

mung benötigt, um an die Grenzfläche Probe-Luft vorzudringen. Könnte man eine Reihe von Proben mit annähernd gleichen thermischen, für die PAS relevanten Kennwerten herstellen, dann sollte das Messen der Phasenverschiebung innerhalb einzelner Absorptionsbanden in dieser Reihe Informationen über die Lebensdauer angeregter Zustände sowie über photo- und thermochemische Konstanten und Prozesse ergeben. Solche Messungen konnten bereits an gasförmigen Proben durchgeführt werden^[13]. In ähnlicher Weise liefert die Auswertung der Spektren einer Probe in Phase und außer Phase (90°) grobe Hinweise auf makroskopische Strukturen. Kirkbright^[6] konnte aufgrund von phasenabhängigen Messungen an Spinatblättern eine Schichtstruktur des Blattes nachweisen (d. h. die Oberhaut und das Blattinnere). Bevor die Phasenabhängigkeit des PA-Signals ausgenutzt werden kann, sind weitere theoretische Anstrengungen erforderlich^[14].

Die PAS wird sich voraussichtlich zu einer wertvollen analytischen Methode entwickeln. Neue Anwendungsmöglichkeiten in vielen wissenschaftlichen Bereichen ergeben sich in schneller Folge. Die besten Zukunftsaussichten dürfte die PAS auf chemischem, geologischem, biologischem und medizinischem Gebiet haben.

Der Autor dankt A. Rembaum, A. Gupta und D. Lawson für wertvolle Vorschläge und eine kritische Durchsicht des

Manuskripts. A. Rosencwaig und J. F. McClelland sei für nützliche Diskussionen und die Erlaubnis zur Verwendung von Abbildungen gedankt. Einige der hier besprochenen Befunde ergaben sich bei Arbeiten am Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, die durch den NASA-Contract NAS7-100 gefördert wurden.

Eingegangen am 29. April 1977 [A 208]
Übersetzt von Dr. Ehrfried Büttner, Mainz

- [1] A. G. Bell, Philos. Mag. 11, 510 (1881).
- [2] A. Rosencwaig, Phys. Today 28, 23 (1975); Anal. Chem. 47, 592 A (1975); A. Rosencwaig, A. Gershoff, J. Appl. Phys. 47, 64 (1976).
- [3] J. F. McClelland, R. N. Kniseley, Appl. Opt. 15, 2967 (1976).
- [4] M. J. Adams, A. A. King, G. F. Kirkbright, Analyst 101, 73 (1976).
- [5] J. F. McClelland, R. N. Kniseley, Appl. Opt. 13, 2658 (1976).
- [6] M. J. Adams, B. C. Beadle, A. A. King, G. F. Kirkbright, Analyst 101, 553 (1976).
- [7] N. S. Lewis, K. R. Mann, J. G. Gordon, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 98, 7461 (1976).
- [8] R. Williams, C. H. Hsu, E. Cuellar, J. Gordon, S. Samson, V. Hadek, R. Somoano, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [9] A. Rosencwaig, A. P. Ginsberg, J. W. Koepke, Inorg. Chem. 15, 2540 (1976).
- [10] M. S. Wrighton, D. L. Morse, H. B. Gray, K. K. Ottesen, J. Am. Chem. Soc. 98, 1111 (1976).
- [11] A. Gupta, R. B. Somoano, noch unveröffentlicht.
- [12] R. B. Somoano, A. Gupta, W. Volksen, A. Rembaum, R. Williams: Organometallic Polymers. Academic Press, New York 1978.
- [13] K. Kaya, C. L. Chatelain, M. B. Robin, N. A. Kuebler, J. Am. Chem. Soc. 97, 2153 (1975).
- [14] M. J. Adams, G. F. Kirkbright, Spectrosc. Lett. 9, 255 (1976).

¹⁷O-NMR-Spektroskopie zur Lösung chemischer Probleme

Von Walter G. Klemperer^[*]

Die NMR-Spektroskopie des Isotops ¹⁷O, eines Quadrupolkerns mit geringer natürlicher Häufigkeit, wurde bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nur beschränkt zur Lösung chemischer Probleme herangezogen. Ein Vergleich der aus systematischen Studien strukturell verwandter Verbindungen erhaltenen Daten zeigt jedoch, daß nichtäquivalente Sauerstoffatome für gewöhnlich große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen aufweisen und daß für ¹⁷O in spezifischen chemischen Umgebungen charakteristische Werte der chemischen Verschiebung beobachtet werden. Die gegenwärtige Verfügbarkeit von ¹⁷O-angereichertem Material und von Fourier-Transform-NMR-Geräten läßt für die nahe Zukunft eine ausgiebige Anwendung der ¹⁷O-NMR-Technik zur Lösung struktureller Probleme erwarten.

1. Einführung

Sauerstoff ist das häufigste Element der Erde. Es bildet mit allen Elementen außer Helium, Neon und Argon Verbindungen. Die Stereochemie sauerstoffhaltiger Verbindungen ist folglich auch von besonderer Bedeutung. Seit der ersten Beobachtung eines ¹⁷O-NMR-Signales im Jahre 1951^[11] wurden zahlreiche Anwendungen dieser Technik beschrieben. Die NMR-Spektroskopie des ¹⁷O-Kernes wurde jedoch im Ver-

gleich zur NMR-Spektroskopie der Kerne ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P und ¹¹B nur relativ selten zur Lösung stereochemischer Probleme herangezogen. Das ist nicht überraschend, weil das Isotop ¹⁷O nur eine geringe natürliche Häufigkeit und ein beträchtliches elektrisches Quadrupolmoment aufweist. Dadurch wird die Beobachtung von NMR-Signalen erheblich erschwert. Die Fortschritte der Meßtechnik und die verbesserte Verfügbarkeit von ¹⁷O-angereichertem Material haben diese Schwierigkeiten jedoch vermindert. Daher sollte das Interesse an der ¹⁷O-NMR-Spektroskopie wieder steigen.

Dieser Aufsatz soll einer noch weitgehend ungenutzten Möglichkeit der ¹⁷O-NMR-Spektroskopie, nämlich der Anwendung zur Aufklärung struktureller Fragen, gewidmet sein. Zu-

[*] Prof. Dr. W. G. Klemperer
Department of Chemistry
Columbia University
New York, N. Y. 10027 (USA)

nächst wird das Potential der Technik anhand der physikalischen Eigenschaften des ^{17}O -Isotops diskutiert. Es folgt eine Übersicht über ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen und deren Empfindlichkeit gegenüber strukturellen Änderungen. Schließlich wird kurz versucht, den Einsatz der ^{17}O -NMR-Spektroskopie zur Gewinnung von Strukturinformationen zu demonstrieren, die mit anderen Techniken schwierig oder überhaupt nicht zugänglich sind.

2. Möglichkeiten und Grenzen der Technik

Von den natürlich vorkommenden Sauerstoffisotopen besitzt nur ^{17}O einen Kernspin ($I = \frac{5}{2}$)^[1, 2]. Wegen seines elektrischen Quadrupolmomentes ($Q = -2.6 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$)^[3, 4] und seiner geringen natürlichen Häufigkeit (0.037 %)^[5] zählt ^{17}O zu jenen Kernen, die NMR-spektroskopisch nur schwer erfassbar sind. Diese beiden für die NMR-Spektroskopie ungünstigen Eigenschaften des ^{17}O -Isotopes werden jedoch durch vorteilhaft große chemische Verschiebungen wieder kompensiert, die auch bei den durch Quadrupoleffekte verbreiterten Signalen noch eine ausreichende Auflösung ermöglichen. Außerdem erleichtert die Reaktivität des Sauerstoffs die Synthese von Isotopen-angereicherten Verbindungen.

2.1. Quadrupolverbreiterungen

In diamagnetischen Systemen wird die Linienbreite der ^{17}O -NMR-Signale in Lösung gewöhnlich durch die Quadrupol-Relaxationsgeschwindigkeit bestimmt, falls keine schnellen Austauschprozesse magnetisch nichtäquivalenter Kerne vorliegen. Die Quadrupol-Relaxationszeit T_1 ist eine Funktion des Gradienten des elektrischen Feldes q , des Asymmetrieparameters η am betrachteten Kern sowie der Rotations-Korrelationszeit τ_c des gesamten Moleküls^[6]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{125} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 Q q}{\hbar}\right)^2 \tau_c \quad (\text{a})$$

Gleichung (a) gilt unter der Bedingung, daß die molekulare Bewegung isotrop und schnell im Sinne der NMR-Zeitskala ist ($\tau_c \ll \omega_0^{-1}$; ω_0 ist die Larmor-Frequenz des betrachteten Kerns). Da η , Q und q für einen gegebenen Sauerstoffkern eines Moleküls konstant sind, kann die Relaxationszeit T_1 nur durch Verminderung der Korrelationszeit verlängert werden. Die Linienbreite nimmt also ab, wenn sich das gesamte Molekül in der Lösung schneller bewegt. Für ein sphärisches Molekül in einem kontinuierlichen Medium wird τ_c über die Stokes-Einstein-Debye-Gleichung^[7] mit der Temperatur T , der Viskosität der Lösung η und dem Molekülradius a in Beziehung gesetzt:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (\text{b})$$

Obwohl Gleichung (b) in realen Systemen nur beschränkt quantitativ anwendbar ist, kann sie benutzt werden, um die Bedingungen in der Probe und die beobachteten Linienbreiten zumindest qualitativ abzuschätzen. Erstens führen steigende Temperaturen über kleinere τ_c -Werte zu schmaleren Linien. Zweitens werden schmalere Linien durch Verringerung der Viskosität der Lösung erhalten. Letztlich zeigt Gleichung (b)

auch, daß ein steigender Moleküldurchmesser eine Verbreiterung der Linien verursacht. Für gewöhnlich sind daher die Spektren kleinerer Moleküle besser aufgelöst.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die Linienbreite der ^{17}O -NMR-Signale bei erhöhter Temperatur abnimmt. Zum Erreichen optimaler Auflösung ist es auch günstig, ein Lösungsmittel niedriger Viskosität zu wählen und hohe Konzentrationen zu vermeiden. Je geringer die Linienbreite eines Signales ist, desto besser ist bei gegebener integraler Signallintensität auch das Signal/Rausch-Verhältnis!

2.2. Empfindlichkeit

Die Beobachtung von ^{17}O -NMR-Spektren ist wegen der geringen natürlichen Häufigkeit auf reine Flüssigkeiten oder konzentrierte Lösungen begrenzt (wenn man auf angereicherte Proben verzichten möchte). Bei großen Molekülen folgen daraus eine hohe Viskosität der Probe sowie verbreiterte Linien und verminderte Auflösung (siehe Abschnitt 2.1). Die Empfindlichkeitsprobleme beim Messen großer Moleküle in verdünnten Lösungen kann man durch ^{17}O -Anreicherung und/oder durch häufige Spektrenakkumulation bei der Fourier-Transform-NMR-Technik (FT-NMR-Technik) überwinden. Um das jeweilige Optimum für den Anreicherungsgrad und die Zahl der Akkumulationen zu finden, muß man die Kosten und den Zeitbedarf gegeneinander abwägen.

Wegen der allgemeinen Verbreitung der FT-NMR-Geräte soll hier kurz auf diese Technik und auf das gegenüber der „Continuous Wave“-(CW-)Technik verbesserte Signal/Rausch-Verhältnis bei der FT-NMR-Technik^[8, 9] eingegangen werden. Die schnelle Quadrupolrelaxation des ^{17}O -Kernes verbietet lange Wartezeiten („Delay“-Zeiten) zwischen dem Ende jedes Radiofrequenzpulses und dem Beginn der Datenakkumulation, wenn man keine größeren Verluste an Empfindlichkeit in Kauf nehmen will. Andererseits führt die ungenügende Erholung des Spektrometers nach dem RF-Puls („Pulsdurchbruch“) zu Störungen der Basislinie im transformierten Spektrum. Obgleich man dieses Problem unter gewissen Umständen durch genaue Wahl der Wartezeiten und durch Software-Manipulationen^[10, 11] überwinden kann, ist eine generelle instrumentelle Lösung zur Zeit noch nicht in Sicht. Wenn möglich sollte man die Proben nicht in verdünnten wässrigen Lösungen untersuchen, in denen die starke Solvensresonanz die oben erwähnten Probleme verstärkt. Außerdem sollte man versuchen, T_1 zu vergrößern (siehe Abschnitt 2.1), um längere Wartezeiten zu ermöglichen.

3. Anwendungen

Anstelle einer vollständigen Aufzählung der bekannten ^{17}O -NMR-Verschiebungen wird in dieser Übersicht der Schwerpunkt auf solche Verbindungsklassen gelegt, für die so viele Daten verfügbar sind, daß strukturelle Gesichtspunkte mit chemischen Verschiebungen korreliert werden können. Es wird auf empirischer Basis argumentiert, wobei Berechnungen von chemischen Verschiebungen, Korrelationen von ^{17}O -NMR-Verschiebungen mit ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Verschiebungen sowie mit UV- und IR-Absorptionsfrequenzen nicht berücksichtigt werden. Alle chemischen Verschiebungen $\delta^{17}\text{O}$ beziehen sich auf reines Wasser. Sie sind in ppm mit positiven Werten in Richtung niedrigen Feldes angegeben. Wegen der

großen Linienbreiten betragen die Fehler der chemischen Verschiebungen etwa 3 ppm. Viele Werte aus der älteren Literatur sind ungenau; die hier angegebenen sind nach sorgfältigem Vergleich aller verfügbaren Daten ausgewählt.

3.1. Sauerstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente

Systematische ^{17}O -NMR-Studien von Sauerstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente befassen sich wegen der thermodynamischen und kinetischen Stabilität der Verbindungen hauptsächlich mit der 4. bis 7. Hauptgruppe. In diesem Abschnitt werden nur die Verbindungen berücksichtigt, die Sauerstoff ausschließlich an Hauptgruppenelemente gebunden enthalten. Wenn Sauerstoff an zwei oder mehr Atome gebunden ist, die verschiedenen Gruppen angehören, wird die Verbindung beim Atom mit der höchsten Gruppennummer abgehandelt.

3.1.1. Sauerstoffverbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe

Die weitaus meisten ^{17}O -NMR-Arbeiten in diesem Abschnitt betreffen Sauerstoffverbindungen mit Kohlenstoff oder mit Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Bereiche der chemischen Verschiebungen sind in Abbildung 1 zusammengestellt. Diejenigen Verschiebungen, die nicht in Abbildung 1 enthalten sind, sind in Tabelle 1 aufgelistet. Alle Daten wurden entweder an reinen Flüssigkeiten oder an Lösungen erhalten. Lösungsmittelleffekte sind vernachlässigbar.

Aus Abbildung 1 erkennt man deutlich eine Korrelation zwischen der CO-Doppelbindungsordnung und der Tieffeldverschiebung des ^{17}O -Signales^[12, 21]. Die Signale des Brückensauerstoffs werden zu tiefem Feld verschoben, wenn die Grup-

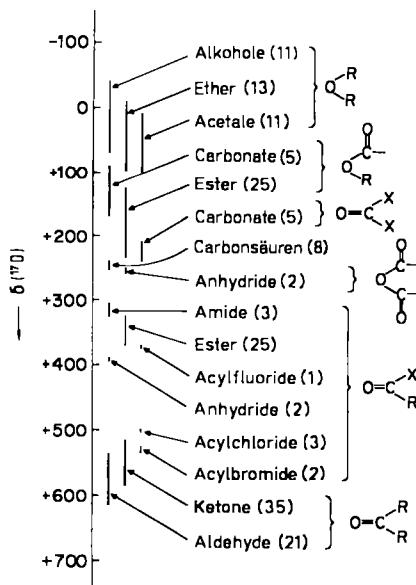
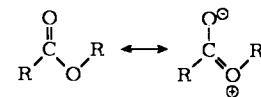


Abb. 1. Bereiche der ^{17}O -NMR-Verschiebungen von Kohlenstoffverbindungen. Die eingeklammerten Zahlen geben die Anzahl von gemessenen Verschiebungen bei den jeweiligen Verbindungsklassen wieder. In den Formeln ganz rechts repräsentiert R ein Wasserstoff- oder ein Kohlenstoffatom, das entweder weitere Kohlenstoffatome oder Wasserstoff-, Halogen- und/oder Sauerstoff in Form von Alkoxy- oder Aryloxygruppen trägt. X ist ein Amino-, Alkoxy-, Aryloxy- oder Halogen-Substituent. Um das Schema zu vereinfachen, wurden Chlorcarbonate als Ester und Orthoester sowie Ketale als Acetale klassifiziert (Daten aus [11, 12, 15–17, 19 und 20]).

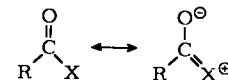
Tabelle 1. ^{17}O -NMR-Verschiebungen von Sauerstoff-Kohlenstoff-Verbindungen.

Verbindung	$\delta(^{17}\text{O})$	Lit.
	Brücken-O	terminales O
(1)	+241	[12]
(2)	+237	+530 [12]
(3)		+192 [13]
(4)		+472 [14]
(5)		+498 [15]
(6)	+52	+495 [16]
(7)		+516 [17]
(8)		+576 [17]
(9) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	+355	[18]
(10) $\text{Ni}(\text{CO})_4$	+362	[18]
(11) $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$	+377	[18]
(12) $\text{Fe}(\text{CO})_5$	+388	[18]
(13) $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$	+418	[18]

pen R durch Acylgruppen ersetzt werden, die als π -Acceptorgruppen der CO-Bindung des Sauerstoffs in der Brücke etwas Doppelbindungscharakter verleihen.



Daher erscheinen die ^{17}O -NMR-Signale von Carbonaten und Estern bei tieferem Feld als die von Alkoholen, Ethern und Acetalen. Eine noch größere Tieffeldverschiebung beobachtet man bei den Signalen für Anhydride, in denen der Brückensauerstoff von zwei π -Acceptorgruppen flankiert ist. Ganz analog werden die Signale von Carbonylgruppen durch π -Donorsubstituenten, die den CO-Doppelbindungscharakter verringern, zu hohem Feld verschoben.

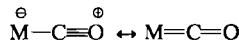


Die Effekte treten wieder verstärkt auf, wenn zwei π -Donoren eingeführt werden. Das ^{17}O -NMR-Signal der Carbonylgruppe ist dann so stark nach hohem Feld verschoben, daß es in einem Bereich auftritt, der normalerweise für den Brückensauerstoff in Estern und Anhydriden charakteristisch ist. Die Substituenteneffekte, die die chemischen Verschiebungen innerhalb der hier diskutierten Bereiche der Abbildung 1 be-

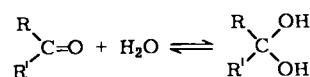
stimmen, wurden von mehreren Autoren im Detail diskutiert^[12, 15, 19, 20].

Es ist interessant, die chemischen Verschiebungen ausgewählter Verbindungen (Tabelle 1) im Zusammenhang mit den Verschiebungen von Verbindungsklassen (Abb. 1) zu diskutieren. Im Vergleich zu normalen Ethersignalen führt die π -Delokalisierung in den Furanen (1) und (2) zu einer kräftigen Tieffeldverschiebung. Wenn man eine lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der π -Bindungsordnung annimmt, so folgt aus der Differenz von +600 ppm zwischen aliphatischen Aldehyden (π -Bindungsordnung etwa 1) und Wasser (π -Bindungsordnung 0) für CO_3^{2-} (π -Bindungsordnung $\frac{1}{3}$) eine chemische Verschiebung von etwa $\delta = +200$. Der beobachtete Wert von -192 für das Carbonat-Ion steht damit in guter Übereinstimmung und stützt die oben diskutierte Korrelation zwischen π -Bindungsordnung und chemischer Verschiebung. Das Carbonylsignal der Verbindung (4) ist im Vergleich zu den CO-Signalen anderer Ketone nach hohem Feld verschoben, woraus sich eine Schwächung der CO- π -Bindung durch die beiden Cyclopropylsubstituenten ableitet. In den Verbindungen (5) und (6) sind die Carbonylsignale durch die Wasserstoffbrücken nach hohem Feld verschoben. Diese Wechselwirkungen lassen sich auch als Lösungsmittelleffekte beobachten. Beispielsweise kann das Carbonylsignal des Acetons durch protonische Lösungsmittel bis zu 50 ppm nach hohem Feld verschoben werden^[15, 22]. In cyclischen Ketonen ließen sich auf die gleiche Weise transanulare Wechselwirkungen erkennen^[17]. Das Carbonylsignal der Verbindung (7) ist durch die Wechselwirkung mit dem Aminstickstoff um 60 ppm gegenüber dem Carbonylsignal von Verbindung (8), die keinen Aminstickstoff enthält, nach hohem Feld verschoben.

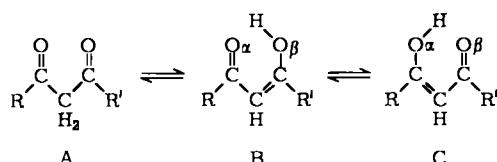
Aus Gründen der Vollständigkeit wurden die chemischen Verschiebungen einiger Carbonyl-Übergangsmetall-Verbindungen in Tabelle 1 mit aufgenommen. Im Sinne des V-B-Modells werden die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Verbindungen (9) bis (13) durch die relative π -Rückbindungsstärke interpretiert:



In einigen Arbeiten wurde die ^{17}O -NMR-Spektroskopie benutzt, um Gleichgewichte zwischen organischen Verbindungen nachzuweisen. Aldehyde und Ketone liegen in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit dem Hydrat, d. h. dem *gem*-Diol, vor:

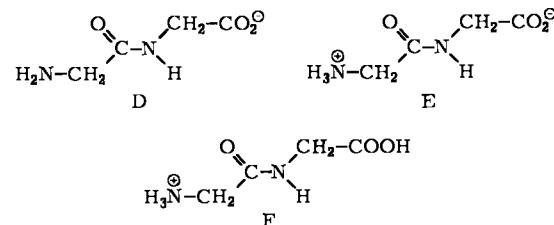


Da die Carbonyl- und die Alkoholsignale ca. 550 ppm voneinander getrennt sind, kann man das Gleichgewicht sehr gut durch ^{17}O -NMR-Spektroskopie verfolgen^[23]. In ähnlicher Weise wurde das Gleichgewicht zwischen Keto- und Enolform von β -Diketonen untersucht^[16].



Für die symmetrischen Diketone ($\text{R}=\text{R}'$) wird nur ein Signal für die Enolform gefunden, da die Tautomerie $\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ schnell im Sinne der NMR-Zeitskala ist. Wenn $\text{R} \neq \text{R}'$ ist, findet man zwei Signale: O_α und O_β in der Enolform, die den nichtäquivalenten α - und β -Sauerstoffatomen entsprechen. Deren chemische Verschiebungen kann man benutzen, um die relativen Konzentrationen der Isomere B und C zu bestimmen.

Kürzlich berichteten Irving und Lapidot^[24] über die pH-Abhängigkeit der ^{17}O -NMR-Verschiebung in wäßrigem Glycylglycin, das in basischem, neutralem oder saurem Milieu in anionischer, zwitterionischer bzw. kationischer Form vorliegt.



Das Carboxylatsauerstoff-Signal verhält sich wie erwartet^[22]: Es wird bei Protonierung von D oder E um 19 ppm zu hohem Feld verschoben. Das Amidsauerstoff-Signal wird dagegen bei der Deprotonierung der Carboxylgruppe von F um 6 ppm und bei der Deprotonierung des Ammoniumstickstoffs noch einmal um 16 ppm zu hohem Feld verschoben. Diese Verschiebungen geben wahrscheinlich den Einfluß benachbarter Ladungen auf den Charakter der CO- und CN-Bindungen wieder. Die Bildung der negativ geladenen Carboxylatgruppe vergrößert den Doppelbindungscharakter der Amidbindung, weil die resultierende positive Ladung am Stickstoff stabilisiert wird. Dadurch nimmt der Doppelbindungscharakter der CO-Bindung ab, und das Amidsauerstoff-Signal verschiebt sich zu hohem Feld. Das Verschwinden der positiven Ladung an der Ammoniumgruppe bei der Deprotonierung lässt die benachbarte CO-Bindung polarer werden. Die beobachtete Hochfeldverschiebung ist eine Folge der geschwächten CO- π -Bindung.

Der Sauerstoffaustausch zwischen Carbonylverbindungen und Wasser wurde ebenfalls mit Hilfe der ^{17}O -NMR-Spektroskopie kinetisch untersucht. Bei langsamem Austausch kann man die Reaktion beim Lösen der ^{17}O -angereicherten Verbindung in nichtangereichertem Wasser durch die Abschwächung des ^{17}O -NMR-Signals als Funktion der Zeit verfolgen. Umgekehrt ist es auch möglich, die normale Verbindung in angereichertem Wasser zu lösen und die Zunahme der Signallintensität zu beobachten. Eine Reihe einfacher Ketone und β -Diketone wurde mit dieser Technik untersucht^[17, 25-27]. Wenn der Sauerstoffaustausch schnell ist, ist das Signal verbreitert. Aus der Verbreiterung kann man die Austauschgeschwindigkeit bestimmen. Der Sauerstoffaustausch zwischen Acetaldehyd und Wasser im sauren Medium wurde auf diese Weise studiert^[28].

3.1.2. Sauerstoffverbindungen von Elementen der 5. Hauptgruppe

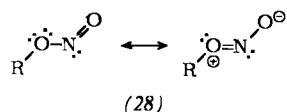
Die ^{17}O -NMR-Verschiebungen für repräsentative Stickstoffverbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie in Kohlenstoffverbindungen wird die chemische Verschiebung $\delta(^{17}\text{O})$ im wesentlichen durch π -Bindungseffekte be-

Tabelle 2. ^{17}O -NMR-Verschiebungen von Sauerstoff-Stickstoff-Verbindungen.

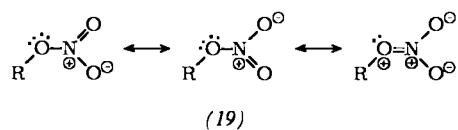
Verbindung	Brücken-O	$\delta(^{17}\text{O})$	Lit.	
(14)		+ 35	[12]	
(15)		+157	[12]	
(16)		+420	[29]	
(17)		+425	[29]	
(18)		+443	[30]	
(19)		+340	+470	[31]
(20)			+519	[32]
(21)			+535	[32]
(22)		+560 bis +620	[12, 15, 33-36]	
(23)		+670	[13]	
(24)		+350	+475	[12]
(25)		+460		[12]
(26)			+660	[29]
(27)			+683	[12]
(28)		+420 bis +513	+790 bis +838	[12, 29]
(29)			+885	[29]
			+915	[29]

[a] R = Alkyl oder Phenyl; [b] R = Alkyl.

stimmt^[12, 15, 29, 32, 37]. Die Resonanz des Brückensauerstoffs von Nitriten (28) wird bei niedrigster Feldstärke beobachtet, da die ON-Bindung beträchtlichen Doppelbindungscharakter hat.



Geringer, aber trotzdem noch deutlich ausgeprägt ist der gleiche Effekt bei Nitraten (19).



Die Verbindungen (24) und (25) sind weitere Beispiele für den π -Delokalisierungseffekt.

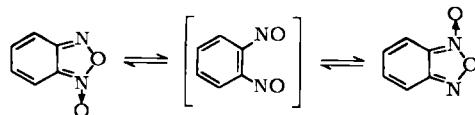
Die Signale der terminalen Sauerstoffatome in der Verbindungsklasse X—NO₂ werden zu hohem Feld verschoben, wenn die NO- π -Bindung durch eine X—N- π -Bindung geschwächt wird. Ein beträchtlicher Doppelbindungscharakter der NN-Bindung in (16) und (17) findet seinen Niederschlag in chemischen Verschiebungen, die nahe dem Wert von $\delta = -410$ für das Nitrat-Ion^[29] liegen. Die stärkste Verschiebung zu diesem Feld wird für den terminalen Sauerstoff in Verbindungen mit der Gruppierung —N=O beobachtet. Hier verschiebt sich das Signal mit steigendem X—N-Doppelbindungscharakter in X—NO wiederum zu hohem Feld. Weitere Substituenteneffekte in Nitroverbindungen und Nitriten wurden ausführlich diskutiert; die meisten Effekte lassen sich durch π -Delokalisierung und Wasserstoffbrückeneffekte interpretieren^[12, 15, 29, 32, 34, 35, 37].

Die ^{17}O -NMR-Spektroskopie wurde auch zur Bestimmung der Ladungsverteilung in deprotonierten Nitroverbindungen benutzt^[30, 33, 36-38]. Beispielsweise wird das ^{17}O -Signal des Nitromethans bei der Deprotonierung wegen der starken Verteilung der negativen Ladung in Richtung auf den Sauerstoff um 405 ppm zu hohem Feld verschoben.



Bei Dinitro- bzw. Trinitromethan führt die Deprotonierung zu Hochfeldverschiebungen von 180 bzw. ungefähr 75 ppm. Diese Effekte sind geringer als beim Nitromethan, weil sich die Ladung auf eine größere Zahl von Nitrogruppen verteilt. Ähnliche Verschiebungsänderungen werden bei der Deprotonierung anderer Nitroalkane, Nitramine und Nitropyrrrole beobachtet.

Dynamische Prozesse sind gelegentlich auch in Stickstoffverbindungen durch ^{17}O -NMR-Spektroskopie untersucht worden. Bei Raumtemperatur zeigt Benzofurazanoxid je ein Signal für den terminalen und den überbrückenden Sauerstoff. Bei steigender Temperatur verbreitern sich diese Signale und fallen schließlich zusammen. Diese Beobachtung bestätigt den schnellen Austausch^[39].



Die chemischen Verschiebungen von Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen liegen in einem ziemlich engen Bereich^[12, 13, 15, 40], wodurch die Korrelation mit Strukturmerkmalen erleichtert wird.

Tabelle 3. ^{17}O -NMR-Verschiebungen von Sauerstoff-Phosphor-Verbindungen [a].

	X = Br	X = F	X = OCH ₃	X = N(CH ₃) ₂
OPCl ₂ X	+ 232 (+ 17)	+ 177 (- 38)	+ 167 (- 48)	+ 150 (- 65)
OPClX ₂	+ 245 (+ 30)	+ 127 (- 88)	+ 124 (- 91)	+ 125 (- 90)
OPX ₃	+ 259 (+ 44)	+ 66 (- 149)	+ 68 (- 147)	+ 73 (- 142)

[a] Die eingeklammerten Werte sind die chemischen Verschiebungen bezogen auf OPCl₃. Letzteres hat eine Verschiebung von $\delta = -215$ bezogen auf H₂O. Alle Daten sind mit Ausnahme der Verschiebung von OP(OCH₃)₃, die aus [15] stammt, aus [40] entnommen.

malen erschwert wird. Im Falle von Hypophosphorsäure, Phosphoriger Säure und Phosphorsäure sowie den zugehörigen Estern liegen z.B. alle gefundenen Signale zwischen $\delta = -38$ und $+102$. Eine größere Variation der chemischen Verschiebungen wird allerdings in den Verbindungen $\text{OPX}_n\text{Cl}_{3-n}$ beobachtet (Tabelle 3). Die Effekte der Substituenten X in OPCl_2X entsprechen zwar den Substituenteneffekten in den Verbindungen mit RCOX-Struktur (Abb. 1), doch gilt dies nicht mehr in den höher substituierten Verbindungen OPClX_2 und OPX_3 .

Im Gegensatz zu den oben diskutierten Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen des Sauerstoffs können in dessen Phosphorverbindungen Kopplungen beobachtet werden. Die bisher mitgeteilten $^{17}\text{O}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten betragen zwischen 90 und 308 Hz^[12, 15, 40]. Es wurde auch versucht, die Kopplungskonstanten mit der PO-Bindungsstärke zu korrelieren^[40]; wegen der beschränkten Zahl von Daten müssen die Ergebnisse jedoch als vorläufig betrachtet werden.

3.1.3. Sauerstoffverbindungen von Elementen der 6. Hauptgruppe

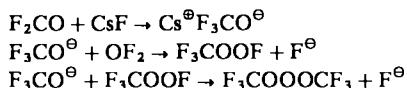
Es ist schwierig, die großen chemischen Verschiebungen, die für Verbindungen mit Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen beobachtet werden [siehe Tabelle 4, Verbindungen (30) bis

Tabelle 4. ^{17}O -NMR-Verschiebungen von Sauerstoff- und Sauerstoff-Schwefel-Verbindungen.

Verbindung	$\delta(^{17}\text{O})$	Lit.
(30) O_3	+ 1032 [a], + 1598 [b]	[41]
(31) $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$	+ 321 [c], + 479 [d]	[42]
(32) $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	+ 269	[12]
(33) $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	+ 260	[12]
(34) H_2O_2 [f]	+ 187	[13]
(35) SO_2Cl_2	+ 304	[13]
(36) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 228	[44]
(37) $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	+ 221	[12]
(38) $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$	+ 238 [a], + 167 [b, e]	[43]
(39) SO_4^{2-}	+ 167	[44]
(40) $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$	+ 102 [a], + 150 [b]	[12]
(41) SO_2F_2	+ 148 [e]	[43]
(42) H_2SO_4	+ 140	[12]
(43) SO_2	+ 513	[13]
(44) SOCl_2	+ 292	[13]
(45) SO_3^-	+ 235	[45]
(46) $\text{OS}(\text{OCH}_3)_2$	+ 115 [a], + 176 [b]	[12]
(47) $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$	+ 13	[12]
(48) $\text{CH}_3\text{OSOCH}_3$	+ 14	[12]
(49) $\text{S}(\text{OCH}_3)_2$	+ 12	[12]

[a] Brückensauerstoff; [b] terminaler Sauerstoff; [c] peripherer Sauerstoff; [d] zentraler Sauerstoff; [e] Triplet; [f] 30proz. wäßrige Lösung.

(34)], zu verstehen. Die Möglichkeit, mit der ^{17}O -NMR-Spektroskopie zwischen nichtäquivalenten Sauerstoffatomen zu unterscheiden, wurde jedoch empirisch zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen herangezogen^[42, 43]. Beispielsweise studierten Solomon et al.^[42] die CsF-katalysierte Reaktion von OF_2 mit COF_2 zu $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$, indem sie ^{17}O -angereichertes OF_2 mit nicht angereichertem COF_2 umsetzten und umgekehrt. Im ersten Fall enthält das Produkt die Markierung nur in der Mitte, während im zweiten Fall nur die Signale der peripheren Sauerstoffatome beobachtet werden. Diese Ergebnisse stützen den folgenden Mechanismus:



Weit mehr Verschiebungsdaten sind für schwefelhaltige Verbindungen verfügbar [Tabelle 4, Verbindungen (35) bis (49)]. In der Familie der vierfach koordinierten S^{VI} -Verbindungen (35) bis (42) kann die chemische Verschiebung des terminalen Sauerstoffes wieder durch π -Bindungseffekte rationalisiert werden. Allerdings erscheint die Resonanz für SO_4^{2-} (39), die bei etwas tieferem Feld liegt als diejenige von $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$ (40) und SO_2F_2 (41), in diesem Zusammenhang anomal. Analoge Trends findet man bei den Signalen für die restlichen Verbindungen mit terminalem Sauerstoff [(43) bis (47)]. Hier fällt die Lage des O=S-Signals von Dimethylsulfoxid (47), das im Vergleich zu demjenigen von Dimethylsulfat (46) um 163 ppm zu höherem Feld verschoben ist, besonders stark aus dem Rahmen. Eine mögliche Erklärung könnte in der von Coulson vorgeschlagenen Beteiligung von d-Orbitalen bei den Hauptgruppenelementen^[46] zu suchen sein. Die 3d-Orbitale des Schwefels sind aber nur dann zur Bildung von π -Bindungen genügend stark kontrahiert, wenn die formale Ladung am Schwefel hoch ist. Dies gilt zwar für Dimethylsulfat, das drei elektronegative Sauerstoffatome am Schwefel gebunden enthält, aber nicht für Dimethylsulfoxid. Die chemischen Verschiebungen der Brückensauerstoffatome in den Verbindungen (38), (40), (46), (48) und (49) verhalten sich wie erwartet: π -Acceptor-Substituenten führen zu Tieffeld-Verschiebungen.

Mehrere Autoren wendeten die ^{17}O -NMR-Spektroskopie auf stereochemische Fragestellungen in der Schwefelchemie an. Jackson und Taube^[45] versuchten die komplexen Gleichgewichte in $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Systemen zu charakterisieren, jedoch reichte der zu geringe Anreicherungsgrad von ^{17}O zu einer kompletten und zweifelsfreien Interpretation nicht aus. Solomon et al.^[43] untersuchten die Reaktion von SO_2 mit O_2F_2 mit Hilfe der ^{17}O -NMR-Spektroskopie. Dabei zeigte sich, daß die Sauerstoffatome im Produkt SO_2F_2 aus dem SO_2 und nicht aus dem O_2F_2 stammen. Die Sauerstoffatome in $\text{FSO}_2\text{OSO}_2\text{F}$ werden sowohl vom O_2F_2 als auch vom SO_2 geliefert und sind statistisch über das Produkt verteilt. Weitere Anwendungen werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

3.1.4. Sauerstoffverbindungen von Elementen der 7. Hauptgruppe

Bei Verbindungen mit Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen treten große chemische Verschiebungen bei tiefem Feld auf (siehe Abschnitt 3.1.3). Dies gilt gleichermaßen auch bei Sauerstoff-Fluor-Bindungen enthaltenden Substanzen [siehe Tabelle 5, Verbindungen (50) bis (52)]. Die Beobachtung von $^{19}\text{O}-^{19}\text{F}$ -Kopplungen erleichtert die Zuordnung von Signalen, wodurch

Tabelle 5. ^{17}O -NMR-Verschiebungen von Sauerstoff-Fluor- und Sauerstoff-Chlor-Verbindungen.

Verbindung	$\delta(^{17}\text{O})$	Lit.
(50) OF_2	+ 830 [a]	[41]
(51) FSO_2OOF	+ 669 [b, c], + 365 [c], + 152 [d, e]	[43]
(52) O_2F_2	+ 647 [a]	[47]
(53) ClO_2^+	+ 784	[48]
(54) ClO_2F	+ 384	[48]
(55) ClOF_3	+ 311	[48]
(56) ClO_3F	+ 302 [f]	[48]
(57) HClO_4	+ 290 [g]	[48]
(58) ClO_4^-	+ 290 [g]	[49]
(59) ClO_5^-	+ 290	[49]
(60) $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$	+ 79	[12]

[a] Triplet; [b] O—F; [c] O—S; [d] O=S; [e] Dublett; [f] nichtaufgelöstes Quadruplett; [g] Quadruplett.

der Wert der ^{17}O -NMR-Spektroskopie für Strukturuntersuchungen zunimmt. In den Spektren des „ O_3F_2 “-Systems^[41, 47] findet man Signale bei $\delta = +647$, $+971$ und $+1512$. Das beweist, daß anstelle einer diskreten O_3F_2 -Verbindung ein Gemisch von O_2F_2 (52) und „ $(\text{O}_2\text{F})_2$ “ vorliegt. Allerdings konnte der „ $(\text{O}_2\text{F})_2$ “-Spezies keine definierte Struktur zugeordnet werden; die NMR-Daten wurden durch eine dimere FO_4^- -Struktur interpretiert. Die ^{17}O -NMR-Spektroskopie wurde auch benutzt, um durch Markierungen zu zeigen, daß O_2F_2 mit SO_2 zu FSO_2OOF (51) über eine OOF-Zwischenstufe, die sich aus O_2F_2 bildet, entsteht^[43].

Die ^{17}O -NMR-Daten von chlorhaltigen Verbindungen [Tabelle 5, Verbindungen (53) bis (60)], zeigen zwei interessante Effekte. Zum einen weisen HClO_4 (57) in saurer wäßriger Lösung und ClO_4^- (58) in wäßrig-basischer Lösung die gleiche chemische Verschiebung auf. Das zeigt, daß das Perchlorat-Ion nicht basisch ist. Außerdem illustriert das Auftreten der $^{17}\text{O}-^{35}\text{Cl}$ -Spin-Spin-Kopplung in ClO_4^- und deren Fehlen in ClO_3^- die Faktoren, die normalerweise die Messung der Kopplungskonstanten zwischen ^{17}O und Quadrupolkerren (hier: ^{35}Cl) verhindern. In ClO_4^- befindet sich das ^{35}Cl -Atom in tetraedrischer Umgebung, in der der Gradient des elektrischen Feldes Null beträgt und die Quadrupolrelaxation verhindert ist. Daher ist die Lebensdauer der Spinzustände der ^{35}Cl -Atome lang genug, um eine Aufspaltung der ^{17}O -Linie zu verursachen. Die C_3 -Umgebung in ClO_3^- erlaubt dagegen eine schnelle Quadrupolrelaxation des ^{35}Cl -Kernes, wodurch die Lebensdauer der individuellen ^{35}Cl -Spinzustände zu kurz wird, um eine Multiplett-Struktur im ^{17}O -NMR-Spektrum aufzubauen.

3.2. Sauerstoffverbindungen der Übergangselemente

Die ^{17}O -NMR-Spektren wurden des öfteren verwendet, um Hydrationszahlen und Austauschgeschwindigkeiten von Wasser an Ionen der Übergangselemente zu bestimmen. Anwendungen zu Strukturuntersuchungen liegen nur vereinzelt vor. Die meisten dieser Arbeiten befassen sich mit mehrkernigen anionischen Oxo-Komplexen (Polyoxo-Anionen) der frühen Übergangselemente in ihren höchsten Oxidationsstufen. Trotz ihrer strukturellen Kompliziertheit sind die ^{17}O -NMR-Spektren dieser Polyoxo-Anionen oft gut aufgelöst, weil große Unterschiede in den chemischen Verschiebungen auftreten und die Proben oft bei höheren Temperaturen in nichtviskosen Lösungen untersucht wurden. Die meisten Polyoxo-Anio-

nen werden in wäßriger Lösung hergestellt, so daß die ^{17}O -Anreicherung einfach ist.

3.2.1. Sauerstoffverbindungen von Elementen der 5. Nebengruppe

Von den Metallen der 5. Nebengruppe bildet nur Vanadium voll oxidierte tetraedrische Oxo-Anionen in wäßriger Lösung. Das Vanadat-Ion, VO_4^{3-} , zeigt ein ^{17}O -Multiplett bei

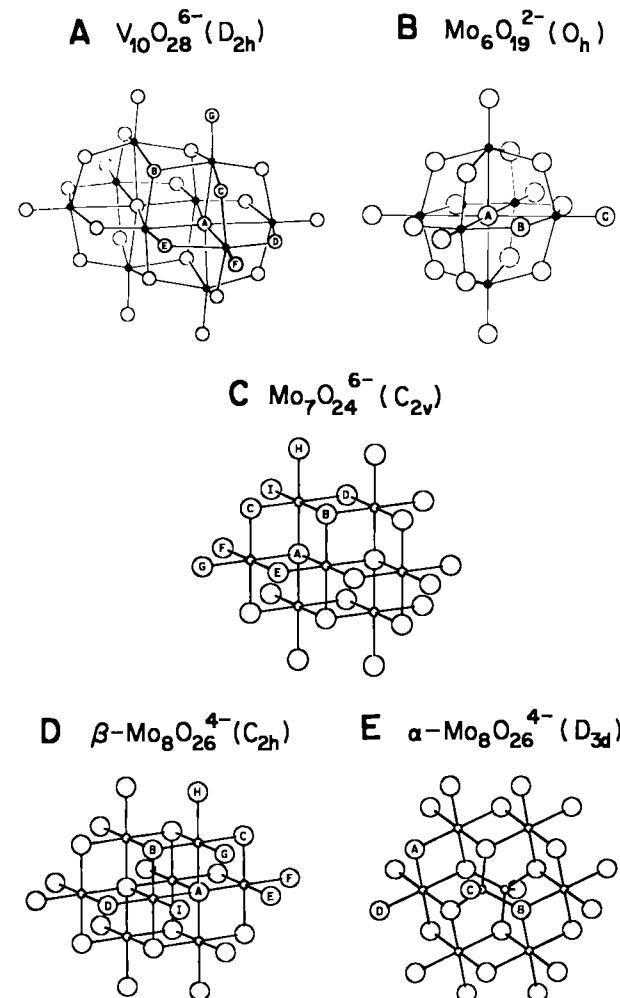


Abb. 2. Idealisierte Strukturen einiger Polyoxo-Anionen mit den in Tabelle 6 verwendeten Bezeichnungen der Sauerstoffatome. Die Symmetriepunktklasse für jede idealisierte Struktur ist in Klammern angegeben. Bezüglich der detaillierten Strukturen siehe die Literaturzitate in Tabelle 6.

Tabelle 6. ^{17}O -NMR-Verschiebungen von ausgewählten Polyoxo-Anionen von Elementen der V. und VI. Nebengruppe.

	Anion	Struktur [a]	Lit.	Lösungs- mittel	$\delta(^{17}\text{O})$ [b]	Lit.
(61)	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	A	[55]	H_2O , pH=6.0 H_2O , pH=4.5	+62 (A), +406 (B), +766 (C), +780 (D), +893 (E), +1143 (F, G) +72 (A), +378 (B), +759 (C), +803 (D), +904 (E), +1160 (F, G)	
(62)	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$	B [c]	[56]	H_2O , pH=13	+20 (A), +386 (B), +594 (C)	[52]
(63)	$\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{6-}$	B [c]	[57]	H_2O , pH=13	-41 (A), +329 (B), +476 (C)	[52]
(64)	$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$	B	[58]	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	-32 (A), +559 (B), +927 (C)	[53]
(65)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	C	[59]	H_2O , pH=5.5	+123 (A), +338 (B), +400 (C, D), +758 (E), +821 (F bis I)	[53]
(66)	$\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	D	[60]	CH_3CN	+56 (A), +296 (B), +425 (C), +743 (D), +866 (E bis H), +900 (I)	[54]
(67)	$\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	E	[54, 61]	CH_3CN	+396 (A), +495 (B), +755 (C), +866 (D)	[54]

[a] Die Buchstaben deuten auf die idealisierten Strukturen in Abb. 2; [b] die eingeklammerten Buchstaben geben die Zuordnungen gemäß Abb. 2 wieder; [c] isostrukturell mit $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$.

$\delta = +568$ mit $J(^{17}\text{O}-\text{V})=61.6 \text{ Hz}$ ^[50]. Bei etwa $\text{pH}=13$ erscheint ein zusätzliches symmetrisches Dublett bei $\delta = +700$, das dem Ion $\text{O}_3\text{VOVO}_3^+$ zugeordnet wurde^[50].

Polyvanadat-Gleichgewichte wurden in sauren wäßrigen Lösungen studiert. Bei $\text{pH}=5.5$ bis 6.0 dominiert $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^6$ im Gleichgewicht mit geringen Mengen Metavanadat $\text{V}_4\text{O}_{12}^-$. Bei niedrigeren pH-Werten verschwindet das Metavanadat, und $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^6$ wird protoniert. Diese Gleichgewichte wurden durch ^{17}O -NMR-Spektroskopie studiert^[51]. Interessanterweise enthüllt die pH-Abhängigkeit des ^{17}O -NMR-Signals von $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^6$ (Tabelle 6) den Ort der Protonierung des Anions. Da die Protonierung die O—V-Bindung schwächt, wandert das ^{17}O -Signal nach hohem Feld. Die Signale der nichtprotonierten Sauerstoffatome verschieben sich zu tiefem Feld, weil die V—O-Bindung gestärkt wird, um die totale Bindungsordnung am Vanadium etwa konstant zu halten. Diese Verschiebungsänderungen beweisen die Protonierung an O_B und O_C (Abb. 2 A).

Der Mechanismus des Sauerstoffaustausches zwischen $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^6$ und Wasser wird durch zeitabhängige ^{17}O -NMR-Spektren von nicht angereichertem $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in ^{17}O -angereichertem Wasser erhell^[51]. Zunächst wird nur das Metavanadat-Signal bei $\delta = +925$ beobachtet; mit der Annäherung an das Gleichgewicht erscheint das $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^6$ -Signal. Dieser Befund belegt, daß der Sauerstoffaustausch über eine reversible Dissoziation des $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^6$ -Ions zu Metavanadat verläuft.

Analoge Ergebnisse sollte man auch für Polyniobat- und Polytantalat-Systeme erwarten, die jedoch bisher nur wenig untersucht worden sind, wenngleich ^{17}O -NMR-Signale auch für $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^6$ und $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^6$ beobachtet worden sind (Tabelle 6).

3.2.2. Sauerstoffverbindungen von Elementen der 6. Nebengruppe

Aus der Vielzahl der Untersuchungen von Oxo-Anionen und Polyoxo-Anionen mit Elementen der 6. Nebengruppe^[13, 44, 45, 50–54, 62, 71] sollen in diesem Aufsatz nur einige Ergebnisse detailliert besprochen werden. Der Schwerpunkt liegt hier bei den Zuordnungsmethoden für komplexe Spektren.

Kidd^[62] hat gezeigt, daß die ^{17}O -NMR-chemische Verschiebung in sechswertigen Chromverbindungen im wesentlichen durch den Doppelbindungscharakter der Metall-Sauerstoff-Bindung bestimmt wird. Eine Auftragung der chemischen Verschiebungen für CrO_2Cl_2 ($\delta = +1460$), $\text{O}_3\text{CrO}\text{CrO}_3^2-$ ($\delta = +1129$ für terminalen Sauerstoff; +354 für den Brückensauerstoff) und CrO_4^{2-} ($\delta = +835$) gegen die Doppelbindungsordnung, die aus einfachen Valenzformeln abgeleitet wird, zeigt eine annähernd lineare Abhängigkeit. Ähnliche Ergebnisse erhält man für die sechswertigen, vierfach koordinierten Molybdäte MoO_4^{2-} ($\delta = +532$ ^[44, 64]) und $\text{O}_3\text{MoOMoO}_3^2-$ ($\delta = +715$ für terminalen Sauerstoff; +248 für Brückensauerstoff)^[67].

Die Zuordnung der Spektren für komplexe Polymolybdate und Polywolframate mit sechsfach koordiniertem Mo^{VI} und W^{VI} ist schwieriger. Die Polymolybdate (64) bis (67) (siehe Tabelle 6) sollen als repräsentative Beispiele für das Vorgehen bei der Analyse komplexer Spektren dienen. Das $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^6$ -Ion (64) enthält drei Sorten Sauerstoffatome (siehe Abb. 2 B): insgesamt sechs terminale Sauerstoffatome mit einem Abstand

$d_{\text{Mo}-\text{O}}=1.68 \text{ \AA}$ (O_C), zwölf doppelt überbrückende Sauerstoffatome mit $d_{\text{Mo}-\text{O}}=1.93 \text{ \AA}$ (O_B) sowie ein sechsfach überbrückendes Sauerstoffatom mit $d_{\text{Mo}-\text{O}}=2.32 \text{ \AA}$ (O_A). Unter der Annahme, daß mit steigendem Doppelbindungscharakter der Abstand $d_{\text{Mo}-\text{O}}$ abnimmt, können die Signale aus Tabelle 6 zugeordnet werden. Diese Zuordnung stimmt mit den beobachteten Intensitäten und der sehr geringen Linienbreite für den sechsfach überbrückenden Sauerstoff überein, dessen Quadrupolrelaxation wegen der oktaedrischen Umgebung entfällt.

Das $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^6$ -Ion (65) zeigt nur fünf ^{17}O -NMR-Signale, obwohl es neun Sorten Sauerstoffatome enthält. Ordnet man sämtliche terminalen Sauerstoffatome dem Signal bei $\delta = +821$ zu, bleiben immer noch fünf Sorten Sauerstoffatome den restlichen vier Signalen zuzuordnen. Nimmt man nun weiterhin an, daß das Signal eines Brückensauerstoffatoms bei um so höherem Feld liegt, je mehr Metallatome das Sauerstoffatom verbindet, so kann man die Signale bei $\delta = +123$ und +338 den vierfach und dreifach überbrückenden Sauerstoffatomen zuordnen. Damit bleiben die Signale bei $\delta = +400$ und +758 für die drei Sorten doppelt überbrückender Sauerstoffatome. Da eine Sorte der letzteren (O_E) ungewöhnlich kurze Bindungen zum Molybdänatom aufweist, wird das Signal bei $\delta = +758$ diesem Sauerstoff zugeordnet. Obgleich diese Zuordnung mit Zuordnungen bei einfacheren Verbindungen übereinstimmt (siehe unten), kann sie die gleiche Intensität der Signale bei $\delta = +338$ und +400 nicht erklären. Diese Diskrepanz könnte auf eine falsche Zuordnung hinweisen.

Die Signale für das $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^6$ -Ion (66) werden auf ähnliche Weise zugeordnet. Hier sind die relativen Intensitäten und die Zuordnungen im Einklang. Das Spektrum des $\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^6$ -Ions (67) ist zusätzlich durch das Auftreten von vierfach und sechsfach koordiniertem Molybdän kompliziert. Die Signale für die terminalen Sauerstoffatome werden durch deren Intensitäten zugeordnet; das Signal bei $\delta = +396$ entspricht nach dem oben gesagten dem Brückensauerstoff zwischen den beiden Molybdänatomen, die jeweils zwei terminale Sauerstoffatome tragen. Daher bleibt das Signal bei $\delta = +495$ dem dreifach überbrückenden Sauerstoff, der mit dem tetrakoordinierten Molybdän verbunden ist, vorbehalten. Der Vergleich dieser Zuordnungen mit den Bindungslängen in $\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^6$ bestätigt die Vorstellung, daß mit zunehmend kürzerem Mo—O-Abstand eine Verschiebung zu tiefem Feld einhergeht. Abbildung 3 faßt diese Daten für O— M^{VI} -Verbindungen zusammen.

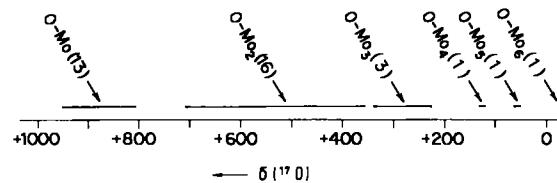
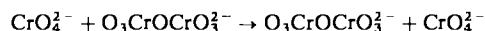


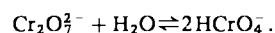
Abb. 3. Bereiche der ^{17}O -NMR-Verschiebungen von sechsfach koordinierten Mo^{VI} -Polyoxo-Anionen. Die Bereiche sind mit $\text{O}-\text{Mo}_n$ bezeichnet, wobei n die Zahl der Molybdänatome, die von den einzelnen Sauerstoffatomen überbrückt werden, bedeutet. Die eingeklammerten Zahlen geben die Anzahl von gemessenen Verschiebungen für jeden Bereich wieder (Daten aus [53, 54, 66 und 70]).

men. Es gibt zwar keine Überlappung der Bereiche, aber das liegt wahrscheinlich daran, daß zu wenig Daten verfügbar sind. Diese Diskussion beschränkte sich zwar auf Polymolybdate, doch wurden ähnliche Ergebnisse auch an Polywolframaten erhalten, bei denen die chemischen Verschiebungen durch die gleichen Faktoren bestimmt werden^[52, 68–71].

Zwei Arbeitsgruppen berichteten unabhängig voneinander über dynamische ^{17}O -NMR-Messungen an Sauerstoff-Chrom-Verbindungen. Beide Arbeitsgruppen untersuchten das System $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. In der ersten Arbeit zeigten Figgis et al.^[63], daß der Sauerstoffaustausch durch nucleophilen Angriff von CrO_4^{2-} an $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ erfolgt:



Diese Interpretation muß jedoch mit Skepsis betrachtet werden, weil von den Autoren für den terminalen und den überbrückenden Sauerstoff in $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ fälschlich gleiche Linieneigenbreiten (Linienbreite ohne Austausch) angenommen wurden. Jackson und Taube^[45] untersuchten die Linienbreiten der Signale von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und des Lösungsmittels beim Ansäuern einer wäßrigen Dichromatlösung. Sie konnten ein schnelles säurekatalysiertes Gleichgewicht der folgenden Art sehr wahrscheinlich machen:



Kürzlich wurde berichtet, daß die unterschiedliche Linienbreite in den ^{17}O -NMR-Spektren von $\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ (67) (siehe Abb. 2E) bei verschiedenen Temperaturen im Einklang mit schnellen Reorientierungen der tetraedrischen MoO_4^{2-} -Untereinheiten steht^[54]. Die ^{17}O -NMR-Spektroskopie wurde auch zur Strukturaufklärung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_2\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{4-}$ ^[65] und von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{As})_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{46}^{4-}$ ^[66] benutzt. Außerdem wurden die Effekte paramagnetischer Ionen auf die ^{17}O -NMR-Verschiebungen in einer Reihe isostuktureller Polywolframate $\text{M}^{n+}\text{W}_{10}\text{O}_{36}^{(12-n)-}$ studiert ($\text{M}^{n+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$)^[68, 71]. Diese Ergebnisse demonstrieren die Möglichkeit, auch in paramagnetischen Polyoxo-Anionen ^{17}O -NMR-Signale zu beobachten, und eröffnen damit ein neues Untersuchungsfeld.

4. Ausblick

Drei Verbindungsklassen beanspruchen wohl unter den vielen noch durch ^{17}O -NMR-Spektroskopie zu untersuchenden Verbindungen besondere Aufmerksamkeit. So lohnt es sich sicher, die Disauerstoff-Komplexe der Übergangselemente erneut zu untersuchen. Trotz mehrerer Versuche^[72–75] in dieser Richtung ist es nämlich noch nicht gelungen, Resonanzen für $^{17}\text{O}_2$ in diesen Verbindungen zu beobachten. Diese negativen Resultate wurden auf Linienverbreiterung infolge langsamster molekularer Bewegung zurückgeführt^[75]. Die Schwierigkeiten sollten sich durch Messungen bei geringen Konzentrationen, in nichtviskosen Lösungsmitteln und bei erhöhter Temperatur umgeben lassen. Weiterhin wurden bisher nur wenige Organoübergangsmetall-Verbindungen ^{17}O -NMR-spektroskopisch untersucht^[18]. Die chemischen Verschiebungen von Nitrosyl- und Carbonylliganden reagieren wahrscheinlich sehr empfindlich auf die Umgebung. Letztlich sollten auch mehrkernige Oxoverbindungen und Alkoxide geeignete Kandidaten für zukünftige ^{17}O -NMR-Untersuchungen sein, wenn man die Erfolge analoger Studien von Polyoxo-Anionen der Metalle aus der 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems bedenkt.

Eingegangen am 1. Juni 1977 [A 207]

[1] F. Alder, F. C. Yu, Phys. Rev. 81, 1067 (1951).

[2] S. Geschwind, G. R. Gunther-Mohr, G. Silvey, Phys. Rev. 85, 474 (1952).

- [3] M. J. Stevenson, C. H. Townes, Phys. Rev. 107, 635 (1957).
- [4] R. A. Kamper, K. R. Lea, C. D. Lustig, Proc. Phys. Soc. B 70, 897 (1957).
- [5] A. O. Nier, Phys. Rev. 77, 789 (1950).
- [6] A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford Univ. Press, London 1961, S. 314.
- [7] Siehe [6], dort S. 300.
- [8] T. C. Farrar, E. D. Becker: Pulse and Fourier Transform NMR. Academic Press, New York 1971.
- [9] K. Müllen, P. S. Pregosin: Fourier Transform NMR Techniques: A Practical Approach. Academic Press, New York 1976.
- [10] Siehe [9], dort S. 52.
- [11] D. Canet, G. Goulin-Ginet, J. P. Marchal, J. Magn. Reson. 22, 537 (1976); 25, 397 (1977).
- [12] H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider, H. Dahn, Helv. Chim. Acta 44, 865 (1961).
- [13] B. N. Figgis, R. G. Kidd, R. S. Nyholm, Proc. Roy. Soc. A 269, 469 (1962).
- [14] E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, Org. Magn. Reson. 5, 277 (1973).
- [15] H. A. Christ, P. Diehl, Helv. Phys. Acta 36, 170 (1963).
- [16] M. Gorodetsky, Z. Luz, Y. Mazur, J. Am. Chem. Soc. 89, 1183 (1967).
- [17] H. Dahn, H. P. Schlunke, J. Temler, Helv. Chim. Acta 55, 907 (1972).
- [18] R. Bramley, B. N. Figgis, R. S. Nyholm, Trans. Faraday Soc. 58, 1893 (1962).
- [19] C. Delseth, J. P. Kintzinger, Helv. Chim. Acta 59, 466 (1976).
- [20] D. J. Sardella, J. B. Stothers, Can. J. Chem. 47, 3089 (1969).
- [21] S. S. Dharmatti, K. J. S. Rao, R. Vijayaraghavan, Nuovo Cimento 11, 656 (1959).
- [22] J. Reuben, J. Am. Chem. Soc. 91, 5725 (1969).
- [23] P. Greenzaid, Z. Luz, D. Samuel, J. Am. Chem. Soc. 89, 749 (1967).
- [24] C. S. Irving, A. Lapidot, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 43.
- [25] Z. Luz, B. L. Silver, J. Phys. Chem. 70, 1328 (1966).
- [26] P. Greenzaid, Z. Luz, D. Samuel, Trans. Faraday Soc. 64, 2780 (1968).
- [27] P. Greenzaid, Z. Luz, D. Samuel, Trans. Faraday Soc. 64, 2787 (1968).
- [28] P. Greenzaid, Z. Luz, D. Samuel, J. Am. Chem. Soc. 89, 756 (1967).
- [29] L.-O. Andersson, J. Mason, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 202.
- [30] M. Y. Myagi, E. T. Lippmaa, S. A. Shevelev, V. I. Erashko, A. A. Fainzilberg, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 1450.
- [31] H. E. Weaver, B. M. Tolbert, R. C. La Force, J. Chem. Phys. 23, 1956 (1955).
- [32] E. Lippmaa, M. Magi, S. S. Novikov, L. I. Khmelnitski, A. S. Prihodko, O. V. Lebedev, L. V. Epishina, Org. Magn. Reson. 4, 153 (1972).
- [33] E. T. Lippmaa, M. Y. Myagi, Y. O. Past, S. A. Shevelev, V. I. Erashko, A. A. Fainzilberg, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1006.
- [34] M. Magi, V. Erashko, S. Shevelev, A. Fainzilberg, Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem. Geol. 20, 297 (1971).
- [35] M. Magi, Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem. Geol. 20, 364 (1971).
- [36] M. Y. Myagi, E. T. Lippmaa, Y. O. Past, V. I. Erashko, S. A. Shevelev, A. A. Fainzilberg, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 2089.
- [37] E. Lippmaa, M. Magi, S. S. Novikov, L. I. Khmelnitski, A. S. Prihodko, O. V. Lebedev, L. V. Epishina, Org. Magn. Reson. 4, 197 (1972).
- [38] E. T. Lippmaa, M. Y. Myagi, Y. O. Past, S. A. Shevelev, V. I. Erashko, A. A. Fainzilberg, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1012.
- [39] P. Diehl, H. A. Christ, F. B. Mallory, Helv. Chim. Acta 45, 504 (1962).
- [40] G. Grossmann, M. Gruner, G. Seifert, Z. Chem. 16, 362 (1976).
- [41] I. J. Solomon, J. Keith, A. J. Kacmarek, J. K. Raney, J. Am. Chem. Soc. 90, 5408 (1968).
- [42] I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, W. K. Sumida, J. K. Raney, Inorg. Chem. 11, 195 (1972).
- [43] I. J. Solomon, A. J. Kacmarek, J. Raney, Inorg. Chem. 7, 1221 (1968).
- [44] O. Lutz, W. Nepple, A. Nolle, Z. Naturforsch. A 31, 978 (1976).
- [45] J. A. Jackson, H. Taube, J. Phys. Chem. 69, 1844 (1965).
- [46] C. A. Coulson, Nature 221, 1106 (1969).
- [47] I. J. Solomon, J. K. Raney, A. J. Kacmarek, R. M. Maguire, G. A. Noble, J. Am. Chem. Soc. 89, 2015 (1967).
- [48] J. Virlet, G. Tantot, Chem. Phys. Lett. 44, 296 (1976).
- [49] M. Alei, Jr., J. Chem. Phys. 43, 2904 (1965).
- [50] O. Lutz, W. Nepple, A. Nolle, Z. Naturforsch. A 31, 1046 (1976).
- [51] W. G. Klemperer, W. Shum, J. Am. Chem. Soc. 99, 3544 (1977).
- [52] A. D. English, J. P. Jesson, W. G. Klemperer, T. Mamoureas, L. Messerle, W. Shum, A. Tramontano, J. Am. Chem. Soc. 97, 4785 (1975).
- [53] M. Filowitz, W. G. Klemperer, L. Messerle, W. Shum, J. Am. Chem. Soc. 98, 2345 (1976).
- [54] V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, J. Am. Chem. Soc. 99, 952 (1977).
- [55] H. T. Evans, Jr., Inorg. Chem. 5, 967 (1966); A. G. Swallow, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, Acta Crystallogr. 21, 397 (1966).
- [56] I. Lindquist, Ark. Kemi 5, 247 (1953).
- [57] I. Lindquist, B. Aronsson, Ark. Kemi 7, 49 (1954).
- [58] H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shawl, Inorg. Chem. 12, 2963 (1973).
- [59] H. T. Evans, Jr., B. M. Gatehouse, P. Leverett, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 505.
- [60] L. O. Atovmyan, O. N. Krasochka, Zh. Strukt. Khim. 13, 342 (1972).
- [61] J. Fuchs, H. Hartl, Angew. Chem. 88, 385 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 375 (1976).

- [62] R. G. Kidd, Can. J. Chem. 45, 605 (1967).
- [63] B. N. Figgis, R. G. Kidd, R. S. Nyholm, Can. J. Chem. 43, 145 (1965).
- [64] R. R. Vold, R. L. Vold, J. Chem. Phys. 61, 4360 (1974).
- [65] M. Filowitz, W. G. Klemperer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 233.
- [66] M. Filowitz, W. G. Klemperer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 201.
- [67] V. W. Day, M. F. Friedrich, W. G. Klemperer, W. Shum, J. Am. Chem. Soc. 99, 6146 (1977).
- [68] M. A. Fedotov, A. M. Golubev, L. P. Kazanskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 2840.
- [69] L. P. Kazanskii, A. S. Saprykin, A. M. Golubev, V. I. Spitsyn, Dokl. Akad. Nauk SSSR 233, 405 (1977).
- [70] L. P. Kazanskii, Koordinat. Khim. 3, 327 (1977).
- [71] L. P. Kazanskii, M. A. Fedotov, V. I. Spitsyn, Dokl. Akad. Nauk SSSR 233, 152 (1977).
- [72] S. Maricic, J. S. Leigh, Jr., D. E. Sunko, Nature 214, 462 (1967).
- [73] G. Pifat, S. Maricic, M. Petrinovic, V. Kramer, J. Marsel, K. Bonhard, Croat. Chem. Acta 41, 195 (1969).
- [74] C. S. Irving, A. Lapidot, Nature New Biol. 230, 224 (1971).
- [75] A. Lapidot, C. S. Irving, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 668.

Kernresonanzspektroskopie mit Natrium-23

Von Pierre Laszlo^[*]

Die Entwicklung der Fourier-Transform-Technik hat die ²³Na-NMR-Spektroskopie zu einem wichtigen Hilfsmittel werden lassen, mit dem der Organiker wie der Bio-Anorganiker Phänomene der Solvatation und der Ionenpaar-Bildung direkt beobachten kann. Die chemische Verschiebung und die Linienbreite von ²³Na-Signalen erschließen Komplexstabilitätskonstanten, Korrelationszeiten von Reorientierungsvorgängen und die Mikrodynamik in der Koordinationssphäre des Natrium-Ions. In Konkurrenzexperimenten können mit der ²³Na-NMR-Spektroskopie auch die Bindungsverhältnisse weiterer Kationen studiert werden.

1. Einleitung

Natrium, das sechsthäufigste Element der Erde, ist im Stein und im Meer, in der oberen Atmosphäre und in vielen Organismen gegenwärtig. Natrium ist unentbehrlich.

Die Wirkungsweise der physiologischen Natrium/Kalium-Pumpe^[4-11] beruht auf einer lebenswichtigen Eigenschaft der Zellmembran: der selektiven Permeabilität^[1-3]. Das Cytoplasma normaler Zellen ist natriumärmer und kaliumreicher als seine Umgebung. Die „Verbrennung“ von Adenosintriphosphat erhält diese Konzentrationsunterschiede aufrecht. In einem Mechanismus, der für die Ausscheidung von Natrium und die Aufnahme von Kalium vorgeschlagen worden ist, spielen Konformationsänderungen des Enzyms Adenosintriphosphatase in der Zellmembran eine Rolle^[12].

Aktiven Natrium- und Kaliumtransport durch Zellmembranen findet man bei so verschiedenartigen Phänomenen wie Erregungsleitung im Nerven^[13], Muskelkontraktion^[14-17], Hirnaktivität^[18], Biolumineszenz^[19], Ansammlung von Aminosäuren in der Zelle^[20] sowie Salz- und Wassertransport in der Niere^[21].

Die vier wichtigsten Kationen in der Biologie sind Na⁺, K⁺, Ca²⁺ und Mg²⁺^[1]. Es gibt eine reiche Auswahl an Metall-Kationen, die einem der drei letztgenannten Kationen im Ionenradius so sehr gleichen und im chemischen Verhalten so stark ähneln, daß sie es ersetzen können („isomorphe Substitution“^[1]).

Anders liegen die Verhältnisse bei Na⁺; Williams schreibt^[1]: „Sodium complexes can be studied directly by nmr using

²³Na. Relatively little work has been done in this field as yet. Unfortunately a search of the Periodic Table shows that no other cation is likely to mimic the properties of sodium closely so that a detailed understanding of its biochemistry must depend on an extension of the nmr method and not on isomorphous substitution. Lithium does not replace sodium in a biological system. The differences between the two are exemplified by the use of lithium salts in the treatment of nervous disorders“.

Die ²³Na-NMR-Spektroskopie ist außerordentlich einfach; die Wechselwirkungen zwischen Na⁺ und organischen oder Biomolekülen können unmittelbar beobachtet werden. Natürlich vorkommendes Natrium besteht zu 100 Prozent aus Natrium-23; im NMR-Experiment ist es nur um den Faktor 10 weniger empfindlich als das Proton. Damit ist Natrium-23 525mal empfindlicher als Kohlenstoff-13, der in der organisch-chemischen, metallorganischen und biologischen Forschung ausgiebig genutzt wird. Mit der ²³Na-NMR-Spektroskopie kann man hundertstel, selbst tausendstel molare Lösungen im Routinebetrieb untersuchen. Zum Vergleich: Die physiologische Na⁺-Konzentration in einer Körperflüssigkeit wie Blutserum beträgt etwa 0.1 mol/l.

2. Instrumente und Technik

In einem Magnetfeld $B_0 = 2.35$ Tesla gerät Natrium-23 bei 26.452 MHz in Resonanz (das Proton bei 100 MHz). Es stellt sich die Frage, ob das „Continuous Wave“-Verfahren (CW) oder die Fourier-Transform-Technik (FT) vorzuziehen ist.

Nach der Ernst-Anderson-Gleichung^[22] läßt sich der Zuwachs (FT/CW) berechnen; aus Tabelle 1 geht die Überlegenheit der Fourier-Transform-Methode hervor. Das Continuous-

[*] Prof. Dr. P. Laszlo
Institut de Chimie, Université de Liège
Sart-Tilman par 4000
Liège I (Belgien)