

Auf einen Nachteil muß allerdings noch hingewiesen werden: die Konzentrationen in den flüssigen Proben können nur in einem relativ kleinen Bereich genau bestimmt werden.

Eingegangen am 5. September 1973,
ergänzt am 22. Januar 1974 [A 10]

- [1] H. Kaiser in F. Korte: *Methodicum Chemicum*. Thieme, Stuttgart und Academic Press, New York 1973, Bd. 1, Teil 1.
- [2] A. Walsh, *Spectrochim. Acta* 7, 108 (1955).
- [3] H. Prugger, *Spectrochim. Acta* 24 B, 197 (1969).
- [4] F. P. Schäfer, *Angew. Chem.* 82, 25 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 9 (1970).
- [5] R. Macrodineanu u. H. Boiteux: *Flame Spectroscopy*. Wiley, New York 1965.
- [6] J. B. Willis, *Nature* 207, 715 (1965).
- [7] M. D. Amos u. J. B. Willis, *Spectrochim. Acta* 22, 1325 (1966).
- [8] L. de Galan u. G. F. Samaey, *Spectrochim. Acta* 25 B, 245 (1970).
- [9] H. L. Kahn u. J. E. Schallis, *At. Absorption Newslett.* 7, 5 (1968).
- [10] S. R. Koirtyohann u. E. E. Pickett, *Anal. Chem.* 37, 601 (1965).
- [11] S. R. Koirtyohann u. E. E. Pickett, *Anal. Chem.* 38, 585 (1966).
- [12] M. Pinta: *Spectrométrie d'absorption atomique*. Masson et Cie., Paris 1971.
- [13] IUPAC: *Nomenclature, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis – I. General Atomic Emission Spectroscopy*, Vol. 30 (1972).
- [14] J. D. Dean u. Th. C. Rains: *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*. Dekker, New York 1969, Bd. 1.
- [15] P. Pruvot: *Spectrophotométrie de flammes*. Gauthier-Villars, Paris 1972.
- [16] S. R. Koirtyohann u. E. E. Pickett, *Spectrochim. Acta* 26 B, 349 (1971).
- [17] V. A. Fassel, *Colloq. Spectrosc. Int.* 16th, 1971. Adam Hilger, London 1972, S. 63.
- [18] M. Pinta, *Method. Phys. Anal.* 6, 268 (1970).
- [19] G. F. Kirkbright u. H. N. Johnson, *Talanta* 20, 433 (1973).
- [20] B. V. L'vor, *Inzh. Fiz. Zh.* 2, 44 (1959).
- [21] B. V. L'vor, *Spectrochim. Acta* 17, 761 (1961).
- [22] B. V. L'vor u. G. G. Lebedev, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 7, 264 (1967).
- [23] F. J. Langmyhr u. Y. Thomassen, *Z. Anal. Chem.* 264, 122 (1973).

- [24] Yu. I. Belyaev, A. P. Pchelintsev u. N. F. Zvereva, 3. Int. Kongreß f. Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektrometrie, Paris 1971.
- [25] H. Massmann, *Spectrochim. Acta* 23 B, 215 (1968).
- [26] M. D. Amos, *Amer. Lab.* 1970, August, S. 33.
- [27] M. D. Amos, P. A. Benett, K. G. Brodie, P. W. Y. Lung u. J. P. Matousek, *Anal. Chem.* 43, 211 (1971).
- [28] H. M. Donega u. T. E. Burgess, *Anal. Chem.* 42, 1521 (1970).
- [29] J. Y. Hwang, P. A. Ulluci u. S. B. Smith, *Amer. Lab.* 1970, 1971, August, S. 41.
- [30] G. F. Kirkbright, *Analyst* 96, 609 (1971).
- [31] L. Pszonicki, *Colloq. Spectrosc. Int.* 16th, 1971. Adam Hilger, London 1972, S. 199–209.
- [32] K. Laqua, W.-D. Hagenah u. H. Waechter, *Z. Anal. Chem.* 225, 142 (1967).
- [33] K. Fuwa u. B. L. Vallee, *Anal. Chem.* 35, 942 (1963).
- [34] K. Fuwa, P. Pulido, R. McKay u. B. L. Vallee, *Anal. Chem.* 36, 2407 (1964).
- [35] I. Rubeska, *Anal. Chim. Acta* 40, 187 (1968).
- [36] I. Rubeska u. B. Moldan, *Analyst* 93, 148 (1968).
- [37] B. Moldan, *International Atomic Absorption Spectroscopy Conference*, Sheffield 1969. Butterworths, London 1970.
- [38] A. Ando, K. Fuwa u. B. L. Vallee, *Anal. Chem.* 42, 818 (1970).
- [39] H. L. Kahn, G. E. Peterson u. J. E. Schallis, *At. Absorption Newslett.* 7, 35 (1968).
- [40] H. T. Delves, *Analyst* 95, 431 (1970).
- [41] F. E. Plucker, *At. Absorption Newslett.* 8, 73 (1969).
- [42] R. D. Ediger u. R. L. Coleman, *At. Absorption Newslett.* 12, 3 (1973).
- [43] R. A. White, *International Atomic Absorption Spectroscopy Conference*, Sheffield 1969. Butterworths, London 1970.
- [44] D. C. Manning, *At. Absorption Newslett.* 9, 97 (1970).
- [45] R. A. Vitkun, N. S. Poluektov u. Yu. V. Zelyukova, *Zh. Anal. Khim.* 25, 474 (1970).
- [46] H. Brandenberger u. H. Bader, *Helv. Chim. Acta* 50, 1409 (1967).
- [47] H. Brandenberger u. H. Bader, *At. Absorption Newslett.* 7, 53 (1968).
- [48] G. Lindstedt u. I. Skare, 3. Int. Kongress für Atomabsorptions- und Atomfluoreszenzspektrometrie, Paris 1971.
- [49] G. Lindstedt u. I. Skare, *Analyst* 96, 223 (1971).
- [50] E. Kunkel, *Z. Anal. Chem.* 258, 337 (1972).

ZUSCHRIFTEN

Kontakt-Anteil bei der lanthanoid-induzierten Verschiebung von $^{13}\text{C}=\text{O}$ -NMR-Signalen^[**]

Von Horst Kessler und Michael Molter^[*]

Die Anwendung der Lanthanoiden-Verschiebungs-Reagentien (LSR) erlaubt im Prinzip die NMR-spektroskopische Bestimmung der Geometrie von Molekülen in Lösung. Voraussetzungen hierfür sind allerdings:

- a) Separierung des dipolaren Anteils (= Pseudokontakt-Anteil, Δ_{dip}) vom Kontakt-Anteil (Δ_{con}) und vom diamagnetischen Anteil (Δ_{dia}) der beobachteten induzierten Verschiebung Δ_{obs} .
- b) Axiale Symmetrie des Komplexes und Kenntnis seiner molekularen Zusammensetzung.
- c) Kenntnis des Komplexierungsortes und der Lage der magnetischen Hauptachse.

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. M. Molter
Institut für Organische Chemie der Universität
Laboratorium Niederrad,
6 Frankfurt (M) 70, Theodor-Stern-Kai 7

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

d) Kenntnis des Einflusses der Komplexierung auf das Konformationsgleichgewicht bei flexiblen Molekülen.

Während wir uns mit Punkt d) bereits befaßt haben^[1], möchten wir hier auf Punkt a) eingehen.

Die bei ^1H -NMR-Messungen an organischen Molekülen mit LSR erhaltenen Informationen reichen für eine eindeutige Bestimmung der unter a) bis d) genannten Voraussetzungen häufig nicht aus. Durch ^{13}C -NMR-LSR-Untersuchungen erhält man zusätzliche Daten. LSR wurden zwar gelegentlich zur Zuordnung von ^{13}C -Signalen herangezogen, doch sind quantitative Aussagen selten^[2–4]. Wir untersuchten die Abhängigkeit des Kontakt-Anteils Δ_{con} (der bei Kohlenstoff eine größere Rolle als bei Protonen spielt^[5]) der Carbonylkohlenstoffatome in den Verbindungen (1)–(7) mit $\text{Ln}(\text{fod})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Pr}, \text{Yb}$; siehe Tabelle 1; $\text{fod} = 6,6,7,7,8,8,8$ -Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionat).

Die beobachteten Verschiebungen Δ_{obs} setzen sich aus einem diamagnetischen (Komplexbildungsverschiebung, Δ_{dia}) und einem paramagnetischen Anteil ($\Delta_{\text{dip}} + \Delta_{\text{con}}$) zusammen:

$$\Delta_{\text{obs}} = \Delta_{\text{dia}} + (\Delta_{\text{dip}} + \Delta_{\text{con}})$$

Der diamagnetische Anteil ($\Delta_{\text{dia}} \cong \Delta_{\text{obs}}^{\text{La}}$), der durch Messung mit $\text{La}(\text{fod})_3$ ermittelt wurde, sinkt mit zunehmender Donorwirkung der Substituenten in der Reihe (1)–(6)^[6]. Dies entspricht den Erfahrungen bei der Protonierung von Carbonylverbindungen^[7].

Tabelle 1. Beobachtete LSR-induzierte Verschiebung Δ_{obs} der Carbonylkohlenstoffatome in den Verbindungen (1)–(7). Für die ^{13}C -NMR-Messungen wurden die molaren Verhältnisse Substrat:LSR = 20:1 und 10:1 gewählt und die Werte (in ppm) auf das Verhältnis Substrat:LSR = 1:1 linear extrapoliert. Der Fehler der Δ_{obs} -Werte ist wegen der Verwendung eines 4K-Speichers mit 1.5 ppm anzusetzen.

$\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2$ (1)–(7)					
$-\text{R}^1$	$-\text{R}^2$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{La}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Eu}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Pr}}$	$\Delta_{\text{obs}}^{\text{Yb}}$
(1) $-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	+16.4	+41.0	-55.3	+149.0
(2) $-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	+12.0	+8.7	-50.4	+131.9
(3) $-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_3$	+4.2	0	-51.1	+110.2
(4) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{OCH}_3$	+2.3	-34.8	-36.5	+115.0
(5) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-1.5	-60.2	-7.1	+78.0
(6) $\text{H}_3\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		0	-78.8	+8.8	+61.0
(7) $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$	-5.3	-35.1	-19.0	+108.7

Besonders interessant sind die „anormalen“ Hochfeldverschiebungen der ^{13}CO -Signale im Amid (7), im Urethan (4) und in den Harnstoffen (5) und (6) beim Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Dieser gelegentlich erwähnte Effekt^[8] kann zur Zuordnung von ^{13}C -NMR-Signalen herangezogen werden^[9].

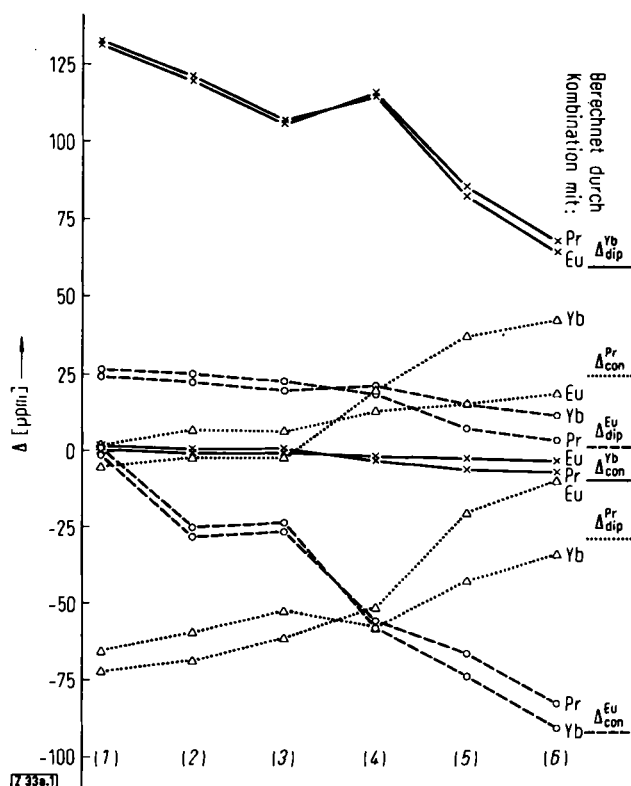


Abb. 1. Kontakt- (Δ_{con}) und Pseudokontakt-Verschiebungen (Δ_{dip}) der Carbonylkohlenstoffatome in (1)–(6). Zur Auftrennung des paramagnetischen Anteils (Δ_{para}) der LSR-induzierten Verschiebung ($\Delta_{\text{con}} + \Delta_{\text{dip}}$) dienen die folgenden, experimentell bestimmten Relationen^[11]:

$$\Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}} : \Delta_{\text{dip}}^{\text{Pr}} : \Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}} = (4) : (-11) : (22) \text{ und} \\ \Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}} : \Delta_{\text{con}}^{\text{Pr}} : \Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}} = (-48.1) : (11) : (-1.8).$$

Zahlenbeispiel:

$$\Delta_{\text{para}}^{\text{Eu}} = \Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}} + \Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}}$$

$$\Delta_{\text{para}}^{\text{Yb}} = \Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}} + \Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}}$$

$$\frac{\Delta_{\text{con}}^{\text{Eu}}}{\Delta_{\text{con}}^{\text{Yb}}} = \frac{-48.1}{-1.8}; \frac{\Delta_{\text{dip}}^{\text{Eu}}}{\Delta_{\text{dip}}^{\text{Yb}}} = \frac{4}{22}$$

Die Größe von Δ_{dip} und Δ_{con} kann man aus den Verschiebungen mit den verschiedenen Lanthanoid-Ionen gewinnen (Tabelle 1). Die von Reuben^[10] angegebenen Relationen von Δ_{con} und von Δ_{dip} für Eu^{3+} , Pr^{3+} und Yb^{3+} bilden die erforderlichen weiteren Bestimmungsgleichungen für die Separierung von Δ_{dip} und Δ_{con} . Die Verwendung von drei verschiedenen paramagnetischen Ionen erlaubt durch Überbestimmung eine Kontrolle der errechneten Werte.

Die Übereinstimmung von Δ_{dip} und Δ_{con} , die aus den gemessenen Verschiebungen $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Eu}}$, $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Pr}}$ und $\Delta_{\text{obs}}^{\text{Yb}}$ errechnet wurden, war bei Verwendung der theoretischen Werte von Reuben^[10] und Dobson et al.^[11] mäßig; sie wurde jedoch besser, wenn man die experimentellen Werte von Dobson et al.^[11] zugrunde legte (Abb. 1).

Mit zunehmender Donoreigenschaft der Substituenten [(1)→(6)] an der Carbonylgruppe steigt der Kontakt-Anteil stark an; die Bedeutung des dipolaren Anteils nimmt entsprechend ab. Die steigende Basizität des Carbonylsauerstoffs in der Reihe (1)–(6)^[12] bedingt offenbar über eine stärkere Komplexbildung eine stärkere Spindelokalisierung und folglich eine Zunahme von Δ_{con} . Damit würde auch die Abnahme des Anteils der dipolaren Verschiebung verständlich, denn durch die Verschmierung der freien Spindichte sollte das durch den Raum wirkende Magnetfeld am Carbonylkohlenstoff geschwächt werden.

Die Ergebnisse legen nahe, daß man den für Konformationsuntersuchungen wichtigen Pseudokontakt-Anteil Δ_{dip} am besten mit $\text{Yb}(\text{fod})_3$ bestimmt, während für Messungen, bei denen es auf den Kontakt-Anteil Δ_{con} ankommt^[9], $\text{Eu}(\text{fod})_3$ vorzuziehen ist.

Eingegangen am 26. März 1974,
ergänzt am 26. April 1974 [Z 33a]

[1] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 85, 1059 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 1011 (1973).

[2] G. E. Hawkes, C. Marzin, D. Leibfritz, S. R. Johns, K. Herwig, R. A. Cooper, D. W. Roberts u. J. D. Roberts in R. E. Sievers: NMR-Shift-Reagents. Academic Press, New York 1973.

[3] M. Hirayama u. Y. Hanyu, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2687 (1973).

[4] D. J. Chadwick u. D. H. Williams, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 128.

[5] J. Reuben, Progr. NMR-Spectrosc. 9, 1 (1973).

[6] Die Donorwirkung der Substituenten von (6) ist größer als von (5); vgl. H. O. Kalinowski, H. Kessler u. A. Walter, Tetrahedron 30, 1137 (1974).

[7] H. O. Kalinowski u. H. Kessler, Org. Magn. Res., im Druck.

[8] E. Wenkert, D. W. Cochran, E. W. Hayman, R. B. Lewis u. F. M. Schell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6271 (1971).

[9] H. Kessler u. M. Molter, Angew. Chem. 86, 553 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 8 (1974).

[10] J. Reuben, J. Magn. Res. 11, 103 (1973).

[11] C. M. Dobson, R. J. P. Williams u. A. V. Xavier, J. C. S. Dalton 1973, 2662.

[12] Die Messungen an Dimethylacetamid (7) ergeben Werte, die zwar den Trend widerspiegeln, aber quantitativ schlechter übereinstimmen (s. Tabelle 1).

Anwendung der $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -induzierten Verschiebung zur Festlegung des Komplexbildungsortes und zur Signalzuordnung in ^{13}C -NMR-Spektren geschützter Dipeptide

Von Horst Kessler und Michael Molter^[*]

Die Zuordnung der Signale der Carbonylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum von Peptiden ist mit den üblichen

[*] Prof. Dr. H. Kessler und Dipl.-Chem. M. Molter
Institut für Organische Chemie der Universität
Laboratorium Niederrad,
6 Frankfurt (M) 70, Theodor-Stern-Kai 7

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.