

Geclusterte NMR-Praxis

Cluster Ions. (Reihe: Wiley Series in Ion Chemistry and Physics.) Herausgegeben von C.-Y. Ng, T. Baer und I. Powis. Wiley, Chichester (Großbritannien), 1993. 479 S., geb. 80.00 £. – ISBN 0-471-93830-0

Das vorliegende Buch gibt einen Überblick über neuere Entwicklungen in der Grundlagenforschung mit Cluster-Ionen. In sieben Kapiteln wird hauptsächlich über van-der-Waals-Cluster berichtet, daneben über Kohlenstoff- und Siliciumcluster. Der Titel ist zu breit gefaßt und suggeriert, man beschäftige sich auch mit Metallclustern.



Zunächst beschreibt W. Kamke die Untersuchung von Clustern durch Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenztechnik (PEPICO), in experimenteller Hinsicht wie auch hinsichtlich ihrer Anwendung auf van-der-Waals-Systeme. Diese Methode eignet sich hervorragend zur Aufnahme von Photoelektronenspektren größenselektierter neutraler Cluster, besonders wenn man Elektronen der kinetischen Energie Null („threshold photo electrons“, TPE) einsetzt. An ausgewählten Beispielen (unimolekularer Zerfall von Edelgasclustern, Ladungsübertragung in gemischten Clustern, Ion-Molekül-Reaktionen in Ammoniakclustern) wird die Anwendung der Methode demonstriert. Das nächste Kapitel von C. Lifshitz ist dem unimolekularen, stoßinduzierten Zerfall von protongebundenen

und von Kohlenstoff-Cluster-Ionen gewidmet. Typisch für die ersteren der Formel $H^+(M_n)$ ist, daß bei Anregung innerhalb von Mikrosekunden ein Lösungsmittelmolekül M „abdampft“. Die Messung der kinetischen Energie der freigesetzten Teilchen führt zu Bindungsenergien, und die stoßinduzierte Dissoziation weist auf isomere Strukturen hin. Bei den Kohlenstoff-Cluster-Ionen wird besonders über die zur Zeit aktuellen Fullerene C_{60}^+ , C_{70}^+ , C_{84}^+ und deren neuere Chemie berichtet. M. F. Jarrold stellt im dritten Kapitel alle Besonderheiten der Physik und Chemie positiver sowie negativer Silicium-Cluster-Ionen vor. Der Autor hat intensiv auf diesem Gebiet gearbeitet und eine Vielzahl experimenteller Methoden angewandt, um eine möglichst umfassende Information zu erhalten. Einige seiner im Driftrohr gemessenen Ergebnisse widersprechen eklatant den von der Smalley-Gruppe mit Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonanz erhaltenen, wobei die Ursache dieser Unstimmigkeiten noch nicht geklärt ist.

Das vierte Kapitel von J. M. Lisy behandelt die Schwingungsspektroskopie von solvatisierten Proton- und Metall-Ion-Clustern, die als Modelle für verdünnte Elektrolytlösungen dienen. Interessant scheint, daß Protoncluster in einer Coronaentladung relativ kalt erzeugt werden und dementsprechend zur Dissoziation mehr als ein Infrarotphoton benötigen, während für die durch Assoziation erzeugten (warmen) Metall-Ion-Cluster die Absorption von nur einem CO_2 -Laserphoton ausreicht. Im Anschluß daran berichtet J. M. Farrar über elektronische Photodissoziation massenselektierter van-der-Waals-Cluster, wobei es im wesentlichen um den Einfluß der Solvation auf diesen Prozeß geht. Je mehr man sich der kondensierten Phase nähert, d. h. je größer die Zahl der an ein Zentral-Ion angelagerten Lösungsmittelmoleküle wird, desto mehr verschiebt sich die Absorption ins Infrarote. Dieser Vorgang wird unter anderem für die Addition von bis zu sechs NH_3 -Molekülen an Sr^+ beschrieben, wodurch das Absorptionsmaximum von ca. 400 nm nach ca. 1.400 nm wandert. Allerdings reicht die Zahl der Liganden noch nicht aus, um den Übergang von den Gas-

phasenclustern zur flüssigen Phase zu simulieren. Edelgascluster sind das Thema von I. Last und T. F. George im sechsten Kapitel, und im letzten Kapitel berichten B. G. Brunetti und F. Vecchiocattivi über Autoionisationsdynamik von Stoßkomplexen. In einem typischen Experiment erzeugt man durch Elektronenstoß Edelgasatome in metastabilen Zuständen, selektiert durch optische Anregung eine Sorte davon und läßt diese mit einem Reaktionspartner stöße unter thermischen Bedingungen ausführen. Während für einen Stoß im Mittel 10^{-12} s gebraucht werden, findet Autoionisation in ca. 10^{-15} s statt. Nach einer Beschreibung der experimentellen Techniken diskutieren die Autoren Anwendungen für den Fall von H-, Hg-, Alkali- und Edelgasatomen oder Molekülen wie N_2 , CO , Cl_2 , H_2O und sogar CF_3Cl .

Die einzelnen Kapitel des Buches sind sehr sorgfältig geschrieben, wobei die Autoren offensichtlich Spezialisten auf ihrem jeweiligen Gebiet sind. Der Rezensent hat das Buch mit viel Freude gelesen und kann es ohne Einschränkung weiterempfehlen.

Manfred P. Irion

Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Modern NMR Spectroscopy. 2. Auflage. Von J. K. M. Sanders und B. K. Hunter. Oxford University Press, Oxford, 1993. 314 S., Broschur 23.50 £. – ISBN 0-19-855567-9

Das vorliegende Buch – die erste Auflage erschien 1988 – richtet sich an den Chemiker oder Operator an einem hochauflösenden NMR-Spektrometer, der, ohne ein tieferes physikalisches Verständnis der NMR-Spektroskopie aufbringen zu müssen oder zu wollen, ein Maximum an Information aus NMR-Spektren mit einigen Dutzend „routinefähigen“ NMR-spektroskopischen Meßmethoden für im wesentlichen flüssige Proben entnehmen möchte.

Das Buch ist in neun Kapitel eingeteilt: In jedem Kapitel werden zuerst die spektroskopischen Methoden mit dem klassi-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an Dr. Ralf Baumann, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

schen Vektorformalismus für makroskopisch detektierbare Magnetisierungen erläutert. Diese Erklärungen sind didaktisch hervorragend präsentiert. Inhärente Limitationen des Vektorformalismus können allerdings nicht überwunden werden, so daß etwa eine so wichtige Methode für das Gelingen heteronuclearer Messungen wie die Bestimmung von „Entkopplerpulsen“ oder auch die Mehrquantenspektroskopie nicht erklärt werden können. Danach kommt jeweils eine Fülle von Beispielen aus der Organischen und der Organometall-Chemie, z.B. Steroide, Alkaloide, Oligosaccharide genauso wie Rhodiumcarbonyle, Vanadate, Zinnverbindungen, Alkyllithiumverbindungen etc.

Kapitel 1 beschäftigt sich mit dem grundlegenden eindimensionalen Ein-Puls-Experiment. Die nicht mehr praktizierte Continuous-Wave-Spektroskopie wird nicht diskutiert. Grundlegende Begriffe wie das „Rotierende Koordinatensystem“, der FID (free induction decay), Digitalisierung und Auflösung, Zero-Filling sowie Dynamischer Bereich werden erklärt. Dabei ist das Bestreben der Autoren, eine zumindest für das Buch einheitliche Sprache zu verwenden, hoch anzurechnen. Die Autoren weisen besonders auf einige irreführende Begriffe des NMR-Jargons hin, die sich zwar eingebürgert haben, aber Neulingen erhebliche Schwierigkeiten machen könnten. Im zweiten Kapitel wird das Konzept der Differenzspektroskopie, fokussiert auf homonucleare Entkopplungsexperimente, besprochen. Dieses Kapitel ist recht kurz, was der heutigen Bedeutung dieser Technik durchaus entspricht. Kapitel 3 ist mit „Multiple-pulse experiments“ überschrieben und führt die Wirkung von 180°-Pulsen (Echo, Inversion) und 90°-Pulsen (Polarisationstransfer, INEPT) ein. Während die Wirkung von 180°-Pulsen in gekoppelten Spinsystemen mit dem Vektorformalismus leicht und gut zu beschreiben ist, ist dies bei 90°-Pulsen erheblich schwieriger. Für den Operator am Spektrometer nützliche Hinweise über die Kalibrierung von Pulsen etc. schließen sich an. Kapitel 4 führt die zweidimensionale NMR-Spektroskopie ein. Grundlegende Sequenzen zur Korrelation über die Bindungen via skalare J -Kopplung wie COSY, HMQC, INADEQUATE und TOCSY werden vorgestellt. Einige Seiten sind praktischen Hinweisen zu spektraler Weite und Auflösung in der neuen Frequenzdimension, Phasencyklen, Shimmen und Apodisierung gewidmet. Die Autoren

gehen wegen der sehr unterschiedlichen Programmiersprachen der Hersteller aber nicht so weit, Pulsprogramme vorzustellen. Kapitel 5 diskutiert Strategien für die Bestimmung der Konstitution von Verbindungen über Korrelationsspektroskopie (COSY, H,C -COSY, INADEQUATE). An zum Teil komplexen organischen und anorganischen Molekülen wird der Informationsgehalt dieser Spektren verdeutlicht. Kapitel 6 widmet sich der Kreuzrelaxationsspektroskopie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der räumlichen Nähe von Kernen. Der Nuclear Overhauser Effekt (NOE) wird dabei eingeführt, und die wichtigsten Meßverfahren (Sättigungs-NOE, Truncated NOE und NOESY) werden diskutiert. Mehrspineffekte und heteronucleare NOEs werden mit einschlägigen Beispielen vorgestellt. Praktische Hinweise insbesondere bezüglich der Wahl der Mischzeit und der Wartezeit im NOESY-Experiment sind sehr hilfreich für den unerfahrenen Spektroskopiker. In Kapitel 7 wird schließlich die dritte grundlegende Interaktion von Spins in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie besprochen, nämlich chemischer Austausch. Die Art der Spektren, die man für auf der NMR-Zeitskala schnellen, mittelschnellen und langsamen Austausch erhält, wird didaktisch vorbildlich präsentiert. Die angeführten Beispiele gehen von Tautomerisierungen organisch-chemischer Verbindungen über Fluktuationen in anorganischen Komplexen bis hin zu biochemisch interessanten Fragen zur Bindung von Liganden an Makromoleküle. Das achte Kapitel mit der Überschrift „Editing“ verwendet diesen Begriff in einer deutlich weiteren Auslegung als üblich. Hier werden alle Accessoires moderner Pulssequenzen wie Wassersättigung, heteronucleare Kopplung, selektive Anregungen mit geformten Pulsen und das Multiplizitätsediting diskutiert. Als letztes Kapitel findet sich ein kurzer Überblick über Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die in der hochauflösenden NMR-Spektroskopie ausgemittelten Wechselwirkungen wie dipolare Kopplung und chemische Verschiebungsanisotropie werden eingeführt. Die MAS-Technik zur Ausmittlung der tensoriellen Wechselwirkungen sowie die Kreuzpolarisation zur Signalverstärkung werden mit Beispielen belegt. Die 2D-Spektroskopie beschränkt sich auf chemische Verschiebungskorrelationen. Diesem Teil des Buches ist die Beschränkung auf das Notwendigste anzumerken. So fehlen die „highlights“ der letzten Jahre

wie die Möglichkeit, Dynamik im Festkörper direkt in 2D-Spektren sichtbar zu machen oder die genaue Distanzmessung etwa zwischen ^{13}C -Kernen im Festkörper eines in einem membranständigen Protein gebundenen Liganden. Im Anhang wird am Beispiel von Sucrosectaacetat noch einmal der Informationsgehalt der verschiedenen spektroskopischen Methoden vorgestellt. Dies ist außerordentlich hilfreich.

Das Buch ist sehr gut lesbar, die Abbildungen sind meist im Rand der Seiten angebracht und unterbrechen so den Lesefluß nicht, sind auf der anderen Seite aber dadurch in hervorgehobenen Positionen. Wo Farbe den Informationsgehalt steigern konnte, wurde sie verwendet, etwa bei der Darstellung der Antiphase-Muster in COSY-Spektren. Das Buch bietet einen hervorragenden Überblick über die wichtigsten NMR-Techniken und macht sie einer breiten Leserschaft zugänglich. Auf punktuelle Abweichungen der Einschätzung der Bedeutung einzelner Techniken zwischen den Autoren und dem Rezensenten möchte ich noch hinweisen. So wird etwa der 2D-Technik mit immerhin fünf Seiten ein zu prominenter Platz eingeräumt. Dagegen kommen die protonendetektierten heteronuclearen Techniken (HMQC, HMBC, HSQC) ein bißchen zu kurz. So taucht das HMBC, das speziell für organische Moleküle eine unersetzliche Quelle der Konnektivitätsinformation ist, nur als „HMQC tuned for long range couplings“ auf, während dem in den meisten Fällen prohibitiv unempfindlichen INADEQUATE immerhin einige Seiten und Beispiele eingeräumt werden. Das über ROESY ausgesprochene Verdikt: „This technique is far from straightforward and is not recommended for general use“ halte ich für nicht zutreffend. Es gibt mittlerweile ROESY-Pulsprogramme, die routinemäßig einwandfrei funktionieren und häufig eine viel bessere Spektrqualität liefern als NOESY-Spektren.

Zusammenfassend ist dieses Buch außerordentlich empfehlenswert für Studenten in höheren Semestern und für wissenschaftliche Mitarbeiter, die für ihre präparativen Arbeiten die NMR-Spektroskopie mit höchstem Gewinn einsetzen und gegebenenfalls als Operator die Möglichkeiten eines NMR-Spektrometers optimal nutzen wollen. Dies wird durch die vielen praktischen Hinweise zur Durchführung von Experimenten ermöglicht.

Christian Griesinger

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt am Main