

NMR in Organometallic Chemistry

Paul Pregosin, ein anerkannter Experte auf den Gebieten NMR-Spektroskopie und metallorganische Chemie, hat ein umfassendes Handbuch über NMR-spektroskopische Anwendungen in der metallorganischen Chemie verfasst. Obwohl die NMR-Spektroskopie zu den wichtigsten Analysemethoden gehört, fehlen häufig, besonders bei Neulingen, fundierte Kenntnisse der zugrunde liegenden Prinzipien. Infolgedessen werden das Potential der NMR-Techniken oft nicht voll ausgeschöpft und die besonderen Eigenschaften der Methode nicht immer klar verstanden. Pregosins ausgezeichnetes Nachschlagewerk kommt den Bedürfnissen vieler Forscher, die sich mit Metallkomplexen beschäftigen, sehr entgegen.

Nach einer kurzen Einleitung folgen Kapitel über die Grundlagen (Kapitel 2), die zweidimensionale Korrelationsspektroskopie (Kapitel 3), die Kern-Overhauser-Effekt (NOE)-Spektroskopie (Kapitel 4), Diffusionsmessungen (Kapitel 5), chemische Verschiebungen (Kapitel 6), Kopplungskonstanten (Kapitel 7) und die Analyse dynamischer Phänomene (Kapitel 8). Am Ende des Buchs findet der Leser eine nützliche Zusammenstellung der metallorganischen Standardumwandlungen und 50 Aufgaben mit spektroskopischen Problemstellungen, die bei Untersuchungen von metallorganischen Substanzen und ihren Reaktionen aufgetreten können.

Die Einleitung ist eine allgemeine Beschreibung der Herangehensweise eines Chemikers, der metallorganische Verbindungen NMR-spektroskopisch untersuchen will. Seltsamerweise zeigt Pregosin hier eine etwas defätistische Haltung, wenn er schreibt, dass eine Strukturzuordnung allein anhand der NMR-Daten gewöhnlich nicht möglich ist. Desweiteren behauptet er, dass die häufigsten Gründe für NMR-Experimente die Untersuchung von Reaktionen und die Identifizierung neuer Merkmale einer Verbindung seien. Ohne letztere infrage zu stellen, halte ich die erste Aussage für fragwürdig. Meines Erachtens ist die NMR-Spektroskopie, von einem erfahrenen Wissenschaftler angewendet, eine der besten Methoden für die Strukturaufklärung metallorganischer Verbindungen, da sie in der Regel eindeutige Hinweise auf die Struktur liefert.

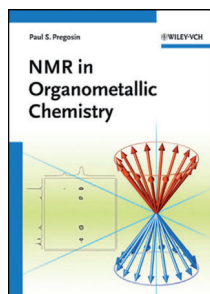
In Kapitel 2 steht vor allem die magnetische Relaxation im Mittelpunkt. Sie ist das Zentrum der NMR-Spektroskopie, da in NMR-Spektren üblicherweise Emissionen von Kernspins während der Relaxation in Form von Signalen des freien Induktionsabfalls (FIDs) gesammelt werden. Die

Einstellung, Relaxationsphänomene als unwichtig zu betrachten, oder geringe Kenntnisse darüber sind weit verbreitet. Mit seinen instruktiven, an ausgewählten Beispielen ausgezeichnet veranschaulichten Ausführungen belehrt Pregosin diese „Unwissenden“ eines Besseren.

Dem Kapitel 2 hätten logischerweise die Kapitel 4 und 5 folgen müssen, da diese den Anwendungen von Relaxationsphänomenen gewidmet sind: dem Kern-Overhauser-Effekt und „pulsed gradient spin echo“ (PGSE)-Untersuchungen. Beide Kapitel enthalten prägnante, lehrreiche Einführungen in die Theorie, informative Beschreibungen von Beispielen und praktische Hinweise.

In Kapitel 3 werden Anwendungen der zweidimensionalen Korrelationsspektroskopie beschrieben. 2D-NMR-Techniken dürften wohl in der Metallorganischen Chemie keine so große Rolle spielen wie in der Organischen Chemie oder der Biochemie. Pregosin konstatiert zu Recht, dass es für einen „einfachen“ Komplex oft ausreicht, die chemischen Verschiebungen, Integrale und Kopplungskonstanten zu untersuchen. In Kapitel 3 werden Anwendungen von COSY-Experimenten und der „heteronuclear multiple-quantum correlation“ (HMQC)-Methode erläutert. Auf einige technische Aspekte der 2D-NMR-Spektroskopie wird ebenfalls eingegangen. Wie in allen Kapiteln des Buchs wird auch in diesem Kapitel das Thema ausgezeichnet veranschaulicht: Informative, hauptsächlich mithilfe von HMQC- und „heteronuclear multiple bond correlation“ (HMBC)-Techniken durchgeführte Untersuchungen metallorganischer Substanzen werden beschrieben.

Die Kapitel 6 und 7 über chemische Verschiebungen bzw. Kopplungskonstanten machen 55 % des Buchumfangs aus und bilden somit den Hauptteil des Buchs. Die Theorie der chemischen Verschiebungen wird kurz erläutert, wobei gebührenderweise der paramagnetische Beitrag als dominanter Teil der Abschirmungskonstante für Kernspins der Hauptgruppenelemente und Metalle im Mittelpunkt steht. Pregosin warnt davor, ^{13}C -, ^{15}N - oder ^{31}P -chemische Verschiebungen unter Verwendung von Konzepten wie der lokalen Elektronendichte zu interpretieren. Kapitel 6 ist nach den entsprechenden Spin-Spezies (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P und Metallkerne) in Abschnitte eingeteilt. Die charakteristischen Verschiebungen werden detailliert erörtert. Ferner sind zahlreiche Hinweise auf Arbeiten mit typischen Beispielen vorhanden. Beispielsweise werden im Abschnitt über ^1H -chemische Verschiebungen auch die chemischen Verschiebungen von Hydrid- und Diwasserstoff-Liganden sowie der Protonen von Alkyl-, η^2 -Olefin-, η^6 -Aren-, Allyl-, Cyclopentadienyl- und Carben-Liganden beschrieben. Die Abschnitte über die chemischen Verschiebungen der Haupt-



NMR in Organometallic Chemistry
Von Paul S. Pregosin. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
392 S., Broschur, 59,00 €.—
ISBN 978-3527330133

gruppenelemente und der Metalle sind ähnlich umfangreich und ebenso reich an experimentellen Details.

In Kapitel 7 werden zunächst die theoretischen Grundlagen von Spin-Spin-Kopplungen über eine Bindung anhand von Beispielen erklärt. Unter anderem werden die Unterschiede dieser 1J -Kopplungen hinsichtlich der in metallorganischen Verbindungen auftretenden unterschiedlichen Spins und die Faktoren, die die Größe der 1J -Kopplungskonstanten beeinflussen können, erörtert. Für die Strukturbestimmung wichtige 1J -Kopplungen sind H-D-Kopplungen in Dihydrogenkomplexen sowie C-H- und Si-H-Kopplungen in Verbindungen mit agostischen C-H- und Si-H-Wechselwirkungen. Über die Beziehung zwischen dem *trans*-Einfluss und der 1J -Kopplung mit dem Zentralmetallion in quadratisch-planar und oktaedrisch koordinierten Rh- und Pt-Komplexen wird ebenfalls diskutiert. Der übrige Teil des Kapitels ist den Kopplungen über zwei und drei Bindungen gewidmet. Auf die Winkelabhängigkeit dieser Kopplungen wird besonders eingegangen, da solche Messungen für die Analyse der Ligandenanordnung und der Stereochemie des Komplexes sehr wichtig sind.

In Kapitel 8 stehen dynamische Phänomene im Mittelpunkt. Es enthält knappe, aber instruktive Einführungen in die Linienformanalyse temperaturprogrammierter NMR-Spektren, Magnetisierungstransfertechniken und die Verwendung von 2D-„nuclear Overhauser enhancement spectroscopy“ (NOESY)-Experimenten.

Eine gelungene Auswahl von Aufgaben zum Thema NMR-Untersuchungen metallorganischer Verbindungen am Ende des Buchs bietet dem interessierten Leser Gelegenheit, die erworbenen Kenntnisse zur Lösung von in der realen Forschung auftretenden spektroskopischen Problemen anzu-

wenden. Dieser Teil verspricht eine lehrreiche Unterhaltung, zumal die Lösungen der Aufgaben angegeben sind.

In dem Buch sind mir relativ viele Unzulänglichkeiten aufgefallen. Dies reicht von vielen Druckfehlern wie die gelegentliche Nennung von T_1 anstelle von T_1 , die Angabe von σ -H anstatt *o*-H in Abbildung 3.17, der Fehldruck P1 für Pt in Abbildung 3.18 und die Vertauschung der PCy₂-Gruppe bis zu schwerwiegenden Fehlern wie das Fehlen der Bestrahlungsspektren in Abbildung 4.1. Dass Pregosin den von der IUPAC empfohlenen Ausdruck Hochfrequenzverschiebung („high-frequency shift“) für eine Tieffeldverschiebung („downfield shift“) übernimmt, ist meines Erachtens unerfreulich. Die mehrmals, z. B. auf S. 232 („the hydride is a relatively strong donor“), verwendete Bezeichnung „strong donor“ anstelle von „strong ligand“ für Liganden mit starkem *trans*-Einfluss ist möglicherweise verwirrend, wenn sie, wörtlich genommen, auf die Elektronendonoreigenschaften der Liganden bezogen wird.

Im Vorwort bezeichnet der Autor sein Buch als „designed for PhD and postdoctoral chemistry students“. Tatsächlich sollten alle, die sich mit metallorganischer Chemie und experimenteller Koordinationschemie beschäftigen, dieses Buch kennenlernen. Ich bin überzeugt, dass sie, vom Anfänger bis zum Experten, *NMR in Organometallic Chemistry* als nützliche, lehrreiche und unterhaltsame Lektüre schätzen werden.

Dmitry G. Gusev

Wilfrid Laurier University, Waterloo (Kanada)

DOI: 10.1002/ange.201208000