, der Multiplizität und der charakteristischen chemischen Verschiebung sind diese Resonanzen eindeutig den sechs zueinander diastereotopen Methylgruppen der beiden Mesitylringe des Hauptisomers zuzuordnen. Dies schließt eine freie Rotation der Mesitylgruppen in Lösung aus, da sonst gemittelte Signale für die beiden *ortho*-Methylgruppen eines Ringes auftreten müssten. Somit ist für den PMes_2 -Donor eine weitgehend statische Konformation in Lösung anzunehmen.

Da das Nebenisomer in deutlich geringerer Konzentration vorliegt, wird das Auffinden der zugehörigen ^1H -NMR-Signale erschwert. Daher konzentriert sich die genauere Analyse der NMR-Spektren zunächst auf das Hauptisomer von **13**. Mit einer Kombination von zweidimensionalen homo- und heteronuklearen Korrelationsexperimenten kann eine vollständige Zuordnung aller relevanten Kerne (^1H , ^{13}C , ^{31}P) vorgenommen werden. Die Benennung der einzelnen Kerne folgt dabei dem in Abb. 58 gezeigten Schema.

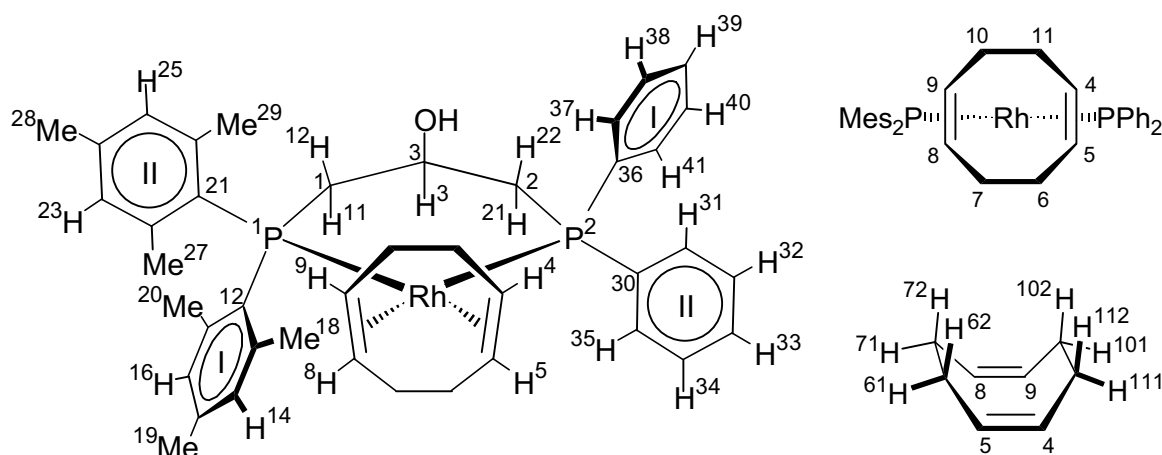


Abb. 58 Bezeichnung der H-, P- und C-Atome des Komplexes **13**; die C-Atome erhalten, sofern sie nicht speziell bezeichnet sind, die gleiche Nummer wie die direkt gebundenen H-Atome; die aromatischen C-Atome sind beginnend mit den *ipso*-C-Atomen jeweils im Uhrzeigersinn aufsteigend durchnummeriert; die Methylenkohlenstoffatome der CH_2P -Gruppen erhalten die gleiche Zahl wie das zugehörige P-Atom.

Das ^1H , ^1H -DQF-COSY-Spektrum (Abb. 59) zeigt große skalare $^n J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zwischen den Protonen auf. Dementsprechend lassen sich die einzelnen Protonen anhand der Kreuzsignale zu verschiedenen unabhängigen Spinsystemen gruppieren. Die Resonanzen der Methylgruppen sind mit vier diskreten Resonanzen im aromatischen Bereich korreliert (Abb. 59, links oben). Diese im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bzw. Dublett erscheinenden Signale sind den vier *meta*-Protonen der beiden Mesitylringe zuzuordnen. Die beiden dem gleichen Mesitylring angehörenden *meta*-Protonen sind über eine $^4 J_{\text{HH}}$ -Kopplung miteinander korreliert (Kreuzsignale H14/H16 und H23/H25; Abb. 59, links unten) und zeigen zusätzlich jeweils drei Korrelationen zu den *ortho*- und *para*-Methylprotonen dieses Ringes (H14, H16 mit H18, H19, H20 und H23, H25 mit H27, H28, H29; Abb. 59, links oben). Die skalare Kopplung zwischen den aromatischen *meta*-Protonen und den Protonen der *ortho*- bzw. *para*-ständigen Methylgruppen erfolgt über vier bzw. sechs Bindungen. Aus dem DQF-COSY-Spektrum lässt sich die zugehörige $^{4/6} J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante auf ca. 2 Hz abschätzen. Im eindimensionalen Protonenspektrum kann diese Kopplung aufgrund der Linienbreite der einzelnen Signale nicht mehr aufgelöst werden. Die einzige im ^1H -NMR-Spektrum sichtbare Aufspaltung der Resonanzen der Mesitylprotonen ergibt sich für H14. Für dieses Proton wird ein Dublett-Signal beobachtet ($^4 J_{\text{HP}} = 3.7 \text{ Hz}$), das bei Phosphor-entkopplung ebenfalls in ein breites Singulett übergeht. Über das beschriebene Kreuzsignalmuster lassen sich die beiden Spinsysteme der Mesitylgruppen *I* und *II* (Abb. 58) eindeutig festlegen. Dieses Muster, ebenso wie die chemischen Verschiebungen und die Multiplizität der Signale, bleibt für alle vier untersuchten mesitylsubstituierten Komplexe **13**–**16** annähernd konstant. Dies erleichtert zum einen die Zuordnung der einzelnen Signale

und deutet zum anderen an, dass die chemische Umgebung der Mesitylringe, d.h. die lokale Konformation um den PMe₂-Donor, in allen vier Komplexen sehr ähnlich ist.

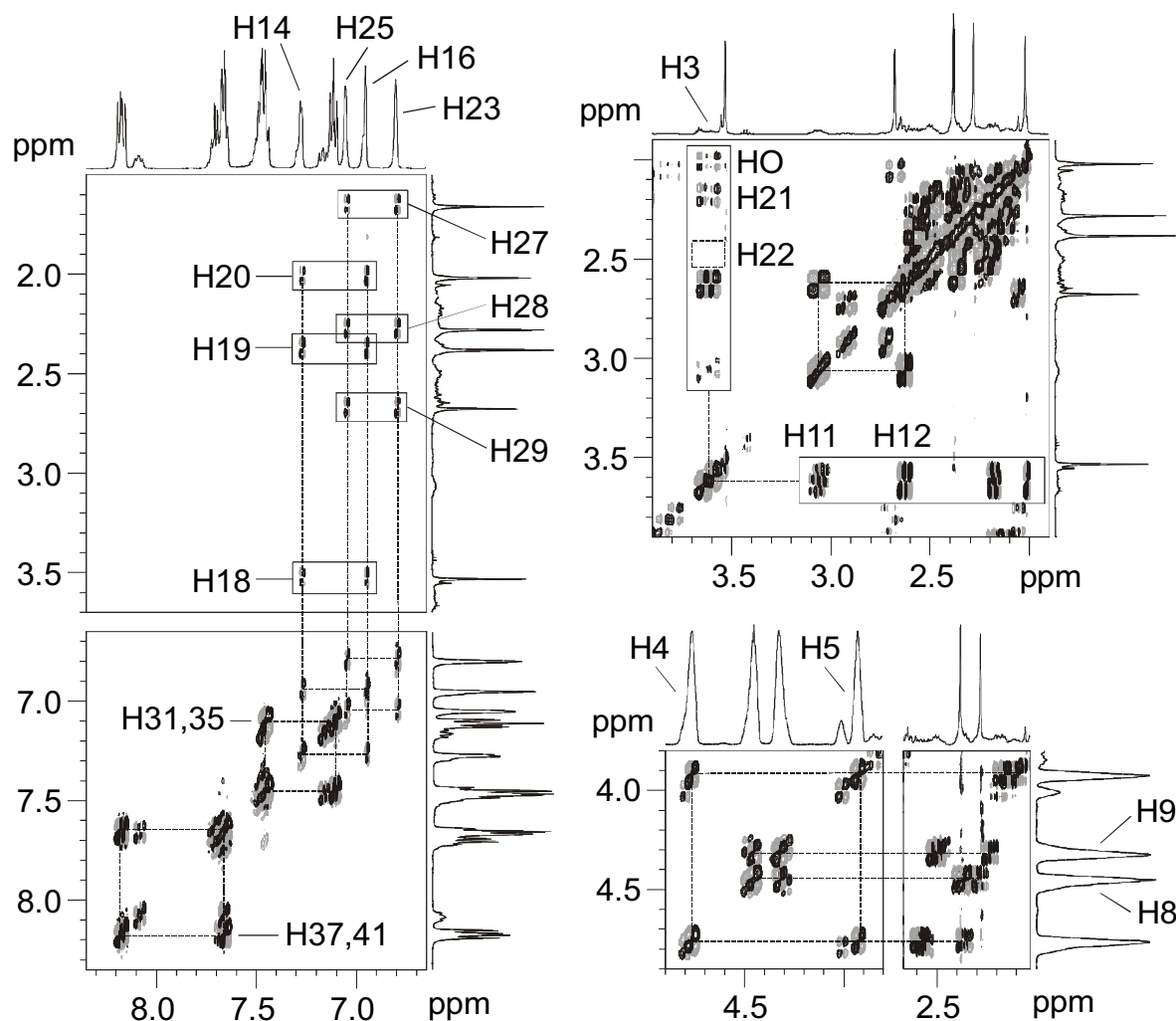


Abb. 59 Charakteristische Ausschnitte des ¹H,¹H-DQF-COSY-Spektrums von **13** bei 298 K (Messfrequenz: 500.13 MHz); die Konturlinien sind so gewählt, dass hauptsächlich die Signale des Hauptisomers zu sehen sind; die Bezeichnung der Signale entspricht Abb. 58.

Das ¹H,³¹P-HMBC-Spektrum verknüpft die Protonenresonanzen mit den Signalen der einzelnen ³¹P-Kerne. Dadurch wird eine Zuordnung der Phosphorresonanzen zu den einzelnen Phosphandonoren möglich. Für das ³¹P-NMR-Signal bei $\delta_p = -2.57$ werden Korrelations-signale zu allen zehn Protonen der beiden Mesitylringe beobachtet (Abb. 60). Somit kann dieses Signal eindeutig dem Phosphoratom der PMe₂-Gruppe zugeordnet werden (P1; Abb. 58). Das Dublett-von-Dublett-Signal bei $\delta_p = 6.74$ ist folglich dem Phosphoratom der PPh₂-Gruppe zuzuordnen. Ausgehend von diesem Phosphoratom erkennt man zwei intensive Korrelationen zu aromatischen Protonen bei $\delta_H = 7.11$ und 8.16 (Abb. 60). Diese lassen sich somit als die *ortho*-Protonen der Phenylringe des PPh₂-Substituenten identifizieren (H31,35 bzw. H37,41; Abb. 58). Im ¹H-NMR-Spektrum ergeben sich für die phenylischen *ortho*-Protonen zwei Multipletts bestehend aus sechs bzw. acht Resonanzlinien (H31,35: ptd;

H37,41: ddd). Bei Phosphorentkopplung gehen diese Multipletts jeweils in einfache Dublett-Signale über. Dies ermöglicht die getrennte Bestimmung der ${}^3J_{\text{HH}}$ - und der ${}^3J_{\text{HP2}}$ -Kopplungskonstanten (H31,35: ${}^3J_{\text{HH/HP}} = 6.8/9.5$ Hz und H37,41: ${}^3J_{\text{HH/HP}} = 7.1/11.4$ Hz).

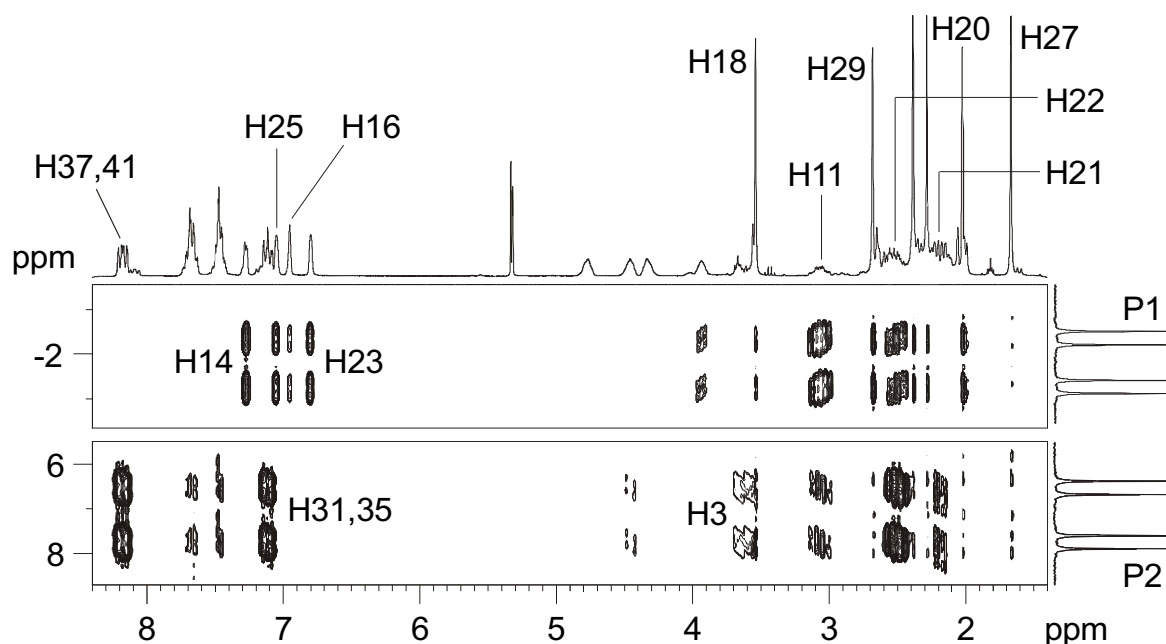


Abb. 60 Ausschnitte aus dem ${}^1\text{H}, {}^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrum (Mischzeit $\tau_m = 25$ ms) für die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen des Hauptisomers der Verbindung **13**; der obere Teil der Abbildung zeigt einen Ausschnitt der 2D-NMR-Matrix für das Signal der PMes_2 -Gruppe (P1), der untere Teil den entsprechenden Ausschnitt für die Resonanz der PPh_2 -Gruppe (P2).

Der Integration der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist zu entnehmen, dass die beiden Multipletts von jeweils zwei *ortho*-Protonen gebildet werden, d.h. für die beiden *ortho*-Protonen eines Phenylrings wird nur ein gemittelt Signal erhalten. Diese Signalmittelung belegt die freie Rotation der Phenylringe des PPh_2 -Donors.

Ausgehend von der bekannten Zuordnung der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signale kann eine Signalzuordnung für die Protonen des Chelatrings vorgenommen werden. Die relative Stärke der Kopplungen dieser Protonen sowohl untereinander als auch zu den Phosphor- und Kohlenstoffatomen ist ein wichtiger Indikator für die vorliegende Ringkonformation. Aufgrund der Abhängigkeit der 3J -Kopplungskonstanten zwischen zwei Kernen, die durch drei Bindungen voneinander getrennt sind, vom zugehörigen Torsionswinkel lässt sich die Konformation des Chelatrings im Idealfall sogar quantitativ bestimmen.

Das auf große ${}^nJ_{\text{HP}}$ -Kopplungen optimierte ${}^1\text{H}, {}^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrum (Mischzeit $\tau_m = 25$ ms) zeigt ausgehend von der ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz von P1 eine intensive Korrelation zu einem Multiplett-Signal bei $\delta_{\text{H}} = 3.07$ und eine schwächere Korrelation zu einem Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.49$ (Abb. 60). Ausgehend von der Resonanz von P2 beobachtet man drei schwächere Korrelationen zu Signalen bei $\delta_{\text{H}} = 2.17, 3.07$ und 3.63 und ein intensives Korrelationssignal

zu dem Multiplett-Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.49$ (Abb. 60). Die Konnektivitäten dieser Multipletts ergeben sich aus dem DQF-COSY-Spektrum, dessen aliphatischer Bereich in Abb. 59 (oben rechts) dargestellt ist. Die Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 3.07$, die aufgrund ihrer starken Korrelation mit P1 zu einem Methylenproton der CH_2PMes_2 -Gruppe des Chelatliganden gehören sollte, ist über ein intensives Kreuzsignal mit dem Signal seines geminalen Kopplungspartners bei $\delta_{\text{H}} = 2.62$ verknüpft (H11/H12). Das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 2.49$, das aufgrund seiner starken Kopplung zu P2 der an den PPh_2 -Donor gebundenen Methylengruppe des Chelatrings angehören sollte, ist über ein ähnlich starkes Kreuzsignal mit der Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 2.17$ verknüpft (H22/H21). Dies wird wegen der starken Überlagerung der Signale in diesem Spektralbereich erst dann aus dem in Abb. 59 (oben rechts) gezeigten Ausschnitt ersichtlich, wenn die Konturlinien so hoch gewählt werden, dass nur noch die intensivsten Korrelationen im DQF-COSY-Spektrum hervortreten.

Ausgehend von der Resonanz bei $\delta_{\text{H}} = 3.63$, die gemäß dem $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Experiment nur mit einem der Phosphoratom (P2) erkennbar korreliert ist, werden im DQF-COSY-Spektrum insgesamt vier Kreuzsignale beobachtet. Drei von diesen stellen eine Verknüpfung zu den Methylenprotonen des Chelatrings her. In diesen Korrelationen bilden sich folglich die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen des Methinprotons H3 des Chelatrings mit den Methylenprotonen H11, H12 und H21 ab (Abb. 59, oben rechts). Das vierte Kreuzsignal ist auf die Kopplung von H3 mit dem Hydroxylproton zurückzuführen. Ein Korrelationssignal zwischen H3 und H22 – dem verbleibenden Methylenproton der CH_2PPh_2 -Gruppe – wird auch dann nicht beobachtet, wenn die Konturlinien des COSY-Spektrums bis hinunter auf den Rauschpegel abgesenkt werden.

Dieser qualitativen Auswertung des DQF-COSY- und $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrums im Hinblick auf die Korrelationen zwischen dem Methinproton H3 und den über drei Bindungen mit diesem verknüpften Kernen können erste wichtige Hinweise auf die Konformation des Chelatrings des Hauptisomers von **13** entnommen werden. Die fehlende Korrelation H3/H22 und eine daraus abgeleitete $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante nahe Null impliziert einen zugehörigen Torsionswinkel H3–C3–C2–H22 (Abb. 58, Abb. 61) von ungefähr 90° (Karplus-Beziehung). Weitere konformativ relevante Informationen liefert das $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrum aufgrund der Beobachtung, dass unabhängig von den Mischzeiten der Experimente ($\tau_m = 25 - 80$ ms) der Kern H3 stets mit P2 aber nie mit P1 korreliert. Daraus lässt sich zusätzlich ableiten, dass die Torsion H3–C3–C1–P1 ebenfalls nahe 90° , der Torsionswinkel H3–C3–C2–P2 dagegen näher bei $0^\circ/180^\circ$ liegen sollte. Mit Hilfe der Zusatzinformationen der $^nJ_{\text{CH}}$ -Kopplungen ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) und der zwischen räumlich nahstehenden Kernen wirkenden dipolaren

Kopplung ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY) kann schließlich eindeutig gezeigt werden, dass die Verbindung **13** in Lösung die Twistkonformation beibehält (vgl. Abb. 55). Außerdem wird es möglich zu entscheiden, in welcher der beiden Twistformen (δ oder λ) das Hauptisomer vorliegt.

Die Konnektivitäten der vier olefinischen Protonen des COD-Liganden sind dem unteren rechten Ausschnitt von Abb. 59 zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass sich die Protonen der beiden Doppelbindungen in ein stark koppelndes äußeres (H4/H5: $\delta = 4.77 / 3.92$) und inneres Signalpaar (H8/H9: $\delta = 4.46 / 4.33$) aufteilen. Die von den einzelnen olefinischen Protonen ausgehenden Korrelationen in den aliphatischen Bereich ($\delta = 2.6 - 2.1$) veranschaulichen die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zu den beiden diastereotopen Protonen der jeweils benachbarten Methylengruppe (z.B. H9/H101 bzw. H9/H102; vgl. Abb. 58).

3.2.1.2 Auswertung der $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektren

Die protonenträgenden ^{13}C -Kerne lassen sich mit Hilfe des $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-Experiments unmittelbar zuordnen, da die Korrelationssignale die ^{13}C -NMR-Resonanz eines Kohlenstoffatoms mit der ^1H -NMR-Resonanz des zugehörigen Wasserstoffkerns verknüpfen.

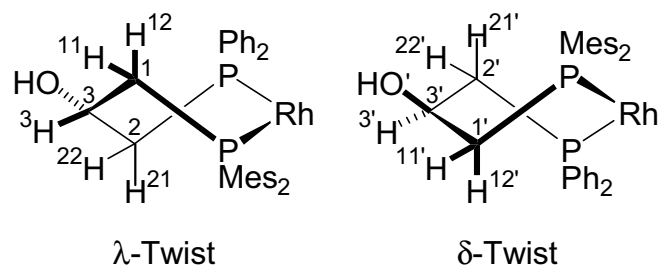


Abb. 61 Bezeichnung der H- und C-Atome der beiden Twistformen des Chelatrings von **13**

Außerdem lässt sich durch diese Visualisierung der $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung in einer 2D-NMR-Matrix (Abb. 62, Abb. 63) die Richtigkeit der bisher getroffenen Zuordnungen auf einfache Weise überprüfen.

Das Signal von H3 ($\delta_{\text{H}} = 3.63$) korreliert mit einem Dublett-von-Dublett-Signal bei $\delta_{\text{C}} = 65.7$ (C3, $^2J_{\text{CP}} = 3.7 / 1.7$ Hz), das im ^{13}C -135°DEPT-NMR-Spektrum als Methinkohlenstoffatom identifiziert werden kann. Die beiden Resonanzen des geminalen Methylenprotonenpaares H11 und H12 sind mit ein und demselben Kohlenstoffatom verknüpft, dessen Resonanz bei $\delta_{\text{C}} = 34.6$ (C1, dd, $^nJ_{\text{PP}} = 27.2 / 20.9$ Hz) erscheint (Abb. 62; oben). Das Kohlenstoffatom C2 ($\delta_{\text{C}} = 30.6$, m, $^nJ_{\text{PP}} = 25.3 / 10.0$ Hz) ist anhand der $^1J_{\text{CH}}$ -Korrelationssignale zu den Methylenprotonen H21, H22 nur schwer zu identifizieren, da die ^{13}C -NMR-Resonanz von zwei Signalen der Methylenkohlenstoffatome des COD-Koliganden überlagert wird. Es kann aber über seine $^nJ_{\text{CH}}$ -Fernkopplungen zu anderen Protonen des Chelatrings eindeutig identifiziert werden (vgl. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC).

Anhand der in Abb. 62 und Abb. 63 gezeigten Ausschnitte lassen sich so alle C–H-Paare innerhalb des Hauptisomers von **13** auffinden. Ausgehend von einem bereits zugeordneten

Proton muss dazu lediglich die ^{13}C -NMR-Resonanz aufgesucht werden, die über ein grau markiertes Korrelationssignal mit der ^1H -NMR-Resonanz verknüpft ist. Für die Kohlenstoffatome der beiden olefinischen Spinsysteme des COD-Liganden ergibt sich beispielsweise eine im Vergleich zu den Protonen (vgl. 3.2.1.1) invertierte Signalabfolge. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal wird für C9 beobachtet, an das sich zu höherem Feld die Resonanzen von C5 und C4 anschließen, gefolgt von dem hochfeldverschobenen Signal von C8 (Abb. 62; unten).

Zur vollständigen Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale und zur Bestimmung konformativ relevanter $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungsparameter dient das $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Experiment.

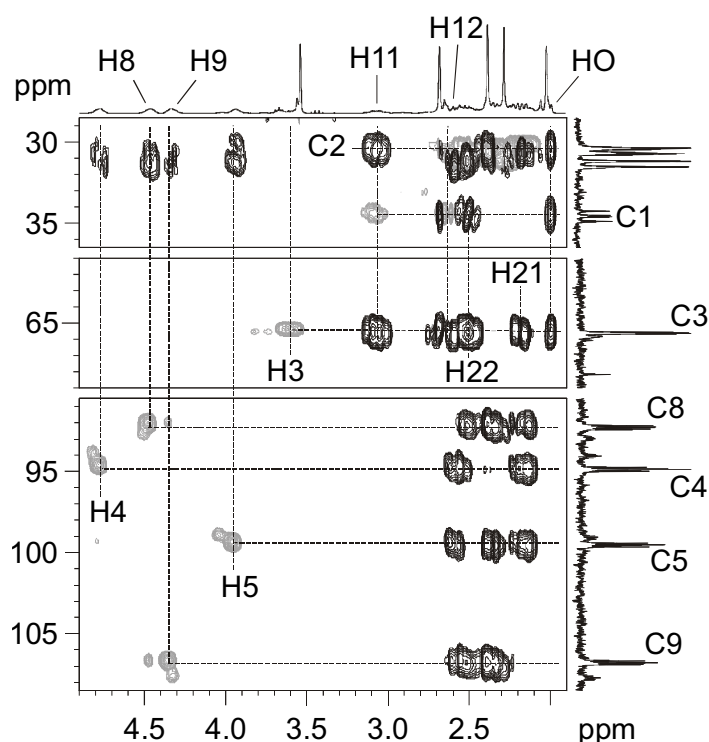


Abb. 62 Überlagerung der $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC- und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektren von **13**; $^1J_{\text{CH}}$ -Korrelationen sind in grau, $^nJ_{\text{CH}}$ -Korrelationen ($n=2-4$) sind in schwarz dargestellt; zur Benennung der Signale vgl. Abb. 58.

Damit lassen sich skalare Fernkopplungen ($^nJ_{\text{CH}}$, $n > 1$) zwischen Protonen und ^{13}C -Kernen in ein zweidimensionales NMR-Spektrum abbilden. Im allgemeinen ergeben sich die intensivsten Korrelationen bei einer skalaren Kopplung der betreffenden Kerne über drei Bindungen ($^3J_{\text{CH}}$), normalerweise lassen sich aber auch $^2J_{\text{CH}}$ - und $^4J_{\text{CH}}$ -Kopplungen detektieren. Auf diese Weise wird es möglich die Konnektivitäten der Kerne untereinander zu ermitteln bzw. zu überprüfen, da das 2D-NMR-Spektrum eine redundante Beschreibung der über die

skalare Kopplung hergestellten Nachbarschaftsverhältnisse liefert. Ein Kern ist normalerweise über die verschiedenen $^nJ_{\text{CH}}$ -Kopplungswege mit mehreren anderen korreliert und eine falsche Zuordnung führt zwangsläufig zu Inkonsistenzen in der Argumentation. Auch bei diesem Experiment stellen die Intensitäten der Korrelationssignale ein Maß für die Größe der Kopplungskonstanten dar, sodass eine Beziehung zwischen den $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten und den zugehörigen Torsionswinkeln hergestellt werden kann (Karplus-Beziehung mit maximaler Kopplung bei $0^\circ/180^\circ$ und minimaler Kopplung bei 90°).

Zunächst lassen sich die im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum nicht detektierbaren quartären Kohlenstoffatome des Komplexes **13** zuordnen. Das *ipso*-Kohlenstoffatom C12 ($\delta_{\text{C}} = 125.3$) des Mesitylringes *I* (Abb. 58) ist über $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen mit den Protonen H14, H16, H18 und H20 verbunden (Abb. 63, links unten) und das *ipso*-Kohlenstoffatom C21 ($\delta_{\text{C}} = 124.7$) der zweiten Mesitylgruppe ist in analoger Weise mit den Protonen H25, H23, H29 und H27 verknüpft. Korrelationen zwischen diesen *ipso*-Kohlenstoffatomen und den Protonen H19 und H28 werden nicht beobachtet. Daraus ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass es sich bei letzteren um die Protonen der beiden *para*-ständigen Methylgruppen des PMes_2 -Donors handelt. Diese sind im Unterschied zu den übrigen Protonen durch fünf Bindungen von den *ipso*-C-Atomen getrennt.

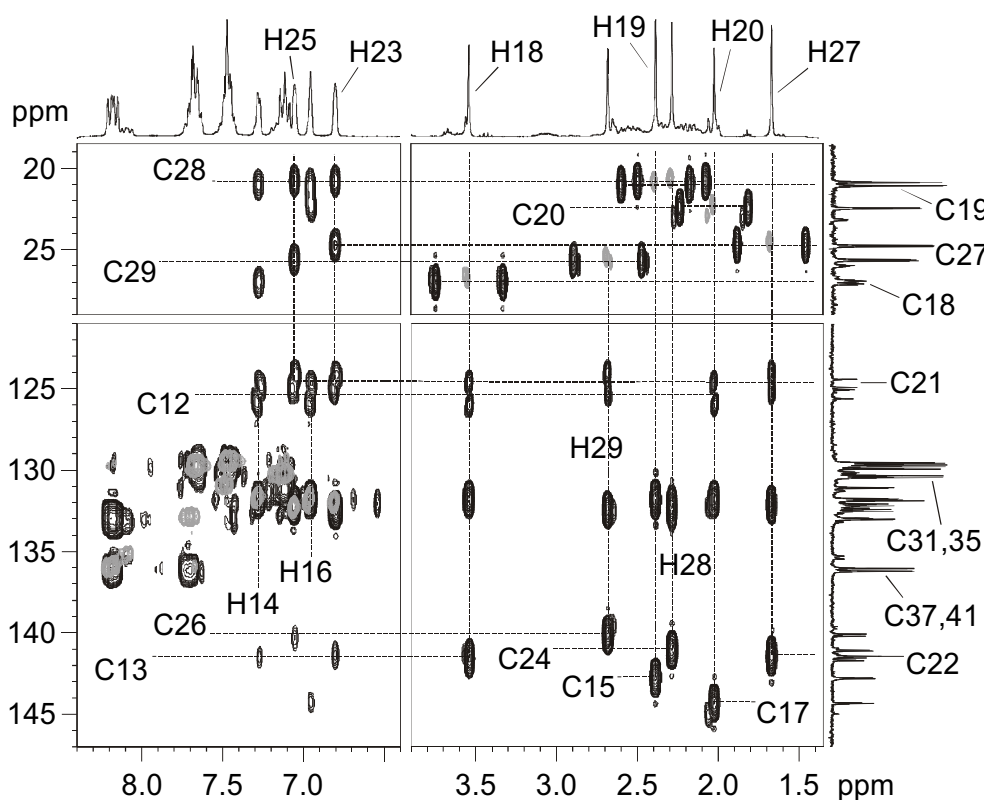


Abb. 63 Überlagerung der $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektren von **13**; $^1J_{\text{CH}}$ -Korrelationen sind in grau, $^nJ_{\text{CH}}$ -Korrelationen ($n = 2 - 4$) sind in schwarz dargestellt; zur Benennung der Signale vgl. Abb. 58.

Die methylsubstituierten quartären Kohlenstoffatome der Mesitylringe können über ihre $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit den jeweiligen Methylprotonen identifiziert werden. Die Korrelationen C13/H18, C15/H19 und C17/H20 vervollständigen die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Resonanzen des Mesitylringes *I* und die Korrelationssignale C22/H27, C24/H28 und C26/H29 komplettieren das Spinsystem der Mesitylgruppe *II* (Abb. 58). Die quartären *ipso*-Kohlenstoffatome (Abb. 58; C30, C36: $\delta_{\text{C}} \approx 132.4$) der beiden Phenylringe des PPh_2 -Donors sind in Abb. 63 nicht bezeichnet, da ihre Korrelationssignale nur schwer zu

ermitteln sind. Dies ist zum einen eine Folge der starken Signalüberlagerung im aromatischen Spektralbereich, liegt zum anderen aber auch an der geringen Intensität der entsprechenden Resonanzen, die jeweils durch zwei Phosphorkopplungen aufgespalten sind. Aus diesem Grund kann ihre chemische Verschiebung nur aus den eindimensionalen NMR-Spektren ermittelt werden, indem man die Intensitätsveränderungen zwischen konventionellen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, den 135°DEPT -Varianten und den entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren mit zusätzlicher Phosphorentkopplung vergleicht.

Die $^2J_{\text{CH}}$ - und $^3J_{\text{CH}}$ -Korrelationen zwischen den Kernen des Chelatringes sind der oberen Hälfte von Abb. 62 zu entnehmen. Ausgehend von der ^{13}C -NMR-Resonanz des asymmetrischen Kohlenstoffatoms C3 sind insgesamt fünf Korrelationssignale zu erkennen, in denen die $^2J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit den beiden Methylenprotonenpaaren H11, H12 und H21, H22 sowie mit dem Proton der OH-Gruppe zum Ausdruck kommt. Das Hydroxylproton (HO) seinerseits zeigt Korrelationen zu den beiden Methylenkohlenstoffatomen C1 und C2, was jeweils einer $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung entspricht. Die Tatsache, dass im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum kein Korrelationssignal für dieses Proton ($\delta_{\text{H}} \approx 2.0$) beobachtet wird und es bei einer zweiten Probe eine andere chemische Verschiebung aufweist ($\delta_{\text{H}} = 1.74$), belegt eindeutig, dass es sich um das Hydroxylproton des Chelatringes handelt.

Weitere Hinweise auf die Ringkonformation ergeben sich aus der Verteilung der Korrelationssignale zwischen den Methylenkohlenstoffatomen und den jeweils im Chelatring gegenüberliegenden Methylenprotonen. Die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung des Kohlenstoffatoms C2 mit dem Methylenproton H11, die entlang des Weges C2–C3–C1–H11 erfolgt (Abb. 61), führt zu einem intensiven Korrelationssignal zwischen den beiden Kernen (Abb. 62; oben). Die fehlende Korrelation zwischen C2 und H12, dem anderen Proton der Methylengruppe, deutet auf eine sehr kleine $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante hin. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen zwischen dem Methylenprotonenpaar H21, H22 und dem gegenüberliegenden Methylenkohlenstoffatom C1 (Abb. 61). Das intensive Korrelationssignal zwischen den Kernen C1 und H22 (Abb. 62; oben) weist auf eine vergleichsweise große skalare $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante hin, während die fehlende Korrelation zwischen C1 und H21 eine verschwindend kleine $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante erwarten lässt. Daraus ergeben sich unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit dieser $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten weitere Anhaltspunkte für die stereochemische Zuordnung der Methylenprotonen des Hauptisomers und damit auch für die Chelatringkonformation (vgl. Abschnitt 3.2.1.4).

Für die stereochemische Zuordnung ebenfalls von Interesse sind die Korrelationen zwischen den Methylenprotonen und den aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatomen einer CH_2PAR_2 -Gruppe

von **13**, d.h. alle. $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplungen entlang der Bindungswege H11/H12–C1–P1–C12/C21 bzw. H21/H22–C2–P2–C30/C36 (Abb. 58). Von den möglichen Kombinationen werden nur die schwachen und daher in Abb. 63 nicht hervortretenden Korrelationen zwischen H11 und C21 bzw. H12 und C22 beobachtet. Eine Auswertung der entsprechenden Korrelationen für die CH_2PPh_2 -Gruppe wird durch die im $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrum praktisch unauffindbaren Korrelationssignale für C30 und C36 vereitelt (vgl. Abb. 63).

Bevor versucht werden kann, die aus den beobachteten Korrelationssignalen und Kopplungskonstanten ableitbaren Torsionsbeziehungen zwischen den Kernen auf ihre Übereinstimmung mit einer der möglichen Chelatringkonformationen (λ/δ -Twist, Sessel) zu überprüfen, muss mit Hilfe des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experiments qualitativ geklärt werden, welche räumlichen Beziehungen zwischen nicht skalar koppelnden Protonen herrschen.

3.2.1.3 Auswertung der NOE-Signale des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektrums

In Abb. 64 und Abb. 65 sind die für die räumliche Zuordnung der Protonen des Komplexes **13** relevanten Ausschnitte des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektrums gezeigt, das mit einer Mischzeit von $\tau_m = 400$ ms bei Raumtemperatur erhalten wurde. Ähnlich wie im Fall der Komplexe **1–3** (vgl. Abschnitt 2.1) sind neben den erwarteten NOE-Kreuzsignalen, die aufgrund der zu den Diagonalsignalen invertierten Phase einen positive NOE-Effekte anzeigen (Abb. 64, Abb. 65; schwarz), einige weitere Kreuzsignale zu erkennen, deren Vorzeichen dem der Diagonalsignale entspricht (Abb. 64, Abb. 65; grau). In Anbetracht der Erfahrungen mit Systemen vergleichbarer Größe, für die in keinem Fall negative NOE-Effekte beobachtet werden konnten, muss auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass es sich um chemische Austauschprozesse handelt. Diese laufen bei Raumtemperatur so langsam ab, dass sie keine Auswirkungen auf die eindimensionalen NMR-Spektren haben. Auf diese dynamischen Effekte wird später ausführlich eingegangen (vgl. Abschnitt 3.2.1.6).

Das zweidimensionale Spektrum zeigt eine Vielzahl von NOE-Kreuzsignalen. Neben den Korrelationen, die auf eine direkte Wechselwirkung zwischen zwei Protonen innerhalb eines Isomers zurückzuführen sind, liegen auch sogenannte Transfer-NOE-Signale vor. Diese durch chemischen Austausch vermittelten „intermolekularen“ NOE-Effekte zwischen den beiden unterschiedlichen Diastereomeren können aufgrund der starken gegenseitigen Überlagerung der Signale der Isomere nur schwer von den intramolekularen NOE-Signalen unterschieden werden. Dementsprechend müssen die einzelnen NOE-Kontakte sorgfältig auf ihre Plausibilität geprüft werden.

Die Analyse des zweidimensionalen NOE-Spektrums konzentriert sich, wie bei den 2D-NMR-Experimenten zuvor, zunächst auf das Hauptisomer der Verbindung **13**. Intensive NOE-Signale sind zwischen den *ortho*-Protonen der beiden Phenylringe *I* und *II* (H37,41 bzw. H31,35; Abb. 58) und den Methylenprotonen H21 und H22 der CH₂PPh₂-Gruppe zu erkennen. Das Proton H21 korreliert stark mit den *ortho*-Protonen des Phenylringes *II* (H31,35) aber nicht mit denen des Phenylringes *I* (H37,41). Im Gegensatz dazu zeigt H22 einen starken NOE-Effekt zu letzteren Protonen (H37,41) und einen deutlich schwächeren zu H31,35 (Abb. 64, links oben). Somit befindet sich H21 in räumlicher Nähe zum Phenylring *II*, während H22 näher zum Phenylring *I* orientiert ist.

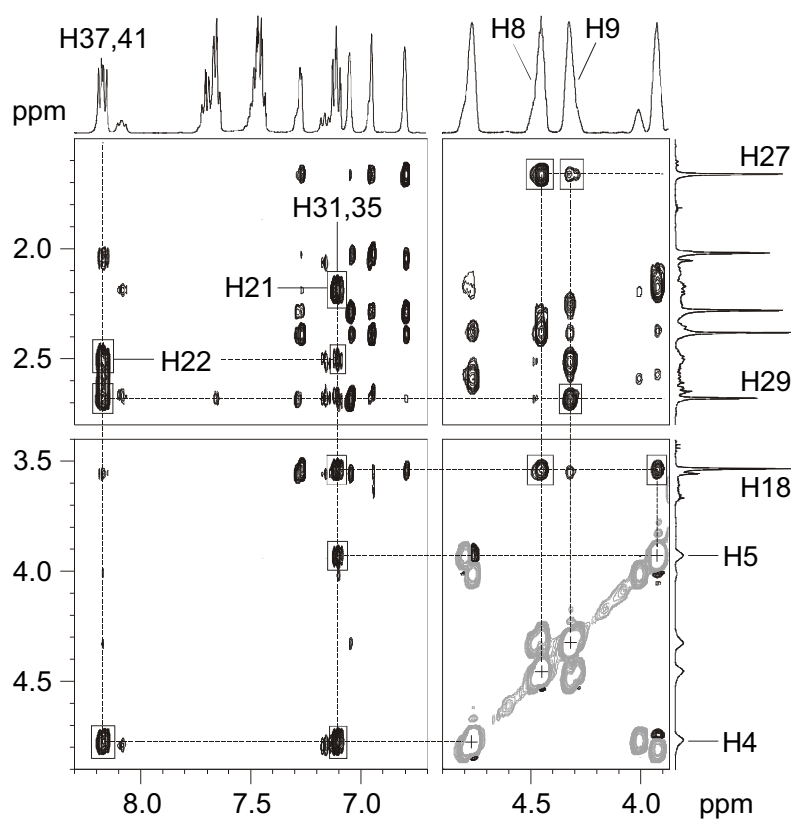


Abb. 64 Charakteristischer Ausschnitt des ¹H,¹H-NOESY-Spektrums von **13** bei 298 K mit einer Mischzeit von $\tau_m = 400$ ms (Messfrequenz: 500.13 MHz); die NOE-Kreuzsignale sind schwarz eingefärbt, die Signale auf der Diagonalen, sowie die EXSY-Kreuzsignale sind in grau dargestellt; auf die mit einem Rahmen versehenen NOE-Signale wird im Text genauer eingegangen.

Das eine Paar olefinischer Protonen (H4, H5) des COD-Koliganden zeigt intensive NOE-Signale zu den aromatischen Protonen des PPh₂-Substituenten, wohingegen für die beiden Protonen der anderen COD-Doppelbindung (H8, H9) in Abb. 64 keine solchen Kreuzsignale zu erkennen sind. Damit muss sich die Doppelbindung, welche die Protonen H4 und H5 trägt, auf der Seite der PPh₂-Gruppe befinden. Vom Proton H4 gehen annähernd gleich starke NOE-Kreuzsignale zu den *ortho*-Positionen der beiden Phenylringe aus (H4...H31,35 und H4...H37,41). Das Proton H5 dagegen lässt nur ein intensives Kreuzsignal zum Phenylring *II* erkennen (H5...H31,35; Abb. 64, links unten). Daher muss H5 der Phenylgruppe *II* deutlich näher stehen als der Phenylgruppe *I*, während H4 eine mittlere Stellung zwischen den Ringen einnimmt (Abb. 58).

Das eine Paar olefinischer Protonen (H4, H5) des COD-Koliganden zeigt intensive NOE-Signale zu den aromatischen Protonen des PPh₂-Substituenten, wohingegen für die beiden Protonen der anderen COD-Doppelbindung (H8, H9) in Abb. 64 keine solchen Kreuzsignale zu erkennen sind. Damit muss sich die Doppelbindung, welche die Protonen H4 und H5 trägt, auf der Seite der PPh₂-Gruppe befinden. Vom Proton H4 gehen annähernd gleich starke NOE-Kreuzsignale zu den *ortho*-Positionen der beiden

Die Doppelbindung des COD-Liganden, welche die Protonen H8 und H9 enthält, befindet sich folglich auf der Seite des PMes_2 -Substituenten. Dies lässt sich ebenfalls durch entsprechende NOE-Effekte belegen. Die mit H4 vergleichbare mittlere Position des Protons H8 gegenüber den beiden Mesitylringen *I* und *II* ist durch zwei intensive Kreuzsignale mit den *ortho*-Methylgruppen H18 (Mesitylring *I*) und H27 (Mesitylring *II*) festgelegt. Im Unterschied dazu sind ausgehend von H9 nur NOE-Effekte zu Protonen des Mesitylringes *I* zu erkennen (H9...H29, H9...H27). Die Korrelation H9...H29 bildet dabei das deutlich intensivere Kreuzsignal (Abb. 64; rechts oben).

Für die Protonen der *ortho*-Methylgruppe H20 (Mesitylring *I*, Abb. 58) werden keine NOE-Kreuzsignale zu den olefinischen COD-Protonen beobachtet, sie zeigen aber NOE-Effekte zu Protonen des Chelatrings. Die intensiven Korrelationen H20...H11 und H20...H3, die Abb. 65 zu entnehmen sind,

verdeutlichen die räumliche Nähe dieser Protonen. Dies belegt, dass sich die Mesitylgruppe *I*, das Methylenproton H11 und das Methinproton H3 im gleichen Halbraum (bezüglich einer von P1-C1-C3 gebildeten Ebene) befinden müssen (vgl. Abb. 58). Die NOE-Kontakte der *ortho*-Methylgruppen des Mesitylringes *I* zum COD-Liganden (H18...H8) und zum Chelatsechsring (H20...H11) erfordern eine *edge*-Orientierung dieser Arylgruppe (Abb. 58). Im Unterschied dazu liegt der Mesitylring *II* in einer *face*-

Orientierung vor, da die *ortho*-Methylgruppen dieses Ringes ausschließlich NOE-Kontakte zum COD-Liganden aufweisen (H29...H9, H27...H9, H27...H8; Abb. 58).

Die Nachbarschaftsbeziehungen innerhalb des Chelatrings lassen sich anhand der NOE-Signale zwischen H3 und den Protonen der beiden Methylengruppen bestimmen: Im NOESY-Spektrum erkennt man ausgehend vom Methinproton H3 die Korrelationen H3...H21,

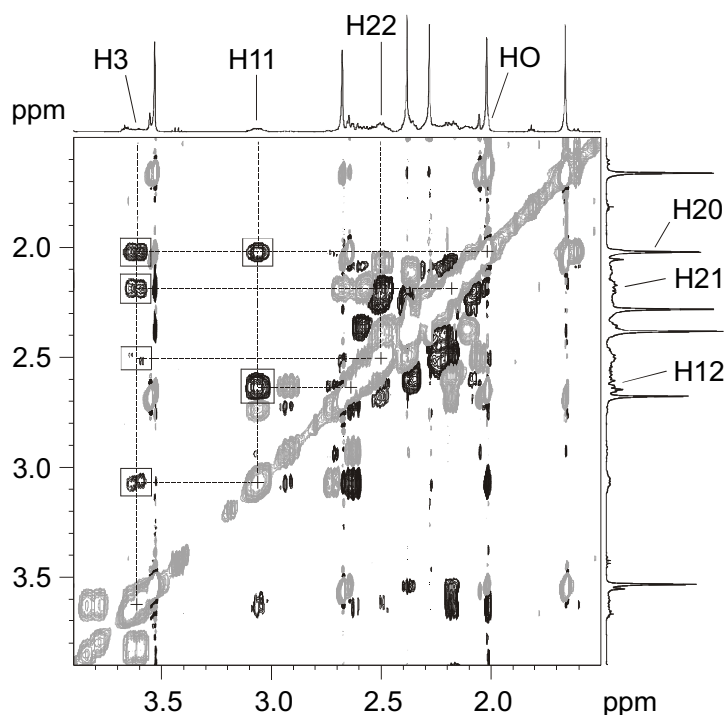


Abb. 65 Charakteristischer Ausschnitt des ^1H , ^1H -NOESY-Spektrums von **13** bei 298 K mit einer Mischzeit von $\tau_m = 400$ ms (Messfrequenz: 500.13 MHz); die NOE-Kreuzsignale sind schwarz eingefärbt, die Signale auf der Diagonalen, sowie die EXSY-Kreuzsignale sind in grau dargestellt; auf die mit einem Rahmen versehenen NOE-Signale wird im Text genauer eingegangen.

H3···H22 und H3···H11 (Abb. 65). Ein NOE-Effekt zwischen H3 und H12 tritt aber nicht auf, sodass der Chelatsechsring in einer Konformation vorliegt, in der von allen Distanzen zwischen H3 und den benachbarten Methylenprotonen die Distanz H3···H12 die längste ist.

Durch die bisherige Analyse des NOE-Spektrums kann die gegenseitige Orientierung der Protonen innerhalb der jeweiligen CH₂PAR₂-Gruppe sowie die Stellung der Arylgruppen relativ zu den beiden Paaren olefinischer Protonen des COD-Liganden eindeutig festgelegt werden. Damit sind bezüglich der in Abb. 58 gegebenen Darstellung die räumlichen Verhältnisse innerhalb der linken und rechten Molekülhälfte geklärt. Es stellt sich somit die Frage nach NOE-Kontakten, welche die Protonen der beiden Molekülhälften miteinander verknüpfen, um die relative räumliche Lage der Kerne innerhalb des Gesamtmoleküls vollständig beschreiben zu können.

Der NOE-Kontakt H18···H31,35 (Abb. 64, links) belegt, dass sich die Mesitylgruppe *I* und der Phenylring *II* auf der gleichen Seite bezüglich der P1–Rh–P2-Ebene befinden (Abb. 58). Der Kontakt H18···H5, in Verbindung mit den Korrelationen H5···H31,35 und H8···H18 (vgl. oben), legt die Orientierung der Protonen H5 und H8, die zu unterschiedlichen Doppelbindungen des COD-Liganden gehören, relativ zueinander fest. Eine Verknüpfung zwischen der Mesitylgruppe *II* und dem Phenylring *II* wird durch den NOE-Kontakt H29···H37,41 hergestellt. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen für die Arylringe *I* nehmen folglich die Arylringe *II* den anderen Halbraum bezüglich der P1–Rh–P2-Ebene ein (Abb. 58). Durch die Kontakte H29···H9 und H37,41···H4 ist auch hier die Orientierung der olefinischen Protonen H4 und H9 zueinander zwingend vorgegeben.

Die Stellung der Protonen der beiden Methylengruppen des Chelatringes ist über die NOE-Kontakte zu den einzelnen Arylgruppen (H11···H20; H22···H37,41; H21···H31,35) und zum Methinproton H3 (vgl. oben) festgelegt. Dennoch stellt sich weiterhin die Frage nach der Chelatringkonformation. Aus der qualitativen Analyse der NOE-Kontakte lässt sich zwar die *face/edge*-Orientierung der Mesitylgruppen an P1 (vgl. Abb. 58) ableiten, die Phenylringe an P2 rotieren aber in Lösung frei, sodass nicht zwischen den beiden für Twist- bzw. Sesselkonformationen typischen Anordnungsmustern der Arylgruppen (Abb. 52) unterschieden werden kann. Die Zuordnung der Kerne zu (pseudo)axialen und (pseudo)äquatorialen Positionen am Chelatring kann anhand des Vergleichs der NMR-spektroskopisch abgeleiteten Torsionsparameter mit den Torsionswinkeln der Festkörperstrukturen vorgenommen werden.

3.2.1.4 Vergleich der NMR-spektroskopisch abgeleiteten Torsionsparameter mit den Torsionen der Festkörperstrukturen

Im Folgenden sollen die aus den verschiedenen Korrelationsexperimenten für das Hauptisomer von **13** gewonnenen 3J -Kopplungsinformationen und die daraus abgeleiteten Torsionsparameter systematisch mit den Torsionswinkeln der beiden Twistkonformere der Festkörperstruktur von **13** (Abb. 55) und mit denen einer Sesselkonformation (**18**; Abb. 51) verglichen werden.

Die oben ausführlich beschriebene qualitative Analyse des NOESY-Spektrums belegt, dass die Mesitylringe des PMes_2 -Substituenten in Lösung in einer *face/edge*-Anordnung vorliegen, in der die Mesitylgruppe *I* die Ringkante (*edge*) und die Mesitylgruppe *II* die Ringfläche (*face*) auf den COD-Liganden richtet (Abb. 58). Anhand der Festkörperstrukturen der vorliegenden Verbindungsklasse^[13,14] wird deutlich, dass der *face*-orientierte Arylring stets eine (pseudo)äquatoriale Position am Chelatsechsring besetzt, während der *edge*-orientierte Arylring immer in einer (pseudo)axialen Position vorgefunden wird. Somit wird entsprechend der Festkörperstruktur von **13** (Abb. 55) für die nachstehende Gegenüberstellung von einer pseudoaxialen Ringposition des Mesitylringes *I* und von einer pseudoäquatorialen Ringposition des Mesitylringes *II* ausgegangen. Die mittels NOESY-Spektroskopie ermittelten Nachbarschaftsbeziehungen legen damit auch die Positionen aller weiteren Substituenten am Chelating fest.

In Tabelle 22 sind die der Festkörperstruktur von **13** (Abb. 55) entnommenen Torsionswinkel des λ -Twist- bzw. δ -Twistkonformers aufgeführt. Für die angegebenen Kerne konnten aufgrund der Intensität der zugehörigen Kreuzsignale in den zweidimensionalen Korrelationsspektren ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY, $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) für die Chelatingkonformation relevante 3J -Parameter ermittelt werden.

Aus den Torsionswinkeln lassen sich die zu erwartenden relativen Intensitäten der zugehörigen Korrelationssignale ableiten. Dabei wird für die Winkelabhängigkeit der 3J -Kopplungskonstanten eine ideale Karplus-Beziehung angenommen. Bei Torsionswinkeln nahe 0° bzw. 180° wird die maximale Kopplungskonstante, d.h. ein Kreuzsignal hoher Intensität erwartet. Bei Torsionswinkeln nahe 90° tritt dagegen

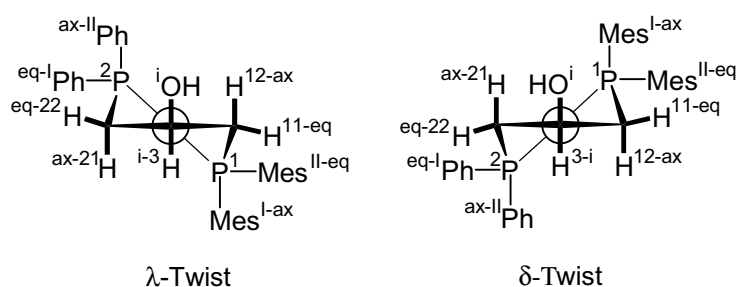


Abb. 66 Stellung der Substituenten in Chelatsechsringen mit Twistkonformation

die minimale Kopplungskonstante, d.h. ein Korrelationssignal von geringer bis verschwindender Intensität auf. Die Einteilung der erwarteten Intensitäten in die Kategorien stark (+), mittel (o) und schwach (-) erfolgt dabei gemäß dem unterhalb der Tabelle angegebenen Raster. Eine Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopisch ermittelten Kreuzsignalintensitäten wird durch grau unterlegte Symbole angedeutet, damit sich der Grad an Übereinstimmung mit einem der Konformere leichter ablesen lässt.

Twist	<i>RSA</i>	Intensität			Twist	<i>RSA</i>	Intensität			
¹ H, ¹ H- COSY	(<i>S</i>)-λ / (<i>S</i>)-δ Torsion [°]	erwartet	NMR	³ J _{HH}	¹ H, ¹³ C- HMBC	(<i>S</i>)-λ / (<i>S</i>)-δ Torsion [°]	erwartet	NMR		
		λ	δ	exp.			λ	δ	exp.	
H3 _i -H11 _{eq}	-54 / -75	o	-	o	8.3	H11 _{eq} -C2	-177 / 167	+	+	+
H3 _i -H12 _{ax}	-169 / 39	+	o	+	10.9	H12 _{ax} -C2	69 / -79	o	-	-
H3 _i -H21 _{ax}	-24 / 155	o	o	o	7.0	H21 _{ax} -C1	100 / -88	-	-	-
H3 _i -H22 _{eq}	91 / 38	-	o	-	-	H22 _{eq} -C1	-145 / 156	o	o	+
¹ H, ³¹ P- HMBC	(<i>S</i>)-λ / (<i>S</i>)-δ Torsion [°]	erwartet	NMR							
		λ	δ	exp.						
H3 _i -P1	69 / 159	o	o	-		H11 _{eq} -C12 _{ax}	78 / -75	-	-	-
H3 _i -P2	-144 / -86	o	-	o		H11 _{eq} -C21 _{eq}	-32 / 36	o	o	o
						H12 _{ax} -C12 _{ax}	-168 / 170	+	+	o
						H12 _{ax} -C21 _{eq}	84 / -79	-	-	-
Torsion	0 – 14°: +			15 – 74°: o		75 – 104°: -		105 – 164°: o		165 – 180°: +

Tabelle 22 Vergleich der für die beiden Twistkonformationen der Festkörperstruktur von **13** aufgrund der vorliegenden Torsionswinkel zu erwartenden Intensitäten der Korrelationssignale mit den in den verschiedenen 2D-NMR-Spektren für das Hauptisomer experimentell beobachteten; die Symbole stehen für die Korrelationssignalintensitäten schwach (-), mittel (o) und stark (+); die Einteilung der erwarteten Intensitäten in eine der Kategorien erfolgt gemäß den unterhalb der Tabelle gegebenen Intervalle; grau markierte Felder zeigen eine Übereinstimmung an; zur Benennung der Atome vgl. Abb. 58 und Abb. 66.

Tabelle 22 zeigt, dass sich die Torsionswinkel der λ-Twist- und der δ-Twistform des Chelatrings in vielen Fällen praktisch nur im Vorzeichen unterscheiden (¹H,¹³C-HMBC, rechte Hälfte der Tabelle). Damit ist dem Vergleich zunächst nur zu entnehmen, dass die beobachteten Intensitätsverhältnisse sehr gut mit einer Twistkonformation vereinbar sind. Die linke Hälfte der Tabelle, insbesondere die Intensitätsverteilung der ³J_{HH}-Korrelationssignale des DQF-COSY-Spektrums, liefert jedoch eindeutige Hinweise darauf, dass das Hauptisomer des Komplexes **13** in der λ-Twistkonformation vorliegt. Sowohl die relativen Intensitäten als auch die aus den Kreuzsignalen ermittelten Kopplungskonstanten stimmen mit den für das λ-Twistkonformer der Festkörperstruktur gemachten Voraussagen überein.

Um zu überprüfen, ob die beobachteten ³J-Korrelationen auch zwischen einer Twist- und einer Sesselkonformationen differenzieren können, wird die beobachtete Intensitätsverteilung der Signale auch mit den für eine Sesselkonformation abgeleiteten Intensitäten verglichen. Als Grundlage für die Ableitung dieser Intensitäten dient die Festkörperstruktur des

Komplexes **18** (Tabelle 21), der einen P(*o*-Tol)₂- und einen PPh₂-Donor enthält. Die für **18** gefundene Konformation (Abb. 51) ist repräsentativ für die in der Sesselform vorliegenden Komplexe dieser Verbindungsklasse.^[13,14] Die Arylgruppen zeigen die typische *edge/face-face/edge*-Orientierung (Abb. 52) und die Hydroxylgruppe besetzt die äquatoriale Position am asymmetrischen Kohlenstoffatom des Chelatsechsrings.

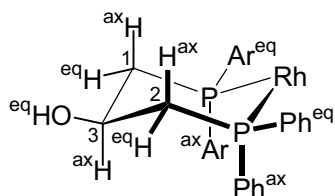


Abb. 67 Stellung der Substituenten in Chelatsechsringen mit Sesselkonformation

Tabelle 23 ist zu entnehmen, dass die Torsionen der beiden Molekülhälften (bezüglich der Ebene Rh–H3_{ax}–HO_{eq}; Abb. 67) jeweils spiegelbildlich zueinander sind, d.h. die Torsionswinkel für gegenüberliegende Positionen sind vom Betrag her gleich, besitzen aber unterschiedliche Vorzeichen. Dementsprechend wird für eine C_s-symmetrische Sesselform des Chelatsechsrings eine deutlich andere Intensitätsverteilung für die relevanten ³J-Korrelationen abgeleitet als für eine C₂-symmetrische Twistform. Aufgrund der deutlich schlechteren Übereinstimmung zwischen erwarteten und beobachteten Intensitäten (Tabelle 23) kann eine Sesselkonformation für das Hauptisomer des Komplexes **13** in Lösung ausgeschlossen werden.

Sessel	RSA	Intensität		Sessel	RSA	Intensität	
¹ H, ¹ H- COSY	Torsion [°]	erwartet	NMR exp.	¹ H, ¹³ C- HMBC	Torsion [°]	erwartet	NMR exp.
H3 _{ax} –H1 _{eq}	75	–	o	H1 _{eq} –C2	–164	o	+
H3 _{ax} –H1 _{ax}	–168	+	+	H1 _{ax} –C2	–47	o	–
H3 _{ax} –H2 _{ax}	168	+	o	H2 _{ax} –C1	47	o	–
H3 _{ax} –H2 _{eq}	–75	–	–	H2 _{eq} –C1	164	o	+
¹ H, ³¹ P- HMBC	Torsion [°]	erwartet	NMR exp.	H1 _{eq} –C _{Ar,ax}	–58	o	–
H3 _{ax} –P1	–47	o	–	H1 _{eq} –C _{Ar,eq}	52	o	o
H3 _{ax} –P2	47	o	o	H1 _{ax} –C _{Ar,ax}	–175	+	o
				H1 _{ax} –C _{Ar,eq}	–66	o	–
Torsion	0 – 14°: +		15 – 74°: o	75 – 104°: –	105 – 164°: o	165 – 180°: +	

Tabelle 23 Vergleich der für eine Sesselkonformation aufgrund der vorliegenden Torsionswinkel zu erwartenden Intensitäten der Korrelationssignale mit den in den verschiedenen 2D-NMR-Spektren experimentell beobachteten; die Symbole stehen für die Intensitäten schwach (–), mittel (o) und stark (+).

Eine weitere Bestätigung hierfür ergibt schließlich die quantitative Auswertung der NOE-Experimente: Aufgrund der Vielzahl von Protonenpaaren, für die Abstandsmittelwerte erhalten werden können, lässt sich auch quantitativ belegen, dass der Komplex **13** in Lösung in der Twistform vorliegt. Das entsprechende Vorgehen ist in Abschnitt 3.5 beschrieben.

3.2.1.5 Ableitung der Konformation des Nebenisomers

Aus den ^{31}P -NMR-Spektren geht hervor, dass der Komplex **13** in Lösung in Form zweier Diastereomere vorliegt. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Haupt- und Nebenisomer beträgt bei Raumtemperatur etwa 5:1 (vgl. Abb. 57). In den eindimensionalen ^1H -NMR-Spektren sind ebenfalls diskrete Signale zu erkennen, die nicht dem Hauptisomer zugeordnet werden können und deren Zugehörigkeit zum Nebenisomer aus dem erneut gefundenen Integralverhältnis von 5:1 abgeleitet werden kann. Die chemischen Verschiebungen dieser „Nebenresonanzen“ machen deutlich, dass in Bezug auf die chemische Umgebung eine enge Verwandtschaft zwischen Haupt- und Nebenisomer besteht und sich beide Isomere in ihren Konformationen stark ähneln. Die Protonenresonanzen der beiden Spezies erscheinen jeweils in Form von nah beieinander liegenden Signalpaaren unterschiedlicher Intensität aber ähnlicher Signalform. Das Multiplett der *ortho*-Protonen H37,41 des pseudoaxialen Phenylringes *I* (Abb. 58) bei $\delta = 8.16$ erscheint noch einmal in verkleinerter Form bei $\delta = 8.08$, sodass letztere Resonanz den Protonen eines pseudoaxialen Phenylringes im Nebenisomer zugeordnet wird. Sie wird mit H37',41' bezeichnet, um die verwandten Positionen innerhalb der beiden Isomere anzudeuten. Auch die Multiplett-Resonanz der *ortho*-Protonen H31,35 der pseudoäquatorialen Phenylgruppe *II* ($\delta = 7.11$; Abb. 58) ist in Form einer verkleinerten Kopie bei etwas tieferem Feld ($\delta = 7.16$) ein weiteres Mal zu erkennen. Demnach sollte auch dieses Signalpaar von Protonen in ähnlicher chemischer Umgebung erzeugt werden. Somit ist die weniger intensive Resonanz den *ortho*-Protonen der pseudoäquatorialen Phenylgruppe des Nebenisomers zuzuordnen. Sie wird mit der Bezeichnung H31',35' versehen, um damit die ähnliche Stellung dieser beiden Phenylgruppen in Haupt- und Nebenisomer zum Ausdruck zu bringen. Für die Protonen der Mesitylringe beobachtet man ebenfalls solche Signalpaare gleicher Multiplizität und ähnlicher chemischer Verschiebung, aber deutlich unterschiedlicher Intensität. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten lässt sich ein Großteil der Protonen des pseudoaxialen und pseudoäquatorialen Mesitylringes des Nebenisomers zuordnen. Sowohl die *meta*-Protonen H14' und H16' als auch die *ortho*-Methylgruppen H18', H20', H29' erscheinen als separate Resonanzen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den entsprechenden Signalen des Hauptisomers. Analog zu dieser Vorgehensweise lassen sich die olefinischen Protonen des COD-Liganden identifizieren. Allerdings sind die Nebenresonanzen bis auf eine Ausnahme (H5, H5': $\delta = 3.92/4.01$) lediglich als unsymmetrische Ausbuchtungen der Hauptsignale zu erkennen. Aufgrund der stark zunehmenden Signalüberlappung im aliphatischen Bereich unterhalb von $\delta = 2.7$ sind von den Protonen des Chelatsechsrings nur die beiden jeweils stark aufgespaltenen Signalpaare für das isokline Methinproton (H3, H3': $\delta = 3.63/3.82$) und

das pseudoäquatoriale Methylenproton der CH_2PMes_2 -Gruppe ($\text{H11, H11}'$: $\delta = 3.07/2.93$) im Spektrum zu erkennen.

Mit Hilfe der zweidimensionalen Korrelationsexperimente lassen sich die bisher nur auf der Basis von Verschiebungsargumenten getroffenen Zuordnungen der Protonenresonanzen des Nebenisomers überprüfen. Sowohl im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-Spektrum als auch in den $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ - und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Korrelationsexperimenten werden Kreuzsignale zwischen den Kernen des Nebenisomers sichtbar, wenn die Konturlinien in den einzelnen 2D-NMR-Spektren weit genug abgesenkt werden. Mit dem DQF-COSY-Spektrum lassen sich die Konnektivitäten für die Protonen der vier Arylringe und die olefinischen Protonen des COD-Koliganden ermitteln. Anhand der Intensitätsunterschiede der Kreuzsignale zwischen dem Methinproton $\text{H3}'$ und den diastereotopen Protonen der beiden Methylengruppen ($\text{H11}'$, $\text{H12}'$ und $\text{H21}'$, $\text{H22}'$) können außerdem die für die Konformation des Chelatsechsrings relevanten $^3J_{\text{HH}}$ -Informationen extrahiert werden. Wegen der insgesamt geringeren Signalintensität der Resonanzen des Nebenisomers sind auch die Intensitätsunterschiede zwischen den Korrelationen deutlich kleiner. Dadurch wird die Ableitung zuverlässiger Torsionsparameter erschwert und der Vergleich mit den aus den Torsionswinkeln der Festkörperkonformationen (Abb. 55) abgeleiteten Korrelationssignalintensitäten ergibt ein weniger eindeutiges Bild als im Fall des Hauptisomers (Tabelle 24).

Twist $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - COSY	RSA (S)- λ / (S)- δ Torsion [°]	Intensität			$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]
		erwartet λ	NMR δ	exp.	
$\text{H3}'_i - \text{H11}'_{eq}$	-54 / -75	o	-	o	6.2
$\text{H3}'_i - \text{H12}'_{ax}$	-169 / 39	+	o	o	6.7
$\text{H3}'_i - \text{H21}'_{ax}$	-24 / 155	o	o	+	11.3
$\text{H3}'_i - \text{H22}'_{eq}$	91 / 38	-	o	o	9.1

Tabelle 24 Vergleich der für die Twistkonformationen aufgrund der vorliegenden Torsionswinkel zu erwartenden Intensitäten der Korrelationssignale mit den im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-Spektrum experimentell beobachteten; die Symbole stehen für die Intensitäten schwach (-), mittel (o) und stark (+).

Dies gilt insbesondere für die $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektren, in denen keine konformativ relevanten $^3J_{\text{CH}}$ -Fernkopplungen für das Nebenisomer beobachtet werden können. Trotzdem lässt sich mit diesen Experimenten in Verbindung mit dem herkömmlichen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, der zusätzlich ^{31}P -entkoppelten Variante und den entsprechenden ^{13}C -135°DEPT-NMR-Spektren der überwiegende Teil der ^{13}C -NMR-Resonanzen des Nebenisomers eindeutig zuordnen. Auch die Signale der Kohlenstoffatome erscheinen jeweils in Paaren unterschiedlicher Intensität. Dies bestätigt die im Haupt- und im Nebenisomer ähnliche chemische Umgebung der beiden ^{13}C -Kerne, die ein solches Paar bilden.

Die Beobachtungen belegen, dass das Nebenisomer des Komplexes **13** genau wie das Hauptisomer in Lösung in einer Twistkonformation vorliegt. Da für das Hauptisomer eine λ -Twistkonformation des Chelatsechsrings abgeleitet werden konnte, muss es sich beim Nebenisomer um die δ -Twistform des Chelatringes handeln. Damit bleiben die im Festkörper beobachteten Konformationen auch in Lösung erhalten. Die beiden im Kristall für **13** gefundenen Twistkonformationen (Abb. 55) sind annähernd enantiomer zueinander, wenn man vom asymmetrischen Kohlenstoffatom des Chelatringes absieht, das in beiden Konformationen die gleiche Konfiguration besitzt, und die beiden Formen lassen sich formal durch eine Ringinversion ineinander überführen. Dies erklärt die geringen Änderungen der chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen beim Übergang vom Haupt- zum Nebenisomer. Die Kerne der beiden Konformere befinden sich in annähernd spiegelbildlichen chemische Umgebungen, deren Symmetrie nur von der einheitlichen, nicht invertierbaren Chiralität des asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebrochen wird. Somit sind das Methinproton und die Hydroxylgruppe dieses Chiralitätszentrums dafür verantwortlich, dass die beiden Twistformen in Lösung unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten zeigen und das λ -Twistisomer bei Raumtemperatur in fünffachem Überschuss vorliegt.

Als nächstes soll geklärt werden, ob ein Übergang zwischen den beiden Konformeren in Lösung möglich ist oder ob die Barriere für die Ringinversion bei Raumtemperatur so hoch liegt, dass sie in endlicher Zeit nicht überwunden werden kann. Mit Hilfe der eindimensionalen NMR-Spektren kann darauf keine Antwort gegeben werden, da aufgrund der mit ihr erfassbaren relativ kurzen Zeitskala nur relativ schnelle Prozesse einen sichtbaren Einfluss auf die Linienform ausüben. Um auch langsamere Austauschprozesse mit NMR-Methoden sichtbar zu machen, bietet sich das EXSY-Experiment (vgl. Abschnitt 2.1) an. Dabei handelt es sich um ein NOESY-Experiment, das im Hinblick auf Kreuzsignale, die einen chemischen Austauschprozess anzeigen, ausgewertet wird.

3.2.1.6 Analyse der Austauschsignale des ^1H , ^1H -NOESY/EXSY-Spektrums

Bei der Analyse der NOE-Kontakte des Hauptisomers wurde darauf hingewiesen, dass in den zweidimensionalen NOE-Spektren (^1H , ^1H -NOESY) Kreuzsignale auftreten, die nicht auf die dipolare Kopplung zwischen räumlich nahen Kernen zurückgeführt werden können und demnach einen chemischen Austauschprozess aufzeigen. Mit Hilfe der verlängerten Zeitskala der in diesem Zusammenhang besser mit NOESY/EXSY-Spektroskopie bezeichneten 2D-NMR-Methode gelingt es also, einen langsamen dynamischen Prozess nachzuweisen, für den in den eindimensionalen NMR-Spektren keinerlei Hinweise zu finden sind.

Es ist davon auszugehen, dass es sich bei diesem dynamischen Prozess, der durch die EXSY-Korrelationen des NOESY/EXSY-Spektrums beschrieben wird, um den Übergang zwischen den diastereomeren λ -Twist- und δ -Twistkonformationen von **13** handelt. Bei dieser Ringinversion werden die Positionen der Substituenten am Chelatring miteinander vertauscht (Abb. 68). Daher lässt sich vorhersagen, zwischen welchen NMR-Resonanzen jeweils EXSY-Korrelationen zu beobachten sein sollten.

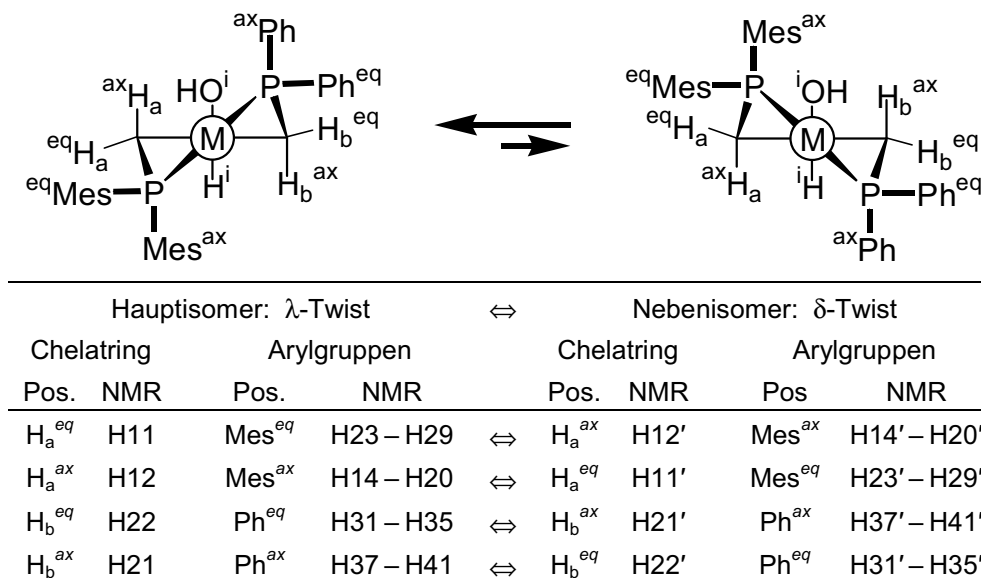


Abb. 68 Veranschaulichung des Übergangs zwischen λ -Twist- und δ -Twistform des Chelatringes; die Tabelle gibt an, welche Positionen durch die Ringinversion des Chelatsechsrings ineinander überführt werden und wie die zu dieser Position gehörende NMR-Resonanz in dem jeweiligen Konformer bezeichnet ist; die ebenfalls von dem Austausch betroffenen Positionen am COD-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Für Kerne in gleichen Positionen in den beiden Twistisomeren werden jeweils identische Nummern vergeben. Die Zugehörigkeit zum Nebenisomer wird durch Hinzufügen eines Anführungszeichens (') ausgedrückt (vgl. Abschnitt 3.2.1.5). So kann an der Bezeichnung eines spezifischen Kerns sowohl seine Stellung relativ zum Chelatring als auch seine Zugehörigkeit zum Haupt- oder Nebenisomer abgelesen werden. Die pseudoäquatorialen Methylenprotonen werden mit H11, H11' und H22, H22' bezeichnet und die pseudoaxialen Methylenprotonen werden mit H12, H12' und H21, H21' benannt. Analog dazu sind die Protonen des pseudoaxialen Mesitylringes mit H14(')–H20(') bezeichnet und die Protonen der pseudoäquatorialen Mesitylgruppe werden mit H23(')–H29(') benannt (Abb. 68).

Die Mesitylgruppe, die sich in pseudoäquatorialer Stellung im λ -Twistisomer befindetet, wird durch die Ringinversion in eine pseudoaxiale Position im δ -Twistisomer überführt. Der Tabelle (Abb. 68) ist zu entnehmen, dass folglich die Protonen H23–H29 des Hauptisomers über EXSY-Korrelationssignale mit den Protonen H14'–H20' des Nebenisomers verknüpft sein sollten. Dementsprechend müssen dann auch die Protonen H14–H20 des Hauptisomers

mit den Protonen H23'–H29' des Nebenisomers korreliert sein, da die pseudoäquatoriale Mesitylgruppe der λ -Twistform nach dem Übergang in die δ -Twistform eine pseudoaxiale Stellung einnimmt.

Gleiches gilt für die Positionen der Methylenprotonen des Chelatrings. Auch diese werden durch eine Ringinversion von der pseudoaxialen in die pseudoäquatoriale Stellung überführt und umgekehrt. Somit sollten die pseudoäquatorialen Protonen (H11, H22) im Hauptisomer über Korrelationssignale mit den pseudoaxialen Protonen (H12', H21') im Nebenisomer verbunden sein (Abb. 68).

Anhand von Abb. 69, Abb. 70 und Abb. 71 kann überprüft werden, ob diese Voraussagen zutreffen. Die Abbildung zeigt die verschiedenen Regionen des NOESY/EXSY-Spektrums, in denen EXSY-Korrelationssignale auftreten. Der Übersichtlichkeit halber sind die NOE-Kreuzsignale jeweils ausgeblendet.

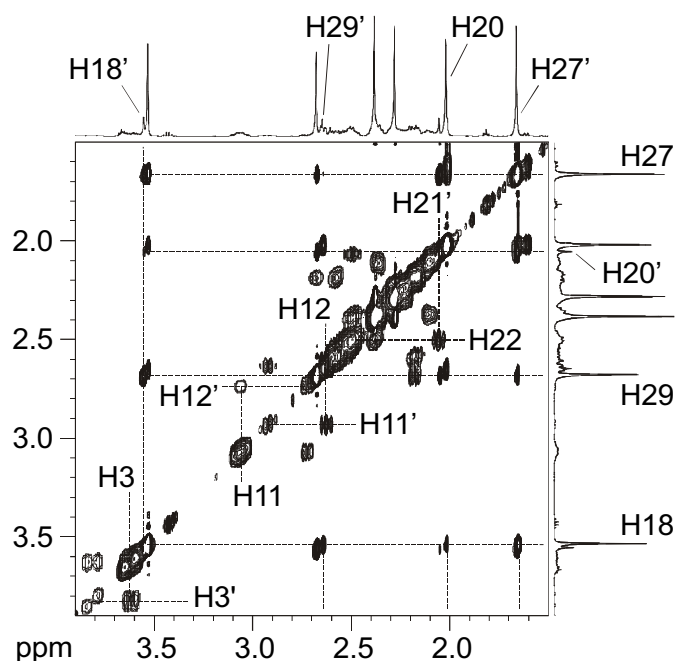


Abb. 69 Ausschnitt aus dem $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY/EXSY-Spektrum von **13**, in dem EXSY-Kreuzsignale auftreten; die NOE-Signale sind jeweils ausgeblendet (Messfrequenz: 500.13 MHz, Mischzeit $\tau_m = 400$ ms).

In Abb. 69 sind die EXSY-Korrelationen der miteinander im Austausch stehenden Protonen der beiden Chelatrings zu erkennen. Jedes Proton des Hauptisomers ist mit genau einem Proton des Nebenisomers durch ein EXSY-Korrelationssignal verknüpft. Dies gilt sowohl für die beiden Methinprotonen ($\text{H3} \leftrightarrow \text{H3}'$) als auch für die einzelnen Methylenprotonen. Bei letzteren tauscht jeweils ein Kern in pseudoäquatorialer bzw. pseudoaxialer Position im Hauptisomer mit einem Kern in pseudoaxialer bzw. pseudoäquatorialer Stellung im Nebenisomer aus. Dies geht aus den EXSY-Kreuzsignalen $\text{H11}_{eq} \leftrightarrow \text{H12}'_{ax}$, $\text{H22}_{eq} \leftrightarrow \text{H21}'_{ax}$ und $\text{H12}_{ax} \leftrightarrow \text{H11}'_{eq}$ hervor (Abb. 69). Die in Abb. 69 nicht hervorgehobenen Korrelationen $\text{H21}_{ax} \leftrightarrow \text{H22}'_{eq}$ und $\text{HO} \leftrightarrow \text{HO}'$ vervollständigen das EXSY-Signalmuster, das die Dynamik des Chelatsechsrings beschreibt. Die Beobachtungen stehen in vollständiger Übereinstimmung mit den in Abb. 68 gemachten Voraussagen für einen Übergang zwischen λ -Twist- und der δ -Twistform des Chelatrings.

In Abb. 69 sind die EXSY-Korrelationen der miteinander im Austausch stehenden Protonen der beiden Chelatrings zu erkennen. Jedes Proton des Hauptisomers ist mit genau einem Proton des Nebenisomers durch ein EXSY-Korrelationssignal verknüpft. Dies gilt sowohl für die beiden Methinprotonen ($\text{H3} \leftrightarrow \text{H3}'$) als auch für die einzelnen Methylenprotonen. Bei letzteren tauscht jeweils ein Kern in pseudoäquatorialer bzw. pseudoaxialer Position im Hauptisomer mit einem Kern in pseudoaxialer bzw. pseudoäquatorialer Stellung im Nebenisomer aus. Dies geht aus den EXSY-Kreuzsignalen $\text{H11}_{eq} \leftrightarrow \text{H12}'_{ax}$, $\text{H22}_{eq} \leftrightarrow \text{H21}'_{ax}$ und $\text{H12}_{ax} \leftrightarrow \text{H11}'_{eq}$ hervor (Abb. 69). Die in Abb. 69 nicht hervorgehobenen Korrelationen $\text{H21}_{ax} \leftrightarrow \text{H22}'_{eq}$ und $\text{HO} \leftrightarrow \text{HO}'$ vervollständigen das EXSY-Signalmuster, das die Dynamik des Chelatsechsrings beschreibt. Die Beobachtungen stehen in vollständiger Übereinstimmung mit den in Abb. 68 gemachten Voraussagen für einen Übergang zwischen λ -Twist- und der δ -Twistform des Chelatrings.

Abb. 70 charakterisiert das dynamische Verhalten des COD-Koliganden bei der Ringinversion. Der Austausch erfolgt jeweils zwischen Positionen innerhalb derselben Doppelbindung in den beiden Isomeren. Das olefinische Proton H4 des Hauptisomers zeigt ein Korrelationssignal mit dem Proton H5' des Nebenisomers. Das Proton H5 ist entsprechend mit H4' korreliert. Ein analoges Signalmuster wird für die olefinischen Protonen der gegenüberliegenden Doppelbindung (Abb. 58) beobachtet ($H8 \leftrightarrow H9'$ und $H9 \leftrightarrow H8'$; Abb. 70). EXSY-Kreuzsignale zwischen Protonen, die olefinische Positionen an gegenüberliegenden Doppelbindungen einnehmen, werden nicht beobachtet. Damit kann ein Austauschprozess, der eine Rotation des COD-Koliganden beinhaltet, ausgeschlossen werden. Die EXSY-Signale zwischen den olefinischen Protonen sind also auf den Austausch der chemischen Umgebungen der beiden Doppelbindungen zurückzuführen. Diese Umgebungen werden maßgeblich von der Stellung der Arylsubstituenten an den PR_2 -Donoren beeinflusst.

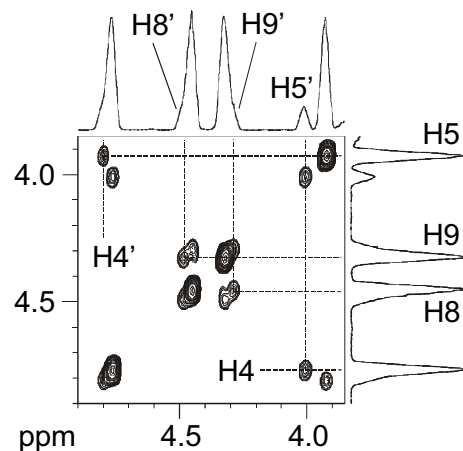


Abb. 70 Ausschnitt aus dem $^1H, ^1H$ -NOESY/EXSY-Spektrum von **13**, in dem EXSY-Kreuzsignale auftreten; die NOE-Signale sind jeweils ausgeblendet (Messfrequenz: 500.13 MHz, Mischzeit $\tau_m = 400$ ms).

Die Arylgruppen an den Phosphoratomen werden im Verlauf des dynamischen Prozesses ebenso wie die Methylenprotonen von der pseudoäquatorialen in die pseudoaxiale Position überführt und umgekehrt (Abb. 68). Dementsprechend werden auch zwischen den phenylischen *ortho*-Protonen des Haupt- und Nebenisomers EXSY-Korrelationen beobachtet. Durch die Kreuzsignale $H31,35_{eq} \leftrightarrow H37',41'_{ax}$ und $H37,41_{ax} \leftrightarrow H31',35'_{eq}$, (Abb. 71) werden die *ortho*-Protonen der pseudoäquatorialen und pseudoaxialen Phenylringe der beiden Twistformen miteinander verknüpft. Das jeweils gemittelte Signal für die beiden *ortho*-Protonen der einzelnen Phenylringe bestätigt, dass die Ringe frei um ihre $P-C_{ipso}$ -Achse rotieren können. Im Gegensatz dazu beobachtet man im eindimensionalen 1H -NMR-Spektrum für die Mesitylringe separate Resonanzen für die

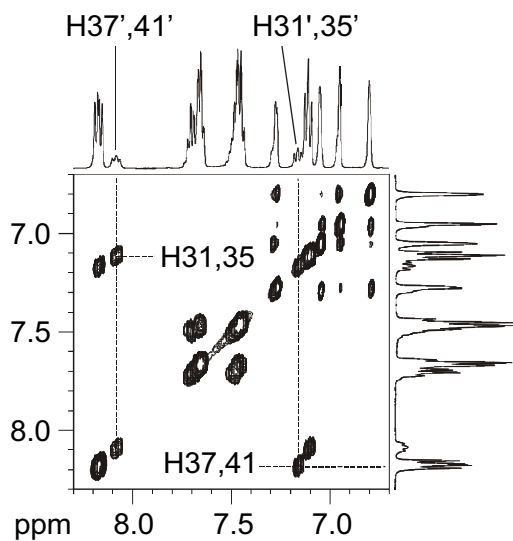


Abb. 71 Ausschnitt aus dem $^1H, ^1H$ -NOESY/EXSY-Spektrum von **13**, in dem EXSY-Kreuzsignale auftreten; die NOE-Signale sind jeweils ausgeblendet (Messfrequenz: 500.13 MHz, Mischzeit $\tau_m = 400$ ms).

einzelnen *ortho*-Methylgruppen und aromatischen *meta*-Protonen. Dementsprechend sind sowohl im aromatischen (Abb. 71) als auch im aliphatischen Spektralbereich (Abb. 69) des EXSY-Spektrums mehrere Korrelationssignale zwischen den Mesitylprotonen zu erkennen.

Die Analyse der EXSY-Korrelationen zwischen den einzelnen *meta*-Protonen ($\delta = 6.8 - 7.3$) wird dadurch erschwert, dass die Resonanzen des Nebenisomers fast vollständig mit denen des Hauptisomers überlappen. Dem entsprechenden Spektrenausschnitt (Abb. 71) ist daher nur zu entnehmen, dass ausgehend von einem *meta*-Proton jeweils drei Kreuzsignale zu anderen *meta*-Protonen ausgehen. Im aliphatischen Spektralbereich (Abb. 69) werden mit einer Ausnahme (H27, H27') für alle *ortho*-Methylgruppen der beiden Isomere separate Singulett-Resonanzen beobachtet (H18, H18'; H29, H29'; H20, H20'). Ausgehend von den *ortho*-Methylprotonen H18_{ax} ($\delta = 3.52$), die dem pseudoaxialen Mesitylring des Hauptisomers angehören, sind zwei intensive EXSY-Korrelationen zu den *ortho*-Methylprotonen (H29'_{eq} und H27'_{eq}) des pseudoäquatorialen Mesitylringes des Nebenisomers zu erkennen (Abb. 69). Ein analoges Signalmuster findet man für die entsprechende *ortho*-Methylgruppe H18'_{ax} des pseudoaxialen Mesitylringes des Nebenisomers. Die Protonen H18'_{ax} ($\delta = 3.56$) zeigen zwei intensive EXSY-Korrelationen zu den *ortho*-Methylprotonen des pseudoäquatorialen Mesitylringes des Hauptisomers (H29_{eq} und H27_{eq}).

Zusätzlich zu diesen Korrelationen, welche die Protonen des Haupt- und Nebenisomers miteinander verknüpfen und folglich auf den Übergang zwischen λ -Twist- und δ -Twistform zurückzuführen sind (Abb. 68), beobachtet man weitere EXSY-Kreuzsignale, die Protonen innerhalb ein und derselben Mesitylgruppe miteinander korrelieren (vgl. Abb. 69, H18_{eq} \leftrightarrow H20_{eq} und H18'_{eq} \leftrightarrow H20'_{eq}). Das Auftreten dieser Kreuzsignale, die sich durch ihre geringe Intensität von den übrigen unterscheiden, lässt sich formal mit einer 180°-Rotation der Mesitylgruppe um die zugehörige P-C_{ipso}-Achse ohne damit einhergehende $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung erklären. Gegen eine solche Interpretation spricht der Raumanpruch der Mesitylringe (zur Deutung dieser Beobachtungen vgl. weiter unten in diesem Abschnitt).

Sowohl die *ortho*-Methylgruppen als auch die *meta*-Protonen der Mesitylringe der beiden Isomere sind untereinander auf diese Weise verknüpft. Ein bestimmter Kern kann von seiner Ausgangsposition in einem der Isomere im Verlauf des EXSY-Experiments stets in drei neue Positionen gelangen. Zwei dieser Positionen werden über eine gleichzeitig stattfindende Chelatinginversion erreicht. Der Übergang in die dritte Position scheint aber eine Ringinversion zu verbieten, da Ausgangs- und Endposition über eine einfache 180°-Rotation des Mesitylringes verbunden sind. Für die *para*-Methylgruppen der Mesitylringe, für die in den beiden Isomeren jeweils nur zwei Positionen existieren, sollte sich der EXSY-Signalsatz

auf die Korrelationen $H19_{ax} \Leftrightarrow H28'_{eq}$ und $H28_{eq} \Leftrightarrow H19'_{ax}$ reduzieren. Die entsprechenden Kreuzsignale können im EXSY-Spektrum nicht mehr aufgelöst werden, da die beiden Paare jeweils isochroner Kerne $H19_{ax}$, $H19'_{ax}$ und $H28_{eq}$, $H28'_{eq}$ nur eine Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 0.1$ ppm aufweisen und das zugehörige Austauschsignal mit den Diagonalsignalen überlappt.

Damit stehen auch die EXSY-Korrelationssignale der Mesitylprotonen nicht im Widerspruch zu dem für einen $\delta \Leftrightarrow \lambda$ -Übergang vorausgesagten Austauschmuster (Abb. 68), wonach ein Proton in pseudoaxialer Position im Ausgangskonformer durch den Übergang in das Endkonformer in die pseudoäquatoriale Position überführt werden sollte. Für die Mesitylringe existieren aber offenbar zwei Austauschwege, über die dieser Endzustand erreicht werden kann. Eine *ortho*-Methylgruppe oder ein *meta*-Proton des pseudoäquatorialen Mesitylringes im λ -Twistisomer kann nach dem Übergang in das δ -Twistisomer zwei unterschiedliche Positionen im nun pseudoaxialen Mesitylring einnehmen. Demnach können die Mesitylringe an einem Punkt des Isomerisierungsweges „frei“ um die P–C_{ipso}-Bindungsachse rotieren und die Kerne werden je nach Rotationsrichtung in unterschiedliche Positionen im Endkonformer überführt.

Für die von einer bestimmten *ortho*-Methylgruppe eines Mesitylringes ausgehenden EXSY-Korrelationen zu den beiden *ortho*-Methylpositionen des anderen Isomers ergeben sich signifikante Intensitätsunterschiede, d.h. die Rotation der Mesitylringe bei der $\lambda \rightarrow \delta$ -Transformation sowie bei der $\delta \rightarrow \lambda$ -Rücktransformation erfolgt mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit in eine der beiden Richtungen. Die Analyse der Intensitätsverhältnisse aller die Rotation der Mesitylringe betreffenden EXSY-Korrelationssignale zeigt, dass die Mesitylgruppen des PMes₂-Donors auf den beiden Wegen, über die der $\delta \Leftrightarrow \lambda$ -Übergang erfolgen kann, jeweils in entgegengesetzte Richtungen rotieren und ihre Rotationsbewegungen stark aneinander gekoppelt sind.

Abb. 72 veranschaulicht mit Hilfe der Farbkodierung, welche Positionen innerhalb der Moleküle durch die beiden Wege der $\delta \Leftrightarrow \lambda$ -Transformation ineinander überführt werden. Ausgehend vom λ -Twistisomer in der Mitte der Abbildung wird der Übergang zum δ -Twistisomer auf der linken Seite mit Weg *L* bezeichnet, der zum δ -Twistisomer auf der rechten Seite entsprechend mit Weg *D*. Die Orientierungen der Mesitylringe in den beiden mit δ_L und δ_D bezeichneten Isomeren sind energetisch gleichwertig, da es sich um identische Konformationen handelt. Man erkennt aber, dass nach der Umwandlung die einzelnen farbkodierten Positionen innerhalb der Mesitylringe im δ_L - und δ_D -Isomer vertauscht sind. Alle übrigen Substituenten am Chelatring, einschließlich der in Lösung frei rotierenden

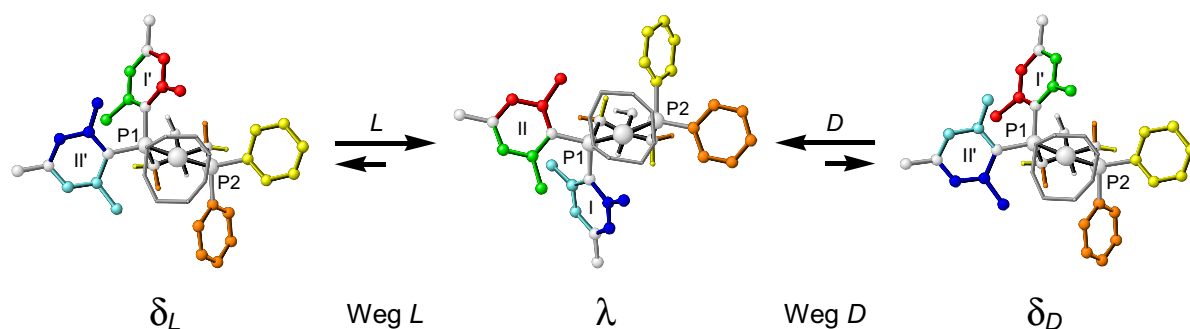


Abb. 72 Veranschaulichung der Kopplung zwischen $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung und Mesitylrotation auf den beiden Wegen L und D ; die Positionen, zwischen denen entsprechende EXSY-Korrelationen auftreten, sind durch gleiche Farben gekennzeichnet.

Phenylgruppen, werden durch die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung in identische Positionen im δ -Twist-isomer überführt, unabhängig davon, welcher der beiden Transformationswege L oder D beschritten wird.

Der Weg D entspricht einer Rotation der pseudoäquatorialen Mesitylgruppe II im Uhrzeigersinn um die $P1-C_{ipso}$ -Achse, wodurch der Ring in Verbindung mit der $\lambda \rightarrow \delta$ -Transformation aus der *face*-Orientierung in eine für die pseudoaxiale Mesitylgruppe I' typische *edge*-Stellung übergeht (Abb. 72; $\lambda \rightarrow \delta_D$). Im Zuge dieser $\lambda \rightarrow \delta$ -Umwandlung rotiert pseudoaxiale Mesitylgruppe I , die in der *edge*-Orientierung vorliegt, gegen den Uhrzeigersinn um die entsprechende Achse in die für die pseudoaxiale Mesitylgruppe II' bevorzugte *face*-Stellung. Auf dem Weg L sind die jeweiligen Rotationsrichtungen gerade umgedreht. Die Drehung der pseudoaxialen Mesitylgruppe I um die $P1-C_{ipso}$ -Achse in die für einen pseudoäquatorialen Mesitylring günstige Position II' erfolgt mit dem Uhrzeigersinn, der Übergang $II_{eq} \rightarrow I'_{ax}$ erfolgt entsprechend gegensinnig (Abb. 72; $\lambda \rightarrow \delta_L$).

Die EXSY-Spektroskopie kann nicht zwischen einer Rotation im Uhrzeigersinn um x Grad und einer Rotation im Gegenuhrzeigersinn um $360-x$ Grad unterscheiden. Die Angabe des Drehsinns erfolgt daher unter der Annahme, dass die zwei Orientierungen auf dem jeweils „kürzesten Weg“ ineinander überführt werden (*least motion pathway*). Das EXSY-Experiment kann aber eindeutig zwischen den individuellen Orientierungen der Mesitylgruppen in den beiden Isomeren unterscheiden. Die in Abb. 72 gezeigten absoluten Positionen der Protonen sind dabei durch eine große Zahl von NOE-Kontakten festgelegt (vgl. Abschnitt 3.5).

Die EXSY-Korrelationssignale zwischen den mit gleicher Farbkodierung versehenen Positionen in den Konformationen λ und δ_L (Weg L) sind jeweils deutlich intensiver als die entsprechenden EXSY-Korrelationen zwischen gleich farbkodierten Positionen in λ und δ_D (Weg D). Der quantitativen Auswertung der EXSY-Daten (vgl. Abschnitt 3.3) ist zu

entnehmen, dass die $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung im Fall von **13** mit einer etwa viermal größeren Wahrscheinlichkeit über den Weg *L* erfolgt als über den Weg *D*.

Alle Informationen aus den EXSY-Spektren zusammengenommen lässt sich der Ablauf des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlungsprozesses wie folgt beschreiben (Abb. 73). Ausgehend von einem λ -Twistisomer werden über die Wege *L* und *D* die beiden isoenergetischen Isomere δ_L und δ_D gebildet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten von $P_L = 80\%$ zu $P_D = 20\%$ zeigen, dass dabei der Weg *L* bevorzugt wird. Der Unterschied zwischen den beiden Formen besteht lediglich darin, dass die beiden Mesitylgruppen in den Isomeren jeweils um 180° gegeneinander verdreht sind. Für die Rücktransformation einer δ -Twistform in ein λ -Twistisomer stehen dieselben Reaktionswege offen, sodass δ_L und δ_D nun ihrerseits zwischen den Wegen *L* und *D* wählen können, um in die entsprechenden λ -Twistformen überzugehen. Auch in diesem Fall wird die Wahl wieder zu 80% auf den Weg *L* entfallen und nur zu 20% auf den Weg *D*, woraus sich die in Abb. 73 (unten links) angegebenen Gesamtwahrscheinlichkeiten für eine $\lambda \rightarrow \delta \rightarrow \lambda$ -Reaktionssequenz ergeben.

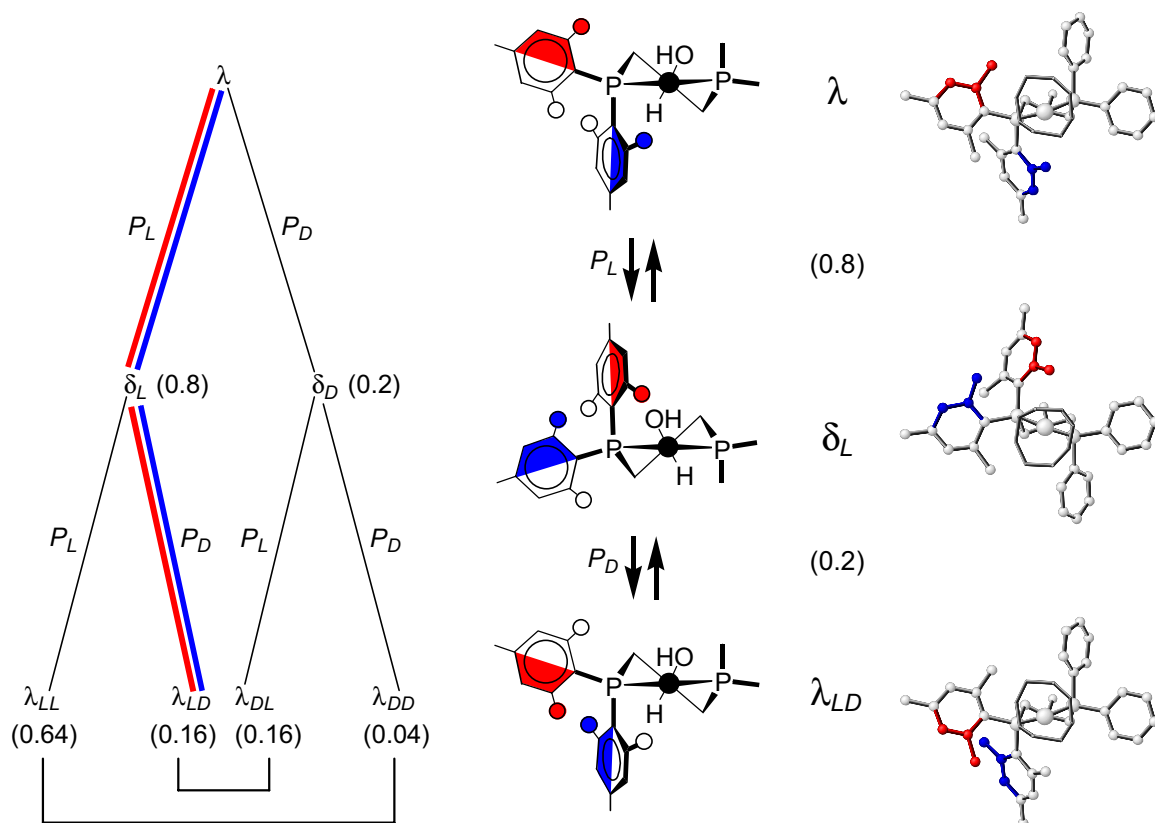


Abb. 73 Veranschaulichung der verschiedenen Wege über die ein $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Austauschprozess erfolgen kann; in Klammern sind die Wahrscheinlichkeiten *P* angegeben mit denen der jeweilige Übergang beobachtet wird; für den im Bild links in rot und blau herausgehobenen Weg sind in der Mitte die zugehörigen Mesityl-orientierungen idealisiert dargestellt, während der rechte Teil der Abbildung die realen konformativen Verhältnisse zeigt.

Entsprechende Argumente gelten für den Prozess, bei dem ausgehend vom δ -Isomer über die Zwischenstufe einer λ -Form die δ -Form zurückerhalten wird. Die Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Schritte dieser $\delta \rightarrow \lambda \rightarrow \delta$ -Reaktionssequenz können einfach dadurch erhalten werden, dass man in Abb. 73 jedes „ λ “ durch ein „ δ “ ersetzt und umgekehrt.

Abb. 73 liefert auch die Erklärung für das Auftreten zusätzlicher Korrelationssignale, durch welche die Positionen innerhalb einer Mesitylgruppe in einem Isomer miteinander verknüpft werden und die somit scheinbar nicht mit einer $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung verbunden sind (vgl. oben). In den EXSY-Spektren können nicht nur die einstufigen Prozesse beobachtet werden, sondern abhängig von den Transformationswegen auch einige der über zwei Stufen ablaufenden Übergänge. Finden sowohl die $\lambda \rightarrow \delta$ -Inversion als auch die nachfolgende $\delta \rightarrow \lambda$ -Inversion über den gleichen Weg statt, so werden die im ersten Schritt durchgeführten Positionsänderungen im zweiten Schritt wieder aufgehoben, sodass Anfangs- und Endzustand nicht zu unterscheiden sind. Dies entspricht gemäß Abb. 73 den Reaktionssequenzen $\lambda \rightarrow \delta_L \rightarrow \lambda_{LL}$ und $\lambda \rightarrow \delta_D \rightarrow \lambda_{DD}$, die sich aufgrund der Identität von Ausgangs- und Endzustand auf die Diagonalsignale der EXSY-Spektren abbilden und nicht als separater Austauschprozess detektiert werden können.

Erfolgt der Austauschprozess aber im ersten Schritt auf dem Weg L und im zweiten auf dem Weg D , so unterscheiden sich Ausgangs- und Endzustand durch eine 180° -Drehung der Mesitylgruppen um die $P-C_{ipso}$ -Achse (Abb. 73). Folglich führt die in Abb. 73 hervorgehobene Austauschsequenz $\lambda \rightarrow \delta_L \rightarrow \lambda_{LD}$ dazu, dass sowohl im pseudoäquatorialen als auch im pseudoaxialen Mesitylring des λ -Twistisomers die beiden *ortho*- sowie die beiden *meta*-Positionen der beiden Ringhälften über EXSY-Signale miteinander korreliert werden. Aus Abb. 73 lässt sich leicht ableiten, dass die komplementäre Austauschsequenz $\lambda \rightarrow \delta_D \rightarrow \lambda_{DL}$ zum selben Ergebnis führen muss. Daher bilden sich die beiden letzteren Zweistufenprozesse in identischen Kreuzsignalen ab.

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine in Form eines EXSY-Kreuzsignals beobachtbare Zweistufensequenz abläuft, beträgt insgesamt nur 32 %. Zu 68 % führt ein im Verlauf des EXSY-Experiments stattfindender zweifacher Austausch nicht zu einem detektierbaren Austauschsignal. Somit lassen sich die entsprechenden Korrelationssignale allein aufgrund der im Vergleich zu den EXSY-Signalen der einstufigen $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergänge geringen Intensitäten identifizieren. Einen eindeutigen Beweis dafür, dass die betreffenden Korrelationen tatsächlich über einen Zweistufenmechanismus zustande kommen, erhält man aus dem zeitlichen Verlauf der entsprechenden Signalintensitäten. Im Gegensatz zu den einstufigen Prozessen, für die eine lineare Abhängigkeit der Kreuzsignalintensitäten von der

Mischzeit τ_m beobachtet wird, ergibt sich für die Zweistufenprozesse ein annähernd parabolischer Zusammenhang zwischen Signalintensität und Mischzeit (vgl. Abb. 87).

Damit ist der den EXSY-Spektren zugrunde liegende Austauschprozess qualitativ in allen Aspekten aufgeklärt, sodass eine abschließende Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse gegeben werden kann.

3.2.1.7 Zusammenfassung des Austauschprozesses der Twistisomere

Der Komplex **13** liegt in Lösung in Form zweier Twistisomere vor, die ein Konzentrationsverhältnis von etwa 5:1 aufweisen. Das λ -Twistisomer stellt dabei die thermodynamisch stabilere Spezies dar. λ -Twist- und δ -Twistform stehen über eine Ringinversion miteinander im dynamischen Gleichgewicht. Der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Austauschprozess erfolgt über zwei unterschiedliche Wege in Bezug auf die Rotationsrichtung der Mesitylringe des PMes_2 -Donors. Beiden Wegen D und L gemeinsam ist die strikte gegenseitige Kopplung der Rotationen des pseudoaxialen und pseudoäquatorialen Mesitylringes einer PMes_2 -Gruppe. Aus den Intensitäten der die beiden Wege charakterisierenden Korrelationssignale geht hervor, dass die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung etwa viermal so häufig über den Weg L erfolgt als über den Weg D ($P_D:P_L = 80:20$).

Abb. 74 veranschaulicht den Reorientierungsprozess, dem die Mesitylringe der PMes_2 -Gruppe bei einer $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung unterliegen. Durch den $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang werden die Arylringe zwischen pseudoäquatorialen und pseudoaxialen Stellungen in den beiden Isomeren ausgetauscht. Da der Mesitylring in pseudoaxialer Stellung bevorzugt eine *edge*-Orientierung annimmt, in der pseudoäquatorialen Stellung aber die *face*-Orientierung begünstigt ist, erfordert der Austausch zusätzlich eine Rotation der Arylringe um ihre $\text{P}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Achse.

Die Rotationen der Mesitylgruppen des PMes_2 -Donors in die für die entsprechenden Ringstellungen günstigen Orientierungen verlaufen jeweils gegensinnig, sind aber in Bezug auf die Änderung des Torsionswinkels $\text{Rh}-\text{P}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{ortho}}$ vom Betrag her gleich. Analog dazu unterscheiden sich die einzelnen auf den zwei verschiedenen Wegen D und L stattfindenden Rotationsbewegungen jeweils nur in ihrem Drehsinn voneinander, nicht aber im absoluten Ausmaß der Drehung. Somit führen beide Wege auch zu isoenergetischen Konformationen. Aufgrund der vollständigen diastereotopen Differenzierung der Protonen der Mesitylringe und der über die NOE-Daten erlangten Kenntnis ihrer absoluten Positionen, ist es möglich die beiden unterschiedlichen Wege mit dem zweidimensionalen EXSY-Experiment sichtbar zu machen. Da die miteinander korrelierten Positionen in den beiden Isomeren über die unterschiedlichen Signalintensitäten der zugehörigen Austauschsignale in

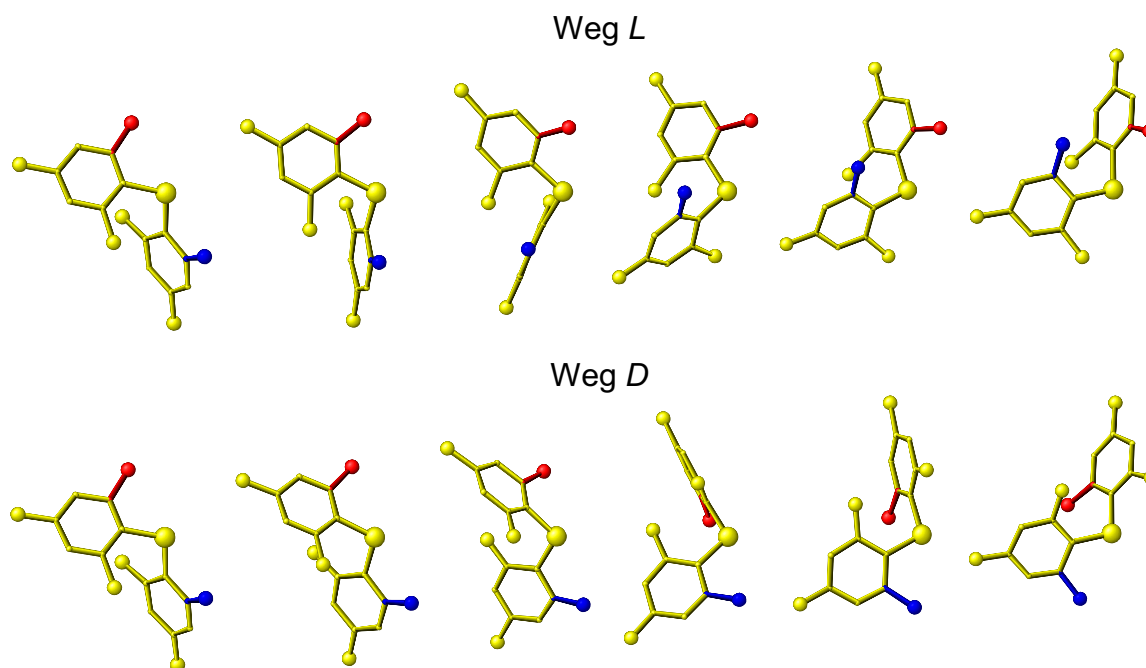


Abb. 74 Veranschaulichung des Reorientierungsprozesses der Mesitylgruppen bei der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung; die obere Hälfte zeigt die gegensinnigen Rotationen der Mesitylgruppen entlang des Weges *L*, die untere Hälfte die entsprechenden Rotationen entlang des Weges *D*, die den Übergang zwischen pseudoaxialen und pseudoäquatorialen Positionen in den beiden Isomeren begleiten.

zwei Gruppen aufgeteilt werden, kann anhand der zu diesen Gruppen gehörenden Korrelationssignalsätze der Mechanismus der jeweiligen Reorientierung abgeleitet werden.

Abb. 74 zeigt Momentaufnahmen der Transformationen der Mesitylringe entlang der Wege *L* und *D*. Sie entstammen einer linearen Interpolation der $\text{Rh-P-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{ortho}}$ -Torsionswinkel zwischen den Werten, die diese Torsionen im λ -Twist- bzw. δ -Twistisomer der Festkörperstruktur besitzen. Die PMes_2 -Gruppe ist so orientiert, dass die Mesitylringe in den Start- und Endpunkten der jeweiligen Umwandlungen annähernd ideale pseudoäquatoriale und pseudoaxiale Stellungen einnehmen. Um den Austausch zwischen pseudoäquatorialen und pseudoaxialen Positionen beim $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang anzudeuten, wurde ebenfalls zwischen diesen beiden Grenzfällen linear interpoliert. Dabei wurde für alle Ausschnitte einheitlich die Blickrichtung entlang der Pseudo- C_2 -Achse des Chelatrings gewählt.

Die so erhaltenen Bilder (Abb. 74) stellen folglich keine realen Konformationen entlang der Reaktionskoordinate der Umwandlung dar, sondern dienen lediglich zur Illustrierung der Reorientierungen, die notwendig sind, um die beiden Konformationen ineinander zu überführen. Außerdem zeigen sie, dass die Rotationen der beiden Mesitylringe einer PMes_2 -Gruppe auf beiden Wegen zwangsläufig gegensinnig verlaufen müssen, damit sich die sperrigen *ortho*-Methylgruppen nicht gegenseitig behindern.

3.2.2 Zuordnung der NMR-Spektren von $[(\eta^1\text{-PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+$ (**14**–**16**)

Die Zuordnung der NMR-Resonanzen der Komplexe $[(\eta^1\text{-PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+ \text{PF}_6^-$ ($\text{PR}_2 = \text{DBP}, \text{PEt}_2, \text{P}(2\text{-MeOPh})_2$) **14**–**16** (Abb. 75) erfolgt nach demselben Verfahren, das für das PPh_2 -substituierte Derivat **13** explizit beschrieben wurde (vgl. Abschnitt 3.2.1). Mit Hilfe der verschiedenen homo- und heteronuklearen Korrelationsexperimente können auch für die Komplexe **14**–**16** alle ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale und der überwiegenden Teil der ^{13}C -NMR-Resonanzen eindeutig zugeordnet werden.

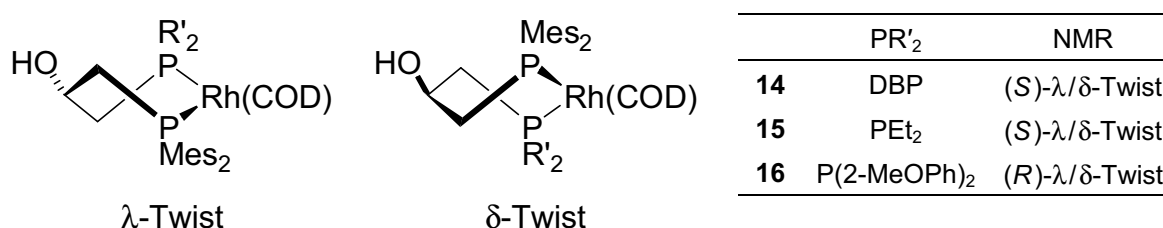


Abb. 75 Konstitution der Komplexe **14**–**16**; der rechten Spalte der Tabelle ist zu entnehmen, auf welcher Basis die NMR-spektroskopische Zuordnung der absoluten Positionen der Kerne vorgenommen wird.

Von zentraler Bedeutung für die Festlegung der Konformation der einzelnen in Lösung auftretenden Spezies sind auch hier die 3J -Kopplungsinformationen, über deren Torsionswinkelabhängigkeit Rückschlüsse auf die in den einzelnen Konformeren vorliegenden Torsionen gezogen werden können.

Durch den Vergleich mit den Festkörperstrukturen der einzelnen Verbindungen lässt sich eine Aussage über die Präferenz einzelner Konformationen in Lösung machen. Die Ergebnisse können dann mit Hilfe der quantitativen NOE-Strukturanalyse mit distanzgeometrischen Methoden überprüft werden (vgl. Abschnitt 3.5).

3.2.2.1 NMR-Analyse von $[(\text{PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{DBP})\text{Rh}(\text{COD})]^+$ (**14**)

Im Festkörper existiert der DBP-substituierte Komplex $[(\eta^1\text{-PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-DBP})\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+ \text{PF}_6^-$ **14** nur als ein Konformer, dessen in der δ -Twistform vorliegender Chelatsechsring am asymmetrischen Kohlenstoffatom eine (*R*)-Konfiguration aufweist (Tabelle 21). Um eine in Bezug auf die eng verwandten Komplexe **13** bzw. **15**–**17** möglichst einheitliche Beschreibung der NMR-spektroskopischen Verhältnisse und der daraus für die in Lösung vorliegende Konformation zu ziehenden Konsequenzen geben zu können, wird die Festkörperkonformation von **14** invertiert. Daher beziehen sich alle weiteren Angaben auf das in Abb. 77 gezeigte (*S*)- λ -Twist-Enantiomer von **14**. Da die verwendeten NMR-Experimente nicht zwischen Enantiomeren unterscheiden können, hat dieser Wechsel des Bezugssystems

keine weiteren physikalischen Konsequenzen, sondern stellt lediglich eine maximale Analogie zwischen den Verbindungen **13** – **16** her.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **14** zeigen unmittelbar, dass im Gegensatz zu den Verhältnissen im Festkörper in Lösung analog zu **13** zwei Isomere vorliegen. Man erhält, neben dem Septett des PF_6^- -Gegenions, ein NMR-Spektrum mit 16 Resonanzlinien, das sich

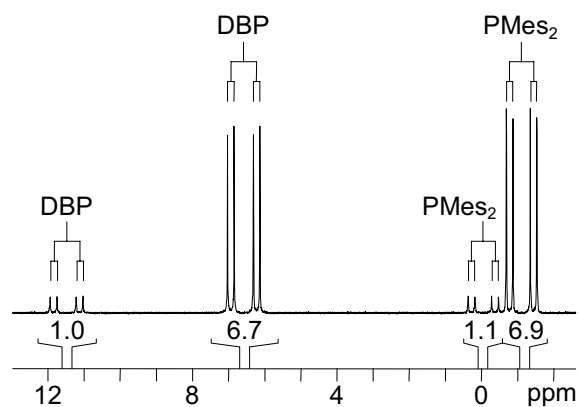


Abb. 76 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** bei 298 K; die Zahlen unterhalb der Resonanzsignale geben das jeweilige Integralverhältnis an (Messfrequenz: 202.5 MHz).

aus zwei Paaren von Dublett-von-Dublett-Signalen zusammensetzt. Das Integralverhältnis zwischen diesen Paaren beträgt etwa 7:1 (Abb. 76). Der Vergleich mit den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Komplexes **13** gibt eindeutige Hinweise auf die Zuordnung der Multipletts zu den einzelnen Phosphoratomen. Die DBP-Gruppen, in denen die Stellungen der beiden Phenyleinheiten durch eine Bindung zwischen zwei *ortho*-Positionen fixiert wird, sind demnach für die

beiden Dublett-von-Dublett-Resonanzen bei tiefem Feld verantwortlich (Hauptisomer: $\delta_{\text{p}2} = 6.58$; Nebenisomer: $\delta_{\text{p}2} = 11.49$). Die beiden Dublett-von-Dublett-Signale bei hohem Feld können den PMes_2 -Gruppen zugeordnet werden (Hauptisomer: $\delta_{\text{p}1} = -1.11$; Nebenisomer: $\delta_{\text{p}1} = -0.05$). Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser Zuordnung geben die $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstanten. Diese sind für die PMes_2 -Gruppen erneut deutlich kleiner ($^1J_{\text{RhP}} = 134.0/131.7$ Hz) als für die dem PPh_2 -Substituenten verwandten DBP-Donoren ($^1J_{\text{RhP}} = 144.6/145.9$ Hz).

Die ^1H -NMR-Spektren von **14** zeigen ebenfalls einige Ähnlichkeiten zu denen von **13**. Dies vereinfacht die Zuordnung der einzelnen Resonanzen des Hauptisomers. Sowohl die chemischen Verschiebungen der sechs Methylgruppen (Abb. 77; $\text{H}18_{\text{ax}}$, $\text{H}19_{\text{ax}}$, $\text{H}20_{\text{ax}}$, $\text{H}27_{\text{eq}}$, $\text{H}28_{\text{eq}}$, $\text{H}29_{\text{eq}}$) als auch die Verschiebungen der vier *meta*-Protonen (Abb. 77; $\text{H}14_{\text{ax}}$, $\text{H}16_{\text{ax}}$, $\text{H}23_{\text{eq}}$, $\text{H}25_{\text{eq}}$) der beiden Mesitylringe des PMes_2 -Substituenten verändern sich gegenüber dem vorigen Beispiel (**13**, vgl. Abschnitt 3.2.1.1) kaum. Die Abweichung beträgt im Schnitt nur etwa 0.1 ppm. Lediglich für die Protonen $\text{H}29_{\text{eq}}$ ($\delta = 3.01$) der *ortho*-Methylgruppe des pseudoäquatorialen Mesitylringes *II* ergibt sich im Vergleich zu Komplex **13** eine etwas größere Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = +0.33$ ppm. Dies könnte auf die Nähe der Methylgruppe $\text{H}29_{\text{eq}}$ zur pseudoaxialen Phenyleinheit *I* des gegenüberliegenden DBP-Donors zurückzuführen sein. Durch die starre Geometrie des DBP-Substituenten wird für diese

Phenyleinheit eine untypische *face*-Stellung erzwungen (Abb. 77). Die Konnektivitäten der zehn Protonen der PMes₂-Gruppe können mit Hilfe der DQF-COSY-Spektren eindeutig ermittelt werden. In den ¹H,³¹P-HMBC-Experimenten zeigen die Mesitylprotonen Korrelationssignale zur hochfeldverschobenen ³¹P-NMR-Resonanz des Hauptisomers. Dies bestätigt die aufgrund des NMR-Spektrenvergleichs getroffene Zuordnung.

Für die beiden Phenyleinheiten *I* und *II* des DBP-Donors, die beide in einer *face*-Stellung fixiert sind, werden zwei Spinsysteme aus je vier Protonen erwartet (H31_{eq}–H34_{eq} bzw.

H37_{ax}–H40_{ax}). Die Zuordnung der jeweiligen Spinsysteme gelingt über die Resonanzen der beiden *ortho*-Protonen (H31_{eq}: δ = 7.71; H37_{ax}: δ = 8.08), die in den ¹H,³¹P-HMBC-Spektren anhand der intensiven Korrelationssignale mit dem tieffeldverschobenen ³¹P-NMR-Signal des Hauptisomers identifiziert werden können. Sie weisen jeweils ein Pseudotriplett-Signalmuster auf, das sich bei Phosphorkopplung zu einem Dublett vereinfacht. Die beiden jeweils direkt benachbarten *meta*-Protonen (H32_{eq}, H38_{ax})

besitzen ebenfalls noch eine sichtbare Phosphorkopplung, sind aber zusätzlich durch mindestens zwei weitere ⁿJ_{HH}-Kopplungen aufgespalten, sodass man ein deutlich komplizierteres Signalmuster erhält. Über die DQF-COSY-Spektren lassen sich die Konnektivitäten der Protonen für die beiden Spinsysteme des DBP-Liganden ebenso vollständig ermitteln, wie für die Mesitylgruppen und den COD-Koliganden.

Als Ausgangspunkt für die Identifizierung der Protonenresonanzen des Chelatsechsrings dienen erneut die ¹H,³¹P-HMBC-Experimente. Man beobachtet unterschiedlich intensive Korrelationssignale von P1 zu H11_{eq} und H22_{eq} (δ_H = 3.64 / 1.69), sowie von P2 zu H11_{eq}, H21_{ax} (δ_H = 1.83) und H22_{eq} (vgl. Abb. 77). Die einzelnen Methylenprotonenpaare, darunter das vierte Methylenproton H12_{ax} (δ = 3.32), und das über ³J_{HH}-Kopplungen mit den Methylenprotonen korrelierte Methinproton H3 (δ = 3.80) werden über die ¹H,¹H-DQF-

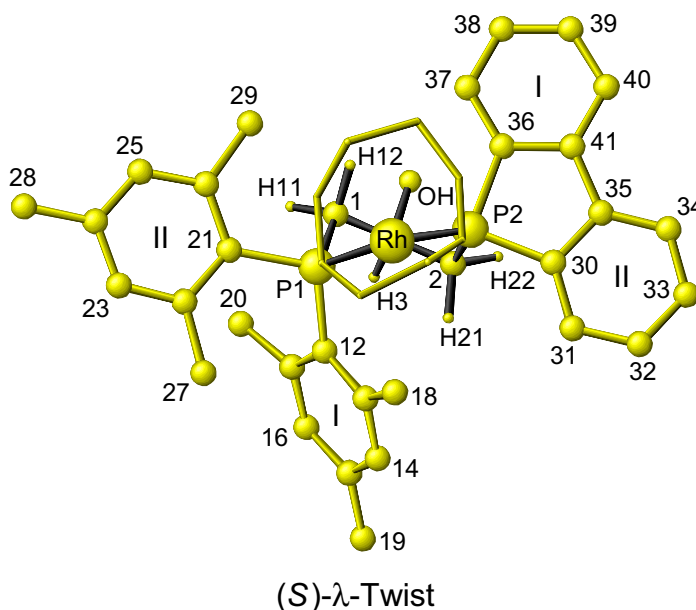


Abb. 77 Aus der Festkörperstruktur abgeleitete Konformation von **14**; um eine einheitliche Beschreibung aller PMes₂-substituierten Komplexe **13**–**16** zu gewährleisten, sind die NMR-Daten auf das hier gezeigte (*S*)-λ-Twist-Enantiomer der tatsächlich gefundenen Konformation bezogen; die Nummerierung der einzelnen Positionen erfolgt analog **13** (Abb. 58).

COSY-Spektren identifiziert. Auffällig dabei ist die deutlich stärkere Differenzierung der Protonen der beiden unterschiedlichen CH_2PR_2 -Gruppen. Die an den PMes_2 -Donor gebundenen Methylenprotonen (H11_{eq} , H12_{ax}) erfahren im Vergleich zu Komplex **13** eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta \approx +0.6$ ppm und das an den DBP-Donor gebundene Methylenproton H22_{eq} ist um $\Delta\delta = -1.8$ ppm zu höherem Feld verschoben.

Die qualitative Auswertung der NOESY-Spektren des Hauptisomers von **14** ergibt, dass die Positionen der Kerne in Lösung den in Abb. 77 für die Festkörperstruktur gezeigten entsprechen. Zudem beinhalten die NOESY-Spektren wieder einen EXSY-Anteil, der eine zu Komplex **13** analoge Verteilung der Austauschsignale zwischen den verschiedenen Positionen erkennen lässt. Somit besteht auch zwischen den beiden Isomeren von **14** in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht, das sich in Bezug auf die Mesitylrotation über die beiden Wege *D* und *L* einstellt (Abb. 72, Abb. 73, Abb. 74). Mit Hilfe der EXSY-Signale lassen sich zusätzlich die im Allgemeinen nicht separierten Resonanzen der Protonen des Nebenisomers identifizieren. Die Konnektivitäten dieser Protonen können dann über die homonuklearen DQF-COSY-Spektren ermittelt werden.

Entscheidend für die Bestimmung der Ringkonformationen der beiden Isomere von **14** sind die 3J -Kopplungsinformationen bezüglich des Chelatsechsrings, die über die homo- ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY) und heteronuklearen Korrelationsspektren ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - und $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC) zugänglich sind. Da die NMR-Spektren der Komplexe **13** und **14** viele Gemeinsamkeiten aufweisen kann davon ausgegangen werden, dass das in den EXSY-Spektren von **14** beobachtete dynamische Gleichgewicht auf den Übergang zwischen zwei Twistformen zurückzuführen ist. Ob das Hauptisomer dabei die aus der Röntgenstruktur abgeleitete (*S*)- λ -Twistkonformation (Abb. 77) oder aber eine durch Inversion des Chelatrings entstandene (*S*)- δ -Twistkonformation einnimmt, kann nicht von vornherein entschieden werden, zumal die Resonanzen gleicher Positionen in den beiden Isomeren sehr eng beieinander liegen. Daher werden die aus den Torsionswinkeln der Festkörperstruktur abgeleiteten Intensitäten der 3J -Korrelationen mit den NMR-spektroskopisch beobachteten Kreuzsignalintensitäten und Kopplungskonstanten verglichen. Da die Röntgenstruktur nur eine der beiden Twistformen enthält, muss für die andere Twistform ein Modell erzeugt werden. Dieses erhält man durch Inversion der (*S*)- λ -Twistform mit Hilfe eines Modellierungsprogramms.^[76] In der so erzeugten (*R*)- δ -Twistform werden dann die Positionen des Methinprotons H3 und der OH-Gruppe miteinander vertauscht, um die ursprüngliche Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom wieder herzustellen. In Tabelle 25 und Tabelle 26 sind die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den erwarteten

Signalintensitäten und den tatsächlich in den zweidimensionalen NMR-Spektren auftretenden Kreuzsignalintensitäten aufgeführt.

Twist ¹ H, ¹³ C- HMBC	Modell (S)-λ Torsion [°]	Intensität		Twist ¹ H, ¹³ C- HMBC	Modell (S)-λ Torsion [°]	Intensität	
		erwartet λ	NMR exp.			erwartet λ	NMR exp.
H11 _{eq} -C2	-168	+	+	H11 _{eq} -C12 _{ax}	85	-	-
H12 _{ax} -C2	78	-	o	H11 _{eq} -C21 _{eq}	-29	o	o
H21 _{ax} -C1	93	-	-	H12 _{ax} -C12 _{ax}	-160	o	o
H22 _{eq} -C1	-152	o	+	H12 _{ax} -C21 _{eq}	86	-	-
H22 _{eq} -C30 _{eq}	-44	o	o	H21 _{ax} -C30 _{eq}	69	o	-
H22 _{eq} -C36 _{ax}	50	o	o	H21 _{ax} -C36 _{ax}	163	o	+

Tabelle 25 Vergleich zwischen erwarteten und experimentell beobachteten Intensitäten der für die Chelatringkonformation des Hauptisomers relevanten ³J_{CH}-Korrelationen; die Benennung der Kerne erfolgt analog zu Abb. 77.

In Tabelle 25 sind die für das (S)-λ-Twistkonformer vorausgesagten ³J_{CH}-Korrelationen den für das Hauptisomer beobachteten Signalintensitäten gegenübergestellt. Für das in geringerer Konzentration vorliegende Nebenisomer kann kein entsprechender Vergleich aufgestellt werden, da die zugehörigen Kreuzsignale in den 2D-NMR-Spektren nicht mehr aufgelöst werden können. Aus der Tabelle ist nur abzuleiten, dass das Hauptisomer tatsächlich in einer Twistform vorliegt, nicht aber um welche von beiden es sich handelt, denn die Torsionswinkel für das (S)-δ-Modellkonformer sind jeweils bis auf das Vorzeichen identisch.

Twist ¹ H, ¹ H- COSY	Modell (S)-λ Torsion [°]	Intensität			Modell (S)-δ Torsion [°]	Intensität		
		erwartet λ	Hauptisomer NMR	³ J _{HH} [Hz]		erwartet δ	Nebenisomer NMR	³ J _{HH} [Hz]
H3 _i -H11 _{eq}	-45	o	o	7.2	-71	o	o	9.0
H3 _i -H12 _{ax}	-159	o	+	10.6	42	o	o	4.9
H3 _i -H21 _{ax}	-31	o	o	6.3	148	o	+	11.2
H3 _i -H22 _{eq}	84	-	-	4.5	33	o	+	n.b.

Twist ¹ H, ³¹ P- HMBC	Modell (S)-λ Torsion [°]	Intensität			Modell (S)-δ Torsion [°]	Intensität		
		erwartet λ	Hauptisomer NMR	³ J _{HP} [Hz]		erwartet δ	Nebenisomer NMR	³ J _{HP} [Hz]
H3 _i -P1	81	-	-		162	o	o	
H3 _i -P2	-153	o	o		-91	-	-	

Tabelle 26 Vergleich zwischen erwarteten und experimentell beobachteten Intensitäten der für die Chelatringkonformation relevanten ³J_{HH}- und ³J_{HP}-Korrelationen; die Benennung der Kerne erfolgt analog zu Abb. 77.

Tabelle 26 enthält dagegen alle ³J-Korrelationen, mit denen zwischen λ-Twist- und δ-Twistformen unterschieden werden kann. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, ergibt sich die jeweils

beste Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment, wenn für das Hauptisomer eine λ -Twist- und für das Nebenisomer eine δ -Twistkonformation angenommen wird.

Somit kann für das Hauptisomer von **14** davon ausgegangen werden, dass seine Konformation in Lösung in weiten Teilen identisch mit der Festkörperkonformation ist. Das in den NMR-Spektren beobachtete Konzentrationsverhältnis zwischen Haupt- und Nebenisomer von etwa 7:1 zeigt (Abb. 76), dass analog zu **13** das λ -Twistkonformer gegenüber der δ -Twistform energetisch bevorzugt ist.

Die beiden Twistformen stehen miteinander im dynamischen Gleichgewicht. Der Mechanismus der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung entspricht dem für **13** gefundenen. Es existieren erneut zwei in Bezug auf die Rotation der Mesitylringe verschiedene Wege *D* und *L* (Abb. 74), die mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit beschriftet werden ($P_L:P_D = 90:10$; vgl. Abschnitt 3.3).

3.2.2.2 NMR-Analyse von $[(\text{PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{PEt}_2)\text{Rh}(\text{COD})]^+$ (**15**)

Für den Komplex $[(\eta^1\text{-PMes}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PEt}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+\text{PF}_6^-$ **15**, der neben dem PMes_2 -Donor einen PEt_2 -Substituenten enthält (Abb. 75), konnte ebenfalls eine Röntgenstruktur erhalten werden (Tabelle 21).^[14,100] Im Festkörper findet man eine racemische Mischung von (*S*)- und (*R*)-konfigurierten λ -Twist- und δ -Twistisomeren. Als Basis für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird das Diastereomerenpaar mit (*S*)-Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom ausgewählt. Auch im Fall von **15** geschieht dies, um eine möglichst homogene Beschreibung der vier Vertreter (**13**–**16**) dieser Verbindungsklasse zu ermöglichen. Darüber hinaus ergeben sich keine weiteren Konsequenzen, da die durchgeführten NMR-Experimente nicht zwischen Enantiomeren differenzieren. Abb. 78 zeigt das λ -Twist- und das δ -Twistkonformer, die als Ausgangspunkt für die Zuordnung der NMR-Spektren dienen.

Die Erfahrungen mit den Komplexen **13** und **14** lassen auch für die Verbindung **15** in Lösung zwei Isomere erwarten. Eine Bestätigung dafür geben die $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Man beobachtet das bekannte Muster von vier Dublett-von-Dublett-Signalen, die aufgrund der unterschiedlichen Intensitäten unmittelbar den zwei Isomeren zugeordnet werden können. Die beiden Formen liegen in einem Konzentrationsverhältnis von 6:1 nebeneinander vor. Die Zuordnung der einzelnen Multipletts zu den verschiedenen Phosphoratomen ergibt sich aus den chemischen Verschiebungen der einzelnen Resonanzen. Die Multipletts der PMes_2 -Donoren der beiden Isomere geben sich sowohl durch ihre charakteristische Hochfeldverschiebung als auch durch ihre kleine $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstante zu erkennen

(Hauptisomer: $\delta_{P1} = -3.29$, $^1J_{RhP} = 136.2$ Hz; Nebenisomer: $\delta_{P1} = -2.39$, $^1J_{RhP} = 134.8$ Hz). Damit können die beiden tieffeldverschobenen Multipletts den PEt_2 -Donoren zugeordnet werden (Hauptisomer: $\delta_{P2} = 2.56$, $^1J_{RhP} = 141.2$ Hz; Nebenisomer: $\delta_{P1} = 7.23$, $^1J_{RhP} = 140.5$ Hz). Die Unterschiede zwischen den verschiedenen PR_2 -Donoren hinsichtlich der chemischen Verschiebungen sowie der $^1J_{RhP}$ -Kopplungskonstanten sind im Fall von **15** nicht so stark ausgeprägt wie bei den Komplexen **13** und **14**.

Die Resonanzen der Mesitylprotonen des Hauptisomers lassen sich aufgrund ihrer charakteristischen chemischen Verschiebungen den verschiedenen Positionen der in Abb. 78 gezeigten Strukturen zuordnen. Die Verschiebungsdifferenz zwischen den Resonanzen der *ortho*-Methylprotonen sowie der *meta*-Protonen in **15** und **13** beträgt im Durchschnitt weniger als 0.1 ppm, bei einer maximalen Verschiebungsdifferenz zwischen Protonen in gleichen Positionen von $\Delta\delta = 0.19$ ppm. Die Orientierungen der Mesitylringe im Hauptisomer von **15** sollten daher denen in Komplex **13** (Abb. 55) und somit auch den in Abb. 78 gezeigten entsprechen. Die für die Festkörperstrukturen der untersuchten Komplexe typische *edge/face*-Orientierung der Mesitylringe des $PMes_2$ -Substituenten bleibt also in allen drei Beispielen auch in Lösung erhalten.

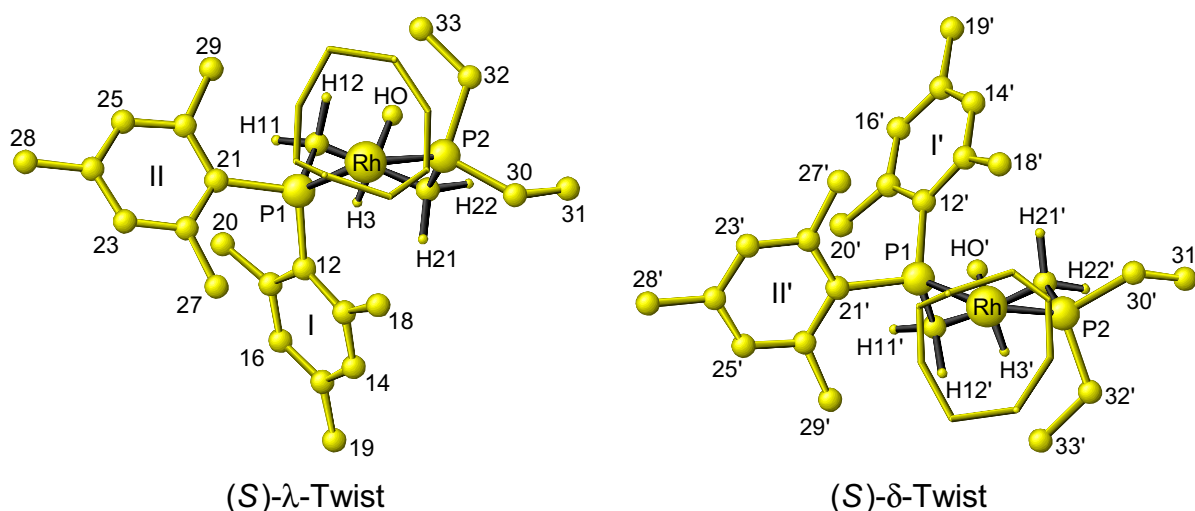


Abb. 78 Im Festkörper für **15** gefundene λ -Twist- und δ -Twistkonformationen; von den in Form eines Racemats vorliegenden Konformeren sind die beiden mit (*S*)-Konfiguration am asymmetrischen C-Atom ausgewählt worden; die Nummerierung der einzelnen Positionen erfolgt analog **13** (Abb. 58).

Während die Positionen der Mesitylprotonen durch einen Vergleich der eindimensionalen 1H -NMR-Spektren von **13**–**15** eindeutig ermittelt werden können, sind zur Zuordnung der übrigen Protonenresonanzen des Hauptisomers die zweidimensionalen Korrelationsspektren unverzichtbar. Die Konnektivitäten der Protonen innerhalb der verbleibenden Spinsysteme des COD-Koliganden, des Chelatsechsrings und der beiden Ethylgruppen des PEt_2 -Donors können in bekannter Weise mit Hilfe der $^1H, ^1H$ -DQF-COSY-Spektren ermittelt werden. Die

relativen Positionen dieser Spinsysteme zueinander werden anschließend über die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektren bestimmt, sodass schließlich jedes Proton des Hauptisomers einer der in Abb. 78 referenzierten Positionen zugeordnet werden kann.

Die Positionen der Protonen des Nebenisomers lassen sich am effektivsten über die EXSY-Kreuzsignale bestimmen, durch welche die Protonen des Haupt- und Nebenisomers miteinander korreliert werden. Der Austauschprozess erfolgt nach dem gleichen Mechanismus wie bei den Verbindungen **13** und **14**, d.h. auch im Fall von **15** wird der Übergang zwischen den beiden Isomeren von einer Mesitylrotation begleitet. Für die Reorientierung der Mesitylgruppen existieren erneut zwei Wege *L* und *D*. Im vorliegenden Fall ist aber nur noch eine geringe Bevorzugung des *L*-Übergangs zu beobachten ($P_L:P_D = 60:40$).

Twist $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - COSY	<i>RSA</i> (<i>S</i>)- λ Torsion [°]	Intensität			<i>RSA</i> (<i>S</i>)- δ Torsion [°]	Intensität		
		erwartet λ	Hauptisomer NMR	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]		erwartet δ	Nebenisomer NMR	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]
H3 _{<i>i</i>} –H11 _{<i>eq</i>}	–42	o	o	9.4	–80	–	o	≈ 8
H3 _{<i>i</i>} –H12 _{<i>ax</i>}	–158	o	+	10.7	35	o	o	4.4
H3 _{<i>i</i>} –H21 _{<i>ax</i>}	–34	o	o	6.2	154	o	+	11.6
H3 _{<i>i</i>} –H22 _{<i>eq</i>}	81	–	–	5.8	40	o	o	3.8

$^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ - HMBC	<i>RSA</i> (<i>S</i>)- λ Torsion [°]	erwartet		<i>RSA</i> (<i>S</i>)- δ Torsion [°]	erwartet	
		λ	Hauptisomer NMR		δ	Nebenisomer NMR
H3 _{<i>i</i>} –P1	83	–	–	155	o	–
H3 _{<i>i</i>} –P2	–156	o	o	–83	–	–

Tabelle 27 Vergleich zwischen erwarteten und beobachteten Korrelationssignalintensitäten für die beiden Isomere von **15**; die Benennung der Kerne erfolgt analog Abb. 78.

Tabelle 27 fasst die den $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY- und $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektren entnommenen 3J -Kopplungsinformationen zusammen, aus denen sich Anhaltspunkte ergeben, dass das Hauptisomer wiederum der λ -Twist- und das Nebenisomer entsprechend der δ -Twistform von **15** zuzuordnen ist. Aufgrund der zumeist starken Signalüberlagerungen im aliphatischen Bereich der ^1H -NMR-Spektren und der starken Aufspaltung der Resonanzen durch die große Anzahl an potentiellen Kopplungspartnern mussten in den bisherigen Beispielen die zugehörigen $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten aus den Kreuzsignalen der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-Spektren abgeschätzt werden. Diese Werte sind wegen der deutlich geringeren Auflösung der 2D-NMR-Spektren im Vergleich zu den eindimensionalen Protonenspektren mit einem schwer abzuschätzenden Fehler behaftet.

Für eine zuverlässige Korrelation der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten mit den durch die beteiligten Protonen definierten Torsionswinkeln wäre es wünschenswert, einen Zugang zu den

$^3J_{\text{HH}}$ -Werten auf der Basis der eindimensionalen ^1H - bzw. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren zu schaffen. Als geeignete Methode hierfür bietet sich die Spektrensimulation an. Dies setzt voraus, dass die betreffenden Protonen in Form von diskreten Multipllett-Signalen in den ^1H -NMR-Spektren auftreten. Die Protonenspektren des Hauptisomers von **15** erfüllen diese Voraussetzung, sodass mit den aus den DQF-COSY-Spektren gewonnen Startwerten eine iterative Verfeinerung der spektralen Parameter für das Spinsystem des Chelatsechsrings durchgeführt werden kann.

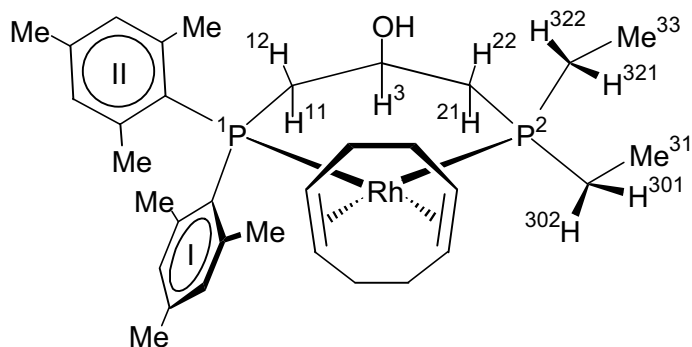


Abb. 79 Benennungsschema der bei der Simulation der Protonenspektren berücksichtigten Kerne von **15**; es werden drei voneinander unabhängige Spinsysteme definiert bestehend aus den Protonen des Chelatringes und den Protonen der beiden P-gebundenen Ethylgruppen; mögliche Heterokernkopplungen sind ebenfalls zu berücksichtigen.

Die einzelnen Schritte zur Angleichung der simulierten NMR-Spektren an das Experiment werden im Folgenden kurz erläutert. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des Chelatsechsrings und der beiden Ethylgruppen des PEt_2 -Donors können den DQF-COSY-Spektren entnommen werden. Die Startwerte für die $^nJ_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten entstammen entweder

ebenfalls den DQF-COSY-Spektren oder werden aus den $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren ermittelt. Für die Simulation werden die relevanten Protonen in drei separate, nicht untereinander koppelnde Spinsysteme aufgeteilt, deren Teilspektren dann zu einem Gesamtspektrum zusammengefasst werden. Das Spinsystem des Chelatsechsrings (Abb. 79) beinhaltet die Protonen der beiden Methylengruppen (H11_{eq} , H12_{ax} und H21_{ax} , H22_{eq}), das Methin- und das Hydroxylproton am asymmetrischen C-Atom (H3 , HO), sowie die beiden Phosphoratome des PMes_2 - und des PEt_2 -Donors (P1 , P2). Die beiden anderen Spinsysteme werden von den diastereotopen Ethylgruppen des PEt_2 -Substituenten gebildet (Abb. 79). Auch für die Ethylprotonen sind mögliche Kopplungen zu den beiden Phosphoratomen zu berücksichtigen. Hinzu kommen unter Umständen noch Kopplungen zum Rhodiumatom, das zu 100 % den NMR-aktiven Kern ^{103}Rh mit Spin $\frac{1}{2}$ enthält.

Im ersten Schritt der Anpassung wird versucht, die simulierten NMR-Spektren mit den experimentellen $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren zur Deckung zu bringen, d.h. alle Kopplungen zu den beiden Phosphoratomen bleiben zunächst unberücksichtigt, um die Verfeinerung der $^nJ_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten zu erleichtern.

Abb. 80 zeigt einen Vergleich zwischen dem experimentellen $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum und der Simulation. Das simulierte Spektrum am unteren Bildrand entspricht einer Summation der Teilspektren, die für die drei unabhängigen Spinsysteme (Abb. 79) erhalten werden. Am oberen Bildrand sind die einzelnen Multipllett-Signale der Protonen des Chelatringes noch einmal gesondert dargestellt. Während die beiden pseudoaxialen Methylenprotonen (H12_{ax} , H21_{ax}) das erwartete Dublett-von-Dublett-Signal ergeben, besitzen die pseudoäquatorialen Protonen H11_{eq} und H22_{eq} eine zusätzliche Multiplizität. Diese zusätzlich Aufspaltung von ca. 2.5 Hz kann auf eine $^3J_{\text{RhH}}$ -Kopplung mit dem Rhodiumatom zurückgeführt werden. Die Annahme einer solchen Kopplung korreliert sehr gut mit den für das λ -Twistisomer der Festkörperstruktur (Abb. 78) bestimmten Torsionswinkeln zwischen dem Rhodiumatom und den Methylenprotonen (Tabelle 28).

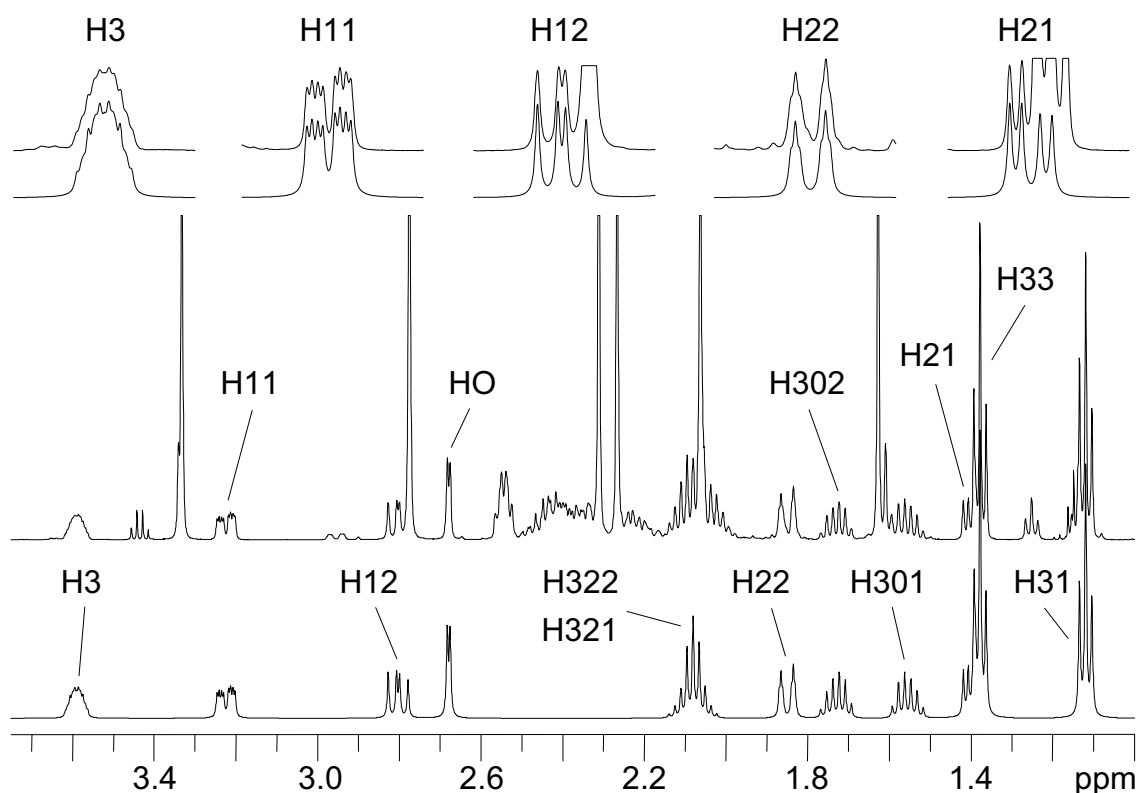


Abb. 80 Aliphatischer Bereich des $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums von **15**; unterhalb des in der Mitte abgebildeten experimentellen Spektrums ist das simulierte Spektrum gezeigt, das sich aus den Teilspektren der Spinsysteme des Chelatsechsrings und der PEt_2 -Gruppe ergibt; in der obersten Reihe ist für die einzelnen Multiplletts der Protonen des Chelatsechsrings noch einmal der Vergleich zwischen Experiment (oben) und Simulation (unten) hervorgehoben.

Anschließend werden die Kopplungen zu den Phosphoratomen in die Simulation mit einbezogen. Die im ersten Optimierungsschritt ermittelten $^nJ_{\text{HH}}$ -Kopplungen werden dabei nicht mehr verändert, sodass sich das Problem im zweiten Schritt auf die Verfeinerung der $^nJ_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten reduziert. Diese werden solange variiert, bis das simulierte NMR-Spektrum mit dem experimentellen ^1H -NMR-Spektrum übereinstimmt.

Das Ergebnis dieser Prozedur zeigt Abb. 81 in einer zu Abb. 80 analogen Darstellung. Wie den Ausschnitten am oberen Bildrand zu entnehmen ist, werden die experimentell beobachteten Multipletts in der Simulation sehr gut reproduziert. Zwei Signalmuster fallen dabei besonders auf: Zum einen die Resonanz des Methinprotons H_{3_i} , das durch die Kopplungen mit sieben verschiedenen Kernen (Tabelle 28) zu einem breiten Hügel mit „gezackter“ Silhouette aufgespalten ist und zum anderen das Signal des Methylenprotons $H_{11_{eq}}$. Für dieses Methylenproton werden fünf Kopplungspartner ermittelt (Tabelle 28), sodass ein Multiplett mit fünffacher Dublett-Aufspaltung erwartet wird (ddddd). Von den insgesamt $2^5 = 32$ Resonanzlinien können im ^1H -NMR-Spektrum 16 Linien aufgelöst werden.

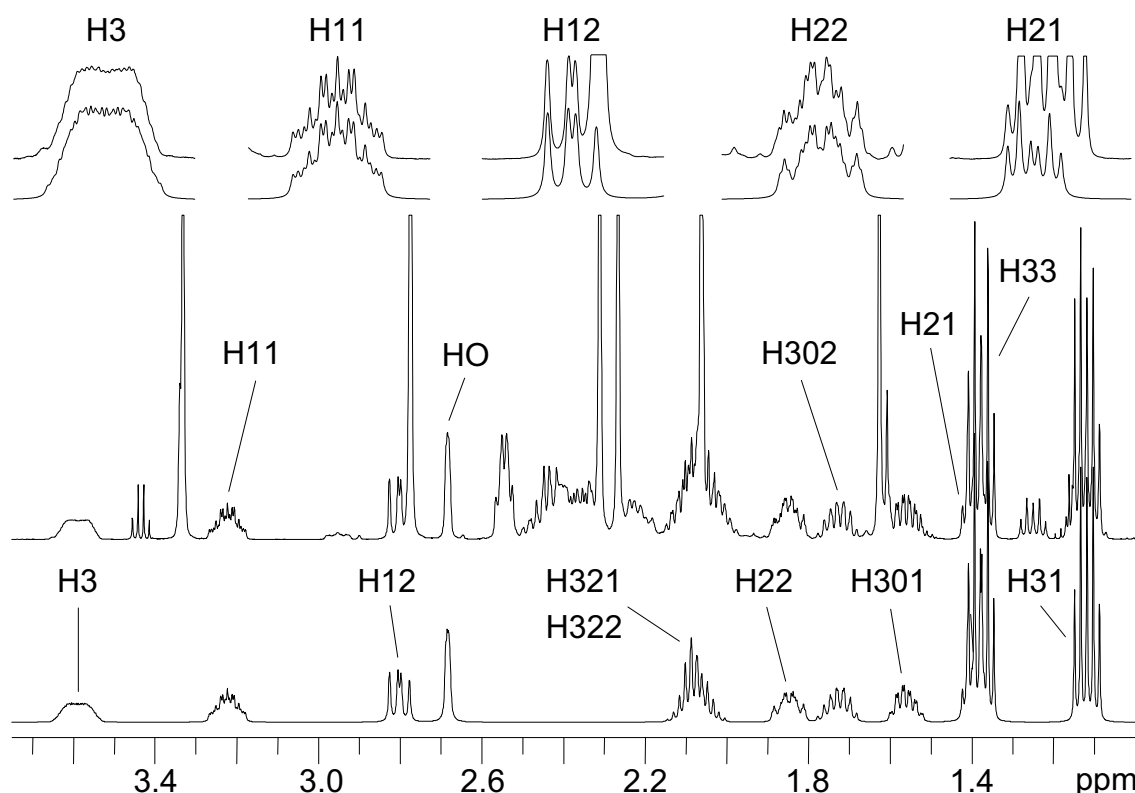


Abb. 81 Aliphatischer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von **15**; unterhalb des in der Mitte abgebildeten experimentellen Spektrums ist das simulierte Spektrum gezeigt, das sich aus den Teilspektren der Spinsysteme des Chelatsechsrings und der PEt_2 -Gruppe ergibt; in der obersten Reihe ist für die einzelnen Multipletts der Protonen des Chelatsechsrings noch einmal der Vergleich zwischen Experiment (oben) und Simulation (unten) hervorgehoben.

In Tabelle 28 sind die spektralen Parameter angegeben, mit denen die $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - bzw. ^1H -NMR-Teilspektren für das Spinsystem des Chelatsechsrings in der Simulation reproduziert werden können. Die ebenfalls aufgeführten Torsionswinkel des λ -Twistisomers der Festkörperstruktur (Abb. 78) zeigen eine sehr gute Korrelation mit den aus der Simulation ermittelten 3J -Kopplungskonstanten. Dies bestätigt die Zuordnung des Hauptisomers von **15** zur λ -Twistform.

(S)- λ	H3 _i	H11 _{eq}	H12 _{ax}	HO _i	H22 _{eq}	H21 _{ax}	Rh	P1	P2
H3 _i	3.59	5.5	10.2	3.5	2.2	5.9		7.7	21.5
H11 _{eq}	-42	3.22	14.0				2.6	13.9	8.2
H12 _{ax}	-158		2.80				–	1.0	
HO _i	±53			2.68				1.8	
H22 _{eq}	81				1.85	15.1	2.5	8.2	12.7
H21 _{ax}	-34					1.40	–		5.5
Rh		156	-41		-180	66	n.b.	133.2	148.0
P1	83							-2.57	36.1
P2	-156								6.74

Tabelle 28 Spektrale Parameter des Spinsystems des Chelatsechsrings im Hauptisomer von **15** und Torsionswinkel des (S)- λ -Twistisomers der Festkörperstruktur; die Werte auf der Diagonale geben die chemischen Verschiebungen der Kerne an (in ppm), Werte oberhalb der Diagonalen entsprechen den aus der Spektrensimulation erhaltenen Kopplungskonstanten; die gute Korrelation der unterhalb der Diagonalen angegebenen Torsionswinkel der λ -Twistform der Kristallstruktur mit den entsprechenden ³J-Kopplungskonstanten belegt das Vorliegen des Hauptisomers in der λ -Twistkonformation.

wird zwischen den beiden Formen ein langsames dynamisches Gleichgewicht beobachtet, das mit Hilfe der verlängerten Zeitskala des NOESY/EXSY-Experiments sichtbar gemacht werden kann. Die dem Gleichgewicht zugrunde liegende $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung erfolgt wie in den beiden Verbindungen **13** und **14** in Bezug auf die Mesitylrotation über zwei unterschiedliche Wege *D* und *L*, während für den PET₂-Donor nur eine Art von Austausch beobachtet wird. Hierbei kann nicht unterschieden werden, ob sich die beiden Ethylgruppen in Lösung statisch verhalten oder ob sie einer schnellen Rotation unterliegen, da die zugehörigen Protonen in beiden Fällen diastereotop differenziert sind.

3.2.2.3 NMR-Analyse von [(PMes₂CH₂CH(OH)CH₂P(2-MeOPh)₂)Rh(COD)]⁺ (**16**)

Für den Komplex [(η^1 -PMes₂CH₂CH(OH)CH₂- η^1 -P(2-MeOPh)₂)Rh(η^4 -COD)]⁺ PF₆⁻ **16**, dessen zweiter Phosphandonor *ortho*-Anisylringe trägt (Abb. 75), werden im Festkörper zwei Twistisomere gefunden (Tabelle 21). Die Arylringe an den beiden PR₂-Donoren zeigen die für Twistkonformationen typische alternierende *edge/face*-Anordnung (Abb. 82). Die einzelnen Rotationsstellungen sind annähernd identisch mit den in Komplex **13** beobachteten. Bei Raumtemperatur erhält man in Lösung zwei Isomere, die laut Integration der NMR-Spektren in einem Konzentrationsverhältnis von 3:1 nebeneinander vorliegen. Das Erscheinungsbild der ³¹P-NMR-Spektren gleicht dem von Verbindung **13** (Abb. 57). Es werden insgesamt vier Dublett-von-Dublett-Signale beobachtet. Die Resonanzen des Hauptisomers bilden dabei das innere Signalpaar. Die Zuordnung der einzelnen Multipletts wird sofort klar, wenn man die ³¹P-chemischen Verschiebungen aller bisher untersuchten

Somit fügt sich auch der Komplex **15** in das von Komplex **13** vorgegebene Bild ein, wonach die zwei in Lösung auftretenden Isomere die Konformationen der Festkörperstruktur prinzipiell beibehalten. Zwischen den beiden Isomeren besteht ein Energieunterschied, der zu einer Bevorzugung des λ -Twistisomers in Lösung führt. Bei Raumtemperatur

Verbindungen miteinander vergleicht (Tabelle 29). Die Signale des PMes_2 -Donors zeigen eine charakteristische Hochfeldverschiebung ($\delta_{\text{P1}} = -3.78$ bzw. -6.99), während die Resonanzen des P(2-MeOPh)_2 -Substituenten deutlich tieffeldverschoben sind ($\delta_{\text{P2}} = 8.28$ bzw. 12.05). Wie aus Tabelle 29 hervorgeht, in der die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **13**–**16** zusammengefasst sind, zeigt der Komplex **16** die bisher stärkste Differenzierung zwischen den beiden unterschiedlichen PR_2 -Donoren.

	P1 PR ₂	P2 PR' ₂	<i>T</i> [K]	Integral- verhältnis		$\delta(\text{P1})$	$^1J_{\text{RhP1}}$ [Hz]	$\delta(\text{P2})$	$^1J_{\text{RhP2}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]
13	PMes_2	PPh_2	298	4.7	<i>(S)</i> - λ	-2.57	133.2	6.74	148.0	36.1
					<i>(S)</i> - δ	-4.81	131.3	10.84	149.8	36.1
14	PMes_2	DBP	298	6.3	<i>(S)</i> - λ	-1.11	134.0	6.58	144.6	37.0
					<i>(S)</i> - δ	-0.05	131.7	11.49	145.9	38.6
15	PMes_2	PEt_2	298	5.7	<i>(S)</i> - λ	-3.29	136.2	2.56	141.2	35.7
					<i>(S)</i> - δ	-2.39	134.8	7.23	140.5	36.0
16	PMes_2	P(2-MeOPh)_2	298	3.1	<i>(R)</i> - λ	-3.78	134.1	8.28	148.4	34.0
					<i>(R)</i> - δ	-6.99	132.7	12.05	150.2	33.6

Tabelle 29 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **13**–**16**

Bei der Analyse der ^1H -NMR-Spektren kann man sich ebenfalls des NMR-Spektrenvergleichs bedienen. Die Protonen der beiden Mesitylgruppen weisen für die Hauptisomere der Komplexe **16** und **13** annähernd identische chemische Verschiebungen auf, sodass die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Positionen in **16** vorgegeben ist. Mit Hilfe der DQF-COSY-Spektren kann diese Signalzuordnung bestätigt werden. Außerdem erlauben sie eine

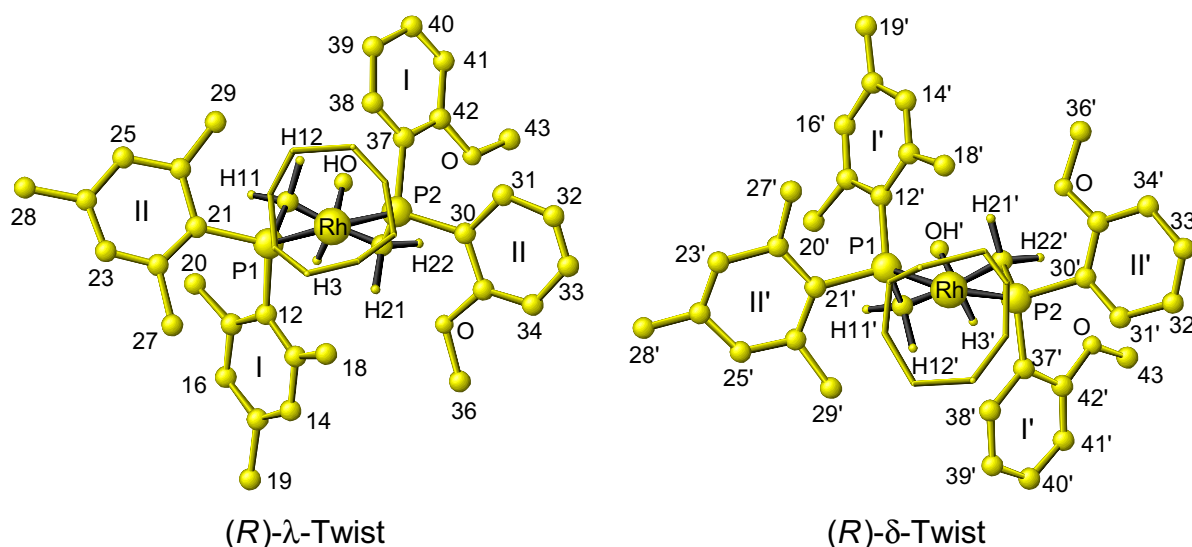


Abb. 82 λ -Twist- und δ -Twistkonformer der Festkörperstruktur von **16**; die Nummerierung der einzelnen Positionen erfolgt analog **13** (Abb. 58).

Bestimmung der Konnektivitäten innerhalb der Spinsysteme der beiden *ortho*-Anisylringe. Die als Ausgangspunkt der Zuordnung benötigten Resonanzen der beiden *ortho*-Protonen (Abb. 82; H38_{ax}: $\delta = 9.2$ und H31_{eq}: $\delta = 6.62$) können sowohl durch ihre charakteristischen chemischen Verschiebungen, als auch durch ihr Dublett-von-Dublett-Signalmuster identifiziert werden. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des einen *ortho*-Protons in Verbindung mit einer Hochfeldverschiebung des anderen *ortho*-Protons einer PAr₂-Gruppe mit *ortho*-substituierten Arylringen wurde auch für verschiedene Komplexe mit P(*o*-Tol)₂-Donor beobachtet.^[34,40] Die für die *ortho*-Protonen der Anisylringe im ¹H-NMR-Spektrum auftretenden Dublett-von-Dublett-Signale, die bei Phosphorentkopplung unter Wegfall einer großen Kopplung (³J_{HP} > 11 Hz) in ein Dublett-Signal übergehen, bilden ebenfalls ein charakteristisches Merkmal solcher Protonen.

Die Identifizierung der Protonenresonanzen des Chelatsechsrings gestaltet sich insofern etwas schwieriger, als sich erst durch die Kombination der verschiedenen Korrelationsexperimente eindeutig belegen lässt, dass die beiden pseudoäquatorialen Methylenprotonen H11_{eq} und H22_{eq} (Abb. 82) isochron zueinander sind. Daher bilden sich die von diesen Kernen ausgehenden ³J_{HH}-Kopplungen zum Methinproton H3_i in einem einzigen DQF-COSY-Kreuzsignal ab. Dies schränkt die Aussagekraft dieser ³J-Korrelation für die Bestimmung der Ringkonformation, d.h. zur Unterscheidung zwischen λ -Twist- und δ -Twistform, deutlich ein (Tabelle 30).

¹ H, ¹ H- COSY	RSA (R)- λ Torsion [°]	Intensität			RSA (R)- δ Torsion [°]	Intensität		
		erwartet λ	Hauptisomer NMR	³ J _{HH} [Hz]		erwartet δ	Nebenisomer NMR	³ J _{HH} [Hz]
H3 _i -H11 _{eq}	-49	o	o	≈ 8	-79	-	-	5.6
H3 _i -H12 _{ax}	-164	o	+	11.1	34	o	o	6.0
H3 _i -H21 _{ax}	-31	o	o	6.9	162	o	+	11.1
H3 _i -H22 _{eq}	85	-	o	≈ 8	47	o	o	7.4

¹ H, ³¹ P- HMBC	(R)- λ Torsion [°]	erwartet		(R)- δ Torsion [°]	erwartet	
		λ	NMR		δ	NMR
H3 _i -P1	75	-	-	150	o	o
H3 _i -P2	-150	o	o	-77	-	-

Tabelle 30 Vergleich der NMR-spektroskopisch bestimmten mit den über die Karplus-Beziehung aus den Torsionswinkeln der Festkörperstrukturen abgeschätzten ³J-Korrelationssignalintensitäten für die beiden Twistisomere von **16**; die Resonanzen der Protonen H11_{eq} und H22_{eq} sind isochron, sodass das zugehörige Kreuzsignal nur begrenzt diagnostischen Wert besitzt.

Die zweidimensionalen NOESY-Spektren belegen zum einen, dass die Mesitylringe wie in **13–15** die *edge/face*-Stellung der Festkörperkonformation in Lösung beibehalten. Zum anderen zeigen sie, dass auch für die beiden *ortho*-Anisylringe des P(2-MeOPh)₂-Donors eine

gemäß der NMR-Zeitskala statische Konformation angenommen werden muss, die weitgehend identisch mit der im Festkörper ist (Abb. 82).

Die geschilderten Beobachtungen sprechen dafür, dass die Konformationen des Chelatsechsrings von **16** der Twistform entsprechen. Dies lässt sich aus den über die verschiedenen Korrelationsspektren zugänglichen 3J -Kopplungsinformationen ableiten. Die Zuordnung des Hauptisomers zu der in Abb. 82 dargestellten λ -Twistform ergibt sich aus der Intensitätsverteilung der relevanten 3J -Korrelationssignale der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY- und $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektren, mit der oben genannten Einschränkung, die auf die isochronen Protonen $\text{H}11_{eq}$ und $\text{H}22_{eq}$ zurückzuführen ist (Tabelle 30).

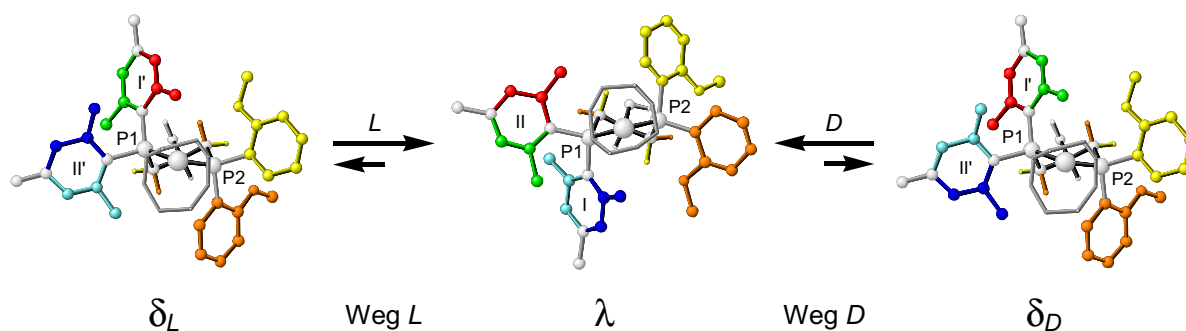


Abb. 83 Ablauf der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung in Bezug auf die Rotation der Mesitylringe in **16**

Dem EXSY-Anteil der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY/EXSY-Spektren ist zu entnehmen, dass mit der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung wiederum eine Reorientierung der PMes_2 -Gruppen verbunden ist. Sie erfordert eine gekoppelte Rotation der beiden Mesitylringe nach einem der Mechanismen D oder L (Abb. 83). Im Fall von **16** tragen die beiden Wege denselben Anteil zum Gesamtprozess bei ($P_L:P_D = 50:50$). Der $\text{P}(2\text{-MeOPh})_2$ -Donor, dessen *ortho*-Anisylinge im Unterschied zu den frei rotierenden Phenylringen der Verbindung **13** in Lösung eine bevorzugte Rotationsstellung einnehmen, ist beim $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang einer analogen Reorientierung unterworfen. Sollte die dafür notwendige Rotation der Anisylinge, deren C_2 -Symmetrie durch den *ortho*-Methoxysubstituenten gebrochen ist, ebenfalls nach zwei verschiedenen Mechanismen mit unterschiedlichem Drehsinn ablaufen, so würden dabei unterschiedliche Rotationsstellungen erzeugt, die nicht mehr denen der Festkörperstruktur entsprechen. Solche in Bezug auf die Stellung der *ortho*-Anisylinge neuen Isomere sollten sich in den NMR-Spektren durch zusätzliche Resonanzsignale bemerkbar machen, die sich nicht einem der beiden in Abb. 82 gezeigten Konformere zuordnen lassen. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind Anzeichen weiterer Multipletts zu erkennen, deren Intensität aber im Vergleich zum Hauptisomer um den Faktor 40 kleiner ist. Ähnliches gilt für die Protonenspektren, in denen ebenfalls einige zusätzliche Signale deutlich geringerer Intensität

zu beobachten sind, die laut EXSY-Spektrum an einem Austauschprozess beteiligt sind. Aber auch hier reicht deren Intensität nicht aus, um Aussagen über die zugehörige Konformation und den Mechanismus bzw. die Kinetik des Austausches machen zu können.

Somit bleibt festzuhalten, dass die in Abb. 83 gezeigten Konformationen in Lösung dominierend sind, d.h. im Rahmen der NMR-spektroskopisch erreichbaren Empfindlichkeit besitzen die *ortho*-Anisylringe des P(2-MeOPh)₂-Donors in der λ -Twist- bzw. in der δ -Twistform nur die jeweils aus der Festkörperstruktur bekannte Orientierung. Durch einen $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang tauschen die Anisylringe unabhängig vom Weg *D* oder *L* diese beiden Minimumsituationen untereinander aus. Im Gegensatz zur Reorientierung der Mesitylgruppen, erfordert dies eine gleichsinnige Rotation der beiden *ortho*-Anisylringe um ihre P–C_{ipso}-Achse. Auch dies gilt natürlich nur unter der Annahme eines *least motion pathway*, d.h. die Rotationsstellungen werden auf dem „kürzesten Weg“ ineinander überführt.

3.3 Die Kinetik der Ringinversion der Komplexe 13–16

3.3.1 Quantitative Auswertung der ^1H , ^1H - und ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Spektren

Die NMR-Analyse der vier mesitylsubstituierten Komplexe 13–16 zeigt, dass ihre Konformationen in Lösung sehr ähnlich zu denen im Festkörper sind und der Chelatsechtring stets in einer Twistform vorliegt. In Lösung liegen λ -Twist- und δ -Twistkonformationen nebeneinander vor. Das λ -Twistisomer erweist sich für alle Komplexe 13–16 als das thermodynamisch stabilere. Das Erscheinungsbild der eindimensionalen NMR-Spektren legt für die beiden Formen eine statische Struktur nahe, denn es treten außer für die Resonanzen der frei rotierenden Phenylgruppen des PPh_2 -Donors (13), keine Signalmittelungen auf. Insbesondere für die Mesitylringe der PMes_2 -Donoren werden in den Komplexen 13–16 jeweils identische Rotationsstellungen beobachtet. Dies ist sowohl an der geringen Varianz der chemischen Verschiebungen der einzelnen Mesitylprotonen als auch an den charakteristischen NOE-Kontakten zu den sie umgebenden Protonen erkennbar.

Die NOESY/EXSY-Spektren lassen erkennen, dass bei Raumtemperatur in allen vier Komplexen 13–16 ein langsamer Austauschprozess stattfindet, der auf der Zeitskala der 1D-NMR-Experimente nicht mehr auflösbar ist. Durch diesen dynamischen Prozess werden λ -Twist- und δ -Twistformen der Komplexe ineinander überführt. Der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlungsprozess wird von einer Reorientierung der Substituenten R an den unterschiedlichen PR_2 -Gruppen begleitet, da durch die Ringinversion pseudoaxiale und pseudoäquatoriale Positionen miteinander vertauscht werden. In Bezug auf den PMes_2 -Donor läuft die Reorientierung stets über zwei unterschiedliche Wege *D* und *L* ab, die beide eine gekoppelte, gegensinnige Rotation der Mesitylringe erfordern und sich jeweils im Drehsinn um die $\text{P}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Achse unterscheiden.

Neben der qualitativen Analyse der verschiedenen Mechanismen, nach denen die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung abläuft, bieten die zweidimensionalen Austauschspektren die Möglichkeit, quantitative Informationen über die Kinetik der Ringinversion von 13–16 zu erhalten. Dies ist speziell im vorliegenden Fall von Vorteil, da aufgrund der Beschränkung durch den Siedepunkt des Lösungsmittels (CD_2Cl_2 , $T_{\text{Sdp.}} = 42\text{ °C}$) im experimentell zugänglichen Temperaturbereich keine Koaleszenz erreicht werden kann.

Zusätzlich zu den ^1H , ^1H -NOESY/EXSY-Experimenten werden ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Messungen durchgeführt, da in den 2D-NMR-Spektren aufgrund der geringen Anzahl von nur vier ^{31}P -NMR-Signalen keine Probleme durch Signalüberlappungen auftreten sollten. Der Vergleich der für die zwei unterschiedlichen Kerne (^1H , ^{31}P) erhaltenen kinetischen Daten,

denen jeweils derselbe dynamische Prozess zugrunde liegt und die demnach innerhalb der Fehlergrenzen identisch sein sollten, bietet darüber hinaus die Möglichkeit, die Genauigkeit der Bestimmungsmethode abzuschätzen.

Die Protonen des Chelatsechsrings werden bei der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung zwischen zwei definierten Positionen in den beiden Isomeren ausgetauscht, sodass in den EXSY-Spektren ausgehend von einem bestimmten Diagonalsignal jeweils nur ein EXSY-Kreuzsignal auftritt. Gleiches gilt für die Phosphoratome, denn auch ihre Positionen in den beiden Isomeren sind durch die Ringkonformation fest vorgegeben. Dementsprechend handelt es sich in beiden Fällen um einen dynamischen Prozess zwischen zwei Zuständen, d.h. um einen sogenannten *Zwei-Seiten-Austausch*, der sich aber dadurch auszeichnet, dass die beiden beteiligten Zustände unterschiedliche Populationen besitzen.^[47] Zur quantitativen Auswertung eines solchen Austauschprozesses zwischen zwei unterschiedlich populierte Positionen ist eine Variante von Gl. 3 anzuwenden.

Zwei-Seiten-Austausch: (unterschiedliche Populationen)

$$k = \frac{1}{\tau_m} \cdot \ln \frac{r+1}{r-1} \quad \text{mit} \quad r = 4 \cdot X_A \cdot X_B \cdot \frac{(I_{AA} + I_{BB})}{(I_{AB} + I_{BA})} - (X_A \cdot X_B)^2 \quad \text{Gl. 4}$$

Die unterschiedlichen Populationen p_A und p_B werden über die Molenbrüche X_A und X_B der beiden am Austausch beteiligten Isomere A und B in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k mit einbezogen. Die Gleichung liefert die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k , die anschließend in die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen aufgeteilt werden kann ($k_{B \rightarrow A}$, $k_{A \rightarrow B}$; Gl. 5).

$$\begin{aligned} k &= k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A} & X_A &= \frac{p_A}{p_A + p_B} & k_{A \rightarrow B} &= k \cdot X_B \\ k_{A \rightarrow B} \cdot p_A &= k_{B \rightarrow A} \cdot p_B & X_B &= \frac{p_B}{p_A + p_B} & k_{B \rightarrow A} &= k \cdot X_A \end{aligned} \quad \text{Gl. 5}$$

Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich dann mit Hilfe der Eyring-Gleichung^[41] die Aktivierungsenergien für die beiden Übergänge berechnen.

3.3.2 Ergebnisse der ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Experimente

Die Interpretation und die quantitative Auswertung der ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Spektren von **13–16** gestaltet sich relativ einfach, da die ^{31}P -NMR-Spektren jeweils nur aus vier Dublett-von-Dublett-Signalen bestehen, die mit Ausnahme von **15** keine Überlappung zeigen. Man erhält in allen Fällen prinzipiell sehr ähnliche Spektren in Bezug auf die Anzahl und Verteilung der

Korrelationssignale. Abb. 84 zeigt exemplarisch das zweidimensionale $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektrum von **13**, das mit einer Mischzeit von $\tau_m = 200$ ms erhalten wurde. Man erkennt zu beiden Seiten der Diagonale je vier Kreuzsignale, durch welche die verschiedenen Phosphorkerne miteinander verbunden sind.

Sowohl die beiden unterschiedlichen Phosphoratome des Hauptisomers als auch die des Nebenisomers sind durch ein Korrelationssignal miteinander verknüpft (Abb. 84; gestrichelte Linie). Ein Austausch zwischen diesen Kernpaaren kann ausgeschlossen werden kann, denn dazu müsste im gezeigten Beispiel eine PMes_2 -Gruppe durch den dynamischen Prozess in eine PPh_2 -Gruppe überführt werden. Aufgrund ihres Kreuzsignalmusters lassen sich diese Korrelationen als COSY-Artefakte identifizieren, die wegen der starken $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung der Kerne nicht vollständig unterdrückt werden konnten.

Die verbleibenden Kreuzsignale, deren Signalform sie als EXSY-Korrelationen ausweist, verknüpfen jeweils einen ^{31}P -Kern des Hauptisomers mit einem entsprechenden Kern des Nebenisomers (Abb. 84; durchgezogene Kästen). Der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang

führt also im Fall der Phosphoratome zu einem Austausch sowohl zwischen den PMes_2 -Donoren als auch zwischen den PPh_2 -Gruppen in den beiden Isomeren.

Es liegt somit der erwartete *Zwei-Seiten-Austausch* vor, der sich mit Hilfe von Gl. 4 quantitativ bestimmen lässt. Die hierfür benötigten Populationen der beiden Spezies (λ -Twist, δ -Twist) können der Integration eines dem $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -EXSY-Experiment vorangehenden eindimensionalen ^{31}P -NMR-Vergleichsspektrums entnommen werden. Nach der Volumenintegration der 2D-EXSY-Spektren stehen somit alle Parameter zur Verfügung, um gemäß Gl. 4 die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergangs zu berechnen. Die Werte für die beiden unterschiedlichen Phosphandonoren werden dabei jeweils gemittelt.

In Tabelle 31 sind die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektren von **13**–**16** miteinander verglichen. Die darin aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\delta \rightarrow \lambda}$

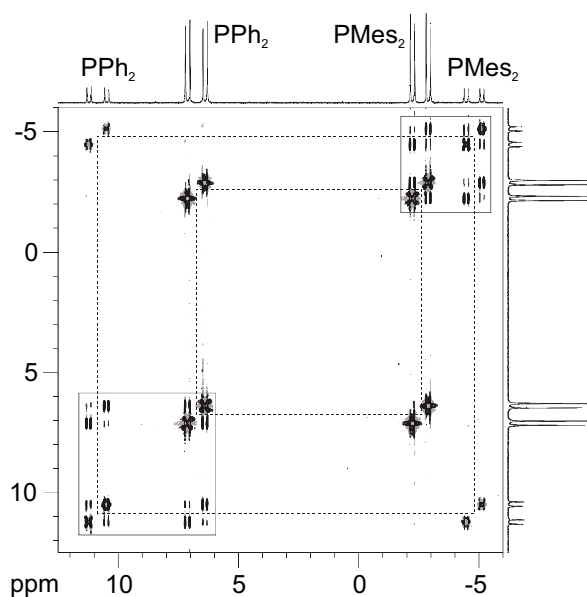


Abb. 84 $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektrum von **13** erhalten bei Raumtemperatur mit einer Mischzeit von $\tau_m = 200$ ms (Messfrequenz: 202.5 MHz); die beiden Kästen markieren den Austauschprozess zwischen den einzelnen Phosphoratomen; die Kreuzsignale entlang der gestrichelte Linie stellen COSY-Artefakte dar, die durch die starken skalaren $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen verursacht werden.

und $k_{\lambda \rightarrow \delta}$ der Teilreaktionen $\delta \rightarrow \lambda$ und $\lambda \rightarrow \delta$ lassen sich mit Hilfe von Gl. 5 auf einfache Weise aus der Gesamtgeschwindigkeitskonstante k berechnen.

Der Vergleich der für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten berechneten freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger zeigt, dass die Energiebarrieren für den $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang in der Reihe der Verbindungen **13**–**16** relativ konstant bleiben. Bei 299 K beträgt die Aktivierungsbarriere für den $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang vom thermodynamisch stabileren λ -Twistisomer zum instabileren δ -Twistisomer im Durchschnitt etwa $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mit einem Maximalwert von $77.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das PEt_2 -substituierte Derivat **15** und einem Tiefstwert von $72.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den DBP-Komplex **14**. Der Austausch der PPh_2 -Gruppe durch einen $\text{P}(2\text{-MeOPh})_2$ -Donor beim Übergang von **13** zu **16** bewirkt kaum eine Veränderung der zu überwindenden Barriere von etwa $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	$^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -EXSY		Übergang: $\delta \rightarrow \lambda$		Übergang: $\lambda \rightarrow \delta$		Gleichgewicht	
	T	τ_m	$k_{\delta \rightarrow \lambda}$	ΔG^\ddagger	$k_{\lambda \rightarrow \delta}$	ΔG^\ddagger	K	ΔG^0
	[K]	[ms]	[s^{-1}]	[$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	[s^{-1}]	[$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	λ/δ	[$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
13	299	100, 200	2.17	71.2	0.45	75.1	4.8	-3.9
	305	600	5.46	70.5	1.25	74.2	4.4	-3.7
14	299	300	7.72	68.1	1.18	72.7	6.8	-4.6
15	299	300	1.08	73.0	0.18	77.4	5.9	-4.4
	301	500	1.18	73.3	0.19	77.9	6.2	-4.6
16	299	400	1.83	71.6	0.58	74.5	3.1	-2.9
	301	600	1.45	72.8	0.49	75.5	3.0	-2.7

Tabelle 31 Kinetische Parameter der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Inversion aus der quantitativen Auswertung der $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -EXSY-Spektren

Eine praktisch identische Abfolge der Aktivierungsenergien ergibt sich für die $\delta \rightarrow \lambda$ -Umwandlung des energiereicheren δ -Twistisomers in die energieärmere λ -Twistform. Auch hier tritt die höchste Barriere für den PEt_2 -substituierten Komplex **15** auf ($73.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), gefolgt von den praktisch identischen Barrieren für die Verbindungen **16** und **13** (71.6 zu $71.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), und einer minimalen Barriere von $68.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für das DBP-Derivat **14**.

Die für die „Hin- und Rückreaktion“ identische Reihenfolge der Aktivierungsenergien erklärt sich aus den relativ ähnlichen Gleichgewichtskonstanten K für das $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewicht in **13**–**16** bei Raumtemperatur. Die Gleichgewichtskonstanten, auf deren Basis die Aufteilung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten in die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen erfolgt (vgl. Gl. 5), nehmen Werte zwischen 7 und 3 an (Tabelle 31). Aus diesen Gleichgewichtskonstanten K lassen sich über den Zusammenhang $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ die Energiedifferenzen ΔG^0 zwischen den λ -Twist- und δ -Twistformen der Komplexe **13**–**16**

bestimmen. Die ΔG^0 -Werte steigen in der Reihenfolge **16**, **13**, **15**, **14** von -3 auf -5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an (Tabelle 31).

Als kritische Größe bei der quantitativen Auswertung der ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Spektren erweist sich die im Experiment verwendete Mischzeit τ_m , die festlegt über welchen Zeitraum der dynamische Prozess stattfinden kann. Wird sie zu lang gewählt, so wächst die Intensität der Kreuzsignale auf das Intensitätsniveau der Diagonalsignale an. In diesem Fall liegt eine Sättigung vor, die eine zuverlässige Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erschwert. Der Sättigungsbereich ist daran zu erkennen, dass der Quotient aus den aufsummierten Diagonalsignalintensitäten und der Summe der Kreuzsignalintensitäten ungefähr gleich eins wird (vgl. Gl. 4). Die daraus abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten können dann einen sehr großen Fehler besitzen und müssen durch zusätzliche Experimente bestätigt werden. Ein solcher Sachverhalt liegt für das EXSY-Experiment der Verbindung **13** mit $\tau_m = 600$ ms, sowie für das EXSY-Experiment des Komplexes **14** mit $\tau_m = 300$ ms vor. Dies ist vor allem für letztere Verbindung kritisch, da für diese nur Daten aus einem ^{31}P , ^{31}P -EXSY-Experiment vorhanden sind. Allein aus diesem Grund ist eine Überprüfung der auf dem ^{31}P -Kern basierenden Daten mittels der quantitativen Auswertung der ^1H , ^1H -EXSY-Spektren geboten.

3.3.3 Ergebnisse der ^1H , ^1H -EXSY-Experimente

Für Austauschprozesse, die zwischen mehr als zwei Positionen ablaufen, existiert eine explizite Lösung analog zu Gl. 4 nicht mehr. Man ist zunächst auf Näherungslösungen angewiesen, mit denen die Geschwindigkeitskonstanten aller Einzelschritte unabhängig voneinander ermittelt werden können. Die Kreuzsignalintensitäten I_{AB} des EXSY-Experiments sind bei kurzen Mischzeiten τ_m proportional zur Geschwindigkeitskonstante $k_{B \rightarrow A}$ des Austausches zwischen den am Signal beteiligten Positionen (Methode der Anfangssteigungen oder *initial rate approximation*).^[47]

initial rate approximation: (kurze Mischzeiten τ_m)

$$I_{AB} = k_{B \rightarrow A} \cdot \tau_m \cdot I_{BB}^0 \quad \text{und} \quad I_{BA} = k_{A \rightarrow B} \cdot \tau_m \cdot I_{AA}^0 \quad \text{Gl. 6}$$

Allerdings benötigt man zur Anwendung von Gl. 6 jeweils die vom dynamischen Prozess unbeeinflussten Intensitäten der Diagonalsignale I_{AA}^0 bzw. I_{BB}^0 bei der Mischzeit $\tau_m = 0$ s. Deshalb muss zuerst ein „Eichexperiment“ mit dieser Mischzeit durchgeführt werden, das aber darüber hinaus keinerlei Informationen über den dynamischen Prozess liefert. Man kann stattdessen auch mehrere EXSY-Spektren mit verschiedenen kurzen Mischzeiten aufnehmen, die Diagonalsignalintensitäten gegen τ_m auftragen und sie dann nach $\tau_m = 0$ s extrapolieren.

Dies ist insofern effektiver, als die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ohnehin dadurch bestimmt werden, dass man die entsprechenden Kreuzsignalintensitäten gegen das Produkt aus Mischzeit und normalisierter Diagonalsignalintensität aufträgt. Die Steigung der daraus resultierenden Geraden liefert dann direkt die gesuchte Geschwindigkeitskonstante (Gl. 6). Sollten sich dabei Abweichungen von einem linearen Zusammenhang ergeben, so deutet das auf eine zu lange Mischzeit hin, die es den „direkten“ EXSY-Kreuzsignalen ermöglicht, über zusätzliche Mechanismen zu relaxieren. Außerdem kommt es zum Auftreten von indirekten Austauschsignalen, die auf mehrstufige Prozesse zurückzuführen sind (vgl. Abb. 73: $\lambda \rightarrow \delta_L \rightarrow \lambda_{LD}$). Während sich der erstgenannte Effekt dadurch bemerkbar macht, dass die Kreuzsignalintensität nach anfänglichem linearem Anstieg bei größeren τ_m wieder abfällt, ist ein indirektes Austauschsignal zwischen zwei Positionen dadurch gekennzeichnet, dass es bei kürzeren Mischzeiten einen annähernd parabelförmigen Intensitäts-Zeit-Verlauf mit einer Steigung bei $\tau_m = 0$ s von Null besitzt.

Die Methode besitzt damit den Nachteil, dass sie nur für kurze Mischzeiten, für die ein linearer Anstieg der Kreuzsignalintensitäten gewährleistet ist, angewendet werden kann. Aber gerade für kurze τ_m besitzen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten eine inhärente Ungenauigkeit, da die Intensitäten der EXSY-Signale unter diesen Bedingungen jeweils gering sind. Andererseits lassen sich mit Hilfe von Gl. 6 die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion unabhängig voneinander bestimmen, sodass die Güte des Ergebnisses daran abzulesen ist, inwieweit das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion mit der Gleichgewichtskonstanten K des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewichts übereinstimmt ($K_{\delta \leftrightarrow \lambda} = k_{\delta \rightarrow \lambda} / k_{\lambda \rightarrow \delta}$).

Zur Minimierung der angesprochenen Fehlerquellen bei der quantitativen Auswertung der ^1H , ^1H -NOESY/EXSY-Experimente ist es notwendig, mehrere Spektren mit verschiedenen Mischzeiten τ_m zu messen, damit der Intensitäts-Zeit-Verlauf der Signale im Detail untersucht werden kann. Das Verhalten der Signalintensitäten der NOESY/EXSY-Spektren mit zunehmender Mischzeit τ_m ist in Abb. 85 in Form der Volumenintegrale verschiedener Korrelationssignale dargestellt.

Die Bilder zeigen die Abhängigkeit der Signalintensitäten von der Mischzeit für die verschiedenen Klassen von Korrelationen am Beispiel der Methylenprotonen der CH_2PMes_2 -Gruppe des Komplexes **13**. Im Bild links ist die kontinuierliche Abnahme der Diagonalsignalintensitäten zu erkennen. Die Kurve weicht vor allem für kurze Mischzeiten von einem einfach exponentiellen Verlauf ab. Dies ist von Bedeutung, weil für die Auswertung nach der Methode der Anfangssteigungen (Gl. 6) die Intensität der

Diagonalsignale bei einer Mischzeit von $\tau_m = 0$ s benötigt wird. Da auf das entsprechende Experiment verzichtet wird, muss dieser Wert durch Extrapolation bestimmt werden. Dazu werden die Intensitäten bei den beiden kürzesten Mischzeiten linear auf $\tau_m = 0$ s extrapoliert.

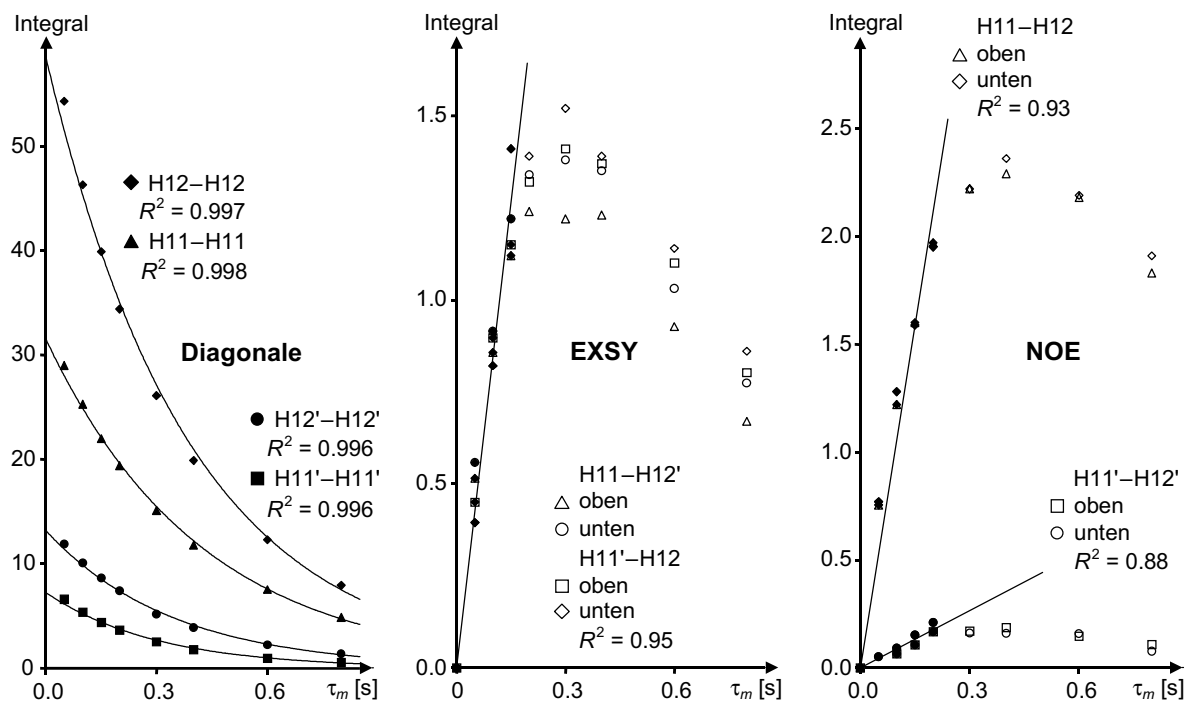


Abb. 85 Abhängigkeit der Intensität unterschiedlicher Korrelationssignale von der Mischzeit ($\tau_m = 50 - 800$ ms) des NOESY/EXSY-Experiments am Beispiel der Methylenprotonen des Komplexes **13**; das linke Bild zeigt die Abnahme der Diagonalsignalintensität für die vier Methylenprotonen; im mittleren Bild ist der Intensitäts-Zeit-Verlauf der zwischen diesen Protonen auftretenden Austauschsignale zu sehen; das rechte Bild zeigt den Intensitätsverlauf der NOE-Korrelationen zwischen den Kernen; der Übersichtlichkeit halber sind jeweils die Absolutwerte der Intensitäten gegen die Mischzeit des NOESY/EXSY-Experiments aufgetragen (die NOE-Signale besitzen gegenüber den EXSY- und Diagonalsignalen ein entgegengesetztes Vorzeichen).

Das mittlere Bild (Abb. 85) zeigt den Intensitätsverlauf der Austauschsignale zwischen den Methylenprotonen der beiden Isomere. Der bis zu einer Mischzeit von 150 ms annähernd linear verlaufende Anstieg dieser Kreuzsignalintensitäten belegt eindeutig, dass ihnen ein direkter, einstufiger Austauschprozess zugrunde liegt. Im linearen Bereich stimmen die Korrelationen unter- und oberhalb der Diagonalen in ihren Intensitäten jeweils gut überein. Daher wird für die quantitative Auswertung jeweils der Mittelwert dieser beiden Volumenintegrale zu beiden Seiten der Diagonale verwendet. Zur Bestimmung der Anfangssteigung wird nur das Experiment mit einer Mischzeit von 50 ms berücksichtigt, da bei längeren τ_m für einzelne Kreuzsignale zum Teil schon Abweichungen von der Linearität zu beobachten sind. Zum Vergleich sind im rechten Bild (Abb. 85) die Intensitäten der NOE-Kreuzsignale abgebildet, an denen, ähnlich wie an den Diagonalsignalintensitäten, leicht abzulesen ist, ob sie von Korrelationen innerhalb des Haupt- oder des Nebenisomers stammen. Für die NOE-Signale des Hauptisomers werden zwar ähnliche Absolutwerte für die Volumenintegrale wie

für die EXSY-Korrelationen mit einem zudem ähnlichen zeitlichen Verhalten gefunden, dennoch sind die NOE-Effekte eindeutig von den EXSY-Signalen zu unterscheiden, da die Volumenintegrale der NOE-Signale ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen (sodass die in Abb. 85 für die Auftragung verwendeten Integrale als Absolutwerte zu verstehen sind).

Alle vier Komplexe **13–16** werden auf diese Weise analysiert, wobei sich die NOESY/EXSY-Messungen für **14–16** im Gegensatz zu Verbindung **13**, für die der Intensitätsverlauf bis hinauf zu Mischzeiten von 800 ms verfolgt wurde, auf Mischzeiten bis maximal 350 ms beschränken.

3.3.3.1 Kinetische Parameter des *Zwei-Seiten-Austausches*

Mit Ausnahme der *ortho*-Methylgruppen und der aromatischen *meta*-Protonen der Mesitylgruppen der PMes₂-Donoren sind alle Protonen der Komplexe **13–16** nur an einem *Zwei-Seiten-Austausch* beteiligt. Jedes dieser Protonen steht mit genau einem anderen Proton in einem dynamischen Austausch, sodass die quantitative Auswertung mit zwei verschiedenen Methoden erfolgen kann. Zum einen mit der schon bei die Analyse der ³¹P,³¹P-EXSY-Spektren verwendeten exakten Formel für den Austausch zwischen zwei ungleich populierte Positionen (Gl. 4) und zum anderen mit der Methode der Anfangssteigungen (*initial rate approximation*, Gl. 6). In Tabelle 32 werden die Ergebnisse der Auswertungen nach den beiden Verfahren für die Verbindungen **13–16** miteinander verglichen.

Es ist festzustellen, dass unabhängig von der Bestimmungsmethode dieselbe Reihenfolge bezüglich der Zunahme der Barriere für die Hin- und Rückreaktion zu beobachten ist, die auch schon mit Hilfe der ³¹P,³¹P-EXSY-Spektren ermittelt wurde. Mit beiden Methoden kommt man erneut zu dem Ergebnis, dass die freien Aktivierungsenthalpien für die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung bei 299 K in der Reihenfolge **14, 13, 16, 15** zunehmen. Zudem werden für die Komplexe **13** und **16** wiederum sehr ähnliche Barrieren ermittelt.

Die auf der rechten Seite der Tabelle 32 angegebenen Gleichgewichtskonstanten K müssen den eindimensionalen Vergleichsspektren entnommen werden, um mit ihrer Hilfe die von Gl. 4 gelieferte Gesamtgeschwindigkeitskonstante in die Geschwindigkeitskonstanten der $\delta \rightarrow \lambda$ - und $\lambda \rightarrow \delta$ -Teilreaktionen umzurechnen. Die Gleichgewichtskonstante K auf der rechten Seite der Tabelle entstammt direkt der Auswertung des EXSY-Experiments, da sie aus der Energiedifferenz der unabhängig voneinander bestimmten Aktivierungsbarrieren für die Hin- und Rückreaktion abgeleitet werden kann. Aus dieser Differenz, die den Energieunterschied zwischen λ -Twist- und δ -Twistform angibt, lässt sich über die Gleichung $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ nach entsprechender Umformung die gesuchte Konstante K berechnen.

Sowohl in Bezug auf die Gleichgewichtskonstante K als auch bezüglich der Energiedifferenzen ΔG^0 zwischen Hin- und Rückreaktion zeigen beide Methoden für alle vier Komplexe **13–16** eine gute Übereinstimmung. Die maximale Abweichung zwischen den ΔG^0 -Werten von $0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wird für den Komplex **13** beobachtet (Tabelle 32).

	$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY	Exakte Formel ($\tau_m = 50, 100 \text{ ms}$)				<i>initial rate approximation</i> ($\tau_m = 50 \text{ ms}$)			
		$k_{\delta\leftrightarrow\lambda}$ [s^{-1}]	ΔG^\ddagger [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	K λ/δ	ΔG^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	$k_{\delta\leftrightarrow\lambda}$ [s^{-1}]	ΔG^\ddagger [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	K λ/δ	ΔG^0 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
13	$\delta \rightarrow \lambda$	1.80 ± 0.14	71.7	4.4	-3.7	1.40 ± 0.19	72.3	3.4	-3.1
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.41 ± 0.04	75.4			0.41 ± 0.05	75.4		
14	$\delta \rightarrow \lambda$	6.10 ± 0.39	68.7	6.8	-4.7	6.04 ± 0.63	68.7	7.9	-5.1
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.89 ± 0.06	73.4			0.76 ± 0.07	73.8		
15	$\delta \rightarrow \lambda$	0.70 ± 0.07	74.0	5.9	-4.4	0.78 ± 0.10	73.8	5.5	-4.2
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.12 ± 0.01	78.4			0.14 ± 0.01	78.0		
16	$\delta \rightarrow \lambda$	1.41 ± 0.17	72.3	3.1	-2.8	1.32 ± 0.20	72.4	3.3	-3.0
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.45 ± 0.05	75.1			0.40 ± 0.05	75.4		

Tabelle 32 Kinetische Parameter der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Inversion aus der quantitativen Auswertung der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektren; die angegebenen Werte sind Mittelwerte über alle an einem *Zwei-Seiten-Austausch* beteiligten Kerne; die Werte der linken Tabellenhälfte ergeben sich bei Anwendung von Gl. 4 unter Berücksichtigung der Experimente mit Mischzeiten von $\tau_m = 50$ und 100 ms ; die Werte der rechten Hälfte ergeben sich unter Anwendung von Gl. 6 auf das Experiment mit einer Mischzeit von $\tau_m = 50 \text{ ms}$.

Eine ähnlich gute Übereinstimmung ergibt sich auch für die Absolutwerte der Aktivierungsbarrieren für die beiden Teilreaktionen. Für die $\delta \rightarrow \lambda$ -Umwandlung werden in der Abfolge der Verbindungen **14, 13, 16, 15** nach beiden Methoden ΔG^\ddagger -Werte von 69, 72, 72 und $74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden. Auch hier ist die größte Differenz von $0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den Komplex **13** zu beobachten. Für den $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang wird eine noch bessere Übereinstimmung der einzelnen Aktivierungsbarrieren beobachtet, da hier eine maximale Abweichung von nur $0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zwischen den nach den beiden Methoden bestimmten ΔG^\ddagger -Werten auftritt. Die Aktivierungsbarrieren liegen zwischen 73 (**14**) und $78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**15**) mit mittleren Werten von etwa $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für **13** und **16** (Tabelle 32).

Vergleicht man die Werte für die einzelnen Barrieren aus den $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -EXSY-Spektren (Tabelle 32) mit denen aus den $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -EXSY-Experimenten (Tabelle 31), so ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung festzustellen. Die auf dem ^{31}P -Kern basierende Auswertung ergibt aber jeweils höhere Geschwindigkeitskonstanten und damit etwas niedrigere Aktivierungsbarrieren. Hieraus resultieren zwischen den mit unterschiedlichen Kernen durchgeführten EXSY-Experimenten Unterschiede in den freien Aktivierungsenergien von maximal $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\delta \rightarrow \lambda$ -Übergang) bzw. $1.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang). Angesichts der

Tatsache, dass zur Auswertung meist nur eine Mischzeit, maximal aber zwei Mischzeiten verwendet werden konnten, stellt dies ein mehr als befriedigendes Ergebnis dar.

3.3.3.2 Kinetische Parameter des *Vier-Seiten-Austausches*

Für die *ortho*-Methylgruppen und die *meta*-Protonen der Mesitylringe in **13**–**16** wird, wie oben ausführlich beschrieben, ein komplizierteres Austauschmuster in den EXSY-Spektren beobachtet. Ausgehend von einem bestimmten Mesitylproton in einem der beiden Isomere werden stets drei EXSY-Korrelationen beobachtet. Zwei der Kreuzsignale führen zu Positionen im anderen Isomer, während durch das dritte eine Position im gleichen Mesitylring mit einbezogen wird. Damit ist der dynamische Prozess in Bezug auf die Mesitylringe als *Vier-Seiten-Austausch* zu charakterisieren, da insgesamt vier Positionen in den beiden Isomeren über EXSY-Korrelationen miteinander verknüpft sind. Dementsprechend lassen sich die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr mit der ausschließlich für einen *Zwei-Seiten-Austausch* gültigen Formel (Gl. 4) berechnen, sondern sind zunächst nur über die Methode der Anfangssteigungen zugänglich (Gl. 6).

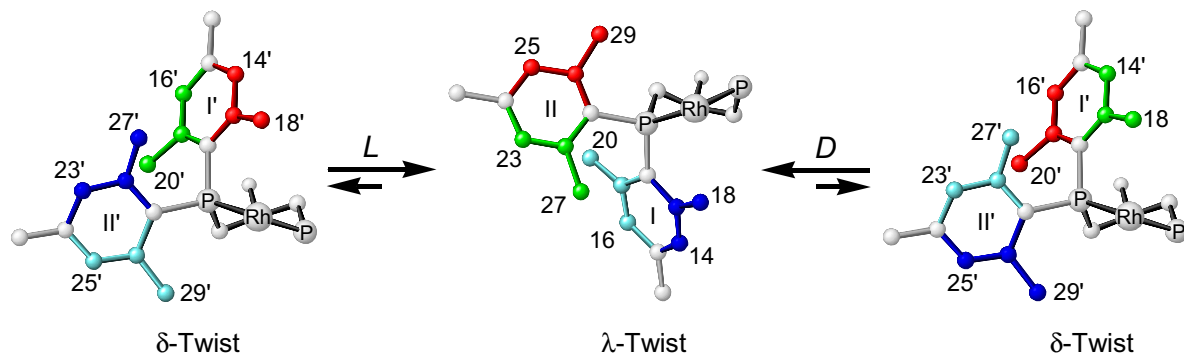
Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für einen *Vier-Seiten-Austausch* besteht darin, mit Hilfe geeigneter Methoden eine Lösung für die vier zugehörigen linearen Differentialgleichungen zu finden, durch die der dynamische Prozess vollständig charakterisiert wird. Ein geeignetes Mittel zur Lösung solcher Differentialgleichungssysteme stellen Matrixoperationen dar, mit deren Hilfe aus den Volumenintegralen aller für den Austauschprozess relevanten Korrelationssignale (Diagonalsignale und EXSY-Kreuzsignale) die Austauschmatrix \mathbf{L} bestimmt werden kann, welche die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten k in Form der Außerdiagonalelemente enthält.^[47,101]

$$\text{Matrix-Methode: } \mathbf{L} = \frac{1}{\tau_m} \cdot \ln \mathbf{A} = \frac{1}{\tau_m} \cdot \mathbf{U} \cdot \ln \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{U}^{-1} \quad \text{mit} \quad A_{kj}(\tau_m) = \frac{I_{kj}(\tau_m)}{I_{jj}^o} \quad \text{Gl. 7}$$

$$\mathbf{U}^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_i) \quad \text{und} \quad \ln \mathbf{\Lambda} = \text{diag}(\ln \lambda_i)$$

Ausgangspunkt für die Berechnung von \mathbf{L} bildet die Matrix \mathbf{A} , deren Elemente $A_{kj}(\tau_m)$ sich bei einer bestimmten Mischzeit τ_m aus den Volumenintegralen der Diagonalsignale ($k=j$) bzw. der EXSY-Kreuzsignale ($k \neq j$) und den auf die Mischzeit $\tau_m = 0$ s extrapolierten Diagonalsignalintensitäten I_{jj}^0 zusammensetzen. Die Eingabematrix \mathbf{A} wird dann entsprechend Gl. 7 in die Eigenvektormatrix \mathbf{U} und die Eigenwertmatrix $\mathbf{\Lambda}$ zerlegt. Letztere stellt eine Diagonalmatrix dar, welche die Eigenwerte λ_i als Diagonalelemente enthält. Nach Logarithmierung der einzelnen Eigenwerte λ_i lässt sich die gesuchte Austauschmatrix \mathbf{L} durch

einfache Matrixmultiplikation aus der Eigenvektormatrix \mathbf{U} , der logarithmierten Eigenwertmatrix $\ln \mathbf{A}$ und der inversen Eigenvektormatrix \mathbf{U}^{-1} für eine bestimmte Mischzeit τ_m berechnen (Gl. 7).



δ -Twist	Position	Weg <i>L</i>	λ -Twist	Position	Weg <i>D</i>	δ -Twist	Position
Mes_{eq} (II'):	H23', H27'	\Leftrightarrow	Mes_{ax} (I):	H14, H18	\Leftrightarrow	Mes_{eq} (II'):	H25', H29'
	H25', H29'	\Leftrightarrow		H16, H20	\Leftrightarrow		H23', H27'
Mes_{ax} (I'):	H16', H20'	\Leftrightarrow	Mes_{eq} (II):	H23, H27	\Leftrightarrow	Mes_{ax} (I'):	H14', H18'
	H14', H18'	\Leftrightarrow		H25, H29	\Leftrightarrow		H16', H20'

Abb. 86 Veranschaulichung der durch den Austauschprozess hergestellten Beziehungen zwischen den einzelnen Positionen der Mesitylringe in den beiden Isomeren der Komplex **13** – **16**; die Zahlen entsprechen der Benennung der Resonanzsignale; die Tabelle gibt an, welche Protonen über die beiden Wege *D* und *L* miteinander im Austausch stehen und zwischen denen somit Austauschsignale beobachtet werden.

Eine Reorientierung der Mesitylringe der $PMes_2$ -Donoren in **13** – **16** ist nur in Verbindung mit einer $\delta \Leftrightarrow \lambda$ -Inversion des Chelatringes möglich. Ein bestimmtes Mesitylproton im λ -Twistisomer wird dabei je nach Rotationsrichtung des Mesitylringes in zwei unterschiedliche Positionen im δ -Twistisomer überführt. Da diese Reorientierungen eine streng gekoppelte Rotation der beiden Mesitylringe des $PMes_2$ -Donors erfordern, lassen sich alle Korrelationssignale der Mesitylprotonen, für die zwei Stellungen möglich sind, den Mechanismen *D* oder *L* zuordnen (vgl. Abschnitt 3.2.1.7). Abb. 86 veranschaulicht die möglichen Übergänge zwischen den einzelnen Positionen bei einer $\delta \Leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung und verzeichnet in tabellarischer Form, welche der Mesitylprotonen über die beiden Wege miteinander im Austausch stehen, d.h. welche der EXSY-Korrelationen, die diese Protonen beinhalten, dem Weg *L* und welche dem Weg *D* zugeschrieben werden können.

Sollten innerhalb der Mischzeit des EXSY-Experiments zwei $\delta \Leftrightarrow \lambda$ -Übergänge stattfinden, so führt dies unter der Voraussetzung, dass die beiden Umwandlungen in Bezug auf die Mesitylgruppen über unterschiedliche Wege erfolgen, zu einem Austauschsignal zwischen unterschiedlichen Mesitylprotonen der Ausgangskonformation (vgl. Abb. 73).

Die Einteilung der einzelnen Korrelationssignale in eine der drei Kategorien – einstufiger Austauschprozess über den Weg *D*, einstufiger Prozess über den Weg *L* oder zweistufiger Prozess – gelingt über die Auftragung der zugehörigen Volumenintegrale gegen die Mischzeit des EXSY-Experiments. In Abb. 87 ist dies exemplarisch für die *ortho*-Methylprotonen H18 und H18' (Abb. 86) der pseudoaxialen Mesitylgruppen der beiden Isomere von **13** dargestellt.

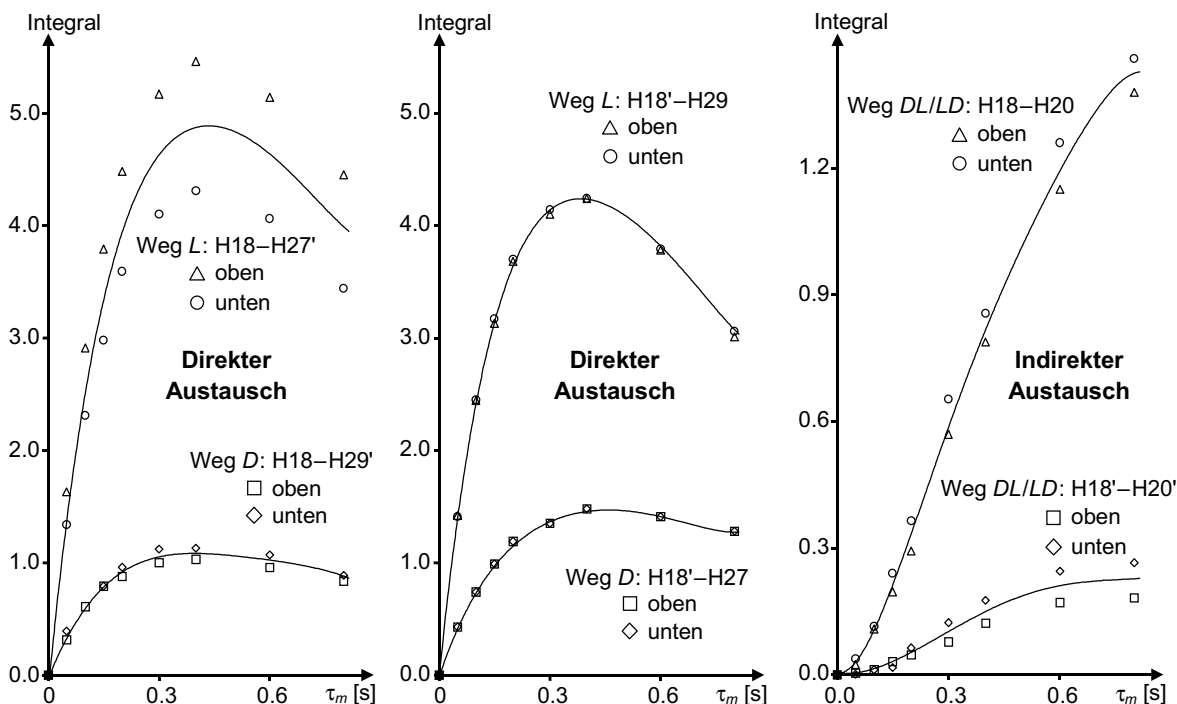


Abb. 87 Abhängigkeit der Intensität der EXSY-Kreuzsignale von der Mischzeit τ_m des NOESY/EXSY-Experiments am Beispiel der *ortho*-Methylprotonen H18/H18' der PMes_2 -Donoren in Komplex **13**

Sowohl die *ortho*-Methylgruppe des λ -Twistisomers (H18) als auch die des δ -Twistisomers (H18') ist an jeweils drei EXSY-Signalen beteiligt (Abb. 69). Zwei der Kreuzsignale kommen durch direkte Austauschprozesse zustande, während das dritte von einem indirekten Austausch über zwei Stufen herrührt. Letzteres geht aus dem Kurvenverlauf des rechten Teilbildes von Abb. 87 hervor, denn zum einen besitzen diese EXSY-Korrelationen im Vergleich zu den Einstufenprozessen (vgl. Skala der drei Bildausschnitte) eine deutlich geringere Signalintensität und zum anderen zeigen die Kurven für kurze Mischzeiten eine deutliche parabelförmige Krümmung, sodass sie bei der Mischzeit von $\tau_m = 0$ s eine verschwindende Steigung aufweisen. Damit weisen sie alle Merkmale auf, die für mehrstufige Prozesse vorhergesagt werden.^[47]

Die übrigen Kurven von Abb. 87 (mittlerer und linker Ausschnitt) besitzen dagegen den schon von den EXSY-Kreuzsignalen der Methylenprotonen bekannten Intensitätsverlauf (vgl. Abb. 85, Mitte). Die jeweils linearen Anfangssteigungen bis hinauf zu Mischzeiten von etwa 100 ms belegen, dass die zugehörigen Korrelationen eindeutig von einstufigen

Austauschprozessen verursacht werden. Der Intensitätsunterschied zwischen den Kurven für die beiden direkten Austauschsignale, die von den *ortho*-Methylprotonen H18 des λ -Twist-isomers ausgehen ($H18 \leftrightarrow H27'$, $H18 \leftrightarrow H29'$; Abb. 87 links), zeigt, dass eine der damit verbundenen Umwandlungen ($H18 \leftrightarrow H27'$) bevorzugt stattfindet. Gemäß Abb. 86 ist der Austausch zwischen diesen Positionen dem mit *L* bezeichneten Übergang zuzuordnen, während das schwächere Austauschsignal $H18 \leftrightarrow H29'$ über den Weg *D* zustande kommt. Gleiches gilt für die *ortho*-Methylprotonen H18' des δ -Twistisomers, denn auch hier ist das intensivere Korrelationssignal ($H18' \leftrightarrow H29$; Abb. 87 Mitte) entsprechend Abb. 86 auf einen Austausch über den Weg *L* zurückzuführen, während das schwächere ($H18' \leftrightarrow H27$) durch einen *D*-Übergang entsteht.

Für alle in Abb. 86 tabellarisch aufgeführten Mesitylprotonen der Komplexe **13**–**16** werden unterschiedliche Intensitäten für die beiden von einer Position ausgehenden direkten Austauschsignale beobachtet. Der Intensitätsunterschied lässt sich in allen Fällen widerspruchsfrei mit der Annahme der zwei unterschiedlichen Austauschwege *D* und *L* erklären. Da die für eine $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung des Chelatringes notwendige Reorientierung der Mesitylgruppen des Ausgangskonformers über die zwei Wege *D* und *L* zu energiegleichen Stellungen im Endkonformer führt, sollten sich die für die beiden Übergänge bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_L und k_D zur Gesamtgeschwindigkeitskonstante der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung summieren. Auf diese Weise erhält man ein wichtiges Kriterium, um die Genauigkeit der kinetischen Parameter aus der quantitativen Auswertung der EXSY-Spektren zu beurteilen.

Der in den $^1H, ^1H$ -EXSY-Spektren der Komplexe **13**–**16** zwischen den Mesitylprotonen auftretende *Vier-Seiten-Austausch* wird zunächst über die Methode der Anfangssteigungen ausgewertet (Gl. 6). Dies erlaubt die unabhängige Bestimmung aller Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion. In Tabelle 33 sind die aus den EXSY-Spektren mit Mischzeiten von 50 und 100 ms abgeleiteten kinetischen Parameter für den $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang auf den Wegen *D* und *L* für die Verbindungen **13**–**16** aufgeführt.

Es ist zu erkennen, dass die aus den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Wahrscheinlichkeiten P_D und P_L für die $\lambda \rightarrow \delta$ - bzw. $\delta \rightarrow \lambda$ -Übergänge auf den Wegen *D* und *L* jeweils sehr gut übereinstimmen. Während in den Komplexen **13** und **14** die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung auf dem Weg *L* mit Wahrscheinlichkeiten von 80–90 % deutlich begünstigt ist, wird für die Komplexe **15** und **16** eine eindeutige Bevorzugung eines Austauschweges nicht mehr festgestellt. Im Fall von **15** ergibt sich aus dem Verhältnis $P_L:P_D$ von etwa 60:40 noch eine schwache Präferenz für den Weg *L*. Für dem Komplex **16** wird eine

Umkehrung der Situation beobachtet, denn hier scheint der Weg D minimal begünstigt zu sein ($P_L:P_D = 46:54$). Die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten stammen aus der Mittelung aller für einen Teilprozess auswertbaren Korrelationssignale. An den als Fehler angegebenen Standardabweichungen dieser Mittelwerte ist abzulesen, dass im Rahmen der Messgenauigkeit für die Verbindungen **15** und **16** von einer Gleichverteilung von D - und L -Übergängen ausgegangen werden muss (Tabelle 33).

¹ H, ¹ H- EXSY $T = 299$ K	<i>initial rate approximation</i> ($\tau_m = 50, 100$ ms)				ΔG^\ddagger_L [kJ·mol ⁻¹]	ΔG^\ddagger_D [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta\Delta G^\ddagger_{L-D}$ [kJ·mol ⁻¹]	
	Weg L k_L [s ⁻¹]	Weg D k_D [s ⁻¹]	$P_L:P_D$	Summe k_{L+D} [s ⁻¹]				
13	$\delta \rightarrow \lambda$	0.99 ± 0.12	0.22 ± 0.02	82:18	1.21 ± 0.12	73.2	76.9	-3.7
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.33 ± 0.02	0.07 ± 0.01	82:18	0.40 ± 0.02	75.9	79.6	-3.7
14	$\delta \rightarrow \lambda$	5.16 ± 0.22	0.78 ± 0.07	87:13	5.94 ± 0.23	69.1	73.8	-4.7
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.62 ± 0.02	0.10 ± 0.01	86:14	0.72 ± 0.02	74.3	78.8	-4.5
15	$\delta \rightarrow \lambda$	0.55 ± 0.08	0.38 ± 0.12	59:41	0.93 ± 0.14	74.7	75.6	-0.9
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.12 ± 0.01	0.09 ± 0.02	58:42	0.21 ± 0.02	78.4	79.2	-0.8
16	$\delta \rightarrow \lambda$	0.61 ± 0.09	0.71 ± 0.08	46:54	1.32 ± 0.12	74.4	74.0	0.4
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.22 ± 0.03	0.25 ± 0.03	47:53	0.47 ± 0.04	76.9	76.6	0.3

Tabelle 33 Kinetische Parameter der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Inversion in Bezug auf die Reorientierung der Mesitylgruppen des PMes₂-Donors über die Wege D und L ; die angegebenen Werte sind Mittelwerte über alle an dem Vier-Seiten-Austausch beteiligten Kerne der Mesitylringe; die Berechnung der Werte erfolgt gemäß Gl. 6 für die Experimente mit den Mischzeiten $\tau_m = 50$ und 100 ms.

Die Aktivierungsbarrieren für die D - und L -Übergänge bewegen sich im selben Rahmen wie die des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gesamtprozesses. Die einzelnen ΔG^\ddagger -Werte fallen erwartungsgemäß etwas höher aus, da die den Barrieren zugrunde liegenden Geschwindigkeitskonstanten k_L und k_D jeweils kleiner als die Gesamtgeschwindigkeitskonstante des $\delta \rightarrow \lambda$ - bzw. $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergangs sind und erst die Summe aus den beiden Übergängen den Gesamtprozess ergibt.

Betrachtet man die Aktivierungsbarrieren für den $\delta \rightarrow \lambda$ -Übergang über den Weg L , so ist festzustellen, dass die ΔG^\ddagger_L -Werte dieses Teilprozesses in derselben Reihenfolge ansteigen (**14**, **13**, **16**, **15**) wie die Aktivierungsbarrieren des Gesamtprozesses (Tabelle 31 und Tabelle 32). Entsprechendes gilt für die $\lambda \rightarrow \delta$ -Rückreaktion über den Weg L , für die eine identische Abfolge der Aktivierungsbarrieren ermittelt wird.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich für die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergänge von **13**–**16** entlang des Weges D . In Bezug auf die $\delta \rightarrow \lambda$ -Umwandlung über diesen Weg findet man für die Verbindungen **14** und **16** eine praktisch identische Aktivierungsbarriere ($\Delta G^\ddagger_D \approx 74$ kJ·mol⁻¹; Tabelle 33), die für **15** auf 75.6 kJ·mol⁻¹ ansteigt und schließlich für den Komplex **13** ihr Maximum von etwa 77 kJ·mol⁻¹ erreicht. Eine nochmals andere Abfolge der Aktivierungsbarrieren ergibt sich für

die $\lambda \rightarrow \delta$ -Rückreaktion. In der Abfolge der Verbindungen **16**, **14**, **15**, **13** wird hier ein Anstieg der ΔG^\ddagger_D -Werte von 76.6 über 78.8 und 79.2 auf 79.6 kJ·mol⁻¹ beobachtet.

Die stärkste Differenzierung zwischen den beiden Wegen *D* und *L* wird für den DBP-Komplex **14** beobachtet. Hier unterscheiden sich die Barrieren um fast 5 kJ·mol⁻¹ voneinander. Für den PPh₂-substituierten Komplex **13** tritt ebenfalls noch ein signifikanter Energieunterschied zwischen ΔG^\ddagger_D und ΔG^\ddagger_L von etwa 4 kJ·mol⁻¹ auf. Für die Komplexe **15** und **16** ist der Unterschied zwischen den beiden Wegen *D* und *L* weit weniger ausgeprägt. Für **15** ergibt sich eine Bevorzugung des Weges *L* von lediglich 1 kJ·mol⁻¹, während man im Fall von **16** eine noch geringere Präferenz für den Übergang *D* findet (≈ 0.4 kJ·mol⁻¹; Tabelle 33). Im Gegensatz zur Methode der Anfangssteigungen, bei der jedes Kreuzsignal individuell ausgewertet werden muss, bietet die Auswertung mit Hilfe von Matrixoperationen (Gl. 7) den Vorteil, dass mit diesem Verfahren die gegenseitigen Abhängigkeiten der Intensitäten von Diagonalsignalen, direkten Austauschsignalen und indirekten EXSY-Korrelationen berücksichtigt werden können. Dadurch lassen sich auch Experimente mit längeren Mischzeiten τ_m in die quantitative Auswertung einbeziehen. Es zeigt sich, dass die quantitative Analyse des *Vier-Seiten-Austausches* der Mesitylprotonen in den Komplexen **13**–**16** mit Hilfe dieser *Matrix-Methode* bis hinauf zu Mischzeiten von 200 ms einheitliche Werte liefert. Die für die einzelnen Teilprozesse angegebenen Geschwindigkeitskonstanten entstammen daher jeweils einer Mittelung über vier EXSY-Experimente mit Mischzeiten von $\tau_m = 50, 100, 150$ und 200 ms.

Die unter Verwendung der *Matrix-Methode* (Gl. 7) für die Komplexe **13**–**16** erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit den aus ihnen berechneten Aktivierungsenergien in Tabelle 34 zusammengefasst. Sowohl in Bezug auf die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die Wege *D* oder *L* bei der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung besritten werden, als auch im Hinblick auf die Reihenfolge, in der die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Teilprozesse in den Komplexen **13**–**16** ansteigen, ergeben sich im Vergleich zur vorbeschriebenen Auswertung (Tabelle 33) identische Tendenzen. Auch entsprechend der exakten Auswertungsmethode findet der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Übergang in den Komplexen **13** und **14** mit einer Wahrscheinlichkeit von 80 bzw. 90 % über den Weg *L* statt, während für die Komplexe **15** und **16** keine signifikante Bevorzugung eines Weges gefunden wird. Für letztere Komplexe ergeben sich dabei im Vergleich zur vorigen Auswertung ebenfalls gleiche Wahrscheinlichkeitsverhältnisse von $P_L:P_D = 60:40$ (**15**) bzw. 44:56 (**16**). Zudem lässt sich nicht nur die Reihenfolge der Komplexe **13**–**16** in Bezug auf den relativen Anstieg der Energiebarrieren für die einzelnen Teilprozesse reproduzieren, sondern es werden innerhalb

der Fehlergrenzen größtenteils auch identische Absolutwerte für die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k_L und k_D sowie für die daraus abgeleiteten ΔG^\ddagger_D - und ΔG^\ddagger_L -Werte erhalten (Tabelle 34). Lediglich für den Komplex **14** ermittelt man im Vergleich zu den Werten von Tabelle 33 signifikant größere Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilprozesse und dementsprechend auch jeweils um etwa $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrigere Aktivierungsenergien. Die Ursache für diese nur bei **14** auftretende Diskrepanz ist unklar, zumal die einzelnen zur Mittelung verwendeten Werte nur eine geringe Streuung zeigen.

¹ H, ¹ H- EXSY	Matrix-Methode ($\tau_m = 50 - 200 \text{ ms}$)				ΔG^\ddagger_L [kJ·mol ⁻¹]	ΔG^\ddagger_D [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta\Delta G^\ddagger_{L-D}$ [kJ·mol ⁻¹]
	Weg <i>L</i> k_L [s ⁻¹]	Weg <i>D</i> k_D [s ⁻¹]	$P_L:P_D$	Summe k_{L+D} [s ⁻¹]			
13 $\delta \rightarrow \lambda$	0.96 ± 0.12	0.24 ± 0.03	80:20	1.20 ± 0.12	73.3	76.7	-3.4
$\lambda \rightarrow \delta$	0.35 ± 0.02	0.09 ± 0.01	80:20	0.44 ± 0.02	75.8	79.2	-3.4
14 $\delta \rightarrow \lambda$	7.50 ± 0.25	1.07 ± 0.07	87:13	8.57 ± 0.26	68.2	73.0	-4.8
$\lambda \rightarrow \delta$	0.90 ± 0.02	0.14 ± 0.01	87:13	1.04 ± 0.02	73.4	78.0	-4.6
15 $\delta \rightarrow \lambda$	0.50 ± 0.10	0.33 ± 0.09	61:39	0.88 ± 0.13	74.9	75.9	-1.0
$\lambda \rightarrow \delta$	0.15 ± 0.01	0.11 ± 0.01	58:42	0.26 ± 0.01	78.0	78.7	-0.7
16 $\delta \rightarrow \lambda$	0.65 ± 0.07	0.86 ± 0.08	43:57	1.51 ± 0.11	74.2	73.5	0.7
$\lambda \rightarrow \delta$	0.26 ± 0.02	0.32 ± 0.02	44:56	0.58 ± 0.03	76.5	76.0	0.5

Tabelle 34 Kinetische Parameter der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Inversion in Bezug auf die Reorientierung der Mesitylgruppen des PMes₂-Donors über die Wege *D* und *L*; die angegebenen Werte sind Mittelwerte über alle an dem *Vier-Seiten-Austausch* beteiligten Korrelationssignale für die Kerne der Mesitylringe; die Berechnung der Werte erfolgt mit Hilfe der Matrixoperationen von Gl. 7 für die Experimente mit den Mischzeiten von 50 – 200 ms.

Alle übrigen in der Tabelle 34 aufgeführten kinetischen Parameter für die Komplexe **13**–**16** stimmen sehr gut mit den über die Methode der Anfangssteigungen bestimmten Werten (Tabelle 33) überein. Die Differenzierung zwischen den beiden Wege *D* und *L* ist in den Komplexe **14** und **13** erneut stark ausgeprägt ($\Delta\Delta G^\ddagger_{L-D} = -4.7$ bzw. $-3.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Tabelle 34). In den Komplexen **15** und **16** unterscheiden sich die Barrieren der beiden Wege nur um maximal $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wobei in **15** der Weg *L*, in **16** dagegen der Weg *D* bevorzugt beschrritten wird.

Die Auswertung der EXSY-Spektren mit Hilfe der *Matrix-Methode* erfordert gemäß Gl. 7 die Berechnung von Eigenvektoren und Eigenwerten für eine asymmetrische Matrix. Dies kann je nach Qualität der experimentellen Eingabewerte und abhängig vom verwendeten Algorithmus zu falschen Werten führen. Um dies als Ursache für die im Vergleich zu Tabelle 33 deutlich größeren Geschwindigkeitskonstanten des Komplexes **14** ausschließen zu können, werden die Berechnungen zusätzlich mit einer symmetrisierten Matrix durchgeführt. Nach der Symmetrisierung ist eine unabhängige Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die

Hin- bzw. Rückreaktion nicht mehr möglich, sodass diese ähnlich wie bei der Auswertung nach Gl. 4 über die Molenbrüche X_k und X_j der beiden Spezies abgeleitet werden müssen. Die Verwendung der Molenbrüche bietet jedoch den Vorteil, dass auf die Extrapolation der Diagonalsignalintensitäten nach $\tau_m = 0$ s verzichtet werden kann.

$$\text{Symmetrisierung: } A_{kj}(\tau_m) = \frac{\frac{1}{2} \cdot (I_{kj} + I_{jk})}{(X_k \cdot X_j)^{1/2}} \quad \mathbf{L} = \frac{1}{\tau_m} \cdot \frac{X_k}{X_j} \cdot \mathbf{U}' \cdot \ln \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{U}'^{-1} \quad \text{Gl. 8}$$

Die symmetrisierte Eingabematrix \mathbf{A} ergibt sich aus der in Gl. 8 beschriebenen Transformation der einzelnen Matrixelemente A_{kj} und führt nach einer entsprechenden Zerlegung in die Eigenvektormatrix \mathbf{U}' und die Eigenwertmatrix $\mathbf{\Lambda}$ mit Hilfe der angegebenen Matrixmultiplikationen zu der gesuchten Austauschmatrix \mathbf{L} .

In Tabelle 35 sind die Ergebnisse der Berechnungen auf der Basis der symmetrisierten Matrizen für die Komplexe **13** – **16** aufgeführt.

¹ H, ¹ H-EXSY		Matrix-Methode, symmetrisiert ($\tau_m = 50 - 200$ ms)						
Weg L		Weg D	$P_L:P_D$	Summe	ΔG^\ddagger_L	ΔG^\ddagger_D	$\Delta \Delta G^\ddagger_{L-D}$	
$T = 299$ K		k_L [s ⁻¹]	k_D [s ⁻¹]		k_{L+D} [s ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]
13	$\delta \rightarrow \lambda$	1.23 ± 0.09	0.31 ± 0.03	80:20	1.54 ± 0.09	72.6	76.1	-3.5
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.27 ± 0.02	0.06 ± 0.01	81:19	0.33 ± 0.02	76.4	80.0	-3.6
14	$\delta \rightarrow \lambda$	6.64 ± 0.16	0.97 ± 0.07	87:13	7.61 ± 0.17	68.4	73.2	-4.8
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.99 ± 0.02	0.15 ± 0.01	87:13	1.14 ± 0.02	73.2	77.8	-4.6
15	$\delta \rightarrow \lambda$	0.60 ± 0.06	0.40 ± 0.07	60:40	1.00 ± 0.09	74.4	75.4	-1.0
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.10 ± 0.01	0.08 ± 0.01	56:44	0.18 ± 0.01	78.8	79.4	-0.6
16	$\delta \rightarrow \lambda$	0.71 ± 0.06	0.92 ± 0.07	43:57	1.63 ± 0.09	74.0	73.4	0.6
	$\lambda \rightarrow \delta$	0.24 ± 0.03	0.30 ± 0.02	44:56	0.54 ± 0.04	76.7	76.1	0.6

Tabelle 35 Kinetische Parameter der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Inversion in Bezug auf die Reorientierung der Mesitylgruppen des PMes₂-Donors über die Wege D und L ; die angegebenen Werte sind Mittelwerte über alle am Vier-Seiten-Austausch beteiligten Korrelationssignale für die Kerne der Mesitylringe; die Berechnung der Werte erfolgt mit Hilfe der Matrixoperationen von Gl. 8 unter vorangehender Symmetrisierung der Eingabematrix für die Experimente mit den Mischzeiten von 50 – 200 ms.

Im Vergleich zu den ohne vorherige Symmetrisierung erhaltenen Werten (Tabelle 34) sind keine großen Unterschiede festzustellen. Die Differenzen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind für die Komplexe **13**, **15** und **16** jeweils etwas größer als bei der vorangegangenen Auswertung, während sich die Geschwindigkeitskonstanten für den Komplex **14** einander annähern. Die aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_L und k_D für den $\delta \rightarrow \lambda$ - bzw. den $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang berechneten Wahrscheinlichkeitsverhältnisse $P_L:P_D$, die den relativen Anteil der Wege D und L am

$\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gesamtprozess angeben, bleiben erneut unverändert (vgl. Tabelle 33 und Tabelle 34). Dasselbe gilt für die Reihenfolge der Komplexe **13–16** in Bezug auf den Anstieg der Aktivierungsbarrieren für die verschiedenen Teilprozesse. Auch die Differenzen zwischen den Energiebarrieren ΔG^\ddagger_L und ΔG^\ddagger_D für die Wege *L* und *D* stimmen mit Werten der vorangegangenen Auswertungen überein.

Die drei beschriebenen Auswertungsmethoden für den *Vier-Seiten-Austausch* liefern weitgehend identische kinetische Parameter (Tabelle 33, Tabelle 34 und Tabelle 35), die eine quantitative Beschreibung der dynamischen Prozesse erlauben. Die für eine $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung notwendige Reorientierung der Mesitylgruppen erfolgt über zwei unterschiedliche Wege *D* und *L*. Die relativen Anteile der beiden Übergänge am Gesamtprozess variieren in den verschiedenen Komplexen stark. Während für die Verbindungen **14** und **13** jeweils eine starke Bevorzugung des Weges *L* zu beobachten ist ($P_L:P_D \geq 80:10$), sind für die Komplexe **15** und **16** die beiden Übergänge annähernd gleich wahrscheinlich. Dementsprechend unterscheiden sich die Aktivierungsbarrieren für die *L*- und *D*-Übergänge in **13** und **14** um 3–5 kJ·mol⁻¹, während die Differenz zwischen ΔG^\ddagger_L und ΔG^\ddagger_D in den Komplexen **15** und **16** maximal 1 kJ·mol⁻¹ beträgt, wobei in **15** erneut der Weg *L*, in **16** dagegen der Weg *D* bevorzugt ist. Die einzelnen Aktivierungsbarrieren überstreichen einen Energiebereich von 68 bis 80 kJ·mol⁻¹. Dies entspricht einer Geschwindigkeitskonstante von weniger als 10 Hz.

Die für den *Zwei-Seiten-Austausch* der Phosphoratome (Tabelle 31) und der Protonen (Tabelle 32) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind im Hinblick auf die für die Mesitylprotonen gemachten Beobachtungen als Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Übergänge *D* und *L* anzusehen. Der Vergleich der Werte des *Zwei-Seiten-Austausches* mit denen des *Vier-Seiten-Austausches* (in Form der Summe k_{L+D} ; Tabelle 33, Tabelle 34 und Tabelle 35) zeigt einerseits, dass die über die verschiedenen Bestimmungsmethoden erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexe **13–16** jeweils eine relativ große Streuung aufweisen. Andererseits werden aber innerhalb eines Auswertungsverfahrens stets die gleichen Tendenzen für die verschiedenen Verbindungen beobachtet. Für den Komplex **14** erhält man stets die größten Geschwindigkeitskonstanten sowohl für die Hinreaktion ($k_{\delta \rightarrow \lambda} = 5.9–8.6 \text{ s}^{-1}$) als auch für die Rückreaktion ($k_{\lambda \rightarrow \delta} = 0.7–1.2 \text{ s}^{-1}$), während für die Verbindung **15** jeweils die kleinsten Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden ($k_{\delta \rightarrow \lambda} = 0.7–1.1 \text{ s}^{-1}$; $k_{\lambda \rightarrow \delta} = 0.1–0.3 \text{ s}^{-1}$). Die Geschwindigkeitskonstanten für die Verbindungen **13** und **16** liegen etwas über denen von **15** und stimmen für den $\delta \rightarrow \lambda$ -Übergang (**13**: $k_{\delta \rightarrow \lambda} = 1.2–2.2 \text{ s}^{-1}$; **16**: $k_{\delta \rightarrow \lambda} = 1.3–1.8 \text{ s}^{-1}$) sowie für den $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang annähernd überein (**13**: $k_{\lambda \rightarrow \delta} = 0.3–0.5 \text{ s}^{-1}$; **16**: $k_{\lambda \rightarrow \delta} = 0.4–0.6 \text{ s}^{-1}$).

3.4 Tieftemperatur-NMR-Experimente für die Komplexe 13–19

Die Kristalle der Verbindungen **13–19** (Tabelle 21) enthalten entweder nur ein Diastereomer (**14**: Twistform; **18, 19**: Sesselform) oder aber zwei über eine Ringinversion ineinander überführbare Diastereomere (**13, 15–17**: δ - und λ -Twist) im Verhältnis 1:1. Sind die Aktivierungsbarrieren für die konformative Isomerisierung groß genug, so sollte es möglich sein, durch Auflösen der Kristalle bei tiefen Temperaturen zu metastabilen Lösungen zu kommen, die aufgrund der extrem verlangsamten Gleichgewichtseinstellung die konformativen Isomere im gleichen Verhältnis enthalten wie der Festkörper. Auf diese Weise wird eine absolute Zuordnung der in Lösung beobachteten Spezies zu einzelnen Konformationen möglich. Die Tieftemperaturexperimente bieten außerdem die Möglichkeit, die Geschwindigkeitskonstanten der dynamischen Prozesse sowie ihre Temperaturabhängigkeit zu ermitteln. Voraussetzung dafür ist, dass entweder zeitabhängige Veränderungen oder temperaturabhängige Koaleszenzphänomene in den NMR-Spektren auftreten.

Die im Folgenden beschriebenen Tieftemperaturexperimente für die Komplexe **13–19** basieren auf ^{31}P -NMR-Messungen, da die hierbei erwartete geringe Signalanzahl die Auswertung der einzelnen NMR-Spektren erleichtern sollte. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses zwischen Haupt- und Nebenisomer werden für die bei Raumtemperatur in das NMR-Spektrometer eingebrachten Lösungen der Komplexe **13–19** in CD_2Cl_2 jeweils mehrere ^{31}P -NMR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 313 und 180 K gemessen und die zugehörigen Integralverhältnisse bestimmt. Außerdem werden für die Komplexe **13–15** weitere Proben hergestellt, in denen die Einkristalle der Verbindungen erst unmittelbar vor dem NMR-Experiment bei 180 K mit dem Lösungsmittel (CD_2Cl_2) in Kontakt gebracht werden, damit sich, nach sofortigem Überführen der Proben in ein ebenfalls auf 180 K vorgekühltes NMR-Spektrometer, die Auflösung der Kristalle im NMR-Probenkopf vollzieht. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass man den Prozess der Gleichgewichtseinstellung zwischen λ -Twist- und δ -Twistisomer in **13–15** mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektren verfolgen kann.

3.4.1 Ergebnisse der Tieftemperatur-NMR-Experimente für 13–16

3.4.1.1 Erzeugung metastabiler Lösungen von **13**

Die Kristalle von **13** enthalten λ -Twist- und δ -Twistisomere im Verhältnis 1:1 (Tabelle 21, Abb. 55). Wie gezeigt wurde, liegen die Aktivierungsbarrieren für die $\delta \rightarrow \lambda$ - und die $\lambda \rightarrow \delta$ -Umwandlung bei Raumtemperatur jeweils über $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 3.3).

Dementsprechend ist davon auszugehen, dass bei den tiefsten mit CD_2Cl_2 als Lösungsmittel erreichbaren Temperaturen ($T \approx 180 \text{ K}$) die $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Isomerisierung sehr langsam erfolgt. Somit sollte eine bei tiefen Temperaturen hergestellte Lösung von Einkristallen der Verbindung **13** die beiden Isomere ebenfalls im Verhältnis 1:1 enthalten.

Tatsächlich wird nach Auflösung der Kristalle im auf 180 K vorgekühlten NMR-Probenkopf bis zu einer Temperatur von 200 K ein konstantes Konzentrationsverhältnis zwischen λ -Twist- und δ -Twistisomer von 1:1 beobachtet (Abb. 88, Aufwärmkurve mit $\ln(c_\lambda/c_\delta) \approx 0$). Oberhalb von 200 K erkennt man ein Anwachsen der Konzentration des λ -Twistisomer. Ab etwa 230 K ist eine Umkehrung dieses Trends zu beobachten, denn ab dieser Temperatur nimmt der Anteil des energiereicheren δ -Twistisomers kontinuierlich zu.

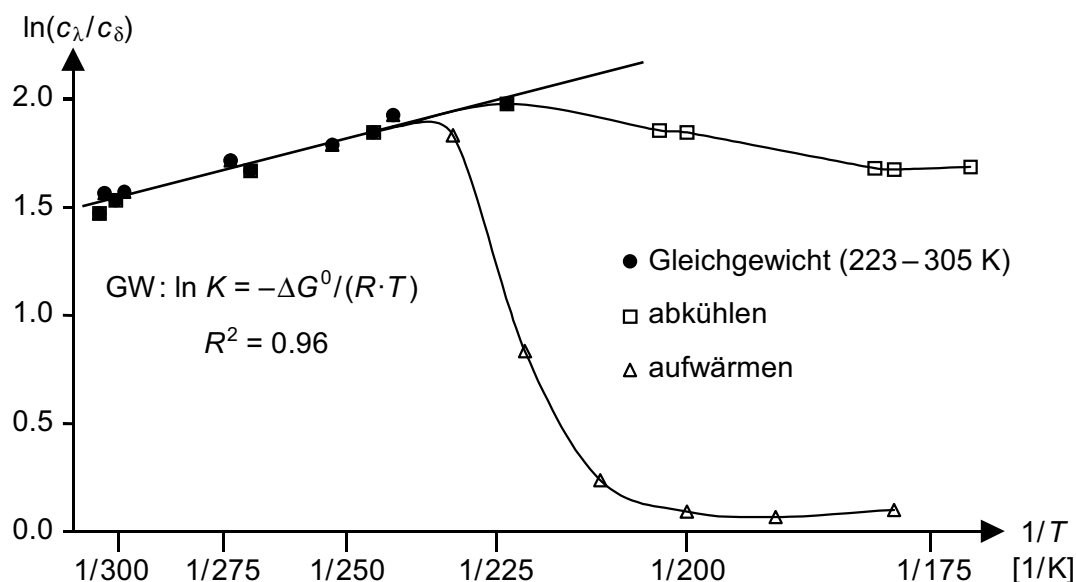


Abb. 88 Temperaturabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses c_λ/c_δ zwischen λ -Twist- und δ -Twistisomer von **13**; dargestellt ist eine Auftragung von $\ln(c_\lambda/c_\delta)$ gegen $(1/T)$; die mit ausgefüllten Symbolen markierten Punkte entlang der Regressionsgeraden entsprechen Messungen, in denen eine vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht wird.

Der lineare Anstieg der in Abb. 88 gezeigten Kurve zwischen 230 K und 300 K deutet an, dass innerhalb dieses Temperaturintervalls die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Spezies bei jeder Messtemperatur vollzogen ist. Entsprechend den Erwartungen nimmt hier der Anteil des energiereicheren Isomers bei einer Temperaturerhöhung zu. Dagegen ist im Bereich zwischen 200 und 230 K die vollständige Gleichgewichtseinstellung innerhalb der für ein ^{31}P -NMR-Experiment aufgewandten Messzeit nicht möglich. Man beobachtet deshalb ein Anwachsen des c_λ/c_δ -Verhältnisses in Richtung auf seinen durch die Regressionsgerade in Abb. 88 definierten Gleichgewichtswert. Bei Temperaturen unter 200 K ist demzufolge die Einstellung des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts noch stärker verlangsamt, sodass innerhalb der Messzeit des NMR-Experiments praktisch keine Änderung des Systems mehr zu erkennen ist.

Zu einer analogen Schlussfolgerung gelangt man, wenn man in Abb. 88 den Verlauf der Kurve für das Abkühlen der Probe ausgehend von 300 K betrachtet. Bis hinunter zu 230 K folgen die Werte für $\ln(c_\lambda/c_\delta)$ dem beim Erwärmen der Probe erhaltenen linearen Anstieg. Von 220 K nimmt das Konzentrationsverhältnis dann wieder etwas ab und strebt einem Grenzwert von $\ln(c_\lambda/c_\delta) \approx 1.7$ ($c_\lambda/c_\delta = 5.4$) zu. Auch dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass unterhalb von 220 K die Gleichgewichtseinstellung so langsam erfolgt, dass sie im vorgegebenen Zeitintervall der Messung nicht mehr erreicht werden kann.

Der lineare Teil von Abb. 88 beschreibt das Verhalten des c_λ/c_δ -Verhältnisses bei eingestelltem dynamischen Gleichgewicht zwischen λ -Twist- und δ -Twistform, d.h. c_λ/c_δ repräsentiert in diesem Fall die Gleichgewichtskonstante K . Somit lassen sich über den Zusammenhang $\ln K = -\Delta G^0/(R \cdot T) = -\Delta H^0/(R \cdot T) + \Delta S^0/R$ die thermodynamischen Parameter des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts von **13** ermitteln. Der Übergang von einem δ -Twist- zu einem λ -Twistisomer ist demnach mit einer Abnahme der Enthalpie von $\Delta H^0 = -3.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbunden. Aufgrund der kleinen Entropiedifferenz von $\Delta S^0 = 1.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich eine vergleichbare Abnahme der freien Enthalpie von $\Delta G^0_{298} = -3.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Die Gleichgewichtskonstante des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts beträgt $K_{298} = 4.7$.

Bei Temperaturen oberhalb von 240 K erfolgt die Gleichgewichtseinstellung jeweils so schnell, dass sich das aus der Integration der ^{31}P -NMR-Spektren ermittelte λ/δ -Konzentrationsverhältnis nach der zur Äquilibrierung der Temperatur in der Lösung notwendigen Wartezeit von etwa. 15 min praktisch nicht mehr ändert. Im Gegensatz dazu zeigen die NMR-Spektren des Aufwärmexperiments bei 232 K und 221 K eine deutliche Abhängigkeit des λ/δ -Verhältnisses von der Messzeit. Somit stellen die ^{31}P -NMR-Spektren bei diesen beiden Temperaturen Momentaufnahmen des Systems auf dem Weg zum dynamischen Gleichgewicht zwischen λ -Twist- und δ -Twistform dar. Sie sollten deshalb als Quelle für Informationen über die dem Äquilibrierungsprozess zugrunde liegenden Geschwindigkeitskonstanten dienen können.

Die quantitative Analyse der Zeitabhängigkeit des λ/δ -Konzentrationsverhältnisses solcher Lösungen, in denen die beiden Isomere in Anteilen vorliegen, die deutlich von den für die zugehörigen Temperaturen zu erwartenden Gleichgewichtswerten entfernt sind, gelingt mit Hilfe von Gl. 9.

Die Lösung der den Äquilibrierungsprozess beschreibenden Differentialgleichungen ist in Abhängigkeit von der für die Messtemperatur zu erwartenden Gleichgewichtskonstante K und dem Konzentrationsverhältnis zu Beginn (r_0) und einem späteren Zeitpunkt t_x der Messung

(r_x) ausgedrückt. Gl. 9 liefert die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k als Steigung der Geraden, die sich aus der Auftragung des rechten Ausdrucks gegen die Messzeit ergibt (zur Herleitung von Gl. 9 vgl. Abschnitt 4.2.2).

Gleichgewichtsreaktion:

$$k_{B \rightarrow A} \cdot t_x = -\frac{K}{(K+1)} \cdot \ln \frac{(r_0+1) \cdot (r_x-K)}{(r_x+1) \cdot (r_0-K)} = -\frac{K}{(K+1)} \cdot \ln Q \quad \text{Gl. 9}$$

r_0 : Konzentrationsverhältnis c_A/c_B bei $t = 0$ s

r_x : Konzentrationsverhältnis c_A/c_B bei $t_x = x$ s

In Abb. 89 ist das bei einer Temperatur von 221 K für den Komplex **13** erhaltene Diagramm dargestellt. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Isomeren erfolgt hier so langsam, dass über einen Zeitraum von etwa 50 min der laut Gl. 9 zu erwartende lineare Anstieg beobachtet werden kann. Dementsprechend klein fallen auch die Steigungen der durch lineare Regression bestimmten Ausgleichsgeraden aus. Man erhält Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\delta \rightarrow \lambda} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\lambda \rightarrow \delta} = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht Aktivierungsbarrieren für die $\delta \rightarrow \lambda$ - bzw. $\lambda \rightarrow \delta$ -Umwandlung von $\Delta G^\ddagger = 68.9$ bzw. $72.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tabelle 36).

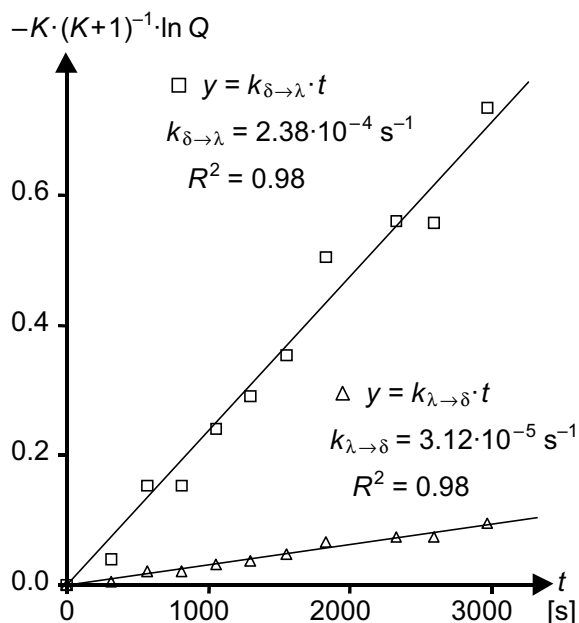


Abb. 89 Für **13** bei 221 K aus der Integration der ^{31}P -NMR-Spektren erhaltenes Diagramm für die Abhängigkeit des λ/δ - bzw. δ/λ -Konzentrationsverhältnisses von der Zeit; die entsprechend Gl. 9 vorgenommene Auftragung liefert Geraden, deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten der $\lambda \rightarrow \delta$ - bzw. der $\delta \rightarrow \lambda$ -Umwandlung angeben.

Die ^{31}P -NMR-Spektren bei 232 K zeigen ein analoges Verhalten. Auch bei dieser Temperatur wird ein stetiges Anwachsen der Signalintensitäten des λ -Twist-Hauptisomers relativ zum δ -Twist-Nebenisomer beobachtet, wenn man zu verschiedenen Zeitpunkten das Integralverhältnis der Resonanzen in den ^{31}P -NMR-Spektren bestimmt. Die für einen Beobachtungszeitraum von etwa 20 min durchgeführte Auswertung der Daten gemäß Gl. 9 ergibt den erwarteten Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten. Mit Werten von $k_{\delta \rightarrow \lambda} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\lambda \rightarrow \delta} = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ liegen sie um etwa eine Größenordnung über den für 221 K bestimmten (Tabelle 36).

Die für die beiden Temperaturen (221, 232 K) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten

können zusammen mit den bei Raumtemperatur ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des

Zwei-Seiten-Austausches (Tabelle 31 und Tabelle 32) der EXSY-Spektren (vgl. Abschnitt 3.3) zur Konstruktion eines Eyring-Diagramms verwendet werden, aus dem sich die temperaturunabhängigen Aktivierungsparameter (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) ableiten lassen. Aufgrund der Beschränkung des Datensatzes auf Geschwindigkeitskonstanten bei nur drei Temperaturen geben die daraus resultierenden Aktivierungsparameter lediglich eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts des Komplexes **13**.

Die Auswertung des Eyring-Diagramms liefert folgende Parameter für die $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung von **13**. Ein $\delta \rightarrow \lambda$ -Übergang erfordert eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 60.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Daraus ergibt sich bei Raumtemperatur eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger_{298} = 71.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ein $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang ist mit einer etwa $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ größeren Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 64.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden. Mit einer Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = -35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet sich die freie Aktivierungsenthalpie bei Raumtemperatur zu $\Delta G^\ddagger_{298} = 75.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 37).

3.4.1.2 Tieftemperatur-NMR-Experimente für **14**

Für den Komplex **14** (Tabelle 21) wird im Kristall nur ein Konformer gefunden. Der Chelatsechsring der Verbindung besitzt eine δ -Twistkonformation. Zum Zweck einer möglichst homogenen Beschreibung der eng miteinander verwandten Komplexe **13–16** werden die weiteren Ausführungen auf das Enantiomer der Festkörperkonformation bezogen, das folglich eine λ -Twistkonformation mit einem (*S*)-konfigurierten asymmetrischen Kohlenstoffatom besitzt (Abb. 77). Dieses (*S*)- λ -Twist-Diastereomer konnte in Lösung als Hauptisomer identifiziert werden. Das Nebenisomer entspricht somit dem (*S*)- δ -Twist-Diastereomer.

Werden analog zu **13** die Kristalle von **14** bei tiefen Temperaturen aufgelöst, so zeigt die ^{31}P -NMR-Messung bei 180 K, dass zwei Isomere in deutlich unterschiedlichen Anteilen vorliegen. Das Verhältnis von Haupt- zu Nebenisomer beträgt etwa 30:1 und bleibt im Temperaturintervall zwischen 180 und 210 K praktisch konstant. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist im Gegensatz zu den für **13** gemachten Beobachtungen eine stetige Abnahme des c_λ/c_δ -Verhältnisses festzustellen. Bei der höchsten Temperatur der Messreihe (315 K) nimmt es einen Wert von 5:1 an. Bei der anschließenden Abkühlung der Lösung wird, im Unterschied zu **13**, auch bei tiefen Temperaturen nur eine minimale Hysterese beobachtet. Ab einer Temperatur von 210 K bleibt das Isomerenverhältnis dann annähernd konstant ($c_\lambda/c_\delta \approx 20:1$).

Dies geht auch aus dem Diagramm von Abb. 90 hervor, in dem das logarithmierte Isomerenverhältnis $\ln(c_\lambda/c_\delta)$ gegen $1/T$ aufgetragen ist. Die Werte des Aufwärm- und des Abkühllexperiments ergeben im Temperaturintervall von 315 bis 220 K eine einheitliche Regressionsgerade, aus der die thermodynamischen Parameter des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts abgeleitet werden können. Es ergibt sich ein Enthalpieunterschied zwischen Haupt- und Nebenisomer von $\Delta H^0 = -7.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Entropiedifferenz von $\Delta S^0 = -10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

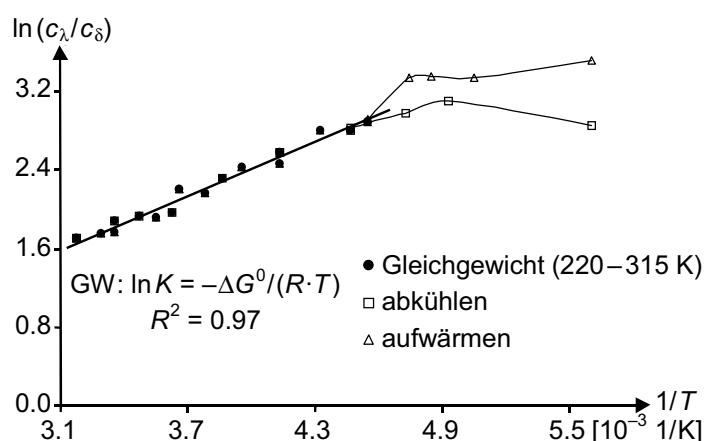


Abb. 90 Temperaturabhängigkeit des λ/δ -Konzentrationsverhältnisses der Isomere von **14** dargestellt als Auftragung von $\ln(c_\lambda/c_\delta)$ gegen $(1/T)$; die mit ausgefüllten Symbolen markierten Punkte entlang der Regressionsgeraden entsprechen Messungen, in denen eine vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht wird.

thermodynamischen Parametern vorgegebenen Gleichgewichtswert im Beobachtungszeitraum nicht mehr erreicht. Dies bedeutet, dass bei der Auflösung von Kristallen von **14** bei entsprechend tiefen Temperaturen die im Festkörper vorliegende Konformation erhalten bleibt. Damit muss es sich bei der die Hauptkomponente der Lösung bildenden Spezies um das λ -Twistkonformer von **14** handeln. Auf diese Weise kann also die auf den NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Protonen basierende Zuordnung der Isomere von **14** in einem unabhängigen Experiment bestätigt werden.

Ein Temperaturbereich, in dem analog zu **13** die $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichtseinstellung mit Hilfe von zeitabhängigen ^{31}P -NMR-Messungen beobachtet werden könnte, lässt sich für **14** nicht finden. Eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Übergangs ist in diesem Fall nicht möglich.

3.4.1.3 Erzeugung metastabiler Lösungen von **15**

In den Kristallen von Komplex **15** (Tabelle 21) findet man zueinander diastereomere λ -Twist- und δ -Twistkonformere im Verhältnis 1:1 (Abb. 78). Beim Auflösen dieser Kristalle im auf

Während also bei Temperaturen oberhalb von 220 K in allen Fällen eine vollständige Einstellung des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts innerhalb des Zeitraumes der einzelnen NMR-Experimente möglich ist, zeigen die Kurvenverläufe in Abb. 90, dass dies bei tieferen Temperaturen nicht mehr der Fall ist. Unterhalb von 210 K wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen λ -Twist- und δ -Twistform so langsam, dass das c_λ/c_δ -Verhältnis seinen von den

180 K vorgekühlten NMR-Probenkopf entsteht eine Lösung, welche die beiden Diastereomere ebenfalls in gleichen Anteilen enthält. Das c_λ/c_δ -Verhältnis von eins bleibt bei Temperaturerhöhung bis etwa 210 K erhalten und steigt dann innerhalb eines Temperaturintervalls von 40 K auf 7:1 an. Bei Temperaturen oberhalb von 250 K zeigt das λ/δ -Isomerenverhältnis sowohl für das Aufwärmexperiment als auch für das anschließende Abkühllexperiment einen identischen Verlauf mit einer langsamen Abnahme des Verhältnisses auf etwa 5:1 bei 315 K. Damit gibt das Temperaturintervall von 250 bis 315 K den Bereich an, in dem das c_λ/c_δ -Verhältnis mit der Gleichgewichtskonstante K des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewichts identisch ist. Die Auswertung dieses Temperaturbereiches mit Hilfe der Auftragung von $\ln(c_\lambda/c_\delta)$ gegen $1/T$ (Abb. 91) und der anschließenden Bestimmung der zugehörigen Regressionsgeraden ergibt die thermodynamischen Parameter des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewicht von **15** ($\Delta H^0 = -1.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Unterhalb von 240 K unterscheiden sich die Verläufe des λ/δ -Konzentrationsverhältnisses für das Abkühl- und Aufwärmexperiment stark voneinander. Im Fall des Abkühllexperiments wird ab einer Temperatur von etwa 220 K ein annähernd konstantes Isomerenverhältnis von etwa 7:1 beobachtet ($\ln(c_\lambda/c_\delta) \approx 2$, Abb. 91). Somit zeigt das mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmte Isomerenverhältnis von **15** qualitativ dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur wie das von **13** (vgl. Abb. 88).

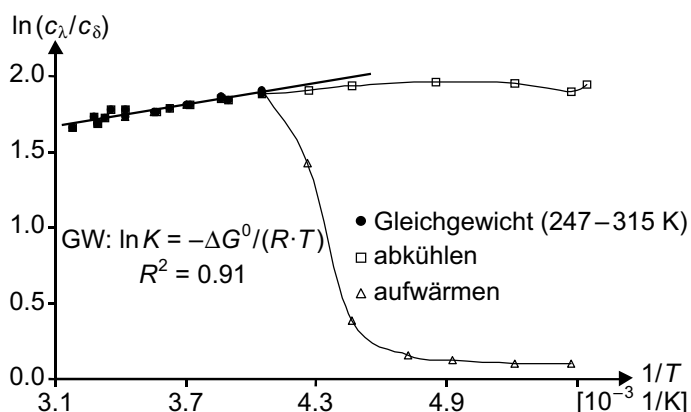


Abb. 91 Temperaturabhängigkeit des λ/δ -Konzentrationsverhältnisses der Isomere von **15** dargestellt als Auftragung von $\ln(c_\lambda/c_\delta)$ gegen $(1/T)$; die mit ausgefüllten Symbolen markierten Punkte entlang der Regressionsgeraden entsprechen Messungen, in denen eine vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht wird.

Auch für den Komplex **15** kann beim langsamen Erwärmen der bei tiefen Temperaturen hergestellten Lösung die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewichtseinstellung in den NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt werden. Bei einer Temperatur von 212 K ist in den über einen Zeitraum von 50 Minuten unmittelbar nacheinander aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren ein langsames Ansteigen des Anteils des λ -Twistisomers zu verzeichnen.

Das Anwachsen des λ/δ -Verhältnisses beschleunigt sich beim Übergang zu den nächsthöheren Temperaturen von 224 und 235 K jeweils noch einmal deutlich. Bei 247 K erfolgt die Gleichgewichtseinstellung

dann so schnell, dass sie bei Beginn der Messung schon abgeschlossen ist. Das λ/δ -Verhältnis für nacheinander gemessene Spektren bleibt dementsprechend jeweils konstant.

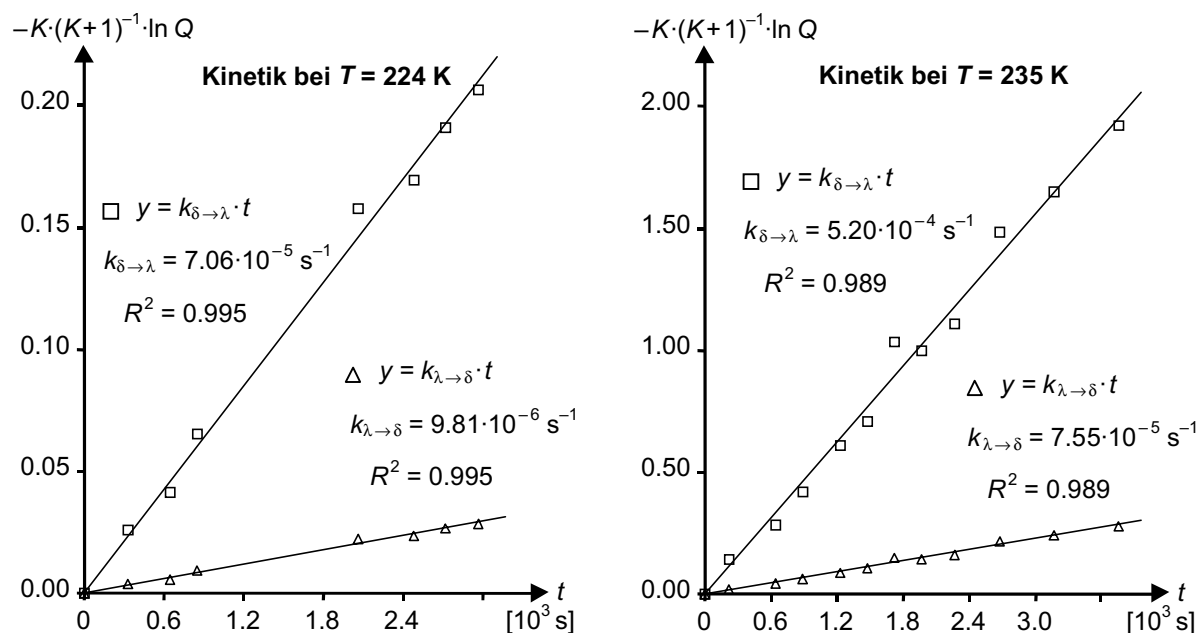


Abb. 92 Für dem Komplex **15** aus den ^{31}P -NMR-Spektren bei zwei verschiedenen Temperaturen erhaltene Diagramme für die Abhängigkeit des λ/δ - bzw. δ/λ -Konzentrationsverhältnisses von der Zeit; die entsprechend Gl. 9 vorgenommene Auftragung liefert Geraden, deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten der $\lambda \rightarrow \delta$ - bzw. der $\delta \rightarrow \lambda$ -Umwandlungen angeben.

Die zeitabhängig aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren bei 212, 224 und 235 K ermöglichen die quantitative Auswertung des Isomerenverhältnisses gemäß Gl. 9 und erlauben so die Bestimmung der kinetischen Parameter des $\delta \rightarrow \lambda$ - und $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergangs für die drei Temperaturen. In Abb. 92 sind die entsprechend Gl. 9 vorgenommenen Auftragungen für zwei der drei Temperaturen wiedergegeben, um die jeweils gute Linearität der für Beobachtungszeiträume von 50 Minuten (224 K) bis einer Stunde (235 K) erhaltenen Werte zu demonstrieren. Die aus der Steigung der Ausgleichsgeraden entnommenen Geschwindigkeitskonstanten für die $\delta \rightarrow \lambda$ - bzw. die $\lambda \rightarrow \delta$ -Umwandlung steigen beim Übergang von 224 auf 235 K um etwa eine Größenordnung an (Abb. 92). Die für die $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung bei diesen beiden Temperaturen sowie bei 212 K erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit den aus ihnen berechneten Aktivierungsenthalpien in Tabelle 36 aufgeführt.

Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten können mit den bei Raumtemperatur erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten des *Zwei-Seiten-Austausches* der EXSY-Spektren (vgl. Abschnitt 3.3; Tabelle 31, Tabelle 32) zu einem Datensatz vereinigt werden, um analog zu **13** mit Hilfe eines Eyring-Diagramms die temperaturunabhängigen Aktivierungsparameter

abzuschätzen. Auch für den Komplex **15** gelten aufgrund des relativ geringen Datenmaterials dieselben Einschränkungen in Bezug auf die Genauigkeit der Werte wie für **13**.

	³¹ P-NMR:		Übergang: $\delta \rightarrow \lambda$			Übergang: $\lambda \rightarrow \delta$		
	T	t	$k_{\delta \rightarrow \lambda}$	ΔG^\ddagger	K	$k_{\lambda \rightarrow \delta}$	ΔG^\ddagger	K
	[K]	[s]	[s ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	λ/δ	[s ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	δ/λ
13	221	2957	$2.38 \cdot 10^{-4}$	68.9	7.61	$3.12 \cdot 10^{-5}$	72.7	0.13
	232	1177	$1.79 \cdot 10^{-3}$	68.5	6.99	$2.55 \cdot 10^{-4}$	72.3	0.14
15	212	2385	$1.33 \cdot 10^{-5}$	71.0	7.62	$1.74 \cdot 10^{-6}$	74.6	0.13
	224	2974	$7.06 \cdot 10^{-5}$	72.1	7.20	$9.81 \cdot 10^{-6}$	75.8	0.14
	235	3762	$5.20 \cdot 10^{-4}$	71.8	6.88	$7.55 \cdot 10^{-5}$	75.6	0.15

Tabelle 36 Kinetische Parameter aus der Auswertung der Abhängigkeit des λ/δ -Konzentrationsverhältnisses der ³¹P-NMR-Spektren von der Messzeit bei verschiedenen Temperaturen für die Komplexe **13** und **15**; die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt gemäß Gl. 9; der Zeitraum t über den die Änderung des λ/δ -Verhältnisses verfolgt wurde sowie die für die quantitative Auswertung verwendeten Gleichgewichtskonstanten K sind jeweils mit angegeben.

Die $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung von **15** ist durch die folgenden Aktivierungsparameter charakterisiert: Der $\delta \rightarrow \lambda$ -Übergang erfordert Aktivierungsenthalpien von $\Delta H^\ddagger = 66.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei Aktivierungsentropien von $\Delta S^\ddagger = -25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für den $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang werden Werte von $\Delta H^\ddagger = 67.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten (Tabelle 37). Damit liegen die Aktivierungsenthalpien für den Komplex **15** um etwa $3 - 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ höher als für **13**, während die Aktivierungsentropien von ähnlicher Größenordnung sind (**13**: $\Delta S^\ddagger = -35 \pm 7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tabelle 37).

3.4.1.4 Tieftemperatur-NMR-Experimente für **16**

Für den Komplex **16** (Tabelle 21) konnte kein Aufwärmexperiment durchgeführt werden, da kein kristallines Material zur Herstellung einer entsprechenden Probe vorhanden war. Deswegen werden die temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen mit der bei Raumtemperatur hergestellten Probe durchgeführt, die für die Zuordnung der NMR-Resonanzen bzw. für die EXSY-Messungen verwendet wurde.

Entsprechend der Festkörperstruktur von **16**, in der ein λ -Twist- und ein δ -Twistkonformer nebeneinander vorliegen (Abb. 82), werden auch in Lösung zwei Isomere beobachtet. Bei Raumtemperatur enthält die Lösung des Komplexes **16** die beiden Isomere im Verhältnis von ca. 3:1. Sie konnten analog zu den Verhältnissen im Kristall als λ -Twist- bzw. δ -Twistkonformer identifiziert werden. Auch im Fall von **16** wird in Lösung eine Präferenz für die λ -Twistform des Chelatsechsrings gefunden (vgl. Abschnitt 3.2.2.3).

Im Temperaturintervall zwischen 305 und 234 K ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des logarithmierten c_λ/c_δ -Verhältnisses von der reziproken Temperatur. Dies erlaubt die Bestimmung der thermodynamischen Parameter des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts ($\Delta H^0 = -1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 4.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die geringe Zunahme des λ/δ -Konzentrationsverhältnisses mit sinkender Temperatur stagniert bei fortgesetzter Abkühlung auf Temperaturen unter 230 K, sodass bis hinunter auf 180 K ein konstanter Wert für c_λ/c_δ von 3.7:1 erhalten wird. Die Auftragung von $\ln(c_\lambda/c_\delta)$ gegen $1/T$ ergibt somit ein Diagramm, dessen Kurvenverlauf qualitativ mit den Kurven der Abkühlexperimente für die Komplexe **13**–**15** übereinstimmt (Abb. 88, Abb. 90, Abb. 91). Auch im Fall von **16** ist es möglich, die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Twistformen so stark zu verlangsamen, dass metastabile Lösungen erzeugt werden können.

3.4.1.5 Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Parameter von **13**–**16**

Die Komplexe **13**–**16** zeigen ein ähnliches dynamisches Verhalten in Bezug auf die Ringinversion des Chelatsechsrings. Dies ist hauptsächlich auf den allen Verbindungen gemeinsamen sterisch anspruchsvollen PMes_2 -Donor zurückzuführen, der bei der $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung einem Reorientierungsprozess unterliegt. Der Übergang der Mesitylringe zwischen pseudoaxialen und pseudoäquatorialen Positionen in den beiden Konformeren, der zusätzlich eine Änderung ihrer jeweiligen Rotationsstellung erfordert ($\text{edge} \rightleftharpoons \text{face}$), wird aufgrund des sterischen Anspruches der beiden *ortho*-Methylgruppen eines Mesitylsubstituenten energetisch so aufwendig, dass er den Gesamtprozess der $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung dominiert. Daher werden trotz der deutlich unterschiedlichen Substituenten R des zweiten PR_2 -Donors der Verbindungen **13**–**16** jeweils sehr ähnliche Energiebarrieren erhalten. Bei Raumtemperatur liegen die freien Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger_{298} für den $\delta \rightarrow \lambda$ -Übergang in einem engen Bereich zwischen 68.5 und 73.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während für den in die andere Richtung ablaufenden $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang Werte zwischen 73.3 und 77.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden (Tabelle 37).

Auch hinsichtlich der Präferenz für eine der beiden Ringkonformationen ergeben sich für die Komplexe **13**–**16** einheitliche Tendenzen. In allen Fällen erweist sich das λ -Twistkonformer als das stabilere und der Energieunterschied zwischen der λ -Twist- und der δ -Twistform fällt in Bezug auf die freien Enthalpien ΔG^0_{298} mit Werten zwischen -2.8 und $-4.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erneut für die gesamte Verbindungsreihe sehr ähnlich aus. Dies drückt sich entsprechend in den Gleichgewichtskonstanten K_{298} des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts aus, wonach der Anteil des

λ -Twistisomere in der Reihe der Komplexe langsam von 3:1 (**16**) über 5:1 (**13**) auf etwa 6:1 (**15, 14**) anwächst (Tabelle 37).

		Thermodynamik				Kinetik		
		ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0_{298}	K_{298}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger_{298}
		[kJ·mol ⁻¹]	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	λ/δ	[kJ·mol ⁻¹]	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]
13	$\delta \rightarrow \lambda$	-3.4 ± 0.2	1.7 ± 0.9	-3.9	4.7	60.7 ± 1.9	-35.6 ± 7.0	71.4
	$\lambda \rightarrow \delta$					64.6 ± 1.6	-34.8 ± 6.0	75.0
14	$\delta \rightarrow \lambda$	-7.5 ± 0.3	-10.1 ± 1.3	-4.5	6.3	–	–	68.5
	$\lambda \rightarrow \delta$							73.3
15	$\delta \rightarrow \lambda$	-1.8 ± 0.1	8.4 ± 0.5	-4.3	5.7	66.0 ± 1.1	-25.3 ± 4.0	73.5
	$\lambda \rightarrow \delta$					67.4 ± 1.1	-35.1 ± 4.0	77.9
16	$\delta \rightarrow \lambda$	-1.6 ± 0.1	4.2 ± 0.4	-2.8	3.1	–	–	72.1
	$\lambda \rightarrow \delta$							75.0

Tabelle 37 Thermodynamische und kinetische Daten der Komplexe **13** – **16**

3.4.2 Ergebnisse der Tieftemperatur-NMR-Experimente für **17** – **19**

Mit den Komplexen **17** – **19** (Tabelle 21) stehen Verbindungen zur Verfügung, die statt der zwei *ortho*-Methylgruppen tragenden Mesitylringe sterisch weniger anspruchsvolle Arylgruppen mit jeweils nur einem *ortho*-Substituenten enthalten. Dementsprechend sollte ein dynamischer Prozess, der nach ähnlichem Muster wie in **13** – **16** abläuft, eine geringere Aktivierungsbarriere aufweisen, wenn die Reorientierung der Arylgruppen den Ablauf der Umwandlung entscheidend beeinflusst.

Die Komplexe **17** – **19** unterscheiden sich in ihrem NMR-spektroskopischen Verhalten insofern von den mesitylsubstituierten Komplexen **13** – **16**, als in ihren ³¹P-NMR-Spektren im Verlauf der temperaturabhängigen Messungen Koaleszenzeffekte auftreten. Dies deutet darauf hin, dass die dynamischen Prozesse in **17** – **19** deutlich schneller ablaufen.

	P1	P2	<i>T</i>	Integral-	δ (P1)	¹ <i>J</i> _{RhP1}	δ (P2)	¹ <i>J</i> _{RhP2}	² <i>J</i> _{PP}
	PR ₂	PR' ₂	[K]	verhältnis		[Hz]		[Hz]	[Hz]
17	P(2-MeOPh) ₂	PPh ₂	183	1.3	11.30	142.8	11.83	143.2	46.2
				1	7.52	140.7	15.65	145.8	46.5
18	P(<i>o</i> -Tol) ₂	PPh ₂	192	1.6	18.13	141.9	11.68	144.2	42.7
				1	15.28	143.9	14.46	139.8	42.4
19	P(<i>o</i> -Tol) ₂	PEt ₂	224	4.9	24.73	141.1	7.25	138.2	42.3
				1	20.61	141.2	11.08	136.7	41.4

Tabelle 38 ³¹P{¹H}-NMR-Daten der Komplexe **17** – **19**

In allen drei Fällen sind für die in Lösung auftretenden zwei Isomere erst deutlich unterhalb der Raumtemperatur diskrete ^{31}P -NMR-Resonanzen zu erkennen. Tabelle 38 fasst die NMR-spektroskopischen Daten zusammen, die im Tieftemperaturbereich für die Verbindungen **17**–**19** aus den ^{31}P -NMR-Messungen erhalten werden. Die Zuordnung der einzelnen Resonanzen zu den verschiedenen Phosphoratomen ergibt sich aus dem Vergleich mit den ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **13**–**16**, deren Zuordnung über die zweidimensionalen Korrelationsexperimente abgesichert ist. Das Verhalten der Verbindungen **17**–**19** in den temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Messungen wird nachfolgend im Einzelnen beschrieben.

3.4.2.1 Tieftemperatur-NMR-Experimente für **17**

Die Festkörperstruktur der Verbindung **17** enthält ein λ -Twist und ein δ -Twistkonformer (Abb. 93), die beide in Bezug auf die Arylstellungen große Ähnlichkeiten zu den Strukturen der Komplexe **13** (Abb. 55) und **16** (Abb. 82) aufweisen. Erst nach Abkühlen einer Lösung von Kristallen des Komplexes **17** auf Temperaturen unter 245 K werden für die beiden Isomere in den ^{31}P -NMR-Spektren diskrete Signale beobachtet. Bis hinunter auf 183 K ist dann eine stetige, sehr geringe Zunahme des Verhältnisses von Haupt- zu Nebenisomer zu beobachten. Unterhalb von 180 K nimmt das Verhältnis dann einen konstanten Wert von 1.3:1 an. Die minimale Zunahme der Gleichgewichtskonstanten K im Temperaturintervall zwischen 245 und 180 K führt über die Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ zu den thermodynamischen Parametern des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts. Entsprechend der geringen Änderung der nur wenig von eins verschiedenen Gleichgewichtskonstanten ergeben sich Werte von $\Delta H^0 = -0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^0 = -1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Beim Erwärmen der Lösung auf Temperaturen über 245 K setzt eine deutlich sichtbare

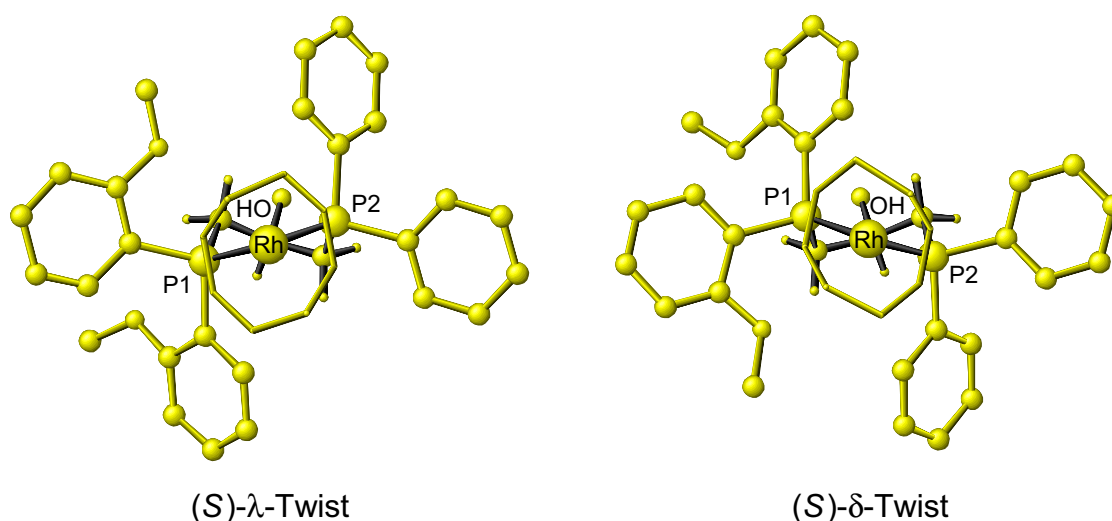


Abb. 93 λ -Twist- und δ -Twistkonformer der Festkörperstruktur von **17**

Verbreiterung der ^{31}P -NMR-Spektren ein, die bei 281 K zur vollständigen Koaleszenz der bei 183 K auflösbaren vier Dublett-von-Dublett-Resonanzen führt (Abb. 95). Bei 301 K sind jeweils gemittelte Signale für die unterschiedlichen Phosphandonoren in den beiden Isomeren zu erkennen. Die resultierenden Multipletts weisen aber noch eine deutliche Austauschverbreiterung auf (Abb. 95).

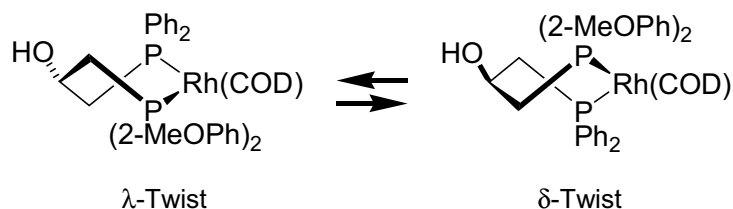


Abb. 94 $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung im Komplex 17

Die Folgerung, dass es sich bei dem beobachteten dynamischen Prozess um eine Inversion des Chelatsechsrings handelt, durch die λ -Twist- und δ -Twistkonformationen ineinander überführt

werden (Abb. 94), ergibt sich unmittelbar aus den Erfahrungen mit den mesitylsubstituierten Komplexen 13–16, für die in Lösung dieselben Konformationen gefunden werden wie im Festkörper.

Das für 17 beobachtete Koaleszenzphänomen bietet die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Ringinversionsprozesses mit Hilfe der Linienformanalyse^[44,45] der ^{31}P -NMR-Spektren zu untersuchen. Hierzu ist im vorliegenden Fall nicht nur eine Extrapolation der chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Linienbreiten auf den Temperaturbereich notwendig, in dem stark austauschverbreiterte ^{31}P -NMR-Spektren erhalten werden, sondern es muss zusätzlich auch die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K in die Simulation miteinbezogen werden. Das Isomerenverhältnis kann über einen Bereich von etwa 60 K (180–245 K) verfolgt werden und zeigt dabei nur eine minimale Temperaturabhängigkeit. Dementsprechend ist eine zuverlässige Extrapolation der Gleichgewichtskonstanten K auf den Koaleszenzbereich der NMR-Spektren möglich und führt nicht zu einer Einschränkung der zu erwartenden Genauigkeit der Simulation.

In Abb. 95 sind die Ergebnisse der Linienformanalyse für die dynamischen ^{31}P -NMR-Spektren im Temperaturintervall zwischen 234 und 301 K dargestellt. Die mit den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten simulierten NMR-Spektren stimmen sehr gut mit den experimentellen überein, lediglich das am stärksten hochfeldverschobene Signal ist bei zwei Temperaturen (234, 245 K, Abb. 95) nicht exakt wiedergegeben. Diese Dublett-von-Dublett-Resonanz bei $\delta \approx 7.5$ zeigt eine stärkere Verbreiterung als die übrigen Multipletts. Dies deutet auf einen zusätzlichen, neben der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung ablaufenden dynamischen Prozess hin.

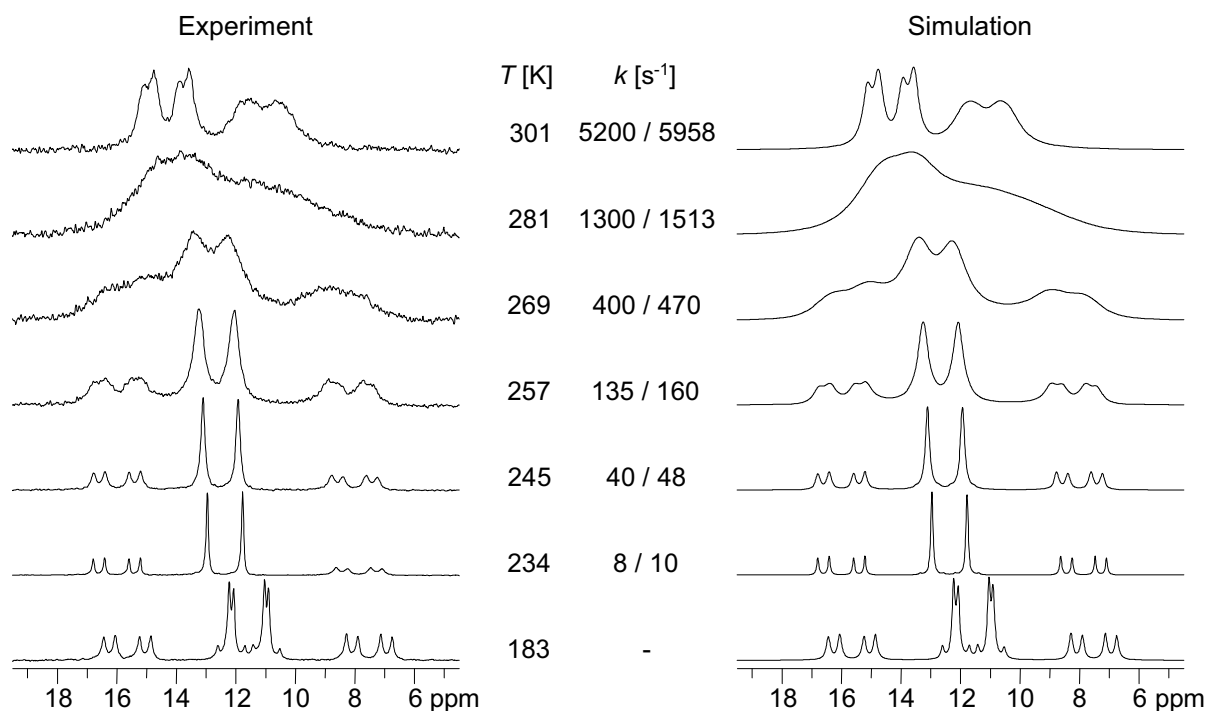


Abb. 95 Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren von **17**; den in der linken Spalte abgebildeten experimentellen NMR-Spektren sind in der rechten Spalte die simulierten Spektren gegenübergestellt; die in der Simulation der dynamischen NMR-Spektren verwendeten Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind in der mittleren Spalte zusammen mit den einzelnen Temperaturen angegeben.

Dieses scheinbar nur bei einer Resonanz auftretende Phänomen kann auf das dynamische Verhalten der *ortho*-Anisylringe des $\text{P}(\text{2-MeOPh})_2$ -Donors zurückgeführt werden. Da sie keine C_2 -Achse besitzen, ergeben sich durch eine 180° -Drehung der einzelnen *ortho*-Anisylringe um ihre $\text{P}-C_{\text{ipso}}$ -Achse insgesamt vier energetisch unterschiedliche Ringstellungen in Bezug auf die Orientierung des *ortho*-Methoxysubstituenten. Von den denkbaren Orientierungen ist im Festkörper (Abb. 93, vgl. auch Abb. 82) für die beiden Isomere aber nur eine realisiert.

Aufgrund der Erkenntnisse über die Dynamik in den Komplexen **13–16**, wonach eine Reorientierung der sterisch anspruchsvollen Mesitylringe ohne eine gleichzeitige $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung des Chelatsechsrings nicht möglich ist und die *ortho*-Anisylringe in **16** lediglich zwischen den in der Festkörperstruktur gefundenen Ringstellungen überführt werden (Abb. 83), liegt auch im Fall des Komplexes **17** die Vermutung nahe, dass die Rotation der Anisylringe erst in Verbindung mit der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Inversion des Chelatsechsrings einsetzen kann. Eine solche zusätzlich zur $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung auftretende Reorientierung der *ortho*-Anisylringe führt dazu, dass die verschiedenen diastereomeren Ringstellungen gemäß ihrer energetischen Abfolge populiert werden, wodurch entsprechend unterschiedliche chemische Umgebungen für das zugehörige Phosphoratom erzeugt werden. Eine Temperaturerhöhung bewirkt dann nicht nur eine Beschleunigung des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlungsprozesses sondern führt

auch zu einem zunehmend schneller erfolgenden Übergang zwischen den einzelnen Anisylorientierungen. Bei genügend hohen Temperaturen besteht schließlich überhaupt keine Präferenz für eine bestimmte Ringstellung mehr. Dies ist dann mit einer freien Rotation der *ortho*-Anisylringe gleichzusetzen. Der Übergang der Anisylringe vom Gebiet des langsamen in das des schnellen Austausches vollzieht sich innerhalb eines kleineren Temperaturintervalls als derjenige der Chelatringinversion, sodass ab etwa 257 K das Phosphoratom des P(2-MeOPh)₂-Donors nur noch eine gemittelte Umgebung erfährt (Abb. 95).

Im Gegensatz dazu können die Phenylringe des zweiten PR₂-Donors im gesamten Temperaturbereich unabhängig von der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung frei um ihre P-C_{ipso}-Achse rotieren. Dadurch erfährt das zugehörige Phosphoratom stets die gleiche, gemittelte chemische Umgebung. Das erklärt, warum nur eine der ³¹P-NMR-Resonanzen von der zusätzlichen Austauschverbreiterung betroffen ist.

Da einer der beiden dynamischen Prozesse nur einen Teil der NMR-Resonanzen beeinflusst, während sich der andere auf die Gesamtheit der NMR-Signale auswirkt, können sie voneinander separiert werden. Somit ist es zulässig, nur die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung in die Simulation mit einzubeziehen, da die Qualität der Übereinstimmung stets an den nicht von der Reorientierung der *ortho*-Anisylringe betroffenen ³¹P-NMR-Resonanzen überprüft werden kann.

Mit den in Abb. 95 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten kann ein Eyring-Diagramm konstruiert werden, aus dem mit Hilfe einer linearen Regression die kinetischen Parameter der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung von **17** entnommen werden können. Demnach beträgt die Aktivierungsenthalpie für den $\delta \rightarrow \lambda$ -Prozess $\Delta H^\ddagger = 53.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von $5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, während für den $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 53.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^\ddagger = 6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt werden (Tabelle 39).

Berechnet man daraus die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger_{298} für die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung von **17** bei Raumtemperatur, so ergeben sich signifikante Unterschiede zu den Werten für die Komplexe **13**–**16** (Tabelle 37). Im Fall von **17** ist die Barriere für die $\delta \rightarrow \lambda$ -Hinreaktion um mindestens $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die für die $\lambda \rightarrow \delta$ -Rückreaktion sogar um mindestens $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleiner als in den mesitylsubstituierten Derivaten. Etwas kleinere Unterschiede ergeben sich in Bezug auf die Aktivierungsenthalpien, denn hier liegen die Werte für **17** um 8 – $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedriger als in den Komplexen **13** und **15**, für die allerdings nur eine Abschätzung der ΔH^\ddagger -Werte möglich ist (Tabelle 37).

Die Ergebnisse der Linienformanalyse verdeutlichen, dass die Reorientierung der sterisch anspruchsvollen Mesitylringe das dynamische Verhalten der Komplexe **13–16** bestimmt, während im Fall von **17** die Rotation der *ortho*-Anisylringe ab einer gewissen Temperatur nahezu abgekoppelt von der $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung stattzufinden scheint.

3.4.2.2 Tieftemperatur-NMR-Experimente für **18** und **19**

Die beiden einen $P(o\text{-Tol})_2$ -Donor enthaltenden Komplexe **18** und **19** (Abb. 96) besitzen im Gegensatz zu **13–17** im Kristall eine Sesselkonformation (Tabelle 21). Die Hydroxylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom nimmt jeweils die äquatoriale Position ein (Abb. 51, Abb. 98). Der sterische Anspruch der Tolyllringe reicht hier nicht aus, um eine Twistkonformation zu begünstigen, die sich für den Komplex **17** aufgrund der Anisylringe noch als die stabilere erwiesen hat.

Analog zu **17** sind in den ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **18** und **19** bei Raumtemperatur deutliche verbreiterte Signale ohne Feinstruktur zu erkennen, die bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen in das bekannte, aus 16 Resonanzlinien bestehende NMR-Spektrum übergehen, das sich aus den Dublett-von-Dublett-Resonanzen zweier Isomere mit jeweils unterschiedlichen Phosphandonoren zusammensetzt.

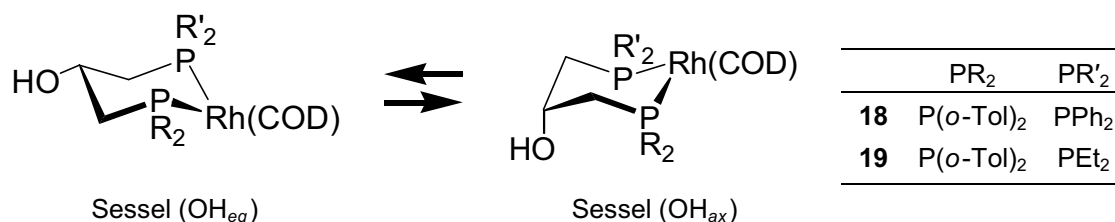


Abb. 96 Für die Komplexe **18** und **19** angenommener Inversionsprozess des Chelatsechsrings, durch den zwei Sesselkonformationen miteinander im Austausch stehen

Gemäß den Erfahrungen mit den Verbindungen **13–17** liegt es nahe, dass die für **18** und **19** bei hohen Temperaturen auftretenden Koaleszenzeffekte auf eine Ringinversion zwischen den beiden möglichen Sesselkonformationen zurückzuführen sind (Abb. 96), wobei die Änderung der Ringkonformation von einer Reorientierung der *ortho*-Tolylgruppen begleitet werden sollte.

Die Bestimmung der thermodynamischen Parameter für die beiden Isomere von **18** stützt sich auf die Auswertung der ^{31}P -NMR-Spektren eines engen Temperaturintervalls von 40 K, da unterhalb von 210 K die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Isomeren innerhalb der Messzeit nicht vollständig ist und oberhalb von 250 K schon deutliche Austauschverbreiterungen auftreten, die eine zuverlässige Bestimmung des Isomerenverhältnisses verhindern. Innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 210 und 250 K beobachtet man ein

annähernd konstantes Verhältnis zwischen den beiden Isomeren von $K = 1.6:1$. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit von K ergibt thermodynamische Parameter für das Isomerengleichgewicht von $\Delta H^0 = 0.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^0 = 4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Das Erscheinungsbild der ^{31}P -NMR-Spektren von **18** im Tieftemperaturbereich (192 K; Abb. 97) ähnelt dem der Verbindung **17** (183 K; Abb. 95). In beiden Fällen überlagern sich die zwei Dublett-von-Dublett-Resonanzen des einen Isomers, während die zwei Dublett-von-Dublett-Signale des anderen Isomers zu hohem bzw. tiefem Feld abgesetzt erscheinen. Im Fall von **18** ist das äußere Signalpaar dem Hauptisomer und das innere entsprechend dem Nebenisomer zuzuordnen.

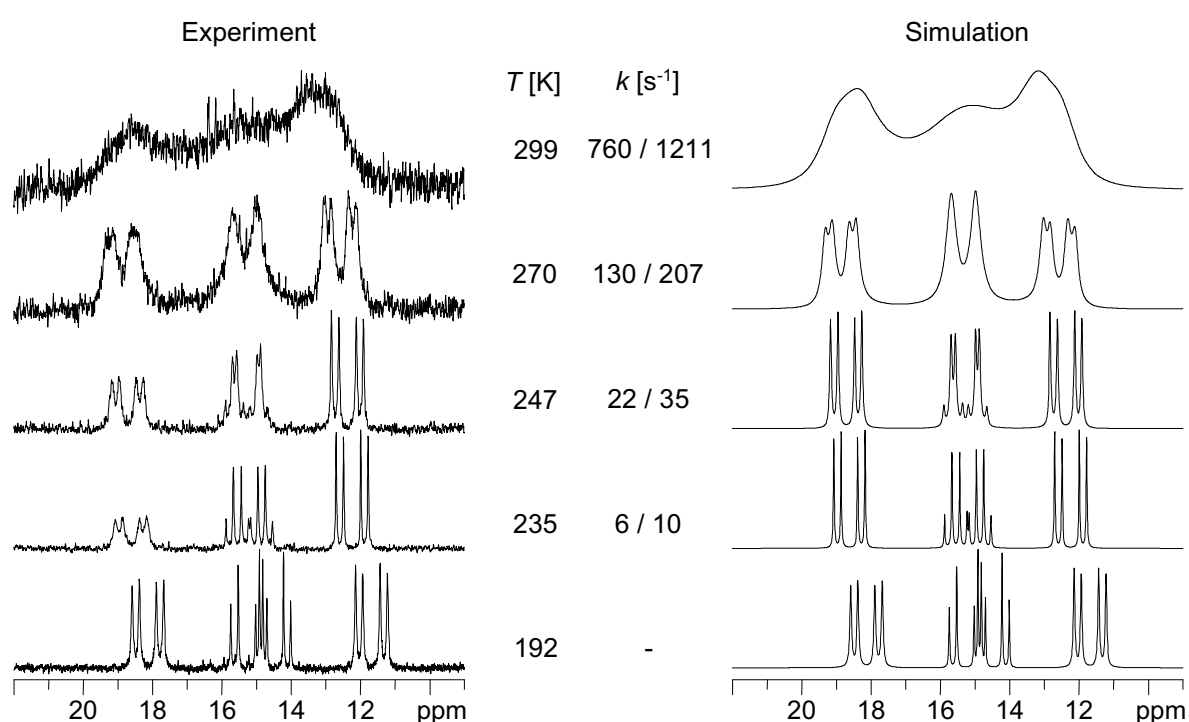


Abb. 97 Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren von **18**; den in der linken Spalte abgebildeten experimentellen NMR-Spektren sind in der rechten Spalte die simulierten Spektren gegenübergestellt; die in der Simulation der dynamischen NMR-Spektren verwendeten Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind in der mittleren Spalte zusammen mit den Temperaturen angegeben.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 235 K tritt erneut das Phänomen auf, dass ein Signal der ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta \approx 19$) eine stärkere Verbreiterung zeigt als alle übrigen. Dieser Effekt geht aber im Unterschied zu **17** bei weiterer Temperaturerhöhung nicht zurück, sondern kann bis hinauf zur Raumtemperatur beobachtet werden. Dementsprechend ergibt sich bei der Linienformanalyse der ^{31}P -NMR-Spektren (Abb. 97) in Bezug auf die Reproduzierbarkeit der Linienform des am stärksten tieffeldverschobenen Signals eine gewisse Diskrepanz zwischen experimentellen und simulierten Spektren.

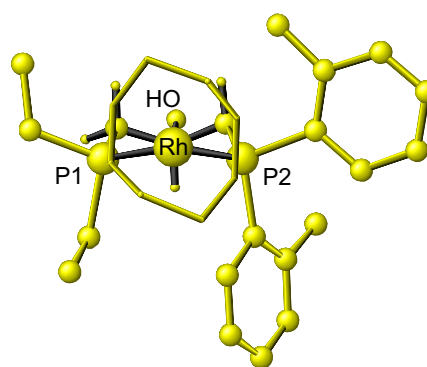
Als Ursache für diesen Unterschied sind aus den gleichen Überlegungen heraus, wie sie für den Komplex **17** angestellt wurden (vgl. Abschnitt 3.4.2.1), die variablen Ringstellungen der

ortho-Tolylringe des P(*o*-Tol)₂-Donors anzunehmen. Es ist zu vermuten, dass auch im Fall eines Komplexes mit Sesselkonformation die Reorientierung der *ortho*-Tolygruppen mit der Ringinversion des Chelatringes einhergeht. Somit können die Tolygruppen mit einsetzender Ringinversion Stellungen mit unterschiedlicher Orientierung ihrer *ortho*-Methylgruppen annehmen. Dadurch erfährt das zugehörige Phosphoratom verschiedene chemische Umgebungen und erscheint entsprechend verbreitert. Das Phosphoratom des PPh₂-Donors bleibt davon unbeeinflusst, da dessen Phenylringe im gesamten Temperaturbereich eine freie Rotation zeigen, sodass sich nur der Inversionsprozess des Chelatsechsrings auf die Linienform der zugehörigen ³¹P-NMR-Resonanz auswirkt. Dies würde erklären, warum sich mit dem für die Simulation der NMR-Spektren verwendeten Modell eines *Zwei-Seiten-Austausches* zwischen unterschiedlich populierte Spezies nur die Signalform der Hälfte der ³¹P-NMR-Resonanzen exakt wiedergeben lässt (Abb. 97).

Für den durch die Linienformanalyse nachempfundenen Austauschprozess, der auf den Übergang zwischen den beiden möglichen Sesselkonformationen zurückzuführen ist (Abb. 96), erhält man mit Hilfe eines Eyring-Diagramms die folgenden kinetischen Parameter: Sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion erfordern eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 41.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die mit stark negativen Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger zwischen -47 und $-51 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden ist. Die daraus für Raumtemperatur berechneten freien Aktivierungsenthalpien der beiden Übergänge in **18** von $\Delta G^\ddagger_{298} = 55.4$ und $56.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen jeweils etwa $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als in **17**.

Für den Komplex **19**, dessen Festkörperstruktur (Abb. 98) in Bezug auf die Sesselkonformation des Chelatsechsrings sowie die Stellung der *ortho*-Tolylringe sehr große Ähnlichkeiten zu der von **18** (Abb. 51) erkennen lässt, werden in Lösung erneut zwei Isomere gefunden. Im Tieftemperaturbereich beobachtet man ein Isomerenverhältnis von 7:1 (178 K). Eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Spezies erfolgt ab 211 K, erkennbar an der einsetzenden Veränderung des Isomerenverhältnisses zugunsten des Nebenisomers.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K kann bis hinauf zu 280 K verfolgt werden. Oberhalb dieser Temperatur setzt eine deutliche Verbreiterung der ³¹P-NMR-Resonanzen ein, die im untersuchten Temperaturbereich aber nicht zu einer



(*R*)-Sessel (OH_{eq})

Abb. 98 Im Kristall für **19** gefundene Sesselkonformation mit äquatorialer OH-Gruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom

vollständigen Koaleszenz der Signale führt (Abb. 99). Die Bestimmung der thermodynamischen Parameter mit Hilfe der Auftragung von $\ln K$ gegen $1/T$ für den Temperaturbereich von 210–280 K ergibt einen Enthalpieunterschied von $\Delta H^0 = -5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Entropiedifferenz von $\Delta S^0 = -9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

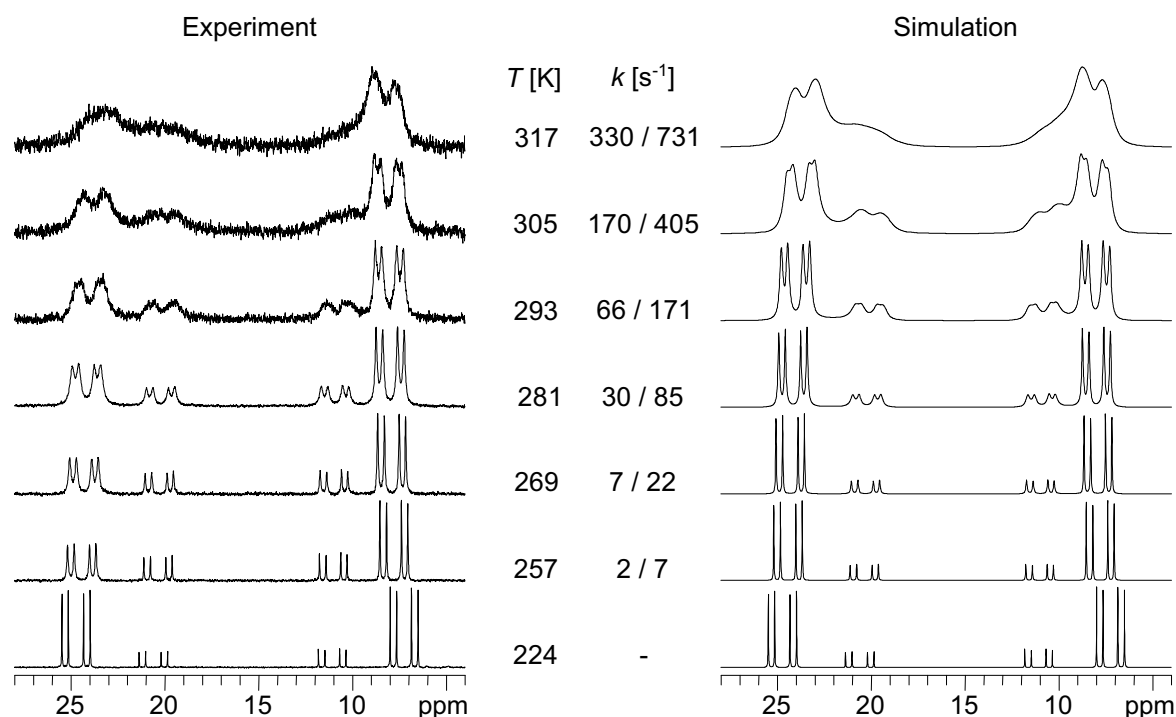


Abb. 99 Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren von **19**; den in der linken Spalte abgebildeten experimentellen NMR-Spektren sind in der rechten Spalte die simulierten Spektren gegenübergestellt; die in der Simulation der dynamischen NMR-Spektren verwendeten Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion sind in der mittleren Spalte zusammen mit den einzelnen Temperaturen angegeben.

Auch für den Komplex **19** werden ab einer Temperatur von 257 K unterschiedliche Austauschverbreiterungen für die einzelnen Dublett-von-Dublett-Resonanzen in den ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet. Während die beiden Multipletts des Nebenisomers sowie das hochfeldverschobene Signal des Hauptisomers ein gleichförmiges Anwachsen der Linienbreite mit der Temperatur zeigen, wird für das tieffeldverschobene Signal des Hauptisomers jeweils eine deutlich stärkere Verbreiterung beobachtet (Abb. 99). Bei der Linienformanalyse, für die analog zu **18** angenommen wird, dass ein dynamischer Austauschprozess zwischen den beiden Sesselkonformationen mit axialer und äquatorialer OH-Gruppe stattfindet, ergibt sich in Bezug auf diese Multiplett-Resonanz eine schlechte Übereinstimmung zwischen NMR-Experiment und Simulation. Die Temperaturabhängigkeit der übrigen ^{31}P -NMR-Signale kann mit dem gewählten Austauschmodell gut wiedergegeben werden.

Damit zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren des Komplexes **19** die gleichen Charakteristika wie die von **18**, sodass auch die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation in beiden Fällen denselben Ursprung haben sollte. Dementsprechend wird auch im Fall von **19** die zusätzliche

Austauschverbreiterung der am stärksten tieffeldverschobenen ^{31}P -NMR-Resonanz auf einen der Ringinversion überlagerten, langsamen Reorientierungsprozess der *ortho*-Tolylringe zurückgeführt, der sich auf die chemische Umgebung des Phosphoratoms des $\text{P}(o\text{-Tol})_2$ -Donors auswirkt. Der PEt_2 -Donor erfährt aufgrund der uneingeschränkten Beweglichkeit der Ethylgruppen dagegen stets eine gemittelte Umgebung.

Die Aktivierungsparameter für die Inversion der Chelatringkonformation in **19** sind erneut einem Eyring-Diagramm entnommen, das mit den in Abb. 99 für die einzelnen Temperaturen angegebenen Geschwindigkeitskonstanten erstellt wird. Man erhält Aktivierungsenthalpien von $\Delta H^\ddagger = 50.2$ bzw. $55.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Hin- bzw. Rückreaktion bei Aktivierungsentropien von $\Delta S^\ddagger = -31$ und $-22 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Damit ergeben sich die freien Aktivierungsenthalpien für die beiden Übergänge bei Raumtemperatur zu $\Delta G^\ddagger_{298} = 59.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $61.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.4.2.3 Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Parameter von **17** – **19**

Tabelle 39 fasst die thermodynamischen und kinetischen Parameter für die Inversion des Chelatringes in den Komplexen **17** – **19** zusammen.

		Thermodynamik				Kinetik		
		ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0_{298}	K_{298}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger_{298}
		[kJ·mol $^{-1}$]	[J·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$]	[kJ·mol $^{-1}$]		[kJ·mol $^{-1}$]	[J·K $^{-1}$ ·mol $^{-1}$]	[kJ·mol $^{-1}$]
17	$\delta \rightarrow \lambda$	-0.5 ± 0.1	-0.6 ± 0.4	-0.3	1.2	53.2 ± 1.5	5.0 ± 6.0	51.7
	$\lambda \rightarrow \delta$					53.7 ± 1.5	5.6 ± 6.0	52.1
18	$eq \rightarrow ax$	0.0 ± 0.3	3.8 ± 1.3	-1.2	1.6	41.4 ± 1.0	-47.0 ± 4.0	55.4
	$ax \rightarrow eq$					41.4 ± 1.0	-50.7 ± 4.0	56.5
19	$eq \rightarrow ax$	-5.0 ± 0.2	-9.1 ± 0.9	-2.3	2.7	50.2 ± 1.9	-31.1 ± 7.0	59.4
	$ax \rightarrow eq$					55.1 ± 1.9	-22.1 ± 7.0	61.7

Tabelle 39 Thermodynamische und kinetische Daten der Komplexe **17** – **19**

Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger_{298} für den Austauschprozess steigen in der Reihe der Komplexe **17**, **18**, **19** jeweils um etwa $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an. Wie schon in der Reihe der mesitylsubstituierten Komplexe **13** – **16** (Tabelle 37) treten die größten Barrieren für die einen PEt_2 -Donor tragende Verbindung **19** auf. Die Differenzen zwischen den ΔG^\ddagger_{298} -Werten für die Hin- und Rückreaktion sind jeweils relativ klein, sodass in Lösung jeweils nur eine geringe Präferenz für eines der beiden Isomere besteht. Dementsprechend klein fallen auch die Gleichgewichtskonstanten K_{298} für das Isomerengleichgewicht in **17** – **19** aus. Die größte Gleichgewichtskonstante wird erneut für den Komplex **19** erhalten ($K = 2.7$). Im Hinblick auf die Aktivierungsenthalpien ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Während für die

Verbindungen **17** und **19** relativ ähnliche Werte von etwa $53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden, ergibt sich für den Komplex **18** ein deutlich kleinerer Wert von $41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die Tatsache, dass der Komplex **17** im Festkörper eine Twistkonformation besitzt, während die Verbindungen **18** und **19** jeweils die Sesselkonformation einnehmen, drückt sich nicht in signifikanten Unterschieden in Bezug auf die thermodynamischen oder kinetischen Daten der Verbindungen aus. Offensichtlich werden die energetischen Verhältnisse in den einzelnen Komplexen vor allem durch den sterischen Anspruch der Substituenten der Phosphandonoren bestimmt. Die Komplexe **17–19**, die jeweils eine PR_2 -Gruppe mit einfach *ortho*-substituiertem Arylring enthalten, zeigen jeweils deutlich kleinere Aktivierungsbarrieren als die Verbindungen **13–16**, mit ihren zweifach *ortho*-substituierten Mesitylringen (Tabelle 37).

3.5 Distanzgeometrierechnungen zur quantitativen NMR-Strukturanalyse für die Komplexe 13–16

Aus den Ergebnissen der verschiedenen NMR-Experimente geht hervor, dass alle untersuchten Verbindungen **13–19** in Lösung in Form zweier Isomere vorliegen, die über eine Ringinversion des Chelatsechsrings miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Strukturen der Komplexe im Festkörper sind zwar aus Röntgenstrukturanalysen bekannt, dennoch ist nicht von vornherein klar, ob die entsprechenden Konformationen auch in Lösung beibehalten werden und welches der jeweils zwei Isomere das thermodynamisch stabilere ist. Im Fall von **14** kann durch das Auflösen von Kristallen bei tiefen Temperaturen, bei denen die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Konformeren extrem langsam erfolgt, gezeigt werden, dass das im Festkörper vorliegende Konformer auch in Lösung die stabilere Spezies darstellt, sodass eine absolute Zuordnung von λ -Twist und δ -Twistformen in Lösung für die Verbindung möglich ist (vgl. Abschnitt 3.4.1.2).

Mit Hilfe der qualitativen Informationen aus den zweidimensionalen Korrelationsexperimenten sowohl über die unterschiedliche skalare Kopplung zwischen einzelnen Kernen als auch über die räumliche Nachbarschaft verschiedener Protonen, ergeben sich viele Hinweise darauf, dass die in Lösung bevorzugte Konformation des Chelatrings von **13–16** die λ -Twistform ist (vgl. Abschnitt 3.2). Um auch quantitative Aussagen über die konformativen Verhältnisse der Komplexe **13–16** in Lösung machen zu können, bieten sich distanzgeometrische Methoden (DG) an.^[72] Mit Hilfe der Distanzgeometrierechnungen können aus den über die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experimente zugänglichen Protonenpaarabständen erlaubte, d.h. diese Abstände wiedergebende Konformationen für die Verbindungen erzeugt werden.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung distanzgeometrischer Rechnungen zur Klärung der Frage nach der Konformation der Verbindungen in Lösung ist die Verfügbarkeit von regulären Startgeometrien für die verschiedenen als relevant angesehenen Isomere. Als strukturelle Modelle bieten sich im vorliegenden Fall die im Kristall gefundenen λ -Twist- und δ -Twistkonformere der Komplexe **13–16** an. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit, die einzelnen Konformere mit Hilfe eines Molekülmechanikprogramms zu generieren. Unabhängig davon, aus welcher Quelle die einzelnen Startstrukturen stammen, wird jeweils ein Minimierungsschritt nachgeschaltet, der sicherstellt, dass von regulären Geometrien, d.h. von lokalen Minima im Rahmen des für die Optimierung verwendeten Kraftfeldes^[76] ausgegangen wird. Im Fall von **13–16** gelangt man – unabhängig davon, für welche der

beiden Methoden man sich entscheidet – zu jeweils weitgehend identischen Konformationen. Für die abschließenden Berechnungen werden die von den Röntgenstrukturen abgeleiteten Modelle als Basis gewählt, um einen möglichst direkten Bezug zu dem experimentellen Datenmaterial zu schaffen.

Grundsätzlich wären für den Chelatsechsring in den Komplexe **13–16**, neben den verschiedenen im Festkörper auftretenden Twistkonformationen, auch Wannens- oder Sesselkonformationen denkbar, zumal letztere für die Komplexe **18** und **19** im Kristall nachgewiesen werden. Werden mit Hilfe des Molekülmechanikprogramms^[76] entsprechende Konformere generiert und anschließend lokal energieoptimiert, so bleiben sowohl die Sessel- als auch die Wannenskonformationen grundsätzlich erhalten. Die mit diesen Modellen durchgeführten Distanzgeometrierechnungen unter Verwendung des für das Hauptisomer erhaltenen Satzes an experimentellen Protonenpaarabständen führen allerdings in allen Fällen zu Konformationsensembles, die ausschließlich Twistkonformationen enthalten. Umgekehrt treten ausgehend von den Startstrukturen mit Twistkonformation bei den Distanzgeometrierechnungen für das Hauptisomer nur dann Wannens- oder Sesselformen in den Konformationsensembles auf, wenn die Obergrenzen für die erlaubte Variation der experimentell bestimmten Paarabstände auf extrem große Werte von 10 Å angehoben werden. Im Gegensatz zum Hauptisomer, dessen Konformation durch eine große Anzahl konformativ relevanter Distanzen eindeutig festgelegt ist, wird für das Nebenisomer, aufgrund seiner geringeren Konzentration und der in den ¹H,¹H-NOESY-Spektren auftretenden Signalüberlappung, jeweils nur eine wesentlich geringere Anzahl an konformationsbestimmenden H···H-Abständen erhalten. Dementsprechend ist in den bei den DG-Rechnungen erzeugten Ensembles für das Nebenisomer der Komplexe **13–16** eine geringere Präferenz für die Twistkonformation festzustellen. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen, die aus den skalaren ³J-Kopplungen ableitbaren Torsionsparameter für das Haupt- und Nebenisomer (vgl. Abschnitt 3.2) und die für das Hauptisomer durch die Distanzgeometrierechnungen erhaltenen Konformationsensembles belegen, dass auch das Nebenisomer in einer Twistkonformation vorliegt.

Damit bleibt noch die Frage zu klären, ob die aus den NMR-spektroskopischen Eigenschaften abgeleitete Zuordnung des Hauptisomers zur λ-Twistform des Chelatrings durch die quantitative Information der H···H-Distanzen bestätigt werden kann und inwieweit die vergleichsweise geringe Anzahl an experimentell zugänglichen Protonenpaarabständen für das Nebenisomer ausreicht, um dessen Zuordnung zur δ-Twistform des Chelatrings zu stützen. Wird bei der Durchführung der Distanzgeometrierechnungen für das Hauptisomer in

13–16 nur eine geringen Variationsbreite ($\pm 5\%$) für die experimentellen H \cdots H-Distanzen erlaubt, so weisen die erzeugten Strukturen jeweils dieselbe Twistform auf wie die als Ausgangspunkt verwendete Startstruktur. Ein Übergang des Chelatsechsrings zwischen λ -Twist- und δ -Twistformen wird nicht beobachtet, unabhängig davon, welche der beiden Formen als Ausgangsmodell für die Rechnungen verwendet wird. Daher werden für die beiden Isomere der Komplexe **13–16** je zwei *DG*-Rechnungen durchgeführt, wobei einmal von einer λ -Twist- und einmal von einer δ -Twistkonformation ausgegangen wird. Als Kriterium für die Entscheidung, welches der aus den beiden unterschiedlichen Startkonformationen generierten Konformationsensembles die Gesamtheit der vorgegebenen Randbedingungen (*Restraints*) für die kovalente Geometrie, die NOE-Distanzen und die Chiralitäten besser wiedergibt, dient der *RMS*-Wert der in das Distanzgeometrieprogramm^[72,76] implementierten Fehlerfunktion. Für das Hauptisomer der Komplexe **13–16** unterscheidet dieser *DG-RMS*-Wert klar zwischen den beiden aus unterschiedlichen Startgeometrien hervorgegangenen Konformationsensembles, sodass auf dieser Basis eine Zuordnung des Isomers zu einer der beiden Twistformen möglich ist.

Um zu überprüfen, inwieweit es möglich ist, die Konformation der Komplexe **13–16** in Lösung durch ein einzelnes, statisches Konformer wiederzugeben, wird für das laut *DG*-Fehlerfunktion beste Konformer der *RMS*-Wert bezüglich der experimentell bestimmten Protonenpaarabstände gebildet. Für nicht diastereotop differenzierte Protonen, die in der distanzgeometrischen Verfeinerung durch Pseudoatome in gemittelten Positionen repräsentiert sind, wird der jeweils kürzere der in Frage kommenden Kontakte berücksichtigt. Zusätzlich wird das laut *DG*-Fehlerfunktion besser mit den *Restraints* übereinstimmende Konformationsensemble einer Minimierung auf der Basis eines molekülmechanischen Kraftfeldes (*esff*)^[76] unterzogen. Die dem energetisch niedrigsten Minimum entstammende Konformation wird ebenfalls darauf hin überprüft, wie gut die für diese berechneten Abstände mit den experimentellen H \cdots H-Distanzen übereinstimmen.

Als drittes Einzelstrukturmodell für die Konformation der beiden Isomere von **13–16** in Lösung kommen schließlich noch die im Kristall vorhandenen Konformere in Frage, sodass die in diesen vorgefundenen Abstände mit den NMR-spektroskopisch ermittelten Protonenpaarabständen auf der Basis eines *RMS*-Wertes miteinander verglichen werden können, um daraus für die einzelnen Isomere ebenfalls eine Präferenz für die λ -Twist- oder δ -Twistform abzuleiten.

Der Vergleich der einzelnen NOE-basierten H \cdots H-Distanzen mit den in den λ -Twist- bzw. δ -Twistkonformationen der Festkörperstruktur zwischen entsprechenden Wasserstoffatomen

auf tretenden Abständen zeigt, dass diese für die beiden Twistformen zum großen Teil sehr ähnlich sind. Nur die Abstände ausgehend von H3, dem Methinproton am asymmetrischen Kohlenstoffatom des Bisphosphanliganden, differenzieren eindeutig zwischen der λ -Twist- und der δ -Twistkonformation. Daher beruht die Entscheidung für eine der beiden Konformationen auf der Grundlage der NOE-Distanzen auf einer relativ geringen Anzahl von diskriminierenden Kontakten. Dennoch ist dieser Unterschied noch groß genug, um auch mit Hilfe der Distanzgeometrierechnungen aus den Datensätzen für die einzelnen Isomere gemäß der *DG*-Fehlerfunktion eine klare Präferenz für eine der Twistformen des Chelatrings abzuleiten.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die quantitative Auswertung der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektren sowie die mit dem daraus resultierenden Datensatz an Protonenpaarabständen durchgeführten distanzgeometrischen Rechnungen für die Komplexe **13**–**16** und fassen die sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Konformation der Isomere in Lösung zusammen.

3.5.1 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für **13**

Zur Bestimmung der Konformation der Isomere des Komplexes **13** in Lösung werden insgesamt acht $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektren mit Mischzeiten von 20–800 ms quantitativ ausgewertet. Mit Hilfe der Volumenintegration der zugeordneten NOE-Kreuzsignale in den 2D-NOESY-Matrizen und der Auftragung der erhaltenen Integralwerte gegen die Mischzeit τ_m (Abb. 85) wird geprüft, bis zu welcher Mischzeit für die einzelnen Signale ein linearer Anstieg der Signalintensität mit der Zeit vorliegt, um dann aus den entsprechenden Kreuzsignalvolumina im Rahmen der *ISPA*-Näherung (*isolated spin pair approximation*)^[70] mit Hilfe eines Eichabstandes die Protonenpaarabstände zu berechnen.

Als konformationsunabhängiger Eichabstand fungiert im Fall des Hauptisomers von **13** die geminale Distanz zwischen den Protonen H11 und H12 ($d = 1.78 \text{ \AA}$) der Methylengruppe des CH_2PMes_2 -Fragmentes. Das NOE-Kreuzsignal zwischen diesen beiden Protonen zeigt bis zu einer Mischzeit von etwa 200 ms einen linearen Intensitätsanstieg (Abb. 85), sodass für die Berechnung der Protonenpaarabstände insgesamt vier NOESY-Spektren ($\tau_m = 50, 100, 150, 200 \text{ ms}$) berücksichtigt werden. Die daraus für das Hauptisomer von **13** resultierenden $\text{H}\cdots\text{H}$ -Distanzen sind in Tabelle 40 aufgeführt.

Es können insgesamt 64 Abstände bestimmt werden, von denen 21 (Tabelle 40; 1–21) durch die kovalente Geometrie des Moleküls fest vorgegeben sind, während die verbleibenden 43

(Tabelle 40; 22–64) auf Änderungen der Konformation reagieren und somit für die Zuordnung des Hauptisomers zur λ -Twist- oder δ -Twistform des Chelatringes relevant sind.

Von den 21 konformativ fixierten Abständen kommen fünf als Eichabstände in Betracht (Tabelle 40; 1–5). Die restlichen 16 Distanzen, die 1,4-Kontakte innerhalb der Mesitylgruppen bzw. 1,3-Distanzen im COD-Koliganden beschreiben, scheinen zur Eichung weniger geeignet. Die 1,4-Abstände zwischen den *ortho*-Methylgruppen und den *meta*-Protonen der Mesitylringe sind aufgrund der Beteiligung von mehr als zwei Protonen nicht eindeutig festgelegt und auch die 1,3-Abstände zwischen den olefinischen und den beiden jeweils direkt benachbarten Methylenprotonen des COD-Koliganden sind aufgrund des in gewissen Grenzen variablen Torsionswinkels nicht exakt vorgegeben. Unabhängig davon, welche dieser Distanzen (Tabelle 40; 1–21) als Eichabstände in Frage kommen und welche nicht, ist davon auszugehen, dass sie in beiden Twistformen den gleichen Wert annehmen werden, sodass sie lediglich als Maß für die Genauigkeit der NMR-spektroskopischen Abstandsbestimmung dienen können.

Im Gegensatz dazu ist zu erwarten, dass anhand des umfangreichen Distanzdatensatzes der 43 auf Änderungen der Konformation reagierenden Protonenpaarabstände (Tabelle 40; 22–64) eine eindeutige Unterscheidung zwischen der λ -Twist und der δ -Twistkonformation möglich sein sollte. Der Vergleich der aus den NOE-Messungen erhaltenen H \cdots H-Distanzen mit den entsprechenden Abständen im λ -Twist- und δ -Twistkonformer der Festkörperstruktur von **13** zeigt jedoch, dass auch in Bezug auf diesen Distanzatz große Ähnlichkeiten zwischen den beiden Twistformen bestehen. Daher kann aus der Übereinstimmung zwischen den in Lösung und im Festkörper bestimmten H \cdots H-Abständen zunächst nur gefolgert werden, dass in Lösung eine Twistkonformation vorliegt. Dennoch geben die *RMS*-Werte für diesen Distanzatz schon Hinweise auf das Vorliegen des Hauptisomers in der λ -Twistform (Tabelle 40; Kontakte 22–64: 0.33 gegenüber 0.62 Å).

Die genaue Analyse der Unterschiede zwischen den beiden Twistformen in Bezug auf die experimentell zugänglichen NOE-Abstände zeigt, dass nur die Kontakte ausgehend vom Methinproton (H3) des asymmetrischen Kohlenstoffatoms des Chelatliganden eindeutig zwischen dem λ -Twist- und dem δ -Twistkonformer unterscheiden. Aufgrund des Vergleichs der in Lösung bestimmten Distanzwerte für die von diesem Proton ausgehenden Kontakte mit den in den Festkörperstrukturen auftretenden Abständen, ergibt sich eine eindeutige Präferenz für die Zuordnung des Hauptisomers von **13** zur λ -Twistkonformation: Die zugehörigen *RMS*-Werte für das λ -Twist und das δ -Twistkonformer der Röntgenstruktur unterscheiden sich um etwa 1 Å (Tabelle 40; Kontakte 22–27: 0.2 gegenüber 1.23 Å).

Nr.	Atompaar		NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>	Nr.	Atompaar		NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>	
			d [Å]	λ / δ	λ	λ				d [Å]	λ / δ	λ	λ	
1*	H11 _{eq}	H12 _{ax}	1.78	1.75 / 1.76	1.76	1.76	36	H8	H27 _{eq}	2.22	2.21 / 2.12	2.48	2.25	
2*	H22 _{eq}	H21 _{ax}	1.78	1.76 / 1.77	1.76	1.76	37	H9	H23 _{eq}	4.67	4.82 / 4.85	4.82	4.83	
3	H111	H112	2.07	1.75 / 1.74	1.77	1.76	38	H9	H25 _{eq}	3.72	4.13 / 4.15	3.88	4.00	
4	H31,35 _{eq}	H32,34 _{eq}	2.12	2.41 / 2.41	2.44	2.45	39	H9	H27 _{eq}	3.21	3.83 / 3.89	4.18	4.06	
5	H37,41 _{ax}	H38,40 _{ax}	2.24	2.45 / 2.42	2.47	2.46	40	H9	H29 _{eq}	2.35	2.50 / 2.53	2.68	2.54	
							41	H9	H72	3.26	3.58 / 3.56	3.55	3.65	
6	H14 _{ax}	H18 _{ax}	2.31	2.28 / 2.18	2.26	2.22	42	H9	H112	3.65	4.00 / 4.01	4.12	3.98	
7	H14 _{ax}	H19 _{ax}	2.51	2.42 / 2.51	2.43	2.46	43	H16 _{ax}	H27 _{eq}	3.57	3.94 / 3.77	3.83	3.83	
8	H16 _{ax}	H19 _{ax}	2.51	2.51 / 2.46	2.51	2.50	44	H18 _{ax}	H71	2.68	3.20 / 2.96	3.03	3.11	
9	H16 _{ax}	H20 _{ax}	2.33	2.34 / 2.38	2.30	2.33	45	H31,35 _{eq}	H21 _{ax}	2.22	2.49 / 2.44	2.61	2.31	
10	H23 _{eq}	H27 _{eq}	2.23	2.40 / 2.35	2.40	2.30	46	H31,35 _{eq}	H22 _{eq}	2.99	3.24 / 3.14	1.75	2.82	
11	H23 _{eq}	H28 _{eq}	2.45	2.50 / 2.49	2.50	2.49	47	H31,35 _{eq}	H4	2.32	2.89 / 2.67	1.83	2.39	
12	H25 _{eq}	H28 _{eq}	2.48	2.62 / 2.44	2.61	2.46	48	H31,35 _{eq}	H5	2.86	2.84 / 3.09	1.93	3.28	
13	H25 _{eq}	H29 _{eq}	2.23	2.33 / 2.44	2.30	2.28	49	H31,35 _{eq}	H18 _{ax}	2.48	2.23 / 2.15	3.90	2.32	
14	H4	H111	2.32	2.39 / 2.26	2.27	2.32	50	H32,34 _{eq}	H4	4.00	4.33 / 4.20	4.14	4.34	
15	H4	H112	2.74	2.88 / 2.72	2.89	2.88	51	H32,34 _{eq}	H5	3.84	3.90 / 3.98	3.33	4.28	
16	H5	H61	2.23	2.23 / 2.23	2.09	2.29	52	H32,34 _{eq}	H18 _{ax}	4.01	4.44 / 4.33	5.33	4.32	
17	H5	H62	2.79	2.47 / 2.56	2.61	2.53	53	H37,41 _{ax}	H11 _{ax}	2.92	3.18 / 3.12	2.47	2.60	
18	H8	H71	2.38	2.23 / 2.29	2.23	2.32	54	H37,41 _{ax}	H22 _{eq}	2.22	2.35 / 2.30	2.67	2.46	
19	H8	H72	2.36	2.78 / 2.81	2.65	2.87	55	H37,41 _{ax}	HO	3.07	3.69 / 5.04	4.17	2.86	
20	H9	H101	2.35	2.25 / 2.20	2.26	2.31	56	H37,41 _{ax}	H4	2.42	2.64 / 2.75	2.64	2.96	
21	H9	H102	2.71	2.48 / 2.51	2.61	2.50	57	H37,41 _{ax}	H5	4.56	4.50 / 4.57	4.88	4.77	
							58	H37,41 _{ax}	H9	3.59	3.62 / 3.71	3.42	3.74	
22	H3	H11 _{eq}	2.41	2.52 / 2.53	2.46	2.38	59	H37,41 _{ax}	H29 _{eq}	2.27	2.55 / 2.45	2.25	2.41	
23	H3	H21 _{ax}	2.29	2.27 / 3.03	2.32	2.30	60	H37,41 _{ax}	H102	4.64	3.95 / 4.10	4.30	4.38	
24	H3	H22 _{eq}	2.71	2.70 / 2.33	2.65	2.64	61	H37,41 _{ax}	H111	2.53	2.85 / 2.69	3.37	3.63	
25	H3	HO	2.15	2.24 / 2.81	2.51	2.84	62	H38,40 _{ax}	H4	3.80	4.42 / 4.58	4.23	4.72	
26	H3	H16 _{ax}	3.79	3.86 / 6.00	3.89	4.03	63	H38,40 _{ax}	H29 _{eq}	3.40	3.97 / 3.94	3.74	3.90	
27	H3	H20 _{ax}	2.24	2.69 / 3.97	2.35	2.56	64	H38,40 _{ax}	H111	3.57	3.95 / 3.98	4.24	4.93	
28	H11 _{eq}	H20 _{ax}	2.14	2.25 / 2.23	2.03	2.21	<i>RMS</i> [Å]							
29	H21 _{ax}	H14 _{ax}	4.01	4.01 / 4.11	3.91	3.96	NOE-		<i>RSA</i>		<i>DG</i>		<i>FF</i>	
30	H21 _{ax}	H18 _{ax}	2.68	2.47 / 2.51	2.39	2.50	Kontakte		λ / δ		λ		λ	
31	H4	H101	3.28	3.63 / 3.66	3.43	3.40	1–64		0.29 / 0.52		0.45		0.36	
32	H5	H18 _{ax}	2.90	2.96 / 3.04	3.04	2.88	1–5		0.22 / 0.21		0.22		0.23	
33	H5	H112	3.24	3.64 / 3.58	3.54	3.68	6–21		0.17 / 0.16		0.13		0.16	
34	H8	H18 _{ax}	2.56	2.59 / 2.50	2.56	2.54	22–64		0.33 / 0.62		0.53		0.42	
35	H8	H23 _{eq}	4.39	4.52 / 4.46	4.27	4.42	22–27		0.20 / 1.23		0.16		0.33	

Tabelle 40 Vergleich der NMR-spektroskopisch bestimmten H \cdots H-Distanzen für das Hauptisomer von **13** mit den für die einzelnen Strukturmodelle berechneten Abständen; die zur Eichung verwendeten Kontakte sind mit einem Stern markiert; die zwischen den beiden Twistformen am stärksten differenzierenden Kontakte ausgehend von H3 sind grau unterlegt; mit den NOE-Distanzen übereinstimmenden Werte für die Kontakte 22–27 in den Modellstrukturen sind ebenfalls grau eingefärbt.

Abb. 100 vermittelt einen Eindruck davon, in welchem Ausmaß die Konformation des Hauptisomers von **13** durch die experimentell zugänglichen NOE-Kontakte festgelegt wird. Hierzu ist im λ -Twistisomer der Festkörperstruktur des Komplexes **13** ein Teil der konformativ relevanten Protonenpaarabstände durch hellgraue Stäbe gekennzeichnet, welche die einzelnen Positionen untereinander verbinden. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Wasserstoffatome des Chelatsechsrings gezeigt, sodass für alle anderen Positionen im Molekül der NOE-Kontakt zwischen zwei Protonen durch Verbindungen zu der Position des entsprechenden Kohlenstoffatoms symbolisiert wird.

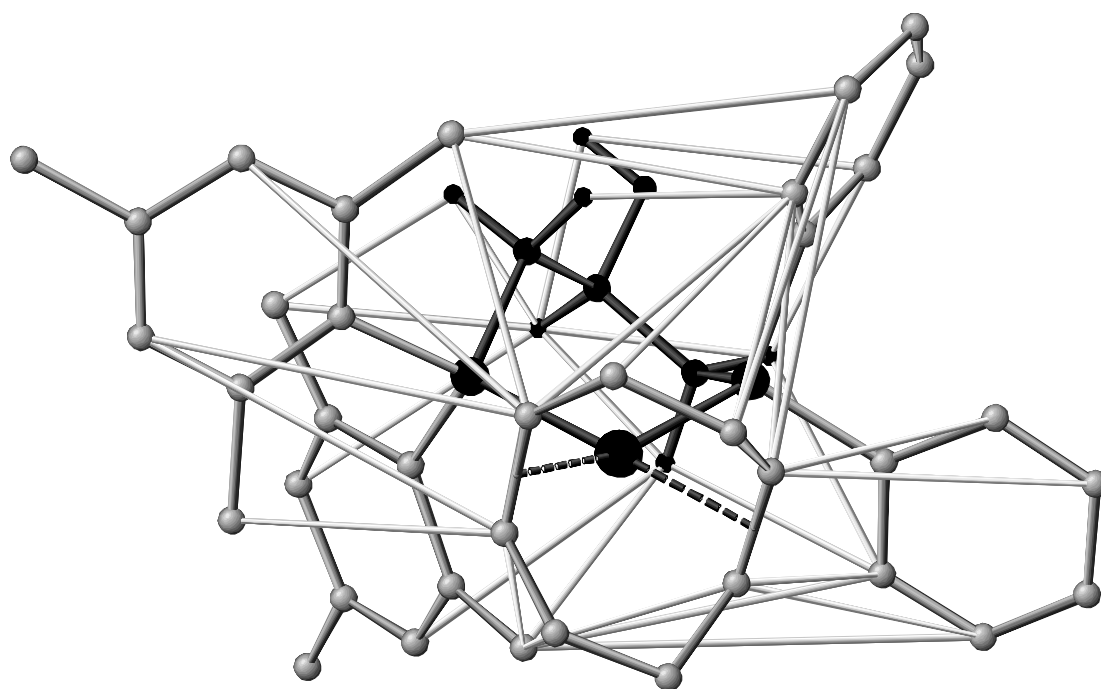


Abb. 100 Für die Festlegung der Konformation des Hauptisomers von **13** in Lösung relevante, quantitativ bestimmbare NOE-Kontakte angedeutet durch hellgraue, stabförmige Verbindungen zwischen den einzelnen Positionen innerhalb des λ -Twistkonformers; der Übersichtlichkeit halber sind nur die H-Atome des Chelatsechsrings gezeigt, sodass die NOE-Kontakte zu den Protonen der Arylringe und des COD-Koliganden jeweils durch Verbindungen zu den Positionen der entsprechenden C-Atome repräsentiert werden.

Der für das Hauptisomer des Komplexes **13** erhaltene Datensatz von 64 Protonenpaarabständen (Tabelle 40) wird nun zusammen mit den Abstandsinformationen, die sich aus den kovalenten Geometrien der als Startstruktur verwendeten λ -Twist- bzw. δ -Twistform der Festkörperstruktur ergeben, dazu genutzt, um eine Distanzmatrix zu definieren, aus der mit Hilfe von Distanzgeometrierechnungen Konformerensembles erzeugt werden können, welche die Konformation des Isomers in Lösung repräsentieren.

Hierbei wird für die NOE-Distanzen eine Variation von $\pm 5\%$ zugelassen, wobei die Obergrenzen für alle nicht diastereotop differenzierten Protonen entsprechend zu korrigieren sind. Dies betrifft hauptsächlich die *ortho*-Methylgruppen der Mesitylringe, die durch ein

Pseudoatom im Zentrum der durch die drei Methylprotonen definierten Ebene wiedergegeben werden, sowie die frei rotierenden Phenylgruppen, deren *ortho*- und *meta*-Protonen jeweils durch Pseudoatome auf der C_2 -Achse der Ringe „ersetzt“ sind. Die Obergrenzen der diese Protonen beinhaltenden Paarabstände werden im Fall der Methylgruppen um 1.0 \AA , im Fall der Phenylringe entsprechend um $1.5\text{--}2.0 \text{ \AA}$ nach oben korrigiert.^[72,73,74] Für die Methylenprotonenpaare des COD-Koliganden wird zum Teil ebenfalls nur ein NMR-Signal erhalten, sodass man entsprechend der Position des Pseudoatoms in der Mitte eines solchen Protonenpaares eine Korrektur des zugehörigen Abstandswertes von $+0.5 \text{ \AA}$ vornimmt.

Nun werden mit Hilfe des distanzgeometrischen Verfahrens basierend auf dem *DGII*-Protokoll^[56] aus den beiden Startstrukturen je 100 Konformationen erzeugt, deren Qualität sich darüber definiert, inwieweit sie die durch die Distanzmatrix vorgegebenen Ober- und Untergrenzen der einzelnen Paarabstände einhalten. Mit Hilfe der *DG*-Fehlerfunktion, die ein quantitatives Maß für die Qualität der Übereinstimmung mit den Randbedingungen (*Restraints*) in Form eines *RMS*-Wertes angibt, ist es möglich, das bessere der beiden Ensembles auszuwählen, welches somit die Konformation des Hauptisomers in Lösung am besten beschreiben sollte.

Ausgehend von der λ -Twistkonformation ergibt sich ein Konformationsensemble mit *DG-RMS*-Werten für die einzelnen Konformere zwischen 0.19 und 0.34 \AA . Diese *DG-RMS*-Werte sind alle kleiner als der minimale *DG-RMS*-Wert für die Konformere des zweiten Ensembles, das ausgehend von der δ -Twistkonformation erhalten wird (*DG-RMS* = 0.54 \AA). Die Konformere der beiden *DG*-Strukturensembles zeigen jeweils dieselbe Twistform wie die

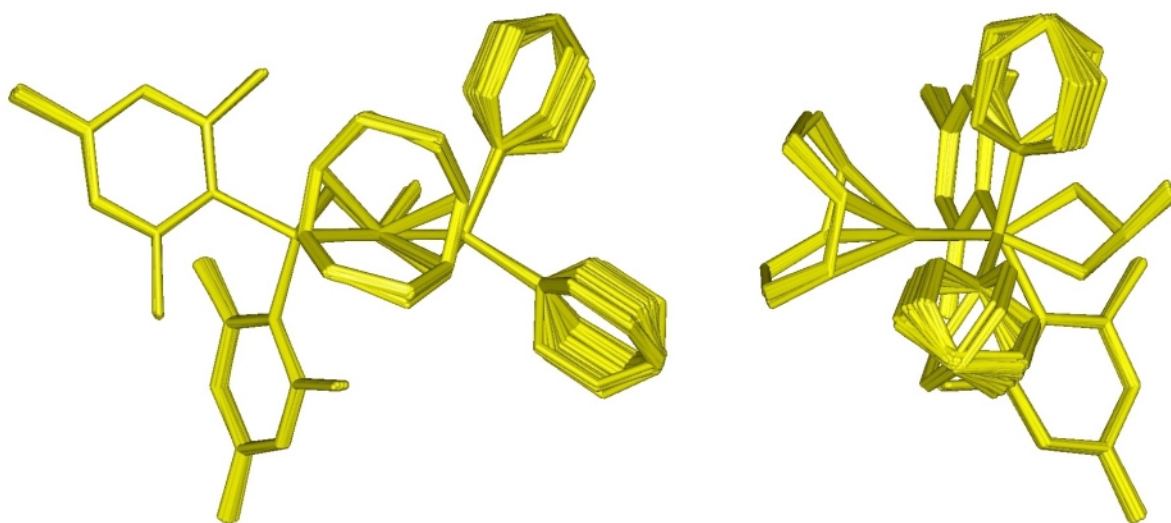


Abb. 101 Konformationsensemble für das Hauptisomer des Komplexes **13** erhalten aus der *DG*-Rechnung ausgehend von der λ -Twistkonformation der Festkörperstruktur; in allen über das *DGII*-Protokoll erzeugten 100 Strukturen wird für den Chelatsechsring eine λ -Twistform gefunden; die Abweichungen von den *DG-Restraints* liegen laut *DG*-Fehlerfunktion zwischen 0.19 und 0.34 \AA .

zu ihrer Generierung verwendete Startstruktur, sodass das Ensemble mit den kleineren *DG-RMS*-Werten einheitlich Strukturen mit λ -Twistkonformation enthält. Diese sind in Abb. 101 in einer Überlagerung dargestellt.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Strukturen betreffen hauptsächlich die Rotationsstellungen der Phenylringe des PPh₂-Donors. Die lokalen Konformationen des Chelatsechsrings, des COD-Liganden und des PMes₂-Donors unterliegen nur einer minimalen Variation. Insbesondere die Orientierungen der Mesitylringe sind durch die NOE-Kontakte so eindeutig bestimmt, dass sie, trotz des Rotationsfreiheitsgrades für die Drehung um die P–C_{ipso}-Achse, nur eine einzige Vorzugsstellung einnehmen.

Zur Klärung der Frage, ob das laut *DG-RMS*-Wert beste Konformer des distanzgeometrisch generierten Ensembles auch ein geeignetes Einzelstrukturmodell für die Konformation des Hauptisomers von **13** in Lösung darstellt, werden die *RMS*-Werte zwischen den NMR-spektroskopisch bestimmten und den in diesem Konformer auftretenden Abständen für die einzelnen Gruppen von Distanzen bestimmt. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist Tabelle 40 (Spalte *DG*) zu entnehmen. Die Übereinstimmung in Bezug auf alle ($RMS_{DG} = 0.45 \text{ \AA}$) sowie die konformativ relevanten Abstände ($RMS_{DG} = 0.53 \text{ \AA}$) ist etwas schlechter als für das λ -Twistkonformer der Röntgenstruktur. Dies ist hauptsächlich auf die Kontakte ausgehend von den Phenylringen zurückzuführen. Da z.B. die phenylischen *ortho*-Wasserstoffatome, wie oben beschrieben, in den Distanzgeometrierechnungen durch Pseudoatome auf der C₂-Achse der Ringe repräsentiert sind (mit entsprechend weiten Grenzen für die erlaubte Variation der zugehörigen Abstände), wird den Phenylringen durch die *Restraints* keine eindeutig bestimmte Rotationsstellung zugewiesen, die zu einer exakten Wiedergabe der experimentell bestimmten Distanzen für die „realen“ Wasserstoffatome führen würde. Für die Berechnung des *RMS*-Wertes werden aber die exakten Positionen der Atome berücksichtigt, d.h. im Fall der Phenylringe wird von den beiden in Frage kommenden *ortho*-Wasserstoffatomen dasjenige in die Berechnung mit einbezogen wird, für welches sich der kürzere Abstand ergibt. Für den zwischen den Twistformen diskriminierenden Distanzatz mit den Kontakten ausgehend vom Methinproton H3 ergibt sich aber eine sehr gute Übereinstimmung ($RMS_{DG} = 0.16 \text{ \AA}$), sodass auch das distanzgeometrisch beste Konformer in Bezug auf die Konformation des Chelatringes ein gutes Einzelstrukturmodell für das Hauptisomer von **13** darstellt.

Der Vergleich zwischen den experimentell bestimmten Protonenpaarabständen und den in den röntgenographischen und distanzgeometrischen Modellstrukturen aufgefundenen Distanzen belegt eindeutig, dass das Hauptisomer der Verbindung **13** in Lösung in der λ -Twist-

konformation vorliegt. Es bietet sich an, zu untersuchen, ob die λ -Twistform auch im Rahmen des verwendeten Kraftfeldes die stabilere Form darstellt und inwieweit die gefundenen Minima als Einzelstrukturmodelle für die Konformation in Lösung geeignet sind. Die Minimierung der beiden distanzgeometrisch generierten Konformationsensembles durch das *esff*-Kraftfeld^[76] reduziert die jeweils 100 Strukturen auf wenige lokale Minimumkonformationen. Das λ -Twistkonformer mit der geringsten Energie wird auf seine Übereinstimmung mit den NOE-Distanzen überprüft. Beim Vergleich der experimentellen Abstandswerte mit den für dieses Konformer berechneten Abständen (Tabelle 40; Spalte *FF*) ergeben sich jeweils ähnliche *RMS*-Werte wie für die beste *DG*-Struktur. Lediglich für den Distanzatz bezüglich H3 wird ein etwa doppelt so großer *RMS*-Wert von 0.33 Å erhalten, der aber immer noch einer geringen Abweichung entspricht.

Der Vergleich aller *RMS*-Werte für die einzelnen Modelle zeigt, dass das λ -Twistkonformer der Röntgenstruktur für jeden der Distanzätze die geringste Abweichung aufweist und somit das beste Einzelstrukturmodell für die Konformation des Hauptisomers von **13** in Lösung darstellt. Die Unterschiede zwischen den *RMS*-Werten (Tabelle 40) für die verschiedenen

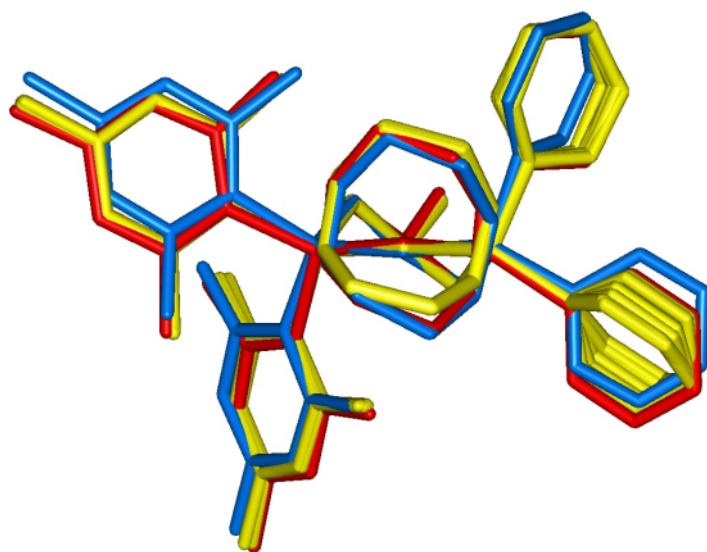


Abb. 102 Überlagerung der verschiedenen λ -Twist-Modellstrukturen für die Konformation des Hauptisomers von **13** in Lösung; gelb: optimale *DG*-Strukturen, rot: energetisch günstigstes λ -Twistkonformer der Kraftfeldverfeinerung; blau: λ -Twistform der Festkörperstruktur.

λ -Twist-Modellstrukturen sind aber jeweils relativ gering, sodass die einzelnen Konformere einander sehr ähnlich sein sollten. Eine Bestätigung dafür gibt Abb. 102, in der die verschiedenen Modellstrukturen in einer Überlagerung dargestellt sind. Die einzelnen Modelle stimmen sehr gut miteinander überein, insbesondere die Konformationen des Chelatsechsrings und des COD-Koliganden sind weitgehend identisch. Die Rotationsstellungen der Mesitylringe sind ebenfalls in allen

Strukturen annähernd gleich, nur für die Phenylgruppen sind je nach Modell unterschiedliche Orientierungen zu erkennen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Phenylringe in Lösung „frei“ rotieren können und somit eine statische Struktur prinzipiell kein optimales Modell darstellt.

Aus den eindeutigen Ergebnissen der quantitativen NMR-Strukturanalyse für das Hauptisomer von **13** kann gefolgert werden, dass die Konformation des Nebenisomers der δ -Twistkonformation des Chelatsechsrings entspricht. Der Versuch, auch für das Nebenisomer eine quantitative NMR-Strukturanalyse durchzuführen, um die Zuordnung mit quantitativen Daten zu stützen, zeigt, dass die Empfindlichkeit und die Auflösung der durchgeführten $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experimente nicht ausreicht, um die Struktur des Nebenisomers in Lösung eindeutig festzulegen.

Aufgrund der geringen Konzentration des Nebenisomers und der teilweisen Überlagerung seiner NOE-Kreuzsignale durch die wesentlich intensiveren NOE-Korrelationen des Hauptisomers (vgl. Abb. 85), kann nur die geringe Anzahl von 19 NOE-Kontakten quantitativ ausgewertet werden. Als konformationsunabhängiger Eichabstand fungiert auch hier die geminale Distanz eines Methylenprotonenpaares ($\text{H11}'\cdots\text{H12}'$; $d = 1.78 \text{ \AA}$), dessen NOE-Signal den in Abb. 85 dargestellten Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Mischzeit τ_m zeigt. Von den resultierenden 19 Protonenpaarabständen (Tabelle 61) sind lediglich zwölf für die Festlegung der Konformation relevant von denen wiederum nur drei für die Entscheidung zwischen λ -Twist- und δ -Twistform von Bedeutung sind. Anhand des Vergleichs der Distanzen für diese drei Kontakte ausgehend von H3 ist eine Präferenz für die δ -Twistform abzuleiten (Tabelle 61). Die Zahl und die Genauigkeit der Abstandswerte reicht allerdings nicht aus, um sie definitiv einer bestimmten Ringkonformation zuzuordnen.

Diese Einschätzung wird durch die Distanzgeometrierechnungen bestätigt, in welche die Protonenpaarabstände mit einer erlaubten Variation von $\pm 10 \%$ eingehen. Die aus den beiden Startstrukturen (λ -Twist, δ -Twist) hervorgehenden Strukturensamples enthalten neben den Twistformen der Startkonformation auch diverse Wannenkonformere mit unterschiedlicher Stellung der OH-Gruppe und verzerrte Strukturen, die sich nicht in eine der Klassen einordnen lassen. Trotz der Variabilität der Chelatringkonformationen dieser Ensembles werden einheitlich kleine *DG-RMS*-Werte erhalten. Dies belegt, dass aufgrund der geringen Zahl von *NOE-Restraints* eine gewisse Unterbestimmung vorliegt. Dennoch entspricht das Konformer mit dem insgesamt geringsten *DG-RMS*-Wert ($1.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) tatsächlich einer δ -Twistkonformation, welches auch für den Vergleich mit den experimentellen Abständen berücksichtigt wird.

Bei der Minimierung aller Strukturen aus den beiden *DG*-Rechnungen für das Nebenisomer verbleiben erneut nur wenige Konformationen. Im Gegensatz zum Hauptisomer werden aber nicht nur Twistformen sondern auch einige wenige Wannenkonformere erhalten. Die geringsten Energien werden aber erneut für die Twistkonformationen beobachtet. Daran ist

die allgemeine Bevorzugung der Twistform für die Isomere von **13** abzulesen. Aufgrund der für das Nebenisomer prognostizierten δ -Twistkonformation wird aus den erhaltenen Minimumkonformationen für den Vergleich mit den experimentellen Distanzen das δ -Twistkonformer mit der niedrigsten Gesamtenergie berücksichtigt (Abb. 103; rechts).

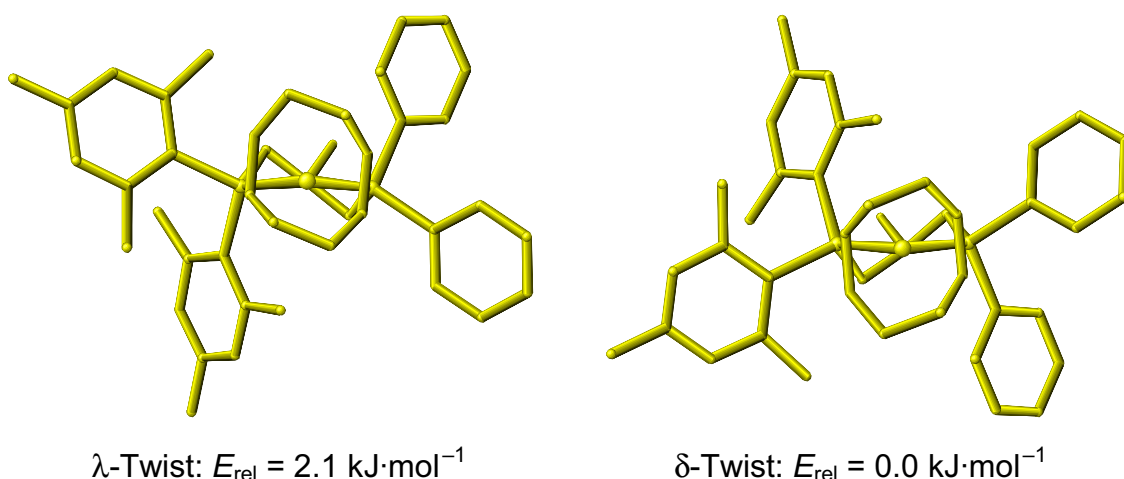


Abb. 103 Twistkonformere minimaler Energie nach der Energieoptimierung der distanzgeometrisch generierten Konformationsensembles

Die *RMS*-Werte für die einzelnen Distanzsätze (Tabelle 41) sind für die Strukturmodelle mit δ -Twistkonformation annähernd gleich ($RMS = 0.3 - 0.4 \text{ \AA}$). Der deutlichste Hinweis auf die δ -Twistform des Nebenisomers ist erwartungsgemäß aus den Kontakten ausgehend von H3 abzuleiten. Für das λ -Twistkonformer der Festkörperstruktur ergibt sich hier eine deutlich größere Abweichung ($RMS = 0.76 \text{ \AA}$) von den experimentellen Werten als für die verschiedenen δ -Twist-Modelle ($RMS = 0.25 - 0.33 \text{ \AA}$).

		Hauptisomer: λ -Twist				Nebenisomer: δ -Twist			
		<i>RMS</i> [\AA]				<i>RMS</i> [\AA]			
NOE-Kontakte	Anzahl	<i>RSA</i> (λ / δ)	<i>DG</i> (λ)	<i>FF</i> (λ)	Anzahl	<i>RSA</i> (δ / λ)	<i>DG</i> (δ)	<i>FF</i> (δ)	
alle	$H_x \cdots H_z$	64	0.29 / 0.52	0.45	0.36	19	0.35 / 0.46	0.37	0.35
flexible	$H_y \cdots H_z$	43	0.33 / 0.62	0.53	0.42	13	0.41 / 0.54	0.44	0.40
Methin	$H_3 \cdots H_z$	6	0.20 / 1.23	0.16	0.33	3	0.31 / 0.76	0.25	0.33

Tabelle 41 Unterscheidung zwischen λ -Twist- und δ -Twistisomeren durch den *RMS*-Wert zwischen experimentellen und berechneten Abständen für den Komplex **13**.

Die Ergebnisse der quantitativen NMR-Strukturanalyse belegen, dass die Konformation des Hauptisomers des Komplexes **13** in Lösung im Wesentlichen derjenigen im Festkörper entspricht, und liefern wichtige Hinweise darauf, dass dies entsprechend auch für das Nebenisomer gilt. Die bei der Minimierung der distanzgeometrisch generierten Strukturensambles erhaltenen Konformationen weisen für beide Twistformen große

Ähnlichkeiten mit den entsprechenden Konformeren der Festkörperstruktur auf. Somit ist das verwendete Kraftfeld^[76] sehr gut in der Lage, die experimentell bestimmten Strukturen als lokale Minima auf der Potentialhyperfläche zu reproduzieren. Besonders wünschenswert wäre es, wenn auch die in Lösung bestehende Präferenz für die λ -Twistkonformation in Form der Energieunterschiede zwischen den für die beiden Twistformen erhaltenen energetisch günstigsten Strukturen wiedergegeben werden könnte.

Abb. 103 zeigt das λ -Twist- und das δ -Twistkonformer, für die bei der Minimierung der verschiedenen *DG*-Strukturensembles die jeweils niedrigsten Gesamtenergien gefunden werden. Gemäß den unter den Strukturen angegebenen relativen Energiewerten ist die δ -Twistkonformation um etwa $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ günstiger als die λ -Twistkonformation. Dies steht im Widerspruch zu dem für die Isomeren bestimmten Enthalpieunterschied ΔH^0 von etwa $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zugunsten des Hauptisomers von **13** (Tabelle 37), dem die λ -Twistform des Chelatsechsrings zugeordnet werden konnte. Damit liegen die mit Hilfe des Kraftfeldes bestimmten Energiedifferenzen zwar in derselben Größenordnung wie die experimentell ermittelten, sagen aber für das falsche Isomer eine größere Stabilität voraus.

3.5.2 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für 14

Der Ablauf der Distanzgeometrierechnungen und Kraftfeldminimierungen für den Komplex **14** erfolgt nach den gleichen Prinzipien wie für **13** beschrieben. Das im Vergleich zu **13** größere Konzentrationsverhältnis zwischen Haupt- und Nebenisomer von ca. 6:1 bei Raumtemperatur hat zur Folge, dass der Datensatz der NOE-Abstände für das Nebenisomer von **14** in seiner Aussagekraft noch stärker eingeschränkt ist als im Fall von **13**. Während sich für das Hauptisomer insgesamt 73 NOE-Kontakte quantitativ auswerten lassen (Tabelle 62), reduziert sich die Zahl der verwertbaren NOE-Kreuzsignale für das Nebenisomer auf 14, von denen nur sechs nicht von der kovalenten Geometrie vorgegeben sind (Tabelle 63). Demnach sollte die Konformation des Hauptisomers in Lösung durch die große Zahl an $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abständen gut definiert sein. Die Datenbasis für das Nebenisomer dürfte aber zu gering sein, um eindeutige Schlussfolgerungen über die vorliegenden Konformationen ziehen zu können.

Der Komplex **14** ist der einzige Vertreter der Verbindungsreihe **13** – **16** für den im Festkörper nur ein einzelnes Twistkonformer gefunden wurde (Tabelle 21). Um ein Modell für das Konformer zu erhalten, das infolge des in Lösung beobachteten $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts durch eine Ringinversion aus der Festkörperkonformation hervorgeht, wird die Kristallstruktur invertiert. Dann wird durch Vertauschen der beiden exocyclischen Substituenten (H3, HO) am

asymmetrischen Kohlenstoffatom die ursprüngliche Konfiguration wieder hergestellt. Schließlich werden die beiden zueinander diastereomeren Strukturen noch in ihr jeweiliges Enantiomer überführt, woraus sich für die Konformere keine Konsequenzen in Bezug auf die betrachteten physikalischen Parameter der interatomaren Abstände und Energien ergeben, wodurch aber eine einheitliche Darstellung der Eigenschaften des Komplexes **14** innerhalb der Reihe der Verbindungen **13–16** gewährleistet wird. Das in den Tabellen (Tabelle 42, Tabelle 62, Tabelle 63) mit λ bezeichnete Konformer entspricht somit dem Enantiomer der Festkörperstruktur, aus dem das mit δ bezeichnete Konformer durch die beschriebenen Operationen hervorgeht.

Der Vergleich der NMR-spektroskopisch bestimmten Protonenpaarabstände mit den für die beiden Modellstrukturen berechneten Distanzen (Tabelle 62; Spalte *RSA*) unterstützt die anhand der qualitativen NMR-Daten getroffene Zuordnung des Hauptisomers von **14** zur λ -Twistkonformation. Die *RMS*-Werte für die beiden Distanzsätze bestehend aus allen 73 messbaren Abständen sowie der Untermenge der 51 konformativ relevanten Distanzen betragen für das λ -Twistkonformer jeweils nur etwa 0.4–0.5 Å, während für das δ -Twistkonformer Werte von 0.8–0.9 Å erhalten werden (Tabelle 42, Spalte *RSA*). Die stärkste Diskriminierung ergibt sich wie erwartet für die sieben Distanzen ausgehend vom Methinproton H3, die in der λ -Twistform mit einer *RMS*-Abweichung von nur 0.25 Å wiedergegeben werden, während für die δ -Twistform ein *RMS*-Wert von 0.87 Å ermittelt wird (Tabelle 42).

Die Verwendung der für das Hauptisomer von **14** erhaltenen Protonenpaarabstände als *Restraints* in den Distanzgeometrierechnungen führt abhängig von der verwendeten Startstruktur erneut zu unterschiedlichen Strukturensamples, die auch in Bezug auf die Fähigkeit zur Wiedergabe der *DG-Restraints* klar differenziert sind. Für das ausgehend von der δ -Twistform erhaltene Ensemble gibt die *DG*-Fehlerfunktion eine Abweichung von 2.3 Å an, während für das auf der Basis der λ -Twistform generierte Ensemble ein deutlich kleinerer *DG-RMS*-Wert von 0.5 Å erhalten wird. In beiden Ensembles ist die Twistform der Startstruktur jeweils erhalten geblieben, sodass auch die *DG*-Rechnungen eindeutig die λ -Twistkonformation des Hauptisomers belegen. Das *DGII*-Protokoll erzeugt in beiden Ensembles eine große Anzahl identischer Strukturen, worin die konformative Rigidität des Komplexes **14** zum Ausdruck kommt. In einem Ensemble verteilen sich die Strukturen auf zwei Konformationen, die als δ -Twistformen mit unterschiedlichem Verzerrungsgrad beschrieben werden können. Im anderen Ensemble tritt für die 100 Strukturen nur noch eine einzige Konformation auf, die einer idealen λ -Twistform entspricht.

Abb. 104 zeigt die 100 λ -Twistkonformere des letztgenannten Ensembles in einer Überlagerung, aus der die identische Konformation der Strukturen hervorgeht. Der sterische Anspruch der Mesitylringe in Verbindung mit der fixierten Geometrie der DBP-Gruppe führt zu einer starken Einschränkung der konformativen Flexibilität des Komplexes, sodass im Fall der λ -Twistform nur noch eine einzige Konformation mit den beobachteten NOE-Kontakten vereinbar ist.

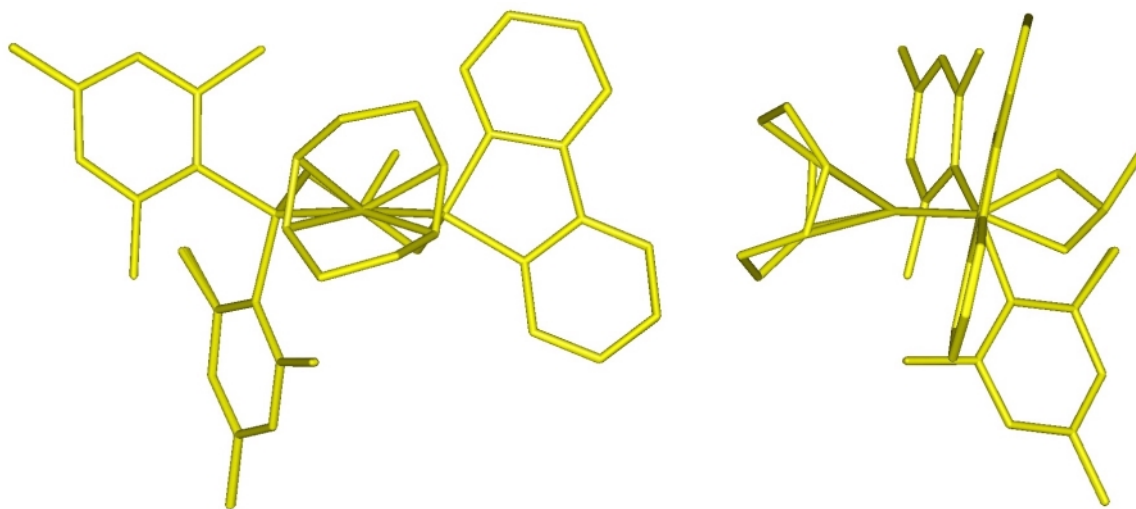


Abb. 104 Konformationsensemble für das Hauptisomer des Komplexes **14** erhalten aus der *DG*-Rechnung ausgehend von der λ -Twistkonformation; für alle über das *DGII*-Protokoll erzeugten 100 Strukturen ergibt sich dieselbe λ -Twistkonformation; die Abweichungen von den *DG-Restraints* betragen laut *DG*-Fehlerfunktion einheitlich 0.46 Å.

Die für diese λ -Twistkonformation berechneten *RMS*-Abweichungen der einzelnen Distanzsätze bestehend aus allen (0.38 Å), den konformativ relevanten (0.44 Å) und den die Konformation des Chelatringes betreffenden Abständen (0.25 Å) sind jeweils identisch mit den für die λ -Twistform der Festkörperstruktur erhaltenen (Tabelle 42).

Die Minimierung der beiden aus der λ -Twist- bzw. δ -Twist-Startstruktur erhaltenen *DG*-Strukturensembles für das Hauptisomer von **14** mit dem *esff*-Kraftfeld führt zu identischen Konformationen für alle Mitglieder eines Ensembles. Die beiden Minima unterscheiden sich erwartungsgemäß in der Twistkonformation des Chelatsechsrings. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Mesitylringe, deren Anordnung dem typischen *face/edge*-Muster entspricht, und der fixierten Geometrie der DBP-Gruppe, deren Phenyleinheiten wegen der Verknüpfung über die *ortho*-Positionen in einer *face/face*-Stellung vorliegen müssen, besteht sowohl in der λ -Twist- als auch in der δ -Twistform keinerlei konformative Flexibilität mehr.

Anhand der in Abb. 105 gezeigten Überlagerung ist zu erkennen, dass die bei der Minimierung erhaltene λ -Twistkonformation eine nochmals größere Übereinstimmung mit

der Festkörperstruktur aufweist als das distanzgeometrisch optimale Konformer. Dem Vergleich der *RMS*-Werte für die drei abgebildeten Modellstrukturen ist zu entnehmen, dass

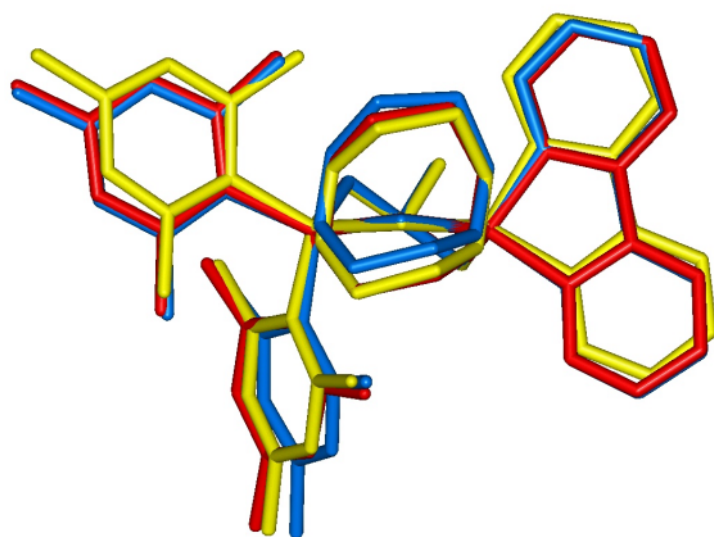


Abb. 105 Überlagerung der verschiedenen λ -Twist-Modellstrukturen für die Konformation des Hauptisomers von **14** in Lösung; gelb: optimale *DG*-Strukturen, rot: energetisch günstigstes λ -Twistkonformer der Kraftfeldminimierung; blau: λ -Twistform der Festkörperstruktur.

sie alle gleichermaßen gut in der Lage sind, die experimentell bestimmten Protonenpaarabstände zu reproduzieren. Je nach betrachtetem Distanzsatz werden *RMS*-Abweichungen von 0.2 bis 0.5 Å erhalten (Tabelle 42).

Die Ergebnisse liefern somit den sicheren Nachweis, dass das Hauptisomer des Komplexes **14** in Lösung in der λ -Twistform vorliegt. Die sich daraus ergebende Schlussfolgerung, dass das Nebenisomer die δ -Twistkonformation einnimmt, ist dagegen mit Hilfe

der quantitativen NOE-Daten nicht zweifelsfrei nachzuweisen, da der entsprechende Datensatz einen zu geringen Umfang besitzt. Der Vergleich mit den aus der Festkörperkonformation erzeugten Strukturmodellen (Tabelle 63; Spalte *RSA*) zeigt, dass sich die Präferenz für die δ -Twistform letztlich nur aus einem einzigen NOE-Kontakt (H3'...H12') ableiten lässt.

		Hauptisomer: λ -Twist				Nebenisomer: δ -Twist			
		<i>RMS</i> [Å]				<i>RMS</i> [Å]			
NOE-Kontakte	Anzahl	<i>RSA</i> (λ / δ)	<i>DG</i> (λ)	<i>FF</i> (λ)	Anzahl	<i>RSA</i> (δ / λ)	<i>DG</i> (δ)	<i>FF</i> (δ)	
alle	H _x ...H _y	73	0.39 / 0.75	0.38	0.36	14	0.39 / 0.41	0.33	0.36
flexible	H _x ...H _y	51	0.45 / 0.89	0.44	0.41	6	0.56 / 0.59	0.47	0.51
Methin	H3...H _y	7	0.25 / 0.87	0.25	0.22	2	0.20 / 0.59	0.11	0.16

Tabelle 42 Unterscheidung zwischen λ -Twist- und δ -Twistisomeren durch den *RMS*-Wert zwischen experimentellen und berechneten Abständen für den Komplex **14**.

Die *DG*-Rechnungen mit den NOE-Distanzdaten für das Nebenisomer (Tabelle 62) führen zu wenig aussagekräftigen Ergebnissen. Man erhält Ensembles mit jeweils sichtbar verzerrten Strukturen die sich entweder von der Wannens- oder der δ -Twistkonformation ableiten, die aber keine Minima auf der Potentialhyperfläche der Verbindung darstellen. Gemäß der *DG*-Fehlerfunktion ergibt die verzerrte δ -Twistkonformation zwar eine bessere

Übereinstimmung mit den *DG-Restraints* als die Wannenkongformation (*DG-RMS* = 0.70 und 1.34 Å), sodass erstere für die Berechnung des nur auf die NOE-Distanzen bezogenen *RMS*-Wertes berücksichtigt wird (Tabelle 42), dennoch ist aufgrund der nicht regulären Geometrien der Strukturen von einer Interpretation der Werte abzusehen.

Die Energieoptimierung der Strukturen der beiden *DG*-Ensembles mit dem *esff*-Kraftfeld führt zu den gleichen Minima, die schon für das Hauptisomer beobachtet wurden. Dies bestätigt nochmals die konformative Rigidität des Komplexes **14**. Beim Vergleich der für das resultierende δ -Twistkonformer (Abb. 106) berechneten Abstände mit den experimentellen H \cdots H-Distanzen erhält man ähnliche *RMS*-Werte wie für das distanzgeometrisch erzeugte Strukturmodell (Tabelle 42), obwohl sich die Konformationen deutlich unterscheiden. Dies ist eine weitere Beleg dafür, dass der Datensatz für das Nebenisomers nicht ausreicht, um eine Zuordnung zu einzelnen Konformationen zu treffen.

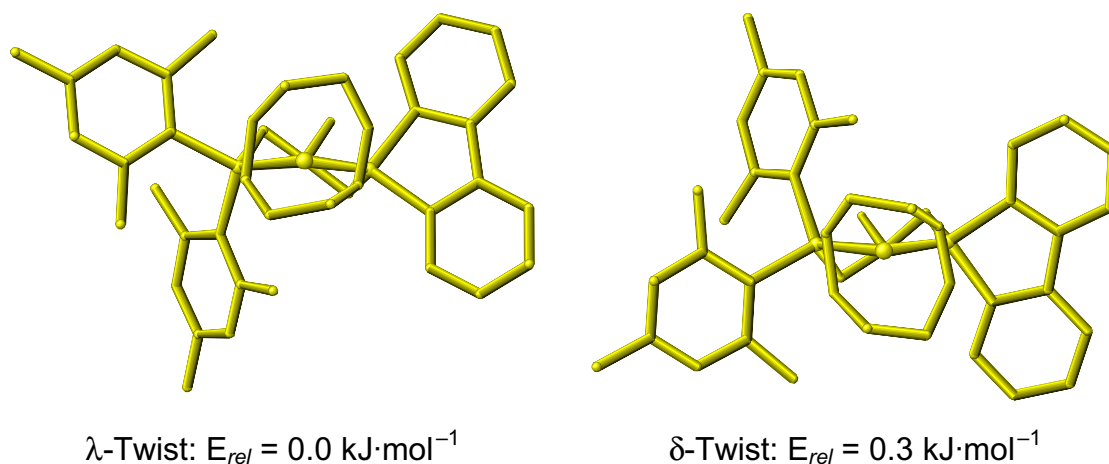


Abb. 106 Twistkonformere minimaler Energie nach Minimierung der distanzgeometrisch generierten Konformationsensembles von **14**

In Abb. 106 sind die beiden nach der Minimierung der verschiedenen *DG*-Strukturensembles verbleibenden Twistkonformere des Komplexes **14** einander gegenübergestellt. Entsprechend den der Kraftfeldoptimierung entnommenen relativen Energien besteht eine minimale Bevorzugung der λ -Twist- gegenüber der δ -Twistform. Damit stimmt die Einordnung der Konformere mit den in Lösung beobachteten Verhältnissen zwar insofern überein, als auch in Lösung eine Bevorzugung des λ -Twistkonformers festgestellt wird, allerdings fällt der experimentell bestimmte Enthalpieunterschied zwischen den beiden Twistkonformationen mit $7.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tabelle 37) deutlich größer aus.

3.5.3 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für **15**

Aus der quantitative Auswertung der NOESY-Spektren des Komplexes **15** resultieren für die beiden in Lösung bei Raumtemperatur im Verhältnis von 6:1 vorliegenden Isomere erneut zwei im Umfang deutlich unterschiedliche Datensätze an Protonenpaarabständen. Für das Hauptisomer lassen sich insgesamt 70 NOE-Kontakte in H \cdots H-Distanzen umrechnen, von denen 52 zur Bestimmung der Konformation von Interesse sind und sechs auf die Gruppe der zwischen den beiden Twistformen diskriminierenden Kontakte ausgehend von H3 entfallen (Tabelle 64). Für das Nebenisomer reduziert sich die Anzahl der NOE-Kontakte zwar auf 21, dennoch sollte aufgrund der Tatsache, dass fünf Paarabstände das Proton H3 beinhalten auch für dieses Isomer eine Aussage über die Twistform des Chelatsechsrings möglich sein (Tabelle 65).

Der Vergleich der experimentell bestimmten Protonenpaarabstände mit den für die beiden Twistkonformere der Festkörperstruktur berechneten H \cdots H-Distanzen bestätigt die anhand der 3J -Kopplungsmuster der NMR-Spektren für die beiden Isomere von **15** getroffene Zuordnung (vgl. Abschnitt 3.2.2.2). Mit Hilfe der *RMS*-Werte für die Distanzsätze bestehend aus allen bzw. den konformativ relevanten Abständen kann zwar weder für das Haupt- noch für das Nebenisomer eine Zuordnung zu einer der beiden Twistformen angegeben werden, da die für die beiden Modelle berechneten *RMS*-Abweichungen jeweils zu ähnlich sind (Tabelle 43; Spalte *RSA*). Ein komplett anderes Bild ergibt sich aber in Bezug auf die eindeutig zwischen λ -Twist- und δ -Twistform diskriminierenden NOE-Kontakte unter Beteiligung des Methinprotons H3. Im Fall des Hauptisomers ermittelt man für diesen Distanzsatz bei Annahme einer λ -Twistkonformation eine *RMS*-Abweichungen von nur 0.1 Å, während der Vergleich mit den Abständen der δ -Twistkonformation einen *RMS*-Wert von 1.0 Å ergibt. Im Fall des Nebenisomers wird gerade die umgekehrte Situation beobachtet, denn hier führt die Annahme einer δ -Twistkonformation zu einem kleinen *RMS*-Wert von 0.2 Å, während aus dem Vergleich mit den Distanzen der λ -Twistkonformation eine *RMS*-Abweichung von 0.8 Å resultiert (Tabelle 43). Damit erweist sich auch für den Komplex **15** die λ -Twistform des Chelatsechsrings in Lösung als die günstigere von beiden. Erstmals ergeben sich für beide Isomere relativ große *RMS*-Abweichungen zwischen den NMR-spektroskopisch bestimmten und den in den Festkörperstrukturen auftretenden Abständen in Bezug auf die kompletten Distanzsätze ($RMS_{RSA} > 0.6$ Å; vgl. Tabelle 43). Dies könnte ein Indiz für die konformative Flexibilität der Ethylgruppen in Lösung sein.

Zur Untersuchung dieser Frage wird unter Verwendung der beiden für das Haupt- und das Nebenisomer vorliegenden Distanzdaten erneut das Distanzgeometrieprotokoll eingesetzt. Für

beide Distanzdatensätze werden je zwei *DG*-Rechnungen mit unterschiedlichen Startstrukturen durchgeführt. Entsprechend der großen Anzahl an konformativ relevanten Protonenpaarabständen ergeben sich für das Hauptisomer jeweils einheitliche Konformationsensembles. Die Twistform der Startstruktur bleibt in allen distanzgeometrisch erzeugten Konformeren erhalten. Die *DG*-Fehlerfunktion weist die Konformationen mit einer λ -Twistform des Chelatringes als adäquate Modelle zur Wiedergabe der für das Hauptisomer vorliegenden Distanzdaten aus. Alle erzeugten λ -Twistkonformere weisen einen kleineren *DG-RMS*-Wert auf ($DG-RMS = 1.1 - 1.7 \text{ \AA}$) als die mit demselben Distanzdatensatz generierten δ -Twiststrukturen ($DG-RMS = 1.8 - 2.3 \text{ \AA}$).

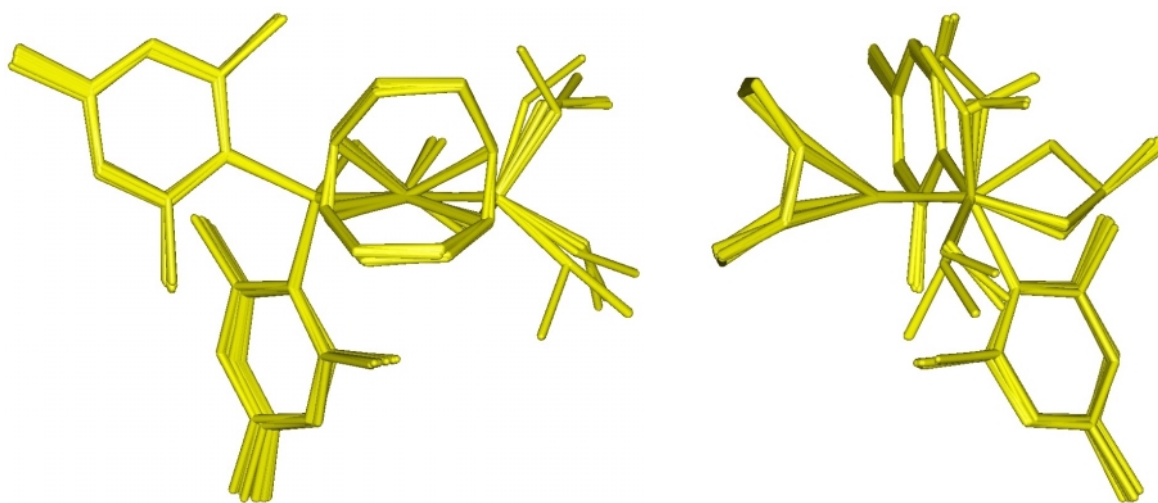


Abb. 107 Konformationsensemble für das Hauptisomer des Komplexes **15** erhalten aus der Distanzgeometrierechnung ausgehend von der λ -Twistkonformation der Festkörperstruktur; in allen über das *DGII*-Protokoll erzeugten 100 Strukturen wird für den Chelatsechsring eine λ -Twistform gefunden; die Abweichungen von den *DG-Restraints* liegen laut *DG*-Fehlerfunktion zwischen 1.09 und 1.67 \AA .

Abb. 107 zeigt das ausgehend von der λ -Twistkonformation der Festkörperstruktur für das Hauptisomer von **15** distanzgeometrisch generierte Strukturensamble, das gemäß der *DG*-Fehlerfunktion eine bessere Übereinstimmung mit den *DG-Restraints* aufweist. Man erkennt eine gewisse konformative Flexibilität in Bezug auf die Orientierung der Methylgruppen des PEt_2 -Donors. Die Torsionen des Chelatsechsrings und die Orientierungen der Mesitylringe unterliegen dagegen einer vergleichsweise geringen Variation.

In Anbetracht der relativ hohen Abweichungen beim Vergleich der für das Hauptisomer bestimmten konformativ relevanten $\text{H}\cdots\text{H}$ -Distanzen mit den für das λ -Twistkonformer der Festkörperstruktur berechneten, wird anhand des distanzgeometrisch optimalen Konformers überprüft, ob mit Hilfe des Distanzgeometrieverfahrens eine bessere Übereinstimmung im Rahmen eines Einzelstrukturmodells zu erzielen ist. Die Berechnung der *RMS*-Werte für die Distanzdatensätze bestehend aus allen bzw. den konformativ relevanten Abständen zeigt, dass die

experimentellen Werte von diesem Konformer mit einer um etwa $0.2-0.3 \text{ \AA}$ kleineren *RMS*-Abweichung wiedergegeben werden als von der Festkörperkonformation ($RMS_{DG} = 0.5$ bzw. 0.6 \AA ; Tabelle 43).

Die energetische Optimierung der distanzgeometrischen Strukturensamples für das Hauptisomer von **15** reduziert die Zahl der unterscheidbaren Konformationen nochmals deutlich. Die resultierenden Twistkonformere unterscheiden sich ausschließlich in den Orientierungen der Methylgruppen des PEt_2 -Donors. Das λ -Twistkonformer, für das bei der Energieminimierung die kleinste Gesamtenergie erhalten wird, ist in Abb. 108 mit dem entsprechenden Konformer der Festkörperstruktur sowie der distanzgeometrisch optimalen Struktur überlagert dargestellt. Das distanzgeometrisch generierte Konformer ist mit dem Kraftfeldminimum weitgehend deckungsgleich, lediglich die Methylgruppe des pseudo-äquatorialen Ethylsubstituenten des PEt_2 -Donors zeigt in den Strukturen in unterschiedliche Richtungen. Anhand der *RMS*-Abweichungen ist zu erkennen, dass diese Konformations-

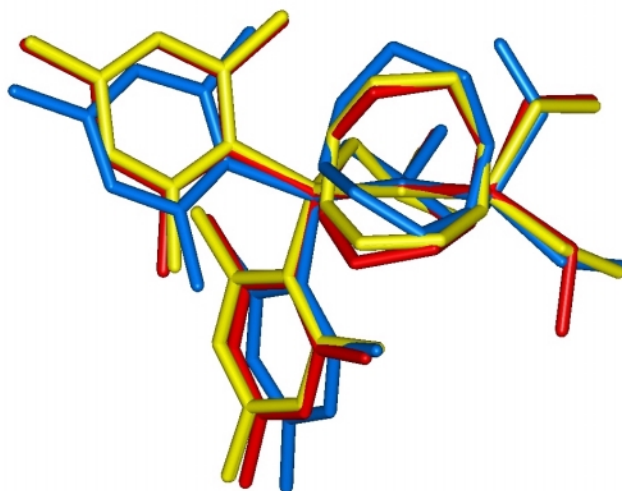


Abb. 108 Überlagerung der verschiedenen λ -Twist-Modellstrukturen für die Konformation des Hauptisomers von **15** in Lösung; gelb: optimale *DG*-Strukturen, rot: energetisch günstigstes λ -Twistkonformer der Kraftfeldminimierung; blau: λ -Twistform der Festkörperstruktur.

änderung gegenüber der besten *DG*-Struktur zu einer marginal schlechteren Wiedergabe der NMR-spektroskopisch bestimmten Distanzen durch das energieoptimierte Konformer führt. Der minimalen Zunahme der *RMS*-Werte für die Distanzsätze bestehend aus allen bzw. den konformativ relevanten Abständen ($\Delta RMS_{FF-DG} = 0.05 \text{ \AA}$; Tabelle 43) steht aber eine um etwa den gleichen Betrag geringere *RMS*-Abweichung für die Distanzen ausgehend von H3 gegenüber.

Das λ -Twistkonformer der Festkörperstruktur weist im Fall von **15** größere Unterschiede zu den modellierten Strukturen auf als in den vorigen Beispielen (**13**, **14**). Der COD-Koligand ist in der gezeigten Projektion (Abb. 108) relativ zum Rhodiumatom nach oben verschoben. Ein solcher Effekt wird in der Reihe der Verbindungen **13–16** nur für die Röntgenstruktur von **15** beobachtet. Diese Konformationsänderung wirkt sich entsprechend auch auf andere Positionen innerhalb des Moleküls aus. Für die Mesitylringe werden leicht veränderte

Rotationsstellungen beobachtet, während die Ethylgruppen im Vergleich zum Kraftfeldminimum in einer exakt spiegelbildlichen Orientierung vorliegen. Dies führt im Ergebnis dazu, dass das λ -Twistkonformer der Festkörperstruktur in Bezug auf die Fähigkeit, die NMR-spektroskopisch bestimmte Protonenpaarabstände zu reproduzieren, ein schlechteres Einzelstrukturmodell darstellt als die beiden „synthetischen“ Modelle.

Die ausgehend von den Distanzdaten des Nebenisomers (Tabelle 65) mit Hilfe des Distanzgeometrieverfahrens generierten Strukturensamples weisen in Bezug auf die Konformation des Chelatsechsrings erstmals eine deutliche Variabilität auf. Nahezu unabhängig von der Startstruktur werden nicht nur verschiedene λ -Twist und δ -Twistkonformere erhalten, sondern es treten auch Wannen-Formen mit axialer bzw. äquatorialer OH-Gruppe sowie einige Sesselkonformere mit äquatorialer OH-Gruppe auf. Gemäß der *DG*-Fehlerfunktion liegen die Abweichungen von den *DG-Restraints* für diese Konformere in einem kleinen Intervall zwischen 0.2 und 0.5 Å. Das distanzgeometrisch beste Konformer der beiden Ensembles besitzt eine Wannenkonformation mit äquatorial stehender Hydroxylgruppe. Die für dieses Konformer, das ausgehend von der δ -Twistkonformation erhalten wurde, berechneten *RMS*-Abweichungen (Tabelle 43) bestätigen zwar dessen gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Distanzdaten, allerdings ist unter Berücksichtigung aller bisher erhaltenen Ergebnisse für die Komplexe **13–16** davon auszugehen, dass die Konformation des Nebenisomers von **15** in Lösung ebenfalls einer Twistform entspricht. Die Beobachtung, dass trotzdem eine Wannenkonformation die Randbedingungen der *DG*-Rechnungen am besten erfüllt, ist somit lediglich eine Folge der Unterbestimmtheit der Konformation durch den in seinem Umfang eingeschränkten Distanzdatensatz. Daher werden mit Hilfe des *DG*-Protokolls alle aufgrund der sterischen Verhältnisse möglichen Konformationen generiert, ohne dass über die NOE-Daten eine echte Selektion vorgenommen wird. Hinzu kommt, dass die erzeugten Strukturen keine Minima auf einer Energiehyperfläche darstellen müssen, sondern nur in Bezug auf die Einhaltung der für die einzelnen Atompaaire vorgegebenen Distanzintervalle.

		Hauptisomer: λ -Twist				Nebenisomer: δ -Twist			
		<i>RMS</i> [Å]				<i>RMS</i> [Å]			
NOE-Kontakte	Anzahl	<i>RSA</i> (λ / δ)	<i>DG</i> (λ)	<i>FF</i> (λ)	Anzahl	<i>RSA</i> (δ / λ)	<i>DG</i> (δ)	<i>FF</i> (δ)	
alle	H _x ...H _y	70	0.72 / 0.77	0.50	0.55	21	0.61 / 0.74	0.38	0.89
flexible	H _x ...H _y	52	0.83 / 0.89	0.58	0.63	14	0.74 / 0.90	0.46	1.09
Methin	H3...H _y	6	0.10 / 1.04	0.14	0.09	5	0.22 / 0.79	0.05	0.37

Tabelle 43 Unterscheidung zwischen λ -Twist- und δ -Twistisomeren durch den *RMS*-Wert zwischen experimentellen und berechneten Abständen für den Komplex **15**

Die Energieoptimierung der Strukturen der *DG*-Konformationsensembles für das Nebenisomer zeigt, dass unter den verschiedenen Chelatingkonformationen die Twistformen energetisch klar bevorzugt sind. Im Unterschied zu **13** und **14** verbleiben aber auch andere Ringkonformationen als lokale Minima. Die Strukturen lokal minimaler Energie gehören in beiden Ensembles der δ -Twistform an, für die im Rahmen des *esff*-Kraftfeldes jeweils niedrigere Gesamtenergien erhalten werden, als für die bei den Minimierungen der verschiedenen *DG*-Strukturen auftretenden λ -Twistformen.

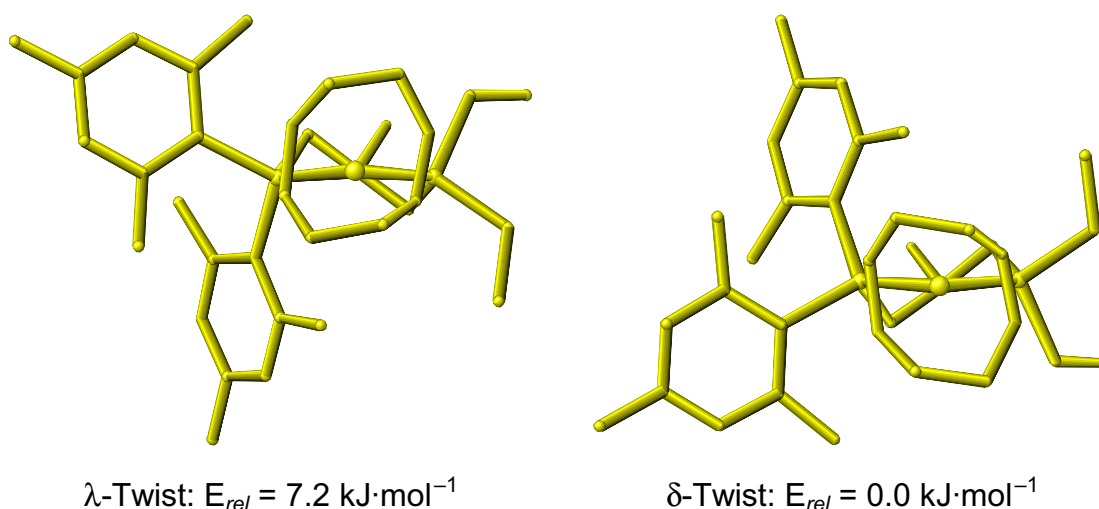


Abb. 109 Twistkonformere minimaler Energie nach Minimierung der distanzgeometrisch generierten Konformationsensembles von **15**

In Abb. 109 sind die beiden aus den Optimierungen hervorgegangenen energetisch günstigsten λ -Twist- und δ -Twistkonformere einander gegenübergestellt. Entsprechend den bei der Minimierung für die beiden Konformere erhaltenen Gesamtenergien ist das δ -Twistkonformer um etwa $7.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energieärmer als das λ -Twistkonformer und sollte daher auch in Lösung bevorzugt sein. Der NMR-spektroskopisch bestimmte Enthalpieunterschied zwischen den beiden Konformeren beträgt im Vergleich dazu nur $1.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und das λ -Twistkonformer wird in Lösung als Hauptisomer identifiziert (Tabelle 37). Demnach gilt auch für den Komplex **15**, dass das verwendete Kraftfeld den Stabilitätsunterschied zwischen den beiden Twistkonformeren in der durchaus richtigen Größenordnung vorhersagt, dass aber anhand der ermittelten Energiewerte keine Aussage darüber möglich ist, welche der beiden Formen tatsächlich bevorzugt ist.

3.5.4 Ergebnisse der Distanzgeometrierechnungen für **16**

Bei Raumtemperatur werden für den Komplex **16** in Lösung zwei Isomere mit einem Konzentrationsverhältnis von 3:1 beobachtet, für die analog zur Festkörperstruktur eine

Twistkonformation angenommen werden kann. Unter dieser Voraussetzung lässt sich mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Experimente das Hauptisomer der Lösung konsistent der λ -Twistkonformation zuordnen, sodass dem Nebenisomer eine δ -Twistkonformation zukommt (vgl. Abschnitt 3.2.2.3). Zur Überprüfung dieser Zuordnung sowie zur Untersuchung der konformativen Flexibilität des Komplexes werden auch im Fall von **16** Distanzgeometrierechnungen durchgeführt, die auf den Distanzdaten der quantitativen Auswertung der NOESY-Spektren beruhen. Für das Hauptisomer besteht der Datensatz aus insgesamt 60 Protonenpaarabständen, von denen 47 zur Bestimmung der Konformation von Interesse sind. Ein Anteil von sieben Distanzen beinhaltet das für die Unterscheidung der Twistformen wichtige Proton H3 (Tabelle 66). Aufgrund des relativ niedrigen Isomerenverhältnisses von 3:1 lässt sich auch für das Nebenisomer ein relativ umfangreicher Datensatz erhalten. Ein Anteil von 16 der insgesamt 27 H \cdots H-Distanzen erlaubt eine Aussage über die Konformation, darunter drei ausgehend vom Methinproton H3 (Tabelle 67).

Ein Vergleich der für das Hauptisomer erhaltenen NOE-Distanzen mit den für die beiden Twistkonformere der Festkörperstruktur ermittelten Abständen zeigt, dass die λ -Twistform unabhängig davon, welcher der drei relevanten Distanzsätze betrachtet wird, stets das bessere Modell darstellt, wenn auch keine allzu großen Unterschiede zwischen den *RMS*-Werten bezogen auf alle bzw. die konformativ relevanten Distanzen bestehen ($\Delta RMS_{\delta-\lambda} = 0.14$ bzw. 0.19 \AA ; Tabelle 44). Eine deutliche Diskriminierung zwischen λ -Twist- und δ -Twistform ergibt sich wie gewohnt erst dann, wenn die *RMS*-Werte für den reduzierten Distanzsatz, in dem nur die Kontakte ausgehend von H3 berücksichtigt sind, miteinander verglichen werden. Hierbei ergibt sich für das λ -Twistkonformer eine *RMS*-Abweichung von 0.5 \AA und für das δ -Twistkonformer ein deutlich höherer *RMS*-Wert von 1.3 \AA (Tabelle 44).

Der entsprechende Vergleich mit den Festkörperstrukturen für den Distanzdatensatz des Nebenisomers führt zu einem analogen Ergebnis. In diesem Fall ist es das δ -Twistisomer der Festkörperstruktur, für das sich die jeweils geringeren Abweichungen von den NOE-Daten ergeben. Erneut führt erst die Reduktion des Distanzsatzes auf die das Proton H3 beinhaltenden Kontakte zu einem etwas deutlicheren Unterschied zwischen den beiden Modellen (Tabelle 44; $RMS_{\delta} = 0.24 \text{ \AA}$, $RMS_{\lambda} = 0.41 \text{ \AA}$).

Die beiden Twistformen der Festkörperstruktur dienen wiederum als Startstrukturen für Distanzgeometrierechnungen, durch die für das Haupt- und das Nebenisomer je zwei Konformationsensembles generiert werden, deren Übereinstimmung mit den NOE-Distanzdaten anhand des von der *DG*-Fehlerfunktion gelieferten *DG-RMS*-Wertes überprüft wird. Die mit Hilfe des Distanzdatensatzes des Hauptisomers generierten Strukturensamples

unterscheiden sich voneinander in der Konformation des Chelatsechsrings, die einem Ensemble angehörenden Strukturen weisen aber relativ geringe Unterschiede zueinander auf. Das Ensemble, das ausgehend von der λ -Twist-Startstruktur erhalten wird, besteht vollständig aus λ -Twistkonformeren, während das Ensemble, dem die δ -Twist-Startstruktur zugrunde liegt, nur Strukturen mit einem in Richtung auf die Wannenform verzerrten δ -Twistchelating enthält. Diese grundsätzlichen Unterschiede zwischen den beiden Konformationsensembles manifestieren sich auch in den zugehörigen *DG-RMS*-Werten. Im Fall der λ -Twistformen liegen diese im Bereich von 0.1–0.3 Å, während für die verzerrten δ -Twistformen *DG-RMS*-Werte zwischen 0.7 und 1.0 Å erhalten werden. Somit sind die Distanzdaten für das Hauptisomer von **16** auch den *DG*-Rechnungen zufolge deutlich besser mit einer λ -Twistkonformation vereinbar als mit einer δ -Twistkonformation, die offensichtlich nur in verzerrter Form überhaupt als Modell in Frage kommt.

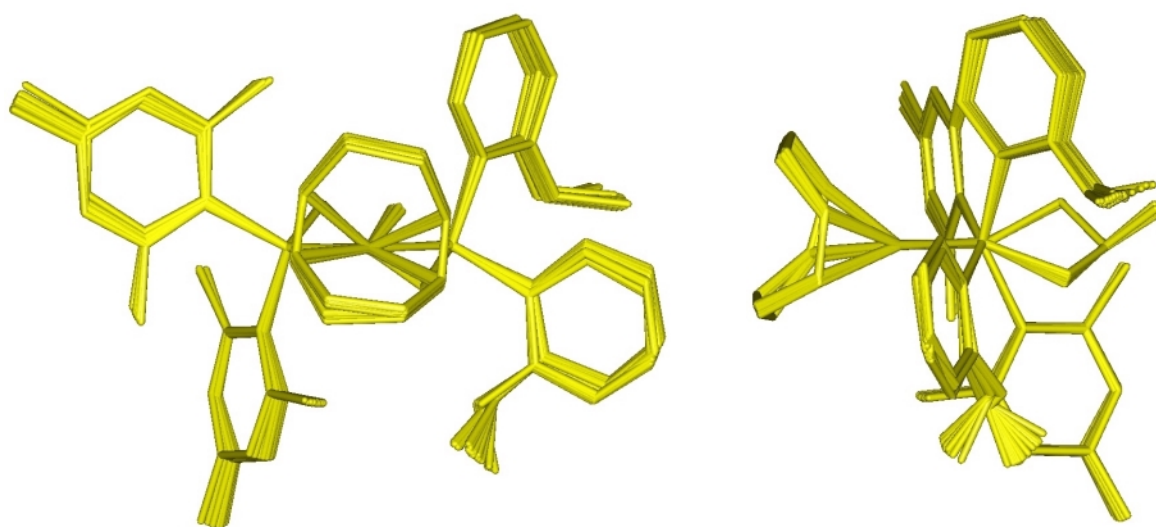


Abb. 110 Konformationsensemble für das Hauptisomer des Komplexes **16** erhalten aus der Distanzgeometrierechnung ausgehend von der λ -Twistkonformation der Festkörperstruktur; in allen über das *DGII*-Protokoll erzeugten 100 Strukturen wird für den Chelatsechsring eine λ -Twistform gefunden; die Abweichungen von den *DG-Restraints* liegen laut *DG*-Fehlerfunktion zwischen 0.14 und 0.32 Å.

Abb. 110 zeigt das ausgehend vom λ -Twistkonformer der Festkörperstruktur erhaltene Konformationsensemble, das aufgrund der geringen Abweichungen von den *DG-Restraints* als repräsentativ für die Konformation des Hauptisomers von **16** in Lösung angesehen werden kann.

Analog zu den Komplexen **13–15** gleichen sich die Strukturen sowohl hinsichtlich der Konformation des Chelatsechsrings als auch bezüglich der Orientierung der Mesitylgruppen des PMes_2 -Donors weitgehend. Dies belegt, dass der Raumanpruch der Mesitylgruppen einen maßgeblichen Einfluss auf die Konformationen der Komplexe **13–16** ausübt. Für die

ortho-Anisylringe des P(2-MeOPh)₂-Donors wäre ähnlich wie im Fall der Phenylringe des Komplexes **13** eine gewisse Flexibilität in der Ringstellung zu erwarten, da sie nur einen *ortho*-Substituenten tragen und entsprechend mehrere Orientierungen möglich sein sollten. Dennoch wird auch für sie nur eine einzige Vorzugsstellung beobachtet, womit sich die Unterschiede zwischen den Strukturen auf die Ausrichtung der Methoxysubstituenten an den *ortho*-Anisylringen beschränkt.

Zur Klärung der Frage, ob sich die NMR-spektroskopisch ermittelten Protonenpaarabstände durch ein Einzelstrukturmodell adäquat wiedergeben lassen, werden für das gemäß der *DG*-Fehlerfunktion optimale Konformer der *DG*-Rechnungen die *RMS*-Werte für die einzelnen Distanzsätze berechnet. Wie Tabelle 44 zu entnehmen ist, wird mit dieser Modellstruktur nur eine unwesentliche Reduzierung der *RMS*-Werte erreicht.

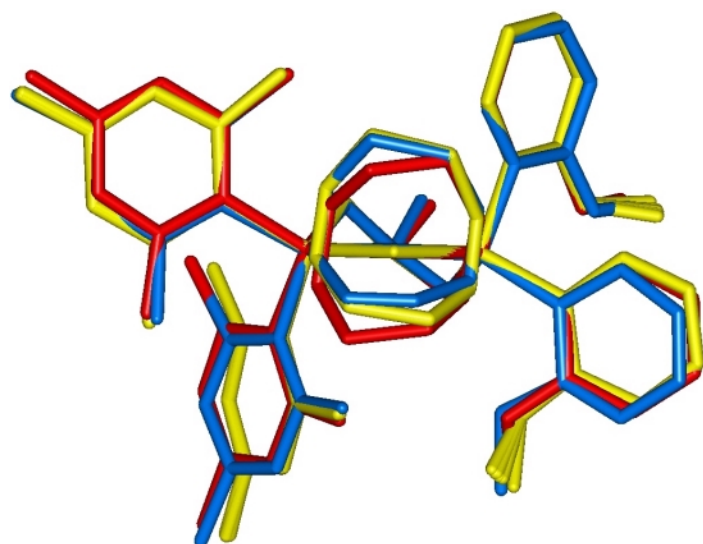


Abb. 111 Überlagerung der verschiedenen λ -Twist-Modellstrukturen für die Konformation des Hauptisomers von **16** in Lösung; gelb: optimale *DG*-Strukturen, rot: energetisch günstigstes λ -Twistkonformer der Kraftfeldminimierung; blau: λ -Twistform der Festkörperstruktur.

Dementsprechend weist die *DG*-Konformation auch sehr große Ähnlichkeiten mit dem λ -Twistkonformer der Röntgenstruktur auf (Abb. 111).

Den *DG*-Rechnungen für das Hauptisomer schließt sich erneut eine Energieoptimierung der erhaltenen Konformere an, um einerseits das energieminierte λ -Twistkonformer auf seine Eignung als Einzelstrukturmodell für die Konformation von **16** in Lösung zu überprüfen und um

andererseits anhand der beiden energetisch günstigsten λ -Twist- und δ -Twistkonformere aller *DG*-Strukturensembles zu untersuchen, inwieweit diese die experimentell ermittelten Energieunterschiede wiedergeben können.

Nach der Energieoptimierung verbleibt für jedes der beiden Ensembles nur eine Minimumkonformation, die jeweils einer idealen λ -Twist- bzw. δ -Twistform ähnlich denen der Röntgenstruktur entspricht. Gemäß den *RMS*-Werten für die einzelnen Distanzsätze ist das aus der Minimierung hervorgegangene λ -Twistkonformer als geringfügig schlechteres Einzelstrukturmodell für die Konformation des Hauptisomers von **16** in Lösung anzusehen als das distanzgeometrisch optimale bzw. das entsprechende Konformer der Festkörperstruktur

(Tabelle 44). Abb. 111 vermittelt einen Eindruck von der weitgehend guten Übereinstimmung der verschiedenen Modellstrukturen. Aus der gezeigten Überlagerung geht hervor, dass sich das aus der Kraftfeldminimierung hervorgegangene Konformer in der Orientierung des COD-Liganden von den übrigen Strukturen unterscheidet.

Die Distanzgeometrierechnungen ausgehend von den für das Nebenisomer erhaltenen Distanzdaten führen ebenfalls zu zwei grundsätzlich verschiedenen Konformationsensembles, deren Konformere jeweils dieselbe Chelatringkonformation besitzen wie die zur Erzeugung der Ensembles verwendete Startstruktur. Gemäß den *DG-RMS*-Werten ist es in diesem Fall die δ -Twistform des Chelatsechsrings, die zu einer besseren Wiedergabe der experimentellen Distanzdaten führt. Die Abweichungen von den *DG-Restrains* sind für beide Ensembles sehr gering (δ -Twist: 0.03–0.12 Å; λ -Twist: 0.12–0.31 Å). Die Ensembles weisen keine signifikant größere Variabilität in Bezug auf die Konformation des Chelatsechsrings, die Orientierung der Mesitylgruppen oder die Rotationsstellungen der *ortho*-Anisylringe auf als die Ensembles, denen der deutlich umfangreichere Distanzsatz des Hauptisomers zugrunde liegt. Dies belegt, dass die konformative Flexibilität des Komplexes **16** aufgrund des sterischen Anspruches der Arylringe in Lösung so stark eingeschränkt ist, dass schon eine vergleichsweise geringe Zahl an NOE-Kontakten ausreicht, um die Struktur weitgehend festzulegen.

NOE-Kontakte		Hauptisomer: λ -Twist				Nebenisomer: δ -Twist			
		Anzahl	<i>RMS</i> [Å]			Anzahl	<i>RMS</i> [Å]		
			<i>RSA</i> (λ / δ)	<i>DG</i> (λ)	<i>FF</i> (λ)		<i>RSA</i> (δ / λ)	<i>DG</i> (δ)	<i>FF</i> (δ)
alle	H _x ...H _y	60	0.36 / 0.50	0.33	0.44	27	0.25 / 0.30	0.17	0.36
flexible	H _x ...H _y	47	0.44 / 0.63	0.41	0.54	16	0.30 / 0.35	0.19	0.44
Methin	H3...H _y	7	0.52 / 1.28	0.47	0.44	3	0.24 / 0.41	0.13	0.19

Tabelle 44 Diskriminierung zwischen λ -Twist- und δ -Twistisomeren durch den *RMS*-Wert zwischen experimentellen und berechneten Abständen für den Komplex **16**

Für das distanzgeometrisch optimale δ -Twistkonformer erhält man nochmals um etwa 0.1 Å kleinere *RMS*-Werte als für das δ -Twistkonformer der Festkörperstruktur (Tabelle 44). Dies unterstreicht die Eignung des *DG*-Struktur als Einzelstrukturmodell für die Konformation des Nebenisomers von **16** in Lösung. Aufgrund des relativ kleinen Distanzdatensatzes, der zudem nur drei zwischen den Twistformen diskriminierende Abstände beinhaltet, reichen die Abstandsinformationen allein aber nicht aus, um eine eindeutige Zuordnung zu den einzelnen Chelatringkonformationen vorzunehmen, sodass stets auch Daten aus anderen Quellen vorliegen müssen, um eine Auswahl zu treffen.

Die energetische Optimierung reduziert die beiden Ensembles wie schon im Fall des Hauptisomers auf eine Minimumkonformation mit λ -Twist- und eine mit δ -Twistkonformation. Letztere gibt die experimentellen Protonenpaarabstände im Vergleich zur distanzgeometrisch optimalen δ -Twist-Struktur eindeutig schlechter wieder (Tabelle 44).

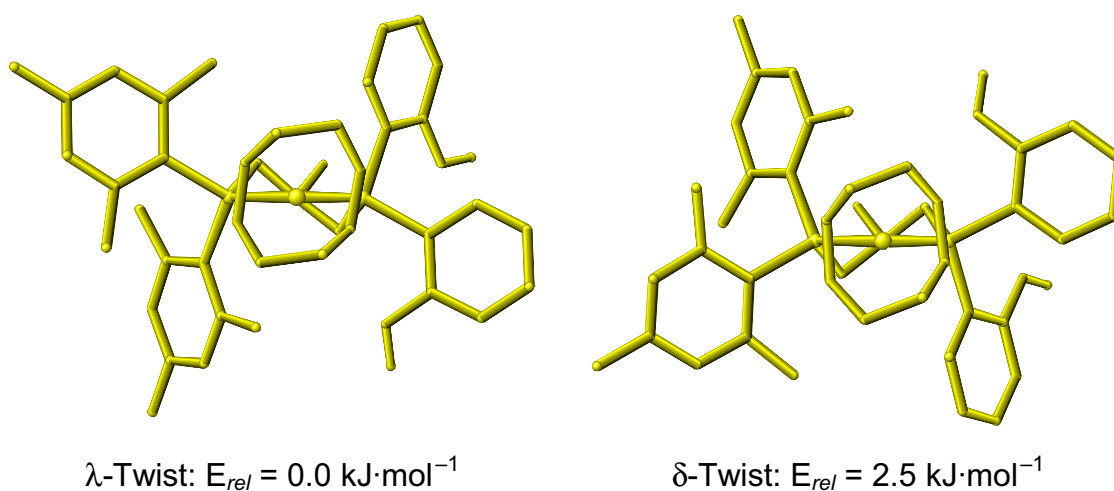


Abb. 112 Twistkonformere minimaler Energie nach Minimierung der distanzgeometrisch generierten Konformationsensembles von **16**

Der Vergleich der bei der Energieoptimierung der verschiedenen *DG*-Strukturensembles für die λ -Twist- und δ -Twistform des Chelatsechsrings erhaltenen Konformere lokal minimaler Energie zeigt (Abb. 112), dass im Fall von **16** die experimentell ermittelte Bevorzugung der λ -Twistform in Lösung auch durch die Energiedifferenz zwischen den energieminimalen Strukturen wiedergegeben wird. Der durch das Kraftfeld bestimmte Wert von $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stimmt mit dem experimentellen ($1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Tabelle 37) sehr gut überein. Dies muss aber unter Berücksichtigung der Ergebnisse für die anderen, eng verwandten Komplexe **13–15**, für die das Kraftfeld stärker abweichende Energiedifferenzen bei zudem teilweise falschen Vorzeichen vorhergesagt hat, als Zufall angesehen werden.

3.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Analyse der NMR-Spektren der Verbindungen **13**–**19** zeigen, dass im Fall der mesitylsubstituierten Komplexe **13**–**16** die im Festkörper gefundenen Strukturen auch in Lösung weitgehend erhalten bleiben. Dies gilt nicht nur für den Chelatsechsring, der in Lösung bevorzugt eine Twistkonformation einnimmt, sondern auch für die Mesitylringe des PMes_2 -Donors, die analog zu den Festkörperstrukturen in einer *edge/face*-Stellung fixiert sind. Die Orientierungen der Substituenten des zweiten PR'_2 -Donors sind im Allgemeinen weniger festgelegt, dennoch wird für die entsprechenden Arylgruppen in **14** und in etwas abgeschwächter Form auch in **16** eine eindeutige Präferenz für die aus den Kristallstrukturen bekannten Rotationsstellungen beobachtet. Auch im Fall der Komplexe **17**–**19** sollte sich in Lösung keine prinzipielle Änderung der Chelatingkonformation, von der Sessel- in die Twistform oder umgekehrt, ergeben. Somit ist den Festkörperstrukturen von **17**–**19** zu entnehmen, dass, im Gegensatz zu den *ortho*-Anisylringen (**17**), der sterische Anspruch der *ortho*-Tolylgruppen nicht mehr ausreicht, um eine Twistkonformation des Chelatrings zu begünstigen. Daher wird im Fall von **18** und **19** jeweils eine Sesselkonformation beobachtet.

In allen Fällen liegen in Lösung zwei Isomere nebeneinander vor, deren Energieunterschiede mit Werten für ΔG^0_{298} zwischen -0.3 und $-4.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ jeweils relativ gering sind. Dies ist auch an den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten des Isomerengleichgewichts abzulesen, die bei Raumtemperatur ein relativ enges Intervall von $K = 1.2$ – 6.3 überstreichen (Tabelle 45).

Die Abfolge der ΔG^0_{298} -Werte für die Komplexe **13**–**19** entspricht weitgehend den Erwartungen. Je stärker sich die beiden unterschiedlichen Phosphandonoren PR_2 und PR'_2 im Raumanpruch der Substituenten R und R' unterscheiden, desto größer sollte auch die beobachtete Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren sein (ΔG^0_{298} ; Tabelle 45). Im Fall der Komplexe **13**–**16**, die jeweils einen sterisch äußerst anspruchsvollen PMes_2 -Substituenten enthalten, würde man dementsprechend den größten Energieunterschied für den Komplex **15** vorhersagen, dessen zweiter Phosphandonor Ethylgruppen trägt. Tatsächlich wird für **15** der insgesamt zweigrößte ΔG^0_{298} -Wert erhalten (Tabelle 45). Ein minimal größerer Energieunterschied ergibt sich für den Komplex **14**, der aufgrund der starren Geometrie seines DBP-Substituenten eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Dies kommt beispielsweise auch darin zum Ausdruck, dass **14** in Lösung keinerlei konformative Flexibilität erkennen lässt (vgl. Abschnitt 3.5.2). Auch im Fall der Komplexe **18** und **19**, die

beide einen P(*o*-Tol)₂-Donor enthalten, wird für das zusätzlich PEt₂-substituierte Derivat (**19**) eine größere Energiedifferenz beobachtet als für sein PPh₂-substituiertes Pendant (**18**).

In der Reihe der Verbindungen **13**–**16** erweist sich jeweils das λ-Twistisomer als die thermodynamisch stabilere der beiden Twistformen. Als Ursache hierfür kommt nur die Orientierung der Hydroxylgruppe des Chelatrings in Betracht, da die beiden Twistformen der Komplexe unter Vernachlässigung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms jeweils enantiomer zueinander sind. In der λ-Twistform ist die C–O-Bindung des asymmetrischen Kohlenstoffatoms vom Mesitylring des PMes₂-Donors weg in Richtung auf die zweite, sterisch weniger anspruchsvolle PR'₂-Gruppe gerichtet, woraus eine energetisch um etwa 3–5 kJ·mol⁻¹ günstigere Situation resultiert.

	Twistkonformation		ΔG^0_{298}	K_{298}	ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]		<i>ee</i>
	PR ₂	PR' ₂	[kJ·mol ⁻¹]	λ/δ	δ→λ	λ→δ	[%]
13	PMes ₂	PPh ₂	-3.9	4.7	71.4	75.0	40
14	DBP	PMes ₂	-4.5	6.3	68.5	73.3	64
15	PMes ₂	PEt ₂	-4.3	5.7	73.5	77.9	–
16	PMes ₂	P(2-MeOPh) ₂	-2.8	3.1	72.1	75.0	64
17	P(2-MeOPh) ₂	PPh ₂	-0.3	1.2	51.7	52.1	85

	Sesselkonformation		ΔG^0_{298}	K_{298}	ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]		<i>ee</i>
	PR ₂	PR' ₂	[kJ·mol ⁻¹]	eq/ax	ax→eq	eq→ax	[%]
18	P(<i>o</i> -Tol) ₂	PPh ₂	-1.2	1.6	55.4	56.5	49
19	P(<i>o</i> -Tol) ₂	PEt ₂	-2.3	2.7	59.4	61.7	17

Tabelle 45 Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Parameter mit den Ergebnissen der Katalysen für die Komplexe **13**–**19**

Die konformative Umwandlung der Komplexe **13**–**16** erfordert Aktivierungsenergien von $\Delta G^\ddagger_{298} = 69$ – 80 kJ·mol⁻¹ und läuft bei Raumtemperatur entsprechend langsam ab. Aus der angesprochenen Bevorzugung der λ-Twistkonformation resultiert eine Energiedifferenz zwischen Hin- und Rückreaktion. Die Aktivierungsbarrieren für den δ→λ-Übergang liegen zwischen 69 und 74 kJ·mol⁻¹, der in die entgegengesetzte Richtung erfolgende λ→δ-Übergang besitzt Barrieren von 73–80 kJ·mol⁻¹ (Tabelle 45).

Bei den verbleibenden Verbindungen **17**–**19**, deren PR₂-Donoren statt der Mesitylringe nur einfach *ortho*-substituierte Arylringe tragen, ist die Bevorzugung einer bestimmten Ringkonformation in Lösung weniger stark ausgeprägt. Auch die Aktivierungsbarrieren für die konformativen Umwandlungen fallen für **17**–**19** mit ΔG^\ddagger_{298} -Werten zwischen 52 und 62 kJ·mol⁻¹ deutlich kleiner aus.

In einer anderen Arbeit^[92,93] wurde parallel zu den NMR-Untersuchungen ein Kraftfeld zur Beschreibung der Verbindungen **13**–**19** durch globale Optimierung der metallinvolvierenden Kraftfeldparameter auf der Basis der für diese Verbindungsklasse bekannten Festkörperstrukturen entwickelt. Die für die Komplexe **13**–**19** ermittelten thermodynamischen und kinetischen Parameter können zur Validierung dieses Kraftfeldes verwendet werden. Durch die vollständige Rekonstruktion der Energiehyperfläche für den Komplex $[(\eta^1\text{-Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+$ **13** konnten die thermodynamischen Parameter des $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Gleichgewichts sowie die Reaktionswege der $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Isomerisierung abgeleitet werden. Übereinstimmend mit den NMR-Daten ergibt sich hierbei eine energetische Bevorzugung des λ -Twistisomers. Der über das Kraftfeld bestimmte Energieunterschied zwischen λ -Twist- und δ -Twistform von $-4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stimmt mit dem experimentell beobachteten Enthalpieunterschied quantitativ überein ($\Delta H^0 = -3.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Tabelle 37). Bei der Suche nach Trajektorien minimaler Energie für den $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Übergang wurden zwei unterschiedliche Wege gefunden, über welche die für eine Ringinversion des Chelatsechsrings notwendige Reorientierung der Mesitylgruppen erfolgen kann. Die beiden Reaktionspfade stimmen mit den aus den EXSY-Messungen abgeleiteten Wegen *D* und *L* überein. Die mit Hilfe von Konturliniendiagramme abgeschätzten Energiebarrieren der Ringinversion über die Wege *D* und *L* liegen in der gleichen Größenordnung wie die experimentellen Werte. Außerdem konnte anhand der Diagramme eindeutig belegt werden, dass die einzelnen Reorientierungen über einen *least motion pathway* ablaufen, der eine gekoppelte, gegensinnige Rotation der Mesitylringe erfordert (vgl. Abschnitt 3.2.1.7, Abb. 74).

Die Komplexe **13**–**19** wirken als Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von (*Z*)-2-Acetamidozimtsäure.^[13,14] Eine Korrelation der für **13**–**19** aus den NMR-Untersuchungen erhaltenen thermodynamischen und kinetischen Daten mit den bei der Katalyse erzielten Enantiomerenüberschüssen ist nur bedingt möglich. Der Komplex **17**, dessen Isomere entsprechend den Erfahrungen mit **13**–**16** in Lösung ebenfalls in der Twistkonformation vorliegen sollten, bildet mit bis zu 85 % *ee* das am stärksten enantiodiskriminierende Katalysatorsystem. Bei Raumtemperatur wird für diese Verbindung, die von allen untersuchten die kleinste Energiebarriere für die $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Umwandlung besitzt, ein Isomerenverhältnis von nahezu 1:1 beobachtet. Für den Komplex **16**, der statt des PPh₂-Donors von **17** eine PMes₂-Gruppe trägt, woraus eine klare Präferenz für die λ -Twistform resultiert ($\lambda/\delta = 3:1$), werden deutlich höhere Aktivierungsbarrieren für die

$\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung erhalten. Mit **16** werden nur noch Selektivitäten von 64 % *ee* erzielt, genauso wie mit dem Komplex **14**, der neben dem PMes_2 -Donor eine DBP-Gruppe trägt. In **14** besteht eine stärkere Bevorzugung der λ -Twistkonformation bei etwas kleineren Barrieren für die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung. Mit dem Komplex **13**, der ähnliche Aktivierungsbarrieren für die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Inversion besitzt wie **16** und in Bezug auf die Bevorzugung der λ -Twistform zwischen den Komplexen **16** und **14** liegt, werden nur noch Enantiomerenüberschüsse von 40 % erreicht. Damit zeigt **13** eine geringere Selektivität als der tolylsubstituierte Komplex **18** (49 % *ee*), der bei Raumtemperatur ein ähnlich kleines Isomerenverhältnis wie **17** bei vergleichbaren Aktivierungsbarrieren aufweist, für den aber in Lösung eine Sesselkonformation anzunehmen ist. Für die ethylsubstituierten Komplexe **15** und **19** liegen keine zuverlässigen Daten über die mit ihnen zu erzielenden Enantiomerenüberschüsse vor, da die zugehörigen Liganden bei der Synthese zumindest teilweise racemisch anfallen.

Aufgrund dieser Beobachtungen lassen sich folgende Bedingungen für ein selektives Katalysatorsystem auf der Basis der verwendeten Verbindungsklasse formulieren. Der Komplex muss in der Twistkonformation vorliegen, die Arylgruppen an den beiden unterschiedlichen PR_2 -Donoren sollten nur eine geringe Präferenz für eine der beiden Twistformen induzieren, und die Barrieren für die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung dürfen nicht allzu hoch liegen. Eine weitergehende Aussage ist aufgrund des für die Verbindungen **13–19** vorliegenden Datenmaterials nicht möglich. Zudem ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den untersuchten Komplexen lediglich um die Katalysatorvorstufen handelt, sodass eine Übertragbarkeit der für **13–19** beobachteten Effekte auf die aktive Spezies der Katalyse nicht zwangsläufig gegeben sein muss.

4 Methoden und Programme

4.1 NMR-Experimente

Die für die NMR-Messungen verwendeten Spektrometer der Firma Bruker sind zusammen mit den jeweiligen Messfrequenzen in Tabelle 46 aufgeführt.

Spektrometer	Temperatur-		NMR-Messfrequenzen [MHz]		
	Kontrolleinheit	Kühlung	¹ H	³¹ P	¹³ C
DRX500	BVT3000	N ₂ -Verdampfer	500.130	202.456	125.758
DRX300	BVT3300	N ₂ -Austauscher	300.130	121.495	75.468
DPX200	BVT3300	N ₂ -Austauscher	200.130	81.014	50.323
AC200	BVT1000	N ₂ -Verdampfer	200.130	81.026	50.330

Tabelle 46 Angaben zu den verwendeten Messgeräten

Die Aufnahme der zweidimensionalen Spektren erfolgte unter Quadratur-Detektion in beiden Dimensionen, wobei für *F1* die *TPPI*-Methode Verwendung fand.^[102] Alle Angaben zur Anzahl der Spektrenpunkte (*SI*) und Anzahl der Datenpunkte (*TD*) entsprechen realen Punkten. Die Kalibrierung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurde intern über das Restsignal des Lösungsmittels (CD₂Cl₂: δ_H = 5.32, δ_C = 53.8; CDCl₃: δ_H = 7.24, δ_C = 77.0) vorgenommen mit Tetramethylsilan (TMS: δ = 0) als externem Standard. Die chemischen Verschiebungen der ³¹P-NMR-Spektren sind relativ zu einer wässrigen Lösung von H₃PO₄ (85 %, δ = 0) als externem Standard angegeben. Die Zuordnung der ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Resonanzen gelang mit einer Kombination von homonuklearen und heteronuklearen 2D-NMR-Experimenten (¹H,¹H-DQF-COSY^[35], ¹H,¹H-NOESY/EXSY^[37], ³¹P,³¹P-COSY^[35], ³¹P,³¹P-EXSY^[37] bzw. ¹H,¹³C-HSQC^[38], ¹H,¹³C-HMBC^[39], ¹H,³¹P-HMBC^[39]). Die für die Messungen verwendeten Pulsprogramme und Mischzeiten sind in Tabelle 47 angegeben.

2D-NMR-Experiment	¹ H, ¹ H-DQF-COSY	¹ H, ¹ H-NOESY/EXSY	³¹ P, ³¹ P-EXSY	¹ H, ³¹ P-HMBC	¹ H, ¹³ C-HSQC	¹ H, ¹³ C-HMBC
Pulsprogramm	<i>cosygsmftp</i>	<i>noesytp</i>	<i>noesydctp</i>	<i>inv4gslrnd</i>	<i>invietgssi</i>	<i>inv4gslplrnd</i>
τ _m [ms]	–	50 – 800	100 – 600	25 – 180	–	60 – 80

Tabelle 47 Angaben zu den Pulsprogrammen und Mischzeiten der 2D-NMR-Experimente

4.1.1 Probenpräparation

Für die Messungen wurden gesättigte Lösungen der Verbindungen in CD₂Cl₂ und CDCl₃ an einer Vakuumlinie hergestellt, die nach Deoxygenierung durch wiederholtes Evakuieren und

Zuführen von Argon (*freeze-pump-thaw*),^[102] in abgeschmolzenen NMR-Rohren aufbewahrt wurden.

4.1.2 Temperaturkontrolle

Die Temperatur wurde mit Hilfe der NMR-Thermometerflüssigkeiten D₄-Methanol (Deuterierungsgrad 99.8 %)^[103] für den Tieftemperaturbereich (−100 bis 30 °C) und Ethylenglykol^[104] für höhere Temperaturen (20–180 °C) kalibriert. Abhängig von der verwendeten Kontrolleinheit konnten die Temperaturen mit einer Schwankungsbreite von maximal ±0.2 (DRX500), ±1.0 (DRX300, DPX200) und ±2.0 K (AC200) konstant gehalten werden. Entsprechend den Ergebnissen aus der mehrfachen Durchführung der Kalibrierung unter verschiedenen experimentellen Bedingungen (N₂-Gasstrom, N₂-Verdampferleistung) lässt sich die absolute Temperatur der NMR-Probe mit einer Genauigkeit von mindestens ±1.0 K (AC200: ±2.0) angeben.

4.1.3 Prozessierung der NMR-Messdaten

Die Fourier-Transformation der eindimensionalen (*.fid) und zweidimensionalen (*.ser) NMR-Messdaten erfolgte mit dem Programm XWIN-NMR 2.6^[105] auf einer Silicon Graphics Indy MIPS R4600, 133 MHz, 128 MB RAM unter dem Betriebssystem IRIX 5.3. Die erhaltenen eindimensionalen (*.1r) und zweidimensionalen (*.2rr) NMR-Spektren wurden anschließend zur genaueren Analyse mit anderen Programmen weiter bearbeitet.

Um eine quantitative Auswertung der NOESY/EXSY-Messreihen vornehmen zu können muss auf eine einheitliche Intensitätsskalierung der einzelnen 2D-NMR-Spektren geachtet werden. Hierzu werden alle NOESY/EXSY-Spektren einer mischzeitabhängigen Messreihe mit einer einheitlichen Normalisierungskonstante fourier-transformiert (XWIN-NMR-Befehl: xfb nc_proc n, n = Normalisierungskonstante des intensitätsschwächsten Experiments).

4.2 Auswertung der 1D-NMR-Spektren

Die Bestimmung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der 1D-NMR-Spektren (¹H, ³¹P, ¹³C) erfolgte mit dem Programm WIN-NMR^[106] der Firma Bruker. Hierzu wurden die NMR-Spektren auf einen PC transferiert und in das entsprechende Datenformat konvertiert. Zur Simulation der *statischen* NMR-Spektren (¹H, ³¹P) wurden die Kopplungsmuster mit dem Multiplettmodus des WIN-NMR-Programms nach erster Ordnung analysiert und dann zusammen mit den übrigen spektralen Parametern in das Programm WIN-DAISY^[107] importiert. Mit diesem Programm konnte dann eine iterative Verfeinerung der relevanten spektralen Parameter (δ , nJ , Linienbreiten, Populationen) vorgenommen werden.

4.2.1 Linienformanalyse

Die Simulation der *dynamischen* NMR-Spektren (Linienformanalyse) erfolgte mit dem Programm WIN-DYNAMICS^[45] nach Importieren der einzelnen temperaturabhängigen 1D-NMR-Spektren. Nach manueller Eingabe der statischen spektralen Parameter (δ , nJ , Linienbreiten, Populationen) wird ein Austauschmodell, d.h. ein Permutationsmechanismus für die einzelnen Kerne, definiert. Dann werden die Geschwindigkeitskonstanten im einem „*trial and error*“-Verfahren so lange variiert, bis sich eine optimale Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ergibt.

Um die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung in den Simulationen berücksichtigen zu können, wurden jeweils mehrere NMR-Spektren im Gebiet des langsamen Austausches gemessen, in dem keine signifikanten Auswirkungen des Austauschprozesses auf die Linienform zu beobachten waren. Die hierbei erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden anschließend gegen die Messtemperatur aufgetragen und mit Hilfe einer linearen Regression auf höhere Temperaturen extrapoliert. In Einzelfällen wurden zur Approximation der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung auch Polynome 2. oder 3. Grades verwendet.

In den Fällen, in denen ein Austausch zwischen zwei Spezies unterschiedlicher Populationen beobachtet wurde, musste zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K des Isomerengleichgewichts in die Simulation einbezogen werden (Verbindungen **17–19**; Abschnitte 3.4.2.1 und 3.4.2.2). Hierzu wurde im Gebiet des langsamen Austausches mit Hilfe der Integration der NMR-Spektren das jeweilige Isomerenverhältnis bestimmt und in logarithmierter Form gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Der lineare Teil des erhaltenen Diagramms gibt die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wieder, sodass daraus mittels linearer Regression die thermodynamischen Parameter des Isomerengleichgewichts ermittelt werden konnten. Dies erlaubt eine Extrapolation von K auf höhere Temperaturen.

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad \ln K = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Gl. 10}$$

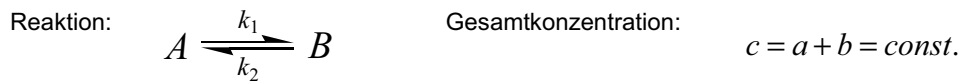
Die quantitative Auswertung der Temperaturabhängigkeiten von δ und K wurde mit dem Programm MS EXCEL 97 durchgeführt.

4.2.2 Auswertung der Auftauexperimente

Durch Auflösen von Kristallen der Komplexe **13–16** bei tiefen Temperaturen konnten metastabile Lösungen hergestellt werden, in denen die beiden Twistisomere in Anteilen

vorliegen, die deutlich von den für die zugehörigen Temperaturen zu erwartenden Gleichgewichtswerten abweichen. In zwei Fällen (Verbindungen **13**, **15**) wurde beim Auftauen der Proben durch Integration von mehreren nacheinander gemessenen ^{31}P -NMR-Spektren bei konstanter Temperatur eine Abhängigkeit des λ/δ -Konzentrationsverhältnisses von der Messzeit beobachtet. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten gelang mit Hilfe einer Auftragung gemäß Gl. 9. Die zur Anwendung der Gleichung notwendige Gleichgewichtskonstante K wurde über Gl. 10 ermittelt.

Die Herleitung der Lösung der Differentialgleichung, die den $\delta \rightleftharpoons \lambda$ -Äquilibrierungsprozess beschreibt, ist nachstehend angegeben:



Konzentrationsänderung von A:

$$\frac{da}{dt} = -k_1 \cdot a + k_2 \cdot b = -k_1 \cdot a + k_2 \cdot (c - a) \quad \text{bzw.} \quad \frac{da}{dt} = (-k_1 - k_2) \cdot a + k_2 \cdot c$$

$$\frac{da}{(-k_1 - k_2) \cdot a + k_2 \cdot c} = dt \quad \text{entspricht} \quad \frac{da}{m \cdot a + q} = dt \quad \text{mit} \quad \begin{matrix} m = -k_1 - k_2 \\ q = k_2 \cdot c \end{matrix}$$

Stammfunktion:

$$\int \frac{da}{m \cdot a + q} = -\frac{1}{m} \cdot \ln \frac{1}{m \cdot a + q}$$

Integration:

$$\int_{a_0}^a \frac{da}{m \cdot a + q} = -\frac{1}{m} \cdot \ln \frac{1}{m \cdot a + q} \Big|_{a_0}^a = \int_{t_0}^t dt$$

Anfangsbed.:

$$\begin{matrix} t = t_0 = 0, \\ a = a_0 \end{matrix}$$

Lösung: $\frac{1}{m} \cdot \ln \frac{m \cdot a + q}{m \cdot a_0 + q} = t$ bzw. $\ln \frac{m \cdot a + q}{m \cdot a_0 + q} = m \cdot t$ (I)

Im Gleichgewicht gilt:

$$K = \frac{a_{GW}}{b_{GW}} = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{daraus folgt} \quad \begin{matrix} k_2 = k_1 \cdot K \\ m = -k_1 - k_2 = -k_1 \cdot (1 + K) \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

Konzentrationsverhältnis

$$\text{zum Zeitpunkt } t: \frac{a}{b} = r \quad \text{zum Zeitpunkt } t_0 = 0: \frac{a_0}{b_0} = r_0 \quad \text{(III)}$$

Gesamtkonzentration bleibt konstant

$$c = a + b = a_0 + b_0$$

Umformen von c mit (III):

$$c = a \cdot \left(1 + \frac{1}{r}\right) = a_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{r_0}\right)$$

Umformen von q mit (II) und (III):

$$q = k_2 \cdot c = k_1 \cdot K \cdot c = k_1 \cdot K \cdot a \cdot \left(1 + \frac{1}{r}\right) = k_1 \cdot K \cdot a_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{r_0}\right) \quad \text{(IV)}$$

Einsetzen von (II) und (IV) in (I):

$$\ln \frac{-k_1 \cdot (1+K) \cdot a + k_1 \cdot K \cdot a \cdot (1+1/r)}{-k_1 \cdot (1+K) \cdot a_0 + k_1 \cdot K \cdot a_0 \cdot (1+1/r_0)} = -k_1 \cdot (1+K) \cdot t \quad \left| \begin{array}{l} \text{Ausmultiplizieren und kürzen:} \\ \ln \frac{a \cdot (1-K/r)}{a_0(1-K/r_0)} = -k_1 \cdot (1+K) \cdot t \end{array} \right. \quad \text{(V)}$$

Molenbrüche – vgl. (III):

$$X_{A,t} = \frac{a}{a+b} = \frac{a/b}{a/b+b/b} = \frac{r}{r+1} \quad X_{A,0} = \frac{a_0}{a_0+b_0} = \frac{r_0}{r_0+1} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Verhältnis:} \\ \frac{a}{a_0} = \frac{X_{A,t}}{X_{A,0}} = \frac{r \cdot (r_0+1)}{r_0 \cdot (r+1)} \end{array} \right. \quad \text{(VI)}$$

Einsetzen von (VI) in (V):

$$\ln \frac{r \cdot (r_0+1) \cdot (1-K/r)}{r_0 \cdot (r+1) \cdot (1-K/r_0)} = \ln \frac{(r_0+1) \cdot (r-K)}{(r+1) \cdot (r_0-K)} = -k_1 \cdot (1+K) \cdot t$$

Bestimmungsgleichungen:

$$k_1: -\frac{1}{(K+1)} \cdot \ln \frac{(r_0+1) \cdot (r-K)}{(r+1) \cdot (r_0-K)} = k_1 \cdot t \quad \text{(VII)} \quad \left| \quad k_2: -\frac{K}{(K+1)} \cdot \ln \frac{(r_0+1) \cdot (r-K)}{(r+1) \cdot (r_0-K)} = k_2 \cdot t \quad \text{(VIII)} \right.$$

Die Auftragung des jeweils linken Ausdrucks von (VII) und (VIII) gegen die Messzeit t liefert Geraden, deren Steigungen die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 liefern (vgl. Abschnitte 3.4.1.1 und 3.4.1.3).

4.2.3 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die aus den Simulationen resultierenden Geschwindigkeitskonstanten k dienen zur Konstruktion von Eyring-Diagrammen, aus denen mit Hilfe der linearen Regression die Aktivierungsparameter der dynamischen Prozesse ermittelt werden konnten.

Eyring-Gleichung: Logarithmierung ($\kappa = 1$): Eyring-Diagramm:

$$k = \kappa \cdot \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \ln \frac{k}{T} = 23.76 - \frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T} \quad \ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + 23.76 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{Gl. 11}$$

Die einzelnen Berechnungen wurden ebenfalls mit dem Programm MS EXCEL 97 durchgeführt.

4.3 Auswertung der 2D-NMR-Spektren

Die quantitativen Auswertungen der 2D-NMR-Spektren erfolgten auf einer Silicon Graphics Octane MIPS R10000, 195 MHz, 128 MB RAM unter dem Betriebssystem IRIX 6.4.

Die Zuordnung der 2D-NMR-Spektren wurde mit dem Programm FELIX¹⁰⁸ vorgenommen. Hierzu wurden die Originalspektren (*.2rr) mit dem Programm eingelesen und entsprechend konvertiert (*.mat). Das Programm bietet dann die Möglichkeit, eine manuelle Zuordnung der Diagonal- und Kreuzsignale in den 2D-NMR-Matrizen vorzunehmen. Hierzu wird eine

Integralmaske erstellt, in der die einzelnen Signale in Form einer sie umschließenden rechteckigen Grundfläche repräsentiert sind. Die Integralmaske, d.h. die den einzelnen Protonenpaaren zugeordneten Peakflächen, können in Form von Textdateien abgelegt werden. Zur Integration der ^1H , ^1H -NOESY/EXSY-Messreihen wird für das NOESY-Spektrum, das die größten Signalintensitäten zeigt, eine entsprechende Integralmaske erstellt und anschließend anhand dieser Referenzmaske eine Volumenintegration aller bei den verschiedenen Mischzeiten τ_m erhaltenen NOESY/EXSY-Spektren durchgeführt. Auf diese Weise lässt sich für alle in der Integralmaske definierten Kreuz- bzw. Diagonalsignale die Abhängigkeit des Volumenintegrals von der Mischzeit ermitteln (vgl. Abb. 85 und Abb. 87).

4.3.1 Quantitative Auswertung der EXSY-Signale

Zur quantitativen Auswertung der in den NOESY/EXSY-Spektren auftretenden Austauschprozesse wurden die Volumenintegralverläufe der EXSY-Kreuzsignale und der Diagonalsignale in einer Textdatei gespeichert und in MS EXCEL 97 eingelesen.

Die Auswertung des *Zwei-Seiten-Austausches* der EXSY-Spektren erfolgte gemäß Gl. 3, Gl. 4 und Gl. 6 wie in den Abschnitten 2.1.3.3, 3.3.1 und 3.3.3 beschrieben.

Die Auswertung des *Vier-Seiten-Austausches* der EXSY-Spektren erfolgte gemäß Gl. 6 (vgl. Abschnitt 3.3.3), Gl. 7 und Gl. 8 (vgl. Abschnitt 3.3.3.2). Die zur Auswertung des *Vier-Seiten-Austausches* gemäß Gl. 7 und Gl. 8 notwendigen Matrixoperationen wurden mit Hilfe des Programms MATHEMATICA^[109] durchgeführt (vgl. Abschnitt 6.5)

Die in den Tabellen für die verschiedenen Auswertungsmethoden angegebenen Geschwindigkeitskonstanten stellen Mittelwerte über alle ausgewerteten Signalaare dar.

4.3.2 Quantitative Auswertung der NOESY-Signale

Die Umrechnung der in den NOESY/EXSY-Spektren auftretenden NOE-Kreuzsignale in Protonenpaarabstände wurde mit dem FELIX-Programmpaket durchgeführt. Die Eichung der Messungen erfolgte anhand der Kreuzsignale von Protonenpaaren, die einen fixierten Abstand zueinander aufweisen. Von den in Frage kommenden Kreuzsignalen wurden jeweils solche ausgewählt, deren Volumenintegralverläufe eine gute Linearität zeigen und die nicht von Signalüberlappungen betroffen sind (vgl. Abb. 85).

Anhand der visuellen Inspektion der einzelnen Volumenintegralverläufe wurde überprüft, bis zu welcher Mischzeit ein linearer Anstieg der NOE-Signalintensitäten vorliegt. Nur der Bereich linearer NOE-Aufbauraten wurde dann bei der Distanzbestimmung berücksichtigt. Die resultierenden Distanzdatensätze bilden den Ausgangspunkt der nachfolgenden Distanzgeometrierechnungen.

4.3.3 Distanzgeometrierechnungen

Die Distanzgeometrierechnungen^[72] wurden mit dem *DGII*-Modul^[73] des Programmpaketes *NMRCHITECT*^[110] durchgeführt. Zur Visualisierung der Strukturen wurde das Programm *INSIGHT II*^[111] verwendet. Mit den durch die NOE-Distanzen vorgegebenen Abstandsbeschränkungen (*Distance Restraints*) wurden mit Hilfe des distanzgeometrischen Verfahrens Konformationsensembles erzeugt, die repräsentativ für die Konformation der Moleküle in Lösung sein sollten. Die für die *DG*-Rechnungen benötigten Startstrukturen wurden mit molekülmechanischen Verfahren erzeugt. Das genaue Vorgehen ist in den Abschnitten 2.4.3 und 3.5 beschrieben.

4.3.4 Kraftfeldmodellierungen

Die Energieoptimierungen wurden mit Molekülmechanikprogramm *DISCOVER*^[76] durchgeführt. Das darin implementierte *esff*-Kraftfeld erwies sich als gut geeignet, die Strukturen der untersuchten Übergangsmetallkomplexe zu beschreiben. Die lokale Minimierung der für einzelne Verbindungen bekannten Festkörperstrukturen führte jeweils nur zu geringfügigen Konformationsänderungen (vgl. Abschnitt 3.5). Daher sollte das Kraftfeld auch zur Vorhersage der Strukturen der Moleküle in Lösung dienen können (vgl. Abschnitte 2.4.3 und 3.5).

4.3.5 Definition des *RMS*-Wertes

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (d_{i,Modell} - d_{i,NOE})^2}$$

$d_{i,Modell}$ = Distanz in der Modellstruktur
 $d_{i,NOE}$ = gemessene NOE-Distanz **Gl. 12**
 n = Anzahl der Distanzen

Die Fähigkeit der einzelnen Modellstrukturen, die experimentell bestimmten Protonenpaarabstände wiederzugeben, wird jeweils anhand eines *RMS*-Wertes beurteilt. Diese *root mean square*-Abweichung ist ein Maß für die Abweichung zwischen den experimentellen und den in den Modellstrukturen auftretenden H···H-Distanzen.

Der nach Gl. 12 berechnete *RMS*-Wert ist in den einzelnen Distanztabelle für verschiedene Gruppen von Distanzen für die einzelnen Modelle angegeben (vgl. Abschnitte 2.4.3 und 3.5).

5 Zusammenfassung

Chelatliganden verleihen dem Koordinationsraum von Ligand-Metall-Templaten die spezifische Form, durch die Reaktionen an diesen Templaten möglich werden. Die Kenntnis der Form und der Flexibilität dieses Koordinationsraumes ist somit notwendige Voraussetzung für ein Verständnis der in den Reaktionen auftretenden Selektivitäten. Während die Konformation eines Ligand-Metall-Templates im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden kann, lässt sich die Vielfalt an Konformationen in Lösung mit NMR-Methoden experimentell analysieren. Quantitative Messungen zur Struktur von Ligand-Metall-Templaten und zur Dynamik ihrer wechselseitigen Umwandlung bilden die Grundlage, auf der Modellbeschreibungen entwickelt werden können, die Form und Formbarkeit in gleicher Weise richtig – d.h. in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten – wiedergeben.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Methoden der dynamischen NMR-Spektroskopie in Verbindung mit der quantitativen NOE-Strukturanalyse auf Übergangsmetallkomplexe von *tripod*-Liganden $RC(CH_2X)(CH_2Y)(CH_2Z)$ ($X, Y, Z =$ Donorgruppe) und Chelatliganden des Typs $R_2PCH_2CH(OH)CH_2PR'_2$ angewendet, um ein tieferes Verständnis darüber zu erlangen, welche Faktoren das konformative Verhalten solcher Chelatkomplexe in Lösung bestimmen.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die konformativen und dynamischen Eigenschaften von *tripod*-Metall-Komplexen $RC(CH_2X)(CH_2Y)(CH_2Z)ML_n$ untersucht. Die Konformationen, welche die Verbindungen $CH_3C(CH_2PPh_2)_{3-n}(CH_2P(o-Tol)_2)_nMo(CO)_3$ (**1**: $n = 1$, **2**: $n = 2$, **3**: $n = 3$) einnehmen, werden hauptsächlich von den in den Molekülen wirkenden sterischen Wechselwirkungen bestimmt. Mit temperaturabhängigen NMR-Messungen für die Komplexe

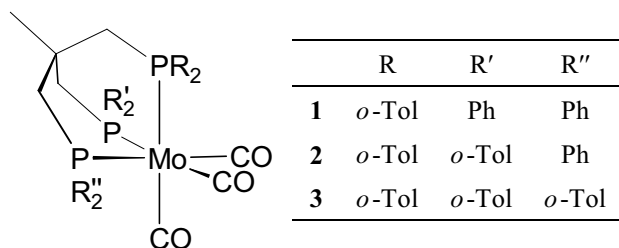


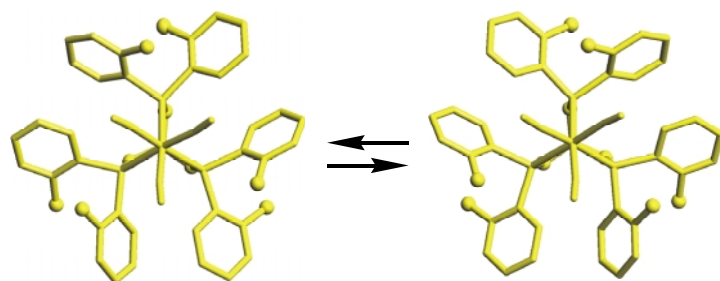
Abb. 113 *tripod*Mo(CO)₃-Komplexe **1–3**

1–3 (Abb. 113) konnte gezeigt werden, dass der sterische Anspruch der *ortho*-Tolylgruppen der $P(o-Tol)_2$ -Donoren die freie Rotation der Ringe behindert. Die qualitative Auswertung der NOE-Kontakte ergab, dass die Tolyllinge bei tiefen Temperaturen in einer gemäß der

NMR-Zeitskala statischen Konformation vorliegen. Für die Phenylringe der PPh_2 -Donoren in **1** und **2** fanden sich im untersuchten Temperaturbereich keine Anzeichen für eine Einschränkung der freien Rotation. Das bei tiefen Temperaturen in den zweidimensionalen

EXSY-Spektren von **1–3** sichtbare dynamische Gleichgewicht, das bei höheren Temperaturen in den eindimensionalen NMR-Spektren zu Koaleszenzphänomenen führt, ist auf das Vorliegen von zwei enantiomeren Konformationen zurückzuführen. Die isoenergetischen Konformere weisen eine spiegelbildliche Stellung der Tolyllringe auf und unterscheiden sich in der Helizität des Chelatgerüsts (Abb. 114).

Die Kinetik des Übergangs zwischen den beiden konformativen Enantiomeren wurde mit Hilfe dynamischer NMR-Methoden quantitativ untersucht. Hierbei sollte geklärt werden, wie sich die Zunahme des sterischen Anspruches der Verbindungen durch sukzessive Erhöhung der Zahl an *ortho*-Tolylgruppen auf die bei der Enantiomerisierung zu überwindende Energiebarriere auswirkt.



	NMR $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ [kJ·mol ⁻¹]	NMR ΔH^{\ddagger} [kJ·mol ⁻¹]	NMR ΔS^{\ddagger} [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	Kraftfeld $\Delta H^{\ddagger}_{\text{ber.}}$ [kJ·mol ⁻¹]
1	54.4	45.5	-30	44.0
2	57.9	48.7	-31	57.1
3	65.3	58.7	-22	61.1

Abb. 114 Aktivierungsparameter für die konformative Enantiomerisierung von **1–3**

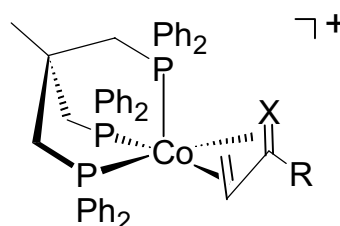
Aktivierungsparameter für den Enantiomerisierungsprozess mit großer Genauigkeit bestimmt werden konnten. Erwartungsgemäß steigt die Energiebarriere der Umwandlung mit zunehmender Zahl von P(*o*-Tol)₂-Gruppen in den Verbindungen. Man erhält Aktivierungsenthalpien von $\Delta H^{\ddagger} = 46, 49$ und $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Reihe der Komplexe **1, 2, 3**. Die Aktivierungsentropien liegen für alle drei Vertreter in der gleichen Größenordnung ($\Delta S^{\ddagger} \approx -30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), wodurch sich für die zunehmend langsamer ablaufende Inversion ein Anstieg der $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ -Werte von 54 (**1**) über 58 (**2**) auf $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**3**) ergibt (Abb. 114).

Die Aktivierungsparameter dienen zur Validierung eines Kraftfeldansatzes, dessen Parameter mit Hilfe globaler Optimierungsmethoden auf der Basis der Festkörperstrukturen analoger Komplexe erhalten worden waren. Mit diesem molekülmechanischen Kraftfeld konnten die Mechanismen, nach denen die Inversionsprozesse ablaufen, aufgeklärt werden. Außerdem

Durch eine Kombination von Koaleszenzexperimenten, EXSY-Messungen und Linienformanalysen ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten des dynamischen Prozesses über ein großes Temperaturintervall hinweg verfolgen. Die Messungen wurden an unterschiedlichen Kernen (¹H und ³¹P) bei jeweils mehreren Magnetfeldstärken durchgeführt, sodass mit Hilfe von Eyring-Diagrammen die

konnten durch die Rekonstruktion der Energiehyperflächen der Verbindungen die Barrieren für die Übergänge berechnet werden. Diese im Rahmen einer anderen Arbeit vorgenommenen Untersuchungen zeigten, dass die relativen Energien der Übergänge mit hoher Präzision wiedergegeben werden können. Man beobachtet eine maximale Abweichung von den Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger von nur $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abb. 114).

Tripod-Metall-Templates des Typs $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}]^+$ gehören zur Klasse der d^8 - ML_3 -Fragmente, für welche die stabile Wechselwirkung mit konjugierten Dienen charakteristisch ist. Die entsprechenden η^4 -Dienkomplexe zeigen in Lösung normalerweise ein dynamisches Verhalten, das auf die Rotation des Dienliganden um die Pseudo- C_3 -Achse des L_3M -Fragmentes zurückzuführen ist.



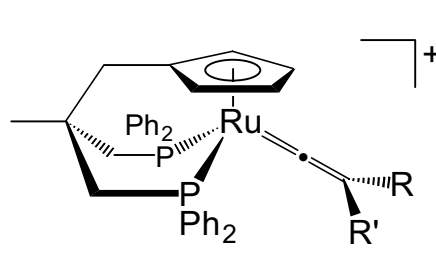
	Heterodien	X	R	ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
4	Thioacrolein	S	H	50.2	47.0	-11
5	Acrolein	O	H	52.9	46.3	-22
6	Methylvinylketon	O	Me	56.0	47.9	-27

Abb. 115 Aktivierungsparameter für die Rotation von η^4 -Heterodienliganden in *tripod*Co-Komplexen (**4**–**6**)

Die im Festkörper für *tripod*-Metall-Komplexe des Typs $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\eta^4\text{-Dien})]^+$ bzw. $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Co}(\eta^4\text{-Heterodien})]^+$ vorgefundenen Strukturen entsprechen einer annähernd quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie um das Zentralmetall (Abb. 115). Dementsprechend weisen die Phosphorzentren in basaler und apicaler Position bei einer statischen Struktur unabhängig von der Rotationsstellung des Dien- bzw. Heterodienliganden unterschiedliche chemische Umgebungen auf. Somit sollten sich je nach Symmetrie des η^4 -Liganden im Gebiet des langsamen Austausches mindestens zwei, maximal aber drei ^{31}P -NMR-Resonanzen ergeben. Bei Raumtemperatur wird für die Dienkomplexe ein gemittelttes ^{31}P -NMR-Signal gefunden, das sich beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen in mehrere Multipllett-Resonanzen aufspaltet. Die Barrieren für die Rotation des η^4 -Dienliganden sind bei *tripod*Co-Komplexen offenbar kleiner als bei Komplexen des Typs $(\text{PR}_3)_3\text{Fe}(\eta^4\text{-Dien})$, die zum Teil noch bei Raumtemperatur diskrete Signale für die einzelnen Phosphandonoren zeigen. Bei temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Messungen für die Komplexe des *tripod*Co-Templates mit den Heterodienen Thioacrolein (**4**), Acrolein (**5**) und Methylvinylketon (**6**) erhielt man jeweils bei tiefen Temperaturen die erwarteten drei Phosphorsignale. Die Analyse der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten belegt, dass das Kobaltzentrum bei tiefen Temperaturen auch in Lösung eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie

aufweist. Die Phosphorresonanzen koaleszieren bei höherer Temperatur, sodass das dynamische Verhalten der Verbindungen quantifiziert werden konnte. Die Linienformanalyse der ^{31}P -NMR-Spektren von **4–6** erlaubt die Bestimmung der Aktivierungsparameter für die Rotation des Heterodienliganden um die Pseudo- C_3 -Achse des *tripod*Co-Templates. Aus den zugehörigen Eyring-Diagrammen resultieren jeweils ähnliche Aktivierungsenthalpien von $\Delta H^\ddagger = 46\text{--}48\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sowie einheitlich negative Aktivierungsentropien. Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger_{298} steigen in der Reihe der Verbindungen **4–6** von 50 über 53 auf $56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an (Abb. 114).

Theoretischen Berechnungen zufolge ist in den Komplexen von $d^6\text{-MCpL}_2$ -Fragmenten mit Carben- bzw. carbenanalogen Koliganden die Orientierung der Substituenten am terminalen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom des Carben- bzw. Kumulensystems aufgrund der π -Bindungsverhältnisse vorgegeben. Dementsprechend wurden in den Festkörperstrukturen der Vinyliden- und Allenylidenderivate des *tripod*-Metall-Templates $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-Cp})(\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)_2\text{Ru}]^+$, das ebenfalls zur Klasse der $d^6\text{-MCpL}_2$ -Fragmente gehört, ausschließlich Konformationen gefunden, in welchen die von der Theorie vorhergesagte Orientierung verwirklicht ist. In den Vinylidenkomplexen steht die vom terminalen sp^2 -Kohlenstoffatom des Koliganden und seinen Substituenten gebildete Ebene orthogonal zur idealisierten Spiegelebene des *tripod*CpL₂Ru-Templates. (Abb. 116).



	Vinyliden		T_C	$\Delta G^\ddagger_{T_C}$	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
	R	R'	[K]	[kJ·mol ⁻¹]	[kJ·mol ⁻¹]	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
7	H	Ph	175	33.9	–	–
8	H	<i>t</i> -Bu	172	33.1	–	–
9	Me	Ph	232	44.5	46.1	6
10	Me	<i>t</i> -Bu	227	43.1	42.0	–5

Abb. 116 Aktivierungsparameter für die Rotation von Vinylidenliganden in *tripod*CpL₂Ru-Komplexen (**7–10**)

Aus dieser als horizontal bezeichneten Anordnung resultieren für die Vinylidenkomplexe des *tripod*CpL₂Ru-Templates **7–10** (Abb. 116), die zwei unterschiedliche Substituenten am terminalen Kohlenstoffatom des Vinylidenfragmentes tragen, diastereotope Phosphoratome. Demzufolge sind in den ^{31}P -NMR-Spektren zwei Signale zu erwarten. Für die mono- (**7, 8**) und disubstituierten Vinylidenkomplexe (**9, 10**) wurde bei Raumtemperatur jeweils ein gemittelt Singulett-Signal beobachtet, das beim Abkühlen der Lösungen auf tiefe Temperaturen in zwei Dublett-Resonanzen aufspaltet. Das dynamische Verhalten, das auf die

Rotation des planaren π -Liganden um seine Metall– C_{α} -Bindungsachse zurückzuführen ist, konnte mit dynamischen NMR-Methoden quantitativ analysiert werden.

Für die monosubstituierten Vinylidenkomplexe *tripod*CpL₂Ru=C=CH(R) mit den Substituenten R = Ph (**7**) bzw. *t*-Bu. (**8**) wurde erst bei Temperaturen unterhalb von 175 K eine Aufspaltung in zwei noch deutlich austauschverbreiterte Resonanzen beobachtet. Das Gebiet des langsamen Austausches konnte für beide Verbindungen nicht erreicht werden. Diese Tatsache und das kleine Temperaturintervall, in dem sich die Koaleszenz vollzieht, erlauben lediglich eine Abschätzung der Aktivierungsbarrieren bei den jeweiligen Koaleszenztemperaturen der Verbindungen (**7**: $T_C = 175$ K; **8**: $T_C = 172$ K). Demnach ist die Rotation des Vinylidenliganden in den monosubstituierten Vinylidenkomplexen **7** und **8** mit freien Aktivierungsenthalpien von $\Delta G^{\ddagger}_{T_C} = 34 - 33$ kJ·mol⁻¹ verbunden (Abb. 116).

Für die beiden disubstituierten Vinylidenkomplexe *tripod*CpL₂Ru=C=CMe(R) mit den Resten R = Ph (**9**) bzw. *t*-Bu (**10**) wurde eine Verschiebung des Koaleszenzbereiches zu deutlich höheren Temperaturen beobachtet. Dies ermöglichte eine Simulation der ³¹P-NMR-Spektren mit Hilfe der Linienformanalyse. Die resultierenden Aktivierungsenthalpien für die Vinylidenrotation in den beiden methylsubstituierten Derivaten **9** und **10** liegen zwischen $\Delta H^{\ddagger} = 46$ und 42 kJ·mol⁻¹ und die zugehörigen Aktivierungsentropien sind jeweils klein ($\Delta S^{\ddagger} \approx \pm 6$ J·K⁻¹·mol⁻¹). Die letztgenannte Beobachtung erlaubt den Vergleich freier Aktivierungsenthalpien $\Delta G^{\ddagger}_{T_C}$, die für **7–10** aus den Koaleszenzmessungen bestimmt wurden. Für die Komplexe **9** und **10** werden bei den Koaleszenztemperaturen (**9**: 232 K, **10**: 227 K) freie Aktivierungsenthalpien von $\Delta G^{\ddagger}_{T_C} = 45$ bzw. 43 kJ·mol⁻¹ erhalten (Abb. 116). Demnach erhöht Methylsubstitution die Energiebarriere des Rotationsprozesses um etwa 10 kJ·mol⁻¹ gegenüber der des nicht methylsubstituierten Kolliganden.

Im Gegensatz zu den *tripod*-Metall-Templaten mit Cp-Donor konnten für die entsprechenden Komplexe mit einer Indenyl-donorgruppe bisher keine Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Aus diesem Grund wurden die Organometallkomplexe Me₃SiOCH₂C(CH₂- η^1 -PPh₂)(CH₂- η^1 -PR₂)(CH₂- η^5 -Indenyl)RuCl (**11**: R = Ph, **12**: R = Et; Abb. 117) einer detaillierten NMR-Analyse unterzogen, um auf der Basis von NOE-Daten eine Konformationsanalyse der Verbindungen in Lösung durchzuführen. Von

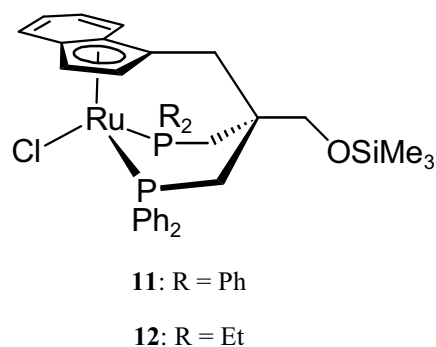


Abb. 117 Indenylsubstituierte *tripod*Ru-Komplexe **11** und **12**

besonderem Interesse war dabei die Frage nach der Struktur von **12**, da bei der Darstellung dieses Komplexes aus dem unsymmetrischen Chelatliganden, der eine PEt_2 -, eine PPh_2 - und eine Indenyl-donorgruppe enthält, vollständige Diastereoselektivität beobachtet wurde.

Durch eine Kombination von zweidimensionalen NMR-Methoden war es möglich, alle in den ^1H -NMR-Spektren auflösbaren Protonenresonanzen der Verbindungen **11** und **12** zuzuordnen, sodass sich die Strukturen der Komplexe aus der qualitativen Auswertung der NOESY-Spektren ableiten ließen. Die Strukturbestimmung beruhte für beide Verbindungen auf etwa 15 konformationsbestimmenden NOE-Kontakten. Aus der Analyse der NOE-Kontakte ging hervor, dass bei der Umsetzung des unsymmetrischen *tripod*-Liganden zum Komplex **12** ausschließlich das Diastereomer entsteht, in dem sich der PEt_2 -Donor unterhalb des anellierten Sechsrings der Indenylgruppe befindet (Abb. 118).

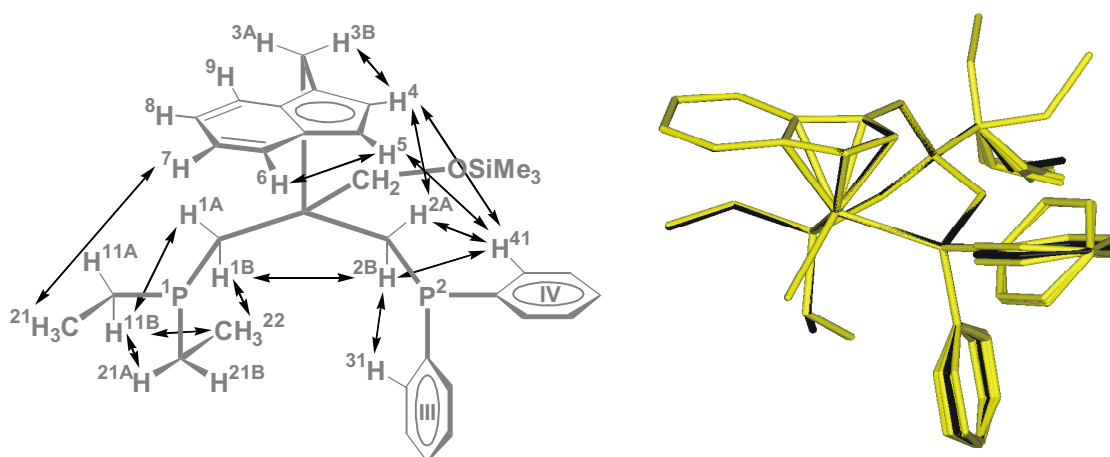


Abb. 118 Konformation von **12** in Lösung; die linke Seite zeigt die konformativ relevanten NOE-Kontakte als Doppelpfeile; die rechte Seite zeigt die mit Distanzgeometrierechnungen aus den NOE-Distanzen abgeleiteten Konformationen; das schwarz eingefärbte Konformer stellt das optimale Einzelstrukturmodell für **12** dar.

Durch die Umrechnung der NOE-Intensitäten von jeweils einem NOESY-Experiment in Protonenpaarabstände sollte untersucht werden, ob der Umfang und die Genauigkeit der Distanzdatensätze ausreicht, um die Strukturen von **11** und **12** in Lösung auch quantitativ festlegen zu können. Mit Distanzgeometrierechnungen, in denen die NOE-basierten Protonenpaarabstände als Randbedingungen berücksichtigt sind, wurden ausgehend von Modellstrukturen verschiedene Konformationsensembles für die Verbindungen **11** und **12** erzeugt. Die Ensembles, deren Mitglieder Minima in Bezug auf die Abweichungen von den experimentellen NOE-Distanzen darstellen, beschreiben die konformative Flexibilität der Verbindungen **11** und **12** in Lösung (Abb. 118).

Um ein Einzelstrukturmodell für die Konformation von **11** bzw. **12** in Lösung zu erhalten, das gleichzeitig ein Minimum auf der Potentialhyperfläche der Verbindungen darstellt, wurden

die Vertreter der Konformationsensembles, für die sich entsprechend der distanzgeometrischen Fehlerfunktion die geringsten Abweichungen von der Gesamtheit der Randbedingungen ergaben, einer lokalen Energieoptimierung unterzogen. Die resultierenden Konformere wurden anschließend auf die Fähigkeit zur Reproduktion der experimentellen NOE-Distanzen überprüft. Als Kriterium für die Qualität der Übereinstimmung wurde jeweils die *RMS*-Abweichung zwischen den NMR-spektroskopisch ermittelten Protonenpaarabständen und den für die Modellstrukturen berechneten Distanzwerten ermittelt. Die für die Komplexe **11** und **12** resultierenden *RMS*-Werte von 0.34–0.38 Å dokumentieren die Qualität der Strukturmodelle in Bezug auf die Wiedergabe der konformativ relevanten H···H-Distanzen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Verbindungen der Art $[(\eta^1\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}'_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+\text{PF}_6^-$ untersucht. In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, dass solche Rhodiumkomplexe als Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von (*Z*)-2-Acetamidozimtsäure wirken. Hierbei wurden zum Teil Enantioselektivitäten von über 80 % *ee* beobachtet, obwohl mit Systemen, in denen der Chelatligand und das Metallatom einen Chelatsechsring ausbilden im Allgemeinen nur geringe Enantiomerenüberschüsse zu erzielen sind. Im Festkörper wurden für die Chelatringe der Komplexe abhängig von den

Twistkonformation		ΔG^0_{298}	K_{298}	ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]		<i>ee</i>	
PR ₂	PR' ₂	[kJ·mol ⁻¹]	λ/δ	$\delta \rightarrow \lambda$	$\lambda \rightarrow \delta$	[%]	
13	PMes ₂	PPh ₂	-3.9	4.7	71.4	75.0	40
14	DBP	PMes ₂	-4.5	6.3	68.5	73.3	64
15	PMes ₂	PEt ₂	-4.3	5.7	73.5	77.9	–
16	PMes ₂	P(2-MeOPh) ₂	-2.8	3.1	72.1	75.0	64
17	P(2-MeOPh) ₂	PPh ₂	-0.3	1.2	51.7	52.1	85
Sesselkonformation		ΔG^0_{298}	K_{298}	ΔG^\ddagger_{298} [kJ·mol ⁻¹]		<i>ee</i>	
PR ₂	PR' ₂	[kJ·mol ⁻¹]	<i>eq/ax</i>	<i>ax</i> → <i>eq</i>	<i>eq</i> → <i>ax</i>	[%]	
18	P(<i>o</i> -Tol) ₂	PPh ₂	-1.2	1.6	55.4	56.5	49
19	P(<i>o</i> -Tol) ₂	PEt ₂	-2.3	2.7	59.4	61.7	17

Abb. 119 Aus den NMR-Messungen abgeleitete thermodynamische und kinetische Parameter der Komplexe **13**–**19**; zum Vergleich sind in der rechte Spalte die in den Katalysen erzielten Enantiomerenüberschüsse angegeben.

Substituenten R der PR_2 -Gruppen entweder Twist- (**13–17**) oder Sesselkonformationen (**18, 19**) gefunden.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung ausgewählter Vertreter (**13–19**; Abb. 119) der Verbindungsklasse ergab, dass in Lösung jeweils zwei Spezies in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Die thermodynamischen Parameter dieses Gleichgewichts konnten mit temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Messungen bestimmt werden. Die Gleichgewichtskonstanten liegen bei Raumtemperatur im Bereich zwischen 1 und 6, dementsprechend unterscheiden sich die beiden Spezies in ihren thermodynamischen Stabilitäten nur wenig ($\Delta G^0_{298} = 0$ bis $-5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Abb. 119).

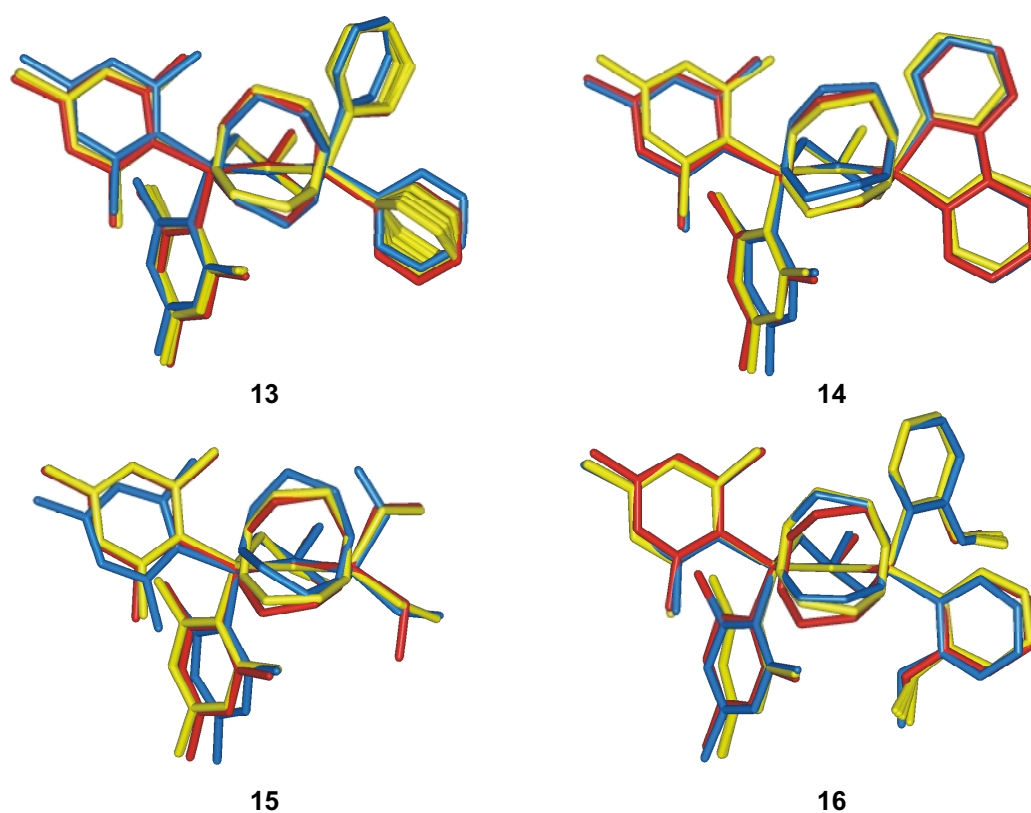


Abb. 120 Konformation des Hauptisomers der mesitylsubstituierten Komplexe **13–16** in Lösung dargestellt in einer Überlagerung der verschiedenen λ -Twist-Modellstrukturen; gelb: optimale DG -Strukturen, rot: energetisch günstigstes λ -Twistkonformer der Kraftfeldverfeinerung; blau: λ -Twistform der Festkörperstruktur.

Für die Verbindungen mit einer PMes_2 -Donorgruppe (**13–16**) konnte anhand einer detaillierten Analyse der ein- und zweidimensionalen NMR-Spektren gezeigt werden, dass es sich bei den beiden Spezies um die λ -Twist- und die δ -Twistform des Chelatsechsrings handelt, die durch eine Ringinversion ineinander übergehen. Für das λ -Twistisomer, das sich jeweils als die stabilere der beiden Twistformen herausstellte, konnte eine Vielzahl von konformationsrelevanten NOE-Kontakten bestimmt werden, die quantitative Aussagen zur Struktur in Lösung ermöglichten. Die Konformationen, welche die λ -Twistisomere in Lösung

einnehmen, wurden mit Distanzgeometrierechnungen und Kraftfeldmodellierungen bestimmt. Die resultierenden Konformere, welche die experimentellen H \cdots H-Distanzen mit *RMS*-Abweichungen von durchschnittlich etwa 0.4 Å wiedergeben, wurden mit den im Festkörper vorgefundenen λ -Twistformen verglichen. Die große Ähnlichkeit zwischen den im Festkörper und in Lösung auftretenden Konformationen ist auf die sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppen des PMes₂-Donors zurückzuführen, welche die konformative Flexibilität der Verbindungen stark einschränken (Abb. 120).

Aufgrund des Raumanpruches der Mesitylringe verläuft der Übergang zwischen λ -Twist- und δ -Twistformen des Chelatsechsrings bei Raumtemperatur so langsam, dass das dynamische Gleichgewicht mit zweidimensionalen ¹H,¹H- und ³¹P,³¹P-EXSY-Experimenten untersucht werden konnte. Aus der quantitativen Auswertung der EXSY-Spektren wurden die Aktivierungsenergien für das $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewicht abgeleitet. Demnach erfordert der Übergang eines δ -Twistisomers in das thermodynamisch stabilere λ -Twistisomer eine freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger_{298} \approx 71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während der $\lambda \rightarrow \delta$ -Übergang mit einer entsprechend höheren Barriere von $\Delta G^\ddagger_{298} \approx 75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ verbunden ist (Abb. 119).

Aus den ¹H,¹H-EXSY-Spektren geht hervor, dass die *ortho*-Methylgruppen und die *meta*-Protonen der Mesitylringe an einem mehrfachen Austauschprozess beteiligt sind. Die für eine $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung notwendige Reorientierung der Mesitylringe

verläuft folglich nach unterschiedlichen Mechanismen. Im Verlauf der Ringinversion tauschen die Mesitylgruppen pseudoaxiale und pseudoäquatoriale Positionen untereinander aus. Hierbei rotieren sie gekoppelt in entgegengesetzte Richtungen. Daraus ergeben sich je nach Rotationsrichtung eines der beiden Mesitylringe zwei unterschiedliche Reaktionswege *D*

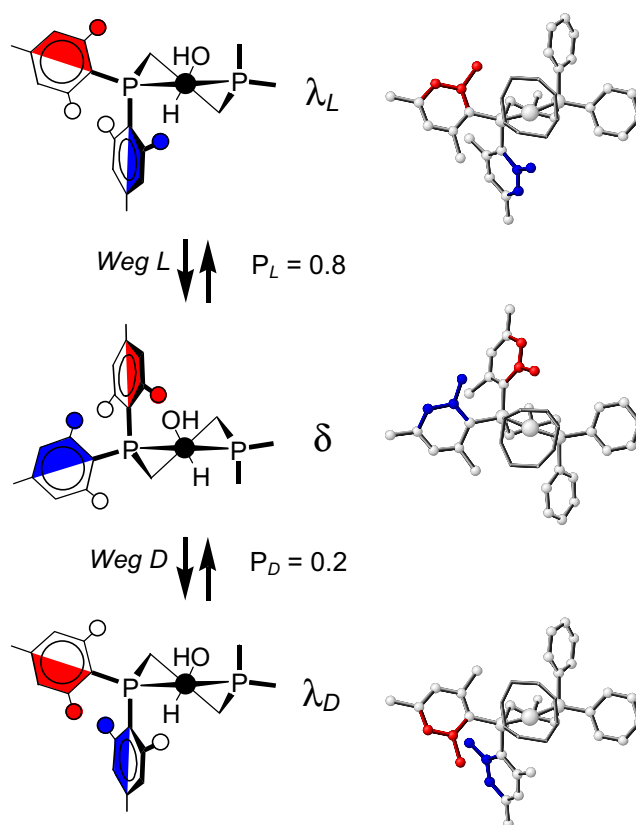


Abb. 121 Veranschaulichung der Kopplung zwischen $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung und Mesitylrotation auf den beiden Wegen *D* und *L* am Beispiel der Verbindung **13**; es sind die Wahrscheinlichkeiten *P* angegeben mit denen der jeweilige Übergang beobachtet wird; links sind die Mesitylorientierungen idealisiert dargestellt, während der rechte Teil der Abbildung die realen konformativen Verhältnisse zeigt.

und *L*. Die Wahrscheinlichkeiten, mit denen diese Wege *D* und *L* beschriftet werden, sind grundsätzlich verschieden und ändern sich deutlich in der Reihe der untersuchten mesitylsubstituierten Komplexe **13**–**16** (Abb. 121)

Durch Auflösen von Einkristallen der Verbindungen **13**–**15** bei tiefen Temperaturen konnten metastabile Lösungen erzeugt werden, welche die Konformere im gleichen Verhältnis wie der Festkörper enthielten. Damit konnte einerseits die Richtigkeit der Zuordnung von Haupt- und Nebenisomer zu den λ -Twist- bzw. δ -Twistformen des Chelatsechsrings bestätigt werden. Andererseits gelang es, die Einstellung des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewichts mit zeitabhängigen ^{31}P -NMR-Experimenten zu verfolgen, sodass die Geschwindigkeitskonstanten der dynamischen Prozesse auch bei tiefen Temperaturen bestimmt werden konnten. In Verbindung mit den Daten der EXSY-Messungen war es somit möglich, die Aktivierungsenthalpien der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Umwandlung von **13** und **15** zu ermitteln. Die ΔH^\ddagger -Werte für die einzelnen Übergänge liegen im Durchschnitt etwa $9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedriger als die entsprechenden ΔG^\ddagger_{298} -Werte ($\Delta H^\ddagger_{\delta \rightarrow \lambda} \approx 63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger_{\lambda \rightarrow \delta} \approx 66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Für die Komplexe, die statt der Mesitylgruppen sterisch weniger anspruchsvolle Anisyl- (**17**; Abb. 119) oder Tolylysubstituenten enthalten (**18**, **19**; Abb. 119), wurden in den ^{31}P -NMR-Spektren schon unterhalb der Raumtemperatur Koaleszenzeffekte beobachtet. Mit Hilfe der Linienformanalyse konnten die Aktivierungsparameter des Isomerengleichgewichts zuverlässig bestimmt werden. Im Vergleich zu den mesitylsubstituierten Komplexen ergeben sich durchschnittlich etwa $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleinere Energiebarrieren für die Ringinversionsprozesse ($\Delta H^\ddagger \approx 49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger_{298} \approx 56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

In einer anderen Arbeit wurde parallel zu den beschriebenen Untersuchungen ein Kraftfeld zur Beschreibung der Komplexe des Typs $[(\eta^1\text{-R}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PR}'_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+$ auf der Basis der für diese Verbindungsklasse bekannten Festkörperstrukturen entwickelt. Durch die vollständige Rekonstruktion der Energiehyperfläche des Komplexes $[(\eta^1\text{-Mes}_2\text{PCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}\eta^1\text{-PPh}_2)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})]^+$ **13** konnten die thermodynamischen Parameter des $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Gleichgewichts sowie die Reaktionswege der Isomerisierungsprozesse abgeleitet werden. In Übereinstimmung mit den NMR-Daten konnten sowohl die Präferenz für die λ -Twistform als auch die beiden Mechanismen der Reorientierung der Mesitylgruppen im Verlauf der $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung vorhergesagt werden.

Ein direkter Zusammenhang zwischen den thermodynamischen und kinetischen Daten der Komplexe **13**–**19** und den bei der Katalyse erzielten Enantiomerenüberschüssen ist nicht zu erkennen. Dennoch zeigt das Datenmaterial einige Tendenzen auf, die eine Richtung für weitergehende Untersuchungen vorgeben. Hohe Selektivitäten ($> 60\% \text{ ee}$) konnten nur mit

Systemen erzielt werden, die in Lösung eine Twistkonformation besitzen (Abb. 119). Die höchsten Enantiomerenüberschüsse (85 % *ee*) wurden für den Komplex beobachtet, der die kleinste Aktivierungsbarriere für die $\delta \leftrightarrow \lambda$ -Isomerisierung besitzt (**17**; Abb. 119).

Die durchgeführten Untersuchungen dokumentieren die Leistungsfähigkeit von NMR-Methoden bei der quantitativen Analyse der konformativen und dynamischen Eigenschaften von Koordinationsverbindungen. Die NMR-Strukturanalyse in Verbindung mit Distanzgeometrierechnungen und Kraftfeldmodellierungen besitzt bei konsequenter Anwendung der Methode in der Chemie der „kleinen“ Moleküle das Potenzial, einen ähnlich hohen Stellenwert bei der Aufstellung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen zu erreichen, wie er auf dem Gebiet der Biomoleküle schon selbstverständlich ist.

6 Anhang

6.1 Abkürzungen

Abb.	Abbildung
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
ber.	berechnet
beob.	beobachtet
br.	breit
Bu	Butyl
COSY	Correlation Spectroscopy
DBP	Dibenzophospholyl
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
dt	Dublett von Triplett
δ	Chemische Verschiebung
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer
DG	Distance Geometry
DQF	Doppelquantenfilter (Double Quantum Filter)
ee	Enantiomerenüberschuss (Enantiomer Excess)
erw.	erwartet
Et	Ethyl
EXSY	Exchange Spectroscopy
FF	Kraftfeld (Force Field)
Gl.	Gleichung
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LSA	Linienformanalyse (Lineshape Analysis)
m	Multiplett

M	Metall
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MO	Molekülorbital
NBD	Norbornadien
NMR	Magnetische Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
o	ortho
Ph	Phenyl
pt	Pseudotriplett
n.b.	nicht bestimmt
n.d.	nicht detektiert
RMS	Root Mean Square
RSA	Röntgenstrukturanalyse
R^2	Korrelationskoeffizient
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
tert.	tertiär
TOCSY	Total Correlation Spectroscopy
Tol	Tolyl
TPPI	Time Proportional Phase Increment
ü	überlagert
1D	eindimensional
2D	zweidimensional

6.2 NMR-Daten der Verbindungen 1–3

6.2.1 ^{31}P -NMR-Daten von 1–3

	T [K]	$\delta(\text{P1})$	$\delta(\text{P2})$	$\delta(\text{P3})$	$^2J_{\text{P1P2}}$ [Hz]	$^2J_{\text{P1P3}}$ [Hz]	$^2J_{\text{P2P3}}$ [Hz]
1	313	21.91 t	—	16.40 d	—	22.79	—
	205	20.75 dd	16.15 dd	13.91 dd	29.04	17.76	25.04
2	322	—	21.79 d	—	—	—	22.73
	198	19.67 dd	20.37 dd	13.99 dd	23.09	29.07	18.27
3	343	20.79 s					
	210	18.40 s					

Tabelle 48 ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 1–3

6.2.2 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von 1

Nr.	Kern	^1H -NMR	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	2D-NMR-Korrelationen		
		$\delta(^1\text{H}) (^nJ_{\text{HH}}) [^nJ_{\text{HP}}]$	$\delta(^{13}\text{C}) (^nJ_{\text{CP}}) [^1J_{\text{CH}}]$	NOESY	EXSY	HMBC
1	MeX	1.46 br. s	39.43 q (9.2)			4/5/6/27
2	Me2o	1.51 s	21.15 d (2.3) [126.9]	To2d	Me1o	2/8/11/29/34
3	Me1o	1.77 s	21.15 d (8.6) [126.9]	To1d	Me2o	3/7/9/12/28/34
4	Me3A	1.82 dd (15.6) [2.6]	30.59 pt (12.5)		Me2B	5/6/27/31/33
5	Me2A	2.02 dd (14.9) [2.2]	33.87 pt (12.3)	Ph3o	Me3B	4/6/27/30/32
6'	Me1B	2.17 pt (15.2) [12.7]	34.38 pt (11.1)		Me1A	1/4/27/29
6	Me1A	2.51 dd (15.2) [4.8]	34.38 pt (11.1)	To1o	Me1B	4/5/27/28/29
5'	Me2B	2.60 ddd (14.9) [10.7]	33.87 pt (12.3)		Me3A	1/6/27/30/32
4'	Me3B	2.76 ddd (15.6) [11.2]	30.59 pt (12.5)	Ph6o	Me2A	1/5/27/31/33
7	To1o	6.03 pt (7.3) [8.2]	126.31 dd (1.0/3.6)	Me1A/B/Me2o	To2o	3/13/34
8	To2m	6.26 pt (7.4)	124.65 d (16.3)		To1m	11/15/26/29/34
9	To1m	6.47 pt (7.4)	124.4 d (16.3)		To2m	7/12/13/28/34
10	Ph4m	6.86 pt (7.5)	127.58 d (9.2)		Ph5m	10/14/23/30
11	To2d	6.92 d (7.5)	131.63 d (4.6)	Me2o		2/8/15/29/34
12	To1d	6.96 dd (7.5) [4.2]	130.67 d (8.3)	Me1o		3/9/28/34
13	To1p	7.02 pt (7.3)	127.44 s			7/9/28/34
14	Ph4p	7.07 d (6.8)	128.65 s		Ph5p	10/23
15	To2p	7.08 d (7.3)	129.56 s			26/29/34
16	Ph5m	≈ 7.17 m (7.6)	127.78 d (9.5)		Ph4m	16/20/33
17	Ph6m	≈ 7.20 m (7.6)	128.33 d (8.9)		Ph3m	17/25/31
18	Ph5p	≈ 7.23 m	128.41 br. s		Ph4p	20
19	Ph6p	≈ 7.31 m	128.99 s			25
20	Ph5o	≈ 7.32 m (7.8) [10.4]	130.04 d (12.6)			18/20
21	Ph3p	≈ 7.39 m	128.76 s			22/24/32
22	Ph3m	≈ 7.40 m	128.04 d (8.9)		Ph6m	22/24/32
23	Ph4o	7.40 m (7.7)	131.76 d (13.8)			14/23
24	Ph3o	7.58 m (7.3) [9.7]	130.51 d (11.5)	Me2A		21/24
25	Ph6o	7.58 m (7.3) [9.7]	130.58 d (13.5)	Me3B		19/25
26	To2o	7.64 dd (7.5) [17.7]	138.23 d (35.0)	Me2A	To1o	2/15/34

Tabelle 49 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von 1

Nr.	Kern	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	Nr.	Kern	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR
		$\delta(^{13}\text{C}) (^nJ_{\text{CP}})$			$\delta(^{13}\text{C}) (^nJ_{\text{CP}})$
27	Npq	36.60 q (6.5)	32	Ph3 _{ipso}	138.30 dd (6.5/33.4)
28	Me1o _{ipso}	133.52 dd (4.9/31.8)	33	Ph5 _{ipso}	138.47 dd (6.5/33.4)
29	Me2o _{ipso}	134.13 dd (3.3/26.0)	34	To2 _{ipso}	139.52 d (1.7)
30	Ph4 _{ipso}	137.50 dd (4.0/26.7)	35	To1 _{ipso}	140.02 d (13.8)
31	Ph6 _{ipso}	137.91 dd (6.0/25.8)			

Tabelle 50 ^{13}C -NMR-Daten der quartären C-Atome von 1

6.2.3 ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von 2

Nr.	Kern	^1H -NMR	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	2D-NMR-Korrelationen		
		$\delta(^1\text{H})$ ($^nJ_{\text{HH}}$) [$^nJ_{\text{HP}}$]	$\delta(^{13}\text{C})$ ($^nJ_{\text{CP}}$) [$^1J_{\text{CH}}$]	NOESY	EXSY	HMBC
1	MeX	1.51 br. s	40.13 q (9.6)	Me1/2/3A/B		6/7/8/30
2	Me4o	1.58 s	21.35 d (≈ 2) [127.1]	To4d/To3o/Me2B	Me1o	2/14/11//3238
3	Me2o	1.70 s	21.22 d (≈ 2) [127.1]	Me1B/A/To2d		3/8/12/31/37
4	Me3o	1.74 s	21.81 d (8.9) [127.8]	To3d		4/9/10/15/34/39
5	Me1o	2.04 s	21.58 d (9.5) [127.8]	To1d/To2o	Me4o	5/13/21/33/40
6'	Me3B	2.05 dd (16.0) [5.1]	31.02 m (≈ 10)	Ph6o/Ph5o	Me3A	7/8/30//3536
7'	Me2B	2.25 dd (15.6) [8.7]	35.62 m (≈ 10)	Me4o/Me2A	Me1A	1/6/30/32
8'	Me1B	2.41 dd (15.3) [8.4]	34.33 m (≈ 10)	Me2o	Me2A	1/7/30/31
8	Me1A	2.48 dd (15.3) [5.9]	34.33 m (≈ 10)	Me2o/To1o/Ph6o	Me2B	6/7/30/31/33
6	Me3A	2.64 dd (16.0) [10.4]	31.02 m (≈ 10)	Ph5o/m/Me3B	Me3B	1/8/30/35
7	Me2A	2.73 dd (15.6) [6.7]	35.62 m (≈ 10)	To3o/Me2B	Me1B	6/8/30/32/34
8	To2m	6.11 pt (7.8/7.4)	124.20 d (16.4)		To3m	3/12/16/29/31/37
9	To3o	6.22 pt (7.2) [8.3]	126.49 d (4.3)	Me2A/Me4o	To2o	4/17/39
10	To3m	6.41 pt (7.1/7.8)	124.46 d (6.0)		To2m	9/15/17/34/39
11	To4m	6.60 pt (7.8/7.5)	125.42 d (16.3)		To1m	2/14/20/28/32/38
12	To2d	6.86 d (7.6)	131.74 d (3.7)	Me2o		3/8/31/37
13	To1m	6.89 m (7.4)	124.55 d (5.4)			21
14	To4d	6.93 m (7.5)	131.44 br. s	Me4o		2/11
15	To3d	6.95 m	131.08 d (6.6)	Me3o		4/10/34
16	To2p	6.97 m (7.4)	129.41 s			29/37
17	To3p	6.98 m (7.8)	127.49 s			9/39
18	To1o	7.01 m [7.7]	129.76 d (≈ 2)		To4o	24/40
19	Ph5m	7.10 m	128.36 d (8.9)			19/26/35
20	To4p	7.14 m (7.5)	129.59 s		To1p	14/28/38
21	To1d	7.14 m (7.2)	131.47 d (3.7)	Me1o		5/13/33
22	Ph6m	7.22 m (≈ 7)	128.10 d (9.2)			36
23	Ph6p	7.22 m (≈ 7)	128.79 s			36
24	To1p	7.23 m (7.4/7.2)	128.65 s		To4p	13/18/33/40
25	Ph5p	7.24 m	128.96 s			26/35
26	Ph5o	7.40 pt (7.8) [8.8]	130.80 d (12.9)	Me3A/B	Ph6o	25/26/35
27	Ph6o	7.49 pt (6.8) [7.9]	130.22 d (12.3)	Me3A/B/Me1A	Ph5o	23/27/36
28	To4o	7.57 dd (7.6) [17.3]	138.62 d (34.1)		To1o	2/14/20/38
29	To2o	7.72 dd (7.8) [17.5]	138.98 d (35.3)	Me1o	To3o	3/12/16/37

Tabelle 51 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von 2

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR			$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR		
Nr.	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$ ($^nJ_{\text{CP}}$)	Nr.	Kern	$\delta(^{13}\text{C})$ ($^nJ_{\text{CP}}$)
30	Npq	37.50 q (7.2)	36	Ph6 _{ipso}	139.88 d (2.9)
31	Me2o _{ipso}	132.10 dd (26.7/3.2)	37	To2 _{ipso}	139.89 dd (32.5/5.9)
32	Me4o _{ipso}	133.98 dd (27.1/4.4)	38	To4 _{ipso}	139.92 d (2.3)
33	Me1o _{ipso}	134.06 dd (29.3/4.6)	39	To3 _{ipso}	140.14 d (13.5)
34	Me3o _{ipso}	134.58 dd (32.8/4.7)	40	To1 _{ipso}	141.10 d (14.3)
35	Ph5 _{ipso}	138.76 dd (26.5/5.9)			

Tabelle 52 ^{13}C -NMR-Daten der quartären C-Atome von 2

6.3 Zuordnung der NMR-Spektren von 13–16

6.3.1 Zuordnung der NMR-Spektren von 13

a) ^1H -NMR-Daten von 13:

λ -Twist- isomer	$\delta(^1\text{H})$	Signal- muster	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{HP}}$ [Hz]	δ -Twist- isomer	$\delta(^1\text{H})$	Signal- muster	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{HP}}$ [Hz]
H37,41 _{ax}	8.16	ddd	7.1	11.4/1.0	H37',41' _{ax}	8.08	dd	7.2	10.3
H39 _{ax}	7.70	m	7.3/1.0		H39' _{ax}	7.69	ü		
H38,40 _{ax}	7.64	m	8.0/1.1		H38',40' _{ax}	7.66	ü		
H33 _{eq}	7.49	m	7.1	1.5	H33' _{eq}	7.48	m		
H32,34 _{eq}	7.44	m	7.6	2.0	H32',34' _{eq}	7.46	ü		
H14 _{ax}	7.26	br. d		3.7	H14' _{ax}	7.29	d		3.7
H31,35 _{eq}	7.11	ddd	6.8/1.1	9.5	H31',35' _{eq}	7.16	dd	7.3	9.8
H25 _{eq}	7.04	br. s	–	–	H25' _{eq}	7.04	ü		
H16 _{ax}	6.94	br. s	–	–	H16' _{ax}	6.96	s	–	–
H23 _{eq}	6.79	br. s	–	–	H23' _{eq}	6.79	ü		
H4	4.77	br. m	11.5/7.3		H4'	4.79	ü		
H8	4.46	br. m	11.6/7.4	4.1	H8'	4.48	ü		
H9	4.33	br. m	12.2/6.6		H9'	4.28	ü		
H5	3.92	br. m	12.4/7.4	4.1	H5'	4.01	m		12.0/6.8
H3 _i	3.63	m	10.6/6.0	12.0	H3' _i	3.82	m	8.2	
H18 _{ax}	3.52	s	–	–	H18' _{ax}	3.56	s	–	–
H11 _{eq}	3.07	dddd	13.7/5.6/2.3	10.2	H11' _{eq}	2.93	m	15.3/2.6	
H29 _{eq}	2.68	s	–	–	H29' _{eq}	2.64	s	–	–
H12 _{ax}	2.62	m	14.1/10.1		H12' _{ax}	2.73	dd	15.5/6.9	
H111	2.58	m	14.2/6.8		H111'	2.55	ü		
H101	2.50	m			H101'	2.48	ü		
H22 _{eq}	2.49	m	15.4/1.7		H22' _{eq}	2.67	ü		
H19 _{ax}	2.37	s	–	–	H19 _{ax}	2.38	ü		
H112	2.36	m	9.7/6.8		H112	2.36	ü		
H71,72	2.33	m			H71,72	2.37	ü		
H28 _{eq}	2.27	s	–	–	H28' _{eq}	2.27	ü		
H102	2.23	m	12.8/6.3		H102'	2.22	ü		
H21 _{ax}	2.17	ddd	15.4/7.1	1.8	H21' _{ax}	2.05	ü		
H61,62	2.13	m	16.4/10.6		H61,62	2.19	ü		
H20 _{ax}	2.01	s	–	–	H20' _{ax}	2.05	s	–	–
HO _i	1.74	d	4.7		HO' _i	1.43	d	8.8	
H27 _{eq}	1.66	s		–	H27' _{eq}	1.65	ü		

Tabelle 53 ^1H -NMR-Daten von 13

b) ^{13}C -NMR-Daten von 13:

λ -Twist- isomer	δ (^{13}C)	Signal- muster	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CRh}}$ [Hz]	δ -Twist- isomer	δ (^{13}C)	Signal- muster	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CRh}}$ [Hz]
C17 _{ax}	144.33	d		1.3	C17' _{ax}	144.94	m		
C15 _{ax}	142.83	d	2.0		C15' _{ax}	142.93	d	1.7	
C13 _{ax}	141.57	d	19.5		C13' _{ax}	141.35	ü		
C22 _{eq}	141.49	d	7.0		C22' _{eq}	141.29	ü		
C24 _{eq}	141.13	d	2.1		C24' _{eq}	141.00	ü		
C26 _{eq}	140.12	d	9.5		C26' _{eq}	139.66	d	9.3	
C37,41 _{ax}	136.10	d	13.3		C37',41' _{ax}	135.35	d	11.9	
C39 _{ax}	133.06	d	2.1		C39' _{ax}	133.20	d	2.5	
C30/C36	132.60	m	17.4/8.9		C30'/C36'	132.52	ü		
C25 _{eq}	132.47	d	8.3		C25' _{eq}	132.28	ü		
C30/C36	132.27	d	18.2/9.7	2.6	C30'/C36'	n.d.			
C23 _{eq}	132.14	d	7.5		C23' _{eq}	132.26	ü		
C16 _{ax}	131.86	d	6.6		C16' _{ax}	131.96	ü		
C14 _{ax}	131.81	d	8.7		C14' _{ax}	n.d.			
C33 _{eq}	131.10	d	2.1		C33' _{eq}	131.29	d	1.7	
C31,35 _{eq}	130.40	d	8.3		C31',35' _{eq}	130.17	d	10.2	
C38,40 _{ax}	129.89	d	10.8		C38',40' _{ax}	129.86	m		
C32,34 _{eq}	129.61	d	9.1		C32',34' _{eq}	129.68	m		
C12 _{ax}	125.30	d	41.9		C12' _{ax}	125.42	d	36.5	
C21 _{eq}	124.65	d	37.7		C21' _{eq}	n.d.			
C9	106.83	dd	7.0	9.0	C9'	107.76	dd	7.2	9.0
C5	99.57	dd	7.3	7.4	C5'	99.12	pt	8.5	7.0
C4	94.89	pt	8.3	7.4	C4'	94.04	pt	8.1	8.7
C8	92.35	dd	11.2	6.9	C8'	93.04	dd	11.4	6.7
C3	65.68	d	3.7/1.7		C3'	65.87	m	6.4	
C1	34.63	dd	27.2/20.9		C1'	33.13	dd	27.1/10.2	
C10/C11	31.51	d	1.2		C10'/C11'	31.57	s		
C10/C11	31.17	s	1.7		C10'/C11'	31.21	ü		
C6/C7	30.72	m	2.5		C6'/C7'	n.d.			
C2	30.57	m	25.3/10.0		C2'	30.64	ü		
C6/C7	30.39	m	4.2		C6'/C7'	30.47	ü		
C18 _{ax}	27.02	dt	12.2	2.6	C18' _{ax}	26.77	m	10.2	2.7
C29 _{eq}	25.64	d	5.9		C29' _{eq}	26.00	d	5.1	
C27 _{eq}	24.73	d	5.0		C27' _{eq}	n.d.			
C20 _{ax}	22.44	d	3.3		C20' _{ax}	23.12	d	3.4	
C19 _{ax}	21.04	s			C19' _{ax}	21.06	s		
C28 _{eq}	20.83	s			C28 _{eq}	20.80	s		

Tabelle 54 ^{13}C -NMR-Daten von 13

6.3.2 Zuordnung der NMR-Spektren von 14

a) ^1H -NMR-Daten von 14:

λ -Twist- isomer	$\delta(^1\text{H})$	Signal- muster	$^nJ_{\text{HP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	δ -Twist- isomer	$\delta(^1\text{H})$	Signal- muster	$^nJ_{\text{HP}}$ [Hz]
H37 _{ax}	8.08	pt	8.1	7.5	H37' _{ax}	7.99	ü	
H34,40	7.98	dd		7.6/7.2	H34',40'	7.70	ü	
H31 _{eq}	7.71	pt	7.3	7.6	H31' _{eq}	7.62	ü	
H33,39	7.64	m		7.9	H33',39'	n.d.		
H38 _{ax}	7.59	ddt	3.5/1.1	7.5	H38' _{ax}	n.d.		
H32 _{eq}	7.56	ddt	3.5/0.8	7.5	H32' _{eq}	n.d.		
H14 _{ax}	7.25	br. d	3.6		H14' _{ax}	7.25	ü	
H25 _{eq}	7.12	br. s	–	–	H25' _{eq}	7.15	br. s	–
H16 _{ax}	6.97	br. s	–	–	H16' _{ax}	7.02	br. s	–
H23 _{eq}	6.83	br. s	–	–	H23' _{eq}	6.83	ü	
H8	4.69	m		5.8	H8'	4.48	m	
H5	4.20	m		14.5/7.5	H5'	4.45	m	
H9	4.16	dd		14.7/7.5	H9'	4.21	ü	
H3 _i	3.80	ü		10.2/5.4	H3' _i	4.54	m	
H4	3.76	m		14.4/7.7	H4'	3.90	br. s	–
H18 _{ax}	3.66	s	–	–	H18' _{ax}	3.64	ü	
H11 _{eq}	3.64	m	10.4	13.6/5.6/2.3	H11' _{eq}	2.81	m	14.9/6.6
H12 _{ax}	3.32	dd		13.7/10.6	H12' _{ax}	3.32	ü	
H29 _{eq}	3.01	s			H29' _{eq}	2.97	s	
H71	2.53	m		15.8/9.2	H71'	2.37	ü	
HO _i	2.44	dd	0.9	2.0	HO' _i	2.28	ü	
H72	2.43	ü			H72'	2.22	ü	
H19 _{ax}	2.36	s	–	–	H19' _{ax}	2.37	s	–
H28 _{eq}	2.31	s	–	–	H28' _{eq}	2.30	ü	
H20 _{ax}	2.15	s	–	–	H20' _{ax}	2.14	ü	
H111,112	2.09	m		9.1/6.5	H111',112'	2.18	ü	
H61	2.06	m		12.1/5.3	H61'	1.93	ü	
H101	2.00	m		9.0/8.8	H101	2.04	ü	
H62	1.94	m			H62'	1.89	ü	
H102	1.90	m		15.0/7.8	H102	n.d.		
H21 _{ax}	1.83	ddd	4.4	15.3/6.1	H21' _{ax}	1.59	m	
H27 _{eq}	1.72	s	–	–	H27' _{eq}	1.72	ü	
H22 _{eq}	1.69	ü	6.7	14.2/4.5	H22' _{eq}	1.88	ü	

Tabelle 55 ^1H -NMR-Daten von 14

b) ^{13}C -NMR-Daten von 14:

major	$\delta (^{13}\text{C})$	pattern $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CRh}}$ [Hz]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	minor	$\delta (^{13}\text{C})$	pattern $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
C17 _{ax}	144.27	br. d				C17' _{ax}	144.15	s	–
C35 _{eq}	143.31	d	7.8			C35' _{eq}	n.d.		
C41 _{ax}	142.86	d	8.5			C41' _{ax}	n.d.		
C15 _{ax}	142.79	d	2.0			C15' _{ax}	n.d.		
C13 _{ax}	141.80	d	18.9			C13' _{ax}	n.d.		
C22 _{eq}	141.47	d	7.2			C22' _{eq}	n.d.		
C24 _{eq}	141.11	d	2.6			C24' _{eq}	n.d.		
C26 _{eq}	140.13	d	9.8			C26' _{eq}	139.74	m	
C36 _{ax}	135.37	dd	45.7	1.3		C36' _{ax}	n.d.		
C30 _{eq}	134.23	d	49.6			C30' _{eq}	n.d.		
C25 _{eq}	132.56	d	8.5			C25' _{eq}	n.d.		
C33/C39	132.32	d	1.3			C33'/C39'	n.d.		
C33/C39	132.17	d	1.3			C33'/C39'	n.d.		
C23 _{eq}	132.00	d	7.8			C23' _{eq}	n.d.		
C16 _{ax}	131.75	d	5.9			C16' _{ax}	132.48	ü	
C14 _{ax}	131.73	d	9.1			C14' _{ax}	n.d.		
C37 _{ax}	131.49	d	14.4			C37' _{ax}	130.14	d	14.4
C32 _{eq}	129.77	d	9.8			C32' _{eq}	n.d.		
C38 _{ax}	129.54	d	10.4			C38' _{ax}	n.d.		
C31 _{eq}	129.52	d	13.7			C31' _{eq}	n.d.		
C12 _{ax}	124.88	d	41.1			C12' _{ax}	n.d.		
C21 _{eq}	124.72	d	37.2			C21' _{eq}	n.d.		
C34/C40	122.63	d	5.9			C34'/C40'	122.56	ü	
C34/C40	122.47	d	5.9			C34'/C40'	n.d.		
C9	108.46	pt	8.5	9.0	155.7	C9'	109.01	m	
C4	98.32	pt	7.5	7.7	163.0	C4'	100.58	m	
C5	96.82	dd	11.1	7.1	156.8	C5'	97.78	m	
C8	95.60	dd	9.8	6.4	154.7	C8'	93.64	m	
C3	65.42	d	2.0			C3'	67.60	m	
C1	38.03	dd	27.7/21.2			C1'	39.83	dd	27.4/5.2
C11	32.77	s	–	–		C11'	n.d.		
C7	32.63	s	–	–		C7'	n.d.		
C2	32.50	dd	22.2/5.9			C2'	32.82	ü	
C10	28.73	s	–	–		C10'	n.d.		
C6	28.10	s	–	–		C6'	n.d.		
C18 _{ax}	27.61	dt	13.7	1.9	125.4	C18' _{ax}	26.90	m	12.4
C29 _{eq}	26.34	d	6.5		127.4	C29' _{eq}	26.01	m	7.8
C27 _{eq}	24.67	d	5.2		127.4	C27' _{eq}	24.46	m	
C20 _{ax}	22.41	d	3.3		127.4	C20' _{ax}	23.72	s	–
C19 _{ax}	20.98	s	–	–	126.6	C19' _{ax}	n.d.		
C28 _{eq}	20.83	s	–	–	127.1	C28' _{eq}	n.d.		

Tabelle 56 ^{13}C -NMR-Daten von 14

6.3.3 Zuordnung der NMR-Spektren von 15

a) ¹H-NMR-Daten von 15:

major	$\delta(^1\text{H})$	pattern ¹ H	ⁿ J _{HP} [Hz]	ⁿ J _{HH} [Hz]	minor	$\delta(^1\text{H})$	pattern ¹ H	ⁿ J _{HP} [Hz]	ⁿ J _{HH} [Hz]
H14 _{ax}	7.07	br. d	3.7		H14' _{ax}	7.05	s	–	–
H25 _{eq}	7.03	br. s	–	–	H25' _{eq}	7.06	ü		
H16 _{ax}	6.91	br. s	–	–	H16' _{ax}	6.96	s	–	–
H23 _{eq}	6.76	br. s	–	–	H23' _{eq}	6.75	s	–	–
H4	4.96	m		12.3/4.9	H4'	5.03	m	9.8	
H5	4.89	m		13.7/7.4	H5'	4.93	ü		
H8	4.55	m		7.3/2.2	H8'	4.70	m	7.8	
H9	3.98	m		14.2/7.0	H9'	3.97	ü		
H3 _i	3.59	m	14.8	9.6/5.8/2.2	H3' _i	4.33	m		
H18 _{ax}	3.33	s	–	–	H18' _{ax}	3.34	s	–	–
H11 _{eq}	3.22	dddd	8.4	14.0/5.4/2.4	H11' _{eq}	2.36	ü		
H12 _{ax}	2.80	dd		14.2/10.9	H12' _{ax}	2.95	ddd	9.3	15.0/3.3
H29 _{eq}	2.77	s	–	–	H29' _{eq}	2.77	ü		
HO _i	2.68	d		3.5	HO' _i	2.46	ü		
H111,112	2.54	ü		12.7/7.4	H111',112'	2.51	ü		
H71	2.44	ü		15.6/9.0	H71'	2.38	ü		
H72	2.44	ü		15.6/9.0	H72'	2.33	ü		
H61	2.36	ü		8.7/2.4	H61'	2.40	ü		
H19 _{ax}	2.31	s	–	–	H19' _{ax}	2.30	ü		
H28 _{eq}	2.27	s	–	–	H28' _{eq}	2.26	ü		
H62	2.22	m		13.9/5.5	H62'	2.32	ü		
H101	2.10	ü	4.4	14.6/7.2	H101'	2.13	ü		
H321 _{ax}	2.08	ü		7.1	H321' _{ax}	1.84	ü		
H322 _{ax}	2.08	ü		7.1	H322' _{ax}	1.86	ü		
H20 _{ax}	2.06	s	–	–	H20' _{ax}	2.06	s	–	–
H102	2.02	ü		14.9/7.1	H102'	2.13			
H22 _{eq}	1.85	dddd	13.2/10.2	15.2/2.3	H22' _{eq}	2.18	ü		
H302 _{eq}	1.73	ddd	16.3	14.9/7.3	H302' _{eq}	1.59	ü		
H27 _{eq}	1.63	s	–	–	H27' _{eq}	1.60	s	–	–
H301 _{eq}	1.55	dddd	15.1/2.4	15.3/7.6	H301' _{eq}	1.59			
H21 _{ax}	1.40	m	11.7	15.8/6.2	H21' _{ax}	1.10			
H33 _{ax}	1.38	dt	16.1	7.6	H33' _{ax}	1.25	dt	15.2	7.5
H31 _{eq}	1.12	dt	15.5	7.6	H31' _{eq}	1.14	m		7.1

Tabelle 57 ¹H-NMR-Daten von 15

b) ^{13}C -NMR-Daten von 15:

major	$\delta (^{13}\text{C})$	pattern $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CRh}}$ [Hz]	minor	$\delta (^{13}\text{C})$	pattern $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CRh}}$ [Hz]
C17 _{ax}	144.04	d		1.1	C _{q'}	n.d.			
C15 _{ax}	142.33	s	–	–	C _{q'}	142.00	m		
C13 _{ax}	142.02	d	19.1		C _{q'}	141.42	ü		
C22 _{eq}	141.44	d	7.6		C _{q'}	141.37	ü		
C24 _{eq}	140.73	s	–	–	C _{q'}	140.50	m		
C26 _{eq}	140.28	d	9.6		C _{q'}	140.33	ü		
C25 _{eq}	132.35	d	7.6		C25' _{eq}	132.40	ü		
C23 _{eq}	131.80	d	7.6		C23' _{eq}	131.74	ü		
C16 _{ax}	131.64	d	6.1		C16' _{ax}	132.30	ü		
C14 _{ax}	131.34	d	9.2		C14' _{ax}	130.82	d	9.0	
C21 _{eq}	125.25	d	11.5		C21' _{eq}	127.94	m		
C12 _{ax}	125.13	d	14.5		C12' _{ax}	130.61	m		
C9	106.29	pt	8.4	8.6	C9'	108.14	pt	8.0	7.5
C4	93.73	dd	14.5	8.6	C4'	95.43	pt	8.0	8.6
C5	93.72	dd	11.5	7.5	C5'	91.19	dd	10.4	7.5
C8	93.51	dd	9.8	6.9	C8'	95.95	dd	6.9	6.3
C3	64.93	d	3.4		C3'	69.42	m		
C1	34.81	dd	27.5/16.8		C1'	40.90	dd	27.0/3.5	
C11	33.27	s	–	–	C11'	32.79	s	–	–
C7	31.78	s	–	–	C7'	30.94	m		
C6	29.31	s	–	–	C6'/C10'	30.15	br. s	–	–
C10	28.92	s	–	–	C6'/C10'	29.57	br. s	–	–
C18 _{ax}	27.68	dt	15.0	2.3	C18' _{ax}	28.69	m		
C2	27.43	dd	23.1/6.7		C2'	30.90	m		
C29 _{eq}	26.15	d	6.5		C29' _{eq}	25.72	d	9.0	
C27 _{eq}	24.63	d	4.6		C27' _{eq}	24.32	d	4.8	
C20 _{ax}	22.52	d	2.7		C20' _{ax}	23.80	d	2.8	
C32 _{ax}	20.93	d	24.5		C32' _{ax}	17.29	d	25.6	
C19 _{ax}	20.92	s	–	–	C19' _{ax}	20.71	ü		
C28 _{eq}	20.78	s	–	–	C28' _{eq}	20.75	ü		
C30 _{eq}	18.85	d	26.8		C30' _{eq}	20.73	ü		
C33 _{ax}	8.88	d	3.1		C33' _{ax}	8.20	d	4.2	
C31 _{eq}	8.41	d	3.1		C31' _{eq}	8.70	d	3.8	

Tabelle 58 ^{13}C -NMR-Daten von 15

6.3.4 Zuordnung der NMR-Spektren von 16

a) ^1H -NMR-Daten von 16:

major	$\delta(^1\text{H})$	pattern ^1H	$^nJ_{\text{HP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]	minor	$\delta(^1\text{H})$	pattern ^1H	$^nJ_{\text{HP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{HH}}$ [Hz]
H38 _{ax}	9.20	dd	15.2	7.4	H38' _{ax}	9.10	dd	14.9	7.2
H40 _{ax}	7.75	pt		8.0/7.6	H40' _{ax}	7.75	ü		
H33 _{eq}	7.43	pt		7.7	H33' _{eq}	7.45	ü		
H39 _{ax}	7.33	pt		7.4	H39' _{ax}	7.31	ü		
H14 _{ax}	7.21	d	3.0		H14' _{ax}	7.25	d	3.0	
H41 _{ax}	7.05	ddd	3.5/1.7	8.1	H41' _{ax}	7.06	ü		
H34 _{eq}	7.05	ddd	3.5/1.7	8.1	H34' _{eq}	7.05	ü		
H25 _{eq}	7.01	s	–	–	H25' _{eq}	6.99	ü		
H16 _{ax}	6.92	s	–	–	H16' _{ax}	6.94	s	–	–
H32 _{eq}	6.81	pt		7.4	H32' _{eq}	6.79	ü		
H23 _{eq}	6.78	s	–	–	H23' _{eq}	6.77	ü		
H31 _{eq}	6.62	ddd	11.5	7.5/1.1	H31' _{eq}	6.58	dd	10.9	7.7
H4	4.37	m		6.7	H4'	4.35	ü		
H9	4.33	m			H9'	4.33	ü		
H8	4.29	m		11.7/7.5	H8'	4.33	ü		
H5	4.09	m		7.9	H5'	4.17	m		7.5
H36 _{eq}	3.96	s	–	–	H36' _{eq}	3.99	ü		
H18 _{ax}	3.63	s	–	–	H18' _{ax}	3.69	s	–	–
H3 _i	3.60	ü			H3' _i	3.83	ü		
H43 _{ax}	3.59	s	–	–	H43' _{ax}	3.58	s	–	–
H22 _{eq}	2.88	ü	9.5	16.4	H22' _{eq}	3.12	m		13.5/5.1
H11 _{eq}	2.88	ü	9.5	16.4	H11' _{eq}	2.85	ü		
H101	2.61	ü		17.8/7.4	H101'	2.59	ü		
H12 _{ax}	2.59	ü			H12' _{ax}	2.61	ü		
H29 _{eq}	2.57	s	–	–	H29' _{eq}	2.50	ü		
H21 _{ax}	2.49	m	2.0	15.9/6.5	H21' _{ax}	2.25	ü		
H111	2.37	ü			H111'	n.d.			
H19 _{ax}	2.37	s	–	–	H19' _{ax}	2.37	ü		
H61	2.35	ü			H61'	2.38	ü		
H71	2.28	ü			H71	n.d.			
H102	2.29	ü			H102	n.d.			
H28 _{eq}	2.27	s	–	–	H28' _{eq}	2.25	ü		
H62	2.16	ü			H62'	2.16	ü		
H71	2.14	ü			H71'	n.d.			
H102	2.11	ü			H102'	n.d.			
H20 _{ax}	2.00	s	–	–	H20' _{ax}	2.03	s	–	–
HO _i	1.79	d		4.9	HO' _i	1.31	d		9.9
H27 _{eq}	1.64	s	–	–	H27' _{eq}	1.63	s	–	–

Tabelle 59 ^1H -NMR-Daten von 16

b) ^{13}C -NMR-Daten von 16:

major	δ (^{13}C)	pattern $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]	$^nJ_{\text{CRh}}$ [Hz]	minor	δ (^{13}C)	pattern $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$^nJ_{\text{CP}}$ [Hz]
C42 _{ax}	162.40	d	2.8		C42' _{ax}	162.21	d	2.3
C35 _{eq}	160.07	d	5.5		C35' _{eq}	160.18	m	
C17 _{ax}	144.34	s	–	–	C17' _{ax}	144.87	br. s	–
C13 _{ax}	142.64	d	19.3		C13' _{ax}	142.36	m	
C15 _{ax}	142.62	d	2.3		C15' _{ax}	142.97	d	2.3
C22 _{eq}	141.66	d	7.4		C22' _{eq}	141.45	d	7.8
C24 _{eq}	140.81	d	2.3		C24' _{eq}	n.d.		
C38 _{ax}	140.78	d	24.4		C38' _{ax}	140.89	ü	
C26 _{eq}	140.34	d	9.2		C26' _{eq}	139.89	d	9.7
C40 _{ax}	135.49	d	1.8		C40' _{ax}	135.64	m	
C33 _{eq}	132.67	d	2.3		C33' _{eq}	133.34	ü	
C31 _{eq}	132.44	d	5.1		C31' _{eq}	132.54	ü	
C25 _{eq}	132.33	d	8.3		C25' _{eq}	132.20	ü	
C23 _{eq}	132.08	d	7.8		C23' _{eq}	131.95	ü	
C16 _{ax}	131.53	d	6.0		C16' _{ax}	131.59	d	8.7
C14 _{ax}	131.24	d	9.7		C14' _{ax}	131.30	ü	
C12 _{ax}	125.67	d	39.5		C12' _{ax}	127.13	ü	
C21 _{eq}	125.16	d	34.0		C21' _{eq}	125.44	ü	
C39 _{ax}	121.34	d	15.2		C39' _{ax}	121.38	d	13.3
C32 _{eq}	120.89	d	8.7		C32' _{eq}	120.91	d	8.3
C37 _{ax}	117.57	dd	41.8/1.8		C37' _{ax}	n.d.		
C30 _{eq}	117.07	d	42.7		C30' _{eq}	115.15	m	
C41 _{ax}	113.26	d	2.8		C41' _{ax}	n.d.		
C34 _{eq}	111.93	d	5.1		C34' _{eq}	111.82	ü	
C9	104.64	dd	6.2	9.1	C9'	105.38	m	
C5	98.63	pt	8.7	7.5	C5'	97.63	m	
C4	94.77	pt	8.7	8.3	C4'	93.71	m	
C8	89.54	dd	12.4	6.6	C8'	90.03	m	
C3	66.25	dd	4.1	2.3	C3'	66.85	m	
C36 _{eq}	55.99	s	–	–	C36' _{eq}	55.86	ü	
C43 _{ax}	55.99	s	–	–	C43' _{ax}	n.d.		
C10	33.24	d	1.8		C10'	n.d.		
C6	32.17	d	4.1		C6'	n.d.		
C1	32.09	dd	11.7/5.3		C1'	31.04	m	
C11	29.74	s	–	–	C11'	n.d.		
C7	29.28	d	3.2		C7'	n.d.		
C2	28.28	dd	26.0/5.7		C2'	29.00	ü	
C18 _{ax}	26.76	dd	12.4	2.5	C18' _{ax}	26.11	ü	
C29 _{eq}	25.53	d	5.5		C29' _{eq}	25.61	ü	
C27 _{eq}	24.65	d	4.6		C27' _{eq}	24.74	s	–
C20 _{ax}	22.54	d	3.2		C20' _{ax}	22.44	d	2.8
C19 _{ax}	21.05	s	–	–	C19' _{ax}	21.09	s	–
C28 _{eq}	20.79	s	–	–	C28' _{eq}	20.74	s	–

Tabelle 60 ^{13}C -NMR-Daten von 16

6.4 Ergebnisse der quantitativen NMR-Strukturanalyse für 13 – 16

6.4.1 Experimentelle und berechnete H...H-Distanzen für den Komplex 13

a) Hauptisomer von 13:

Die Distanzdaten für das Hauptisomer von 13 sind in Tabelle 40 (S. 178) aufgeführt.

b) Nebenisomer von 13:

Nr.	Atompaar	<i>d</i> [Å]	NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>	Nr.	Atompaar	<i>d</i> [Å]	NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>																														
			δ / λ	δ	δ	δ				δ / λ	δ	δ	δ																														
1*	H11' _{eq} H12' _{ax}	1.80	1.76 / 1.75	1.76	1.76	14	H31',35' _{eq} H4'	2.09	2.67 / 2.89	1.78	2.39																																
2	H31',35' _{eq} H32',34' _{eq}	2.21	2.41 / 2.41	2.41	2.45	15	H31',35' _{eq} H5'	2.73	3.09 / 2.84	2.77	3.33																																
3	H38',40' _{ax} H37',41' _{ax}	2.19	2.42 / 2.45	2.42	2.46	16	H31',35' _{eq} H18' _{ax}	2.29	2.15 / 2.23	2.92	2.32																																
4	H14' _{ax} H18' _{ax}	2.11	2.18 / 2.28	2.19	2.22	17	H37',41' _{ax} H4'	2.21	2.75 / 2.64	2.93	2.95																																
5	H16' _{ax} H20' _{ax}	2.31	2.38 / 2.34	2.40	2.37	18	H37',41' _{ax} H29' _{eq}	2.03	2.45 / 2.55	2.42	2.38																																
6	H5' H61'	2.17	2.23 / 2.23	2.23	2.29	19	H38',40' _{ax} H29' _{eq}	3.09	3.94 / 3.97	4.01	3.83																																
7	H3' H12' _{ax}	2.06	2.23 / 3.12	2.17	2.26	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4"><i>RMS</i> [Å]</th> </tr> <tr> <th>NOE-Kontakte</th> <th><i>RSA</i></th> <th><i>DG</i></th> <th><i>FF</i></th> </tr> <tr> <th></th> <th>δ / λ</th> <th>δ</th> <th>δ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1–19</td> <td>0.35 / 0.46</td> <td>0.37</td> <td>0.35</td> </tr> <tr> <td>1–3</td> <td>0.18 / 0.19</td> <td>0.18</td> <td>0.21</td> </tr> <tr> <td>4–6</td> <td>0.07 / 0.11</td> <td>0.08</td> <td>0.10</td> </tr> <tr> <td>7–19</td> <td>0.41 / 0.54</td> <td>0.44</td> <td>0.40</td> </tr> <tr> <td>7–9</td> <td>0.31 / 0.76</td> <td>0.25</td> <td>0.33</td> </tr> </tbody> </table>						<i>RMS</i> [Å]				NOE-Kontakte	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>		δ / λ	δ	δ	1–19	0.35 / 0.46	0.37	0.35	1–3	0.18 / 0.19	0.18	0.21	4–6	0.07 / 0.11	0.08	0.10	7–19	0.41 / 0.54	0.44	0.40	7–9	0.31 / 0.76	0.25	0.33
<i>RMS</i> [Å]																																											
NOE-Kontakte	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>																																								
	δ / λ	δ	δ																																								
1–19	0.35 / 0.46	0.37	0.35																																								
1–3	0.18 / 0.19	0.18	0.21																																								
4–6	0.07 / 0.11	0.08	0.10																																								
7–19	0.41 / 0.54	0.44	0.40																																								
7–9	0.31 / 0.76	0.25	0.33																																								
8	H3' H22' _{eq}	1.96	2.33 / 2.70	2.39	2.34																																						
9	H3' HO'	2.46	2.81 / 2.24	2.45	2.84																																						
10	H11' _{eq} H20' _{ax}	2.24	2.23 / 2.25	1.87	2.19																																						
11	H5' H18' _{ax}	2.63	3.04 / 2.96	3.07	2.91																																						
12	H8' H18' _{ax}	2.42	2.50 / 2.59	2.53	2.56																																						
13	H31',35' _{eq} H21' _{ax}	2.18	2.44 / 2.49	2.16	2.34																																						

Tabelle 61 Experimentelle und berechnete Distanzen für das Nebenisomer von 13; der zur Eichung verwendete Kontakt ist mit einem Stern markiert

6.4.2 Experimentelle und berechnete H...H-Distanzen für den Komplex 14

a) Hauptisomer von 14:

Nr.	Atompaar		NOE <i>d</i> [Å]	<i>RSA</i>		<i>DG</i>		<i>FF</i>		Nr.	Atompaar		NOE <i>d</i> [Å]	<i>RSA</i>		<i>DG</i>		<i>FF</i>	
				λ / δ	λ	λ	λ	λ / δ	λ					λ	λ	λ / δ	λ	λ	λ
1*	H21 _{ax}	H22 _{eq}	1.94	1.76 / 1.76	1.78	1.77	41	H4	H101	3.55	4.17 / 4.17	4.14	4.22						
2*	H4	H5	2.29	2.36 / 2.36	2.61	2.47	42	H8	H18 _{ax}	2.44	2.47 / 2.47	1.84	2.42						
3	H8	H9	2.84	2.49 / 2.49	2.62	2.46	43	H8	H23 _{eq}	4.17	4.39 / 4.39	4.36	4.49						
4	H101	H102	2.21	1.74 / 1.74	1.79	1.76	44	H8	H27 _{eq}	2.22	2.46 / 2.45	1.72	2.21						
5	H31 _{eq}	H32 _{eq}	2.27	2.46 / 2.46	2.50	2.47	45	H8	H61	3.49	4.19 / 4.19	4.15	4.15						
6	H33 _{eq}	H34 _{eq}	2.20	2.45 / 2.45	2.47	2.47	46	H8	H62	3.93	3.98 / 3.98	4.11	4.02						
7	H39 _{ax}	H40 _{ax}	2.27	2.45 / 2.45	2.47	2.47	47	H8	H102	3.46	3.66 / 3.66	3.65	3.73						
8	H14 _{ax}	H18 _{ax}	2.22	2.28 / 2.28	2.27	2.22	48	H9	H23 _{eq}	4.27	5.02 / 5.02	4.63	4.75						
9	H14 _{ax}	H19 _{ax}	2.51	2.47 / 2.47	2.47	2.47	49	H9	H25 _{eq}	3.82	3.75 / 3.75	3.94	4.01						
10	H16 _{ax}	H19 _{ax}	2.39	2.50 / 2.51	2.50	2.49	50	H9	H29 _{eq}	2.27	2.30 / 2.31	2.75	2.68						
11	H16 _{ax}	H20 _{ax}	2.25	2.39 / 2.54	2.37	2.34	51	H16 _{ax}	H27 _{eq}	3.48	3.85 / 3.85	4.27	3.82						
12	H23 _{eq}	H27 _{eq}	2.19	2.28 / 2.28	2.28	2.30	52	H18 _{ax}	H61	3.13	4.13 / 4.13	3.83	4.07						
13	H23 _{eq}	H28 _{eq}	2.37	2.51 / 2.51	2.51	2.49	53	H18 _{ax}	H71	2.55	2.27 / 2.27	1.83	2.25						
14	H25 _{eq}	H28 _{eq}	2.40	2.46 / 2.46	2.48	2.46	54	H27 _{eq}	H71	3.24	3.72 / 3.72	3.41	3.73						
15	H25 _{eq}	H29 _{eq}	2.17	2.31 / 2.31	2.31	2.27	55	H29 _{eq}	H101	3.26	3.33 / 3.33	4.04	3.65						
16	H4	H111,112	2.22	2.31 / 2.31	2.29	2.35	56	H61	H71	2.46	2.32 / 2.32	2.24	2.30						
17	H5	H61	2.21	2.32 / 2.32	2.29	2.30	57	H62	H71	2.59	3.04 / 3.04	3.08	3.01						
18	H5	H62	2.76	2.90 / 2.90	2.96	2.87	58	H72	H102	3.15	2.90 / 2.90	2.83	2.79						
19	H8	H71	2.39	2.35 / 2.35	2.30	2.55	59	H31 _{eq}	H21 _{ax}	2.81	2.88 / 2.88	2.96	2.91						
20	H8	H72	2.37	2.49 / 2.49	2.46	2.30	60	H31 _{eq}	H22 _{eq}	3.20	3.66 / 3.66	3.68	3.71						
21	H9	H101	2.26	2.19 / 2.20	2.27	2.31	61	H31 _{eq}	H5	2.79	3.52 / 3.53	2.93	3.08						
22	H9	H102	2.83	2.82 / 2.82	2.95	2.88	62	H31 _{eq}	H18 _{ax}	2.29	2.11 / 2.11	2.46	2.15						
23	H3	H11 _{eq}	2.55	2.43 / 2.56	2.41	2.42	63	H31 _{eq}	H61	4.78	5.17 / 5.17	4.69	4.62						
24	H3	H12 _{ax}	2.62	3.05 / 2.32	2.98	3.04	64	H32 _{eq}	H5	4.27	4.82 / 4.82	4.39	4.23						
25	H3	H21 _{ax}	2.28	2.33 / 3.01	2.37	2.29	65	H32 _{eq}	H18 _{ax}	3.94	4.47 / 4.47	4.85	4.52						
26	H3	H22 _{eq}	2.67	2.66 / 2.31	2.64	2.65	66	H37 _{ax}	H12 _{ax}	2.05	2.17 / 2.17	1.95	2.13						
27	H3	HO	2.29	2.31 / 2.26	2.16	2.24	67	H37 _{ax}	HO	3.51	4.11 / 5.36	3.74	3.64						
28	H3	H16 _{ax}	3.71	3.79 / 5.56	3.92	4.02	68	H37 _{ax}	H4	3.26	3.59 / 3.58	3.81	3.84						
29	H3	H20 _{ax}	2.77	2.30 / 3.86	2.31	2.60	69	H37 _{ax}	H9	4.66	4.51 / 4.50	4.67	5.09						
30	H11 _{eq}	HO	2.72	3.55 / 2.41	2.89	2.57	70	H37 _{ax}	H29 _{eq}	2.54	2.63 / 2.63	2.19	2.90						
31	H11 _{eq}	H20 _{ax}	2.29	2.28 / 2.06	2.06	2.20	71	H37 _{ax}	H111,112	3.47	3.01 / 3.00	3.82	3.61						
32	H12 _{ax}	HO	2.86	3.34 / 3.51	2.91	2.80	72	H38 _{ax}	H4	4.26	4.65 / 4.65	4.99	4.89						
33	H12 _{ax}	H9	4.22	4.06 / 4.07	4.26	4.20	73	H40 _{ax}	H4	3.79	4.46 / 4.46	4.56	4.34						
34	H12 _{ax}	H20 _{ax}	2.74	3.82 / 3.62	3.63	3.74													
35	H12 _{ax}	H29 _{eq}	2.03	2.13 / 2.27	1.98	2.16													
36	H21 _{ax}	H14 _{ax}	3.83	3.85 / 3.85	4.07	4.07													
37	H21 _{ax}	H18 _{ax}	2.97	2.96 / 2.96	3.05	2.68													
38	H22 _{eq}	HO	2.89	2.28 / 3.63	3.10	3.36													
39	H4	H29 _{eq}	3.58	4.49 / 4.49	4.17	4.55													
40	H4	H62	3.03	3.63 / 3.63	3.78	3.65													

NOE-Kontakte	RMS [Å]		
	<i>RSA</i> λ / δ	<i>DG</i> λ	<i>FF</i> λ
1–73	0.39 / 0.75	0.38	0.36
1–7	0.27 / 0.27	0.27	0.28
8–22	0.10 / 0.12	0.11	0.09
23–73	0.45 / 0.89	0.44	0.41
23–29	0.25 / 0.87	0.25	0.22

Tabelle 62 Experimentelle und berechnete Distanzen für das Hauptisomer von 14; die zur Eichung verwendeten Kontakte sind mit einem Stern markiert.

b) Nebenisomer von 14:

Nr.	Atompaar		NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>	Nr.	Atompaar		NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>	
			$d[\text{\AA}]$	δ / λ	δ	δ				$d[\text{\AA}]$	δ / λ	δ	δ	
1*	H4'	H5'	2.41	2.36 / 2.36	2.34	2.47	11	H12' _{ax}	HO'	2.25	3.51 / 3.34	2.41	3.39	
2	H14' _{ax}	H18' _{ax}	2.26	2.28 / 2.28	2.25	2.22	12	H8'	H18' _{ax}	2.06	2.47 / 2.47	2.13	2.43	
3	H16' _{ax}	H19' _{ax}	2.40	2.51 / 2.50	2.50	2.50	13	H8'	H27' _{eq}	2.32	2.45 / 2.46	3.00	2.17	
4	H16' _{ax}	H20' _{ax}	2.39	2.54 / 2.39	2.51	2.36	14	H9'	H29' _{eq}	2.49	2.31 / 2.30	1.59	2.74	
5	H25' _{eq}	H29' _{eq}	2.34	2.31 / 2.31	2.31	2.27	<i>RMS</i> [\AA]							
6	H5'	H61'	1.92	2.32 / 2.32	2.30	2.30	NOE-		<i>RSA</i>		<i>DG</i>		<i>FF</i>	
7	H8'	H71'	2.34	2.35 / 2.35	2.38	2.30	Kontakte		δ / λ		δ		δ	
8	H9'	H101'	2.01	2.20 / 2.19	2.18	2.31	1–14	0.39 / 0.41		0.33		0.36		
							1	0.05 / 0.05		0.07		0.06		
							2–8	0.18 / 0.17		0.17		0.19		
9	H3'	H12' _{ax}	2.25	2.32 / 3.05	2.19	2.24	9–14	0.56 / 0.59		0.47		0.51		
10	H3'	HO'	2.53	2.26 / 2.31	2.39	2.30	9–10	0.20 / 0.59		0.11		0.16		

Tabelle 63 Experimentelle und berechnete Distanzen für das Nebenisomer von 14; der zur Eichung verwendete Kontakt ist mit einem Stern markiert.

b) Nebenisomer von 15:

Nr.	Atompaar	<i>d</i> [Å]	NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>	Nr.	Atompaar	<i>d</i> [Å]	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>
			δ / λ	δ	δ	δ / λ				δ	δ	
1*	H11' _{eq} H12' _{ax}	1.77	1.77 / 1.77	1.76	1.76	15	H4' H72'	2.89	4.29 / 4.29	3.56	5.31	
2*	H21' _{ax} H22' _{eq}	1.80	1.76 / 1.76	1.77	1.76	16	H8' H18' _{ax}	2.39	3.08 / 3.25	2.82	2.44	
						17	H8' H27' _{eq}	2.29	2.21 / 2.32	2.56	2.16	
3	H16' _{ax} H19' _{ax}	2.45	2.56 / 2.57	2.56	2.51	18	H301',302' _{eq} H4'	2.76	2.60 / 2.46	3.88	2.46	
4	H16' _{ax} H20' _{ax}	2.36	2.36 / 2.35	2.36	2.37	19	H33' _{ax} H22' _{eq}	2.54	3.77 / 3.86	2.85	2.59	
5	H23' _{eq} H27' _{eq}	2.43	2.25 / 2.25	2.25	2.32	20	H33' _{ax} H4'	2.80	3.01 / 3.11	1.98	4.71	
6	H8' H71'	2.23	2.23 / 2.33	2.42	2.29	21	H33' _{ax} H5'	3.71	4.81 / 4.86	4.03	5.79	
7	H322' _{ax} H33' _{ax}	2.18	2.45 / 2.37	2.42	2.42							
8	H3' H12' _{ax}	2.47	2.29 / 3.06	2.41	2.27							
9	H3' H21' _{ax}	3.09	3.04 / 2.32	3.07	3.02							
10	H3' H22' _{eq}	2.60	2.31 / 2.61	2.54	2.32							
11	H3' HO'	2.74	2.77 / 2.25	2.71	2.82							
12	H33' _{ax} H3'	2.88	2.51 / 4.28	2.81	2.13							
13	H12' _{ax} H20' _{ax}	2.33	3.79 / 3.81	2.55	3.70							
14	H12' _{ax} H29' _{eq}	1.89	2.07 / 2.08	1.76	2.16							

<i>RMS</i> [Å]			
NOE-Kontakte	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>
	δ / λ	δ	δ
1–21	0.61 / 0.74	0.38	0.89
1–2	0.03 / 0.03	0.02	0.03
3–7	0.15 / 0.13	0.16	0.12
8–21	0.74 / 0.90	0.46	1.09
8–12	0.22 / 0.79	0.05	0.37

Tabelle 65 Experimentelle und berechnete Distanzen für das Nebenisomer von 15; die zur Eichung verwendeten Kontakte sind mit einem Stern markiert

6.4.4 Experimentelle und berechnete H...H-Distanzen für den Komplex 16

a) Hauptisomer von 16

Nr.	Atompaar		NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>	Nr.	Atompaar		NOE	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>
			d [Å]	λ / δ	λ	λ				d [Å]	λ / δ	λ	λ
1*	H21 _{ax}	H22 _{eq}	1.79	1.76 / 1.77	1.76	1.76	34	H12 _{ax}	H20 _{ax}	3.85	3.69 / 3.73	3.50	3.67
2	H101	H102	2.01	1.75 / 1.75	1.78	1.76	35	H22 _{eq}	HO	2.76	2.20 / 3.09	1.90	2.36
3	H111	H11 _{eq2}	2.12	1.73 / 1.75	1.75	1.76	36	H5	H18 _{ax}	3.01	3.28 / 2.96	3.02	3.09
4	H32 _{eq}	H33 _{eq}	2.49	2.31 / 2.44	2.48	2.48	37	H8	H18 _{ax}	2.47	2.44 / 2.54	2.46	2.41
5	H33 _{eq}	H34 _{eq}	2.39	2.44 / 2.47	2.41	2.46	38	H8	H27 _{eq}	2.29	2.19 / 2.20	2.81	2.13
6	H38 _{ax}	H39 _{ax}	2.75	2.43 / 2.45	2.46	2.45	39	H9	H25 _{eq}	3.59	4.15 / 3.97	3.72	4.12
7	H39 _{ax}	H40 _{ax}	2.49	2.51 / 2.47	2.48	2.48	40	H9	H29 _{eq}	2.07	2.59 / 2.45	2.34	2.91
8	H40 _{ax}	H41 _{ax}	2.30	2.41 / 2.40	2.44	2.44	41	H14 _{ax}	H27 _{eq}	3.35	4.12 / 3.99	3.87	4.19
							42	H16 _{ax}	H27 _{eq}	3.20	3.64 / 3.56	3.70	3.78
9	H14 _{ax}	H18 _{ax}	2.34	2.24 / 2.25	2.24	2.24	43	H18 _{ax}	H61	2.49	3.54 / 2.61	3.60	3.91
10	H14 _{ax}	H19 _{ax}	2.51	2.42 / 2.54	2.47	2.46	44	H31 _{eq}	H22 _{eq}	4.20	4.42 / 4.31	4.33	4.22
11	H16 _{ax}	H19 _{ax}	2.52	2.50 / 2.44	2.49	2.50	45	H31 _{eq}	H4	2.40	2.45 / 2.41	2.36	2.72
12	H16 _{ax}	H20 _{ax}	2.33	2.28 / 2.32	2.40	2.35	46	H31 _{eq}	H5	3.61	3.47 / 3.66	3.61	3.91
13	H23 _{eq}	H27 _{eq}	2.20	2.31 / 2.39	2.28	2.31	47	H31 _{eq}	H43 _{ax}	3.39	3.98 / 4.04	3.55	4.12
14	H23 _{eq}	H28 _{eq}	2.42	2.47 / 2.36	2.49	2.51	48	H31 _{eq}	H111	3.85	4.37 / 4.19	4.07	4.63
15	H25 _{eq}	H28 _{eq}	2.45	2.50 / 2.57	2.46	2.45	49	H34 _{eq}	H5	4.10	4.19 / 4.15	4.32	4.01
16	H25 _{eq}	H29 _{eq}	2.28	2.35 / 2.24	2.27	2.28	50	H34 _{eq}	H36 _{eq}	2.21	2.37 / 2.27	2.27	2.27
17	H4	H111	2.09	2.17 / 2.21	2.18	2.33	51	H36 _{eq}	H21 _{ax}	3.24	3.02 / 3.15	3.27	2.83
18	H4	H112 _{eq}	2.60	2.71 / 2.75	2.77	2.52	52	H36 _{eq}	H14 _{ax}	2.92	3.00 / 3.15	3.10	3.23
19	H5	H61	2.33	2.43 / 2.19	2.33	2.30	53	H38 _{ax}	H4	2.44	2.56 / 2.96	2.57	2.65
20	H5	H62	2.68	2.86 / 2.44	2.81	2.86	54	H38 _{ax}	H5	4.26	4.47 / 4.62	4.49	4.56
21	H8	H71	2.28	2.23 / 2.38	2.21	2.29	55	H38 _{ax}	H29 _{eq}	2.14	2.21 / 2.27	2.31	2.22
22	H8	H72	2.73	2.63 / 2.92	2.70	2.56	56	H38 _{ax}	H101	2.37	3.07 / 2.33	2.54	3.99
23	H9	H101	2.26	2.29 / 2.30	2.29	2.31	57	H38 _{ax}	H111	2.65	2.88 / 2.97	2.69	2.29
							58	H39 _{ax}	H29 _{eq}	2.91	3.44 / 3.54	3.59	3.50
24	H3	H11 _{eq}	2.18	2.38 / 2.69	2.35	2.41	59	H39 _{ax}	H111	3.73	3.89 / 4.05	3.87	3.72
25	H3	H12 _{ax}	3.52	3.03 / 2.29	3.05	3.04	60	H41 _{ax}	H43 _{ax}	2.14	2.34 / 2.31	2.14	2.30
26	H3	H21 _{ax}	2.78	2.21 / 3.04	2.58	2.31							
27	H3	H22 _{eq}	2.18	2.61 / 2.39	2.80	2.65							
28	H3	HO	2.66	2.41 / 2.80	2.64	2.80							
29	H3	H16 _{ax}	3.33	4.20 / 6.32	3.58	4.05							
30	H3	H20 _{ax}	3.07	2.53 / 3.89	2.16	2.80							
										<i>RMS</i> [Å]			
										NOE-	<i>RSA</i>	<i>DG</i>	<i>FF</i>
										Kontakte	λ / δ	λ	λ
										1–60	0.36 / 0.50	0.33	0.44
										1–8	0.21 / 0.20	0.19	0.20
										9–23	0.09 / 0.12	0.08	0.10
										24–60	0.44 / 0.63	0.41	0.54
										24–30	0.52 / 1.28	0.47	0.44
31	H11 _{eq}	HO	2.76	3.46 / 2.76	3.59	3.34							
32	H11 _{eq}	H20 _{ax}	2.13	2.18 / 2.25	1.87	2.18							
33	H12 _{ax}	HO	2.93	3.25 / 3.62	3.09	2.61							

Tabelle 66 Experimentelle und berechnete Distanzen für das Hauptisomer von **16**; die zur Eichung verwendeten Kontakte sind mit einem Stern markiert.

b) Nebenisomer von 16:

Nr.	Atompaar	NOE				Nr.	Atompaar	NOE					
		d [Å]	RSA δ / λ	DG δ	FF δ			d [Å]	RSA δ / λ	DG δ	FF δ		
1*	H21' _{ax} H22' _{eq}	1.77	1.77 / 1.76	1.77	1.76	18	H8'	H18' _{ax}	2.29	2.54 / 2.44	2.36	2.52	
2	H32' _{eq} H33' _{eq}	2.13	2.44 / 2.31	2.44	2.45	19	H9'	H29' _{eq}	2.32	2.45 / 2.59	2.73	2.79	
3	H38' _{ax} H39' _{ax}	2.73	2.45 / 2.43	2.45	2.45	20	H31' _{eq}	H4'	2.12	2.41 / 2.45	2.14	2.80	
4	H14' _{ax} H18' _{ax}	2.44	2.25 / 2.24	2.22	2.22	21	H31' _{eq}	H5'	3.04	3.66 / 3.47	3.18	3.97	
5	H14' _{ax} H19' _{ax}	2.49	2.54 / 2.42	2.46	2.45	22	H34' _{eq}	H36' _{eq}	2.09	2.27 / 2.37	1.99	2.27	
6	H16' _{ax} H19' _{ax}	2.43	2.44 / 2.50	2.48	2.50	23	H36' _{eq}	H14' _{ax}	3.11	3.15 / 3.00	3.26	3.36	
7	H16' _{ax} H20' _{ax}	2.26	2.32 / 2.28	2.33	2.36	24	H38' _{ax}	H12' _{ax}	2.40	2.70 / 2.63	2.57	2.94	
8	H25' _{eq} H28' _{eq}	2.28	2.57 / 2.50	2.47	2.46	25	H38' _{ax}	H4'	2.38	2.96 / 2.56	2.60	2.85	
9	H25' _{eq} H29' _{eq}	2.35	2.24 / 2.35	2.26	2.28	26	H38' _{ax}	H29' _{eq}	2.33	2.27 / 2.21	2.38	2.30	
10	H5'	H61'	2.18	2.19 / 2.43	2.17	2.27	27	H38' _{ax}	H111'	2.56	2.97 / 2.88	2.70	3.46
11	H5'	H62'	2.43	2.44 / 2.86	2.44	2.54							
12	H3'	H11' _{eq}	2.29	2.69 / 2.38	2.50	2.59							
13	H3'	H12' _{ax}	2.34	2.29 / 3.03	2.34	2.27							
14	H3'	H22' _{eq}	2.48	2.39 / 2.61	2.39	2.35							
15	H11' _{eq}	HO'	2.65	2.76 / 3.46	2.68	2.74							
16	H11' _{eq}	H20' _{ax}	2.10	2.25 / 2.18	2.13	2.17							
17	H5'	H18' _{ax}	2.91	2.96 / 3.28	3.32	2.86							

<i>RMS</i> [Å]			
NOE-Kontakte	RSA δ / λ	DG δ	FF δ
1–27	0.25 / 0.30	0.17	0.36
1–3	0.24 / 0.20	0.24	0.24
4–11	0.13 / 0.21	0.11	0.12
12–27	0.30 / 0.35	0.19	0.44
12–14	0.24 / 0.41	0.13	0.19

Tabelle 67 Experimentelle und berechnete Distanzen für das Nebenisomer von **16**; die zur Eichung verwendeten Kontakte sind mit einem Stern markiert.

6.5 Auswertung des Vier-Seiten-Austausches der EXSY-Spektren

a) MATHEMATICA-Kommandodatei: `exsy_nosym_jordan.nb`

Eingabedatei: `exsymat.txt`

Ausgabe: `kin`

$$\begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} & I_{14} \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} & I_{24} \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} & I_{34} \\ I_{41} & I_{42} & I_{43} & I_{44} \\ I_{11}^0 & I_{22}^0 & I_{33}^0 & I_{44}^0 \\ \tau_m & T_1 & T_1 & T_1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -T_{1,1}^{-1} - \sum_l k_{1l} & k_{21} & k_{31} & k_{41} \\ k_{12} & -T_{1,2}^{-1} - \sum_l k_{2l} & k_{32} & k_{42} \\ k_{13} & k_{12} & -T_{1,3}^{-1} - \sum_l k_{3l} & k_{43} \\ k_{14} & k_{24} & k_{34} & -T_{1,4}^{-1} - \sum_l k_{4l} \end{pmatrix}$$

```

Remove["Global`*"]
intmat = ReadList["exsymat.txt", Number, RecordLists -> True];
intmat // MatrixForm
zeiten = Last[intmat];
intmat = Drop[intmat, [1];
intmat // MatrixForm
pop = Last[intmat];
DiagonalMatrix[pop] // MatrixForm
l = DiagonalMatrix[1/pop];
l // MatrixForm
mix = zeiten[[1]]
relax = zeiten[[2]]
vol = Drop[intmat, [1];
vol // MatrixForm
voltr = Transpose[vol];
voltr // MatrixForm
volsc = 1/2 (vol + voltr);
volsc // MatrixForm
a = volsc.l;
a // MatrixForm
{evec, ev} = JordanDecomposition[a];
evec // MatrixForm
ev // MatrixForm
val = Eigenvalues[ev];
lnevm = DiagonalMatrix[Log[val]];
lnevm // MatrixForm
evecinv = Inverse[evec];
evecinv // MatrixForm
rsc = evec.lnevm.evecinv;
rsc // MatrixForm
kin = (1/mix)rsc;
kin // MatrixForm
m = Dimension[kin]
id = evec.evecinv;
id // MatrixForm

```

b) MATHEMATICA-Kommandodatei: `exsy_sym_jordan.nb`

Eingabedatei: `exsymat.txt`

Ausgabe: `kin`

$$\begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} & I_{14} \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} & I_{24} \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} & I_{34} \\ I_{41} & I_{42} & I_{43} & I_{44} \\ X_1 & X_2 & X_3 & X_4 \\ \tau_m & T_1 & T_1 & T_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} R_{11} & k_{21} & k_{31} & k_{41} \\ k_{12} & R_{22} & k_{32} & k_{42} \\ k_{13} & k_{12} & R_{33} & k_{43} \\ k_{14} & k_{24} & k_{34} & R_{44} \end{pmatrix}$$

```
Remove["Global`*"]
intmat = ReadList["exsymat.txt", Number, RecordLists -> True];
intmat // MatrixForm
zeiten = Last[intmat];
intmat = Drop[intmat, [1];
intmat // MatrixForm
pop = Last[intmat];
DiagonalMatrix[pop] // MatrixForm
l = DiagonalMatrix[1/Sqrt[pop]];
l // MatrixForm
mix = zeiten[[1]]
relax = zeiten[[2]]
vol = Drop[intmat, [1];
vol // MatrixForm
voltr = Transpose[vol];
voltr // MatrixForm
volsc = 1/2 (vol + voltr);
volsc // MatrixForm
a = l.volsc.l;
a // MatrixForm
{evec, ev} = JordanDecomposition[a];
evec // MatrixForm
ev // MatrixForm
val = Eigenvalues[ev];
lnevm = DiagonalMatrix[Log[val]];
lnevm // MatrixForm
evecinv = Inverse[evec];
evecinv // MatrixForm
rsc = evec.lnevm.evecinv;
rsc // MatrixForm
rsym = (1/mix)rsc;
rsym // MatrixForm
linv = Inverse[l];
linv // MatrixForm
kin = l.rsym.linv;
kin // MatrixForm
m = Dimension[kin]
id = evec.evecinv;
id // MatrixForm
```

7 Literatur

- [1] [1a] K. Wüthrich, *Science* **1989**, 243, 45.
[1b] K. Wüthrich, *Methods Enzymol.* **1989**, 177B, 125.
[1c] T. F. Havel, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1991**, 45, 43.
[1d] M. P. Williamson, J. P. Waltho, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 227.
[1e] H. Oschkinat, T. Müller, T. Dieckmann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 277.
[1f] J. M. Blaney, J. S. Dixon in *Reviews in Computational Chemistry* Vol. 5 (Hrsg.: K. P. Lipkowitz, D. B. Boyd) VCH Publishers Inc., New York, **1996**, Kapitel 6.
- [2] [2a] I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, 99, 559.
[2b] F. Anet, A. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5250.
- [3] [3a] R. R. Ernst, *Angew. Chemie* **1992**, 104, 817.
[3b] J. W. Emsley, J. Feeney, *Progr. NMR Spectrosc.* **1995**, 28, 1.
[3c] J. N. Shoolery, *Progr. NMR Spectrosc.* **1995**, 28, 37.
- [4] [4a] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1998**, 100, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 490.
[4b] J. Keeler, R. T. Clowes, A. L. Davie, E. D. Laue, *Methods Enzymol.* **1994**, 239, 145.
[4c] D. Canet, *Progr. NMR Spectrosc.* **1997**, 30, 101.
[4d] S. Berger, *Progr. NMR Spectrosc.* **1997**, 30, 137.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley, New York, **1988**.
- [6] B. E. Mann, *Non-rigidity in Organometallic Compounds in Comprehensive Organometallic Chemistry, Kap. 20*, **1982**, S. 89.
- [7] G. Binsch, *Topics in Stereochemistry* **1968**, 3, 97.
- [8] L. M. Jackmann, F. A. Cotton, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1975**.
- [9] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**.
- [10] K. G. Orrell, V. Šik, D. Stephenson, *Progr. NMR Spectrosc.* **1990**, 22, 141.
- [11] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 219.
- [12] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1746.
- [13] J. Karas, G. Huttner, K. Heinze, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 405.

- [14] J. Karas, *Chirale Bisphosphan-Rhodium-Komplexe; Ligandsynthese, Komplexchemie, Katalyse*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1998**.
- [15] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 8* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers, Inc., New York, **1996**, Kapitel 2.
- [16] L. J. Bartolotti, K. Flurchick in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 7* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers, Inc., New York, **1996**, Kapitel 4.
- [17] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- [18] U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS monograph, Washington, **1992**.
- [19] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modelling of Inorganic Compounds*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [20] B. J. Hay, *Coordination Chemistry Review* **1993**, *126*, 177.
- [21] C. R. Landis, D. M. Root, T. Cleveland in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 6* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers, Inc., New York, **1995**, Kapitel 2.
- [22] zur Synthese von *tripod*-Liganden vgl.:
- S. T. Liu, H. E. Wang, M. C. Cheng, S. M. Peng, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 333.
- S. T. Liu, K. J. Liu, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4576.
- S. T. Liu, C. L. Tsao, M. C. Cheng, S. M. Peng, *Polyhedron.* **1990**, *9*, 2579.
- H. E. Wang, C. Y. Liu, M. C. Cheng, S. M. Peng, S. T. Liu, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements* **1992**, *69*, 201.
- A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 149.
- T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, T. Klein, O. Walter, M. Fritz, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 155.
- A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1707.
- A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 305.
- B. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 501.
- A. Muth, G. Reinhard, G. Huttner, Th. Seitz, Th. Klein, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 889.

- S. C. Tsai, H. E. Wang, S. T. Huang, L. M. Yiin, S. T. Liu, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 151.
- B. Janssen, V. Sernau, G. Huttner, A. Asam, O. Walter, M. Büchner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 63.
- H. Heidel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 729.
- H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 293.
- Th. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1045.
- Th. Seitz, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1287.
- G. Reinhard, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 97.
- O. Walter, G. Huttner, R. Kern, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 92.
- V. Körner, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, A. Jacobi, D. Günauer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1587.
- R. Soltek, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Driess, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *269*, 143.
- A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1279.
- M. Büchner, G. Huttner, U. Winterhalter, A. Frick, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, *130*, 1379.
- [23] [23a] H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Naturforsch.* 1993, *48b*, 1681.
[23b] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.* 1994, *127*, 271.
[23c] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.* 1994, *127*, 1837.
[23d] O. Walter, Th. Klein, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 1993, *458*, 63.
- [24] [24a] B. Antelmann, G. Huttner, J. Vogelgesang, O. Walter, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 139.
[24b] B. Antelmann, G. Huttner U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 119.
[24c] J. Vogelgesang, *Synthese und Reaktionsverhalten chiraler Tripod-Liganden mit Cyclopentadienyl-, Phosphan- und Hydroxy-Donorfunktionen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg **1996**.
- [25] [25a] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 45.
[25b] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 697.
[25c] J. Scherer, G. Huttner, H. Heidel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 67.
- [26] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C23.

- [27] [27a] M. D. Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757.
[27b] M. D. Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330.
[27c] M. D. Vaira, P. Innocenti, S. Moneti, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, 161.
[27d] M. D. Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 359.
[27e] L. Sacconi, S. Midollini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 359.
[27f] F. Dapporto, G. Fallini, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2021.
[27g] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 353.
[27h] A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *203*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 948.
- [28] [28a] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B. C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545–546*, 407.
[28b] B. Antelmann, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 433.
- [29] S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 745.
- [30] G. Huttner, S. Beyreuther, J. Hunger in *Software-Entwicklung in der Chemie 10* (Ed.: J. Gasteiger), GDCH, Frankfurt, **1996**, S. 201.
- [31] J. Hunger, S. Beyreuther, G. Huttner, K. Allinger, U. Radelof, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 693.
- [32] J. Hunger, G. Huttner, *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 455.
- [33] S. Beyreuther, J. Hunger, S. Cunsakis, T. Diercks, A. Frick, E. Planker, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1641.
- [34] S. Beyreuther, A. Frick, J. Hunger, G. Huttner, B. Antelmann, P. Schober, R. Soltek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 597.
- [35] [35a] U. Piantini, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6800.
[35b] M. Rance, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, *117*, 479.
- [36] [36a] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Res.* **1983**, *53*, 521.
[36b] A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Res.* **1985**, *65*, 355.
- [37] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4546.
- [38] [38a] G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *69*, 185.
[38b] L. E. Kay, P. Keifer, T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10663.

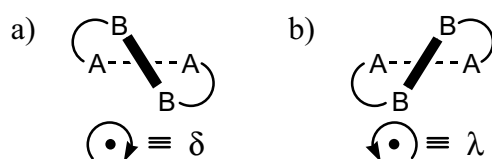
- [38c] A. G. Palmer III, J. Cavanagh, P. E. Wright, M. Rance, *J. Magn. Res.* **1991**, *93*, 151.
- [38d] J. Schleucher, M. Schwendinger, M Sattler, P.Schmidt, O. Schedletzky, S. J. Glaser, O. W. Sørensen, C. Griesinger, *J. Biomol. NMR* **1994**, *4*, 301.
- [39] A. Bax, M.F. Summers. *J. Am Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093.
- [40] A. Frick, *NMR-Untersuchungen zur Konformation und Dynamik von Triphos-Molybdäntricarbonylkomplexen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1996**.
- [41] H. Eyring, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 65.
- [42] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, **1941**.
- [43] G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 411.
- [44] [44a] G.Binsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*,1304.
[44b] A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas, R. A. Meizner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3185.
- [45] WIN-DYNAMICS 1.0 Release 951220, NMR Dynamic Spectra Simulation and Iteration, Bruker-Franzen Analytik GmbH and K. Il'yasov, O. Nedopekin, Bremen, Germany (<http://www.bruker.de>).
- [46] E. W. Abel, T. P. J. Coston, K. G. Orrell, V. Sik, D. Stephenson, *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 34.
- [47] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935.
- [48] R. Rupp, A. Frick, G. Huttner, P.Rutsch, U. Winterhalter, A. Barth, P. Kircher, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 523.
- [49] R. Rupp, *TriphosCobalt-Komplexe mit organischen π -Liganden: Synthese, Struktur, Dynamik*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [50] C. Bianchini, P. Dapporto, A. Meli, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 117.
- [51] A. Barth, *Reaktionen von Tripod-Metall-Komplexen*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.
- [52] [52a] M. Bressan, R. Ettore, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 215.
[52b] L. C. A. de Carvalho, Y. Pérès, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A. L. Beauchamp, *Organometallics.* **1985**, *4*, 2021.
[52c] L. C. A. de Carvalho, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 187.

- [53] D. L. DuBois, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3076.
- [54] S. Komiya, H. Minato, T. Ikariya, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 83.
- [55] J. Strittmatter, Dissertation, Universität Heidelberg, in Vorbereitung.
- [56] K. Urtel, A. Frick, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, P. Rutsch, E. Kaifer, A. Jacobi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 33.
- [57] K. Urtel, *Tripodale Ruthenium(II)-Komplexe mit Cyclopentadienylphosphan-Donoren: Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [58] [58a] G. Consiglio, F. Morandini, G. Ciani, A. Sironi, *Organomet.* **1986**, *5*, 1976.
[58b] M. I. Bruce, F. S. Wong, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2203.
[58c] M. I. Bruce, B. C. Hall, N. N. Zaitseva, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1793.
[58d] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 213.
[58e] M. I. Bruce, Koutsantonis, M. J. Liddell, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 217.
- [59] [59a] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. in Organomet. Chem.* **1983**, *Vol. 22*, 59.
[59b] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- [60] [60a] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585.
[60b] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974.
- [61] R. L. Beddoes, C. Bitcon, R. W. Grime, A. Ricalton, M. W. Whiteley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2873.
- [62] G. Consiglio, F. Bangerter, C. Darpin, *Organometallics* **1984**, *3*, 1446.
- [63] M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, B. M. Martin, *Organometallics* **1992**, *11*, 1373.
- [64] G. Consiglio, F. Morandini *Chem Rev.* **1987**, *87*, 761.
- [65] G. Consiglio, F. Morandini, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 79.
- [66] J. Vogelgesang, *Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenylphosphanliganden; Ligand-synthese und Komplexchemie*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [67] J. Vogelgesang, A. Frick, G. Huttner, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 949.

- [68] [68a] C. Griesinger, H. Schwalbe, J. Schleucher, M. Sattler in *Two-Dimensional-NMR-Spectroscopy*, Vol. 1 (Hrsg.: W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson), VCH, Weinheim **1994**, Kapitel 3.
- [69] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11.
- [70] B. A. Borgias, M. Gachin, D. Kerwood, T. L. James, *Progr. NMR Spectrosc.* **1990**, *22*, 83.
- [71] D. Neuhaus, M. Williamson, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH, New York, **1989**
- [72] [72a] G. M. Crippen, T.F. Havel, *Distance Geometry and Molecular Conformation*, Research Studies Press Ltd., Somerset, England, **1988**.
- [72b] G. M. Crippen, *J. Comp. Phys.* **1977**, *24*, 96.
- [72c] G. M. Crippen, T. F. Havel, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 282.
- [72d] I. D. Kuntz, J. F. Thomason, C. M. Oshiro, *Methods Enzymol.* **1989**, *177 B*, 159.
- [73] [73a] A. E. Torda, W. F. v. Gunsteren in *Reviews in Computational Chemistry* Vol. III (Hrsg.: K. P. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers Inc., New York **1996**, Kapitel 3 and dort zitierte Literatur.
- [73b] J. M. Blaney, J. S. Dixon in *Reviews in Computational Chemistry* Vol. V (Hrsg.: K. P. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers Inc., New York **1996**, Kapitel 6 und dort zitierte Literatur.
- [74] [74a] D. F. Mierke, M. Reggelin, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6365.
- [74b] M. Reggelin, M. Köck, K. Conde-Frieboes, D. F. Mierke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 753.
- [74c] M. Köck, J. Junker, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8614.
- [75] J. Vogelgesang, G. Huttner, E. Kaifer, P. Kircher, P. Rutsch, S. Cunksis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2187.
- [76] [76a] DISCOVER 3.0, molecular modeling program package, *Discover User Guide*, Versions 2.9.7 & 95.0/3.00, Biosym/MSI, **1995** (<http://www.msi.com>).
- [76b] S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7578.
- [76c] N. Jäger, U. Schilde, *Struct. Chem.* **1998**, *9*, 77.
- [77] [77a] K. Wüthrich, M. Billeter, W. Braun, *J. Mol. Biol.* **1983**, *169*, 949.
- [77b] K. Wüthrich, *NMR of Proteins and Nucleic Acids*, Wiley, New York **1986**.
- [78] H. G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, VCH, Weinheim **1987**.
- [79] M. Nógradi, *Stereoselective Synthesis*, 2nd ed., VCH, Weinheim, **1995**.

- [80] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [81] [81a] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
[81b] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
- [82] [82a] J. M. Brown, D. Parker, *Chem. Commun.* **1980**, 342.
[82b] W. C. Christopfel, B. D. Vineyard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4406.
- [83] [83a] R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117.
[83b] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
[83c] M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4053.
[83d] B. Heiser, E. A. Broger, Y. Cramer, *Tetrahedron Asym.* **1991**, *2*, 51.
- [84] [84a] H. B. Kagan, T.B. Dang, *Chem. Commun.*, **1971**, 481.
[84b] H. B. Kagan, T.B. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6429.
- [85] [85a] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769.
[85b] P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566.
[85c] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149.
[85d] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523.
- [86] P. A. McNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2273.
- [87] J. Bakos, I. Tóth, B. Heil, G. Szalontai, L. Párkányi, V. Fülöp, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 263.
- [88] [88a] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6262.
[88b] J. Köttner, G. Greber, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 2323
- [89] [89a] J. D. Dunitz, J. Waser, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5645.
[89b] J. D. Dunitz, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5459.
- [90] J. M. Brown, P. A. Chaloner, B. A. Murrer, D. Parker, *A. C. S. Symp. Ser.* **1980**, *119*, 169.
- [91] [91a] H. Boucher, B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1471.
[91b] S. R. Niketic, F. Woldbye, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, *27*, 621.
[91c] M. Kojima, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, *50*, 3237.

- [91d] L. J. DeHayes, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1505.
 [91e] M. Kojima, M. Fujita, F. Fukita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1977**, *50*, 898.
 [92] V. Schulz, A. Frick, G. Huttner, Manuskript zur Publikation in *Eur. J. Inorg. Chem* in Vorbereitung.
 [93] V. Schulz, Dissertation, Universität Heidelberg, in Vorbereitung.
 [94] A. Frick, V. Schulz, G. Huttner, Manuskript zur Publikation in *Eur. J. Inorg. Chem* in Vorbereitung.
 [95] In *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1 wird die Nomenklatur für Systeme mit helikaler Chiralität folgendermaßen festgelegt:



Die Verbindungslinie B–B liegt oberhalb der Papierebene, die Linie A–A in der Papierebene, sodass im Fall a) eine rechtsdrehende Helix (δ) und in b) eine linksdrehende Helix (λ) beschrieben wird.

- [96] G. M. Kellie, F. G. Riddell, *Top. Stereochem.* **1974**, *8*, 225.
 [97] [97a] U. Nagel, B. Rieger, *Organometallics* **1989**, *8*, 1534.
 [97b] E. P. Kyba, R. E. Davis, P. N. Juri, K. R. Shirley, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3616.
 [97c] J. D. Oliver, D. P. Riley, *Organometallics* **1983**, *2*, 1032.
 [98] [98a] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
 [98b] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567.
 [99] J. S. Giovannetti, C. M. Kelly, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4040.
 [100] Die kristallographischen Daten (mit Ausnahme der Struktur faktoren) für die Struktur sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* unter der Nummer CCDC–148008 (**15**) bzw. CCDC–148009 (**19**) hinterlegt (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, United Kingdom; Fax: +44–1223–336–033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [101] [101a] C. L. Perrin, R. K. Gipe, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4036.
 [101b] R. Willem, M. Biesemans, K. Hallenga, G. Lippens, F. Malaisse-Lagae, W. J. Malaisse, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 210.
 [101c] R. Willem, *Prog. NMR Spectrosc.* **1987**, *20*, 1.

-
- [102] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research in Organic Chemistry Series, Vol. 6* (Hrsg.: J. E. Baldwin), Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- [103] E. W. Hansen, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 2993.
- [104] A. L. Van Geet, *Anal. Chem.* **1970**, 42, 679.
- [105] XWIN-NMR 2.6, Bruker, Karlsruhe (<http://www.bruker.de>).
- [106] WIN-NMR 6.0, Bruker-Franzen Analytik GmbH, Karlsruhe (<http://www.bruker.de>).
- [107] WIN-DAISY 4.0, Bruker-Franzen Analytik GmbH, Karlsruhe (<http://www.bruker.de>).
- [108] FELIX 98.0, NMR processing package, Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121, **1998** (<http://www.msi.com>).
- [109] Mathematica 4.0; Stephen Wolfram, *The Mathematica Book*, 3rd ed., Wolfram Media/Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- [110] NMRchitect 98.0, *DGII* program package, Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121, **1998** (<http://www.msi.com>).
- [111] INSIGHT II 98.0, Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121, **1998** (<http://www.msi.com>).

Liste der Veröffentlichungen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden und in Fachzeitschriften, Tagungsbänden, sowie in Form von Posterbeiträgen publiziert worden sind:

ZEITSCHRIFTEN:

- *Interconversion of δ and λ Forms of Six-membered Chelate Cycles. A Quantitative NMR Study of Diphosphane Rhodium Compounds*, A. Frick, V. Schulz, G. Huttner, in Vorbereitung.
- *Interconversion of δ and λ Forms of Six-membered Chelate Cycles. A Detailed Molecular Modeling Study of Diphosphane Rhodium Compounds*, V. Schulz, A. Frick, G. Huttner, in Vorbereitung.
- *Synthesis and Coordination Chemistry of Chelate Ligands containing Cyclopentadienyl, Indenyl and Fluorenyl Donors. Diastereoselectivity and NMR Structure Analysis*, J. Vogelgesang, A. Frick, G. Huttner, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 949–971.
- *How to Predict Activation Barriers – Conformational Transformations of Compounds $CH_3C(CH_2PPh_2)_{3-n}[CH_2P(oTol)_2]_nMo(CO)_3$ ($n = 1-3$): Force Field Calculations versus NMR Data*, S. Beyreuther, A. Frick, J. Hunger, G. Huttner, B. Antelmann, P. Schober, R. Soltek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 597–615.
- *η^4 -Coordination of Dienes and Heterodienes to the TripodCobalt(I) Template $[CH_3C(CH_2PPh_2)_3Co]^+$: Synthesis, Structure, and Dynamics*, R. Rupp, A. Frick, G. Huttner, P. Rutsch, U. Winterhalter, A. Barth, P. Kircher, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 523–536.
- *Neopentane-Based Tripodal CpL_2 Ligands: Synthesis and Reactions of $CH_3C(CH_2-\eta^5-C_5H_4)CH_2-\eta^1-PPh_2)_2RuCl$; Hindered Rotation of Vinylidene Ligands*, K. Urtel, A. Frick, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, P. Rutsch, E. Kaifer, A. Jacobi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 33–50.
- *How to Predict Conformations Accessible to a Molecule in Solution: Validation of a Force Field-Based Prediction of NOE-Distances by Comparison with the Experimental Data for the Series of Compounds $CH_3C[CH_2P(Bzl)R]_3Mo(CO)_3$ ($R = Ph, m-Xyl$)*, S. Beyreuther, J. Hunger, S. Cunsakis, T. Diercks, A. Frick, E. Planker, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1641–1653.

- *NMR spectroscopic evidence for chromium(VI) alkoxides with α -hydrogen atoms*, C. Limberg, S. Cunksis, A. Frick, *Chem. Commun.* **1998**, 225 – 226.
- *Diastereoselectivity in the Reaction of $RCH_2C[CH_2P(Ar)(Li)]_3$ with Electrophiles: Enhancement of Diastereoselective Control by η^3 -Coordination in $\{RCH_2C[CH_2P(Ar)(Li)]_3\}Mo(CO)_3$* , M. Büchner, G. Huttner, U. Winterhalter, A. Frick, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1379 – 1392.

POSTER- UND TAGUNGSBEITRÄGE:

- *NOE-Structure-Analysis of tripod-Metal-Templates by NMR – Conformation and Dynamics in Solution*, Workshop Monte Carlo Approach to biopolymers and protein folding, Forschungszentrum Jülich (KFA), 2. – 5.12.1997.
- *Conformational Analysis of tripod-Metal-Templates: Validation of Force Field Calculations by Dynamic NMR*, Internationale Konferenz Magnetic Resonance and Related Phenomena, Joint 29th Ampere – 13th ISMAR, TU Berlin, 2. – 7.08.1998.

DANK

Allen Mitgliedern der AG Huttner sei gedankt für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft. Mehr noch sei gedankt für die vielen, ausnahmslos schönen und lustigen Fahrrad-, Wander-, und Skiausflüge.

Ein Dank geht an die Kocher, ohne deren Verbindungen ich keine Arbeit gehabt hätte. *Björn Antelmann*, *Peter Schober* und *Rainer Soltek* sage ich Dank für die Ausführung der von höchster Stelle verordneten Auftragssynthesen. *Katrin Urtel*, *Rolf Rupp* und *Joachim Vogelgesang* danke ich für die Überlassung einiger ihrer kostbarsten Komplexe. *Jörg Karas* sei Dank gesagt, da ein Großteil dieser Arbeit auf den Früchten seines synthetischen Schaffens aufbaut.

Ich danke der *AG Limberg* für die gute Zusammenarbeit, vor allem, da sich das „zusammen“ hauptsächlich darauf bezieht, dass *Conny Borgmann*, *Marc Hunger*, *Christian Limberg* und *Tobias Wistuba* das fachmännische Abschmelzen der NMR-Proben in weitgehend untätiger Anwesenheit meinerseits übernahmen.

Ich danke der *Mensa-Mittagstisch-Gruppe* ausdrücklich einschließlich und speziell *Jens Röder* (!). Mag das Essen im Versorgungszentrum auch um ein Vielfaches besser gewesen sein und musste ich auch einige Male auf ein persönliches abgeholt werden verzichten, die Gespräche und Diskussionen haben das allemal aufgewogen, selbst wenn einige Geschichten dabei mehrfach erzählt wurden.

Ute Winterhalter danke ich für ihre beinahe unzerstörbare gute Laune, die sie in ihrer neuen Rolle als Mutter sicher noch gut gebrauchen kann.

Ein Dank geht an *Karin Gissmann*, eine südbadische Landsfrau, für ihre geduldige Mithilfe in organisatorischen Dingen aller Art, bei der Beschaffung von wichtigen Arbeitsutensilien, Chefterminen und bei der Bedienung des technischen Mysteriums des ausgehenden 20. und beginnenden 21. Jahrhunderts – dem Faxgerät.

Unserer Rätin *Lizzy Kaißer* gebührt ein Dank, da ihr Titel wörtlich zu nehmen ist und sie einem zudem nicht nur mit Rat sondern auch mit Tat zur Seite steht.

Ein großes Dankeschön geht an meine Theokollegen, in der Reihenfolge ihres Auftretens namentlich an *Stefan Beyreuther*, *Johannes Hunger*, *Stefan Reichling*, *Sven Cunksis*, *Volker Schulz*, *Johan Friedrich* und *Nils Braun*. Es ist nicht selbstverständlich, dass bei einer im räumlichen Sinne so engen Zusammenarbeit eine freundschaftliche Verbundenheit untereinander aufkommen und bestehen bleiben konnte, wenn sich auch aufgrund gewisser Empfindlichkeiten temporär zwei Lager ausbildeten (*Mädchenzimmer* vs. *Männerzimmer*).

DANK

Stefan Reichling sei nicht nur für seine Rolle als fleischgewordene Onlinehilfe in Computerfragen gedankt sondern insbesondere dafür, dass er mir ein äußerst angenehmer WG-Mitbewohner war, dessen Kochkünste unvergessen bleiben werden.

Ich danke *Sven Cunkskis*, dass er immer anderer Meinung war und ist als ich, was unserer Freundschaft jedoch keinen Abbruch tut – im Gegenteil. Nicht zu vergessen, meine Bewunderung dafür, wie er alle Aufgaben die Familie, den Beruf und die Villa Kunterbunt betreffend stets gut gelaunt meistert.

Ich bedauere, dass es mir nicht gelang *Volker Schulz* mit einer Aufgabe zu konfrontieren, die er nicht Programmier- bzw. Shell-Skript-technisch zu lösen vermochte – meinen Neid unterdrückend sage ich Dank, sicher nicht nur dafür.

Meinem badischen Landsmann *Nils Braun* – manchmal hart, immer herzlich – gilt ein Dank dafür, dass er für meinen in München verlorengangenen Leibkoch von Zeit zu Zeit einsprang, um mich vor übermäßigem „Essen aus Dosen“ zu bewahren.

Johan Friedrich sage ich Dank für die Vermittlung finnischer Lebensart, für nicht von Ideologien behinderte politische Diskussionen und dafür, mit mir eine einheitliche Front gegen mädchenhafte Anwandlungen der Kollegen des Nachbarrumes gebildet zu haben – Johan, *wir* sind das Männerzimmer!

Johannes Hunger gebührt ein großer Dank, nicht nur wegen seiner tatkräftigen Mitwirkung an der Legendenbildung von der Salsa-Nacht in Aachen, sondern auch dafür, dass ich mich in naher Zukunft damit brüsten kann, einen Philosophie-Professor persönlich zu kennen.

Stefan Beyreuther danke ich für die Überwindung der Aktivierungsbarrieren, fürs Wandern nicht nur mit Freunden und dass er mir beim Skifahren alles abverlangt hat – volle Kanne, Hoschi!

Für das zermürende Korrekturlesen ein zusätzliches und großes „Dankeschön“ an *Volker*, *Nils* und *Sven*.

Ein Dank an meine *Freunde* – weiblich, männlich, namentlich erwähnt oder nur bedacht. Ich weiß, was ich euch allen zu verdanken habe, auch wenn ich mich viel zu selten melde.

Meiner Familie danke ich für die immerwährende Unterstützung und hoffe, dass es mir gelingt, zumindest einen kleinen Teil davon zurückzugeben.

Conny sei gedankt für ihr Lachen und für so vieles mehr, was hier mangels Raum (und zur Wahrung der Privatsphäre) nicht ausgeführt werden kann.