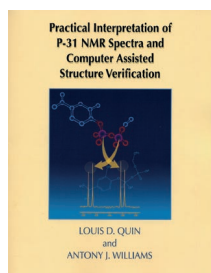




Practical Interpretation of P-31 NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification



Von Louis D. Quin und Antony J. Williams. Advanced Chemistry Development, Toronto 2004. 130 S., Broschur, 99.00 \$.— ISBN 0-9735913-0-7

Der Titel des vorliegenden Heftes kann bei interessierten Lesern falsche Erwartungen wecken, sobald man jedoch darin blättert, wird anhand der Formeln klar, dass es ausschließlich um organische Phosphorverbindungen geht, während anorganische Verbindungen weitgehend außen vor bleiben. Das darin vorgestellte Konzept umfasst einen empirischen Ansatz zur Vorhersage chemischer Verschiebungen mithilfe einer speziellen Datenbank. Diese erfasst nur einen Teil des weiten Bereichs von $\delta(\text{P})$ -Werten, beginnend bei der äußerst stark entschirmten Phosphiniden-Brücke in $[\text{tBuP}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ mit +1362 ppm bis hin zum stark abgeschirmten P_4 -Molekül mit -461 ppm. So bleibt die Vielzahl der Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen mit PR_3 -Liganden ausgeschlossen, deren Spektreninterpretation ein häufiges Problem in der Praxis ist. Ebenfalls ausgespart werden die theoretischen Ansätze mit ihren Unsicherheiten bei der exakten Berechnung chemischer Verschiebungen. Viele praktische Beispiele für die Abhängigkeit der $\delta(\text{P})$ -Werte von der Molekülkonformation sind beschrieben, und extrem starke Temperaturabhängigkeiten sind z.B.

von Tautomerengleichgewichten bekannt, weshalb dieses Gebiet lange als schwierig galt. Dennoch gewährleistet heute eine Basis von mehr als 23000 Substrukturen und 31100 δ -Werten phosphororganischer Moleküle in der derzeit größten Datenbank (ACD/PNMR, Version 9) eine hohe Erfolgsquote der Vorhersage. Mit dieser Datenbank sind Literaturdaten aus vielen Jahrzehnten erstmals in einem elektronischen Format verfügbar, zudem besitzt das System die Qualität eines Nachschlagewerks, was zu begrüßen ist, da ^{31}P -Daten zuletzt im Jahre 1969 komplett erfasst wurden.

Doch zurück zum Buch: Nach einer Einführung in die Problematik der ^{31}P -Verschiebung präsentiert Quin, der bereits eine Reihe einschlägiger Monographien verfasst hat, in den Kapiteln 2–15 eine Übersicht über die in der Datenbank erfassten Typen von Organophosphorverbindungen mit 421 Formeln und ihren vorhergesagten δ -Werten. Der Text ist gut geschrieben, bereitet aufgrund der Druckqualität aber nur mäßiges Lesevergnügen. Viele der Formeln wären im halben Format auch noch deutlich lesbar, manche Resonanzformeln lassen Probleme beim Unterbringen der formalen Ladungen erkennen (S. 12), und die Formelzeilen in den Tabellen 5 und 6 (S. 75) haben verschiedene Schrifttypen. Sachliche Fehler sind hingegen selten.

In Kapitel 16 zeigt Williams auf, wie das Datenbankinventar erstellt wurde, welche Verbindungen zu Datenbanken der Kerne ^1H und ^{13}C bestehen und wie man eine gezielte Suche anstellt. Zur Illustration der wichtigsten Schritte finden sich Screenshots der Bildschirmansicht, und zwar jedesmal mit Randleisten, was die Lesbarkeit zum Teil erheblich beeinträchtigt. Was der Titel verspricht, gelingt am Rechner tatsächlich in Sekunden. Hierzu genügt es, die interessierende Molekülstruktur in einen „structure editor“ zu kopieren, und alsbald findet man im Fenster „XNMR Results“ die ^{31}P -Verschiebung(en) einschließlich einer Fehlerabschätzung und der Kopplungskonstanten zu benachbarten Kernen.

Für die Suche nach Molekülstrukturen gibt es unterschiedliche Zugänge mittels der Eingabe von NMR-Daten, Bruttoformel, Molekülmasse und/oder

Vorschlägen von Substrukturen. Als Ergebnis erhält man das Strukturbild, Literaturstellen und die verfügbaren δ - und J -Werte. Von hohem praktischem Wert ist die mögliche Suche nach mehreren Kernen durch gleichzeitigen Zugriff auf ^1H - und ^{13}C -Datenbanken. So bietet sich unter anderem die Möglichkeit, die Struktur einer phosphororganischen Verbindung vorzuschlagen und das berechnete ^1H -NMR-Spektrum abzurufen, sofern man die entsprechende Software bei ACD gekauft hat.

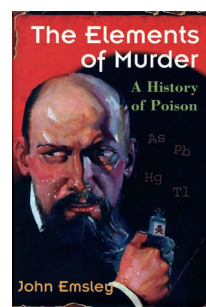
Diese neue elektronische Hilfe kann dem Industriechemiker in einer phosphororganischen Abteilung die Zeit zur Charakterisierung von Produkten und die Literatursuche erheblich verkürzen. Viel größer noch könnte der Nutzen sein, wenn die Software auch als Arbeitsmittel im Universitätsstudium, etwa in einem NMR-Kurs für Fortgeschrittene, zugänglich wäre.

Hans-Friedrich Klein

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Technische Universität Darmstadt

DOI: 10.1002/ange.200485333

The Elements of Murder



A History of Poison. Von John Emsley. Oxford University Press, Oxford 2005. 448 S., geb., 18.99 £.—ISBN 0-19-280599-1

Schon der Finsterling auf dem Schutzumschlag lässt keine Zweifel am Thema des vorliegenden Buches aufkommen: mörderische Elemente. Ganz so reißerisch wie nach dem Klappentext zu urteilen ist der Stil des Buches aber glücklicherweise nicht; im Gegenteil – John Emsley tischt auf 400 Seiten einen ausgewogenen Giftcocktail auf, in dem sich Geschichte, Medizinisch-Patholo-