

- [74] V. Harder, J. Müller u. H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 54, 1 (1971).
- [75] R. B. King u. T. F. Korenowski, *Org. Mass Spectrometry* 5, 939 (1971).
- [76] J. Müller u. K. Fenderl, *Angew. Chem.* 83, 445 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 418 (1971).
- [77] R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1429 (1968).
- [78] F. J. Preston u. R. I. Reed, *Chem. Commun.* 1966, 51.
- [79] F. J. Preston u. R. I. Reed, *Org. Mass Spectrometry* 1, 71 (1968).
- [80] J. Müller u. P. Göser, *Chem. Ber.* 102, 3314 (1969).
- [81] K. Moseley u. P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* 1969, 616.
- [82] H. W. Wehner, E. O. Fischer u. J. Müller, *Chem. Ber.* 103, 2258 (1970).
- [83] R. B. King u. A. Efraty, *Org. Mass Spectrometry* 3, 1233 (1970).
- [84] R. B. King u. A. Efraty, *Org. Mass Spectrometry* 3, 1227 (1970).
- [85] J. Müller u. K. Öfle, unveröffentlicht.
- [86] R. B. King, *J. Organometal. Chem.* 14, P19 (1968).
- [87] I. M. T. Davidson, M. Jones u. R. D. Kemmitt, *J. Organometal. Chem.* 17, 169 (1969).
- [88] M. I. Bruce, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 2, 349 (1969).
- [89] J. Müller u. P. Göser, *Angew. Chem.* 79, 380 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 364 (1967).
- [90] M. F. Rettig, C. D. Stout, A. Klug u. P. Farnham, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5100 (1970).
- [91] H. O. van Oven u. H. J. de Liefde Meijer, *J. Organometal. Chem.* 23, 159 (1970).
- [92] J. Müller u. B. Mertschenk, *J. Organometal. Chem.* 34, C 41 (1972).
- [93] M. I. Bruce, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 1, 335 (1968).
- [94] M. M. Bursey, F. E. Tibbetts u. W. F. Little, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1087 (1970).
- [95] B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams u. J. M. Wilson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 338.
- [96] M. Cais, M. S. Lupin, N. Maoz u. J. Sharvit, *J. Chem. Soc. A* 1968, 3086.
- [97] J. K. Becconsall, B. E. Job u. S. O'Brien, *J. Chem. Soc. A* 1967, 423.
- [98] A. Mandelbaum u. M. Cais, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3847.
- [99] D. T. Roberts, Jr., W. F. Little u. M. M. Bursey, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 4917, 6156 (1967).
- [100] J. Müller u. G. Krebs, unveröffentlicht.
- [101] J. M. Miller, *J. Chem. Soc. A* 1967, 828.
- [102] M. I. Bruce, *Org. Mass Spectrometry* 1, 503, 687 (1968); 2, 63, 997 (1969).
- [103] M. I. Bruce u. M. A. Thomas, *Org. Mass Spectrometry* 1, 835 (1968).
- [104] R. B. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6368 (1967).
- [105] R. B. King, *Appl. Spectrosc.* 23, 137 (1969).
- [106] L. D. Smithson, A. K. Bhattacharya u. F. L. Hedberg, *Org. Mass Spectrometry* 4, 383 (1970).
- [107] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller u. E. Winkler, *Chem. Ber.* 105, 162 (1972).
- [108] J. Müller u. B. Mertschenk, unveröffentlicht.
- [109] N. Maoz, A. Mandelbaum u. M. Cais, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2087.
- [110] R. B. King, *Org. Mass Spectrometry* 2, 387 (1969).
- [111] M. I. Bruce, *J. Mass Spectrometry Ion Physics* 1, 141 (1968).
- [112] R. B. King, *Org. Mass Spectrometry* 2, 657 (1969).

## Verschiebungsreagentien in der NMR-Spektroskopie

Von Reinhard von Ammon und Rainer Dieter Fischer

Die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten der NMR-Spektroskopie ist in den letzten Jahren stark gewachsen. Durch die Einführung supraleitender Elektromagnete, der verschiedenen Verfahren der Kernspin-Entkopplung sowie der „gepulsten Fourier-Transform“-NMR-Spektroskopie sind neue Anwendungsbereiche erschlossen worden. Während dies vor allem Fortschritte auf apparativem Gebiet waren, ist die NMR-Spektroskopie in letzter Zeit um eine nicht minder nützliche, doch weitaus weniger kostspielige „Technik“ bereichert worden, die hauptsächlich auf chemischen und spektroskopischen Erfahrungen beruht. Der vorliegende Aufsatz befaßt sich mit dem Prinzip, den Grundlagen und den wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten dieser als „NMR-Verschiebungsreagens-Technik“ bekannt gewordenen Methode.

### 1. Einführung

Ein NMR-Spektrum läßt sich um so leichter auswerten, je deutlicher die chemischen Verschiebungen der Kerne einer Probe gegenüber dem Einfluß der Kernspin-Kopplung erkennbar sind. Ideal sind Spektren erster Ordnung,

in denen die Abstände der einzelnen Multiplett-Schwerpunkte größer als die der Multiplett-Komponenten sind. Sieht man von der Möglichkeit der Spin-Entkopplung<sup>[1]</sup> oder der gezielten Einführung geeigneter Isotope in das zu untersuchende Molekül ab, so bietet sich zur Herabsetzung der Spektrenordnung vor allem die Variation des auf die einzelnen Kernmagnete einwirkenden Magnetfeldes an. Unterscheiden wir hierbei noch zwischen der Verstärkung des homogenen, externen Magnetfeldes des Spektrometers und der Überlagerung dieses „Primärfeldes“ durch besonders ausgeprägte, probeninterne Zusatz- oder „Sekundärfelder“, so zeichnen sich zwei Wege ab.

[\*] Dr. R. v. Ammon  
Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums  
75 Karlsruhe, Postfach 3640  
Prof. Dr. R. D. Fischer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg

Die konsequente Verfolgung des ersten Weges spiegelt sich in dem stetigen Bestreben der Geräte-Hersteller wider, NMR-Spektrometer mit immer stärkeren Magneten und

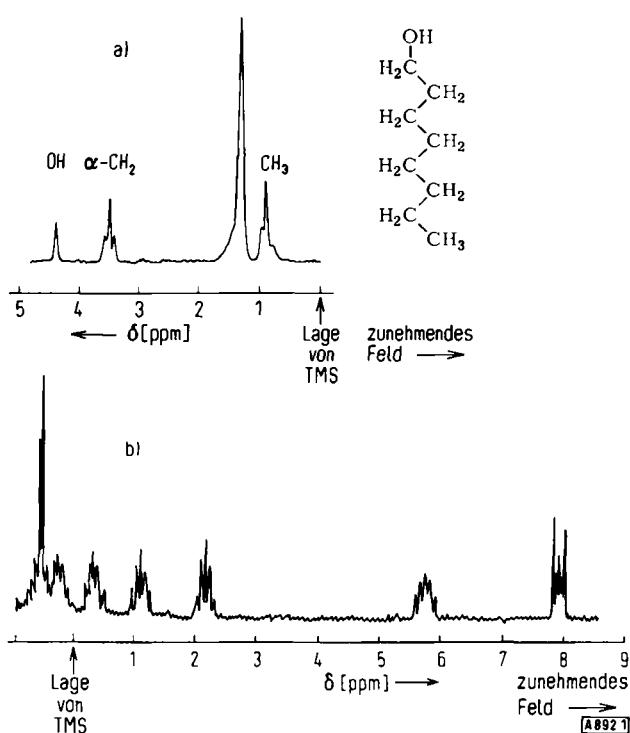
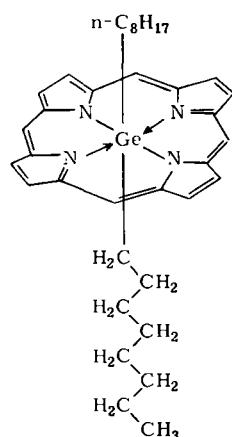


Abb. 1. (a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von n-Octanol (90 MHz);  $\delta$ -Skala (ppm) bezogen auf TMS, Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$ . – (b) n-Octylteil des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (100 MHz) von Dioctyl-germanium-porphin [2];  $\delta$ -Skala (ppm) bezogen auf TMS, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ .

damit verbessertem Auflösungsvermögen auf den Markt zu bringen. Der gegenwärtige Entwicklungsstand ist durch supraleitende Magnete gekennzeichnet, deren Feldstärken

Probenmaterialien zugrunde. Beispielsweise können „chemisch“ nicht sehr verschiedenen Protonen aufgrund des „Ringstrom-Effekts“ ungewöhnlich weit auseinanderliegende Resonanzlinien zukommen. So induziert das Primärfeld im diamagnetischen Porphin-Ring der in Abb. 1 gezeigten Verbindung ein molekulinternes, anisotropes Zusatzfeld, das u.a. auf die Methylenprotonenpaare der zwei axial koordinierten n-Octylketten sehr verschieden einwirkt<sup>[21]</sup>. Zu ähnlichen Signalauffächерungen führt die magnetische Anisotropie des Phthalocyanin-(Pc-)Systems in Addukten von Fe(II)Pc·2S (S = Amine u.ä.)<sup>[126]</sup> oder auch des schwach paramagnetischen Uranyl-Ions<sup>[33]</sup>.



Wesentlich stärkere Sekundärfelder und mithin noch ausgeprägtere Spektren-Auffächerungen können sich allerdings erst in paramagnetischen Systemen mit mindestens

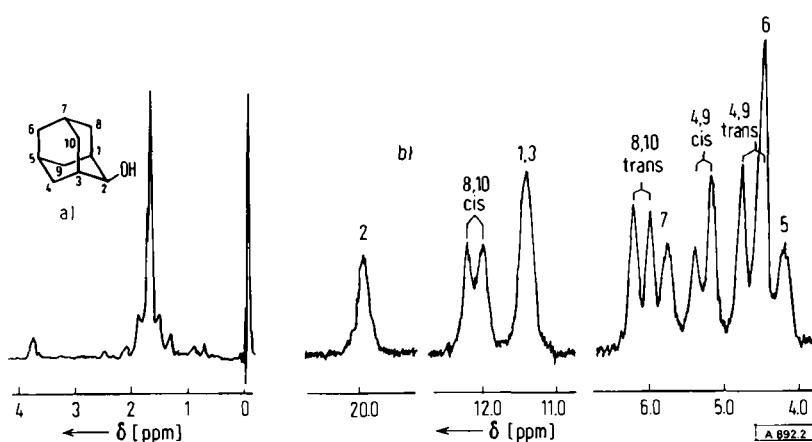


Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) von 2-Adamantol (a) vor und (b) nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  als Verschiebungsreagens; Molverhältnis Verschiebungsreagens : Substrat = 0.67, Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ , [4].

Protonenresonanzfrequenzen von etwa 300 MHz entsprechen.

Dem Ausbau des zweiten Weges liegen vielfältige Erfahrungen der Chemiker mit magnetisch stark anisotropen<sup>11</sup>

[\*] Ein Sekundärfeld ist anisotrop, wenn seine Größe (und Richtung) mit der Richtung des Primärfeldes variieren kann.

einem ungepaarten Elektron bilden. Abbildung 2 zeigt die Veränderung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Adamantol aufgrund schwacher Wechselwirkungen mit dem heute viel verwendeten paramagnetischen „Verschiebungsreagens“ Tris(dipivalomethanato)europium(III),  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ , siehe Abb. 7, einem System mit sechs ungepaarten 4f-Elektronen<sup>[4]</sup>

Zur weiteren Illustration diene das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von ( $-$ )-Nicotin bei 60<sup>[5]</sup> und 220 MHz<sup>[6]</sup> in Abwesenheit (Abb. 3a und 3b) sowie bei 90 MHz (Abb. 3c) in Gegenwart des metallorganischen Verschiebungsreagens Tricyclopentadienyl-praseodym(III)<sup>[7]</sup>.

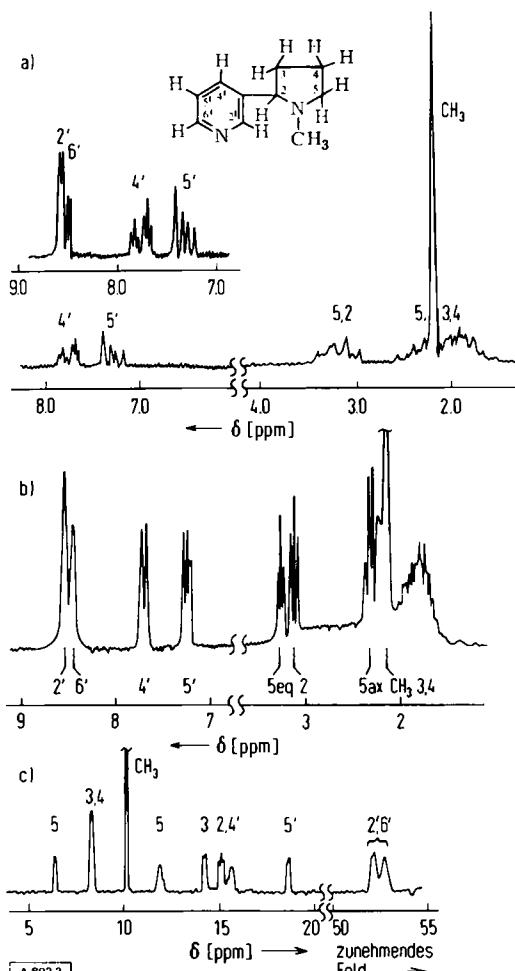
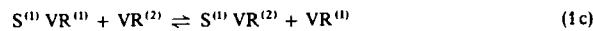
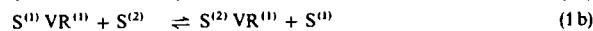


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von ( $-$ )-Nicotin, aufgenommen unter verschiedenen Bedingungen:  
(a) 60 MHz in  $\text{CCl}_4$  [5].  
(b) 220 MHz in  $\text{CDCl}_3$ , gegen TMS [6].  
(c) 90 MHz in  $\text{D}_6\text{-Toluol}$  nach Adduktbildung mit einer äquimolaren Menge  $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ ;  $\delta$ -Skala bezogen auf  $\text{C}_6\text{H}_6$  [7].

Während die Verstärkung des externen Primärfeldes nur eine lineare Spektren-Aufspaltung unter Erhaltung der in ppm ausgedrückten relativen chemischen Verschiebungen bewirkt, kann das probeninterne Sekundärfeld auch die Signal-Reihenfolge verändern. Da die Stärke dieses Feldes mit wachsender Entfernung vom Ursprung der Magnetfeldlinien abnimmt, werden bei starkem Einfluß des Sekundärfeldes geometrieverbedingte Verschiebungen anstelle der herkömmlichen chemischen Verschiebungen zum ordnenden Prinzip des Spektrums.

Von einem NMR-Verschiebungsreagens (VR) im engeren Sinne mag man sprechen, wenn das NMR-Spektrum einer Substanz S durch Wechselwirkungen mit dem Reagens vorteilhaft im Hinblick auf die Spektren-Auswertung aufgefächert wird. Die Wechselwirkung zwischen S und VR im Sinne mindestens einer der drei Gleichgewichtsbeziehungen (1a) bis (1c)<sup>[1]</sup>

[\*] Der Einfachheit halber betrachten wir hier nur 1:1-Addukte (vgl. hierzu Abschnitt 3.2.1.2).



soll durch einfache Zugabe des Reagens zur Probenlösung ausgelöst werden. Eine nennenswerte Veränderung der Struktur des Substrats bei der Adduktbildung ist allerdings unerwünscht.

Das Konzentrationsverhältnis  $[\text{S}]:[\text{VR}]$  muß nicht notwendigerweise 1:1 betragen; wichtig ist jedoch, daß die mittlere Lebensdauer des Addukts S-VR auf der NMR-Zeitskala so klein ist, daß stets nur ein zeitlich gemitteltes Spektrum für S und S-VR auftritt.

## 2. Theoretische Grundlagen

Obwohl das Prinzip der Verschiebungsreagens-Technik schon lange bekannt und vereinzelt auch früher angewendet<sup>[8–11, 155]</sup> worden ist, hat erst Hinckley<sup>[112]</sup> mit einer Arbeit aus dem Jahr 1969 den Anstoß für die systematische Entwicklung dieses neuen Zweiges der NMR-Spektroskopie<sup>[13, 14, 127, 128, 158, 160]</sup> gegeben. Die folgende Zusammenstellung der im einzelnen bereits anderenorts beschriebenen theoretischen Grundlagen<sup>[15–21]</sup> konzentriert sich auf die wichtigsten Aspekte, die zum Verständnis der quantitativen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften eines Verschiebungsreagens, des Substrates und der beobachteten Spektren erforderlich sind.

### 2.1. Die „isotrope“ Verschiebung

Experimentell erhält man den Anteil  $\Delta_i^{\text{iso}}$  eines probeninternen Sekundärfeldes an den Resonanzfrequenzen  $\delta_i$  einer im gelösten Addukt S-VR vorliegenden Substanz S als Differenz der mit und ohne Sekundärfeld beobachteten Resonanzfrequenzen:

$$\Delta_i^{\text{iso}} = \delta_i(\text{S-VR}) - \delta_i(\text{S}) \quad (2)$$

Obwohl das molekulinterne Sekundärfeld praktisch immer anisotrop ist, bezeichnet man die Größe  $\Delta_i^{\text{iso}}$  heute allgemein als „isotrope Verschiebung“, weil sie das Ergebnis einer Mittelung über sämtliche Orientierungen eines in Lösung frei beweglichen Moleküls erfaßt. Im Fall eines paramagnetischen Verschiebungsreagens spricht man auch von der „paramagnetischen Verschiebung“.

Bei Abwesenheit ungepaarter Elektronen im Verschiebungsreagens ist  $\Delta_i^{\text{iso}}$  identisch mit dem „dipolaren“ oder Pseudokontakt-Term  $\Delta_i^{\text{dip}}$ , der allen magnetisch-dipolaren Wechselwirkungen des magnetischen Moments des i-ten Kerns mit dem anisotropen Magnetfeld der Valenzelektronen-Hülle des Verschiebungsreagens Rechnung trägt. Liegen ungepaarte Elektronen vor, so setzt sich  $\Delta_i^{\text{iso}}$  aus dem dipolaren Anteil und einem (Fermi-)Kontakt-Term  $\Delta_i^{\text{con}}$  zusammen, der den Einfluß einer möglichen Spin-Delokalisierung innerhalb des Addukts S-VR berücksichtigt:

$$\Delta_i^{\text{iso}} \equiv \Delta_i^{\text{para}} = \Delta_i^{\text{dip}} + \Delta_i^{\text{con}} \quad (3)$$

### 2.1.1. Magnetisch-dipolare Wechselwirkungen

Oft erscheint es gerechtfertigt, das interne Sekundärfeld eines gelösten Moleküls für jede Orientierung relativ zur Richtung des externen Primärfeldes auf die Wirkung eines magnetischen „Punktdipols“ von definierter Lage im Molekül (zumeist am Kernort eines zentralen paramagnetischen Schwermetallions, jedoch nicht notwendigerweise im Zentrum eines cyclischen  $\pi$ -Elektronensystems) zurückzuführen. Dann läßt sich<sup>[22]</sup> die Größe  $\Delta_i^{\text{dip}}$  als Funktion der molekularen Kernort-Koordinaten  $r_i$ ,  $\vartheta_i$  und  $\omega_i$  (vgl. Abb. 4) sowie der drei grundsätzlich meßbaren

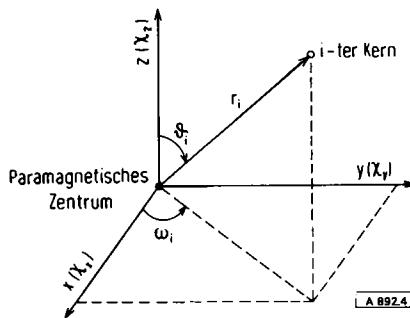


Abb. 4. Koordinaten  $r_i$ ,  $\vartheta_i$  und  $\omega_i$  eines i-ten Kerns im Koordinatensystem  $x$ ,  $y$ ,  $z$  mit den drei Hauptkomponenten  $\chi_x$ ,  $\chi_y$  und  $\chi_z$  der magnetischen Suszeptibilität.

Hauptkomponenten  $\chi_x$ ,  $\chi_y$  und  $\chi_z$  der magnetischen Suszeptibilität<sup>[23, 24]</sup> ausdrücken ( $N$  = Loschmidt-Konstante).

$$\Delta_i^{\text{dip}} = -D'G_i - D''G'_i \quad (4)$$

$$D' = \frac{1}{3N_L} (\chi_z - 1/2\chi_x - 1/2\chi_y); \quad (5a)$$

$$D'' = \frac{1}{2N_L} (\chi_x - \chi_y); \quad (5b)$$

$$G_i = \frac{3\cos^2\vartheta_i - 1}{r_i^3}; \quad (6a)$$

$$G'_i = \frac{\sin^2\vartheta_i \cos 2\omega_i}{r_i^3}. \quad (6b)$$

Die Gleichungen (5a)–(6b) gelten unter der Annahme bestimmter, in der Praxis besonders häufig anzutreffender Relaxationsverhältnisse<sup>[22, 25]</sup>.

Von besonderer Bedeutung für die Verschiebungsreagens-Technik ist der Spezialfall des axialsymmetrischen Sekundärfeldes, definiert durch:  $\chi_z \equiv \chi_{II}$ ;  $\chi_x = \chi_y \equiv \chi_I$ , der z. B. in Metallkomplexen mit axialsymmetrischen Ligandenfeldern, aber auch im Beispiel der Abb. 1 b anzutreffen ist. Gleichung (4) vereinfacht sich hier wegen  $D'' = 0$  zu

$$\Delta_i^{\text{dip}}(\text{ax}) = -D'G_i \quad (7)$$

Anders als im nicht-axialsymmetrischen Fall sind die  $\Delta_i^{\text{dip}}(\text{ax})$ -Werte eines Systems unmittelbar den zugehörigen „Geometrie-Faktoren“  $G_i$  proportional:

$$\Delta_1^{\text{dip}} : \Delta_2^{\text{dip}} : \Delta_3^{\text{dip}} \text{ etc.} = G_1 : G_2 : G_3 \text{ etc.} \quad (8)$$

In der Praxis hat man es leider nur selten mit streng axial-symmetrischen Systemen S-VR zu tun<sup>[161, 162]</sup>. Immerhin dürfte sich in zahlreichen weniger symmetrischen Systemen S-VR der zweite Term von Gl. (4) aufgrund der oft nur wenig behinderten Drehbarkeit von S relativ zu VR herausmitteln. Wesentlich für die Signalzuordnungen ist, daß nach Gl. (4) und (7)  $\Delta_i^{\text{dip}}$  stets proportional zu  $r_i^{-3}$  ist (vgl. Abschnitt 4.1).

Für den Fall, daß ein Substratsystem im nicht-axialsymmetrischen Komplex praktisch frei um eine durch das Zentralmetall laufende Achse rotiert, ist die folgende Beziehung vorgeschlagen worden<sup>[162]</sup>:

$$\Delta^{\text{dip}} = \frac{1}{2} r^{-3} [-D'(3\cos^2\alpha - 1) - D''\sin^2\alpha \cos 2\beta] (3\cos^2\gamma - 1) \quad (9)$$

Der Winkel  $\gamma$  wird vom Radiusvektor  $r_i$  (Abb. 4) und der Drehachse des Substrats eingeschlossen;  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen die Lage der Drehachse entsprechend  $\vartheta$  und  $\omega$ .

Das Vermögen eines Verschiebungsreagens zur Spektrenauffächerung ist letztlich durch dessen meist temperatur-abhängige<sup>[163]</sup> Anisotropie-Parameter  $D'$  und  $D''$  bestimmt. In der Reihe der axialsymmetrischen, metallorganischen Verschiebungsreagentien vom Typ  $(C_5H_5)_3Ln(\text{III})$ <sup>[27, 144]</sup> mit  $Ln = La$  bis  $Lu$  ist die Größe  $D'(\text{ax})$  der paramagnetischen Verschiebung  $\Delta_i^{\text{para}}$  proportional. Für  $S = \text{Cyclohexylisonitril}$  ist die Variation von

$$\overline{D'(\text{ax})} = -\Delta_i^{\text{para}} / \overline{G_i}$$

besonders ausgeprägt (Abb. 5). Eine sehr ähnliche Periodizität von  $\Delta^{\text{dip}}$  ergab sich für die Reihe der homologen Chelatkomplex-Addukte  $Ln(dpm)_3S_2$ <sup>[14]</sup>. Die gleiche, sehr charakteristische Variation von  $\Delta^{\text{dip}}$  mit der Ordnungszahl von  $Ln$  folgt auch aus den kürzlich direkt bestimmten magnetischen Anisotropieparametern der kristallinen Addukte<sup>[162]</sup>. Bemerkenswert ist, daß nach den bisherigen Erfahrungen mit homologen Lanthanoidkomplex-Serien

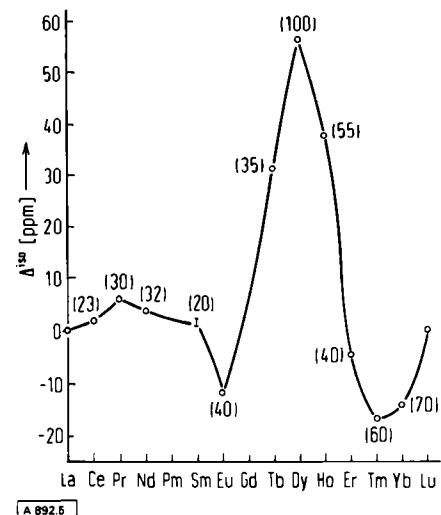


Abb. 5. Isotope Verschiebungen (in ppm) der  $\delta$ -ständigen  $C_5H_5$ -Protonen in den Addukten aus den Lanthanoid(III)-tricyclopentadieniden,  $Ln(C_5H_5)_3$ , und Cyclohexylisonitril [7]. Lösungsmittel  $D_8$ -Toluol;  $T = 302^\circ K$ , 90 MHz. Die Halbwertsbreiten (Hz) sind in Klammern angegeben.

die Elemente der drei „Triaden“ [Ce, Pr, Nd], [Tb, Dy, Ho] und [Er, Tm, Yb] jeweils gleichgerichtete dipolare Verschiebungen bewirken<sup>[28]</sup>. Bleaney et al.<sup>[163]</sup> haben kürzlich eine theoretische Begründung für diese Periodizität erbracht.

Das Vorzeichen von  $\Delta_i^{\text{dip}}$  lässt sich vielfach leichter voraussagen als der Absolutwert: So gilt für das Beispiel in Abb. 1 b:  $\chi_{\parallel} < 0$  (Diamagnetismus) und für das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion:  $\chi_{\perp} > 0$  (temperaturunabhängiger Paramagnetismus). Mit  $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$  sowie  $G_{\parallel}^{\text{dip}} > 0$  und  $G_{\perp}^{\text{dip}} < 0$  wird  $\Delta_i^{\text{dip}}$  nach den Gleichungen (5a), (6a) und (7) im ersten Fall positiv (Verschiebung nach hohem Feld), im zweiten Fall dagegen negativ. Die Größe der dipolaren Verschiebung entnimmt man in diesen Fällen vorzugsweise modifizierten Feldliniendiagrammen vom Typ der Abb. 6.

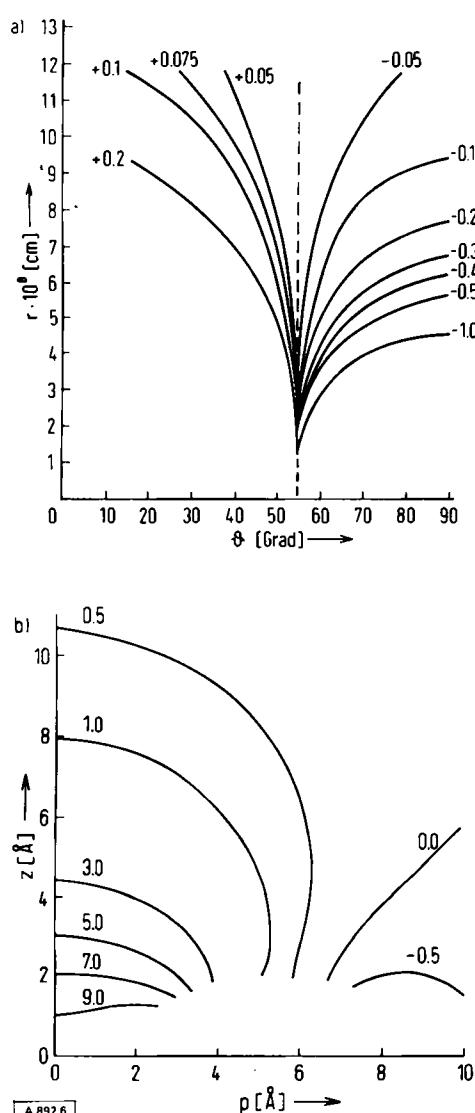


Abb. 6. (a) Das magnetisch-anisotrope Feld in der Umgebung des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions, ausgedrückt durch Linien gleicher NMR-Verschiebung, die bei Protonen induziert wird, die unter dem Einfluß dieses Feldes stehen [3].  $r = \text{Radiusvektor } \text{U}-\text{H}$ ;  $\theta = \text{Winkel, den } r \text{ mit der Hauptsymmetrieachse O—U—O bildet}$ . Die Zahlen an den Kurven geben die Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta$  (ppm) an. Die gestrichelte Senkrechte entspricht  $\Delta\delta = 0$ . (b) Das anisotrope Feld des Ringstroms, der vom Phthalocyanin- $\kappa$ -System induziert wird, ausgedrückt durch Linien gleicher Abschirmung (in ppm) von Protonen, die unter dem Einfluß dieses Feldes stehen. Ordinate: Abstand vom Ringzentrum längs der vierzähligen Achse; Abszisse: Abstand vom Ringzentrum in der Ringebene.

## 2.1.2. Kontakt-Wechselwirkungen

Der Kontakt-Term  $\Delta_i^{\text{con}}$  in Gl. (3) ist gemäß

$$\Delta_i^{\text{con}} = K A_i \cdot \langle S \rangle \quad (10)$$

dem temperaturabhängigen mittleren Wert der Spinpolarisation  $\langle S \rangle$  am Ort des paramagnetischen Zentralions und einem Hyperfeinkoppelungs-Parameter  $A_i$  proportional, der seinerseits ein Maß für die übertragene Spindichte am Kernort ( $r_i, g_i, \omega_i$ ) darstellt. Für ein isotropes „Nur-Spin“-System geht Gl. (10) in die bekanntere Gl. (11) über:

$$\Delta_i^{\text{con}} = - \frac{\gamma_e A_i \cdot g_e \beta S(S+1)}{3kT} \quad (11)$$

Darin bedeuten  $\gamma_e$  und  $\gamma_N$  die gyromagnetischen Konstanten des Elektrons bzw. des Kerns,  $S$  die Spinquantenzahl,  $\beta$  das Bohrsche Magneton und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Für anisotrope Systeme ergibt sich  $A_i$  analog den Größen  $D'$  und  $D''$  aus einer Mitteilung über sämtliche möglichen Orientierungen des in Lösung frei beweglichen Moleküls.

Die Berechnung der  $A_i$ -Werte gestaltet sich noch schwieriger als die der Anisotropie-Parameter  $D'$  und  $D''$ <sup>[26]</sup>. Da sich für die Kontakt-Wechselwirkung auch keine Korrelation mit den Kernort-Koordinaten ergibt wie für die Pseudokontakt-Wechselwirkung, wirken in der Verschiebungsreagens-Technik merkliche Kontakt-Beiträge zumindest bei quantitativen Auswertungen störend.

Die Forderung nach vernachlässigbar schwachen Kontakt-Wechselwirkungen erfüllen paramagnetische Lanthanoid-Komplexe besonders gut<sup>[60]</sup>, deren 4f-Elektronen Orbitale von ungewöhnlich geringer Radialausdehnung besetzen. Erfahrungsgemäß sind Fermi-Kontakt-Beiträge erst dann ausreichend abgeklungen, wenn zwischen dem betrachteten Kern und dem paramagnetischen Zentrum noch mindestens drei weitere Atome (d. h. vier Bindungen) liegen. Ausführliche  $^{17}\text{O}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen der Aquo-Komplexe von Lanthanoid-Ionen<sup>[29]</sup> haben ergeben, daß nur für die O-Atome in der ersten Koordinationsphäre  $\Delta_O^{\text{con}} \gg \Delta_O^{\text{dip}}$  gilt, während zur Gesamtverschiebung  $\Delta_H^{\text{iso}}$  der benachbarten H-Atome noch ein Fermi-Kontakt-Anteil von höchstens 60% beiträgt.

## 2.2. Dynamische Effekte

Die im Abschnitt 2.1 angegebenen Beziehungen gestatten zwar quantitative Voraussagen über Größe und Richtung der isotropen Verschiebung, verraten jedoch nichts über die Linienbreiten und damit über die Beobachtbarkeit der Signale. Leider ist vor allem bei paramagnetischen NMR-Proben mit ungepaarten Elektronen mit einer häufig sehr drastischen Linienverbreiterung zu rechnen, die außer auf eine intramolekulare Spin-Delokalisierung auf zeitlich variable, intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind<sup>[19]</sup>.

Eine gewisse Kompensation dieser unerwünschten Linienverbreiterungen lässt sich durch eine starke Herabsetzung der mittleren Lebensdauer der Elektronenspin-Zustände

(Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit  $T_{1e}$ ) gegenüber der Korrelationszeit der thermischen Molekülbewegung erreichen.

Neben extrem kleinen  $T_{1e}$ -Werten wirken sich auch sehr rasch aufeinanderfolgende, merkliche Veränderungen des Ligandenfeldes am Ort des paramagnetischen Metallions signalverschärfend aus.

Die wichtige Größe  $T_{1e}^{-1}$  entspricht anschaulich der Geschwindigkeit, mit der die Anregungsenergie eines diskreten Spinzustandes in thermische Bewegungsenergie des umgebenden „Gitters“ (d.h. Koordinationssphäre + Solvathülle) umgewandelt wird. Außer mit steigender Temperatur und mit der Stärke des externen Magnetfeldes nimmt  $T_{1e}^{-1}$  mit der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung sowie vor allem mit der Nähe angeregter Elektronen (= Ligandenfeld)-Zustände zum Grundzustand zu. Die zwei letzteren, sehr günstigen Voraussetzungen für große  $T_{1e}^{-1}$ -Werte sind wiederum besonders gut in Systemen mit ungepaarten 4f- und 5f-Elektronen erfüllt.

Sieht man von dem Nur-Spin-System  $Gd^{3+}(f^7)$  ab, so findet man in der Tat bei Lanthanoid- und Actinoid-Komplexen NMR-Linienbreiten, die zwischen wenigen Hz und einigen hundert Hz variieren<sup>[14, 30, 165]</sup>. Horrocks et al.<sup>[14]</sup> haben systematische Untersuchungen zur Linienbreite in Addukten  $(dpm)_3LnS_x$  durchgeführt. Nach allen bisherigen Erfahrungen ergeben sich bei Komplexen des Pr und Eu die schärfsten Signale. Dagegen sind die Linien der meisten d<sup>n</sup>-Übergangsmetallkomplexe nur in Ausnahmefällen ( $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$ ) befriedigend scharf. Paramagnetischen organischen Radikalen kommen gewöhnlich so breite Signale zu, daß deren Beobachtung praktisch unmöglich ist.

Auf chemischem Wege kann die Lebensdauer der maßgeblichen Elektronenzustände auch durch rasch aufeinanderfolgende Reaktionsschritte vom Typ (1a) bis (1c) herabgesetzt werden. Die hiermit verbundene Signalverschärfung ist grundsätzlich auch dann zu erwarten, wenn das Addukt S-VR rasch zwischen mehreren Gleichgewichtskonformationen (S-VR)<sup>I</sup>, (S-VR)<sup>II</sup> ... etc. zu wechseln vermag.

### 3. Systematische Betrachtung der Verschiebungsreagentien

#### 3.1. Allgemeine Anforderungen

Ein wirksames und vielseitig anwendbares Verschiebungsreagens sollte mindestens vier Forderungen erfüllen:

1. Ein optimales „Auffächerungsvermögen“ bei minimaler Signalverbreiterung;
2. die Fähigkeit, mit vielen Substraten in Wechselwirkung zu treten;
3. eine gute Löslichkeit;
4. das Fehlen von störenden Eigenabsorptionslinien im Bereich der Substrat-Signale.

Ideale, universell verwendbare Verschiebungsreagentien lassen sich mithin nicht verwirklichen: Lewis-acide Ver-

schiebungsreagentien werden nur auf basische Substrate anwendbar sein (und umgekehrt). Der Wunsch nach einer großen Reaktionsbereitschaft (z.B. auch noch mit extrem schwachen Basen) läßt sich nicht ohne weiteres mit der zugleich geforderten chemischen Stabilität des Verschiebungsreagens vereinbaren. Eine große, allgemeine Reaktionsbereitschaft schließt sogar die oft unumgängliche Verwendung polarer Lösungsmittel aus, da deren funktionelle Gruppen mit denen der Substrate in Konkurrenz treten würden.

Die Forderungen 1. bis 4. berücksichtigen noch nicht den Wunsch, gelegentlich zu quantitativen Informationen über die Molekülstruktur oder das konformative Verhalten eines Substrates zu gelangen. Im Hinblick auf solche Untersuchungen sollten möglichst auch noch die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

5. das Überwiegen von Pseudokontakt- über Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen;
6. das Vorliegen streng axialsymmetrischer Zusatzfelder bei Gültigkeit des Punktdipol-Ansatzes;
7. das Vorliegen nur *eines* konformativ einheitlichen Verschiebungsreagens-Substrat-Adduktes (in dem das Substrat jedoch mehrere Konformationen bilden darf);
8. eine möglichst einfache Temperaturabhängigkeit der isotropen Verschiebung (z.B. Temperaturunabhängigkeit oder eine lineare Variation von  $\Delta^{iso}$  mit  $1/T$ ).

Während die Forderungen 5. bis 7. die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Gln. (4) bis (8) bilden, erweist sich die – in der Praxis allerdings nur selten verwirklichte<sup>[97, 123, 124, 152]</sup> – Forderung 8. besonders bei Konformations-Studien innerhalb größerer Temperaturbereiche<sup>[27]</sup> als vorteilhaft.

#### 3.2. Verwendete Verschiebungsreagentien

##### 3.2.1. Koordinationsverbindungen mit ungepaarten d- oder f-Elektronen

Obwohl zahlreiche Beispiele für die Verwendung von d<sup>n</sup>-Systemen in der Verschiebungsreagens-Technik bekanntgeworden sind<sup>[8–11, 34–38, 129–131, 155]</sup>, finden sich die günstigeren Voraussetzungen bei Koordinationsverbindungen von Elementen der Lanthanreihe.

Die besonderen Eigenschaften der 4f-Radialfunktionen<sup>[39]</sup> dieser Elemente sorgen vor allem dafür, daß die Voraussetzungen 1. und 5. meist optimal erfüllt sind. Die für Seltenerd-Ionen charakteristische Flexibilität der „bevorzugten Koordinationszahl“<sup>[146]</sup> ermöglicht darüber hinaus die leichte Bildung hinreichend stabiler Komplex-Substrat-Addukte.

Sowohl im Hinblick auf ihre Anwendungsbereiche und auf ihre chemische Natur teilen wir die Verschiebungsreagentien mit ungepaarten d- oder f-Elektronen in solche vom „Salztyp“, vom „Chelatkomplex-Typ“ und vom „metallorganischen Typ“ ein.

###### 3.2.1.1. Verschiebungsreagentien vom Salztyp

Die meisten Vertreter dieser Klasse bestehen aus einfachen Salzen von Übergangsmetall- oder Lanthanoid-

Ionen, die – hauptsächlich in wässriger Lösung – solvatierte Kationen bilden, an die sich zusätzlich ein polares Substrat anlagern kann (vgl. Tabelle 1). Die Verschie-

Tabelle 1. Beispiele für die Anwendung salzartiger Verschiebungsreagentien zur Untersuchung von Substraten in wässriger Lösung.

Verschiebungs-reagens	Substrat	Lit.
CoCl <sub>2</sub>	n-Propanol	[8]
CuCl <sub>2</sub>	Carnosin	[40]
(FeNH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Aminosäuren	[41]
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6D <sub>2</sub> O	Organophosphor-Verbindungen	[42]
Ln(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Ln=Pr, Eu)	Aminosäuren, Carbonsäuren	[43]
EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Carbonsäuren	[44]
EuCl <sub>3</sub>	Ribose-5-phosphat	[115]
EuCl <sub>3</sub>	Mononukleotide	[156]

bungsreagentien vom Salztyp eignen sich wegen mangelhafter Erfüllung der Forderungen 1., 6. und 7. nur selten zu quantitativen Spektren-Auswertungen<sup>[115, 156]</sup>. Die ersten Verschiebungsreagentien vom Salztyp wurden bemerkenswerterweise schon mehr als ein Jahrzehnt vor Hinckleys erster Arbeit verwendet<sup>[8]</sup>.

### 3.2.1.2. Verschiebungsreagentien vom Chelatkoplex-Typ

Diese Klasse umfaßt die heute bekanntesten und am häufigsten verwendeten Systeme, zu denen u.a. auch das Hinckley-Reagens Eu(dpm)<sub>3</sub>·(pyr)<sub>2</sub><sup>[1]</sup><sup>[12]</sup> zählt. Alle Vertreter dieser Klasse (Abb. 7) sind reine oder zusammen gesetzte β-Diketonato-Komplexe L<sub>m</sub>MX<sub>n</sub> (L=Chelatligand). Im Fall der Übergangsmetallkomplexe L<sub>2</sub>M ist mit höchstens zwei freien Koordinationsstellen für das Substrat zu rechnen. Sogar Seltenerd-Komplexe vom Typ L<sub>3</sub>MX<sub>n</sub>, eventuell auch das Hinckley-Reagens, dürften angesichts der bekannten Variationsfähigkeit der Koordinationszahl von Lanthanoid-Ionen<sup>[146, 147]</sup> noch mindestens eine freie Koordinationsstelle aufweisen.

Als Substituenten R (Abb. 7) wählt man vorzugsweise großvolumige, einfach gebaute Reste wie CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Hiermit trägt man vor allem den Forderungen 3., 4. und 7. Rechnung. Die Anhäufung sperriger Reste R dürfte besonders bei m=3 die Zahl der

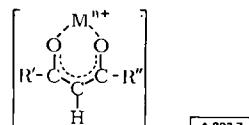
irterer Reste<sup>[49, 154, 157]</sup> erhöht die Löslichkeit und – vermutlich aufgrund von induktiven Effekten – das Akzeptorvermögen des Verschiebungsreagens.

Für den Chelatliganden mit R'=R''=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[50]</sup> ist in der Literatur entweder das Symbol „dpm“ (von: „Dipivalo-methanato-“) oder „tmhd“ (von: „Tetramethyl-heptando-nato-“) gebräuchlich. Der Ligand mit R'=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und R''=n-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub><sup>[49]</sup> wird einheitlich mit „fod“ (von: „Hepta-fluor-dimethyl-octan-dionato-“) abgekürzt. „Fod“-Komplexe des Praseodyms und Europiums werden auch in perdeuterierter Form verwendet (Forderung 4.). (Zur praktischen Handhabung von Chelatkoplex-Verschiebungsreagentien siehe<sup>[127]</sup>.)

Die Zusammensetzung der sich in Gegenwart monofunktioneller Substratmoleküle in Lösung ausbildenden Addukte ist keineswegs einheitlich und variiert offenbar auch mit der Natur des Substrats. So sind sowohl 1:1-Addukte VR-S<sup>[31b, 141]</sup> als auch 2:1-Addukte<sup>[133]</sup> eindeutig nachgewiesen worden. Über die konformativen Verhältnisse im gelösten Addukt ist noch sehr wenig bekannt. Nach neueren Beobachtungen ist nicht auszuschließen, daß die Vorzugskonformation(en) eines Addukts durch die Natur des gebundenen Substrats beeinflußt wird<sup>[51]</sup>.

In kristalliner Form existieren definierte Addukte aus Tris(β-diketonato)-lanthanoid-Komplexen mit einem bis vier zusätzlichen Liganden (vor allem mit H<sub>2</sub>O)<sup>[146, 147]</sup>. Röntgen-Strukturanalysen der isolierbaren 1:2-Addukte Ho(dpm)<sub>3</sub>(4-pic)<sub>2</sub><sup>[45]</sup><sup>[\*]</sup> und Eu(dpm)<sub>3</sub>(pyr)<sub>2</sub><sup>[87]</sup> haben ergeben, daß hier die zwei Substrat-Einheiten keineswegs koaxial koordiniert sind<sup>[45]</sup>. Der Komplex weist nur C<sub>2</sub>-Symmetrie auf<sup>[162]</sup>. Entsprechendes ist aus den bekannten Strukturen einiger kristalliner 1:1-Addukte zu folgern<sup>[146]</sup>. Gälte dieser Befund allgemein auch für gelöste Addukte, so wäre nur in Sonderfällen mit der Bildung von axialsymmetrischen Ligandenfeldern am Ort des Zentralmetallions zu rechnen.

Die meisten Chelatkoplex-Verschiebungsreagentien sind mehr oder weniger hygroskopisch und chemisch schon gegenüber schwachen Säuren wie Carbonsäuren und Alkoholen<sup>[164]</sup> instabil. Trotzdem zählen sie heute zu den meist verwendeten und für Standard-Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln sicher auch am besten geeigneten Verschiebungsreagentien.



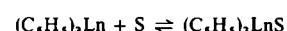
dpm oder tmhd: R'=R''=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
fod: R'=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R''=CF<sub>2</sub>—CF<sub>2</sub>—CF<sub>3</sub>

Abb. 7. Bauprinzip chelatartiger Verschiebungsreagentien.

möglichen Konformationen des Verschiebungsreagens begrenzen<sup>[45]</sup>. Sie vermindert auch die Bereitschaft zu einer störenden Wasseranlagerung<sup>[46–48]</sup>. Die Einführung fluor-

### 3.2.1.3. Organometallische Verschiebungsreagentien

Zu dieser Klasse gehören die Tricyclopentadienyl-Komplexe (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ln(III)<sup>[52]</sup> einiger Lanthanoide. Diese Verbindungen können nur einen einzähnigen Liganden S anlagern:



Ihr Akzeptorvermögen übertrifft im allgemeinen das der Chelatkoplexe<sup>[125, 148]</sup>, so daß hier oft die Möglichkeit besteht, definierte 1:1-Addukte zu isolieren und diese frei von ihren Komponenten zu untersuchen. Andererseits

[\*] pyr = Pyridin.

[\*] 4-pic = 4-Picolin.

übertrifft aber die Empfindlichkeit der organometallischen Verschiebungsreagentien gegenüber protonenhaltigen Säuren, polaren Agentien und Sauerstoff die der Chelatkomplexe erheblich. Daher lassen sie sich nur unter Inertgas und bei Verwendung extrem reiner Lösungsmittel handhaben.

Abgesehen davon, daß das Auffächerungsvermögen der Tricyclopentadienyl-Komplexe das entsprechender Chelatkomplexe teilweise übertrifft, liegt ein besonderer Vorzug zahlreicher Addukte  $(C_5H_5)_3LnS$  im Aufbau wirksamer Ligandenfelder der Punktsymmetrie  $C_{3v}$ <sup>[1]</sup> am Ort des Zentralions. Derartige Systeme erfüllen die Forderungen 6. und 7. und bieten damit oft die Möglichkeit zur quantitativen Auswertung der beobachteten Spektren im Hinblick auf verfeinerte Struktur- und Konformationsstudien<sup>[7, 27, 144]</sup>.

Obwohl die Löslichkeit der freien Komplexe  $(C_5H_5)_3Ln$  in inerten Medien wie Benzol oder Toluol oft sehr gering ist, fallen die Löslichkeiten der Addukte je nach der Natur des Substrats oft überraschend hoch aus [z. B.  $(C_5H_5)_3Nd$ : ca. 1 mg/ml;  $(C_5H_5)_3Nd \cdot \text{Nicotin}$ : ca. 100 mg/ml].

### 3.2.2. Verschiebungsreagentien ohne ungepaarte d- oder f-Elektronen

#### 3.2.2.1. Schwermetallfreie, radikalische Systeme

Da organische Nitrosoverbindungen im Gegensatz zu anderen stabilen organischen Radikalen oft Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten aufweisen, die eine Beobachtung relativ scharfer NMR-Signale zulassen, hat man versucht, Systeme wie  $(CH_3)_2NO$  oder  $[(CH_3)_3C]_2NO$  als Verschiebungsreagentien zu verwenden<sup>[53, 54]</sup>. Anders als die aciden Schwermetall-Komplexe können diese Verbindungen mit aciden Substraten in Wechselwirkung treten. Dieser Umstand ist besonders bei der Untersuchung von Wasserstoffbrücken ausgenutzt worden.

Weiterhin können die radikalischen Nitrosoverbindungen mit anderen organischen Radikalen in schwache Wechselwirkung treten, wodurch auch deren ursprünglich sehr große  $T_{1e}$ -Werte erheblich herabgesetzt werden. So lassen sich die aufgefächerten NMR-Spektren zahlreicher Radikale sichtbar machen<sup>[55, 56]</sup>.

#### 3.2.2.2. Nicht-radikalische Verschiebungsreagentien

In diese Klasse fallen besonders solche Systeme, die aufgrund eines starken, induzierten Diamagnetismus (z. B. in cyclischen  $\pi$ -Elektronensystemen, Abb. 1b) oder von temperaturunabhängigem Paramagnetismus (z. B. in  $UO_2^{2+}$ ) auch eine überdurchschnittlich große magnetische Anisotropie erreichen. Als ein nicht-radikalisches Verschiebungsreagens ist auch das in freier Form noch paramagnetische Fe(II)-Phthalocyaninat FePc anzusehen, das nach der Anlagerung zweier axial-koordinierter Lewis-Basen in den quasi-oktaedrischen low-spin-Komplex  $Fe(II)PcS_2$  übergeht<sup>[126]</sup>. Vorteile dieser Verschiebungsreagentien sind die großen Linienschärfen sowie die Temperaturunabhängigkeit der isotropen Verschiebung; ihr Auffächerungsvermögen erreicht allerdings nur in Aus-

[\*] Die Annahme dieser relativ hohen Symmetrie ist wegen der nachgewiesenen freien Drehbarkeit der drei  $C_5H_5$ -Ringe gerechtfertigt.

nahmefällen das von Verschiebungsreagentien mit ungepaarten Elektronen.

Kürzlich ist über einige anionische Verschiebungsreagentien (z. B.  $[B(C_6H_5)_4]^-$  oder  $[P(C_{12}H_8)_3]^-$ ) berichtet worden, die sich vorzugsweise für das Studium kationischer Substrate in stark polaren Medien eignen sollen<sup>[57]</sup>. Die bisher mitgeteilten Erfahrungen beziehen sich hauptsächlich auf kurzlebige Ionenpaare dieser Anionen mit verschiedenen (z. T. auch chiralen) quartären Phosphoniumionen.

## 4. Auswertung aufgefächerter Spektren

### 4.1. Konzentrationsabhängigkeit der isotropen Verschiebung

Am übersichtlichsten lässt sich die Konzentrationsabhängigkeit der isotropen Verschiebung eines Substratsignals, das über alle möglichen, in der Lösung vorliegenden Spezies gemittelt ist [Gl. (1a) bis (1c)], durch die Gleichgewichtskonzentrationen des freien und des komplex gebundenen Substrats darstellen:

$$\delta_{exp} = n_{VR-S} \cdot \delta_{VR-S} + n_S \cdot \delta_S = n_{VR-S} (\delta_{VR-S} - \delta_S) \quad (12)$$

Hier bedeuten  $n_{VR-S}$  und  $n_S$  die Molenbrüche des Addukts bzw. des freien Substrats.

In der Praxis sind jedoch im allgemeinen nur die Ausgangskonzentrationen  $[VR]_0$  und  $[S]_0$  des eingesetzten Verschiebungsreagens und Substrats bekannt. Man ist deswegen gezwungen,  $\delta_{exp}$  statt durch Gl. (12) als Funktion des Quotienten  $L = [VR]_0 / [S]_0$  auszudrücken. Sowohl in der graphischen Auftragung  $\delta_{exp} = f(n_{VR-S})$  als auch in der Auftragung  $\delta_{exp} = f(L)$  ergeben sich Kurven mit dem in Abb. 8a gezeigten Aussehen.

Im ersten Fall sind der extrapolierte Ordinatenabschnitt und die Steigung des linearen Kurvenbereiches nach Gl. (12) immer gleich den Größen  $\delta_S$  (= chemische Verschiebung des freien Substrats) bzw.  $\delta_{VR-S} - \delta_S$ , der „molaren isotropen Verschiebung“ im Fall eines 1:1-Addukts. Eine entsprechende Korrelation im zweiten Fall ist nur näherungsweise unter der Bedingung  $[VR]_0 \ll [S]_0$  sowie bei einer ausreichend großen Addukt-Bildungskonstanten  $K$ <sup>[31]</sup> zulässig. Experimentell hat sich nämlich ergeben, daß die Steigung linearer Kurvenabschnitte in Diagrammen  $\delta_{exp} = f(L)$  deutlich mit der absoluten Substratkonzentration variiert<sup>[47, 141]</sup>.

Mehrere Autoren<sup>[141 – 143]</sup> haben unabhängig voneinander gezeigt, daß bei Messungen im Konzentrationsbereich  $[S]_0 \gg [VR]_0$  die Auftragung von  $[S]_0$  gegen  $\delta_{exp}^{-1}$  bei konstanter gehaltener Konzentration  $[VR]_0$  wiederum in guter Näherung eine Gerade ergibt<sup>[141, 159]</sup>:

$$[S]_0 = [VR]_0 \cdot \delta_{VR-S} \cdot \delta_{exp}^{-1} - ([VR]_0 + K)^{-1} \quad (13)$$

Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt solcher Geraden lassen sich leicht die chemische Verschiebung  $\delta_{VR-S}$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  des Addukts erhalten. Diese beiden Größen werden gelegentlich auch als charakteristische LIS-Parameter (*lanthanide induced shift*) bezeichnet<sup>[143]</sup>.

Abb. 8b zeigt ein Diagramm  $[S]_0 = f(\delta_{\text{exp}}^{-1})$  mit den Geraden für die drei verschiedenen Protonen von n-Propylamin in Gegenwart von  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ <sup>[159]</sup>. Bemerkenswert ist, daß allen drei Geraden trotz deutlich verschiedener Steigungen derselbe Ordinatenabschnitt im Sinne einer einheitlichen Gleichgewichtskonstanten zukommt.

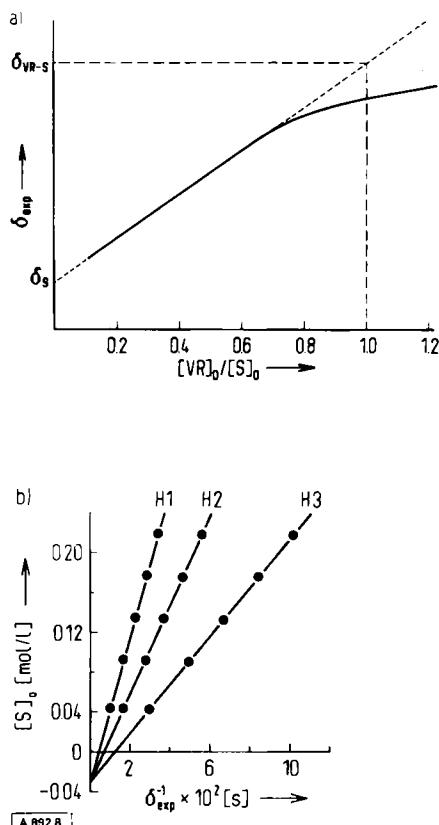


Abb. 8. (a) Idealisiertes Schema der Abhängigkeit der beobachteten Verschiebung  $\delta_{\text{exp}}$  vom Verhältnis der Ausgangskonzrationen des Verschiebungsgreagens  $[VR]_0$  und des Substrats  $[S]_0$ .  $\delta_s$  = Verschiebung des freien Substrats,  $\delta_{\text{VR}-s}$  = Verschiebung des 1:1-Addukts. (b) Diagramm  $\delta_{\text{exp}}^{-1} = f([S]_0)$  für die drei Protonenarten von n-Propylamin bei konstanter Konzentration des Verschiebungsgreagens  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  (ca. 0.006 M in  $\text{CDCl}_3$ ) [159].

Gl. (13) gilt nur für 1:1-Addukte. Durch geeignete Modifizierungen lassen sich jedoch auch Ausdrücke erhalten, die anderen stöchiometrischen Verhältnissen Rechnung tragen und die auch zur Ermittlung der jeweils vorliegenden Stöchiometrie des Addukts herangezogen werden können<sup>[151, 159]</sup>.

Abweichungen von der in Abb. 8a gezeigten Idealkurve bei höheren L-Werten können außer durch den endlichen Wert der Addukt-Bildungskonstanten durch die auch unabhängig in Lösung nachgewiesene Selbstassoziation von  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$  und  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ <sup>[32]</sup> hervorgerufen werden. Gelegentlich werden auch Krümmungen bei kleinen L-Werten beobachtet (Abb. 9)<sup>[153]</sup>. Trotzdem erscheint eine Bestimmung der chemischen Verschiebungen  $\delta_s$  durch Extrapolation in den meisten Fällen gerechtfertigt<sup>[110, 34]</sup>.

Im Fall von polyfunktionellen Substraten oder Verschiebungsgreagentien können die Diagramme  $\delta_{\text{exp}} = f(L)$  durchgehend gekrümmt sein, oder sie können aus mehreren linearen Abschnitten bestehen (vgl. Abschnitt 5.2).

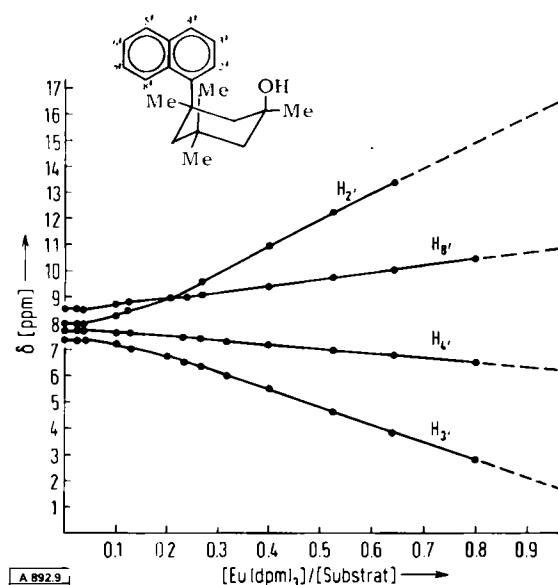


Abb. 9.  ${}^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen der Naphthylprotonen von *cis*-1,3,5,5-Tetramethyl-5-(1-naphthyl)cyclohexan-1-ol in Abhängigkeit von der  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ -Konzentration [33].

#### 4.2. Graphische Linienzuordnung

Oft lassen sich die Linien eines aufgesägerten Spektrums unmittelbar aufgrund der Tatsache zuordnen, daß die isotropen Verschiebungen mit wachsendem Abstand des betrachteten Kerns vom Metall abnehmen<sup>[58, 59, 78, 145, 153]</sup>. Ein Beispiel bildet die Unterscheidung zwischen der *cis*- und *trans*-Form eines Phosphetans (Abb. 10)<sup>[61]</sup>.

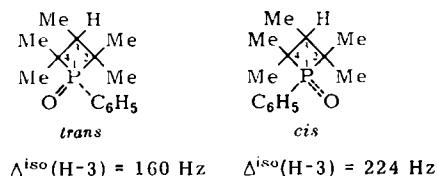


Abb. 10. Isotrope Verschiebung des 3-Protons in *cis*- und *trans*-2,2,3,4,4-Pentamethyl-1-phenylphosphetan-1-on nach Zusatz von 0.48 Äquivalenten  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  in  $\text{CDCl}_3$  [61].

Wegen der direkten Proportionalität von  $\Delta_i^{\text{dip}}$  und  $r_i^{-3}$  [vgl. Gl. (4) und (7)] ist es in der Regel zweckmäßig, diese Größen im doppelt logarithmischen Maßstab aufzutragen<sup>[62, 63]</sup>. Im Fall des axialsymmetrischen Zusatzfeldes ergibt sich durch Logarithmierung von Gl. (7):

$$\log |\Delta_i| = -3 \log r_i + [\log |(3 \cos^2 \theta_i - 1)| + \log |D|] \quad (14)$$

Solange der Ausdruck in der eckigen Klammer als konstant anzusehen ist, stellt Gl. (14) die Funktion einer Geraden mit der Neigung  $-3$  dar. Wesentliche Voraussetzung für ein möglichst konstantes Absolutglied ist:

$$\log |D| \gg \log |(3 \cos^2 \theta_i - 1)|$$

Solange diese Bedingung erfüllt ist, kann  $\theta$  praktisch alle Werte zwischen 0 und ca.  $50^\circ$  sowie zwischen  $60$  und  $90^\circ$  annehmen. Da für  $\theta = 54.7^\circ$  gilt:

$$\log |(3 \cos^2 \theta_i - 1)| = -\infty$$

sind für den kritischen Winkelbereich  $50^\circ < \theta < 60^\circ$  größere Abweichungen vom linearen Verlauf zu erwarten.

Abbildung 11 zeigt das Diagramm  $\log \Delta_i = f(\log r_i)$  der zwei bei  $-70^\circ\text{C}$  vorliegenden Konformeren der Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  mit einem äquatorialen bzw. axial substituierten Cyclohexanring<sup>[27]</sup>. Die Abweichung der Punkte, deren  $\theta$ -Werte sich dem kritischen Bereich nähern, von der bestmöglichen Geraden mit der Neigung  $-3$  ist offensichtlich.

Bei Protonen, die nur durch drei Bindungen vom Zentralmetall-Ion getrennt sind, z. B. bei Alkoholen oder Epoxiden<sup>[63–65]</sup>, hat man die häufig größeren Abweichungen von der bestmöglichen Geraden durch die Annahme von Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen zu erklären versucht

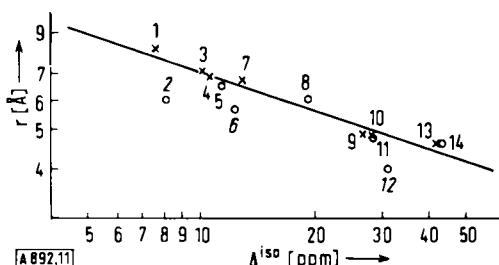


Abb. 11. Abhängigkeit der isotropen Verschiebungen  $\Delta^{190}$  der  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Linien im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  von den Geometrieparametern  $r$  ( $\text{\AA}$ ) und  $\theta$ : Neigung der besten Geraden:  $-3.2$  [27].

$1 = \delta\text{-H (Ee)}$ , $\theta = 9^\circ$	$8 = \beta\text{-H (Aa)}$ , $\theta = 14^\circ$
$2 = \delta\text{-H (Ae)}$ , $\theta = 39^\circ$	$9 = \beta\text{-H (Ea)}$ , $\theta = 24^\circ$
$3 = \gamma\text{-H (Ee)}$ , $\theta = 20^\circ$	$10 = \beta\text{-H (Ec)}$ , $\theta = 24^\circ$
$4 = \delta\text{-H (Ea)}$ , $\theta = 20^\circ$	$11 = \beta\text{-H (Ae)}$ , $\theta = 26^\circ$
$5 = \delta\text{-H (Aa)}$ , $\theta = 24^\circ$	$12 = \gamma\text{-H (Aa)}$ , $\theta = 37^\circ$
$6 = \gamma\text{-H (Ac)}$ , $\theta = 35^\circ$	$13 = \alpha\text{-H (E)}$ , $\theta = 13^\circ$
$7 = \gamma\text{-H (Ea)}$ , $\theta = 12^\circ$	$14 = \alpha\text{-H (A)}$ , $\theta = 13^\circ$

A = axial substituierte Konformation  
E = äquatorial substituierte Konformation  
a = axiales Proton  
e = äquatoriales Proton

Unterstrichene Werte = Punkte größter Abweichung von der besten Geraden.

(vgl. Abschnitt 2.1.2). Farid et al.<sup>[66]</sup> wiesen jedoch in zwei Fällen<sup>[62, 67]</sup> nach, daß die Abweichung der  $\alpha$ -Protonen-Verschiebung auf die Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit zurückzuführen ist.

Aus Gl. (14) ist zu ersehen, daß durch eine nennenswerte Vergrößerung des Anisotropiefaktors D (z. B. beim Ersatz des Pr-Ions durch Tb(III) oder Dy(III), vgl. Abb. 5) eine bessere Lage aller Punkte auf der Geraden zu erreichen sein sollte.

Verschiedentlich sind in der Darstellung  $\log \Delta_i = f(\log r_i)$  Geraden mit kleineren Neigungen als  $-3$  gefunden worden<sup>[67–75, 137]</sup>. Trotz der dafür verantwortlichen Vereinfachungen<sup>[176]</sup> des Verfahrens waren auch in diesen Fällen zuverlässige Zuordnungen möglich.

#### 4.3. Lage des Metallatoms

Für die Bestimmung der Abstände  $r_i$  können Molekülmodelle (z. B. solche nach Dreiding) dienen. Voraussetzung ist allerdings die Kenntnis der Metall-Ligand-Abstände.

Andernfalls muß man sich mit Näherungen helfen. In einigen Fällen ergaben sich ausreichend lineare Diagramme  $\log \Delta_i = f(\log r_i)$ , sogar wenn  $r_i$  gleich dem Abstand zwischen der Peripherie des freien Elektronenpaares am Donoratom des Substrats und dessen i-tem Kern gesetzt wurde<sup>[67–69]</sup>.

Auf diese Weise fand z. B. Ernst<sup>[75]</sup> die in Abb. 12 gezeigte Vorzugskonformation von 2,6-Dimethylcyclohexylamin. Realistischer erscheint es, den Abstand Metall-Donoratom als Summe der zwei kovalenten Radien auszudrücken<sup>[64]</sup>.

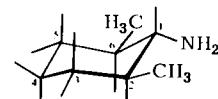


Abb. 12. Vorzugskonformation von 2,6-Dimethylcyclohexylamin [75].

Durch einfache iterative Anpassung ermittelten Sanders und Williams<sup>[77]</sup> die in Abb. 13a gezeigten Abstände im Addukt aus 4-tert-Butylcyclohexanon und  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ . Derartige Iterationen lassen sich insbesondere bei Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit und interner Rotationen bequemer mit einem Computer durchführen<sup>[66, 139, 140, 156]</sup>. Ein Beispiel hierfür bildet das in Abb. 13b gezeigte Addukt aus  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  und *endo*-Norbornenol<sup>[139, 140]</sup>. Die so für Addukte mit Verschiebungsreagentien vom Chelat-Typ erhaltenen Eu—O- oder Yb—O-Abstände liegen in der Regel zwischen 3.0 und

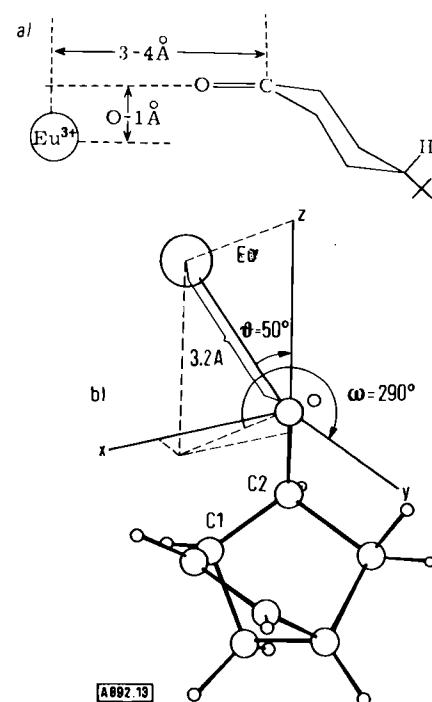


Abb. 13. (a) Wahrscheinliche Lage des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions im Addukt  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ -4-tert.-Butylcyclohexanon [77]. (b) Wahrscheinlichste Lage des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions im Addukt aus  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  und *endo*-Norbornenol [139]. Das O-Atom liegt im Ursprung des internen Koordinatensystems, die O—C2-Bindung fällt mit der negativen z-Achse zusammen, das Atom C1 liegt in der x-z-Ebene.

$3.5 \text{ \AA}$ <sup>[78–80]</sup>. Für Fluoren und 1-Indanon hat sich bereits für einen Yb—O-Abstand von  $1.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$  eine befriedigende Korrelation erreichen lassen<sup>[81]</sup> (Abb. 14).

Röntgenographisch ergaben sich der Ho—N-Abstand in  $\text{Ho}(\text{dpm})_3(4\text{-pic})_2$  zu  $2.53 \text{ \AA}$ <sup>[45]</sup> und der Eu—N-Abstand in  $\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{pyr})_2$  zu  $2.65 \text{ \AA}$ <sup>[87]</sup>.

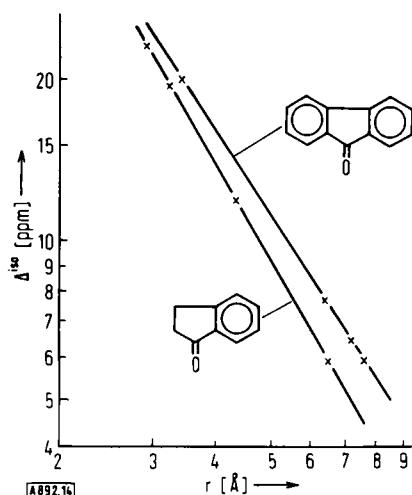


Abb. 14. Abhängigkeit der isotropen Verschiebung vom Abstand  $r$  in den Addukten von Fluorenon und Indanon mit  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  [81].

#### 4.4. Berücksichtigung des vollständigen Geometriefaktors

Durch die Mitberücksichtigung der Winkelabhängigkeit von  $G_i$  [Gl. (6)] läßt sich eine bessere Korrelation der  $\Delta_i$ -Werte mit den strukturellen Verhältnissen erzielen<sup>[27, 48, 66, 82, 83, 138]</sup>. Im Falle des Addukts  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$ <sup>[27]</sup> verringert sich die Stan-

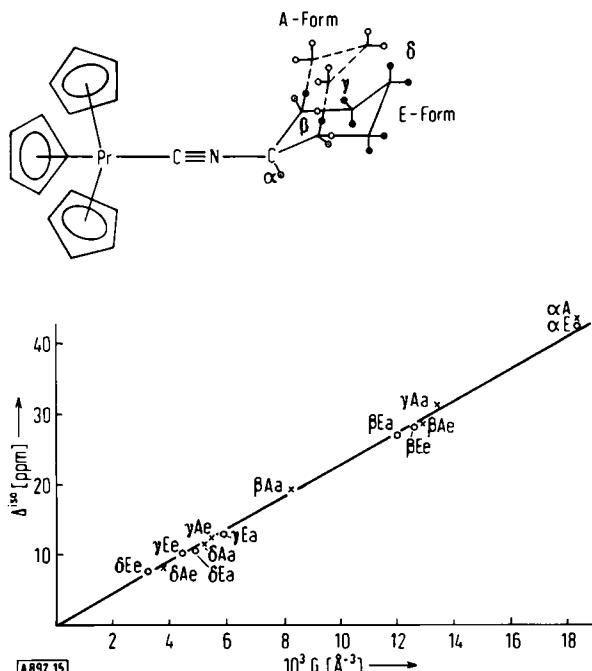


Abb. 15. Zusammenhang zwischen den bei  $-70^\circ\text{C}$  gemessenen isotropen Verschiebungen der  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Protonen und ihren  $G$ -Werten in den beiden Sesselkonformatoren des Addukts  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$  (Lösungsmittel:  $\text{D}_8$ -Toluol) [27]. Die Kennzeichnung der zu den Kurvenpunkten gehörenden Protonen ist die gleiche wie in der Legende zu Abb. 11.

dardabweichung von der bestmöglichen Geraden  $\log \Delta_i = f(\log r_i)$  (Abb. 11) beim Übergang zur Geraden  $\Delta_i = f(G_i)$  von 25.6 auf 2.8% (Abb. 15). Eine ähnliche Verbesserung um fast eine Größenordnung konnte bei einem Chelatkomplex-Addukt erreicht werden<sup>[84]</sup>. Dieses Beispiel zeigt, daß offensichtlich auch bei den vermutlich nicht streng axialsymmetrischen Addukten mit einem Verschiebungsreagens vom Chelat-Typ die Mitberücksichtigung des Terms  $3 \cos^2 \theta - 1$  von Vorteil ist.

Der Vorzeichenwechsel dieses Terms bei  $\theta = 54.7^\circ$  ist auch dafür verantwortlich, daß bei Verwendung von  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ , das gewöhnlich Verschiebungen nach tiefem Feld verursacht, gelegentlich Verschiebungen nach hohem Feld beobachtet werden<sup>[33, 44, 85, 86, 88, 89]</sup>. Beispielsweise werden die Signale der Naphthylprotonen 3' und 4' des in Abb. 9 wiedergegebenen Alkohols relativ zu den Signalen aller anderen Protonen nach hohem Feld verschoben<sup>[33]</sup>. Die Koordination des Eu-Ions an die hier axial-ständige OH-Gruppe macht diesen Befund plausibel.

#### 4.5. Interne Rotationen

In Substratmolekülen mit internen Rotationsfreiheitsgraden, die sich selbst bei sehr tiefen Meßtemperaturen nicht einfrieren lassen, sind die  $\Delta_i$ -Werte mit mittleren  $G_i$ -Werten zu korrelieren, die allen möglichen Rotameren Rechnung tragen. Innere Rotationen beeinflussen den mittleren  $G_i$ -Wert immer dann stark, wenn die Rotationsachse mit der Hauptsymmetriechase des Komplexes nicht zusammenfällt. Für den Fall, daß das Zentralmetallion auf der Rotationsachse liegt, ist Gl. (9) aufgestellt worden<sup>[162]</sup>.

Aus der guten Korrelation im Diagramm  $\Delta_i = f(G_i)$  von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$ <sup>[27]</sup> (Abb. 15) kann man auf eine lineare  $\text{Pr}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Anordnung längs der dreizähligen Hauptachse des Moleküls schließen. Dagegen gelingt beim analogen Alkoxy-Komplex  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UOC}_6\text{H}_{11}$ <sup>[82]</sup> keine quantitative Korrelation von  $\Delta_i$  mit  $G_i$  mehr, da aufgrund der hier nicht-linearen U—O—C-Anordnung die Rotationsachse nicht mit der Molekülhauptachse U—O zusammenfällt. Die exakte Bestimmung mittlerer  $G_i$ -Werte ist meist sehr schwierig und erfordert den Einsatz von Computern<sup>[156]</sup>. In ungünstigen Fällen wird daher auch bei Anwendung eines guten Verschiebungsreagens nur eine qualitative Signalzuordnung möglich sein.

#### 5. Spezielle Anwendungen

##### 5.1. Bestimmung von Kernspin-Koppelungskonstanten

Verschiebungsreagentien, die komplexe Spektren in Spektren erster Ordnung ohne übermäßige Linienvorbreiterungen umwandeln, erleichtern<sup>[190]</sup> oder ermöglichen oft erst das direkte Ablesen von Koppelungskonstanten<sup>[191–193]</sup>. Tabelle 2 zeigt die Koppelungskonstanten eines heterocyclischen AA'BB'XY-Systems (Abb. 16)<sup>[194]</sup>. In der oberen Spalte sind die durch iterative Computerrechnung aus dem Spektrum des freien Substrats erhaltenen, in der unteren die aus dem mit einem Verschiebungsreagens

Tabelle 2. Kopplungskonstanten von *trans*-5-tert.-Butyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphoran-2-on (Abb. 16).

Oberzeile: Mit LAOCN3-Computerprogramm erhaltene Werte.  
Unterzeile: Aus dem aufgefächerten Spektrum direkt abgelesene Werte.

[Eu(dpm) <sub>3</sub> ] [Substrat]	J <sub>AB</sub>	J <sub>AX</sub>	J <sub>BX</sub>	J <sub>A</sub>	J <sub>B</sub>
0	-11.1	10.5	4.47	4.14	20.2
0.5	11	11	4	3	20

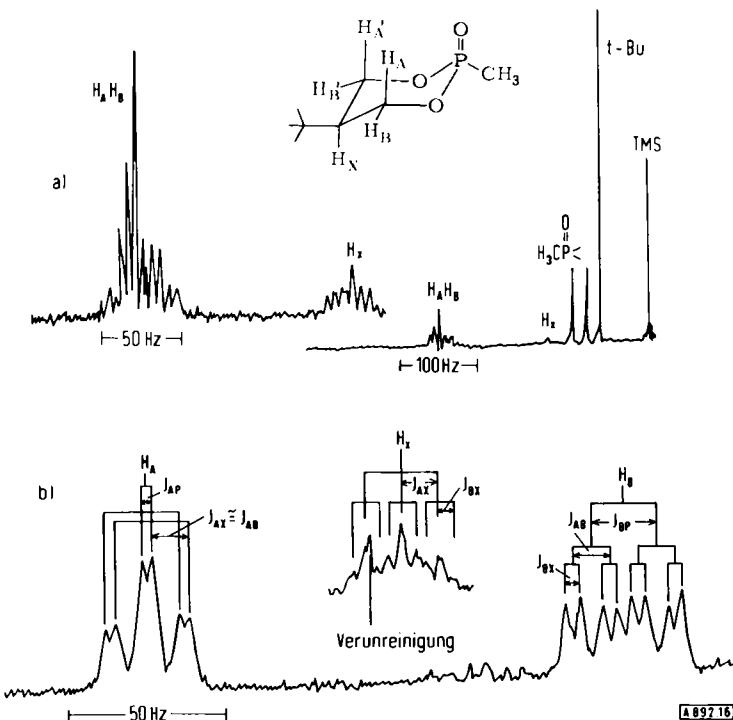


Abb. 16. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *trans*-5-tert-Butyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphoran-2-on [94].

(a) 0.2 M in CCl<sub>4</sub>;  
(b) mit 0.5 Äquivalenten Eu(dpm)<sub>3</sub>.

Die direkt ablesbaren Kopplungskonstanten sind eingezeichnet.

aufgenommenen Spektrum direkt abgelesenen Werte angegeben.

Der Einfluß der Komplexbildung auf die Größe der Kopplungskonstanten im Substrat ist in den Fällen, in denen keine Konformationsänderung des Substrats stattfindet, vergleichbar mit einem Substituenteneffekt<sup>[157]</sup>. Bei Campher und 3,5,5-Trimethyl-3-(*p*-chlorphenyl)cyclohexan wurde eine lineare Zunahme einiger geminaler Kopplungskonstanten um bis zu 10% mit der Konzentration der Verschiebung reagentien Eu(dpm)<sub>3</sub> und Eu(fod)<sub>3</sub> bis zum Molverhältnis L ≈ 0.7 festgestellt<sup>[157]</sup>. Wie weit bei merklicher Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zusätzliche Veränderungen der Kopplungsverhältnisse möglich sind, ist noch nicht völlig geklärt<sup>[95–96]</sup>. Meist verhindert die Linienverbreiterung nähere Untersuchungen.

## 5.2. Einfluß der Basizität des Substrats; polyfunktionelle Substrate

Die Größe der durch ein Verschiebungsreagens induzierten isotropen Verschiebung hängt stark von der Bildungs-

konstanten des Addukts und somit auch von der Basizität des Substrats ab (vgl. Abschnitt 4.1). So nimmt die „molare Verschiebung“, die von Eu(dpm)<sub>3</sub> in Substraten RX induziert wird, in der Reihenfolge



ab<sup>[77]</sup>. Im unteren Bereich dieser Reihe liegen auch einige metallorganische Verbindungen mit sehr schwach basischen Zentren<sup>[98]</sup>, z. B. (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn oder [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Innerhalb einer Reihe *p*-substituierter Aniline fanden Ernst und Mannschreck<sup>[99]</sup> einen linearen Zusammenhang zwischen pK<sub>a</sub>-Werten und den bei konstanter Eu(dpm)<sub>3</sub>-Konzentration beobachteten δ-Werten der *o*- und *m*-ständigen Protonen (Abb. 17a).

Gleiche Bedeutung wie die Basizität des Substrats haben die sterischen Verhältnisse in der Umgebung des basischen Zentrums<sup>[79]</sup>. So nehmen die δ-Werte beim Übergang von Anilin zu seinen *N*-Methylderivaten trotz steigender pK<sub>a</sub>-Werte ab (Abb. 17b)<sup>[99]</sup>.

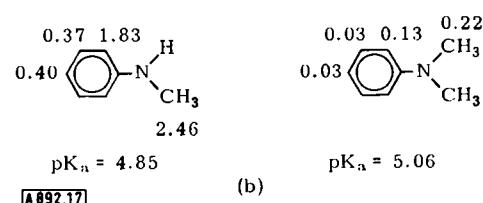
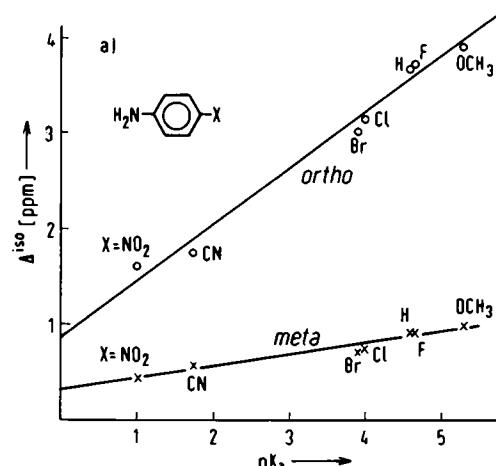


Abb. 17. (a) Zusammenhang zwischen den pK<sub>a</sub>-Werten von *p*-substituierten Anilinen und den isotropen Verschiebungen (in ppm) der *o*- und *m*-Protonen (Molverhältnis Eu(dpm)<sub>3</sub>/Substrat = 0.2; Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>). (b) Einfluß der Substitution am Anilin-Stickstoff auf die isotropen Verschiebungen (in ppm) der Phenylprotonen [99].

Enthält ein Substratmolekül zwei Donorfunktionen, deren Gleichgewichtskonstanten mit dem Verschiebungsreagens sehr verschieden sind (etwa —OH und —CO<sub>2</sub>R<sup>[100]</sup> oder P=O und C=O<sup>[101]</sup>), so beobachtet man in den Diagrammen δ = f(L) für Kerne, die sich in der näheren Umgebung eines der beiden basischen Zentren befinden, eine ausgeprägte Veränderung der Steigung beim Molverhältnis L = 1. Dies röhrt daher, daß zunächst praktisch nur die stärker basische Gruppe koordiniert wird und die schwächer basische erst danach zum Zug kommt. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse für ein Substrat mit einer Alkohol- und einer Esterfunktion<sup>[100]</sup>.

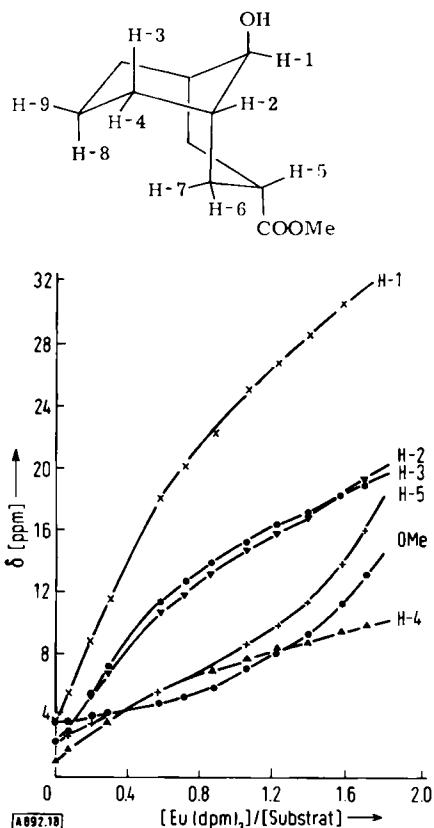


Abb. 18. Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen (ppm relativ zu TMS) der Protonen von Methyl-trans-9-hydroxybicyclo[3.3.1]nonan-endo-3-carboxylat vom Molverhältnis [Eu(dpm)<sub>3</sub>]/[Substrat] [100].

Die Beiträge der zwei Donorzentren eines bifunktionellen Substrats zur Gesamtverschiebung lassen sich nach Hinckley<sup>[63]</sup> auf folgende Weise graphisch trennen (Abb. 19):

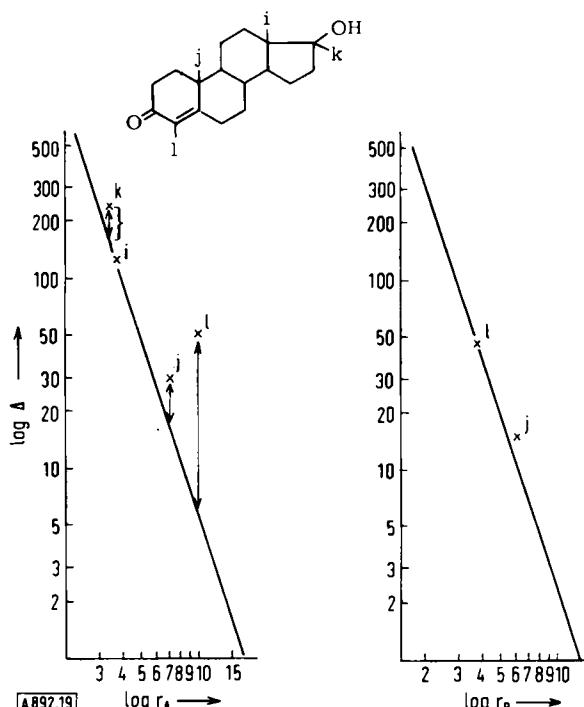


Abb. 19. Graphische Ermittlung der relativen Koordinationsfähigkeit der OH- und der C=O-Funktionen im Testosteron: doppelt logarithmische Darstellung der isotropen Verschiebungen  $\Delta$  (in Hz) der Protonen i, j, k und l als Funktionen der Abstände  $r_A$  bzw.  $r_B$  (in Å) (siehe Text) [63]. F = Fermi-Kontakt-Beitrag.

Im Diagramm  $\log \Delta_A = f(\log r_A)$  des Testosterons führt der  $\Delta_A$ -Wert des Protons i mit großer Sicherheit ausschließlich von an der OH-Gruppe koordiniertem Eu(dpm)<sub>3</sub> her. Da man für das strukturell sehr ähnliche, jedoch monofunktionelle Cholesterin<sup>[12]</sup> eine Gerade  $\log \Delta = f(\log r)$  mit der Neigung -3 findet, erscheint es gerechtfertigt, eine Gerade derselben Neigung durch den Punkt i zu legen. Die vertikalen Abweichungen der experimentellen Werte für die Protonen j und l von dieser Geraden liefern dann den Verschiebungsbeitrag  $\Delta_B$  des an der Carbonylgruppe koordinierten Eu(dpm)<sub>3</sub>. Diese Beiträge liegen näherungsweise wieder auf einer Geraden  $\log \Delta_B = f(\log r_B)$  der Neigung -3. Die für denselben Abstand  $r$  erhaltenen Werte  $\Delta_A$  und  $\Delta_B$  sind den Gleichgewichtskonstanten  $K_{CO}$  und  $K_{OH}$  proportional; im vorliegenden Fall ergibt sich der Quotient  $\Delta_A/\Delta_B = K_{CO}/K_{OH}$  zu 0.47.

Hart und Love<sup>[102]</sup> bestimmten die relative Basizität funktioneller Gruppen durch inter- oder intramolekulare Konkurrenz: Ein äquimolares Aceton-Tetrahydrofuran-Gemisch zeigt mit Eu(dpm)<sub>3</sub> die in Abb. 20a und b angegebenen molaren Verschiebungen. Aus den Verschie-

<chem>CC(=O)C</chem> 1.2 (11.1)	<chem>C1CCOC1</chem> 24.9 (28.0) 11.1 (12.7)
(a)	(b)
<chem>CSC1CCOC1</chem> 24.6 10.5	<chem>C1CCNCC1</chem> 22 H 170
(c)	(d)

Abb. 20. Extrapiolierte molare isotrope Verschiebungen (in ppm) der Protonen zweier monofunktioneller Substrate im äquimolaren Gemisch und zweier bifunktioneller Substrate nach Zusatz von Eu(dpm)<sub>3</sub> [102]. In Klammern: Werte für die reinen Verbindungen.  
(a) Aceton, (b) Tetrahydrofuran, (c) Thioxan, (d) Morpholin.

bungsveränderungen ergibt sich für Tetrahydrofuran ein etwa achtmal besseres Koordinationsvermögen als für Aceton. Ähnliche Vergleiche wurden an Molekülen mit zwei funktionellen Gruppen angestellt (Abb. 20c und d). Aus umfangreichem Material ließ sich eine Basizitätsskala ableiten, die bis auf wenige Details der oben angegebenen Reihenfolge funktioneller Gruppen entspricht.

### 5.3. Polymere

Auch Lösungen polymerer Systeme wie Polyäthylenoxid<sup>[103]</sup> und Poly(methylmethacrylat)<sup>[103, 104]</sup> zeigen nach der Zugabe von Lanthanoid-Chelatkomplexen Verschiebungseffekte, die zu einer wesentlichen Verbesserung der Auflösung der komplexen NMR-Spektren führen. Im Fall von Polypropylenglykol<sup>[105]</sup> war es möglich, die Signale der endständigen Methylgruppen von denen der übrigen Methylgruppen zu trennen, so daß Molgewichtsbestimmungen durch direkten Intensitätsvergleich der Banden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum möglich wurden.

## 5.4. Dynamische Prozesse

Dynamische Vorgänge, deren Geschwindigkeit in einem günstigen Bereich der NMR-Zeitskala liegt (Geschwindigkeitskonstante  $k \approx 3$  bis  $300 \text{ s}^{-1}$ ), machen sich beim Übergang von hoher zu tiefer Temperatur durch Linienverbreiterung und schließlich durch Linienaufspaltung bemerkbar. Bei der Aufspaltungs- oder Koaleszenztemperatur  $T_c$  gilt für den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_c$  und dem maximalen Frequenzabstand  $\Delta v$  näherungsweise Gleichung (15)<sup>[106]</sup>:

$$k_c = \Delta v / \sqrt{2} \quad (15)$$

Sieht man davon ab, daß sich die Geschwindigkeit eines solchen Prozesses durch Komplexbildung mit einem Verschiebungsreagens ändern kann, so muß  $T_c$  bei Vergrößerung von  $\Delta v$  durch den paramagnetischen Effekt

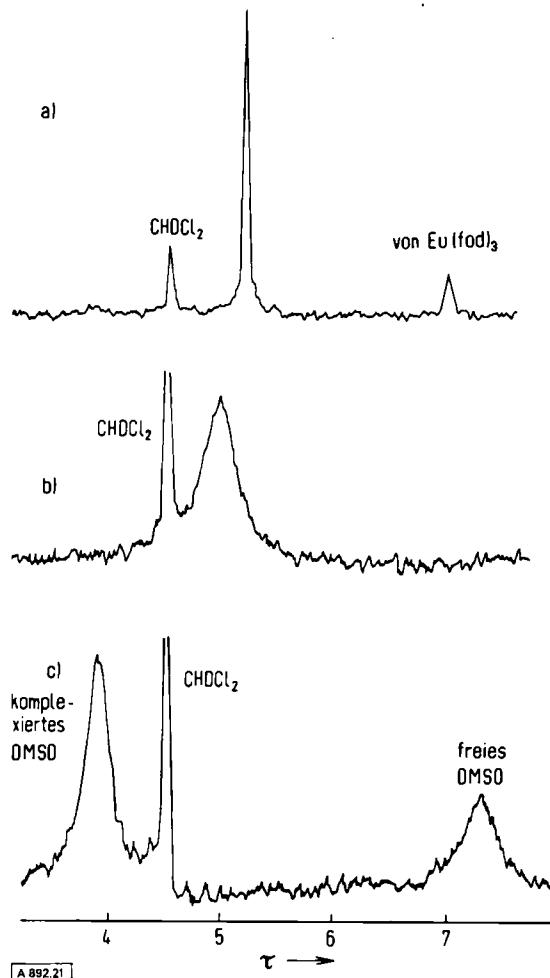


Abb. 21.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer Lösung von Dimethylsulfoxid (DMSO) in  $\text{CHDCl}_2$  (0.131 M) nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  (0.044 M) bei (a)  $38^\circ\text{C}$ , (b)  $-45^\circ\text{C}$ , (c)  $-80^\circ\text{C}$  [133].

ansteigen. Manche Vorgänge können daher in Gegenwart eines Verschiebungsreagens besser beobachtet werden, weil Linienverbreiterung und -aufspaltung in einem leichter zugänglichen Temperaturbereich stattfinden.

Es ist zu unterscheiden zwischen intra- und intermolekularen dynamischen Prozessen. Erstere werden im NMR-Spektrum häufig von intermolekularen Ligandenaustauschphänomenen überlagert<sup>[107, 108]</sup>. Beispielsweise macht sich der Ligandenaustausch in einem Gemisch von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  und einem Überschuß von Dimethylsulfoxid in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  durch eine Verbreiterung des  $\text{CH}_3$ -Signals bei  $-45^\circ\text{C}$  bemerkbar<sup>[133]</sup> (Abb. 21). Bei  $-80^\circ\text{C}$  findet schließlich eine Aufspaltung in die beiden Signale des freien und des komplex gebundenen Substrats statt. Aus den relativen Intensitäten der beiden Signale ergab sich das stöchiometrische Verhältnis S:VR = 2:1.

Während dies der bisher einzige Fall der getrennten Beobachtung von freiem und komplex gebundenem Substrat in Verbindung mit einem Chelatkomplex ist, existiert eine ganze Reihe derartiger Untersuchungen an Aquokomplexen verschiedener Metallionen, beispielsweise des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions<sup>[111, 112]</sup>.

Ein intramolekularer Prozeß, bei dem die Koaleszenztemperaturen ausreichend hoch liegen (50 bis  $127^\circ\text{C}$ <sup>[20, 109]</sup>), ist die Isomerisierung von Amiden (Rotation um die N—C-Achse). Nach Adduktbildung mit  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$  beobachteten *Beauté* et al.<sup>[109]</sup> keine Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpie dieser Rotation, jedoch eine deutliche Erhöhung der Koaleszenztemperatur (Abb. 22); *Schwarzhan*<sup>[20]</sup> fand dagegen auch keine Veränderung

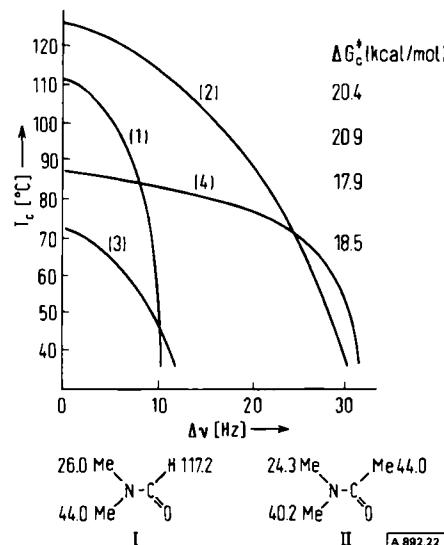


Abb. 22. Koaleszenztemperaturen ( $T_c$ ) und Freie Aktivierungsenthalpien ( $\Delta G_c^\circ$ ) für *N,N*-Dimethylformamid (I) und *N,N*-Dimethylacetamid (II) ohne und mit Zusatz von  $\text{Yb}(\text{dpm})_3$ . Die Kurven geben die Temperaturabhängigkeit des Frequenzabstandes  $\Delta v$  der Methylenprotonen wieder [109]. Molverhältnis  $[\text{Yb}(\text{dpm})_3]/[\text{I}]$ : (1) = 0, (2) = 0.06;  $[\text{Yb}(\text{dpm})_3]/[\text{II}]$ : (3) = 0, (4) = 0.05. – Die Zahlen an den Formeln bedeuten die extrapolierten molaren isotropen Verschiebungen (in ppm) der betreffenden Protonen.

der Koaleszenztemperatur im Spektrum von *N,N*-Dimethylacetamid nach Komplexbildung mit  $\text{UBr}_4$ <sup>[110]</sup>. Daraus ist zu schließen, daß die CO-Gruppe und nicht der Amidstickstoff das Koordinationszentrum bildet.

Die Ringinversion eines monosubstituierten Cyclohexans (Cyclohexylisonitril) wurde nach Adduktbildung mit  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Pr}$ <sup>[27]</sup> an sieben  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen des  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Rings beobachtet. Die Koaleszenztemperaturen für einzel-

ne Signalpaare, deren Aufspaltung  $\Delta v$  besonders groß ist, sind dabei so stark erhöht, daß schon wenig unterhalb Raumtemperatur starke Signalverbreiterungen auftreten (Abb. 23).

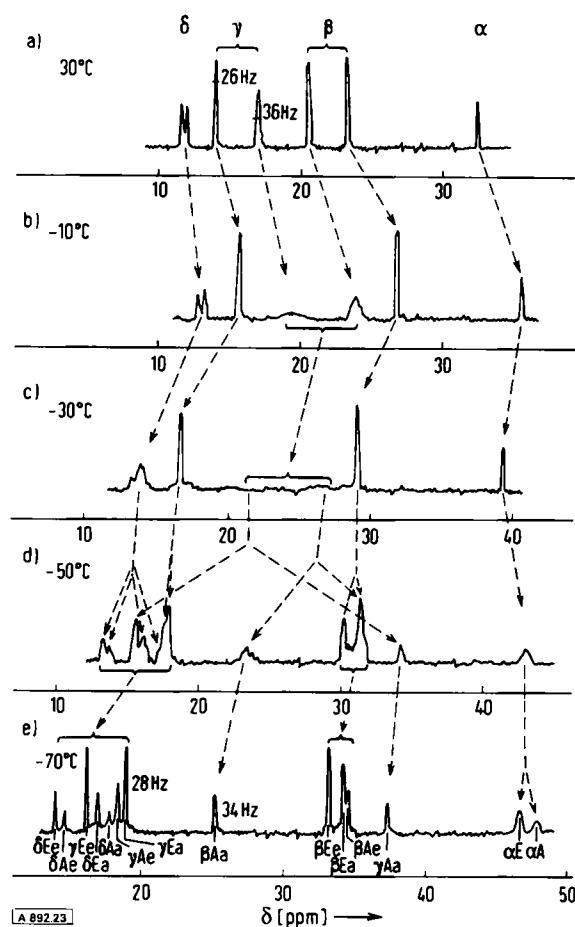


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -Teil) des Addukts aus  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Pr}$  und  $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ;  $\delta$ -Skala (ppm) bezogen auf  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; Lösungsmittel:  $\text{D}_8$ -Toluol [27]. Die Kennzeichnung der zu den Signalen gehörenden Protonen ist die gleiche wie in der Legende zu Abb. 11.

## 5.5. Reaktionsmechanismen

Bei Reaktionen, die durch Seltenerd-Ionen katalytisch beeinflußt werden, lassen sich in günstigen Fällen Informationen über den Mechanismus erhalten, wenn man das paramagnetische Lanthanoid-Ion als Sonde verwendet und das NMR-Spektrum des Substrats beobachtet. Bei der Decarboxylierung von Oxalessigsäure beispielsweise kann

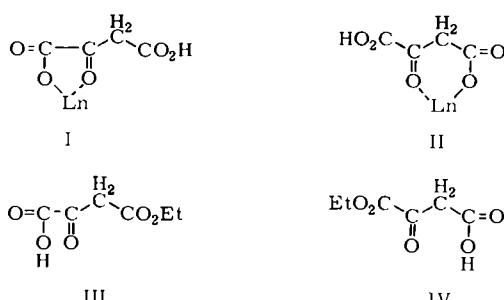


Abb. 24. Mögliche Übergangsformen (I und II) bei der durch  $\text{Ln}(\text{III})$ -Ionen katalysierten Zersetzung von Oxalessigsäure [44]. III und IV: Vergleichssubstanzen.

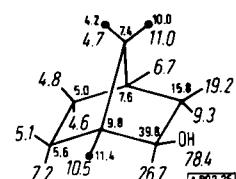
intermediär entweder Komplex I oder Komplex II (Abb. 24) gebildet werden. Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden Strukturen auftritt, stellten Reyes-Zamora und Zsai<sup>[44]</sup> die Halbester III und IV (Abb. 24) her. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigten die  $\text{CH}_2$ -Protonen von III mit  $\text{EuCl}_3$  die übliche Verschiebung nach tiefem Feld, während die Signale von IV nach hohem Feld verschoben waren. Da die freie Säure mit  $\text{EuCl}_3$  eine Verschiebung nach tiefem Feld aufwies, schlossen die Autoren, daß Übergangsstruktur I die richtige sei, da der Halbester III mit dem Metall nur die Struktur I bilden kann.

Ein erster Einblick in die Kinetik der katalytischen Deuterierung von 4-tert.-Butylhexanon gelang anhand der Intensitätsabnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale nach der Spektrenaufzächerung durch  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ <sup>[134]</sup>.

## 5.6. Puls-Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie

Obwohl Verschiebungsreagentien bisher fast ausschließlich in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eingesetzt wurden, nicht nur weil das Proton immer noch den am meisten verwendeten Kern darstellt, sondern auch weil hier die Wirksamkeit der Verschiebungsreagentien am größten ist, gibt es doch interessante Anwendungsmöglichkeiten in der NMR-Spektroskopie anderer Kerne, z.B. in der neuen Puls-Fourier-Transform-(=P.F.T.)- $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie<sup>[113]</sup>. Ein einfaches Beispiel bildet die Untersuchung von Cholesterin in Gegenwart von  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ <sup>[166]</sup>.

Gansow et al.<sup>[114]</sup> ordnen das P.F.T.- $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Isoborneol mit Hilfe von  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  in der üblichen  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplungstechnik vollständig zu (Abb. 25).



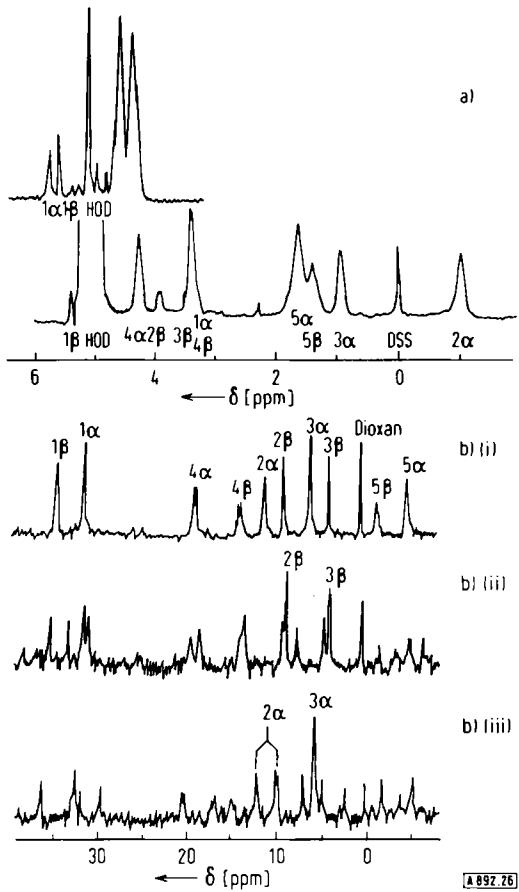


Abb. 26. (a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz) von Ribose-5-phosphat (0.7 M) ohne (oben) und mit Zusatz von 0.97 M  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen bei pH = 1.1; Lösungsmittel:  $\text{D}_2\text{O}$ . – DSS = Na-Salz von 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfosäure.  $1\alpha$  bis  $5\beta$  = Kerne in 1- bis 5-Stellung bezüglich des Phosphatrestes im  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Anomeren. (b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (25.2 MHz, P.F.T.-Technik) von Ribose-5-phosphat (0.6 M) mit Zusatz von 0.72 M  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen [115]; (i)  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung; (ii) selektive Einstrahlung der  $2\beta$ - $^1\text{H}$ -Frequenz; (iii) selektive Einstrahlung der  $3\alpha$ - $^1\text{H}$ -Frequenz.

Trifluor-phenyläthanol, geringfügig gegeneinander verschobene NMR-Spektren aufweisen. Die Ursache dieser Aufspaltung dürfte die Bildung diastereomerer Assoziate sein, wobei das optisch aktive Lösungsmittel als ein einfaches chirales Verschiebungsreagens anzusehen ist. Die Aufspaltungen der Spektren beruhen auf einer verschiedenen Anordnung der Substratkerne in den Diastereomeren relativ zum Zusatzfeld, das vom Ringstrom des  $\pi$ -Systems im Verschiebungsreagens herrührt.

Der Entwicklung chiraler Verschiebungsreagentien vom Chelatkomplex-Typ sind zahlreiche NMR-Untersuchungen an paramagnetischen d-Übergangsmetallkomplexen mit asymmetrischen Chelatliganden vorausgegangen<sup>[117, 118]</sup>, in denen allerdings in erster Linie die Spektren der Liganden selbst betrachtet wurden. Das erste chirale Verschiebungsreagens vom Chelatkomplex-Typ mit einem Lanthanoid-Zentralion wurde von Whiteside und Lewis<sup>[119]</sup> dargestellt. Einige weitere Reagentien des Praseodyms und Europiums wurden daraufhin beschrieben<sup>[120, 121]</sup> und auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht. Abbildung 27 veranschaulicht die Wirkung des chiralen Verschiebungsreagens (1) (Tab. 3) auf das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von reinem ( $S$ )- $\alpha$ -Phenyläthylamin sowie auf das Spektrum eines Enantiomerengemisches

Tabelle 3. Chirale Verschiebungsreagentien vom  $\beta$ -Diketonato-Typ.

(1) $R = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$	(5) $R' = R'' = R^1$
(2) $R = -\text{CF}_3$	(6) $R' = R^1, R'' = R^3$
(3) $R = R^1$	(7) $R' = 77\% R^2 + 23\% R^1; R'' = R^3$
(4) $R = 77\% R^2 + 23\% R^1$	(8) $R' = R^1; R'' = 77\% R^2 + 23\% R^1,$

$R^1 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_9 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$     $R^2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_9 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$     $R^3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_9 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

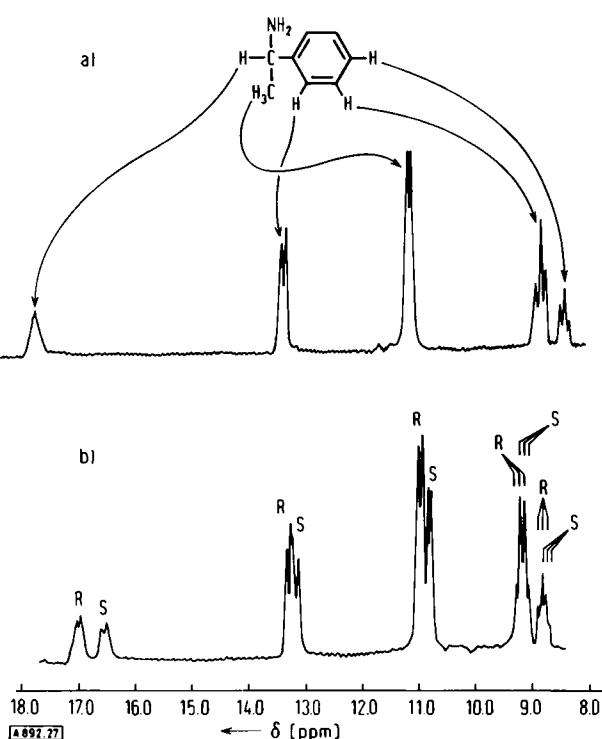


Abb. 27.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\alpha$ -Phenyläthylamin in  $\text{CCl}_4$  nach Zusatz von Tris[(3-tert-butylhydroxymethylen)-d-camphorato]-Eu(III) [119]. Molverhältnis [Eu-Komplex]/[Substrat]: 0.5 bis 0.6,  $\delta$ -Skala bezogen auf TMS. (a) Reine ( $S$ )-Form des Amins, (b) Gemisch aus ( $S$ )- und ( $R$ )-Form.

dieselben Substrats. Sämtliche Linien des reinen ( $S$ )-Antipoden erscheinen im Spektrum des Gemisches verdoppelt, wobei die Signalaufspaltung  $\Delta_{\text{chir}}$  für Kerne in unmittelbarer Nähe des asymmetrischen Zentrums im Substrat am größten ist. Während die Anwendbarkeit von (1) noch auf relativ starke Donor-Substrate wie Amine beschränkt ist, gelingt mit den acideren chiralen Verschiebungsreagentien (2) bis (8) (Tab. 3) auch die chirale Aufspaltung der Spektren von Alkoholen, Ketonen, Estern und Sulfoxiden. Tabelle 4 vermittelt einen Überblick über das chirale Auffächerungsvermögen derartiger Verschiebungsreagentien. (Eine besonders einfache Synthese des Liganden des Verschiebungsreagens (2) (Tab. 3) ist in<sup>[149]</sup> angegeben.)

Das Ausbleiben einer chiralen Aufspaltung bei enantiotopen<sup>[150]</sup> Kernpaaren in sonst achiralen Substanzen (z.B. bei den Methylgruppen von 2-Propanol oder Dimethylsulfoxid)<sup>[120]</sup> sowie die Variation von  $\Delta_{\text{chir}}$  mit dem Konzentrationsverhältnis Verschiebungsreagens : Substrat<sup>[119]</sup> sind gut mit der Annahme vereinbar, daß eine wesentliche Voraussetzung für eine Aufspaltung die Bildung zweier besonders konformationsstabilier Diastereomerer ist. Vor allem, wenn deren Bildungskonstanten nennenswert voneinander abweichen, erscheint die Annahme verschiedener Geometriefaktoren für einander entsprechende Substratkerne in diesen Diastereomeren gerechtfertigt. Wie ein Vergleich der in Tab. 4 angeführten ( $\Delta_{\text{chir}}$ )-Werte mit Vergleichsdaten von diastereomeren Systemen ohne ungepaarte Elektronen zeigt<sup>[122]</sup>,

Tabelle 4. Durch chirale Verschiebungsreagentien (VR) hervorgerufene Signalverschiebungen  $\Delta_{\text{chir}}$ .

Substrat	Proton	VR [a]	$\Delta_{\text{chir}}$ (ppm)	[VR] [Substrat]
2-Octanol	$\alpha\text{-CH}_2$	(2)	0.11	>0.6
1-Phenyläthylacetat	$-\text{CO}_2\text{CCH}_3$	(2)	0.18	>0.6
1-Methyl-2-norbornanon	1-CH <sub>3</sub>	(2)	0.17	>0.6
1-Phenyläthylamin	$\begin{matrix}   \\ -\text{CH} \\   \end{matrix}$	(3) (8)	1.13 1.65	ca. 1.3
2-Phenyl-2-butanol	$-\text{CCH}_3$	(3) (8)	0.32 0.25	ca. 1.3 ca. 0.8
Benzyl-methyl-sulfoxid	$-\text{CH}_2\text{S}-$	(3) (8)	0.32 0.40	ca. 1.3 ca. 0.8
2-Butylformiat	$\text{O}-\text{CCH}_3$	(3) (8)	0.00 0.10	ca. 1.3 ca. 0.8

[a] Die Ziffern beziehen sich auf die Verbindungen in Tabelle 3.

bewirkt der Einfluß des anisotropen Zusatzfeldes des Lanthanoid-Ions eine Zunahme von  $\Delta_{\text{chir}}$  um rund eine Größenordnung.

## 5.8. Isotopeneffekte

Auf eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit der Chelatkomplex-Verschiebungsreagentien stießen Hinckley<sup>[135, 136]</sup> und andere Autoren<sup>[151, 167, 168]</sup> beim Studium der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von partiell in  $\alpha$ -Stellung deuterierten Alkoholen in Gegenwart von Eu-Komplexen. Es ergab sich hier eine Verdoppelung des gesamten Spektrums. Die Unterschiede der induzierten Verschiebungen liegen zwischen 1 und 3.5%. Als Ursache wird eine Beeinflussung der Basizität des Sauerstoffatoms diskutiert.

Eingegangen am 9. Mai 1972 [A 892]

- [1] W. v. Philipsborn, Angew. Chem. 83, 470 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 472 (1971).
- [2] J. E. Maskasky u. M. E. Kenney, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2060 (1971).
- [3] T. H. Siddall, III u. C. A. Prohaska, Inorg. Chem. 4, 783 (1965).
- [4] G. H. Wahl, Jr. u. M. R. Peterson, Jr., Varian Instr. Appl. 4, 6 (1970).
- [5] NMR Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto (1963), Spectrum No. 269.

- [6] M. Ohashi, I. Morishima u. T. Yonezawa, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 576 (1971).
- [7] R. D. Fischer u. R. v. Ammon, unveröffentlicht.
- [8] W. D. Phillips, C. E. Looney u. C. K. Ikeda, J. Chem. Phys. 27, 1435 (1957).
- [9] R. W. Kluiber u. W. D. Horrocks, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5350 (1965).
- [10] a) K. Fricke u. H. Suhr, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 72, 434 (1968); b) K. Fricke, Tetrahedr. Letters 1971, 1237.
- [11] W. A. Szarek, E. Dent, T. B. Grindley u. M. C. Bird, Chem. Commun. 1969, 953.
- [12] C. C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5160 (1969).
- [13] L. Ernst, Nachr. Chem. Techn. 18, 459 (1970).
- [14] W. DeW. Horrocks, Jr. u. J. P. Sipe, III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6800 (1971).
- [15] D. R. Eaton u. W. D. Phillips, Advan. Magn. Resonance 1, 103 (1965).
- [16] E. de Boer u. H. van Willigen, Progr. NMR Spectroscopy 2, 111 (1967).
- [17] D. R. Eaton in H. A. O. Hill u. P. Day: Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1968.
- [18] R. H. Holm, Accounts Chem. Res. 2, 307 (1969).
- [19] H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, Angew. Chem. 82, 227 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 196 (1970).
- [20] K. E. Schwarzhans, Angew. Chem. 82, 975 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 946 (1970).
- [21] H. J. Keller in P. Diehl, E. Fluck u. R. Kosfeld: NMR-Basic Principles and Progress. Springer, Berlin 1970.
- [22] W. DeW. Horrocks, Jr., Inorg. Chem. 9, 690 (1970).
- [23] W. DeW. Horrocks, Jr. u. D. DeW. Hall, Coord. Chem. Rev. 6, 147 (1971).
- [24] Die in der Literatur noch oft gebräuchliche Formulierung von D' und D'' als Funktion spektroskopischer Aufspaltungs faktoren (g-Faktoren [25, 26]) berücksichtigt noch nicht den Einfluß des Van Vleck-schen Paramagnetismus [22].
- [25] J. B. Jesson, J. Chem. Phys. 47, 579, 582 (1967).
- [26] A. J. Kurland u. B. R. McGarvey, J. Magn. Resonance 2, 286 (1970).
- [27] R. v. Ammon, R. D. Fischer u. B. Kanellakopulos, Chem. Ber. 104, 1072 (1971).
- [28] R. D. Fischer in R. H. Holm, W. D. Horrocks, Jr. u. G. N. LaMar: Chemical Applications of NMR-Resonance in Paramagnetic Molecules. Academic Press, im Druck.
- [29] J. Reuben u. D. Fiat, J. Chem. Phys. 51, 4909 (1969).
- [30] R. v. Ammon, B. Kanellakopulos, R. D. Fischer u. P. Laubereau, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 315 (1969).
- [31] a) H. Huber u. J. Seelig, Helv. Chim. Acta 55, 135 (1972); b) K. Roth, M. Grosse u. D. Rewicki, Tetrahedron Lett. 1972, 435.
- [32] M. K. Archer, D. S. Fell u. R. W. Jotham, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 1135 (1971).
- [33] B. L. Shapiro, J. R. Hlubucek, G. R. Sullivan u. L. F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3281 (1971).
- [34] R. W. Kluiber u. W. D. Horrocks, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1399 (1966).
- [35] I. Morishima u. T. Yonezawa, J. Chem. Phys. 54, 3238 (1971).
- [36] I. Morishima, K. Okada, M. Ohashi u. T. Yonezawa, Chem. Commun. 1971, 33.
- [37] Y. N. Molin u. E. E. Zaev, Zh. Strukt. Khim. 8, 140 (1967).
- [38] E. E. Zaev, V. K. Voronov, M. S. Shwartsberg, S. F. Vasilevsky, Y. N. Molin u. I. L. Kotljarevsky, Tetrahedron Lett. 5, 617 (1968).
- [39] H. G. Friedman, Jr., G. R. Choppin u. D. G. Feuerbacher, J. Chem. Educ. 41, 354 (1964).
- [40] M. Ihnat u. R. Bersohn, Biochemistry 9, 4555 (1970).
- [41] A. M. Bowles, W. A. Szarek u. M. C. Baird, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 25 (1971).
- [42] J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, Tetrahedron Lett. 1971, 2813.
- [43] F. A. Hart, G. P. Moss u. M. L. Staniforth, Tetrahedron Lett. 1971, 3389.
- [44] C. Reyes-Zamora u. C. S. Tsai, Chem. Commun. 1971, 1047.
- [45] W. DeW. Horrocks, Jr., J. P. Sipe, III u. J. R. Luber, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5258 (1971).
- [46] J. K. Przystal, W. G. Bos u. I. B. Liss, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 679 (1971).
- [47] D. R. Crump, J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, Tetrahedron Lett. 1970, 4949.

- [48] I. M. Armitage u. L. D. Hall, *Canad. J. Chem.* **49**, 2770 (1971).
- [49] R. E. Rondeau u. R. E. Sievers, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 641 (1971).
- [50] K. J. Eisentraut u. R. E. Sievers, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 5254 (1965).
- [51] M. McCreary, zitiert in [120].
- [52] E. O. Fischer u. H. Fischer, *J. Organometal. Chem.* **6**, 141 (1966).
- [53] I. Morishima, K. Endo u. T. Yonezawa, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2048 (1971).
- [54] I. Morishima, K. Endo u. T. Yonezawa, *Chem. Phys. Lett.* **9**, 143, 203 (1971).
- [55] H. Brunner, K. M. Haussler u. F. A. Neugebauer, *Tetrahedron* **27**, 3611 (1971).
- [56] F. A. Neugebauer, H. Brunner u. K. M. Haussler, *Tetrahedron* **27**, 3623 (1971).
- [57] G. P. Schiemenz, *J. Magn. Resonance* **6**, 291 (1972).
- [58] H. G. Richey, Jr. u. F. W. von Rein, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3781.
- [59] A. H. Lewin, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3583.
- [60] H. Huber u. C. Pascual, *Helv. Chim. Acta* **54**, 913 (1971).
- [61] J. R. Corfield u. S. Trippett, *Chem. Commun.* **1971**, 721.
- [62] P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis u. E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 5734 (1970).
- [63] C. C. Hinckley, M. R. Klotz u. F. Patil, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2417 (1971).
- [64] G. H. Wahl, jun. u. M. R. Petersen, jun., *Chem. Commun.* **1970**, 1167.
- [65] L. H. Keith, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3.
- [66] S. Farid, A. Ateya u. M. Maggio, *Chem. Commun.* **1971**, 1285.
- [67] A. F. Cockerill u. D. M. Rackham, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5149.
- [68] A. J. Rafalski, J. Barciszewski u. M. Wiewiorowski, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2829.
- [69] Z. W. Wolkowski, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 825.
- [70] A. F. Cockerill u. D. M. Rackham, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5153.
- [71] J. Barciszewski, A. J. Rafalski u. M. Wiewiorowski, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Chim.* **19**, 545 (1971).
- [72] M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke u. G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1579.
- [73] J. Paasivirta, *Suomen Kemistilehti B* **44**, 131, 135 (1971).
- [74] J. Paasivirta u. P. J. Mälkönen, *Suomen Kemistilehti B* **44**, 230, 238 (1971).
- [75] L. Ernst, *Chem.-Ztg.* **95**, 325 (1971).
- [76] J. Goodisman u. R. S. Matthews, *Chem. Commun.* **1972**, 127.
- [77] J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 641 (1971).
- [78] R. R. Fraser u. Y. Y. Wigfield, *Chem. Commun.* **1970**, 1471.
- [79] C. Beauté, Z. W. Wolkowski u. N. Thoai, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 817.
- [80] C. Beauté, Z. W. Wolkowski, J. P. Merda u. D. Lelandais, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2473.
- [81] Z. W. Wolkowski, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 821.
- [82] R. v. Ammon, B. Kanellakopulos u. R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **105**, 45 (1972).
- [83] P. H. Mazzocchi, H. J. Tamburin u. G. R. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1819.
- [84] R. Caple u. S. C. Kuo, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4413.
- [85] T. H. Siddall, III, *Chem. Commun.* **1971**, 452.
- [86] S. B. Tjan u. F. R. Visser, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2833.
- [87] R. E. Cramer u. K. Seff, *Chem. Commun.* **1972**, 400.
- [88] M. Kishi, K. Tori u. T. Komeno, *Chem. Commun.* **1972**, 3525.
- [89] N. S. Bhacca u. J. D. Wander, *Chem. Commun.* **1971**, 1505.
- [90] A. F. Bramwell, G. Riezebos u. R. D. Wells, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2489.
- [91] H.-D. Scharf u. M.-H. Feilen, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2745.
- [92] S. G. Levine u. R. E. Hicks, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 311.
- [93] M. Gielen, N. Goffin u. J. Topart, *J. Organometal. Chem.* **32**, C 38 (1971).
- [94] K. C. Yee u. W. G. Bentruide, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2775.
- [95] H. Kato u. H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1734 (1971).
- [96] J. A. Peters, J. E. Remijnse, A. van der Wiele u. H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3065.
- [97] C. Beauté, S. Cornuel, D. Lelandais, N. Thoai u. Z. W. Wolkowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1099.
- [98] T. J. Marks, J. S. Kristoff, A. Alich u. D. F. Shriver, *J. Organometal. Chem.* **33**, C 35 (1971).
- [99] L. Ernst u. A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3023.
- [100] I. Fleming, S. W. Hanson u. J. K. M. Sanders, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3733.
- [101] Y. Kashman u. O. Averbouch, *Tetrahedron* **27**, 5593 (1971).
- [102] H. Hart u. G. M. Love, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 625.
- [103] A. R. Katritzky u. A. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1765.
- [104] J. E. Guillet, I. R. Peat u. W. F. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3493.
- [105] F. F.-L. Ho, *Polymer Letters* **9**, 491 (1971).
- [106] H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 219 (1970).
- [107] A. C. Adams u. E. H. Larsen, *Inorg. Chem.* **5**, 814 (1966).
- [108] T. R. Stengle u. C. H. Langford, *Coord. Chem. Rev.* **2**, 349 (1967).
- [109] C. Beauté, Z. W. Wolkowski u. N. Thoai, *Chem. Commun.* **1971**, 700.
- [110] F. Lux, G. Wirth, K. W. Bagnall u. D. Brown, *Z. Naturforsch.* **24b**, 214 (1969).
- [111] A. Fratiello, V. Kubo, R. E. Lee, S. Peak u. R. E. Schuster, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3114 (1970).
- [112] A. Fratiello, V. Kubo, S. Peak u. R. E. Schuster, *Inorg. Chem.* **10**, 744 (1971), und dort zit. Lit.
- [113] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, *Angew. Chem.* **83**, 659 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 673 (1971).
- [114] O. A. Gansow, M. R. Willcott u. R. E. Lenkinski, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4295 (1971).
- [115] B. Birdsall, J. Feeney, J. A. Glasel, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, *Chem. Commun.* **1971**, 1473.
- [116] W. H. Pirkle u. S. D. Beare, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5150 (1969), und dort zit. Lit.
- [117] C. R. Powers u. G. W. Everett, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3468 (1969).
- [118] R. E. Ernst, M. J. O'Connor u. R. H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6104 (1967); **90**, 5305 (1968).
- [119] G. M. Whiteside u. D. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6979 (1970).
- [120] H. L. Goering, J. N. Eikenberry u. G. S. Koerner, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5913 (1971).
- [121] G. M. Whitesides u. D. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 5914 (1971).
- [122] E. A. Berends u. J. G. Brushmiller, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 847 (1970).
- [123] N. Ahmad, N. S. Bhacca, J. Selbin u. J. D. Wander, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2564 (1971).
- [124] L. Tomić, Z. Majerski, M. Tomić u. D. E. Sunko, *Chem. Commun.* **1971**, 719.
- [125] A. E. Crease u. P. Legzdins, *Chem. Commun.* **1972**, 268.
- [126] J. E. Maskasky, J. R. Mooney u. M. E. Kenney, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2132 (1972).
- [127] L. Pohl, *Kontakte (Merck)* **1**, 17 (1972).
- [128] A. Ahmadi, *Bericht CEA-R-4235* (1971) (Saclay).
- [129] K. Fricke, *Spectrochim. Acta* **28A**, 735 (1972).
- [130] I. Morishima, K. Okada u. T. Yonezawa, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1425 (1972).
- [131] R. Claramunt, J. Elguero u. R. Jacquier, *Org. Magn. Resonance* **3**, 595 (1971).
- [132] W. H. Pirkle, R. L. Muntz u. I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 2817 (1971).
- [133] D. F. Evans u. M. Wyatt, *Chem. Commun.* **1972**, 312.
- [134] Y. Takagi, S. Teranishi u. J. Uzawa, *Chem. Commun.* **1972**, 280.
- [135] G. V. Smith, W. A. Boyd u. C. C. Hinckley, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6319 (1971).
- [136] C. C. Hinckley, E. A. Boyd u. G. V. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 879.
- [137] A. Ius, G. Vecchia u. G. Carrea, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1543.
- [138] W. L. F. Armarego, T. J. Batterham u. J. R. Kershaw, *Org. Magn. Resonance* **3**, 575 (1971).
- [139] M. R. Willcott, III, R. E. Lenkinski u. R. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1742 (1972).

- [140] R. E. Davis u. M. R. Willcott, III, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1744 (1972).
- [141] I. M. Armitage, G. Dunsmore, L. D. Hall u. A. G. Marshall, Chem. Commun. 1971, 1281; Chem. Ind. (London) 1972, 79.
- [142] D. R. Kelsey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1764 (1972).
- [143] D. E. Williams, Tetrahedron Lett. 1972, 1345.
- [144] R. v. Ammon u. B. Kanellakopoulos, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [145] L. R. Isbrandt u. M. T. Rogers, Chem. Commun. 1971, 1378.
- [146] Th. Moeller in K. W. Bagnall: MTP Internat. Rev. Science. Inorg. Chem. Ser. 1, Vol. 7. Butterworths, London 1972, S. 275.
- [147] L. A. Aslanov, E. F. Korytnyi u. M. A. Porai-Koshits, Zh. Strukt. Khim. 12, 661 (1971); engl. Übers. 12, 600 (1971).
- [148] B. Kanellakopoulos, E. Dornberger, R. v. Ammon u. R. D. Fischer, Angew. Chem. 82, 956 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 957 (1970).
- [149] V. Schurig, Inorg. Chem. 11, 736 (1972).
- [150] M. van Gorkom u. G. E. Hall, Quart. Rev. Chem. Soc. 22, 14 (1968).
- [151] A. M. Grotens, J. Smid u. E. de Boer, J. Magn. Resonance 6, 612 (1972).
- [152] R. D. Bennett u. R. E. Schuster, Tetrahedron Lett. 1972, 673.
- [153] G. J. Martin, N. Naulet, F. Lefèvre u. M. L. Martin, Org. Magn. Resonance 4, 121 (1972).
- [154] H. E. Francis u. W. F. Wagner, Org. Magn. Resonance 4, 189 (1972).
- [155] M. Freymann u. R. Freymann, C. R. Acad. Sci. 250, 3638 (1960).
- [156] C. D. Barry, A. C. T. North, J. A. Glasel, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, Nature 232, 236 (1971).
- [157] B. L. Shapiro, M. D. Johnston u. R. L. R. Towns, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4381 (1972).
- [158] J. K. M. Sanders, S. W. Hanson u. D. H. Williams, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [159] I. M. Armitage, V. Gibb, L. D. Hall u. A. G. Marshall, 2<sup>nd</sup> Internat. Symp. NMR Spectroscopy, Guildford, Juli 1972.
- [160] B. E. Mann in: Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London 1972.
- [161] C. L. Honeybourne, Tetrahedron Lett. 1972, 1095.
- [162] W. DeW. Horrocks, Jr. u. J. P. Sipe, III: XIV. Internat. Conf. Coord. Chem., Toronto, Juni 1972; Science, im Druck.
- [163] B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, Chem. Commun., im Druck.
- [164] A. S. Berlyand u. L. I. Martinenko, Vestnik Mosk. Univ. Khim. 12, 731 (1971).
- [165] L. Tomic, Z. Majerski, M. Tomic u. D. E. Sunko, Croat. Chem. Acta 43, 267 (1971).
- [166] W. B. Smith u. D. L. Deavenport, J. Magn. Resonance 6, 256 (1972).
- [167] A. M. Grotens, C. W. Hilbers, E. de Boer u. J. Smid, Tetrahedron Lett. 1972, 2067.
- [168] J. K. M. Sanders u. D. H. Williams, Chem. Commun. 1972, 436.

## Metall-Isotopie-Effekt bei Metall-Ligand-Schwingungen

Von Kazuo Nakamoto<sup>[\*]</sup>

Die Nutzung des Isotopie-Effekts unter Verwendung von Schwermetallisotopen ermöglicht nunmehr eine eindeutige Zuordnung der Metall-Ligand-Schwingungen in den IR- und Raman-Spektren von Komplexverbindungen. Die bisher mit dieser neuen Methode erhaltenen Ergebnisse sowie ihre derzeitigen Limitationen werden im vorliegenden Fortschrittsbericht beschrieben.

### 1. Einleitung

Den Metall-Ligand-Schwingungen in Koordinationsverbindungen kommt große Bedeutung zu, da aus ihnen unmittelbar Informationen über die Struktur des Komplexes und die Natur der Metall-Ligand-Bindung hervorgehen. Wegen der verhältnismäßig großen Masse des Metall-Atoms bei gleichzeitig schwacher Metall-Ligand-Bindung treten diese Schwingungen im langwelligen Spektralbereich auf. Es ist nicht leicht, Metall-Ligand-Schwingungen zweifelsfrei zuzuordnen, denn die Interpretation von Spektren im langwelligen Bereich wird mannigfach erschwert – zum einen durch das Auftreten von Schwingungen des Liganden (von denen einige erst im Komplex aktiv werden), zum anderen im Festkörper durch den Einfluß des Kristalfeldes (Symmetrierniedrigung, Gitter-

schwingungen, Kopplung von Gitter- mit inneren Schwingungen etc.).

Bis vor kurzem ordnete man Metall-Ligand-Schwingungen nach einer oder mehreren der folgenden Methoden zu:

1. Vergleich der Spektren von Ligand und seinem Komplex: die Metall-Ligand-Schwingung sollte im freien Liganden fehlen. Da jedoch einige der bei der Komplexbildung aktivierten Schwingungen des Liganden im gleichen Spektralbereich erscheinen können, sind Zuordnungen nach dieser Methode nicht hieb- und stichfest.
2. Die Metall-Ligand-Schwingungen sollten durch einen Wechsel des Metalls oder dessen Oxidationsstufe verschoben werden. Dieses Verfahren führt nur dann zum Ziel, wenn eine Serie von Metall-Komplexen bei unterschiedlichem Metall völlig gleiche Struktur besitzt.
3. Bei gleichem Metall und ähnlichen Liganden sollten Metall-Ligand-Valenzschwingungen im gleichen Spektralbereich auftreten. So sind z. B. die Zn—N-Valenzschwingungen von Zn<sup>II</sup>-α-Picolin-Komplexen ähnlich de-

[\*] Prof. Dr. K. Nakamoto  
The Todd Wehr Chemistry Building  
Marquette University  
Milwaukee, Wisconsin 53233 (USA)