

Molekularer Code zu Reaktivität

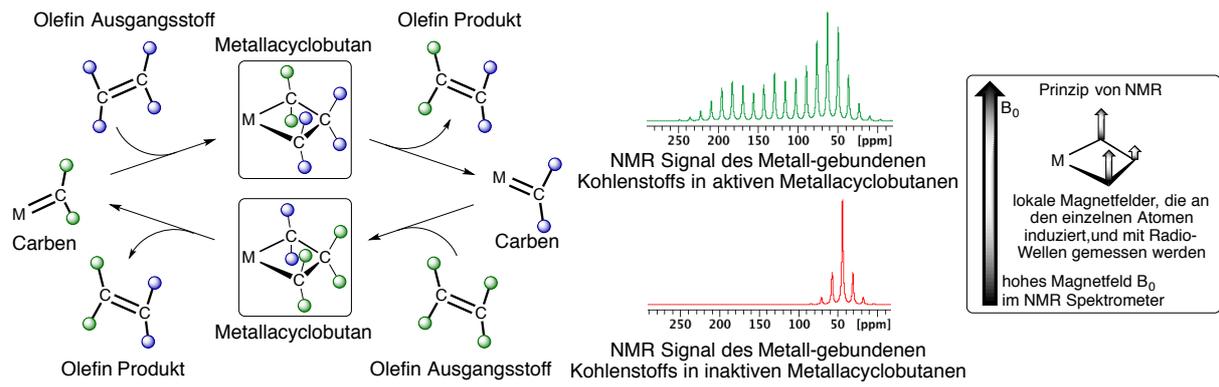
Das Verständnis von Struktur und Reaktivität der Intermediate in katalytischen chemischen Reaktionen ist ein wichtiger Baustein in der Entwicklung von nachhaltigeren Prozessen. Die Untersuchung dieser Moleküle durch spektroskopische Methoden stellt die Basis für die Rationalisierung und das Design katalytischer Reaktionen dar. Eine der nützlichsten und meist-verwendeten Methoden für die Analyse von Molekülen ist die Kernmagnetresonanz-Spektroskopie (NMR aus dem englischen Nuclear Magnetic Resonance). In der NMR Spektroskopie werden Moleküle hohen Magnetfeldern ausgesetzt (10-20 Tesla, fast 1 Million mal stärker als das Erdmagnetfeld); dadurch werden in einem Molekül lokale Magnetfelder erzeugt, die sich von Atom zu Atom leicht unterscheiden. Diese lokalen Magnetfelder können für jedes Atom mit einem Kern-Spin gemessen werden und werden als sogenannte chemische Verschiebung beschrieben. Der Wert für die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben (parts per million – Millionstel Teile des Magnetfeldes). Die chemische Verschiebung hängt stark von der lokalen Umgebung von jedem einzelnen Atom ab, und wird oft als spektroskopische Signatur bezeichnet, da unterschiedliche Moleküle unterschiedliche und sehr spezifische NMR Signale zeigen. NMR bietet daher Chemikern eine Methode, um in die Struktur von Molekülen einzusehen (wie die Atome aneinander gebunden sind), gibt aber auch Informationen über die Verteilung von Elektronen um die Atomkerne. Chemiker verwenden NMR und chemische Verschiebung zwar um Moleküle zu charakterisieren – die tatsächlichen Werte für die chemische Verschiebung werden jedoch meist schlicht als charakteristische Zahlen angesehen, um Strukturen zu erkennen.

Ein internationales Forschungsteam von der ETH Zürich und den Universitäten von Berkeley (Kalifornien), Montpellier und Oslo haben nun untersucht, was hinter diesen Zahlen der chemischen Verschiebung steht. Durch die Untersuchung einer Serie von ähnlichen Molekülen haben sie dabei beispiellose Einsichten erhalten, die es erlauben die chemische Verschiebung dieser Moleküle mit deren katalytischer Reaktivität in Olefinmetathese zu verbinden. Olefinmetathese ist eine katalytische Reaktion die in den letzten Jahren sowohl die industrielle als auch die universitäre Chemie tiefgreifend verändert hat. In dieser Reaktion werden zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen geteilt und umgekehrt wieder verbunden – dadurch können effizient neue Moleküle hergestellt werden, ohne die Entstehung von Nebenprodukten. Die Entwicklung von Olefinmetathese-Katalysatoren und das Verständnis des Mechanismus dieser Reaktion wurde daher auch mit einem Nobelpreis im Jahr 2005 ausgezeichnet. Die Intermediate in dieser katalytischen Reaktion sind Metall-Carbene (Moleküle mit einer Metall-Kohlenstoff Doppelbindung) und Metallacyclobutane (Ringstrukturen, die aus einem Metall-Atom und 3 Kohlenstoff-Atomen bestehen). Diese Intermediate ermöglichen den Austausch von Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen zwischen Olefinen (Schema 1). Die Intermediate – Metall-Carbene und Metallacyclobutane – zeigen in der NMR-Analyse sehr spezifische chemische Verschiebungen: Es ist im Laufe der Jahre beobachtet worden, dass Metallacyclobutane, die Intermediate in der Olefinmetathese sind, charakteristische chemische Verschiebungen zeigen (ca. 100 ppm und 0 ppm), während Metallacyclobutane, die keine Intermediate in der Reaktion sind, andere chemische Verschiebungen zeigen (30-40 ppm). Diese Beobachtung hat die Wissenschaftler, die an Olefinmetathese arbeiten, seit Jahrzehnten verwundert: Anscheinend gab es eine Verbindung zwischen der chemischen Verschiebung und der Reaktivität der Metallacyclobutane. Es war aber nicht klar, woher diese Verbindung kam, und ob sich in diesen Zahlen ein geheimer Code versteckt.

Das Forscherteam hat die quantenchemische Ursache für diese chemischen Verschiebungen untersucht. Dazu wurde eine Kombination aus NMR Spektroskopie und computergestützter Chemie eingesetzt: Derartig detaillierte Analysen sind erst in letzter Zeit, durch die Entwicklung von schnelleren Computern und quantenchemischen Analysemethoden, möglich geworden. In der Studie konnten die Forscher zeigen, dass die charakteristischen chemischen Verschiebungen von Metathese-aktiven Metallacyclobutanen von einer ganz spezifischen elektronischen Struktur dieser reaktiven Intermediate stammen. Kohlenstoffatome, die im Metallacyclobutan-Intermediat an das Metall gebunden sind, zeigen einen Metall-Carben Charakter – sie enthalten eine Information über das Metall-Carben, das Molekül von dem sie abstammen. Dieser Carben-Charakter erlaubt den Austausch von den Kohlenstoff-Fragmenten während der Metathese-Reaktion. Im Gegensatz dazu, findet sich in anderen Metallacyclobutanen, die keine Intermediate in Metathese sind, keine Information über einen Carben-Charakter.

Diese Studie verbindet erstmals die Reaktivität von Molekülen mit chemischer Verschiebung – einem Wert der leicht über NMR Spektroskopie zugänglich ist. Dieser Ansatz hilft, den Grund für die Reaktivität von Molekülen zu dechiffrieren und zu verstehen und stellt einen wichtigen Schritt in die Richtung von rationalem Design von katalytischen Prozessen dar.

Die Arbeit wurde vor kurzem in ACS Central Science publiziert, unter dem Titel “Metathesis Activity Encoded in the Metallacyclobutane Carbon-13 NMR Chemical Shift Tensors”.



Schema 1. Katalytischer Zyklus der Olefinmetathese Reaktion, charakteristische NMR-Spektren von Metathese-aktiven und -inaktiven Metallacyclobutanen und vereinfachte Darstellung des Prinzips von NMR Spektroskopie.