

träger wird ein solcher in die Monomerlösung gelegt. Die Mischung wird bei 25 °C gerührt. Die Polymerisation wird nach den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das ausgefallene Polymer wird abgesaugt, in Toluol gelöst und aus Methanol umgefällt.

Tabelle 1. Ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen mit gebundenen Katalysatoren.

Katalysator	Ausb. <sup>[a]</sup> [%]	t [min]	c <sub>Kat.</sub> [M]	TOF <sup>[b]</sup> [h <sup>-1</sup> ]
frei (ungebunden)	30	5	$8 \times 10^{-6}$	2990
kolloid-gebunden	90	60	$9.9 \times 10^{-7}$	15000
gebunden auf funktionalisierten Glasoberflächen	30	15	$2.55 \times 10^{-7}$	75000

[a] Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer. [b] TOF = Umsatzfrequenz in mol(Polynorbornen)/[mol (Katalysator) · h]

Eingegangen am 20. März 1998 [Z11617]

**Stichwörter:** Gold • Heterogene Katalyse • Homogene Katalyse • Kolloide • Monoschichten

- [1] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature (London)* **1994**, 372, 659, zit. Lit.
- [2] E. C. Constable, *Chem. Commun.* **1997**, 1073; S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 211.
- [3] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801; M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 795.
- [4] R. L. Whetten, J. T. Khouri, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landmann, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 428.
- [5] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- [6] R. H. Terrill, T. H. Postlethwaite, C. H. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson, Jr., E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12537.
- [7] D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1360.
- [8] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1087.
- [9] T. C. Chung, S. Ramakrishnan, M. W. Kim, *Macromolecules* **1991**, 24, 2675.
- [10] K. Töllner, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, D. Milstein, *Science* **1997**, 278, 2100.
- [11] H. Kise, T. Sato, T. Yasuoka, M. Seno, T. Asahara, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4454.
- [12] J. Küther, R. Seshadri, G. Nelles, H.-J. Butt, W. Knoll, W. Tremel, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 401.

## Intermediäre Produktanbindung bei der homogenen Hydrierung von Styrolderivaten mit Parawasserstoff und kationischen Rh<sup>I</sup>-Katalysatoren\*\*

Ralf Giernoth, Patrick Hübner und Joachim Bargon\*

Die PHIP-NMR-Spektroskopie (PHIP = *Parahydrogen Induced Polarization*) ist eine analytische Methode, die zur Untersuchung des Mechanismus homogenkatalysierter Hydrierungen unter paarweiser Wasserstoffübertragung geeignet ist.<sup>[1–3]</sup> Kürzlich berichteten wir über den Nachweis einer paarweise verlaufenden Wasserstoffübertragung auf Styrol unter Katalyse durch kationische Rh<sup>I</sup>-Komplexe.<sup>[4]</sup> Entgegen bisheriger Annahmen<sup>[5, 6]</sup> erwies sich der Katalysecyclus als teilweise reversibel.<sup>[4]</sup> Im folgenden berichten wir über den PHIP-NMR-spektroskopischen Nachweis von Hydrierungsprodukten, die über einen Arenring noch am Katalysatorkomplex koordiniert sind und sich erst in einem anschließenden, langsamem Schritt vom Katalysator ablösen. Die Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung kann dadurch begrenzt werden.

Hydriert man eine Lösung von Styrol und dem Rh<sup>I</sup>-Präkatalysator [Rh(cod)(dppb)]BF<sub>4</sub><sup>[7a]</sup> in [D<sub>6</sub>]Aceton mit para-angereichertem Wasserstoff, so mißt man nach Beendigung der Wasserstoffeinleitung das in Abbildung 1 dargestellte NMR-Spektrum. Zwischen 1 und 3 ppm erkennt man die Produktsignale von Ethylbenzol, ein Antiphasenquartett bei  $\delta = 2.65$  und ein Antiphasentriplett bei  $\delta = 1.20$ ,<sup>[8]</sup> und hochfeldverschoben zwei zusätzliche Signalgruppen. Da

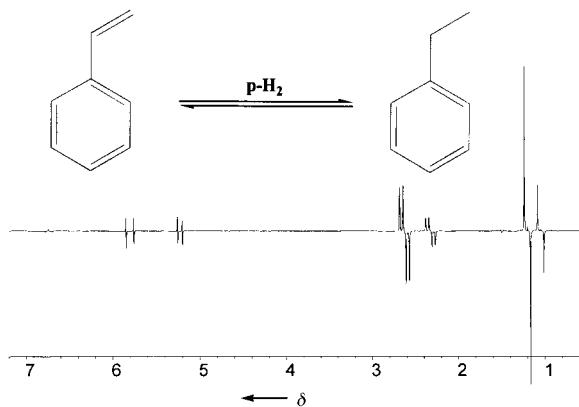
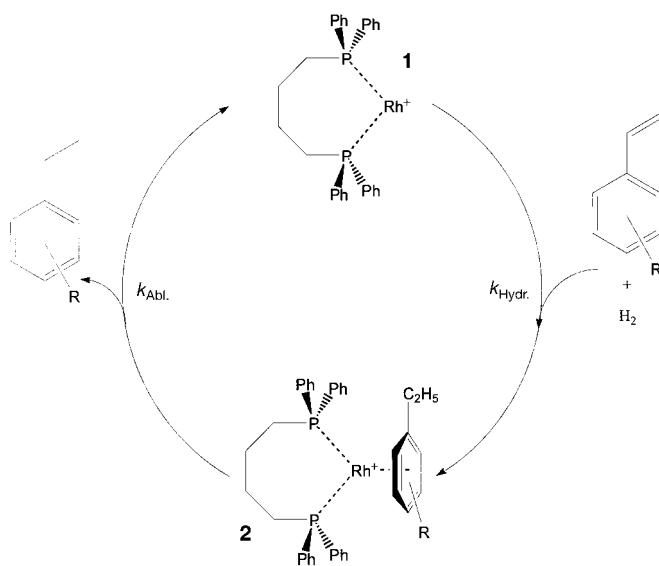


Abb. 1. PHIP-NMR-Spektrum, aufgenommen 2 s nach Beendigung der Parawasserstoffeinleitung in eine Lösung von Styrol und [Rh(cod)(dppb)]BF<sub>4</sub> in [D<sub>6</sub>]Aceton.

[\*] Prof. Dr. J. Bargon, Dipl.-Chem. R. Giernoth, Dipl.-Chem. P. Hübner  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn  
Fax: (+49) 0228-739424  
E-mail: bargon@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagenstiftung, vom Katalyse-Forschungsverbund NRW, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R.G. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung und P.H. dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Graduiertenstipendium. Wir danken Prof. A. Togni, ETH Zürich, für die Bereitstellung des Ferrocenylliganden (*R,S*)-JOSIPHOS.

deren Kopplungsmuster und Kopplungskonstanten mit denen von freiem Ethylbenzol identisch sind, ist anzunehmen, daß es sich hierbei um soeben gebildete Produktmoleküle handelt, welche den Katalysatorkomplex noch über den aromatischen Ring koordinieren (Schema 1). Die hohe Intensität dieser Signale belegt, daß die Bildung des Hydrierungsproduktes vorwiegend oder ausschließlich über diese Anbindungsspezies verläuft.



Schema 1. Vereinfachter Ablauf der Hydrierung. Die kinetischen Konstanten  $k_{\text{Abl.}}$  und  $k_{\text{Hydr.}}$  bestimmen den Grad der Anreicherung des Zwischenproduktes **2**. Die Absättigung freier Koordinationsstellen am Rh-Zentrum mit Solvens- oder Substratmolekülen wurde in der Zeichnung nicht berücksichtigt.

Die Koordination von Arenverbindungen an kationische  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplexe über eine  $\eta^6$ -Wechselwirkung wurde bereits mehrfach untersucht.<sup>[9a-f]</sup> So wurde bei der Untersuchung der Kristallstruktur von  $[\text{Rh}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]\text{BPh}_4$  eine schwach verzerrte  $\eta^6$ -Koordination des Arenringes festgestellt.<sup>[9f]</sup> Des Weiteren zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{BF}_4$ <sup>[7b]</sup> ein Singulett für die Methylgruppen über einen weiten Temperaturbereich. Dieses Signal könnte allerdings auch durch eine schnell fluktuierende  $\eta^4$ -Koordination erklärt werden.<sup>[9a]</sup>

Das aus Abbildung 1 ableitbare Verhältnis von gebundenem zu freiem Ethylbenzol entspricht allerdings nicht dem Verhältnis im thermodynamischen Gleichgewicht. Erhöht man das Zeitintervall zwischen der Beendigung der Wasserstoffeinleitung und dem Detektionspuls auf über 30 s, dann wird dieses Verhältnis wesentlich kleiner: Es findet nur noch die Ablösung statt, und der Anbindungskomplex wird nicht mehr nachgeliefert.

Durch konventionelle  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von Ethylbenzol und **1** (Schema 1) im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich analog, daß das Intensitätsverhältnis zwischen dem Signal der Anbindungsspezies **2** und dem von freiem Ethylbenzol wesentlich kleiner ist als das im PHIP-Experiment unmittelbar nach Beendigung der Parawasserstoffeinleitung gemessene. Die Beobachtung separater und unverbreiterter Signale läßt auf eine langsame

Kinetik der Ablösung schließen. In bisherigen Arbeiten zu homogenkatalysierten Hydrierungen von Styrolderivaten wurden die Konsequenzen einer intermediären Produktanbindung über den Arenring sowie die langsame Kinetik der Produktablösung vom Katalysator nicht berücksichtigt.

Nimmt man einen Reaktionsverlauf gemäß Schema 1 an, dann kann die beobachtete Anreicherung des Zwischenproduktes **2** wenige Sekunden nach Beendigung der Wasserstoffeinleitung nur dadurch erklärt werden, daß die Geschwindigkeitskonstante der Bildung von **2** zumindest in der gleichen Größenordnung ist wie die der Ablösung oder gar größer als diese.

Die Kinetik der Ablösung des Hydrierungsproduktes vom Katalysator wird ebenfalls deutlich, wenn man  $[\text{D}_8]\text{Styrol}$  mit Parawasserstoff hydriert (Abbildung 2). In den Polarisationsignalen des freien Hydrierungsproduktes ist die Feinstruktur

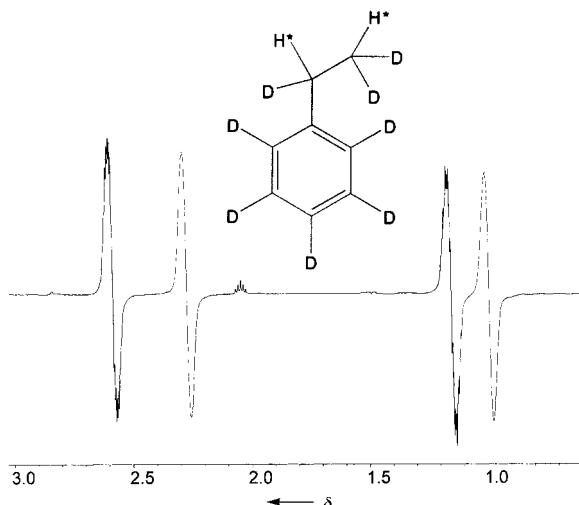


Abb. 2. PHIP-NMR-Spektrum nach der Hydrierung von  $[\text{D}_8]\text{Styrol}$  mit  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dpbb})]\text{BF}_4$  in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ .

infolge der H-D-Kopplungen aufgelöst, in denen der Produktanbindungssignale jedoch nicht. Die gegenüber dem Gleichgewicht erhöhte Konzentration an katalysatorgebundenem Ethylbenzol wird durch die Ablösereaktion herabgesetzt. Hieraus ergibt sich für die Anbindungsspezies, daß ihre Lebensdauer verkürzt und die entsprechenden NMR-Signale verbreitert werden.<sup>[10]</sup>

Mit dem chiralen Katalysator  $[(\text{R,S})\text{-JOSIPHOS}]\text{Rh}(\text{cod})\text{BF}_4$  **3** und 3-Methylstyrol als Substrat führt die Hydrierung mit Parawasserstoff zu einem Produktgemisch, das das in Abbildung 3 gezeigte PHIP-NMR-Spektrum liefert. Man kann nun zwei hochfeldverschobene Antiphasentripletts ( $\delta = 0.93$  und  $1.09$ ) erkennen. Sie kommen dadurch zustande, daß sich durch Anbindung des Arenringes an das Metallzentrum zwei diastereomere Komplexe bilden. Die zu den beiden Anbindungsspezies gehörenden Antiphasenquartette spalten aufgrund der Diastereotropie der Methylenprotonen nochmals auf. Dies belegt angesichts der Symmetrie, daß das Substrat tatsächlich über den Arenring am Katalysator gebunden sein muß. Ferner ist es mit diesen beiden diastereomeren Anbindungskomplexen möglich, analog der Halpern-Major/Minor-Theorie<sup>[11]</sup> stereochemisch bevorzugte

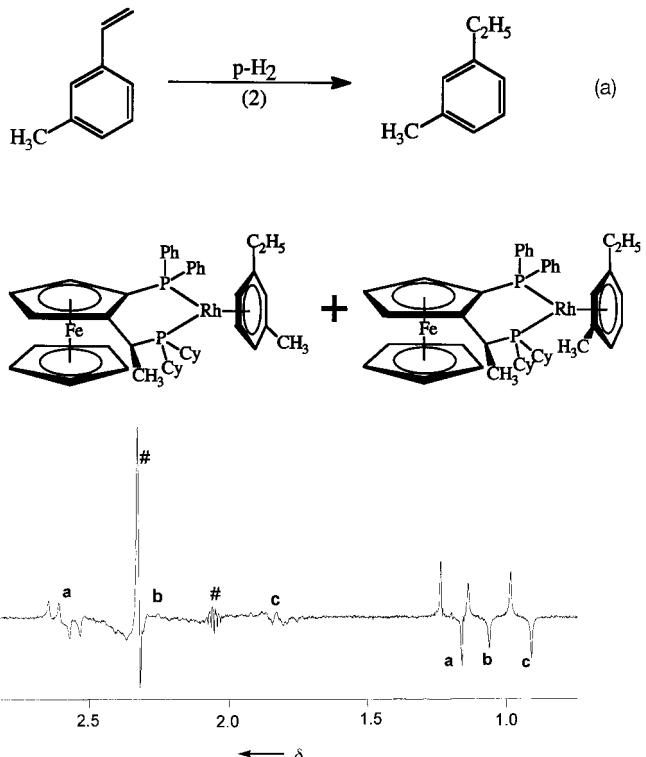
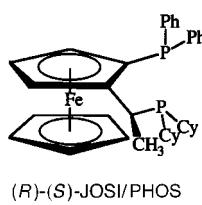


Abb. 3. PHIP-NMR-Spektrum nach der Hydrierung von 3-Methylstyrol mit **3** (der Ligand *(R,S)*-JOSIPHOS ist oben rechts gezeigt) in  $[D_6]$ Aceton sowie Strukturvorschläge als Erklärung für die intermediär beobachteten Signale der Anbindungsspezies. Die mit # gekennzeichneten Signale resultieren aus einer unvollständigen Unterdrückung der Gleichgewichtsmagnetisierung (siehe *Experimentelles*). Cy = Cyclohexyl.

von benachteiligten Reaktionswegen während der Umsetzung zu unterscheiden. Bemerkenswert hierbei ist, daß zwar beide Wege das gleiche Produkt liefern, stereochemisch unterscheidbare Komplexe aber nur intermediär auftreten. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Signale der Anbindungsspezies hängt vom Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten beider Zwischenprodukte und von dem der Ablösungsgeschwindigkeiten ab.

#### Experimentelles

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei 200 MHz mit einem Bruker-AC-200 NMR-Spektrometer bei 298 K aufgenommen. Die Wasserstoffeinleitung erfolgte innerhalb von fünf Sekunden durch eine Kapillare, die spektrometergesteuert in den Probenkopf abgesenkt werden kann. Der Detektionspuls wurde je nach Experiment 2–5 s nach Beendigung der Wasserstoffeinleitung gesetzt. Signale, die auf eine Gleichgewichtsmagnetisierung<sup>[12]</sup> zurückgehen, wurden in den PHIP-Spektren eliminiert. Um dies zu erreichen, wurden acht FIDs akkumuliert, wobei abwechselnd ein 45°- und ein 135°-Detektionspuls verwendet wurden.

Eingegangen am 16. Februar 1998 [Z11480]

**Stichwörter:** Arenkomplexe • Hydrierungen • NMR-Spektroskopie • Parawasserstoff

- [1] R. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 110–116.
- [2] C. R. Bowers, D. H. Jones, N. D. Kurur, J. A. Labinger, M. G. Provica, D. P. Weitekamp, *Adv. Magn. Res.* **1990**, *14*, 269–291.
- [3] J. Natterer, J. Bargon, *Prog. NMR Spectr.* **1997**, *31*, 293–315.
- [4] A. Harthun, R. Giernoth, C. J. Elsevier, J. Bargon, *Chem. Commun.* **1996**, 2483–2484.
- [5] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134–2147.
- [6] I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4728–4739.
- [7] a) cod = 1,5-Cyclooctadien; dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan; b) nbd = 2,5-Norbornadien.
- [8] Wegen der Antiphasenstruktur der Signale erscheint das Quartett mit den Intensitäten +1, +1, -1, -1 und das Triplet mit +1, 0, -1. Letzteres ähnelt daher einem Dublett mit verdoppelter Kopplungskonstante.
- [9] a) M. Green, T. A. Kuc, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 832–839; b) J. Halpern, A. S. C. Chan, D. P. Riley, J. J. Pluth, *Adv. Chem. Ser.* **1979**, *173*, 16–25; c) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *99*, 8055–8057; d) C. R. Landis, J. Halpern, *Organometallics* **1982**, *2*, 840–842; e) E. T. Singewald, X. Shi, C. A. Mirkin, S. J. Schofer, C. L. Stern, *Organometallics* **1996**, *15*, 3062–3069; f) M. J. Nolte, G. Gafner, L. M. Haines, *Chem. Commun.* **1969**, 1406–1407.
- [10] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, New York, **1987**, S. 211–215.
- [11] J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401–407.
- [12] Unter Gleichgewichtsmagnetisierung ist die „gewöhnliche“, durch die Boltzmann-Verteilung gegebene Anfangsmagnetisierung bei einem konventionellen NMR-Experiment zu verstehen. Diese unterscheidet sich von der aus einem PHIP-Experiment resultierenden Magnetisierung, die in den für diese Arbeit relevanten Experimenten durch die zeitlich gemittelte Dichtematrix  $\sigma_{\text{PHIP}} = I_Z I_Z$  repräsentiert wird.

#### Photoinduzierte Herstellung und Strukturierung von selbstorganisierten Monoschichten mit 1-Alkenen und Aldehyden auf Siliciumhydrid-Oberflächen

Franz Effenberger,\* Günther Götz,  
Bernd Bidlingmaier und Markus Wezstein

Die Herstellung, Untersuchung und Strukturierung von selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) zur gezielten chemischen Modifizierung von Oberflächen sind zur Zeit ein weltweit intensiv untersuchtes Forschungsgebiet.<sup>[1, 2]</sup> Über den Aufbau und die Eigenschaften von Mono- und Multi-

[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dr. G. Götz, Dipl.-Chem. B. Bidlingmaier, Dipl.-Chem. M. Wezstein  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart  
Fax: (+49) 711-685-4269  
E-mail: franz.effenberger@po.uni-stuttgart.de