

NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexverbindungen

Von Karl E. Schwarzhans^[*]

Von paramagnetischen Komplexen in Lösung lassen sich – bis auf wenige Ausnahmen^[1,6] – brauchbare NMR-Spektren registrieren. Sie erlauben Aussagen über die Struktur der Komplexe, über die Verteilung der ungepaarten Elektronen und somit auch über reaktive Zentren im Molekül. Die Aufklärung inter- und intramolekularer Austauschphänomene, z.B. die Bestimmung von Ligandenaustauschgeschwindigkeitskonstanten, die Bestimmung von Rotationsbarrieren, der Nachweis von Berührungscomplexen in Lösung oder auch von Besetzungsgleichgewichten der Elektronen, ist so möglich. Daraus geht hervor, daß NMR-Untersuchungen an paramagnetischen Komplexverbindungen eine reichhaltige Informationsquelle sein können.

1. Einführung

Die Untersuchung paramagnetischer Verbindungen anhand der Kernmagnetischen Resonanz wurde im ersten Jahrzehnt der Anwendung dieser spektroskopischen Methode auf chemische Probleme vernachlässigt. Heute ist bekannt, daß nahezu von allen paramagnetischen Komplexverbindungen NMR-Spektren aufgenommen werden können^[1]; Ausnahmen sind selten. Im allgemeinen ergeben aber paramagnetische Metallkomplexe weniger gut aufgelöste Spektren als entsprechende diamagnetische Verbindungen; nur selten werden Kern-Kern-Kopplungen in solchen Spektren beobachtet^[2,3]. Die Halbwertsbreiten der NMR-Signale betragen bei gelösten paramagnetischen Spezies zwischen 1 Hz und mehreren 1000 Hz. Ähnliches wie für die Halbwertsbreiten gilt auch für die Verschiebungen der Signale; sie erstrecken sich zum Teil über einen um mehrere Größenordnungen weiteren Bereich als bei den analogen diamagnetischen Verbindungen^[4]: Man kann näherungsweise davon ausgehen, daß sich die Verschiebungen im Vergleich wie die Suszeptibilitäten dieser Verbindungen verhalten.

Die erste Publikation einer Untersuchung der ¹H-NMR-Spektren (gelöster) paramagnetischer Komplexe erschien im Jahre 1958^[5]. Seither ist die Zahl der einschlägigen Veröffentlichungen auf etwa 400 angewachsen. Die theoretischen Grundlagen für die Anwendung der NMR-Spektroskopie auch zur Untersuchung paramagnetischer Substanzen sind verschiedentlich beschrieben worden (vgl. z. B. ^[6–10]).

[*] Doz. Dr. K. E. Schwarzhans
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] H. J. Keller: NMR-Basic Principles and Progress. Springer, Berlin 1970.

[2] D. R. Eaton u. W. D. Phillips, Advan. Magn. Resonance 1, 103 (1965).

[3] E. W. Randall u. D. Shaw, J. Chem. Soc. A 1969, 2867.

[4] D. R. Eaton: Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1968.

[5] H. M. McConnell u. C. H. Holm, J. Chem. Phys. 28, 749 (1958).

[6] H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Angew. Chem. 82, 227 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 196 (1970).

Es gelten bereits mehrere Mechanismen als nachgewiesen, über die die NMR-spektroskopisch betrachteten Kerne in Metallkomplexen durch ungepaarte Elektronen beeinflußt werden können. Die Effekte lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen: zum einen in durch Fermi-Kontaktwechselwirkung, zum anderen in durch Pseudo-Kontaktwechselwirkung hervorgerufene Signalverschiebungen. Da nur ganz vereinzelt zwischen den verschiedenen Beiträgen der verschiedenen Mechanismen zur Gesamtverschiebung eines bestimmten NMR-Signals unterschieden werden kann, ist neuerdings vorgeschlagen worden^[3], die Signalverschiebungen in den NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen generell als „Knight-Verschiebungen“^[11] zu bezeichnen. Diese Bezeichnung bietet den Vorteil, daß sie keinen bestimmten, zur Verschiebung beitragenden oder sie auch allein verursachenden Mechanismus einschließt, wie das hingegen bei den Begriffen „Kontakt“- oder „Pseudo-Kontaktverschiebung“ der Fall ist. Die Knight-Verschiebung ist so definiert als die Verschiebungsdifferenz zwischen den Signalen des paramagnetischen Komplexes und der entsprechenden diamagnetischen Modellverbindung. Diese Definition schließt selbstverständlich jeglichen durch Ligandenaustausch verursachten Effekt auf die Signalverschiebung aus.

Die bei paramagnetischen Metallkomplexen als gesichert anzusehenden Mechanismen der Elektronen-Kern-Wechselwirkung seien im folgenden skizziert.

1.1. Fermi-Kontaktwechselwirkung

Die Fermi-Kontaktwechselwirkung ist definiert als die Wechselwirkung des jeweils betrachteten Kerns mit der Dichte an ungepaarten Elektronen am Kernort selbst.

[7] H. M. McConnell et al., J. Chem. Phys. 27, 314 (1957); 28, 107 (1958); 29, 1361 (1958); 34, 696 (1961).

[8] E. DeBoer u. H. van Willigen, Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. 2, 111 (1967).

[9] M. Bose, Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. 4, 335 (1969).

[10] J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe, High Resolution Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. I, 115 (1965); 2, 826 (1966).

[11] W. D. Knight, Phys. Rev. 76, 1259 (1949).

Wenn im wesentlichen diese Fermi-Kontaktwechselwirkung die Abschirmung und damit die Signalverschiebung der betrachteten Kerne verursacht, so sind folgende Wege denkbar, auf denen „ungepaarte Elektronendichte“ (auch als Spindichte bezeichnet) an den Ort des zur Resonanz gebrachten Kerns oder generell auf die Liganden eines paramagnetischen Metallkomplexes gelangen kann:

a) Ungepaarte Metall-d-Elektronen füllen lockernde unbesetzte Ligandenorbitale mit σ - oder π -Charakter auf. Dieser Mechanismus trägt insbesondere zu den Signalverschiebungen in den NMR-Spektren von Titan(III)- und Vanadium(III)-Komplexen bei [12]. Auch lassen sich typische, auf einen wesentlichen Beitrag dieses Elektronendelokalisierungsmechanismus hinweisende Merkmale in den Spektren von Pyridin-, Pyridin-N-oxid- und Picolin-Addukt-komplexen vieler 3d-Metalle finden [13–15].

Ein besonders gutes Beispiel für die Delokalisierung von Spindichte in das π -System des Liganden ist die Klasse der Bis(2-amino-2,4,6-cycloheptatrieniminato)nickel(II)-Komplexe [16] (vgl. Abb. 1).

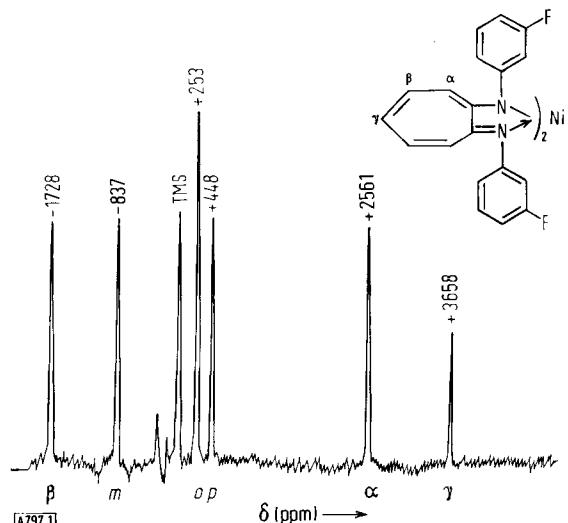


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum eines Bis(2-amino-2,4,6-cycloheptatrieniminato)nickel(II)-Komplexes in CDCl_3 (40 MHz).

Diese Komplexe zeichnen sich durch einen sehr schnellen Konfigurationswechsel in Lösung zwischen einer quadratisch-planaren diamagnetischen und einer tetraedrischen paramagnetischen Form aus. Durch diesen Prozeß werden sämtliche im folgenden diskutierte Mechanismen, die zur Knight-Verschiebung beitragen können, ausgemittelt. Durch die freie Spindichte [**] im π -System des Liganden werden die Elektronen der C–H-Bindungen derart polarisiert,

[12] D. R. Eaton, W. R. McClellan u. J. F. Weiher, Inorg. Chem. 7, 2040 (1968).

[13] J. A. Happe u. R. L. Ward, J. Chem. Phys. 39, 1211 (1963).

[14] R. H. Holm, G. W. Everett jr. u. W. De W. Horrocks jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 1071 (1966).

[15] G. N. LaMar u. G. R. van Hecke, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3442 (1969).

[16] D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips u. R. E. Benson, J. Chem. Phys. 37, 347 (1962).

[**] Die absolute Größe der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines ungepaarten Elektrons an einem bestimmten Punkt wird allgemein als „freie Spindichte“ bezeichnet.

siert, daß bei gerader Anzahl negative Spindichte (Verschiebung nach höherem Feld), bei ungerader Anzahl alternierend negative oder positive Spindichte (Verschiebung nach tieferem Feld) am jeweiligen Proton des aromatischen Liganden auftritt.

b) Elektronen in den energetisch höchsten besetzten Orbitalen des oder der Liganden werden teilweise in nicht oder nicht voll besetzte Metall-d-Orbitale übertragen. Dieser Übertragungsmechanismus ist insbesondere bei den höhergeladenen Ionen der 3d-Metalle möglich. Dabei verbleibt ebenfalls positive Spindichte in den Ligandenorbitalen, d.h. zwischen den Mechanismen a) und b) ist eine Unterscheidung oft kaum realisierbar.

c) Teilweise besetzte Metall-d-Orbitale überlappen mit besetzten Funktionen sterisch günstig angeordneter Ligandenatome, die nicht direkt (im klassischen Begriff einer chemischen Bindung) an das Metallatom oder -ion gebunden sind. Diese „direkte Wechselwirkung“ dürfte beispielsweise für die starken negativen Signalverschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren der substituierten und unsubstituierten Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe von Vanadium(II) und Chrom(II) verantwortlich sein [17]. In diesen Verbindungen wird positive Spindichte direkt vom Übergangsmetallion auf die Protonen der Cyclopentadienylringe übertragen, und es resultieren Signalverschiebungen dieser Protonen bis zu 360 ppm nach tieferem Feld.

Ein weiteres, sehr instruktives Beispiel für das Vorliegen einer „direkten Wechselwirkung“ sind die ^1H -NMR-Spektren von Iminodi(trimethyleniminomethyl-*o*-phenolato)kobalt(II)- (Abb. 2) und -nickel(II). In den Alkylketten dieser Verbindungen zeigen geminale Protonen Verschiebungsunterschiede bis zu 86 ppm [18, 19].

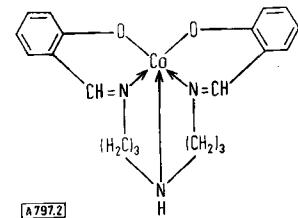


Abb. 2. Strukturformel von Iminodi(trimethyleniminomethyl-*o*-phenolato)kobalt(II).

Während der letzten Jahre wurden mehrere Arbeiten publiziert, die sich mit der Aufteilung der unter a) bis c) genannten Beiträge zur Fermi-Kontaktverschiebung bei bestimmten Komplexklassen befassen [12, 20–26]. Die Klärung dieses Problems würde

[17] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, J. Organometal. Chem. 7, 105 (1967).

[18] G. N. LaMar u. L. Sacconi, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2282 (1967).

[19] W. Gretner, Dissertation, Technische Hochschule München 1969.

[20] M. R. Rettig u. R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1361, 3432 (1969).

[21] K. E. Schwarzhans, Habilitationsschrift, Technische Hochschule München 1968.

[22] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 23b, 298 (1968).

es ermöglichen, aus den Signalverschiebungen bestimmter Ligandenkerne Informationen über die Metall-Ligand-Bindung zu erhalten.

1.2. Pseudo-Kontaktwechselwirkung

Die Untersuchung der NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen wird häufig dadurch erschwert, daß in Lösung intramolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung (bei Untersuchungen an Festkörpern kommt intermolekulare hinzu) die Verschiebungen der Resonanzsignale in ihrer Größe und ihrem Vorzeichen in äußerst komplizierter und nur in besonders einfachen Fällen bestimmbarer Weise beeinflussen. In Komplexen mit weitgehender Elektronendelokalisierung sollte der Pseudo-Kontakt-Beitrag zur Gesamtverschiebung der Resonanzsignale jedoch gering sein, da das Pseudo-Kontakt-Modell^[27] von der Annahme einer punktförmigen, am Zentralmetallion lokalisierten Ladung ausgeht. Allerdings ist bisher nicht bekannt, inwieweit die Nullfeldaufspaltung, die eine Eigenschaft aller Komplexe mit mehr als einem ungepaarten Elektron ist, zum Pseudo-Kontakt-Anteil der Verschiebung beiträgt. Auskunft darüber ist von ESR-Experimenten bei sehr tiefer Temperatur zu erwarten^[28].

2. Anwendung und Ergebnisse

Hetero-NMR-Messungen an paramagnetischen Komplexverbindungen in Lösung blieben bisher auf wenige Untersuchungen einfacher Systeme beschränkt. Beispielsweise wurden ¹⁷O- und ¹⁴N-NMR-Spektren von Hexaquo- bzw. Hexamin-Komplexen zur Bestimmung der Ligandaustauschgeschwindigkeiten bei diesen Verbindungen aufgenommen^[29, 30]. Kernresonanzexperimente, die verschiedenartige Atome eines paramagnetischen Moleküls erfassen, sind deshalb von besonderem Interesse.

2.1. Untersuchungen an Pyridin- und Picolin-Addukten von Bis(salicylaldehydato)eisen(II), -kobalt(II) und -nickel(II)

Pyridin und einfache Methylderivate des Pyridins bilden mit paramagnetischen Bis(salicylaldehydato)-metall(II)-Komplexen 2:1-Addukte, die sich für

- [23] G. N. LaMar u. L. Sacconi, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7216 (1968).
- [24] J. R. Hutchison, G. N. La Mar u. W. De W. Horrocks jr., Inorg. Chem. 8, 126 (1969).
- [25] F. Röhrscheid, R. E. Ernst u. R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6472 (1967).
- [26] H. P. Fritz, W. C. Gretner, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 23b, 906 (1968).
- [27] N. Bloembergen u. W. C. Dickinson, Phys. Rev. 79, 179 (1950).
- [28] J. P. Jesson, J. Chem. Phys. 47, 579, 582 (1967).
- [29] H. H. Glaeser, H. W. Dodgen u. J. P. Hunt, Inorg. Chem. 4, 1061 (1965).
- [30] H. H. Glaeser, G. A. Lo, H. W. Dodgen u. J. P. Hunt, Inorg. Chem. 4, 206 (1965).

NMR-Untersuchungen besonders gut eignen. Sie haben ein einfaches Ligandsystem in pseudo-octaedrischer Anordnung und sind in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die Pyridin- und Picolinliganden tauschen leicht mit überschüssigem Liganden aus, was die Zuordnung der Resonanzsignale wesentlich erleichtert. Außerdem können mittels NMR kinetische Daten dieses Austauschs bestimmt werden.

2.1.1. ¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren solcher Addukte (Abb. 3) sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt. Die Zuordnung konnte für die Protonen des Pyridins anhand der Signalintensitäten, durch einen Vergleich der Spektren der Pyridin- mit denen der β- und γ-Picolin-Addukte und schließlich aufgrund der Veränderungen, die in den Spektren durch einen Austauschprozeß bei Zugabe geringer Mengen von überschüssigem Pyridin bzw. Picolin auftreten, getroffen werden. Ist die Austauschfrequenz sehr viel größer als die Verschiebungsdifferenz (in Hz) zwischen den Signalen der Protonen des Pyridinliganden im paramagnetischen Komplex und des freien Pyridins, so erscheint im NMR-Spektrum ein gemitteltes Signal^[31], dessen Position vom Konzentrationsverhältnis des freien Liganden und des Komplexes abhängt. Die Zuordnung der Ringprotonen des Salicylaldehydliganden wurde durch Vergleich mit den Spektren der in den Ringpositionen 3, 4, 5 oder 6 methylsubstituierten Derivate möglich^[19]. Die Annahme, daß sich durch

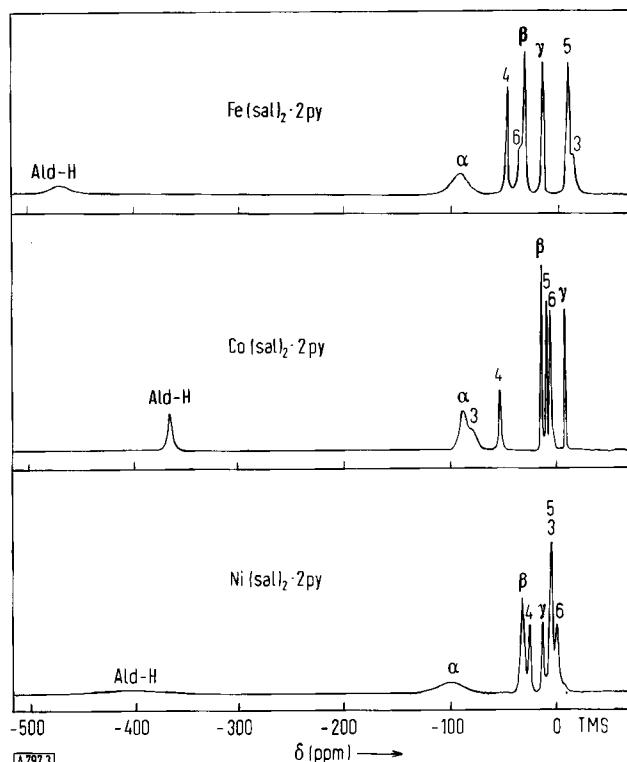


Abb. 3. ¹H-NMR-Spektren von Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin-metall(II))-Komplexen in CDCl₃ (100 MHz).

- [31] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959, S. 218.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten paramagnetischer Pyridin- und Picolin-Addukte von Bis(salicylaldehydato)eisen(II)-Komplexen. Verschiebungen in Hz gegen internes TMS bei 100 MHz. Gesättigte Lösungen in CDCl_3 bei 32 °C. — 3-sal = 3-Methylsalicylaldehydat, py = Pyridin, pic = Picolin.

	$\text{Fe}(\text{sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Fe}(3\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Fe}(4\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Fe}(5\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Fe}(6\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Fe}(\text{sal})_2 \cdot 2 \beta\text{-pic}$	$\text{Fe}(\text{sal})_2 \cdot 2 \gamma\text{-pic}$
α	-9160	-9330	-8600	-8900	-9070	-7800	-7130
β	-3230	-3121	-3080	-3140	-3300	-3200	-3050
$\beta\text{-CH}_3$						-1130	
γ	-1460	-1920	-1458	-1340	-1602	-1750	+50
$\gamma\text{-CH}_3$							
$\text{C}^3\text{-H}$	+1300		+1300	+1290	+1100	+720	+720
$\text{C}^3\text{-CH}_3$		-1740					
$\text{C}^4\text{-H}$	-4810	-4460		-4950	-5646	-5440	-5390
$\text{C}^4\text{-CH}_3$			+1560				
$\text{C}^5\text{-H}$	+956	+986	+862		+750	+310	+350
$\text{C}^5\text{-CH}_3$				-2745			
$\text{C}^6\text{-H}$	-3270	-2860	-3241	-3360		-4010	-3950
$\text{C}^6\text{-CH}_3$					+340 +1430		
Ald-H	-46700	-43400	-45150	-47300	-48100 -45300	-46600	-48200

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten paramagnetischer Pyridin- und Picolin-Addukte von Bis(salicylaldehydato)kobalt(II)-Komplexen. Verschiebungen in Hz gegen internes TMS bei 100 MHz. Gesättigte Lösungen in CDCl_3 bei 32 °C.

	$\text{Co}(\text{sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Co}(3\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Co}(4\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Co}(5\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Co}(6\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Co}(\text{sal})_2 \cdot 2 \beta\text{-pic}$	$\text{Co}(\text{sal})_2 \cdot 2 \gamma\text{-pic}$
α	-8300	-11200	-8300	-8750	-9330	-7700	-8150
β	-1540	-1770	-1940	-1150	-1720	-1620	-1460
$\beta\text{-CH}_3$					+170		
γ	+474	+570	+384	+1060	+510	+464	+1634
$\gamma\text{-CH}_3$							
$\text{C}^3\text{-H}$	-8200		-8250	-8940	-8460	-7700	-8150
$\text{C}^3\text{-CH}_3$		-8360					
$\text{C}^4\text{-H}$	-5580	-6670		-5530	-6450	-5720	-5480
$\text{C}^4\text{-CH}_3$			-2050				
$\text{C}^5\text{-H}$	-1150	-1350	-1610		-1250	-1040	-1060
$\text{C}^5\text{-CH}_3$				-1520			
$\text{C}^6\text{-H}$	-790	-130	-895	-700		-704	-760
$\text{C}^6\text{-CH}_3$					-1720 -310		
Ald-H	-36520	-35700	-36200	-36900	-43100 -40600	-33800	-34120

Tabelle 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten paramagnetischer Pyridin- und Picolin-Addukte von Bis(salicylaldehydato)nickel(II)-Komplexen. Verschiebungen in Hz gegen internes TMS bei 100 MHz. Gesättigte Lösungen in CDCl_3 bei 32 °C. Die mit ? bezeichneten Absorptionen konnten wegen zu großer Linienbreite oder Überlagerung nicht zugeordnet werden.

	$\text{Ni}(\text{sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Ni}(3\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Ni}(4\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Ni}(5\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Ni}(6\text{-sal})_2 \cdot 2 \text{py}$	$\text{Ni}(\text{sal})_2 \cdot 2 \beta\text{-pic}$	$\text{Ni}(\text{sal})_2 \cdot 2 \gamma\text{-pic}$
α	-8650	?	-9130	-10450	-9730	-9350	-10700
β	-3370	?	-3180	-3440	-3230	-3350	-3640
$\beta\text{-CH}_3$					-682		
γ	-1440	?	-1360	-1470	-1330	-1250	+703
$\gamma\text{-CH}_3$							
$\text{C}^3\text{-H}$	-647		-590	-650	-560	-632	-674
$\text{C}^3\text{-CH}_3$		-840					
$\text{C}^4\text{-H}$	-2630	-3080		-2610	-2760	-2460	-2700
$\text{C}^4\text{-CH}_3$			-50				
$\text{C}^5\text{-H}$	-805	?	-690		-690	-746	-810
$\text{C}^5\text{-CH}_3$				-100			
$\text{C}^6\text{-H}$	-97	?	-120	-180		-84	-81
$\text{C}^6\text{-CH}_3$					-360 0		
Ald-H	-41200	?	-36100	-46720	-39400	?	?

die Substitution die Symmetrie des Komplexes nur geringfügig ändert, scheint durch die Invarianz der Signalverschiebungen der Pyridin- und Phenylengruppen im substituierten und unsubstituierten Komplex bestätigt.

Als charakteristisch fallen bei allen Spektren die großen Verschiebungen der aldehydischen Protonen auf; bei der Substitution am aromatischen Ring des Salicylaldehydiganden ändern sie sich nur wenig.

Mit Ausnahme der in 6-Stellung (Abb. 4) des Salicylaldehydiganden substituierten Komplexe ergeben die jeweils äquivalenten Protonen der Liganden allgemein nur ein NMR-Signal. Die Methylierung in 6-Stellung bewirkt offenbar eine mäßige Verzerrung des Komplexes: Sowohl die beiden CH_3 -Gruppen als auch die beiden aldehydischen Protonen zeigen getrennte Resonanzsignale. Eine wesentlich stärkere Verzerrung des Komplexes sollte beim Ersatz des

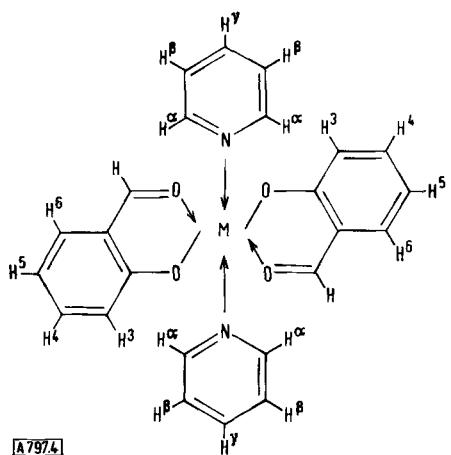


Abb. 4. Strukturschema von Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)-metall(II)-Komplexen.

Liganden Pyridin durch α -Picolin zu beobachten sein. Es gelang jedoch nicht, ein 2:1-Addukt des α -Picolins mit einem der Bis(salicylaldehydato)metall(II)-Komplexe zu erhalten. Vermutlich ist aus sterischen Gründen eine axiale Anlagerung des α -Picolins bei diesen Verbindungen unmöglich. Wird jedoch α -Picolin im Austauschexperiment zusammen mit Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)kobalt(II) in Lösung vermessen, so spalten sämtliche Protonenresonanzsignale der Salicylaldehydliganden in Doublets auf. Die magnetische Äquivalenz der beiden Aldehydliganden im Komplex wird also aufgehoben, d.h. die Symmetrie des gelösten Komplexes wird erniedrigt. NMR-Untersuchungen an paramagnetischen Verbindungen können so auch als empfindliche Sonde für Änderungen in der Geometrie der Ligandenanordnung fungieren, da die Knight-Verschiebungen der Resonanzsignale, wie schon erwähnt, stark von der Einstellung der Liganden gegenüber dem Zentralmetallion abhängen.

Bei einer rein qualitativen Betrachtung der ^1H -NMR-Verschiebungen dieses Komplextyps erwartet man die höchste Spindichte auf der Aldehydgruppierung des Salicylaldehydliganden. Diese Stelle im Molekül sollte für eine radikalische Reaktion besonders geeignet sein. Tatsächlich wird der komplexgebundene Salicylaldehyd bereits durch Luft zur Salicylsäure oxidiert [32].

2.1.2. ^{14}N -NMR-Spektren

Die ^{14}N -NMR-Spektren der Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)metall(II)-Komplexe des Eisens, Kobalts und Nickels waren an den reinen gelösten Verbindungen nicht meßbar. Die im Vergleich mit dem Proton um den Faktor 10^3 geringere spektrale Empfindlichkeit des ^{14}N -Kerns ist hierfür ein wesentlicher Grund. Die Komplexe enthalten wenig Stickstoff (etwa 6.1%), d.h. selbst in konzentrierten Proben befinden sich nur wenige ^{14}N -Kerne. Weiterhin sind wegen der sicherlich hohen Spindichte an den zu betrachtenden Stickstoffatomen sehr große Linien-

[32] H. G. Biedermann u. K. E. Schwarzhans, Angew. Chem. 82, 640 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 640 (1970).

breiten der ^{14}N -Resonanzsignale zu erwarten [19]. Beide Schwierigkeiten ließen sich durch Messungen der Komplexe unter Bedingungen des Austauschs mit überschüssigem Pyridin eliminieren: Wird das ^{14}N -NMR-Spektrum von Pyridin bei variiertem Zusatz des Bis(salicylaldehydato)bis(pyridin)metall(II)-Komplexes aufgenommen, so ergibt sich für die Eisen- und Kobaltverbindung eine lineare Abhängigkeit der Verschiebung des ^{14}N -Signals von der Komplezkonzentration; für die analoge Nickelverbindung muß hingegen die Ligandenaustauschgeschwindigkeitskonstante wesentlich kleiner sein. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der ^{14}N -Signale läßt sich für den Fe^{II}-Komplex eine Knight-Verschiebung von -7800 ppm und für den Co^{II}-Komplex von -5400 ppm extrapolieren.

Die Ligandenaustauschgeschwindigkeitskonstanten, die aus diesen Spektren hervorgehen und die lediglich einen unteren Grenzwert der Austauschgeschwindigkeit beschreiben [33], unterscheiden sich für die beiden Komplexe nur wenig: $K_{\text{Fe}^{\text{II}}} = 2.0 \cdot 10^5$, $K_{\text{Co}^{\text{II}}} = 1.8 \cdot 10^5$ Hz [19]. Die Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten vom Eisen zum Nickel für Austauschreaktionen an pseudooktaedrischen Komplexen ist eine bekannte Erscheinung, die mit der Ligandenfeldstabilisierungsenergie im trigonalbipyramidalen Übergangszustand zusammenhängt [19, 34].

2.2. ^1H -NMR-Untersuchungen an einem Dimethylacetamid-Addukt des Urantetrabromids

Dimethylacetamid bildet mit Urantetrabromid ein 4:1-Addukt. Es war zunächst unklar, ob die Bindung an das Zentralmetallion über das Stickstoff- oder das Sauerstoffatom des Liganden zustande kommt. Im freien Dimethylacetamid ist die Drehbarkeit um die C–N-Bindung bei Raumtemperatur gehindert; die beiden Methylgruppen am Stickstoff zeigen verschiedene ^1H -NMR-Signale, ihre chemische Umgebung ist nicht äquivalent. Wird das Spektrum in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen, so verschmelzen die beiden Signale der $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen bei 49.8°C ; daraus läßt sich die Höhe der Rotationsbarriere zu 12 ± 2 kcal bestimmen [35].

Genau das gleiche Verhalten findet man für das Spektrum des Adduktes. Bei 50°C vereinigen sich die beiden bei niedrigerer Temperatur getrennt auftretenden ^1H -NMR-Signale der $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen (Abb. 5). Die Höhe der Rotationsbarriere hat sich also durch die Komplexierung nicht verändert, woraus folgt, daß das Dimethylacetamid nicht über das Stickstoffatom an das Uran-Ion gebunden sein kann [36].

[33] T. J. Swift u. R. E. Connick, J. Chem. Phys. 37, 307 (1962).
[34] F. Basolo u. R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions. Wiley, New York 1967.

[35] H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956).

[36] F. Lux, G. Wirth, K. W. Bagnall u. D. Brown, Z. Naturforsch. 24b, 214 (1969).

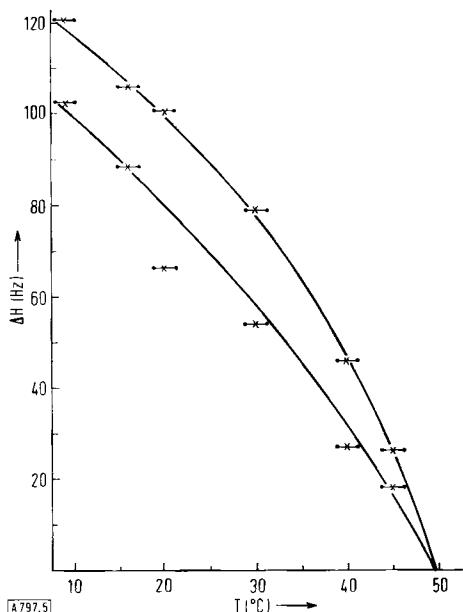


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Signalverschiebungen der $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen des Dimethylacetamids in $(\text{C}_4\text{H}_9\text{ON})_4\text{UBr}_4$ (gelöst in CH_2Br_2 ; 100 MHz).

2.3. Untersuchungen an paramagnetischen Ionenassoziaten

Aufgrund großer Signalverschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Kationen Tetrabutylammonium und Tetraphenylarsonium in Lösungen mit paramagnetischen komplexen Anionen wie Hexacyanoferrat(III) oder Tetrachloronickelat(II) wurde von einigen Autoren [37–42] das Vorliegen von „Ionenpaaren“ postuliert. Dabei wurden diese ungewöhnlichen Signalverschiebungen auf Pseudo-Kontaktwechselwirkung zurückgeführt, die von der g-Faktor-Anisotropie der ungepaarten Elektronen und vom Abstand sowie der fixierten sterischen Beziehung der wechselwirkenden Ionen abhängt [6].

Gegen eine derartige Interpretation der ^1H -NMR-Spektren solcher Ionenassoziate bestehen jedoch drei schwerwiegende Einwände:

a) Alle untersuchten paramagnetischen Anionen und diamagnetischen Kationen besitzen näherungsweise sphärische Symmetrie. Es gibt daher keinen Grund, für die Ionen in Lösung über eine längere Meßperiode hinweg eine bevorzugte sterische Anordnung zu fordern, die prinzipiell notwendig wäre, um Pseudo-Kontaktverschiebungen beobachten zu können. Ohne eine hinreichend lang dauernde, definierte Beziehung des paramagnetischen Ions zum mit ihm in magnetische Wechselwirkung tretenden Kern wird der Dipol-Dipol-Beitrag zur Signalverschiebung

- [37] G. N. LaMar, J. Chem. Phys. 41, 2992 (1964).
- [38] R. J. Fitzgerald u. R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2523 (1968).
- [39] D. W. Larsen u. A. C. Wahl, Inorg. Chem. 4, 1281 (1965).
- [40] W. De W. Horrocks jr., R. H. Fischer, J. R. Hutchison u. G. N. LaMar, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2436 (1966).
- [41] G. N. LaMar, J. Chem. Phys. 43, 235 (1965).
- [42] R. H. Fischer u. W. De W. Horrocks jr., Inorg. Chem. 7, 2659 (1968).

ausgemittelt. Aus den ^1H -NMR-Spektren der Ionenassoziate folgt aber eindeutig, daß bei Überschuß des diamagnetischen Kations ein sehr schneller Ionenaustausch in der Lösung stattfindet.

- b) Die oktaedrische bzw. tetraedrische Symmetrie der komplexen Anionen Hexacyanoferrat(III) oder -chromat(III) bzw. Tetrachloronickelat(II) [43] läßt keine Anisotropie des g-Faktors zu, die ebenfalls eine notwendige Voraussetzung für Pseudo-Kontaktwechselwirkung ist.
- c) In Komplexen mit starker Elektronendelokalisierung sollte, wie in Abschnitt 1.2 erwähnt, der Pseudo-Kontakt-Beitrag zur Signalverschiebung klein oder Null sein [27]. Zumindest bei den für die Spektrenanalyse berücksichtigten komplexen Anionen Trijodo-triphenylphosphoran-cobaltat(II) und -nickelat(II) deuten aber die großen ^1H -NMR-Signalverschiebungen der aromatischen Protonen des Triphenylphosphoran-Liganden auf eine starke Elektronendelokalisierung in diesen Verbindungen hin.

2.3.1. ^1H -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren

Die gemessenen ^1H -NMR-Spektren des jeweiligen diamagnetischen Kations der Ionenassoziate – in Tabelle 4 sind sie für das Tetrabutylammonium-Salz des Trijodo-triphenylphosphoran-cobaltats(II) in Abhängigkeit von der Konzentration aufgeführt – lassen sich nur dann befriedigend deuten, wenn man eine direkte Spindichteübertragung vom Zentralmetallion des Anionenkomplexes z.B. auf das Ammonium-Stickstoffatom postuliert.

Tabelle 4. ^1H - und ^{14}N -Knight-Verschiebungen (in ppm) von $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ in $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}] [\text{CoJ}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]$ (gelöst in CDCl_3 ; 100 bzw. 7.22 MHz).

c (mol/l)	H^α	H^β	H^γ	H^δ	^{14}N
1.07	4	1.4	1.4	0.4	-14.4
0.88	4	1.4	1.4	0.4	-13.5
0.71	4.2	1.4	1.4	0.5	-12.8
0.53	4.4	1.6	1.5	0.4	-13.0
0.26	5.0	2.0	1.7	0.5	-10.2
0.15	5.5	2.5	1.8	0.6	-7.8
0.075	6.0	3.0	2.0	0.7	-5.7
0.034	7.3	3.7	2.3	0.8	-
0.010	8.1	4.3	2.7	0.9	-
0.005	8.5	4.5	2.8	0.9	-
0.002	8.4	4.5	2.8	0.9	-
0.001	8.0	4.3	2.6	0.9	-

Die monotone Abnahme der über das σ -Bindungsgerüst weitergegebenen Spindichte entlang der Kohlenstoffkette vom α - zum ω -C-Atom ist typisch für Alkylketten in paramagnetischen Übergangsmetallkomplexen [44]. Im $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ sollte die höchste Dichte an ungepaarten Elektronen am Stickstoffatom lokalisiert sein. Bei konsequenter Anwendung des Pseudo-Kontakt-Modells [5, 27] ist für den Stickstoff des diamagnetischen Tetrabutylammonium-Ions eine Signalverschiebung nach höherem Feld zu

[43] I. M. Walker u. R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6951 (1968).

[44] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, J. Organometal. Chem. 6, 652 (1966).

erwarten^[37]. Im Falle einer direkten Übertragung ungepaarter Elektronen vom Zentralmetallion auf das Stickstoffatom jedoch muß das ¹⁴N-Resonanzsignal nach tieferem Feld (negatives Vorzeichen) verschoben werden^[42]. Die positive Spindichte am Stickstoffatom würde sodann durch Konfigurationswechselwirkung^[6] auf die benachbarte α -CH₂-Gruppe übergehen.

In den Spektren der Ionenassoziate mit Ammonium- und Phosphonium-Kationen wurden ausschließlich Signalverschiebungen mit negativem Vorzeichen für die ¹⁴N- bzw. ³¹P-Signale gefunden (Tabelle 5).

Tabelle 5. ¹⁴N- und ³¹P-Knight-Verschiebungen des diamagnetischen Kations im Ionenassoziat (gelöst in CDCl₃; 7.22 bzw. 40.5 MHz).

Verbindung	c (mol/l)	Verschiebung (ppm) ¹⁴ N ³¹ P
[(C ₄ H ₉) ₄ N][CoJ ₃ (C ₆ H ₅) ₃ P]	0.53	-13 -
[(C ₄ H ₉) ₄ N][NiJ ₃ (C ₆ H ₅) ₃ P]	0.52	-7.1 -
[(C ₄ H ₉) ₄ P][CoJ ₃ (C ₆ H ₅) ₃ P]	0.6	- -3.5
[(C ₄ H ₉) ₄ P][NiJ ₃ (C ₆ H ₅) ₃ P]	0.61	- -5.1
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ [Fe(CN) ₆]	0.7	-10.8 -

2.3.2. Diskussion

Die durchwegs negativen Signalverschiebungen in den ¹⁴N- und ³¹P-NMR-Spektren des jeweiligen Kations (Tabelle 5) beweisen eindeutig die Übertragung positiver Spindichte vom Zentralmetallion des Anionenkomplexes auf das Stickstoff- bzw. Phosphoratom. Aus Tabelle 4 geht ferner hervor, daß die Lage der ¹H-NMR-Signale des Kations stark konzentrationsabhängig ist, während die Knight-Verschiebungen des Anions über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich konstant bleiben. Dies gilt für sämtliche untersuchten Ionenassoziate. In Abbildung 6 sind drei Bereiche bei Konzentrationen <0.02 mol/l deutlich erkennbar, in denen das Verhältnis der Verschiebungsänderung zur Konzentrationsänderung unterschiedliche Werte annimmt.

Dieser Befund deutet auf das Vorliegen höherer Aggregate (Assoziate) hin und ist nicht mit der Existenz von „Ionenpaaren“ in Lösung vereinbar. Man kann

solche Assoziate in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante bei relativ hoher Salzkonzentration erwarten^[45]. Es scheinen mehrere definierte Aggregate zu existieren, die sich offenbar in ihrer Stabilität unterscheiden und jeweils in einem bestimmten Konzentrationsbereich beständig sind.

2.4. ¹H-NMR-Untersuchungen zum Besetzungsgleichgewicht der Elektronen in Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II)

Komplexe, in denen ein temperaturabhängiges Besetzungsgleichgewicht zwischen dem elektronischen Grundzustand und naheliegenden angeregten Zuständen vorliegt, sind biochemisch von Interesse. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise die Eisen-Porphyrin-Komplexe, bei denen zudem noch, je nach Art der übrigen Liganden, ein Wechsel des Grundzustandes unter Überschreiten von zwei Termen im Termschema („crossover“) zu beobachten ist. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des anomalen magnetischen Verhaltens solcher Komplexe erweist sich häufig wegen deren äußerst geringer Löslichkeit als sehr schwierig.

Für die Elektronenkonfiguration d⁵ wurde dieses anomale magnetische Verhalten an Dithiocarbamato-eisen(III)-Komplexen^[46], für die Elektronenkonfiguration d⁷ an einigen Chelat-Komplexen des Kobalt(II)-jodids^[47] gefunden und mit der NMR-Spektroskopie studiert. Für die Elektronenkonfiguration d⁴ ist bisher kein Fall einer solchen Anomalie bekannt, für d⁶ soll hier ein Eisen(II)-Komplex als typisches und gesichertes Beispiel beschrieben werden.

Zwar sind die anomalen magnetischen Eigenschaften mehrerer Bis(*o*-phenanthrolin)eisen(II)-Komplexe^[48] als temperaturabhängiges Quintett-Singulett-Besetzungsgleichgewicht gedeutet worden, doch ist bei diesen Verbindungen die sprunghafte Änderung des effektiven magnetischen Moments bei einer bestimmten Temperatur sicher auf einen Phasenwechsel, also auf einen intermolekularen Effekt zurückzuführen.

Der Komplex Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) weist einen charakteristischen Abfall seines effektiven magnetischen Momentes mit abnehmender Temperatur auf^[49]: Bei Raumtemperatur beträgt μ_{eff} 4.96, bei -170 °C 1.55 μ_{B} ; im dazwischenliegenden Temperaturbereich nimmt μ_{eff} stetig ab. Ein solches Verhalten kann, falls es sich um einen intramolekularen Effekt handelt, nur mit dem Vorliegen eines Singulett-Quintett-Besetzungsgleichgewichtes erklärt werden, wobei selbstverständlich

[45] C. W. Davies: Ion Association. Butterworth, London 1962.

[46] R. M. Golding, W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin u. A. H. White, J. Chem. Phys. 45, 2688 (1966).

[47] R. C. Stouffer, D. H. Busch u. W. B. Hadley, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3732 (1961).

[48] E. König u. K. Madeja, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4528 (1966); Inorg. Chem. 6, 48 (1967).

[49] R. N. Sylva u. H. A. Goodwin, Australian J. Chem. 21, 1081 (1968).

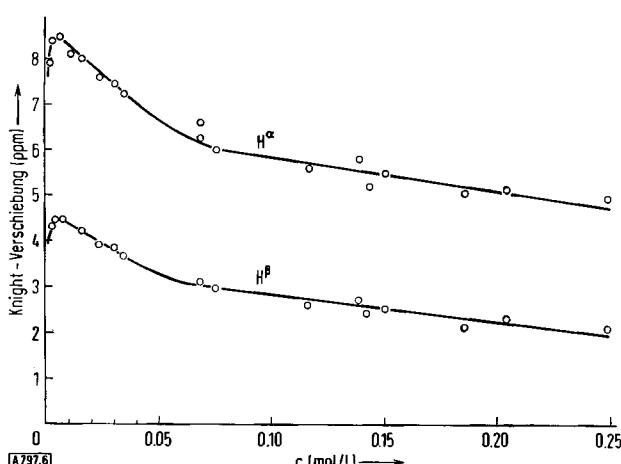


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Knight-Verschiebungen der α - und β -Protonen des Tetrabutylammonium-Ions in $[(C_4H_9)_4N][CoJ_3(C_6H_5)_3P]$ (gelöst in CDCl₃).

dazwischenliegende Triplet-Zustände – entsprechend ihrer energetischen Lage – jeweils am Gleichgewicht beteiligt sind. Aufgrund der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen IR-Spektren konnte ausgeschlossen werden, daß ein intermolekularer Effekt für die magnetischen Anomalien von Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) verantwortlich ist^[50]. Bei einem temperaturabhängigen Besetzungsgleichgewicht zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem untersten Quintett-Zustand müssen die NMR-Spektren der Verbindung sich charakteristisch in Abhängigkeit von der Temperatur ändern. Die Knight-Verschiebungen der Resonanzsignale einer paramagnetischen Verbindung sind einerseits der Dichte der ungepaarten Elektronen am beobachteten Kern direkt und andererseits der absoluten Temperatur umgekehrt proportional^[6–10]. Normalerweise nehmen also die Signalverschiebungen in den NMR-Spektren paramagnetischer Substanzen mit fallender Temperatur zu. Bei unserem Beispiel nimmt nun das effektive magnetische Moment mit fallender Temperatur langsam ab, der Singulett-Zustand wird also stärker populiert, die freie Spindichte im gesamten Molekül wird geringer. Im Spektrum eines derartigen Komplexes werden folglich zwei gegenläufige Effekte wirksam. Bei Raumtemperatur ist im Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) der Quintett-Zustand überwiegend populiert ($\mu_{\text{eff}} = 4.96 \mu_B$). Zunächst werden also die Knight-Verschiebungen der Resonanzsignale mit fallender Temperatur größer werden, wie es für jeden magnetisch normalen paramagnetischen Komplex zu erwarten ist. Schließlich wird jedoch die Besetzung des Singulett-Grundzustandes so stark, daß sich die Richtung der Signalverschiebung im NMR-Spektrum umkehrt; die Knight-Verschiebungen durchlaufen beim Abkühlen ein Maximum. Bei weiterer Populierung des Singulett-Grundzustandes nehmen sodann die Verschiebungen stark ab. Tabelle 6 zeigt diesen Effekt für sieben ¹H-NMR-

[50] H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, H. A. Goodwin u. R. N. Sylva, Z. Naturforsch. 24b, 1058 (1969).

Tabelle 6. Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale 1 bis 7 von Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) relativ zu TMS, intern, nach tiefem Feld in Abhängigkeit von der Temperatur (100 MHz).

T (°C)	Knight-Verschiebung (Hz)					
	1	2	3	4	5/6	7
30	4630	4410	2810	2580	2210	865
20	4980	4700	2930	2695	2280	860
10	5120	4800	3020	2740	2380	915
0	5150	4850	3040	2780	2405	915
-10	5220	4880	3050	2820	2450	(960?)
-20	5245	4900	3050	2840	2450	915
-30	5120	4815	3000	2790	2410	905
-40	4970	4700	2920	2780	2405	875
-50	4600	4300	2645	2565	2210	750
-60	4200	4200	2350	2350	2020	660

Signale des untersuchten Komplexes im Temperaturbereich +30 bis -60 °C.

Die Signalverschiebungen der Protonen, die im übrigen nicht zugeordnet werden, sind in Hz gemessen. Alle Resonanzsignale durchlaufen bei -20 °C ein Maximum. Der Gang der Verschiebungen (gemessen in Lösung) mit fallender Temperatur ist dem der Molsuszeptibilität (gemessen im festen Zustand^[49]) direkt parallel! Ein intermolekularer Effekt ist somit für das Auftreten dieser experimentell nachgewiesenen Anomalien von Bis[4-(2-pyridyl)-2-(2-pyridylamino)thiazolato]eisen(II) nicht verantwortlich, sie können jedoch plausibel mit einem temperaturabhängigen Besetzungsgleichgewicht der Elektronen zwischen dem ¹A₁-Grundzustand und dem energetisch naheliegenden angeregten ⁵T₂-Zustand, also einem intramolekularen Effekt, erklärt werden.

Einen großen Teil der aufgeföhrten eigenen Ergebnisse verdanke ich der Mitarbeit von Herrn Dr. W. Gretner. Für viele wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Dr. H. J. Keller, für die Möglichkeit der Benutzung der NMR-Spektrometer den Leitern des Anorganisch-chemischen Laboratoriums der Technischen Universität München, Herrn Professor H. P. Fritz und Herrn Professor E. O. Fischer. Für finanzielle Unterstützung sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt.

Eingegangen am 4. Februar 1970 [A 797]

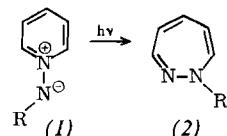
ZUSCHRIFTEN

Struktur eines Tricarbonyl-1-isopropoxycarbonyl-1,2-diazepin-eisen-Komplexes

Von Rudolf Allmann^[*]

Ausgehend von Pyridiniumimidaten (1) wurden substituierte (1-H) 1,2-Diazepine (2) durch photochemisch induzierte Ringerweiterungen synthetisiert^[1].

Um Auskunft über die Konformation des 1,2-Diazepin-Rings und besonders über die Existenz einer isolierten Iminbindung —N=C— im Ring zu erhalten, wurde versucht,



die Struktur des 1-Isopropoxycarbonyl-1,2-diazepins (2), R = —CO₂C₃H₇, aufzuklären. Diese Substanz zersetzt sich jedoch im Röntgenlicht (CuK_α) innerhalb von 8 bis 12 Std.

Deshalb wurde der Tricarbonyleisen-Komplex dieser Verbindung untersucht: C₁₂H₁₂N₂O₅Fe, M = 320.1, Fp = 104 bis 105 °C, gelbe Kristalle, Raumgruppe P2₁/n, a = 12.277 ± 3 Å, b = 17.241 ± 5 Å, c = 6.639 ± 2 Å, β = 101.60 ± 0.05 °, Z = 4, D_m = 1.53 ± 2, D_x = 1.545 g · cm⁻³. Von 2112 unabhängigen Reflexen konnten 1800 gemessen werden (CuK_α, θ_{max} = 60 °). Eine Pattersonsynthese ergab die Lage des Eisenatoms in x = 0.4446, y = 0.1958, z = 0.6276. Die anderen Atome konnten durch zwei anschließende Fouriersynthesen nach der Schweratommethode lokalisiert werden. In mehreren Verfeinerungszyklen unter Benutzung anisotroper Temperaturfaktoren sank der R-Index auf 4.5% für die beobachteten Reflexe (4.7%), falls die 26 unbeobach-