

Festkörper–NMR–spektroskopische Untersuchungen an Quadrupolkernen

Der Kern Lithium–7 als Struktursonde

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Andreas Pepels
aus Tönisvorst

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 2001

Referent: Prof. Dr. H. Günther

Koreferent: Prof. Dr. R. Benn

Tag der mündlichen Prüfung: 24. August 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis Dezember 2000 an der Universität Siegen im Fachbereich 8 — Organische Chemie II — unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Günther angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Günther danke ich für die Überlassung des Themas dieser Arbeit, die vielfältigen Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung sowie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. A. Maercker danke ich für zahlreiche Hilfestellungen und Hinweise auf Literaturzitate sowie sein reges Interesse am Fortgang der Arbeiten.

Desweiteren bin ich Frau Dr. J.E. Niu-Schwarz und Herrn Prof. Dr. W.H.E. Schwarz dankbar für ihre Unterstützung bei der Berechnung von elektrischen Feldgradienten und ihren Hilfestellungen bei theoretischen Fragen.

Mein Dank gilt allen Kollegen der Organischen Chemie für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere Herrn Dipl.-Chem. M. Kühnen, Herrn Dipl.-Chem. A. Guenther, Herrn Dipl.-Chem. C. Reimer und Herrn Dr. R. He danke ich für deren stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Besonderer Dank gebührt Herrn Dipl.-Chem. S. Jost für seinen Einsatz bei gerätetechnischen Problemen und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Für die Durchsicht dieser Arbeit danke ich Herrn Dipl.-Chem. S. Jost und Herrn Dipl.-Chem. M. Kühnen.

Bei meinen Eltern, die mich während meines Studiums in vielfältiger Weise unterstützt haben, möchte ich mich an dieser Stelle besonders bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Festkörper-NMR-Spektroskopie am System Lithium-6/Lithium-7 . . .	4
1.1.1	Relaxation	4
1.1.2	Quadrupolare und dipolare Wechselwirkung im Vergleich . . .	5
1.1.3	Meßtechnik bei Festkörper-NMR-Experimenten	6
1.1.3.1	Die Kreuzpolarisation	6
1.1.3.2	Das SELTICS-Experiment	8
1.1.4	NMR-Methoden zur Untersuchung der Quadrupolwechselwirkung	9
1.1.5	Die chemische Verschiebung von Lithium-6 und Lithium-7 . .	11
1.1.6	Experimentelle Bestimmung der Quadrupolparameter aus NMR-Spektren	12
1.1.6.1	Methoden	12
1.1.6.2	Statische Li-NMR-Spektren	13
1.1.6.3	Li-MAS-NMR-Spektren	15
1.1.7	Resümee	17
1.2	Die Quadrupolparameter und der elektrische Feldgradient	17

1.2.1	Das Punktladungsmodell	19
1.2.2	Quantenmechanische Modelle	20
2	Zielsetzung dieser Arbeit	22
3	Festkörper–NMR–spektroskopische Untersuchungen an lithiumorganischen Verbindungen	23
3.1	Strukturen lithiumorganischer Verbindungen im Festkörper	23
3.2	NMR–Studien an lithiumorganischen Aggregaten	25
3.2.1	Phenyllithium · TMEDA	26
3.2.2	Mesityllithium · 2 THF	28
3.2.3	2,4,6-Triisopropylphenyllithium · DEE	31
3.2.4	Ligandenfreies Phenyllithium	33
3.2.5	Ligandenfreies Tris(trimethylsilyl)methylolithium	35
3.2.6	Ligandenfreies 2,4,6-Triisopropylphenyllithium	37
3.2.7	Tris(trimethylsilyl)methylolithium · 2 TMEDA	40
3.2.8	Tris(trimethylsilyl)methylolithium · 4 THF	43
4	Diskussion der Quadrupolparameter	47
4.1	Die Quadrupolkopplungskonstante	48
4.1.1	Der Zusammenhang zwischen Struktur und Quadrupolkopplungskonstante	48
4.1.2	Ein Vergleich mit Lithiumamiden	49
4.1.3	Die Ladungstrennung	50
4.1.4	Der Einfluß der Geometrie	52

4.1.5	Elektronische Einflüsse	56
4.2	Der Asymmetrieparameter	58
4.3	Die Anisotropie der chemischen Verschiebung	61
4.4	Der Asymmetrieparameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung	63
4.5	Die dipolare Kopplungskonstante	64
5	Erste Untersuchungen an Lithiumenolaten — Sauerstoff als Ligand	69
5.1	Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat)·N,N,N'-Trimethylethylendiamin	70
5.2	Lithium-(2,6-di- <i>tert.</i> -butyl-4-methylphenolat) · DEE	72
5.3	Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · THF	74
5.4	Ein Vergleich mit lithiumorganischen Verbindungen und Lithiumamiden	76
6	<i>ab-initio</i>-Rechnungen an ausgewählten Strukturen	82
7	Zusammenfassung	89
8	Experimenteller Teil	92
8.1	NMR-spektroskopische Experimente	92
8.1.1	Allgemeine Vorbemerkungen zu den Experimenten	92
8.1.2	Probenpräparation	93
8.1.3	Spektrensimulation	93
8.2	Synthesen	94
8.2.1	Allgemeine Vorbemerkungen zur Präparation	94
8.2.2	Charakterisierung und Reinheitskontrolle	95

8.2.3	Synthese von Phenyllithium · TMEDA	95
8.2.4	Synthese von Mesityllithium · 2 THF	95
8.2.5	Synthese von 2,4,6-Triisopropylphenyllithium · DEE	96
8.2.6	Synthese von ligandenfreiem Phenyllithium	96
8.2.7	Mehrstufige Synthese von ligandenfreiem Tris(trimethylsilyl)- methyllithium	97
8.2.7.1	Synthese von Tris(trimethylsilyl)methan	97
8.2.7.2	Synthese von Tris(trimethylsilyl)methyllithium · 4 THF	97
8.2.7.3	Synthese von Brom-tris(trimethylsilyl)methylqueck- silber	98
8.2.7.4	Synthese von ligandenfreiem Tris(trimethylsilyl)methyl- lithium	98
8.2.8	Synthese von ligandenfreiem 2,4,6-Triisopropylphenyllithium .	99
8.2.9	Synthese von Tris(trimethylsilyl)methyllithium · 2 TMEDA . .	99
8.2.10	Synthese von Tris(trimethylsilyl)methyllithium · 4 THF	100
8.2.11	Synthese ligandenfreiem <i>o</i> -Lithiobenzyl-N,N-dimethylamin . .	100
8.2.12	Synthese von Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · N,N,N'- Trimethylethylendiamin	100
8.2.13	Synthese von Lithium-(2,6-di- <i>tert.</i> -butyl-4-methyl- phenolat) · DEE	101
8.2.14	Synthese von Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · THF . .	101
9	Anhang	102
9.1	Parameter der NMR-Experimente	102

9.2	Parameter der QUASAR-Simulationen	105
9.3	Formelverzeichnis	107
10	Literaturverzeichnis	108

Abbildungsverzeichnis

1.1	Pulssequenz für das CP-Experiment im Festkörper	7
1.2	Pulssequenz für das SELTICS-Experiment im Festkörper	9
1.3	Simulierte NMR-Spektren ($I=3/2$, $\chi=200$ kHz, $\eta_Q=0$); a) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz); b) statisches Spektrum	12
1.4	Simulierte NMR-Spektren ($I=3/2$, $\chi=200$ kHz, $\eta_Q=0$); a) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz, $D_{IS}=0$ Hz); b) statisches Spektrum ($D_{IS}=0$ Hz); c) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz, $D_{IS}=1500$ Hz); d) stati- sches Spektrum ($D_{IS}=1500$ Hz)	14
1.5	Pulssequenz für das Spin-Echo-Experiment im Festkörper	15
1.6	Vergleich zwischen statischem und MAS-Spektrum ($\chi_1=200$ kHz, $\chi_2=100$ kHz, $\eta_{Q,1}=\eta_{Q,2}=0$, $\Delta\delta=4$ ppm); a) statisches Spektrum; b) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz)	17
1.7	Form des elektrischen Feldgradienten mit seinen drei Hauptachsen . .	18
3.1	Strukturen lithiumorganischer Verbindungen	24
3.2	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1	26
3.3	a) ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 1 ; b) QUASAR-Simulation von a)	27
3.4	${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 1	27
3.5	a) ${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 1 ; \star Rotationsseitenban- den; b) ${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 1	28

3.6	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2	28
3.7	a) ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 2 ; b) QUASAR-Simulation von a)	29
3.8	${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 2 ; \star LiOH	30
3.9	${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 2	30
3.10	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 3	31
3.11	a) ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 3 ; b) QUASAR-Simulation von a)	31
3.12	${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 3	32
3.13	${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 3	32
3.14	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 4	33
3.15	a) ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 4 ; b) QUASAR-Simulation von a)	34
3.16	${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 4	34
3.17	${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 4	34
3.18	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 5	35
3.19	a) ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 5 ; b) QUASAR-Simulation von a)	35
3.20	${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 5	36
3.21	${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 5	36
3.22	${}^{29}\text{Si}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 5	37
3.23	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 6	37
3.24	a) ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 6 ; b) QUASAR-Simulation von a)	38
3.25	${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 6	39

3.26	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 6	39
3.27	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 7	40
3.28	a) $^7\text{Li}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 7 ; b) QUASAR-Simulation von a)	41
3.29	$^6\text{Li}\{\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 7	41
3.30	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 7	42
3.31	$^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 7	42
3.32	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 8	43
3.33	a) $^7\text{Li}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 8 ; b) QUASAR-Simulation von a)	44
3.34	$^6\text{Li}\{\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 8	44
3.35	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 8 bei Raumtemperatur . . .	45
3.36	$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 8 bei einer Temperatur von 200 K	45
3.37	a) $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 8 bei Raumtemperatur; b) bei einer Temperatur von 200 K	46
4.1	Korrelation zwischen C-Li-C-Winkel und Quadrupolkopplungskonstante	48
4.2	Vergleich der X-Li-X-Strukturwinkelabhängigkeit von $\chi(^7\text{Li})$ in Lithi- umamiden und Lithiumcarbanionen	50
4.3	Vergleich der Ladungstrennung $\Delta\rho$ in Lithiumamiden und Organoli- thiumverbindungen	52
4.4	Form des elektrischen Feldgradienten \vec{V} in Abhängigkeit vom Winkel	53
4.5	Vereinfachtes Modell zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell	53
4.6	Winkelabhängigkeit der V_{zz} -Komponente des elektrischen Feldgradi- enten nach dem Punktladungsmodell (hier für $q=1$ und $r=2.1\text{Å}$) . . .	54

4.7	Winkelabhängigkeit der Komponenten V_{zz} , V_{yy} und V_{xx} des elektrischen Feldgradienten am Ort des Lithiumatoms von LiH_2	55
4.8	Substituentenmuster der Verbindungen 2 , 3 und 4	56
4.9	Korrelation zwischen C-Li-C-Winkel und Asymmetrieparameter . . .	59
4.10	Winkelabhängigkeit des Asymmetrieparameters nach quantenmechanischen Rechnungen; Funktion $1 + \cos \alpha$ zum Vergleich	60
4.11	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 6 (a) (vereinfacht) und 4 (b)	62
4.12	Abhängigkeit der dipolaren Kopplungskonstante D_{IS} vom Abstand $r(\text{Li-Li})$, Funktion $\frac{k}{r^3}$ (k empirisch bestimmt) zum Vergleich	65
4.13	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 9	65
4.14	a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 9 ; b) QUASAR-Simulation von a)	66
4.15	$^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 9	67
4.16	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 9	67
5.1	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 10	70
5.2	a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 10 ; b) QUASAR-Simulation von a)	71
5.3	$^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 10	71
5.4	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 10	71
5.5	Geometrie des Dimers 11 gemäß semiempirischer Rechnung (PM3-Niveau)	72
5.6	a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 11 ; b) QUASAR-Simulation von a)	73
5.7	$^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 11	73
5.8	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 11	74

5.9	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 12	74
5.10	a) ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 12 ; b) QUASAR-Simulation von a)	75
5.11	${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von 12	75
5.12	${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von 12	76
5.13	Vergleich zwischen Lithiumamiden, Lithiumcarbanionen und Lithiumenolaten	78
5.14	Vergleich der Einflüsse der Ligandenanzahl auf die Ladungsdichte (Elektronenfluß als Pfeile dargestellt)	80
6.1	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 13 und 14 (Fragmente, die zur Rechnung benutzt wurden)	85
6.2	Graphische Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Werte für $\chi({}^7\text{Li})$ und η_Q	86

1 Einleitung

Die Kernresonanz-Spektroskopie im Festkörper stand in der Chemie lange Zeit im Schatten der NMR-Spektroskopie in isotroper Phase, obwohl der erste experimentelle Nachweis der kernmagnetischen Resonanz in Lösung¹ und im Festkörper² gleichzeitig erfolgte.

Der Grund für diese Entwicklung liegt darin, daß NMR-Spektren von gelösten Substanzen in der Hauptsache nur unter Beschränkung auf die dort dominierenden isotropen Anteile der chemischen Verschiebung und der skalaren Kopplung analysiert werden können. Die Hierarchie der auftretenden Effekte³ ist dagegen in Festkörper-NMR-Spektren eine völlig andere. Bedingt durch spezifische Eigenschaften wie Kernspinzahlnzahl und lokale Symmetrie am Ort des untersuchten Kerns ist eine der Vorgehensweise in der Lösungs-NMR-Spektroskopie analoge Auswertung meist nicht möglich, weil die im Festkörper auftretenden Wechselwirkungen anisotroper Natur sind. Daher ist ein Ziel der Festkörper-NMR-Spektroskopie, durch vielfältige Techniken möglichst lösungsnahe Bedingungen zu schaffen. Die eigentliche Stärke dieser Methode liegt jedoch darin, daß sie einen einzigartigen Zugang zu anisotropen Informationen bietet.

In diesem Zusammenhang kommt der Kernquadrupolwechselwirkung eine wichtige Stellung zu. Diese wird neben dem für den jeweiligen Kern charakteristischen Kernquadrupolmoment durch den elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort des Nuklids bestimmt. Anders als etwa die dipolare Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der Kerne oder die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) gibt es zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten eine Vielzahl analytischer Methoden. Die wichtigsten sind in diesem Zusammenhang die NMR-Spektroskopie,⁴ die NQR-Spektroskopie,⁵ die Mößbauer-Spektroskopie (MBS),⁶ Nuclear Orientation⁷ sowie die Methoden der gestörten Winkelkorrelation bzw. Verteilung.^{8,9} Die Wahl der Methode ergibt sich in erster Linie aus den jeweiligen Eigenschaften des zu untersuchenden Elementes bzw. Nuklids. Der Einsatz der Methoden MBS sowie die

der Winkelkorrelation bzw. Verteilung ist zum Beispiel von der Verfügbarkeit einer geeigneten γ -Strahlenquelle bzw. der Existenz von angeregten Kernzuständen mit geeigneter Lebensdauer abhängig.

Die Interpretation der experimentell bestimmten elektrischen Feldgradienten wurde lange Zeit durch den Mangel an Methoden zur Berechnung theoretischer Werte eingeschränkt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß diese Größe sehr empfindlich für selbst kleinste Einflüsse verschiedenster Art ist. Während einfache molekulare Systeme bereits sehr früh zumindest qualitativ erfaßt werden konnten,¹⁰ führten Versuche zur Beschreibung kristalliner Systeme in vielen Fällen zu unbefriedigenden Ergebnissen.^{11,12} Durch die ständige Weiterentwicklung der theoretischen Methoden und die Verfügbarkeit leistungsfähiger Computersysteme ist heute für kristalline Systeme eine *ab-initio*-Berechnung des Absolutwertes des elektrischen Feldgradienten möglich, sofern die Elementarzelle nicht allzu groß ist.¹³ Die große Empfindlichkeit dieser Größe wird auch an der Tatsache deutlich, daß sie im Rahmen iterativer Prozesse als Konvergenzkriterium herangezogen wird.¹⁴

Der auf diesem Wege gewonnene theoretische Zugang kann in außerordentlichem Maße zum Verständnis der Bindungsverhältnisse einer ganzen Reihe von Verbindungsklassen beitragen. Besonders bei Verbindungen mit gemischtem Bindungscharakter ionisch/kovalent ist es nun möglich, eine Brücke zwischen Bindungstheorie und dem Experiment zu schlagen.

Eine Verbindungsklasse von besonderem Interesse stellen die lithiumorganischen Verbindungen dar, die nach P.v.R. Schleyer et al.¹⁵ allgemein als Verbindung des Lithiums mit organischen Molekülen definiert sind. Im Gegensatz zu den Verbindungen der schwereren Alkalimetalle finden Organolithiumverbindungen eine vielfältige Anwendung in vielen Bereichen der organischen Synthese und Polymerchemie.¹⁶

Das Element Lithium nimmt nicht nur in organisch-chemischer bzw. metallorganischer Hinsicht eine Sonderstellung unter den Alkalimetallen ein. Auch unter dem Gesichtspunkt der NMR-Spektroskopie hat Lithium eine Ausnahmeposition inne. Die Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Grundgrößen (Tab. 1.1) der NMR-relevanten Isotope läßt bereits die Besonderheiten des Lithiums — insbesondere die des Isotops Lithium-6 — erkennen.

Für die NMR-Spektroskopie sind nur die Voraussetzungen des Alkalimetallnuklids ¹³³Cs vergleichbar günstig. Aus den Größen I , γ und Q können weitere Parameter wie der Linienformparameter¹⁸ l ($l = ((2I+3)Q^2)/((2I-1)I^2)$) berechnet werden, der ein

Kern	I	γ [$10^7 \frac{\text{rad}}{\text{Ts}}$]	Q [10^{-28}m^2]	l [10^{-57}m^4]	γ/l [$10^{-65} \frac{\text{rad}}{\text{Tsm}^4}$]
${}^6\text{Li}$	1	3.94	$-8.0 \cdot 10^{-4}$	1.28	3.1
${}^7\text{Li}$	3/2	10.40	$-4.0 \cdot 10^{-2}$	0.11	97.5
${}^{23}\text{Na}$	3/2	7.08	0.10	0.67	10.6
${}^{39}\text{K}$	3/2	1.24	$4.9 \cdot 10^{-2}$	0.16	7.8
${}^{41}\text{K}$	3/2	0.69	$6.0 \cdot 10^{-2}$	0.24	2.9
${}^{85}\text{Rb}$	5/2	1.60	0.26	1.35	1.2
${}^{87}\text{Rb}$	3/2	3.55	0.13	1.13	3.2
${}^{133}\text{Cs}$	7/2	3.53	$-3.0 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-5}$	41183.3

Tabelle 1.1: Kernspinquanzenzahl I , gyromagnetisches Verhältnis γ , Kernquadrupolmoment Q , Linienbreitenparameter l und Verhältnis γ/l^{17}

Maß für das Relaxationsverhalten darstellt. Sinnvoll ist ebenfalls, das Verhältnis zwischen γ und l zu berücksichtigen, denn an diesen Parametern wird die Ausnahmestellung der Nuklide ${}^6\text{Li}$ und ${}^{133}\text{Cs}$ besonders deutlich. Vor diesem Hintergrund läßt sich die häufige Anwendung ${}^6\text{Li}$ -NMR-spektroskopischer Methoden in der Strukturaufklärung lithiumorganischer Verbindungen in Lösung verstehen.¹⁹ Deutlich wird dies in jüngerer Zeit vor allem an der Entwicklung neuer mehrdimensionaler Experimente²⁰⁻²³ und Messungen von dynamischen Vorgängen.²⁴⁻²⁷ Bemerkenswert ist auch, daß das Nuklid ${}^7\text{Li}$ innerhalb der Gruppe der echten Quadrupolkerne die mit Abstand günstigsten Voraussetzungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen bietet. Damit stellt die Kombination ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ ein für die Elemente der ersten Hauptgruppe in dieser Form einzigartiges System dar.

Vergleichsweise wenig genutzt wurde dagegen die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Organolithiumverbindungen im Festkörper. Vor allem die Kernquadrupolwechselwirkung — obwohl in ihrer Bedeutung bereits früh erkannt^{28,29} — erfuhr erst durch die Arbeiten von L.M. Jackman³⁰⁻³⁷ neue Aufmerksamkeit. Dort wurde eine teilweise empirische, teilweise auf der Basis eines Punktladungsmodells geführte Korrelation zwischen der Aggregatform und der Quadrupolsplittingkonstante (QSC) zur Strukturaufklärung in Lösung genutzt. D.Johnels³⁸ benutzte erstmals die in Lösung bestimmte Quadrupolsplittingkonstante, um die ${}^7\text{Li}$ -Festkörper-MAS-NMR-Spektren von Arenlithiumverbindungen zu diskutieren.

In den letzten Jahren wurde der Quadrupolwechselwirkung des Lithiums in metallorganischen Verbindungen ein steigendes Interesse entgegengebracht.^{39–46} Die Betrachtungen waren aber meist auf sehr spezielle Fälle bezogen und wenig systematisch.

1.1 Festkörper–NMR–Spektroskopie am System Lithium–6/Lithium–7

Wie bereits einleitend erwähnt, stellt das System ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ in mehrfacher Hinsicht eine Besonderheit unter den Alkalimetallen dar. Im folgenden soll daher eine eingehendere Betrachtung dieses Systems unter Festkörper–NMR–spektroskopischen Gesichtspunkten erfolgen.

1.1.1 Relaxation

Zunächst soll nochmals auf die unterschiedliche Größe des Kernquadrupolmomentes Q für die Isotope Lithium–6 und Lithium–7 (Tab. 1.1) hingewiesen werden. Bezüglich der Relaxation resultiert daraus eine dem System ${}^{14}\text{N}/{}^{15}\text{N}$ ähnliche Situation. In beiden Fällen unterscheiden sich beide Isotope im jeweils aktiven Relaxationsmechanismus. Lithium–6 relaxiert hauptsächlich über dipolare Wechselwirkungen und damit unabhängig von der Größe des elektrischen Feldgradienten. Dies ist auch der Grund für die dominierende Rolle des Isotops Lithium–6 im Rahmen der Strukturaufklärung mittels Li–NMR–Spektroskopie in Lösung.¹⁹ Im Gegensatz dazu kann man bei Lithium–7 bei Anwesenheit eines entsprechenden elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns von schneller Quadrupolrelaxation ausgehen.¹⁹

Häufig können die Ergebnisse der ${}^6\text{Li}$ –NMR–spektroskopischen Untersuchungen sinnvoll durch relaxometrische Studien ergänzt werden. Während die Interpretation der experimentellen Daten auf der Basis eines dipolaren Relaxationsmechanismus (${}^6\text{Li}$) eine genaue Kenntnis der relevanten interatomaren Abstände voraussetzt, ermöglicht die Dominanz der Quadrupolwechselwirkung im Falle des Isotops ${}^7\text{Li}$ eine Interpretation nach dem vergleichsweise einfachen Modell der Quadrupolrelaxation (vgl. auch Kap. 1.2).³²

1.1.2 Quadrupolare und dipolare Wechselwirkung im Vergleich

Das Erscheinungsbild der Festkörper-NMR-Spektren wird maßgeblich durch das Verhältnis zwischen dipolarer Kopplung (Hamiltonoperator \hat{H}_D)

$$\hat{H}_D = \frac{2\pi D}{\hbar} \hat{I} \hat{D} \hat{I} \quad (1.1)$$

und der Quadrupolkopplung (Hamiltonoperator \hat{H}_Q)

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \hat{V} \hat{I} \quad (1.2)$$

bestimmt.⁴⁷ Überwiegt eine der beiden stark, erhält man entweder durch dipolare oder durch Quadrupoleffekte dominierte Spektren. Die jeweils andere Wechselwirkung kann dann als Störgröße behandelt werden. Liegen beide Effekte in etwa gleicher Größenordnung vor, so ist die Bestimmung der spektralen Parameter aus NMR-Daten stark erschwert.⁴⁷

Bei dem Isotopenpaar ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ kann davon ausgegangen werden, daß die quadrupolare Wechselwirkung \hat{H}_Q des Isotops Lithium-7 normalerweise um etwa ein bis zwei Größenordnungen (typischerweise ≤ 50 kHz) größer ist, als der dipolare Anteil \hat{H}_D (typische Werte um 1 kHz). Trotzdem bleiben dipolare Einflüsse besonders auf den Zentralübergang im ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektrum von lithiumorganischen Verbindungen nicht ohne Einfluß, besonders, wenn aufgrund von Aggregation die interatomaren Li-Li-Abstände klein sind.

Im Falle des Lithium-6 dagegen ist der Einfluß der dipolaren Wechselwirkung vergleichsweise größer gegenüber den Quadrupolanteilen. Typische Werte liegen hier bei 350 Hz für die dipolare Kopplung und 3 kHz als Quadrupolanteil.

Anders als die Quadrupolwechselwirkung kann die dipolare Kopplung zwischen benachbarten Lithiumkernen experimentell beeinflusst werden, indem man den ${}^6\text{Li}$ -Gehalt auf Anteile von 90% und mehr erhöht. Die homonukleare ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ -Kopplung kann dann durch die wesentlich schwächere, heteronukleare ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ -Kopplung ersetzt werden. Letztere kann nun durch ein Tripel-Resonanz-Experiment ausgeschaltet werden, bei dem neben der Protonen- auch eine gleichzeitige ${}^6\text{Li}$ -Entkopplung durchgeführt wird.^{46, 48}

1.1.3 Meßtechnik bei Festkörper–NMR–Experimenten

Die Festkörper–NMR–Spektroskopie an mikrokristallinen Pulvern ist im Laufe der Zeit zu einer der wichtigsten Ergänzungen der Röntgenstrukturanalyse geworden. Der entscheidende Nachteil der Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung ist die Notwendigkeit, Einkristalle zur Verfügung zu haben. Außerdem ist die Röntgenstrukturanalyse bei der Untersuchung von Kernen mit niedriger und mittlerer Ordnungszahl wenig geeignet.

Zur Messung von NMR–aktiven Kernen im Festkörper gibt es zahlreiche Methoden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten sollen im folgenden kurz beschrieben werden. Unterschieden werden muß dabei zwischen Kernen, die eine große natürliche Häufigkeit und eine hohe Empfindlichkeit besitzen und solchen, die stark isotopenverdünnt sind und ein kleines gyromagnetisches Verhältnis haben.

Die NMR–Spektroskopie an empfindlichen Kernen (hier ${}^7\text{Li}$) erfolgt im einfachsten Fall durch Anregung mittels 90° –Puls und anschließender Detektion unter Hochleistungs–Protonen–Entkopplung (High Power Proton Decoupling, HPPD)³ oder durch Entkopplung mittels Pulsfolgen.⁴⁹ Eine weitere Methode zur Unterdrückung oder Reduktion unerwünschter Wechselwirkungen der Kernspins ist die Rotation der Probe um den magischen Winkel (Magic–Angle–Spinning, MAS).⁵⁰

Bei der Messung unempfindlicher Kerne, wie z.B. ${}^{13}\text{C}$ oder ${}^6\text{Li}$ muß man jedoch auf andere Techniken zurückgreifen, weil aufgrund der geringen Empfindlichkeit die Meßzeiten im Falle direkter Anregung erheblich ansteigen würden. Außerdem kann das Auftreten von Rotationsseitenbanden bei MAS–Experimenten eine Auswertung erschweren.

1.1.3.1 Die Kreuzpolarisation

Die Kreuzpolarisation (CP) ist eine NMR–Technik, mit der Magnetisierung von empfindlichen auf unempfindliche Kerne übertragen werden kann.⁵¹ Der zugrunde liegende Mechanismus im Festkörper ist die dipolare Kopplung. Durch die Kreuzpolarisation ergeben sich im Wesentlichen zwei Vorteile. Zum einen folgt ein Intensitätsgewinn von maximal $\frac{I}{I_0} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S}$, d.h. im Falle der Übertragung der Magnetisierung von ${}^1\text{H}$ auf ${}^{13}\text{C}$ etwa ein Faktor vier.

Zum anderen ist für die kürzeste mögliche Wiederholrate des Experimentes nicht

mehr die longitudinale Relaxationszeit T_1 der Heterokerne ausschlaggebend, sondern die der Protonen. Die T_1 -Zeit von ${}^6\text{Li}$ beispielsweise kann sich über mehrere Minuten erstrecken, während sie für Protonen im allgemeinen im Bereich von wenigen Sekunden liegt. Dadurch ergibt sich bei der Anwendung der Kreuzpolarisation ein erheblicher Zeitgewinn.

Die entsprechende Pulssequenz ist in Abb. 1.1 dargestellt. Durch einen 90° -Puls auf dem Protonenkanal wird die Magnetisierung in die x,y -Ebene des rotierenden Koordinatensystems transferiert und dort durch ein Spinlockfeld festgehalten. Durch ein gleichzeitig angelegtes Spinkontaktfeld erfolgt dann der Magnetisierungstransfer auf den unempfindlichen Kern.

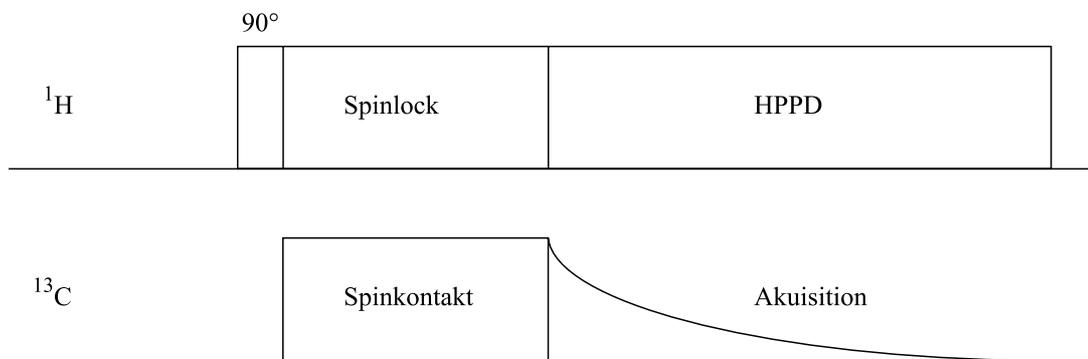


Abbildung 1.1: Pulssequenz für das CP-Experiment im Festkörper

Um einen wirkungsvollen Magnetisierungstransfer zu erzielen, muß dabei die Hartmann-Hahn-Bedingung⁵² eingehalten werden.

$$B_{1I}\gamma_I = B_{1S}\gamma_S \quad (1.3)$$

mit $\gamma_{I,S}$: gyromagnetisches Verhältnis

$B_{1I,1S}$: Stärke des Spinlock-/Spinkontaktfeldes

Ein Nachteil des Kreuzpolarisationsexperimentes ist, daß Aussagen über die Stöchiometrie aufgrund der Signalintensitäten nicht ohne weiteres möglich sind, da die Effektivität der Magnetisierungsübertragung vom Grad der Kopplung an das Protonenreservoir abhängig ist. Um die Intensitäten der erhaltenen Signale vergleichen zu können, muß entweder eine Untersuchung der Dynamik der Kreuzpolarisation, also bei variabler Kontaktzeit τ gemessen werden, oder ein MAS-Experiment ohne CP

durchgeführt werden. Beide Alternativen bringen aber aus oben erwähnten Gründen einen erheblichen Zeitaufwand mit sich.

1.1.3.2 Das SELTICS-Experiment

Die Anwendung der Magic-Angle-Spinning-Technik basiert darauf, daß sich die Diagonalelemente des Abschirmungstensors $\vec{\sigma}$ bei Rotation um den magischen Winkel zu null mitteln. Als Folge erhält man ein Spektrum mit Resonanzen bei isotropen Frequenzen. Es ist aus technischen Gründen jedoch nicht immer möglich, mit größerer Frequenz als die der Anisotropie der chemischen Verschiebung zu rotieren, so daß unter diesen Bedingungen die Intensität eines einzelnen Signals auf einen Zentralübergang mit der isotropen Frequenz und Rotationsseitenbanden verteilt ist, die um ein Vielfaches der Rotationsfrequenz verschoben sind. Da die Interpretation komplizierter Spektren auf der Basis der isotropen chemischen Verschiebungen durch das Auftreten von Rotationsseitenbanden gestört wird, hat es verschiedene Versuche gegeben, diese zu eliminieren. Die gebräuchlichen Pulssequenzen sind das TOSS-Experiment (Total Suppression of Spinning Sidebands)⁵³ und das SELTICS-Experiment (Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift).⁵⁴

Das TOSS-Experiment besteht aus einer vergleichsweise langen Pulsfolge und arbeitet nur bei sehr kurzen Pulsdauern zuverlässig. Dabei werden durch destruktive Interferenzen die Teile des FID gelöscht, die im Spektrum für das Auftreten von Rotationsseitenbanden verantwortlich sind.

Eine verbesserte TOSS-Sequenz ist das SELTICS-Experiment. Diese Pulssequenz (Abb. 1.2) verwendet — nach der bereits beschriebenen Pulsfolge zur Kreuzpolarisation — eine Abfolge von zwei 180°-Pulsen auf dem ¹³C-Kanal, jeweils mit derselben Dauer und Amplitude. Zwischen diesen Pulsen wird jeweils auf dem ¹H-Kanal entkoppelt. Dadurch wird die Evolution der chemischen Verschiebung wirkungsvoll unterdrückt und ein Echo des isotropen Teils der chemischen Verschiebung genau eine Rotorperiode nach dem Start der Pulssequenz erzeugt.

Danach erfolgt unter Hochleistungs-Protonen-Entkopplung die Datenakquisition auf dem ¹³C-Kanal. Durch diese Technik ist es möglich, Rotationsseitenbanden wirkungsvoll zu unterdrücken, ohne die beschriebenen Nachteile des TOSS-Experimentes in Kauf nehmen zu müssen. Die SELTICS-Pulsfolge ist kürzer als die TOSS-Sequenz und arbeitet mit längeren Pulsen, ohne aber gegenüber dem TOSS-Experiment an Intensität im Zentralübergang einzubüßen.

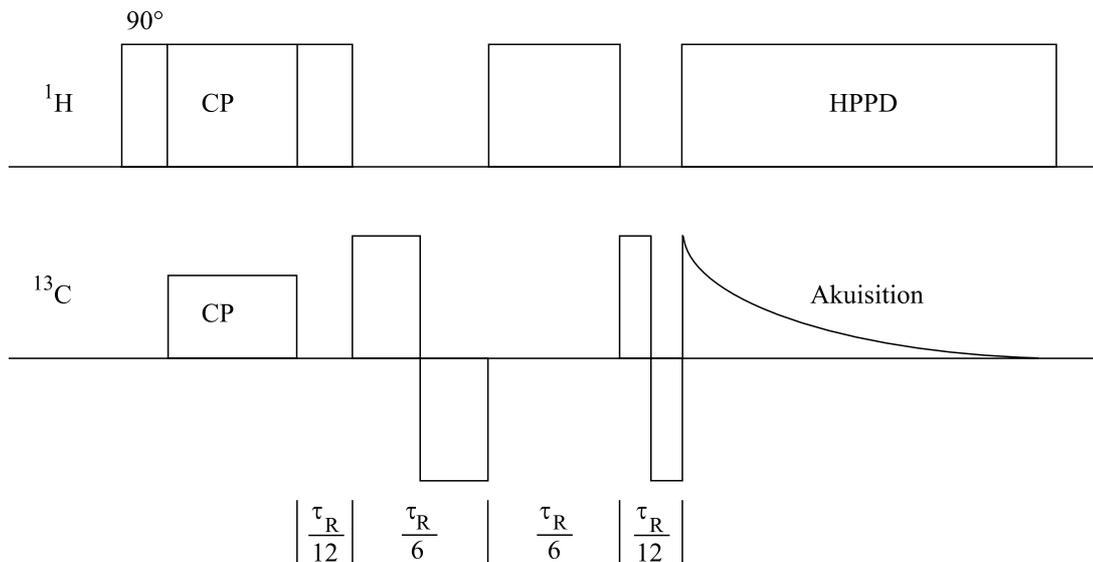


Abbildung 1.2: Pulssequenz für das SELTICS-Experiment im Festkörper

Die Größe τ_R (vgl. Abb. 1.2) steht für die Frequenz der Rotation um den magischen Winkel in Hz. Die entsprechenden Intervalle im Pulsprogramm müssen demnach an die jeweils verwendete Rotationsfrequenz angepaßt werden.

1.1.4 NMR-Methoden zur Untersuchung der Quadrupolwechselwirkung

Die Wahl einer geeigneten NMR-Technik zur Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstante

$$\chi = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (1.4)$$

mit e : Elementarladung

Q : Kernquadrupolmoment

V_{zz} : größte Komponente des elektrischen Feldgradienten

und des Asymmetrieparameters der Quadrupolkopplungskonstante

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad \text{mit} \quad V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx} \quad (1.5)$$

mit V_{ii} : i -Komponente des elektrischen Feldgradienten

hängt in der Hauptsache von dem Verhältnis zwischen Quadrupolfrequenz und Larmorfrequenz ν_Q/ν_L ab. Nur für den Fall, daß ν_L deutlich größer als ν_Q ist, läßt sich die Quadrupolwechselwirkung sinnvoll nach erster Ordnung behandeln.⁵⁵ Andernfalls müssen zusätzliche Effekte zweiter Ordnung berücksichtigt werden. In diesem Fall erfolgt für Nuklide mit halbzahligem Kernspin die Bestimmung der Quadrupolkopplung χ und des Asymmetrieparameters η_Q in der Regel durch Analyse des anisotrop verbreiterten Zentralübergangs. Schwierigkeiten durch eine Überlagerung von Signalen können dabei durch ein Double Angle Spinning (DAS)⁵⁶– oder Multiquanten Magic Angle Spinning (MQMAS)^{57–59}–Experiment umgangen werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Nutations-Spektroskopie,⁶⁰ die auf der Abhängigkeit der Nutationsfrequenz von den Quadrupolparametern beruht. Für manche Konstellationen ist eine Bestimmung von χ und η_Q aus den Signalen der Satellitenübergänge SATRAS (Satellite Transfer)⁶¹ von Vorteil. Voraussetzung dafür ist jedoch eine homogene Anregung des gesamten Spektralbereiches.

Für die Lithiumisotope liegt die Quadrupolkopplungskonstante deutlich unter 1 MHz, weshalb man auch bei den in der NMR-Spektroskopie üblichen Feldstärken ($\nu_Q/\nu_L \ll 1$) von schwacher Quadrupolwechselwirkung spricht. Unter der Annahme, daß die zweite Ordnung der Quadrupolverschiebung $\nu_{Q,max}^{(2)} - \nu_L$ kleiner als die Rotationsfrequenz ν_R ist, ergibt sich für Kerne mit halbzahliger Kernspinquantenzahl die anisotrope Verbreiterung des Zentralübergangs $-1/2 \rightarrow +1/2$ zu:⁴⁷

$$\Delta\nu_{Q,max}^{(2)} - \nu_L = \frac{1}{504} (\eta + 6)^2 \frac{\nu_Q^{(2)}}{\nu_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (1.6)$$

mit ν_Q : Quadrupolfrequenz $\nu_Q = \frac{3}{2I(2I-1)}\chi$

ν_L : Larmorfrequenz

Die größte bisher beobachtete Quadrupolkopplungskonstante für Lithium-7 wird für die Verbindung Lithiumdiisopropylamid beobachtet und liegt bei ca. 600 kHz.⁴⁶ Bei einem Asymmetrieparameter η_Q von 1 ergibt sich nach Gl. 1.6 bei einem Magnetfeld von 7.05 T (Larmorfrequenz ν_L (^7Li) = 116 MHz) ein $\Delta\nu_{Q,max}^{(2)}$ von 225 Hz. Dieser Wert liegt aber schon in der Größenordnung der Linienbreite des Zentralübergangs.

Eine Bestimmung der Quadrupolparameter auf diesem Wege ist also wenig sinnvoll. Für das Isotop Lithium-6 ($\chi_{max} \approx 12$ kHz) ist ein wesentlich kleinerer Einfluß der Quadrupoleffekte zweiter Ordnung zu erwarten. Ein besserer Zugang zur Quadrupolkopplungskonstante χ und zum Asymmetrieparameter η_Q liegt in der Analyse der anisotrop verbreiterten Übergänge $-3/2 \rightarrow -1/2, +1/2 \rightarrow +3/2$ (Lithium-7) bzw. $-1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow +1$ (Lithium-6). Eine genauere Beschreibung der Auswertung von statischen und MAS-Spektren bei schwacher Quadrupolwechselwirkung wird später erfolgen.

1.1.5 Die chemische Verschiebung von Lithium-6 und Lithium-7

Die chemische Verschiebung ist ein weiterer wichtiger Parameter, der in der NMR-Spektroskopie wertvolle Hinweise auf die Struktur liefert. Im Prinzip kann man davon ausgehen, daß die isotrope chemische Verschiebung für beide Lithiumisotope gleich ist. Für vergleichende Untersuchungen ist es jedoch günstiger, die Verschiebungswerte für Lithium-6 heranzuziehen, da hier die Verschiebung des Schwerpunktes $\nu_{m-1,m}^G$ der isotropen Linie bei der oben erwähnten Betragsgleichheit von $\Delta\nu_{1/2}$ und $\Delta\nu_{Q,max}^{(2)}$ bestimmbar ist. Sie ergibt sich zu:⁶²

$$\nu_{m-1,m}^G = \nu_L - \frac{1}{30} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \frac{\nu_Q^2}{\nu_L} [I(I+1) - 3 - 9m(m-1)] \quad (1.7)$$

Die aus Spektren bestimmten Verschiebungen des Isotops Lithium-6 können ohne Einbeziehung der Quadrupolparameter interpretiert werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim Isotop Lithium-7 nach Gl. 1.7 eine Verschiebung des Schwerpunktes von bis zu 100 Hz ($\hat{=} 1$ ppm) auftreten kann, während sich für ${}^6\text{Li}$ Werte kleiner 1 Hz ergeben.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher bei der Auswertung der Lithiumspektren nur die chemischen Verschiebungen des Isotops Lithium-6 berücksichtigt.

1.1.6 Experimentelle Bestimmung der Quadrupolparameter aus NMR-Spektren

Die im folgenden beschriebenen Ausführungen beschränken sich auf das für das Isotopenpaar ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ typische Verhältnis $\nu_Q/\nu_L \ll 1$. Für den Fall größerer Quadrupolwechselwirkung wird auf andere NMR-spektroskopische Arbeiten verwiesen.^{47,63}

1.1.6.1 Methoden

Für die Bestimmung der Quadrupolparameter aus statischen oder MAS-Spektren bedient man sich im wesentlichen zweier Verfahren, die sich gegenseitig ergänzen.

Zum einen kann eine direkte Auswertung unmittelbar aus den Spektren erfolgen, indem man, wie in Abb. 1.3 gezeigt, die inneren (i) und äußeren (a) Singularitäten bestimmt.^{63,64}

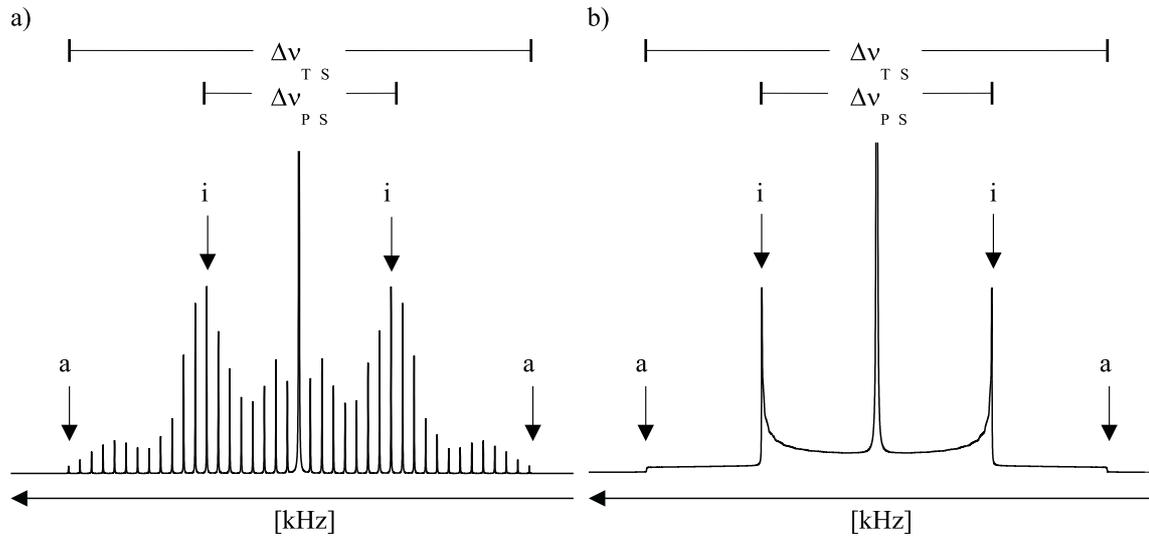


Abbildung 1.3: Simulierte NMR-Spektren ($I=3/2$, $\chi=200$ kHz, $\eta_Q=0$);
a) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz); b) statisches Spektrum

Die Quadrupolparameter ergeben sich dann folgendermaßen:

$$\chi = \frac{2}{3} I \Delta \nu_{TS} \quad \xrightarrow{I=3/2} \quad \chi = \Delta \nu_{TS} \quad (1.8)$$

$$\eta_Q = 1 - \frac{2\Delta\nu_{PS}}{\Delta\nu_{TS}} \quad (1.9)$$

mit ν_{TS} : Breite des Quadrupolmusters

ν_{PS} : Abstand der inneren Singularitäten (vgl. Abb. 1.3)

Eine direkte Analyse der Signalform ist oft erschwert, wenn komplexere Verhältnisse vorliegen, ähnlich dem Fall komplizierter skalar gekoppelter Spinsysteme in Lösung. Dies tritt besonders dann auf, wenn als Störgröße mehr als ein Hamilton-Operator zu berücksichtigen ist oder mehrere Signale sich überlagern.

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots \quad (1.10)$$

Auch in den letztgenannten Fällen können die exakten Werte der Quadrupolparameter durch Simulation der Spektren und durch iterative Anpassung erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu das Programm QUASAR von J.-P. Amoureux et al.⁶³ verwendet. Das Programm zeichnet sich dadurch aus, daß neben Quadrupolwechselwirkung und isotroper chemischer Verschiebung auch Einflüsse der Anisotropie der chemischen Verschiebung und der dipolaren Kopplung berücksichtigt werden können. Letztere beschränkt sich jedoch auf homonukleare Anteile. Homogene Beiträge zur Linienform werden durch eine entsprechende Linienverbreiterung und -form berücksichtigt.

1.1.6.2 Statische Li-NMR-Spektren

Wie später noch ausführlich erklärt wird, kann die Bestimmung der Quadrupolparameter aus ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren mit technischen Schwierigkeiten verbunden sein. Es kann daher sinnvoll sein, ein statisches Li-NMR-Spektrum aufzunehmen. Die Vor- und Nachteile dieser Methode sollen im folgenden diskutiert werden.

Die Zusammenfassung der Intensität in Rotationsseitenbanden bei MAS-Experimenten kann prinzipiell mit einem Verlust an Auflösung bezüglich der anisotropen Information verbunden sein. Besonders Beiträge zweit- und drittrangiger Wechselwirkungen können deswegen genauer aus statischen Spektren ermittelt werden. Diese Information, in statischen NMR-Spektren polykristalliner Proben quasi in analoger Form vorliegend, wird im Zuge des Refokussierungsmechanismus der MAS-Technik digitalisiert. Mit abnehmender Digitalisierungsrate (zunehmender MAS-Frequenz)

geht indirekt proportional zum Empfindlichkeitsgewinn sukzessiv anisotrope Information verloren.

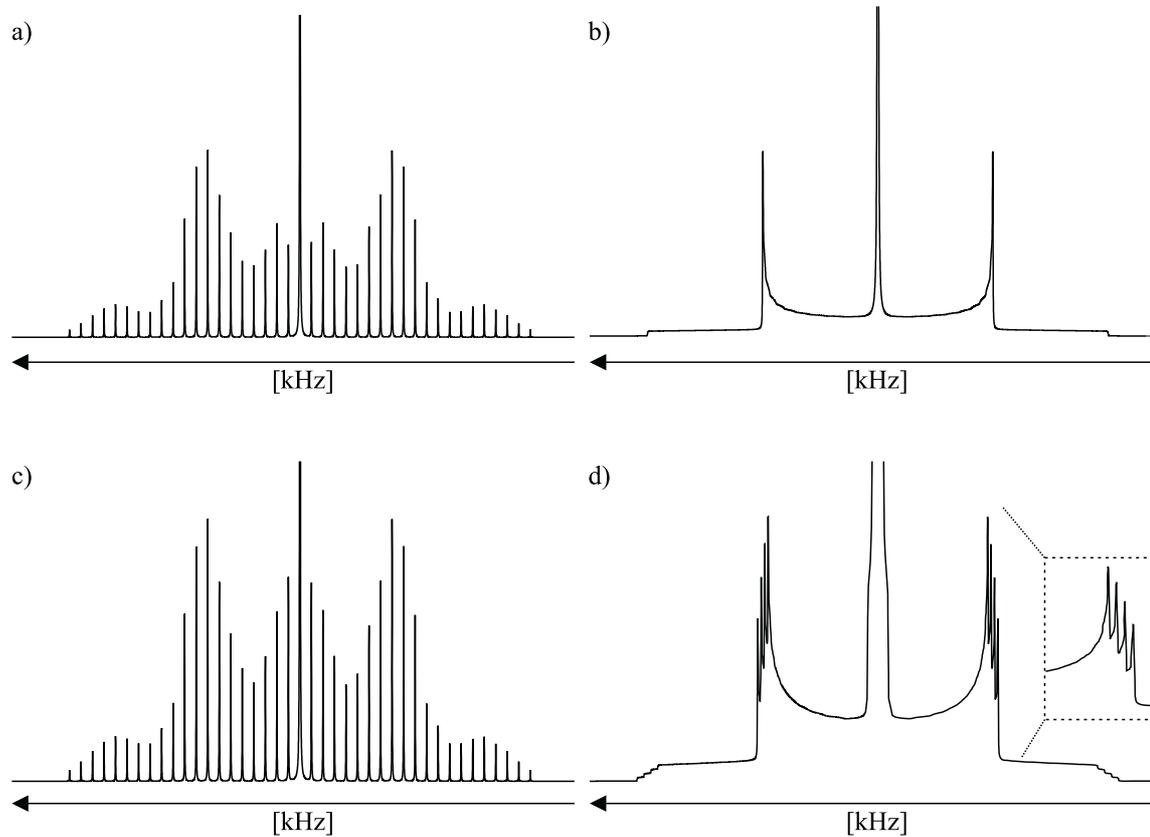


Abbildung 1.4: Simulierte NMR-Spektren ($I=3/2$, $\chi=200$ kHz, $\eta_Q=0$);
 a) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz, $D_{IS}=0$ Hz); b) statisches Spektrum ($D_{IS}=0$ Hz); c) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz, $D_{IS}=1500$ Hz); d) statisches Spektrum ($D_{IS}=1500$ Hz)

Liegen beispielsweise, wie in Abb. 1.4, neben einer dominierenden Quadrupolwechselwirkung ($\chi=200$ kHz) vergleichsweise kleine Einflüsse dipolaren Ursprungs ($D_{IS}=1500$ Hz) vor, so kommt es zu einer signifikanten Änderung des NMR-Signals im statischen Spektrum, während im MAS-Spektrum nahezu kein Unterschied erkennbar ist. Lediglich die Rotationsseitenbanden erster und zweiter Ordnung nehmen an Intensität zu. Anders als im statischen Spektrum ist hier z.B. die Zahl der koppelnden Kerne bzw. deren Spinquantenzahl nicht direkt ersichtlich.

Neben diesen Vorteilen ist die Durchführung und Auswertung statischer Festkörper-NMR-Spektren aber mit einer Reihe von Nachteilen verbunden. Zum einen erschwert das schlechtere Signal-/Rausch-Verhältnis eine Interpretation. Nur für Kerne mit re-

lativ kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeiten können Spektren mit zufriedenstellender Qualität erhalten werden.

Bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer dipolarer Wechselwirkungen wird zudem eine Ermittlung der dipolaren Kopplung erschwert, weil die bereits in Abb. 1.4 angedeutete Abflachung der Singularitäten ein Ausmaß erreichen kann, bei dem nicht mehr sinnvoll zwischen Signal und Grundlinie unterschieden werden kann. Eine exakte Bestimmung der Quadrupolparameter ist dann nicht mehr möglich.

Die zur Aufnahme statischer Spektren notwendige Echosequenz (Abb. 1.5) ist sehr empfindlich für Einflüsse dipolarer Art, was ein individuelles Anpassen an die einzelnen Systeme erforderlich macht.⁶⁵ Kann — wie z. B. für an Kohlenstoffatome gebundene Deuteriumatome meist gegeben — eine signifikante homonukleare dipolare Kopplung ausgeschlossen werden und können heteronukleare Beiträge (z.B. zu Protonen) vernachlässigt oder durch entsprechende Techniken beseitigt werden, so ist die Aufnahme von statischen Spektren der MAS-Alternative oft vorzuziehen.

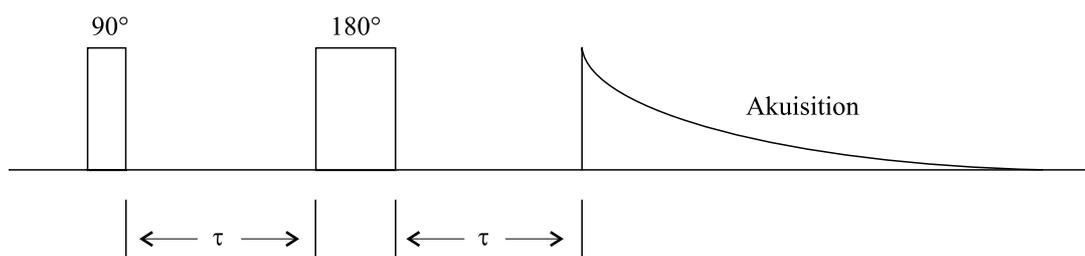


Abbildung 1.5: Pulssequenz für das Spin-Echo-Experiment im Festkörper

1.1.6.3 Li-MAS-NMR-Spektren

Sind nur die Quadrupolparameter von Interesse, so ist der als Nachteil empfundene Informationsverlust bei den MAS-NMR-Spektren zu vernachlässigen. Er kann sogar von Vorteil sein, weil die Quadrupolparameter, wie beschrieben, durch die Analyse der Satellitenübergänge ermittelt werden können. Die veränderten Signalintensitäten der Rotationsseitenbanden niedriger Ordnung können dann unberücksichtigt bleiben oder zusammengefaßt behandelt werden. Wegen des besseren Signal-/Rausch-Verhältnisses können die äußeren Singularitäten im Vergleich zum statischen Spektrum meist eindeutig bestimmt werden, so daß eine direkte Auswertung möglich ist. Bei einer genaueren Datenanalyse sollte aber stets eine Simulation des experimentellen Spek-

trums erfolgen, die dann auch die Intensitäten der Rotationsseitenbanden niedriger Ordnung berücksichtigt.

Auf die Aufnahme von Signalechos kann bei Verwendung der MAS-Technik verzichtet werden, da die Information über die anisotropen Anteile nicht ausschließlich im ersten, durch das Abklingen des Hochfrequenzpulses beeinflussten Teil des FID konzentriert ist. Vielmehr verteilt sie sich ebenfalls auf die Intensitäten der Rotationsseitenbanden höherer Ordnung.

Bei Vorliegen schwacher Quadrupolwechselwirkung muß die im MAS-Experiment eingestellte Rotationsfrequenz vergleichsweise gering sein, um eine ausreichende spektrale Auflösung für eine direkte Analyse der Spektren sicherzustellen. Dies wirft in der Praxis häufig das Problem auf, daß die gelegentlich notwendige Rotationsfrequenz von unter 3 kHz mit derzeit kommerziell erhältlichen Double-Bearing-MAS-Probenköpfen nicht in ausreichend konstanter Weise realisierbar ist. Erst oberhalb von etwa 3 kHz wird das System stabil und zeigt nicht die für niedrigere Frequenzen typischen Schwankungen von bis zu 50% des Mittelwertes.

Selbst bei kleinen Abweichungen findet durch die in MAS-Experimenten bei langsamer Rotation beobachtete hohe Ordnung an Rotationsseitenbanden eine sehr starke Skalierung dieses Effektes statt. Als Resultat erhält man die effektive Linienbreite als Funktion der Ordnung der Linie. Für die direkte Auswertung der Spektren bedeutet dies, daß gerade die Rotationsseitenbanden höchster Ordnung, also die, die Aufschluß über die Größe der Quadrupolkopplung geben, maximal von diesem Effekt betroffen sind.

Wenn bei Vorliegen mehrerer chemisch nicht äquivalenter Spezies eine wenig strukturierte Überlagerung dipolar verbreiteter Spektren resultiert, wird der Einsatz der MAS-Technik unverzichtbar. Besonders bei einem sehr kleinen Verschiebungsbereich — typisch für Lithium-6 und Lithium-7 — kommt dies zum Tragen.

Wie in Abb. 1.6 gezeigt, wird die spektrale Information durch dipolare Wechselwirkung maskiert. Im MAS-Spektrum dagegen ist die Zahl der nicht äquivalenten Spezies gut zu erkennen und es können sogar in guter Näherung die relativen Konzentrationen bestimmt werden. Die Ermittlung der Quadrupolparameter χ_i und $\eta_{Q,i}$ kann anschließend nach den bereits erörterten Methoden erfolgen.

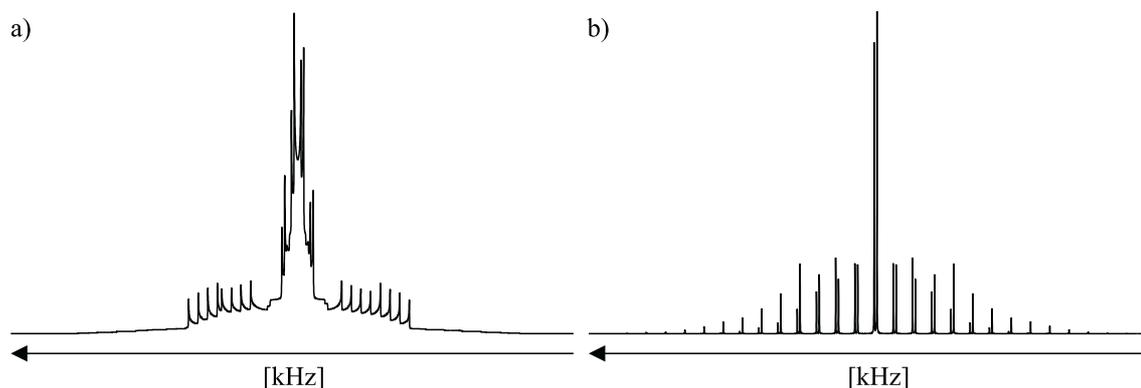


Abbildung 1.6: Vergleich zwischen statischem und MAS-Spektrum ($\chi_1=200$ kHz, $\chi_2=100$ kHz, $\eta_{Q,1}=\eta_{Q,2}=0$, $\Delta\delta=4$ ppm);
a) statisches Spektrum; b) MAS-Spektrum ($\nu_R=5$ kHz)

1.1.7 Resümee

Die dargestellten Zusammenhänge sprechen für die Bestimmung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Lithiumkerns mittels Spektrensimulation von ^7Li -MAS-Spektren. Auch im Falle komplexer Signalmuster kann auf diesem Wege eine weitgehend gesicherte Auswertung erfolgen. Die im folgenden in Hinsicht auf Zusammenhänge mit der Molekülstruktur lithiumorganischer Verbindungen im Festkörper diskutierten spektralen Größen wurden deshalb grundsätzlich durch Simulation der Spektren bestimmt. Für eine erste Abschätzung der jeweils vorliegenden Verhältnisse ist aber in vielen Fällen auch die direkte Auswertung hilfreich.

1.2 Die Quadrupolparameter und der elektrische Feldgradient

Die theoretische Beschreibung der Quadrupolparameter ist direkt mit dem elektrischen Feldgradienten am Ort des entsprechenden Kerns verknüpft. Der Feldgradient hat die Form eines Ellipsoids mit drei verschiedenen Hauptachsen V_{zz} , V_{yy} und V_{xx} . Je nach Betrag dieser Komponenten kann der Feldgradient zum Rotationsellipsoid ($V_{yy}=V_{xx}$) oder sogar zur Kugel ($V_{zz}=V_{yy}=V_{xx}$) entarten (Abb. 1.7)

Die Quadrupolkopplungskonstante χ ist durch die größte Komponente V_{zz} des Tensors des elektrischen Feldgradienten \vec{V} bestimmt:

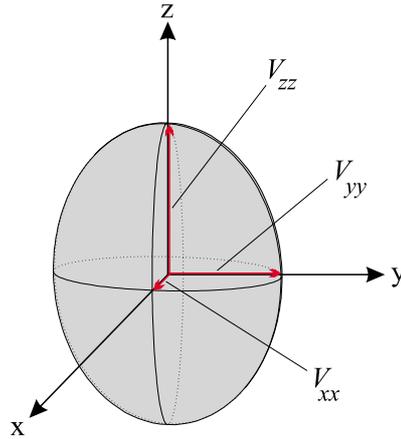


Abbildung 1.7: Form des elektrischen Feldgradienten mit seinen drei Hauptachsen

$$\chi = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (1.11)$$

mit e : Elementarladung

Q : Kernquadrupolmoment

Der Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung η_Q ist in folgender Weise mit den Komponenten des Feldgradienten verknüpft:

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad \text{mit} \quad V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx} \quad (1.12)$$

mit V_{ii} : i -Komponente des elektrischen Feldgradienten

Der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung⁵⁵ ist aus den drei Hauptkomponenten V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} zu erhalten:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I}_V \hat{I} \quad (1.13)$$

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} \frac{1}{2} [3\cos^2\theta - 1 - \eta_Q \sin^2\theta \cos(2\phi)] \frac{1}{2} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] \quad (1.14)$$

mit θ, ϕ : Polarkoordinaten des B_0 -Feldes im PAS des EFG

Die Form, in der sich Gl. 1.14 auf die NMR-Spektren auswirkt, wurde bereits in Kapitel 1.1.1 besprochen. Im folgenden sollen kurz die zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten bekannten Methoden vorgestellt werden.

1.2.1 Das Punktladungsmodell

Das wohl einfachste Modell zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten liegt den aus der klassischen Physik bekannten Definitionen der elektrischen Größen zugrunde. Demzufolge trägt eine Ladung q , die sich im Abstand r vom gewählten Ursprung befindet, zu den einzelnen Komponenten V_{ij} des elektrischen Feldgradienten in folgender Art und Weise bei:

$$V_{ij} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \delta_{ij} \frac{1}{r^3} \right) \quad (1.15)$$

mit δ_{ij} : Kroneckersymbol

Der gesuchte elektrische Feldgradient am Ort des interessierenden Ions einer ionischen Verbindung ergibt sich dann als Summe der Beiträge der Ionen in der Umgebung gemäß Gl. 1.16.

$$V_{ij}(\text{Ionen}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Z_k}{r_k^5} \begin{pmatrix} 3x_k^2 - r^2 & 3x_k y_k & 3x_k z_k \\ 3x_k y_k & 3y_k^2 - r^2 & 3y_k z_k \\ 3x_k z_k & 3y_k z_k & 3z_k^2 - r^2 \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

mit Z_k : (Teil-)Ladung des k-ten Atoms

In realen Festkörpern sind die Bindungskräfte in der Regel nicht rein ionischer Natur, sondern beinhalten auch mehr oder weniger starke kovalente Anteile. Es ist schon länger bekannt, daß der elektrische Feldgradient sehr empfindlich ist für selbst kleinste Änderungen in der elektronischen Umgebung von Atomen.⁶⁶ Die starke Abhängigkeit der Gradientenkomponenten V_{ij} vom Abstand r ist die Ursache für dieses Verhalten. Folglich tragen Valenzelektronen mit einer Bahndrehimpulsquantenzahl $l \geq 1$ aufgrund ihrer Nähe zum Ort des Kerns maßgeblich zum elektrischen Feldgradienten bei. Im Rahmen eines verfeinerten Modells müssen also zusätzlich zu den als Punktladungen angenommenen Gitterbausteinen die Einflüsse der näheren Umgebung berücksichtigt werden.⁶⁷

$$V_{ij}(\text{Valenzelektronen}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \psi^* \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \delta_{ij} \frac{1}{r^3} \right) \psi d\nu \quad (1.17)$$

Ausgehend von dem so erweiterten Modell entwickelten C.H. Townes und B.P. Dingle¹⁰ bereits 1949 ein vielfältig angewandtes Näherungsverfahren, mit dem die Diskussion der Bindungsverhältnisse für eine ganze Reihe von Verbindungsklassen möglich wurde.⁶⁷

In vielen Fällen reicht diese Näherung nicht aus und es werden keine Übereinstimmungen mit dem Experiment erzielt.⁶⁸ Ein Problem ist z.B., daß bei leicht polarisierbaren Ionen höhere Momente mit in die Rechnung einbezogen werden müssen. Unter der Voraussetzung nichtsphärischer Geometrie und einer Reihenentwicklung von V_{ij} erhält man:

$$V_{ij,Gitter} = V_{ij,P} + V_{ij,D} + V_{ij,Q} + \dots \quad (1.18)$$

mit $V_{P,D,Q,\dots}$: Monopol-, Dipol-, Quadrupol-, ...anteil

Prinzipiell ist auf diesem Wege eine genaue Bestimmung der Gitterbeiträge möglich. In der Praxis jedoch lassen sich die höheren Momente der Ionen selten genau bestimmen.⁶⁸

Untersuchungen an Lithiumamiden haben gezeigt, daß man in der Lage ist, experimentelle Trends anhand der mit dem Punktladungsmodell berechneten Quadrupolparameter zu erklären. Entsprechend parametrisierte Rechnungen in früheren Arbeiten konnten auch zeigen, daß in erster Linie die erste Koordinationssphäre um den interessierenden Kern den Hauptbeitrag zum elektrischen Feldgradienten liefert.⁴⁶ Dies darf jedoch nicht darüber hinweg täuschen, daß das Punktladungsmodell nur eine Näherung darstellt.

1.2.2 Quantenmechanische Modelle

Im Rahmen quantenmechanischer Ansätze treten die meisten im vorherigen Abschnitt erwähnten Probleme nicht auf. Am Ende einer quantenmechanischen Rechnung liegt immer das Modell der Ladungsdichteverteilung ρ einer Verbindung vor. Dies hat den großen Vorteil, daß damit das elektrostatische Potential am Kernort exakt nach Gl. 1.19 bestimmt werden kann.

$$V = \int \frac{\rho}{r} d\nu \quad (1.19)$$

Die zweite Ableitung nach den jeweiligen Ortskoordinaten ergibt dann die einzelnen Komponenten des elektrischen Feldgradienten. Genauere Informationen zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten aus der Ladungsdichte können einer Abhandlung von P. Herzig entnommen werden.⁶⁹

Ein entscheidender Nachteil der quantenmechanischen Berechnungen sind die hohen Anforderungen an die notwendige Computerhardware. Trotz leistungsfähiger Systeme können bereits Rechnungen an nicht allzu großen Verbindungen lange Zeit in Anspruch nehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an Modellverbindungen sowohl Rechnungen nach dem Punktladungsmodell durchgeführt, als auch quantenmechanische Betrachtungen an Systemen, von denen experimentelle Daten verfügbar waren. Die Rechnungen zum einfacheren Punktladungsmodell wurden mit Hilfe des Programmes PCM (Point charge modell) durchgeführt, wie dies auch schon von M. Hartung⁴⁶ verwendet wurde. Quantenmechanische Ansätze an weiteren Modellverbindungen wurden mit Hilfe der Programmpakete GAMESS⁷⁰ und SPARTAN⁷¹ verfolgt und zur *ab-initio*-Berechnung an den konkreten Verbindungen wurde auf das Programm Gaussian98⁷² zurückgegriffen.

2 Zielsetzung dieser Arbeit

Vor diesem Hintergrund sollten in der vorliegenden Arbeit unter besonderer Berücksichtigung der Kernquadrupolwechselwirkung untersucht werden, in welcher Form die NMR-spektroskopisch außergewöhnliche Kombination der Isotope ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ für die Strukturuntersuchung an polykristallinen organischen Verbindungen des Lithiums genutzt werden kann.

Ferner war es Ziel dieser Arbeit, die ${}^7\text{Li}$ -Quadrupolkopplungskonstante als empirischen Strukturparameter zu etablieren, der über Bindungswinkel und Ladungsverhältnisse Auskunft gibt.

Für diese Studien sollten geeignete Modellsysteme gefunden werden, die einerseits die wesentlichen Merkmale lithiumorganischer Verbindungen aufweisen und andererseits eine Interpretation von individuellen Nebeneffekten wie z.B. Solvation oder Substituenteneffekte gestatten. Im Rahmen der Bearbeitung spezieller Problemstellungen sollten auch andere NMR-aktive Nuklide in die Untersuchungen mit einbezogen werden.

Weiterhin sollte der Versuch unternommen werden, durch Anwendung jeweils geeigneter klassischer und quantenmechanischer Methoden das Verhalten der experimentell bestimmten Quadrupolparameter zu erfassen und die theoretischen den experimentellen Werten gegenüberzustellen.

3 Festkörper–NMR– spektroskopische Untersuchungen an lithiumorganischen Verbindungen

3.1 Strukturen lithiumorganischer Verbindungen im Festkörper

Die Substanzklasse der lithiumorganischen Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel R_3CLi zeichnet sich durch eine Vielzahl von möglichen Strukturen aus. Dies geht zurück auf das Bestreben des Lithiums, eine Koordinationszahl von vier zu erreichen. Daher liegen lithiumorganische Verbindungen normalerweise nicht in monomerer Form vor, sondern bilden Aggregate unterschiedlicher Größe. Auch die Verfügbarkeit zusätzlicher Komplexliganden hat einen wesentlichen Einfluß auf Aggregatform und -größe. Bei funktionalisierten Resten R können auch diese eine intramolekulare Koordination zum Lithium ermöglichen. Die häufigsten Aggregatformen sind in Abb. 3.1 gezeigt und sollen im folgenden kurz vorgestellt werden. Weitere Literaturhinweise sind in zahlreichen Übersichtsartikeln zu finden.^{73–81}

Monomere lithiumorganische Verbindungen entstehen nur dann, wenn weitere Liganden S_X zugegen sind, die die drei fehlenden Koordinationsstellen des Lithiums sättigen. Bekannt ist vor allem der Einsatz von dreizähligen Chelatliganden wie z.B. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA).^{82–88} Bei intramolekularer Koordination oder sterisch anspruchsvollen Resten R kann die Koordinationszahl des Lithiums auch kleiner als vier sein.

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

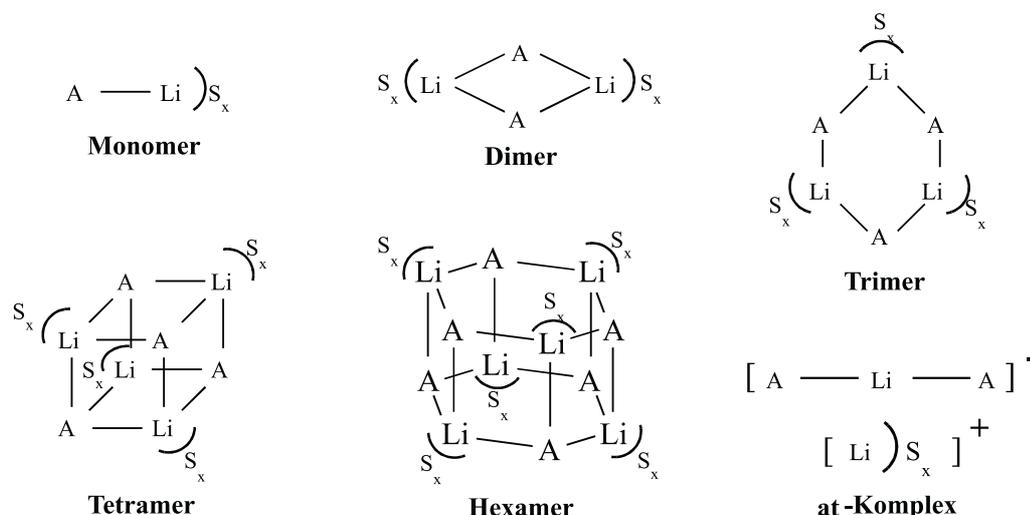


Abbildung 3.1: Strukturen lithiumorganischer Verbindungen

Gerade im Festkörper findet man häufig dimere Strukturen, wobei zwei Lithiumatome und die zwei entsprechenden Kohlenstoffatome der organischen Liganden einen mehr oder weniger planaren Vierring bilden. Die fehlenden Koordinationsstellen zum Lithium können entweder durch zusätzliche Komplexliganden S_x oder intramolekular besetzt werden. Auch hier sind im Falle großer Reste R nicht abgesättigte Lithiumatome möglich.

Von in trimerer Form vorliegenden Aggregaten wurde bisher nur selten berichtet.⁸⁹ In diesem Falle bilden drei Lithium- und drei Kohlenstoffatome in alternierender Anordnung einen Sechsring. Eine Vervollständigung der Koordinationssphäre um das Lithium kann in der bereits bekannten Weise erfolgen.

Lithiumorganische Verbindungen liegen besonders in Lösung häufig als Tetramere vor. Je vier Lithium- und vier Kohlenstoffatome bilden regelmäßige oder verzerrte, sich gegenseitig durchdringende Tetraeder, so daß sie insgesamt einen (un-)regelmäßigen Würfel ergeben. Zur Sättigung der Lithiumatome ist dann je nur noch ein einzähniger Ligand nötig.

Hexamere Strukturen von Organolithiumverbindungen kann man sich als Dimer von Trimeren vorstellen, wobei die beiden Sechsringe — leicht gegeneinander verdreht — übereinander liegen. Da die Lithiumatome ebenso, wie bei den Tetrameren, auf diese Weise schon eine Koordinationszahl von drei erreichen, ist auch hier nur noch ein einzähniger Ligand notwendig.

Zuletzt sollen die at–Komplexe nicht unerwähnt bleiben. Dieser Begriff wird hier im Sinne von G. Wittig⁹⁰ verwendet, der die „at–Komplexe“ als metallorganische Derivate höherer Bindigkeit definierte. In Bezug auf lithiumorganische Verbindungen sind besonders Derivate des vierwertigen Kohlenstoffs als Komplexpartner unter Erhalt seiner Vierbindigkeit von Interesse, sofern das Kohlenstoffatom über einen ionogen abtrennbaren Liganden verfügt.

Welches der vorgestellten Aggregate im Einzelfall gebildet wird, hängt davon ab, wie die Synthese durchgeführt wird. Meist dient das Lösungsmittel als zusätzlicher Neutralligand S_X , sofern keine koordinationsfähigen Reste R vorhanden sind. Auch eine Substitution von Liganden ist möglich, wie dies zum Beispiel beim Verdrängen von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel bei der Synthese durch N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin der Fall ist. Auch gemischte Aggregate⁹¹ und Gleichgewichte zwischen zwei unterschiedlichen Aggregatformen in Lösung sind bekannt.^{92–98}

Auch andere Substanzklassen wie Lithiumamide⁴⁶ und Lithiumenolate^{99,100} oder Lithiumalkoholate^{101–103}/-phenolate³² bilden ähnliche Strukturen aus. Allen ist aber — von Monomeren einmal abgesehen — eines gemeinsam. Ein Lithiumatom wird jeweils von zwei Kohlenstoffatomen (bzw. Sauerstoffatomen im Falle der Enolate/Alkoholate) in einem bestimmten Winkel umgeben. Aufgrund der Geometrie der Aggregate sind diese Winkel charakteristisch für die entsprechende Größe der Cluster. In einem Tetramer beispielsweise sollte der C-Li-C-Winkel deutlich kleiner sein, als in einem in dimerer Form vorliegenden Cluster. In der Tat wurden schon Festkörper–NMR–spektroskopische Messungen an solchen Aggregaten durchgeführt,^{43,46} um aus der Größe der Quadrupolkopplungskonstante χ Rückschlüsse auf die Aggregatgröße ziehen zu können.

3.2 NMR–Studien an lithiumorganischen Aggregaten

Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit die Festkörper–NMR–Spektroskopie im allgemeinen und die auf diesem Wege bestimmbaren Quadrupolparameter χ und η_Q des Lithiums im speziellen geeignet sind, Informationen über die Struktur oder Teilstruktur von lithiumorganischen Verbindungen im Festkörper zu gewinnen. Diese Verbindungsklasse wurde deshalb gewählt, weil durch den C-Li-C-Winkel ein einfacher Strukturparameter definiert ist. Dabei wurden bewußt solche Verbindungen untersucht, die neben den Kohlenstoffliganden auch eine Interpretation von Einflüssen

von Neutralliganden und von sterischen Effekten ermöglichen.

Wir besprechen deshalb im folgenden in der Hauptsache solche lithiumorganischen Verbindungen, die entweder nur einmal ein C-Li-C-Fragment enthalten oder die mehrere solcher Fragmente mit gleichen Winkeln aufweisen. Dadurch kann ausgeschlossen werden, daß die erhaltenen Meßwerte durch das Auftreten verschiedener Winkel beeinflußt werden. Zur Verfügung stehen daher hauptsächlich dimere Aggregate und at-Komplexe. Außerdem wurde bei der Auswahl darauf geachtet, sowohl sauerstoff- als auch stickstoffhaltige Liganden einzusetzen, um auch Ligandeneinflüsse diskutieren zu können.

3.2.1 Phenyllithium · TMEDA

Der Komplex Phenyllithium · TMEDA (**1**) ist ein typischer Vertreter der Klasse der dimeren lithiumorganischen Verbindungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Die Strukturaufklärung im Festkörper gelang E. Weiss durch Röntgenstrukturanalyse.¹⁰⁴ Die Koordinationssphäre der beiden Lithiumatome wird jeweils durch den zweizähligen Liganden TMEDA komplettiert. Wie in Abb. 3.2 gezeigt, bildet die zentrale Einheit C_2Li_2 einen fast planaren Vierring. Die beiden C-Li-C-Winkel sind aufgrund der C_2 -Symmetrie mit 106° gleich groß.

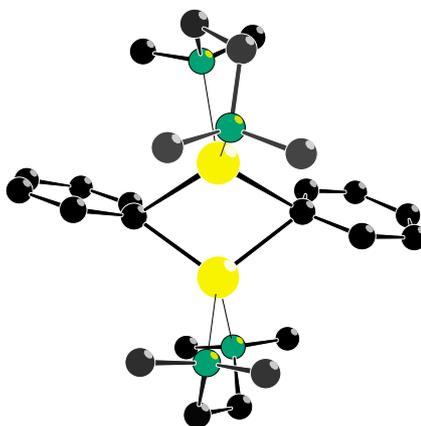


Abbildung 3.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**

Für **1** fand man das in Abb. 3.3 gezeigte ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum, das mit dem Programm QUASAR simuliert wurde. Es ergaben sich die folgenden Quadrupolparameter: $\chi({}^7\text{Li})=156$ kHz und $\eta_Q=0.81$. D. Johnels ermittelte die Werte

$\chi(^7\text{Li})=147$ kHz und $\eta_Q=0.78$ aus statischen Spektren.³⁸

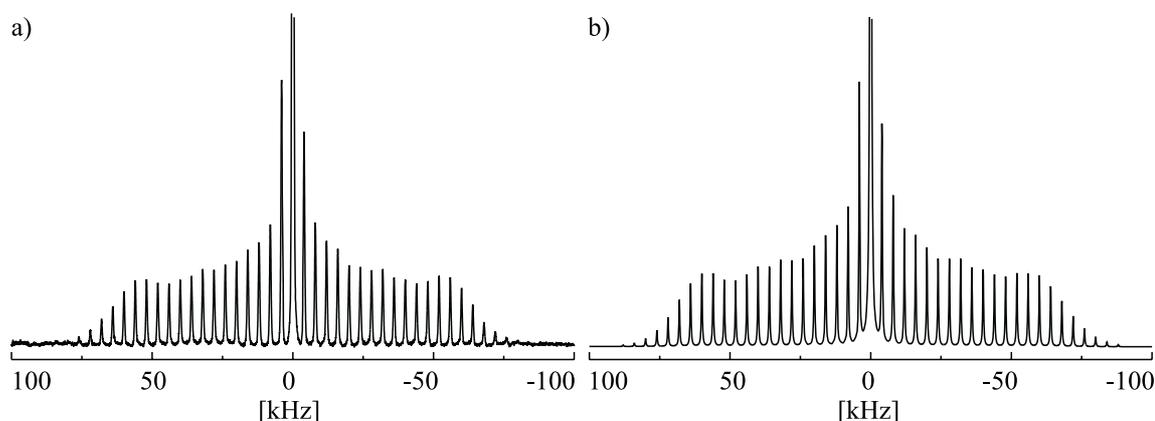


Abbildung 3.3: a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1**;
b) QUASAR-Simulation von a)

Das $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum zeigte den Erwartungen entsprechend nur ein Signal bei $\delta=1.90$ ppm (Abb. 3.4).

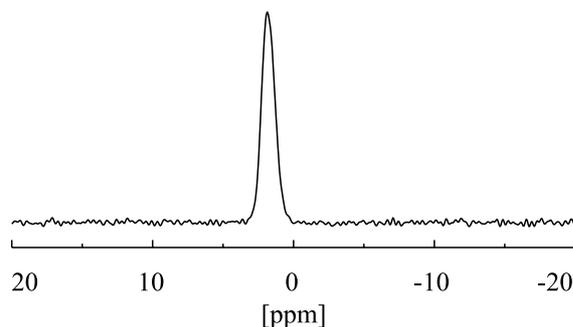


Abbildung 3.4: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1**

Desweiteren wurde ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1** angefertigt. Wie in Abb. 3.5a zu sehen, traten zahlreiche Rotationsseitenbanden auf, so daß eine Auswertung erschwert war. Daher wurde zur Unterdrückung der Rotationsseitenbanden ein SELTICS-NMR-Experiment durchgeführt (Abb. 3.5 b). Bei allen weiteren Verbindungen wurde auf die Aufnahme von $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren verzichtet und stattdessen auf ein SELTICS-Experiment⁵⁴ zurückgegriffen. Die Zuordnung der Signale konnte in Einklang von Messungen in Lösung¹⁰⁵ und im Festkörper¹⁰⁶ erfolgen: 189.3 ppm *ipso*-, 145.2 ppm *ortho*-, 126.8 ppm *para*-, 125.4 ppm *meta*-Kohlenstoff.

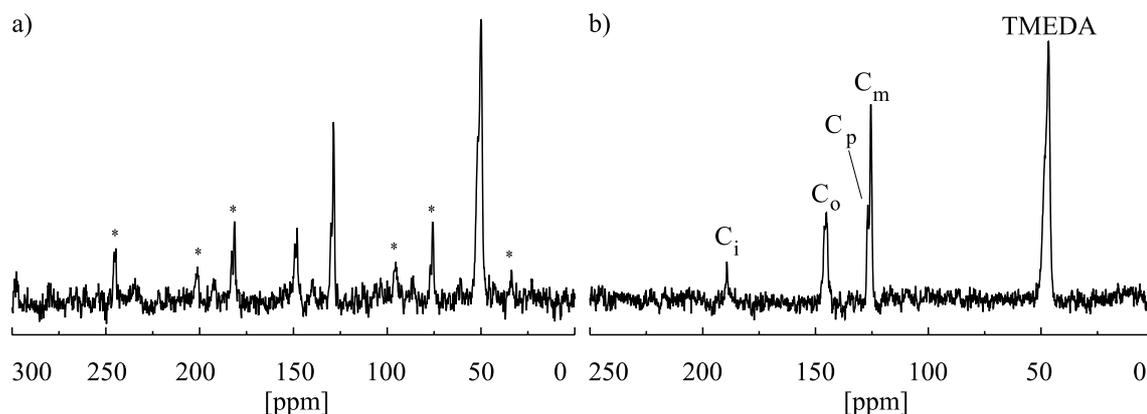


Abbildung 3.5: a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1**; \star Rotationsseitenbanden; b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **1**

3.2.2 Mesityllithium \cdot 2 THF

Von P.P. Power et al.¹⁰⁷ wurde im Jahre 1985 die Röntgenstruktur von Mesityllithium \cdot 2 THF (**2**) vorgestellt. Wie **1** liegt diese Verbindung als Dimer vor, wobei die Lithiumatome neben den organischen Liganden durch je zwei Moleküle THF koordiniert sind. Der Winkel C-Li-C ist mit 114° um 8° größer als bei **1**, was durch den sterischen Anspruch der *ortho*-Methylgruppen verursacht wird.

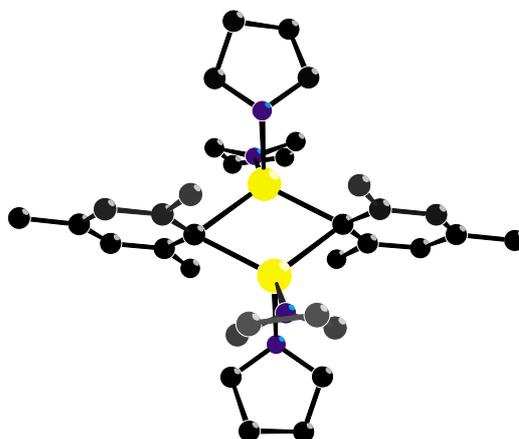


Abbildung 3.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**

Bezüglich der Bindungsabstände im zentralen C_2Li_2 -Ring und der Geometrie der Phenylringe sind sich **1** und **2** sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied liegt in der

Tatsache, daß die dimere Struktur von **2** eine Folge sterischer Effekte ist, während die Dimerisierung von **1** auf die stärkere Koordinationsfähigkeit des TMEDA-Liganden gegenüber dem THF-Liganden zurückzuführen ist.^{80,92}

Aus dem ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum und der entsprechenden QUASAR-Simulation (Abb. 3.7) ergaben sich die folgenden Quadrupolparameter: $\chi({}^7\text{Li})=264$ kHz und $\eta_Q=0.74$. Damit wird deutlich, daß sich bereits eine vergleichsweise geringe Veränderung des C-Li-C-Winkels von 8° auf signifikante Weise auf die ${}^7\text{Li}$ -Quadrupolkopplungskonstante auswirkt. Allerdings muß auch berücksichtigt werden, daß die Lithiumatome im Gegensatz zu **1** durch einen sauerstoffhaltigen Neutralliganden koordiniert sind.

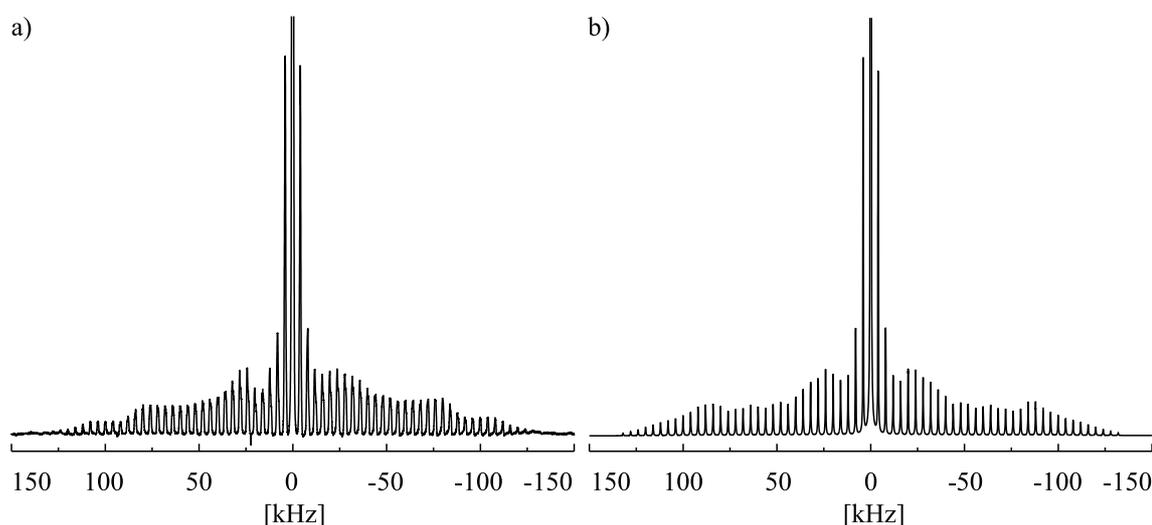


Abbildung 3.7: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2**;
b) QUASAR-Simulation von a)

Das ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.8) von **2** zeigte zwei Signale bei $\delta=0.39$ ppm und $\delta=-3.22$ ppm, wobei ersteres dem bei der Synthese durch Restfeuchtigkeit entstandenem Lithiumhydroxid zuzuordnen ist. Durch Vergleichsmessungen wurde dies bestätigt.

Das ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum ist in Abb. 3.9 gezeigt. Die Zuordnung der Resonanzen ergibt sich gemäß Tab. 3.1.

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

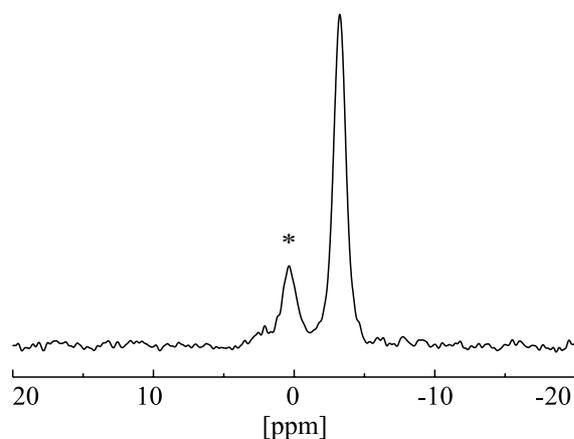


Abbildung 3.8: ${}^6\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **2**; * LiOH

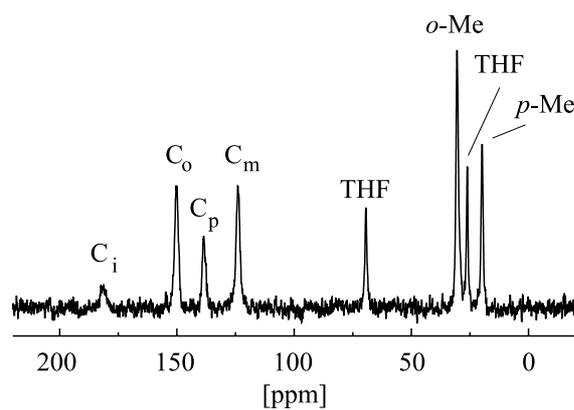


Abbildung 3.9: ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **2**

δ [ppm]	181.2	150.4	138.6	124.0	69.4	30.5	26.1	19.8
Zuordnung	<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	THF	<i>o</i> -Methyl	THF	<i>p</i> -Methyl

Tabelle 3.1: Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen von **2**

3.2.3 2,4,6-Triisopropylphenyllithium · DEE

Die Verbindung 2,4,6-Triisopropylphenyllithium · Diethylether (DEE) (**3**) wurde erstmals von P.P. Power et al.¹⁰⁸ beschrieben. Wie in Abb. 3.10 zu sehen, handelt es sich bei **3** um ein dimeres Aggregat, wobei die Lithiumatome jeweils dreifach koordiniert sind. Als Neutralligand fungiert je ein Molekül Diethylether. Der Strukturwinkel C-Li-C beträgt in diesem Falle 114°.

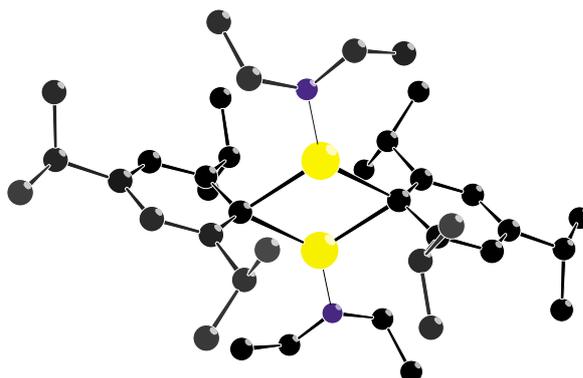


Abbildung 3.10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3**

Die Auswertung des ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums mit QUASAR ergab $\chi({}^7\text{Li}) = 308$ kHz und $\eta_Q = 0.47$ (Abb. 3.11).

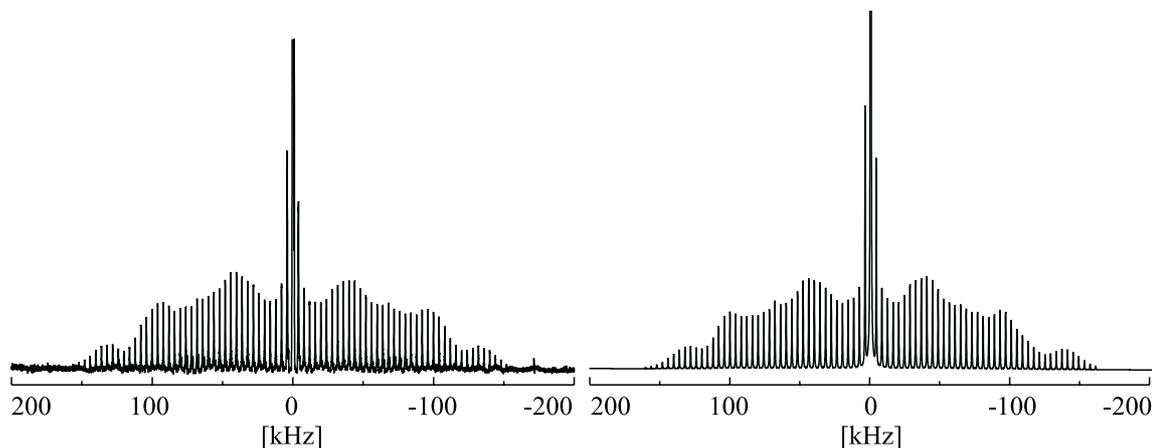


Abbildung 3.11: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3**;
b) QUASAR-Simulation von a)

Auch hier wird wieder der starke Einfluß der Struktur auf die Quadrupolparameter deutlich. Obwohl der gewählte Strukturparameter dem von Verbindung **2** entspricht,

unterscheiden sich die Werte für die Quadrupolkopplungskonstanten von **2** und **3** erheblich. Eine mögliche Ursache dafür wird später diskutiert. Erwartungsgemäß tritt im ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta=2.83$ ppm auf (Abb. 3.12).

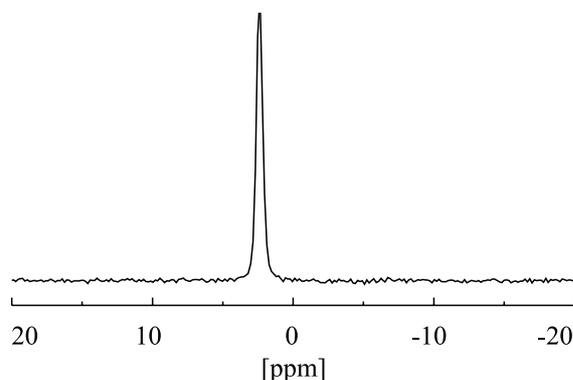


Abbildung 3.12: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3**

Im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum (Abb. 3.13) von **3** waren die Signale der Isopropylgruppen nur unvollständig aufgelöst. Dies resultierte aus den größeren Linienbreiten bei ${}^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektren gegenüber den entsprechenden Lösungsspektren.

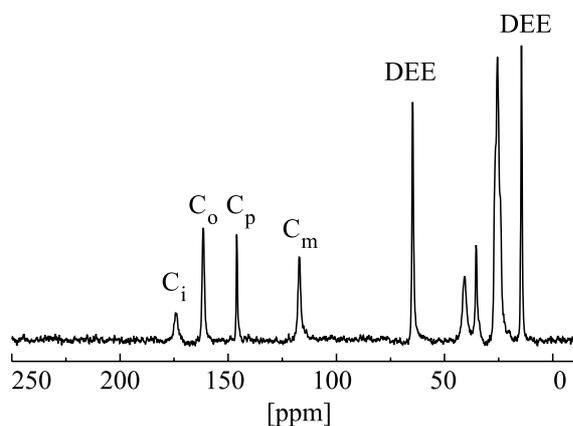


Abbildung 3.13: ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **3**

Die Zuordnung der übrigen Resonanzlinien (Tab. 3.2) wurde durch Vergleich mit Lösungsdaten¹⁰⁹ vorgenommen.

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

δ [ppm]	174.1	161.6	146.2	117.3	64.9	40.9	35.6	25.7	14.6
Zuordnung	<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	DEE	<i>i-prop</i>		DEE	

Tabelle 3.2: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **3**

3.2.4 Ligandenfreies Phenyllithium

Im Jahre 1998 wurde von F. Olbrich et al.¹¹⁰ die Röntgenstruktur eines dimeren Aggregates von ligandenfreiem Phenyllithium (**4**) vorgestellt, daß eine polymere Struktur ausbildet, indem benachbarte Ph_2Li_2 -Dimereinheiten miteinander wechselwirken. In einer solchen Einheit bilden die Lithium- und die *ipso*-Kohlenstoffatome einen planaren Vierring, zu dem die beiden Phenylringe orthogonal stehen. Die π -Elektronensysteme der benachbarten Dimereinheiten sind an die Lithiumatome koordiniert, so daß — wie bei **3** — eine Koordinationszahl von drei resultiert. Der C-Li-C-Winkel beträgt 117° .



Abbildung 3.14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4**

Die Auswertung des ^7Li -Spektrums (Abb. 3.15) ergab: $\chi(^7\text{Li})=234$ kHz und $\eta_Q=0.45$. Damit liegt die Größe der Quadrupolkopplungskonstante zwischen der von **1** und **2**. Erwartungsgemäß fand man im $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.16) ein Signal bei $\delta=-3.45$ ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **4** lassen sich die Resonanzen wie folgt zuordnen: 183.3 ppm *ipso*-, 142.4 ppm *ortho*-, 127.5 ppm *meta*-, *para*-Kohlenstoff.

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

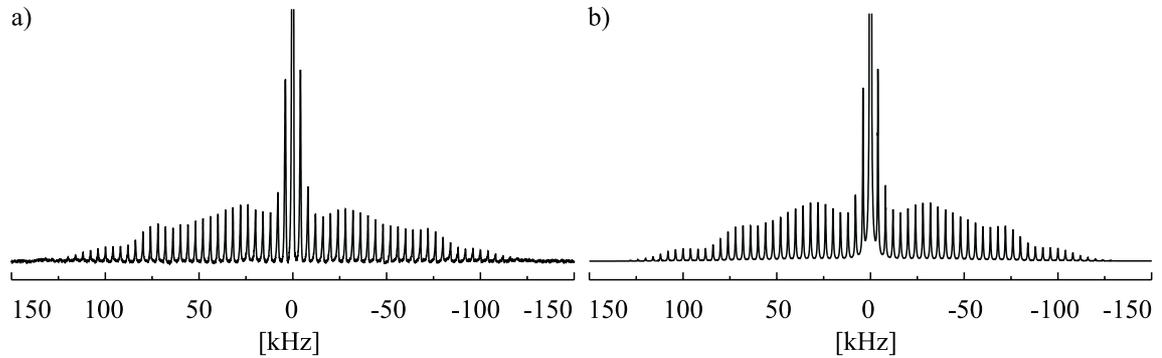


Abbildung 3.15: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **4**;
b) QUASAR-Simulation von a)

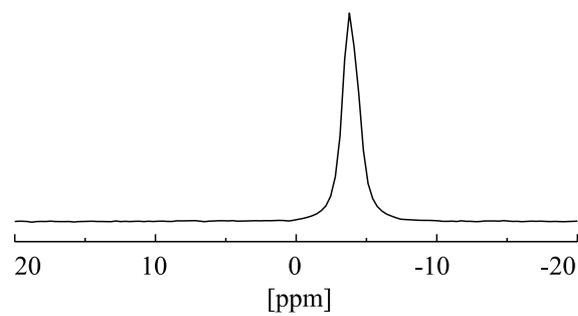


Abbildung 3.16: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **4**

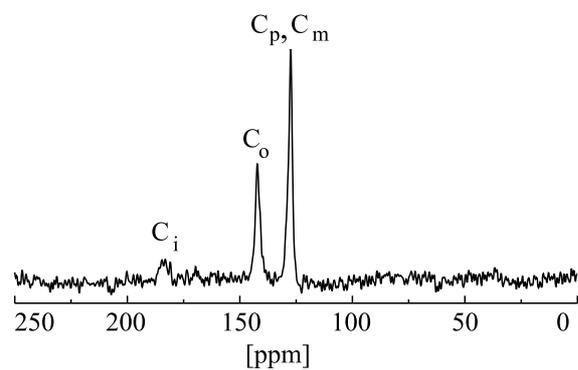


Abbildung 3.17: ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **4**

3.2.5 Ligandenfreies Tris(trimethylsilyl)methylithium

Ein weiteres Dimer ohne zusätzliche Neutralliganden ist mit Tris(trimethylsilyl)-methylithium (**5**) verfügbar.¹¹¹

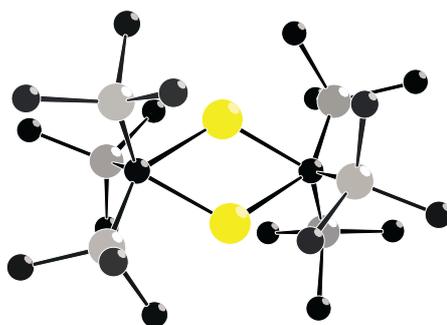


Abbildung 3.18: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5**

Die Abstände zwischen den Siliziumatomen und dem anionischem Kohlenstoffatom sind im Mittel um 2.20 pm kürzer, als die zwischen Siliziumatomen und den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen, was auf eine nicht unerhebliche rückbindende Wechselwirkung des Siliziums mit dem anionischen Kohlenstoff schließen läßt. Jedes Lithiumatom weist neben den beiden Bindungen zu den inneren Kohlenstoffatomen noch enge agostische Wechselwirkungen¹¹² zu zwei C-H- σ -Bindungen auf. Der C-Li-C-Winkel liegt mit 118° im für Dimere üblichen Bereich.

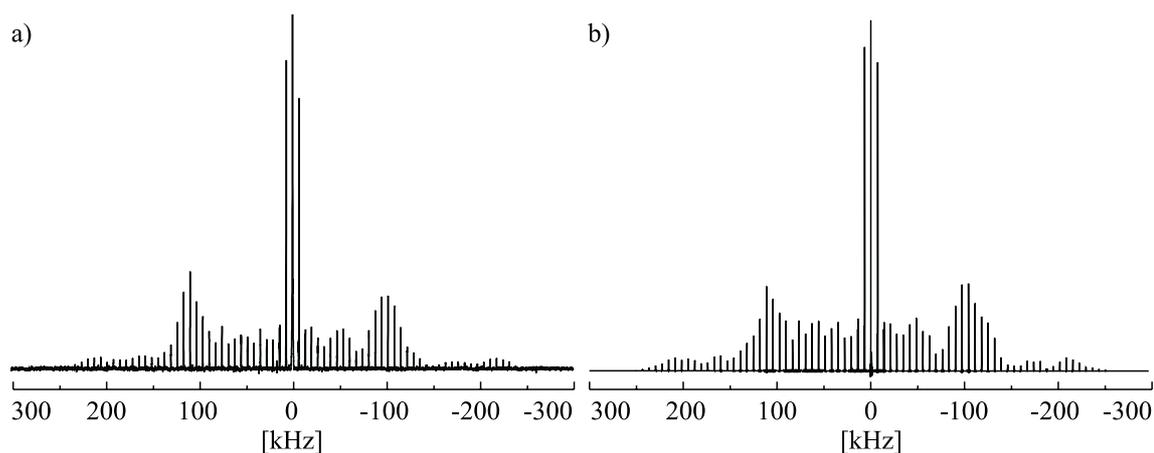


Abbildung 3.19: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **5**;
b) QUASAR-Simulation von a)

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Die Simulation des experimentellen Spektrums (Abb. 3.19b) ergab die Werte $\chi(^7\text{Li})=252$ kHz und $\eta_Q=1.00$.

Das $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.20) zeigte neben dem Signal bei $\delta=0.60$ ppm zusätzlich geringe Anteile einer unbekanntes Verunreinigung. In den $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR- und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren (Abb. 3.19, 3.21, 3.22) sind diese jedoch nicht erkennbar, so daß es sich höchstwahrscheinlich um LiOH oder Li_2O handelt.

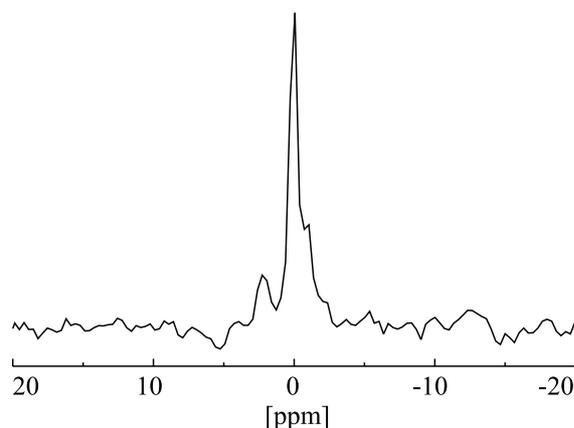


Abbildung 3.20: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **5**

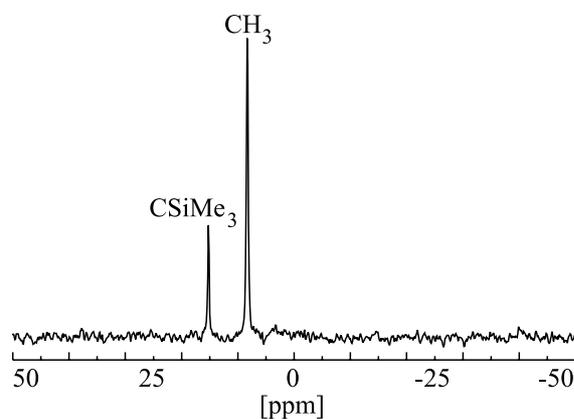


Abbildung 3.21: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **5**

Die Signale der Kohlenstoffresonanzen bei $\delta=15.4$ ppm und $\delta=8.5$ ppm entsprechen den Erwartungen ebenso wie das Signal bei $\delta=-10.5$ ppm im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum.

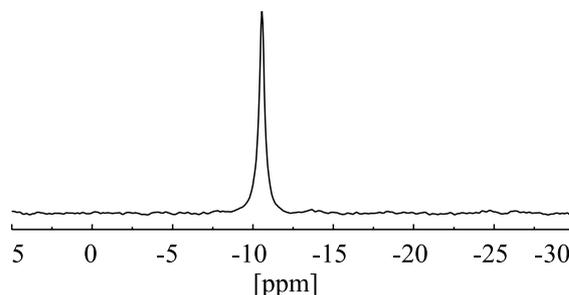


Abbildung 3.22: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **5**

3.2.6 Ligandenfreies 2,4,6-Triisopropylphenyllithium

Eine Besonderheit stellt die Struktur des ligandenfreien 2,4,6-Triisopropylphenyllithiums (**6**) dar.¹¹³ Es kristallisiert zwar in Form eines tetrameren Aggregates, jedoch nicht in der einleitend vorgestellten tetraedrischen Anordnung der Lithiumatome. Vielmehr bilden die Lithiumatome einen nahezu planaren Vierring, wobei jedes über eine η^1 , σ -Bindung mit einem *ipso*-Kohlenstoffatom und über eine η^6 , π -Bindung mit einem benachbarten Phenylring verknüpft ist. Das π -System der Aromaten fungiert hier also als Ligand für die Lithiumatome. Daraus ergibt sich eine ungewöhnliche Ringstruktur, bei der die Phenylringe jeweils um 90° gegeneinander verdreht sind. (Abb. 3.23). Obwohl es zahlreiche Beispiele für aromatische Systeme als Liganden gibt,^{114–116} stellt die Struktur von **6** mit der Mischung von η^1 - und η^6 -Bindungstyp eine unter Lithiumarylen bisher einzigartige Anordnung dar.

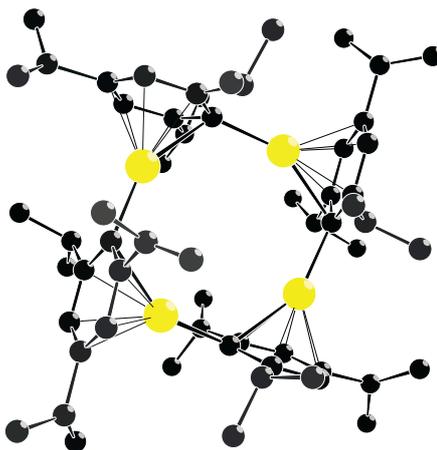


Abbildung 3.23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **6**

Aufgrund der η^6 -Koordination der Lithiumatome sind hier mehrere C-Li-C-Winkel möglich. Da später eine genauere Betrachtung der Größe der Quadrupolkopplungskonstanten und der eng damit verbundenen elektrischen Feldgradienten an den Lithiumatomen erfolgen soll, erscheint es sinnvoll, diejenigen Kohlenstoffatome für eine Winkelbestimmung heranzuziehen, die den größten Beitrag zum Feldgradienten beisteuern. Im Falle von **6** sind dies also die *ipso*-Kohlenstoffatome, weil diese die ionogensten Zentren jeder Monomereinheit darstellen. Unter Berücksichtigung dieser Annahme ergibt sich ein $C_{ipso,1}$ -Li- $C_{ipso,2}$ -Winkel von 143° .

Die Quadrupolkopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ erhält man aus dem $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum und der entsprechenden QUASAR-Simulation (Abb. 3.24) zu 334 kHz und den Asymmetrieparameter zu $\eta_Q=0.09$. Von anderen Arbeitsgruppen wurden Werte von $\chi(^7\text{Li})=303^{117}$ bzw. 320 kHz^{109} ermittelt.

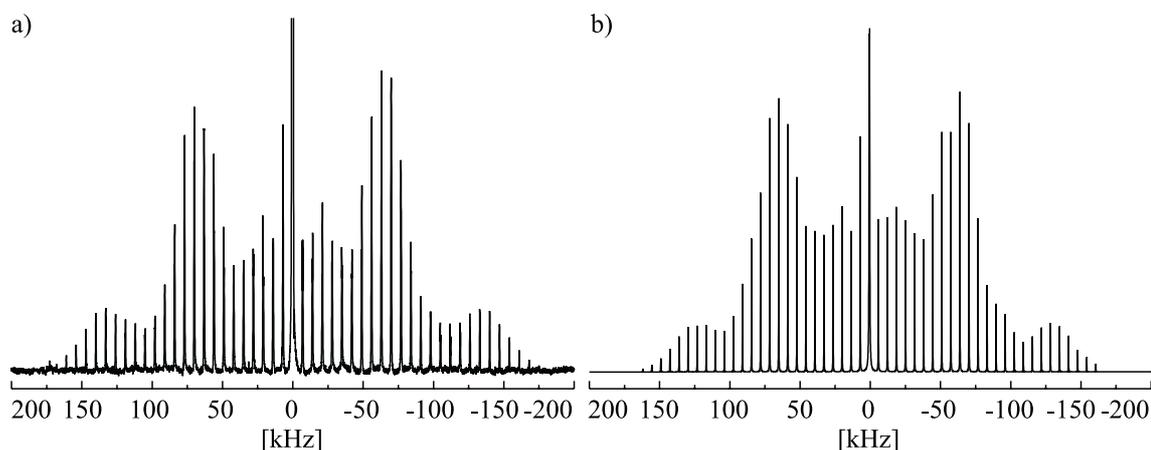


Abbildung 3.24: a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **6**;
b) QUASAR-Simulation von a)

Das $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.25) zeigte ein Signal bei -6.30 ppm, was ein deutliches Indiz für die η^6 -Koordination der Lithiumatome ist.^{43,118,119}

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum und die Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen von **6** sind in Abb. 3.26 bzw. in Tab. 3.3 gezeigt.

Die im Vergleich zu Lösungsdaten¹¹³ größere Anzahl von Signalen, die sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung eindeutig den Isopropylgruppen zuordnen lassen, zeigt deutlich, daß diese im Kristall chemisch nicht äquivalent sind. Auch das Auftreten von zwei Signalen, die sich den *meta*-Kohlenstoffatomen zuordnen lassen, spricht dafür.

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

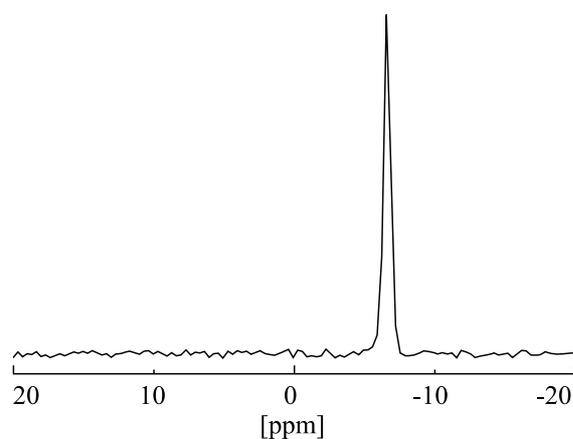


Abbildung 3.25: ${}^6\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **6**

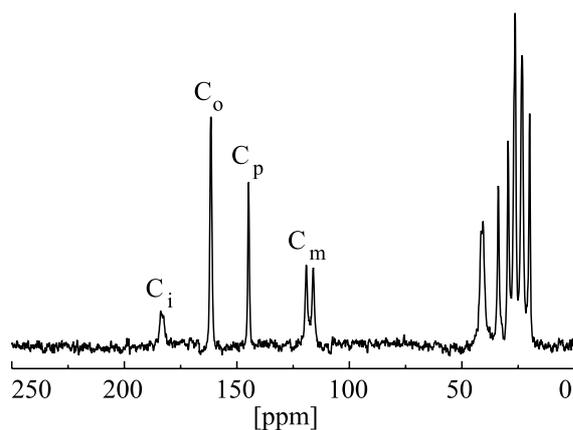


Abbildung 3.26: ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **6**

δ [ppm]	184.0	161.7	144.9	119.3	116.2	40.7	34.0	29.6	26.5	23.4	20.1
Zuordnung	<i>ipso</i>	<i>ortho</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>		<i>i-prop</i>					

Tabelle 3.3: Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen von **6**

3.2.7 Tris(trimethylsilyl)methylolithium · 2 TMEDA

Als Vertreter der Gruppe der σ -Komplexe soll nun die Verbindung Tris(trimethylsilyl)methylolithium · 2 TMEDA (**7**) NMR-spektroskopisch untersucht werden.¹²⁰ Wie in Abb. 3.27 dargestellt, existiert neben einem Lithiumatom mit zwei organischen Liganden ein weiteres durch TMEDA solvatisiertes Lithiumkation. Es handelt sich also um ein solvensgetrenntes Ionenpaar.

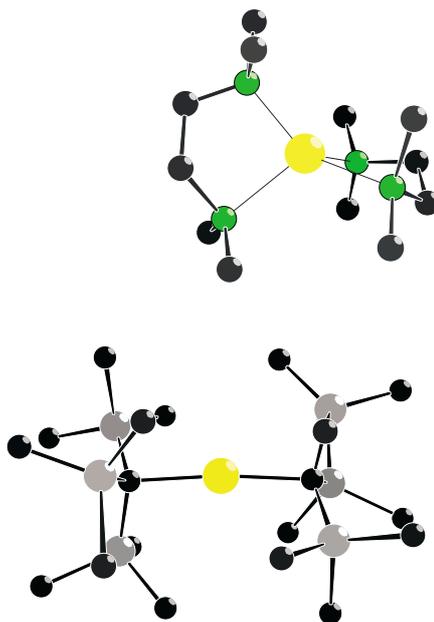


Abbildung 3.27: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **7**

Der Winkel C-Li-C im Anion ist mit 174° deutlich größer als bei einem dimeren Aggregat.

In Abb. 3.27 ist das ^7Li -Seitenbandenmuster von **7** dargestellt, wobei die beiden Zentralübergänge zur besseren Übersicht getrennt gezeigt sind. Aus der Simulation mit QUASAR ergab sich $\chi(^7\text{Li})=460$ kHz und $\eta_Q=0.06$ für die Lithiumspezies, die dem Kontaktion zuzuordnen ist und $\chi(^7\text{Li})=126$ kHz bzw. $\eta_Q=0.73$ für das solvensseparierte Lithiumkation.

Die Quadrupolparameter für das Lithiumkation sind ungewöhnlich, denn den Ergebnissen M. Kühnens¹²¹ zufolge sollte für ein Lithiumatom mit tetraedrischer Umgebung ein relativ kleiner Asymmetrieparameter und eine deutlich kleinere Quadrupolkopplungskonstante resultieren. Ursache für dieses Verhalten ist möglicherweise eine

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

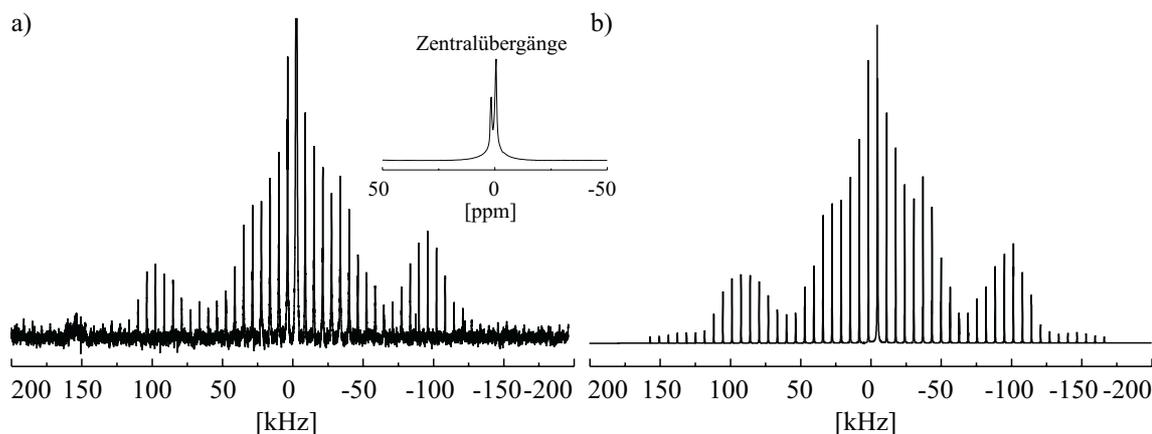


Abbildung 3.28: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **7**;
b) QUASAR-Simulation von a)

relativ stark verzerrte Tetraedergeometrie um das Lithiumkation, denn die möglichen N-Li-N-Winkel weichen mit Werten zwischen 85° und 132° erheblich vom Tetraederwinkel ab. Wie A. Boman¹¹⁷ zeigte, ist auch der Einfluß des koordinierenden Atoms nicht zu vernachlässigen. Es wurden für stickstoffkoordinierte Lithiumatome stets größere Quadrupolkopplungskonstanten gefunden, als für sauerstoffkoordinierte.

Das ${}^6\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.29) zeigte zwei nur schlecht aufgelöste Signale bei $\delta=0.05$ ppm und 1,27 ppm, wobei das erste nach B. Wrackmeyer¹²⁰ dem Anion und das zweite dem solvatisierten Lithiumion zuzuordnen ist.

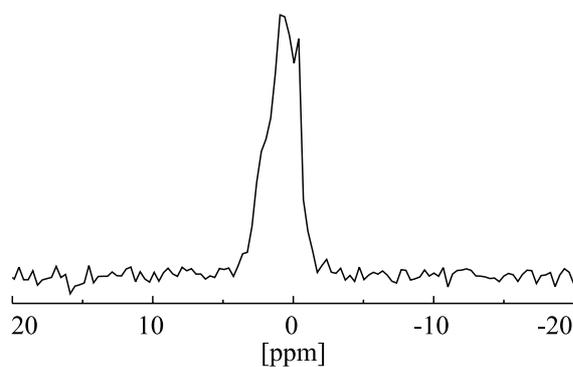


Abbildung 3.29: ${}^6\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **7**

Das ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum (Abb. 3.30) zeigte bei $\delta=47.4$ ppm und 11.7 ppm die zwei Signale der TMEDA-Liganden und ein weiteres bei $\delta=3.2$ ppm, was sich den Tris(trimethylsilyl)-Gruppen zuordnen läßt. Das quarternäre Kohlen-

stoffatom war in Übereinstimmung mit Lösungsmessungen¹²⁰ nicht zu detektieren.

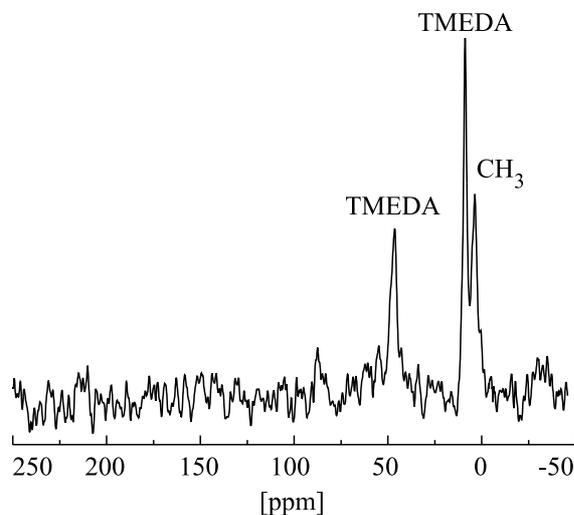


Abbildung 3.30: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **7**

Ähnlich wie das ^6Li -NMR-Spektrum zeigte auch das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **7** nur eine breite, wenig strukturierte Resonanz bei $\delta = -10.41$ ppm. Auf das Problem der wenig aussagekräftigen Signale wird im folgenden Kapitel ausführlicher eingegangen.

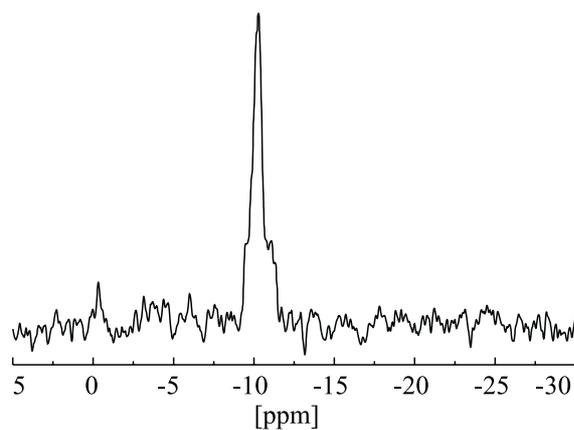


Abbildung 3.31: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **7**

3.2.8 Tris(trimethylsilyl)methylolithium · 4 THF (8)

Ein weiterer at-Komplex ist mit Tris(trimethylsilyl)methylolithium · 4 THF (**8**) verfügbar.¹²² Die Struktur ist in Abb. 3.32 gezeigt und hat große Ähnlichkeit mit der von **7**. Das Lithiumkation ist hier jedoch von vier Molekülen THF koordiniert und der C-Li-C-Winkel im Anion ist mit 180° etwas größer als bei **7**.

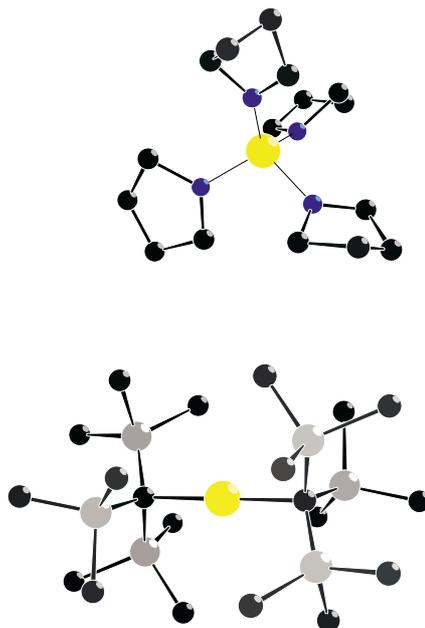


Abbildung 3.32: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**

Durch QUASAR-Simulation (Abb. 3.32b) ließen sich aus dem ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum (a) die Quadrupolparameter wie folgt ermitteln. Für das Kation ergab sich mit 478 kHz die größte Quadrupolkopplungskonstante von allen hier untersuchten Verbindungen. Der Asymmetrieparameter wurde zu 0.12 bestimmt.

Daß das solvatisierte Lithiumkation tetraedrisch von THF umgeben ist und offenbar eine höhere Symmetrie vorliegt als beim TMEDA-koordinierten Lithiumkation, schlägt sich in dem sehr kleinen Wert für die Quadrupolkopplungskonstante von 19 kHz und dem Asymmetrieparameter von $\eta_Q=0.05$ nieder.¹²¹

Das ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.34) zeigte ein scharfes Signal bei $\delta=-0.84$ ppm, welches sich dem solvensseparierten Kation zuordnen läßt. Das Signal des dem Anion zugeordneten Lithiumatoms war wie im Falle von **7** sehr breit und

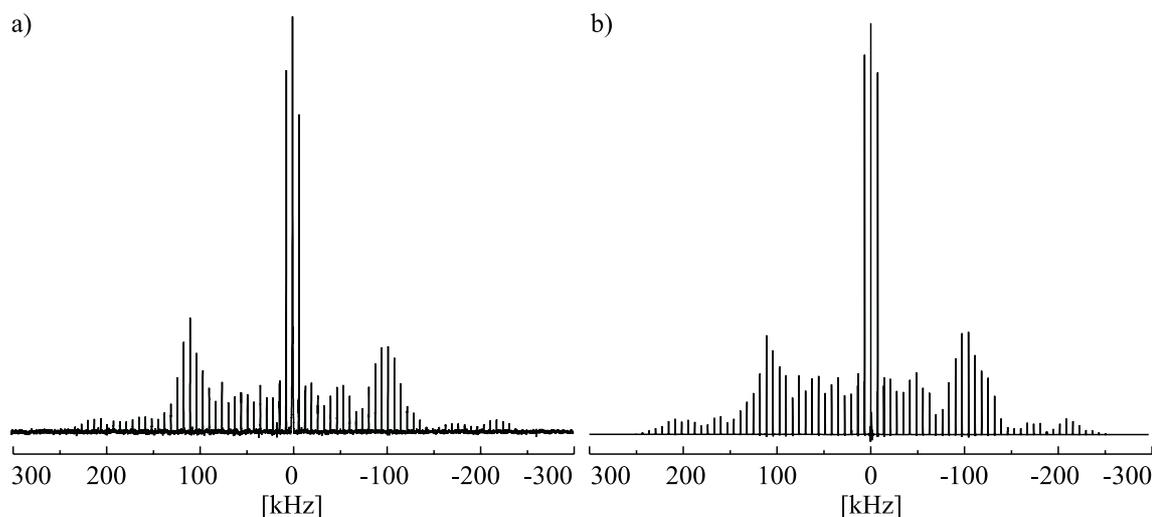


Abbildung 3.33: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **8**;
b) QUASAR-Simulation von a)

wenig aussagekräftig. Auch hier steht dieser Befund im Einklang mit den Ergebnissen einer anderen Arbeitsgruppe.¹²⁰

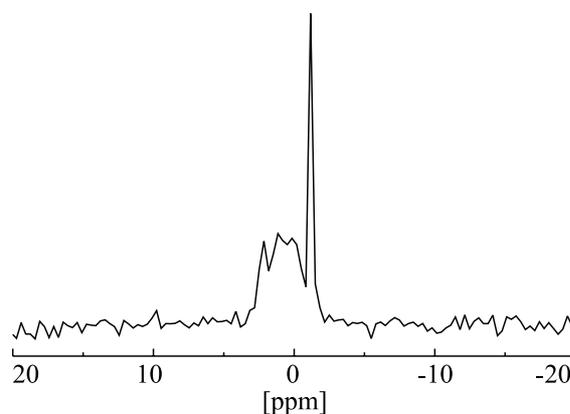


Abbildung 3.34: ${}^6\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **8**

Im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 3.35) deutete sich durch eine geringe Aufspaltung des Methylsignals bei $\delta=8.5$ ppm eine Einschränkung der Beweglichkeit der Methylgruppen an. Die lithiierten Kohlenstoffatome waren auch hier kaum erkennbar. Die genaue Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -Signale ist in Tab. 3.4 aufgeführt. Bei tieferer Temperatur sollte die Beweglichkeit der Methylgruppen reduziert sein. Deshalb ist bei einer Temperatur von 200 K das Methylsignal bereits in drei Teile aufgespalten

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

(Abb. 3.36). In der Tat konnte von B. Wrackmeyer¹²⁰ gezeigt werden, daß durch sterische Wechselwirkungen in den $[\text{LiR}_2]^-$ -Anionen eine behinderte Rotation der Trimethylsilylgruppen schon bei Raumtemperatur zu erkennen ist.

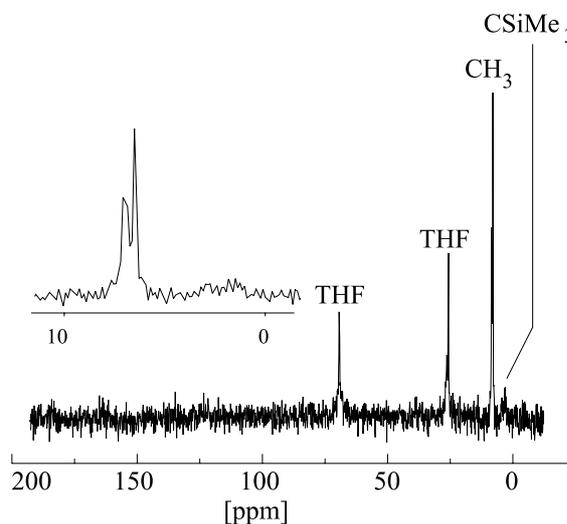


Abbildung 3.35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **8** bei Raumtemperatur

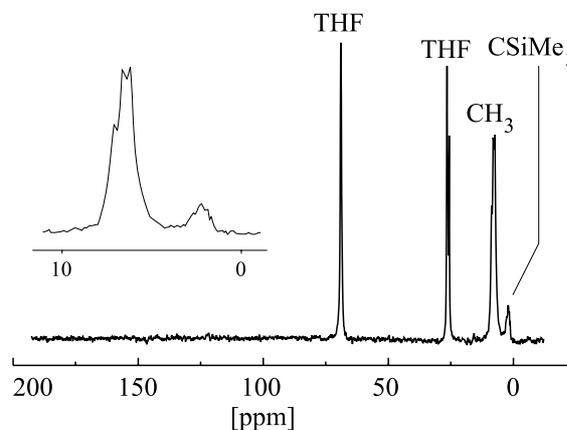


Abbildung 3.36: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **8** bei einer Temperatur von 200 K

Ähnlich verhielt es sich beim $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **8**. In Abb. 3.37 sind die entsprechenden Spektren bei Raumtemperatur (a) und bei 200 K (b) gegenübergestellt. Auch hier bestätigte sich die stark eingeschränkte Beweglichkeit durch das Auftreten von zwei deutlich voneinander getrennten Signalen.

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

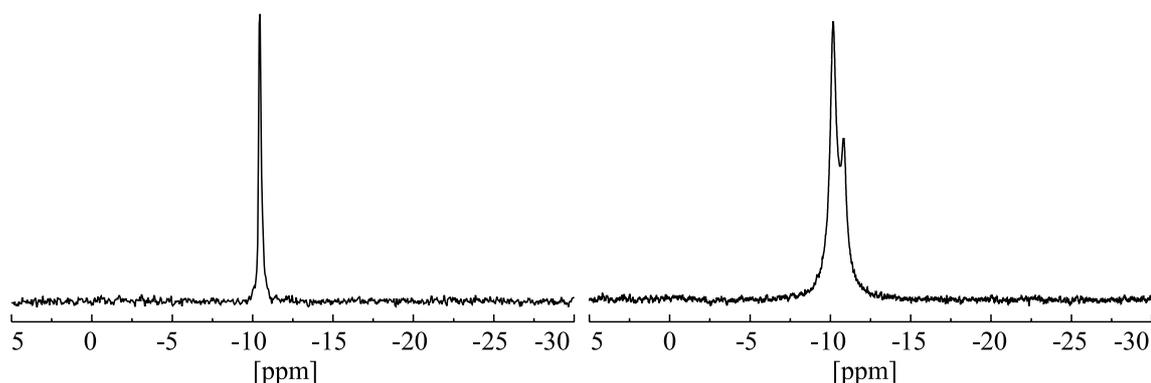


Abbildung 3.37: a) $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **8** bei Raumtemperatur;
b) bei einer Temperatur von 200 K

Bei Verbindung **7** kann davon ausgegangen werden, daß hier ebenfalls eine eingeschränkte Beweglichkeit der organischen Liganden im Anion für die verbreiterten Signale verantwortlich ist. Da aber die ^6Li -, ^{13}C - und ^{29}Si -Spektren lediglich der Reinheitskontrolle der Verbindungen dienen, wurde bei **7** auf die Aufnahme von Tieftemperaturspektren verzichtet.

δ [ppm]	THF	THF	Methyl				$\text{C}_{\text{lithiiert}}$
298 K	69.5	26.5	25.8	8.8	8.1	—	2.9
200 K	69.1	26.6	25.7	8.8	8.1	7.6	2.1

Tabelle 3.4: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **8**

4 Diskussion der Quadrupolparameter

Zur besseren Übersicht werden nun in Tab 4.1 die aus den ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und durch QUASAR-Simulationen erhaltenen Meßwerte zusammengefaßt.

Verbindung	$\delta({}^6\text{Li})$ [ppm]	$\angle(\text{C-Li-C})$ [°]	$\chi({}^7\text{Li})$ [kHz]	η_Q	CSA [ppm]	η_{CSA}	D_{IS} [Hz]
1	1.90	106	156	0.81	-20	0.6	1200
2	-3.22	114	264	0.74	-16	0.7	800
3	2.83	114	308	0.47	-50	0.0	400
4	-3.45	117	234	0.45	-18	1.0	1700
5	0.60	118	252	1.00	-17	0.7	1200
6	-6.30	143	334	0.09	-63	0.2	200
7 (Anion)	1.27	174	460	0.06	-22	0.2	420
7 (Kation)	0.05	—	126	0.73	-3	0.7	420
8 (Anion)	1.48	180	478	0.12	1	0.0	400
8 (Kation)	-0.84	—	19	0.05	-5	0.0	400

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der erhaltenen Meßwerte

Die einzelnen Parameter sollen im folgenden bezüglich ihrer Zusammenhänge mit den Strukturen **1** bis **8** diskutiert werden. Eine besondere Rolle kommt dabei der Größe der Quadrupolkopplungskonstante χ und dem eng damit verknüpften elektrischen Feldgradienten (EFG) zu, denn wie M. Hartung⁴⁶ schon am Beispiel von

Lithiumamiden zeigte, kann χ einen wesentlichen Beitrag zur Strukturaufklärung von lithiumorganischen Verbindungen im Festkörper liefern. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint es interessant, auch weitere aus Lithium-NMR-Spektren erhältliche Größen — wie zum Beispiel die Anisotropie der chemischen Verschiebung CSA — im Hinblick auf die Eignung zur Strukturaufklärung heranzuziehen.

4.1 Die Quadrupolkopplungskonstante

4.1.1 Der Zusammenhang zwischen Struktur und Quadrupolkopplungskonstante

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Kernquadrupolwechselwirkung des Isotops Lithium-7 in verschiedenen lithiumorganischen Clustern bestimmt. Wie bereits erwähnt, kann für alle diese Verbindungen mit dem C-Li-C-Winkel ein einfacher Strukturparameter definiert werden. Abb. 4.1 zeigt die durch Simulation mit dem Programm QUASAR erhaltenen Quadrupolkopplungskonstanten der Verbindungen **1** bis **8** in Abhängigkeit dieses Strukturparameters.

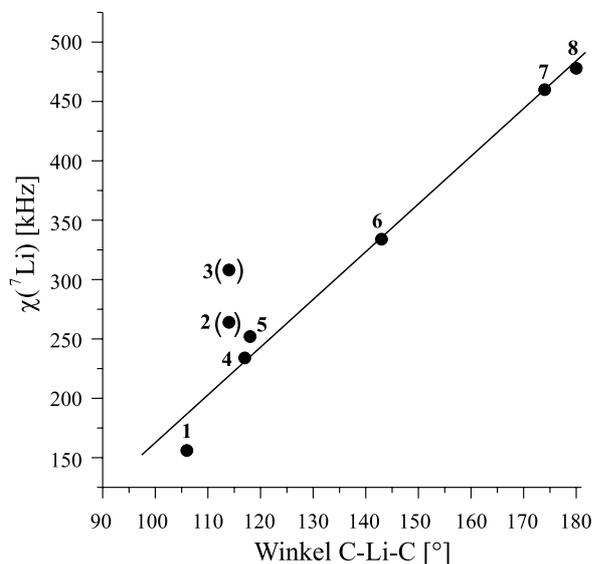


Abbildung 4.1: Korrelation zwischen C-Li-C-Winkel und Quadrupolkopplungskonstante

Empirisch ergibt sich ohne die Verbindungen **2** und **3**, die scheinbar zu große Werte

für die Quadrupolkopplungskonstanten liefern, eine lineare Abhängigkeit, wobei die beiden Größen über folgende Geradengleichung 4.1 (Korrelationskoeffizient $r^2=0.99$) miteinander verknüpft sind:

$$\chi(^7\text{Li}) = 4.1(\pm 0.3) \cdot \angle(\text{C-Li-C}) - 252.0(\pm 35.2) \quad (4.1)$$

Dementsprechend läßt sich der Strukturparameter $\angle(\text{C-Li-C})$ und damit die Aggregationsform von lithiumorganischen Verbindungen durch Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ gemäß Gl. 4.2 abschätzen.

$$\angle(\text{C-Li-C}) = 0.2 \cdot \chi(^7\text{Li}) + 61.6 \quad (4.2)$$

Auf die Besonderheiten bei den Verbindungen **2** und **3** soll später genauer eingegangen werden.

4.1.2 Ein Vergleich mit Lithiumamiden

Von M. Hartung⁴⁶ wurde eine empirische lineare Korrelation zwischen dem Strukturwinkel N-Li-N und der Quadrupolkopplungskonstante von Lithium-7 für Lithiumamidcluster gefunden:

$$\chi(^7\text{Li}) = 4.1(\pm 0.5) \cdot \angle(\text{N-Li-N}) - 110.8(\pm 69.0) \quad (4.3)$$

$$\angle(\text{N-Li-N}) = 0.2 \cdot \chi(^7\text{Li}) + 27.2 \quad (4.4)$$

Interessanterweise zeigen beide Geraden (Gl. 4.1 und Gl. 4.3, Abb. 4.2) eine identische Steigung und unterscheiden sich im wesentlichen nur im Achsenabschnitt. Zur Interpretation dieses Zusammenhangs soll im folgenden eine Betrachtung der Wirkung von geometrischen und elektronischen Faktoren auf die Form des elektrischen Feldgradienten erfolgen.

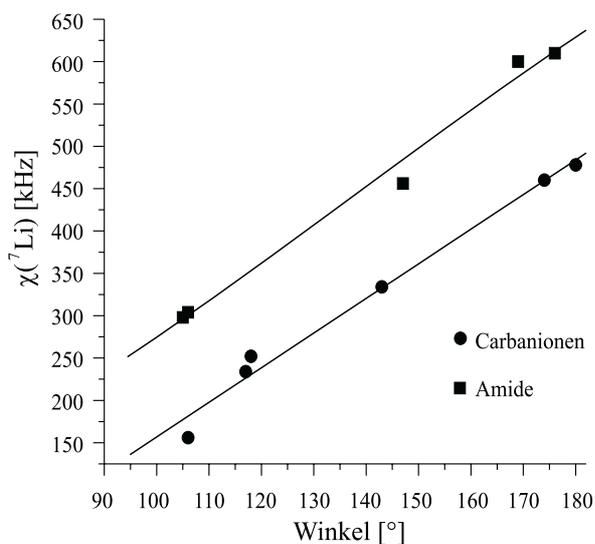


Abbildung 4.2: Vergleich der X-Li-X-Strukturwinkelabhängigkeit von $\chi(^7\text{Li})$ in Lithiumamiden und Lithiumcarbanionen

4.1.3 Die Ladungstrennung

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Kohlenstoff und Stickstoff liegt in den Elektronegativitäten^{123–125} dieser beiden Elemente. Gemäß der Elektronegativitätsskala nach Allred–Rochow hat Kohlenstoff einen Wert von 2.50 und Stickstoff mit 3.07 einen nicht unbeträchtlich höheren Wert. Dieser Sachverhalt sollte für die Polaritäten der Li-C-Bindung einerseits und der Li-N-Bindung andererseits nicht ohne Bedeutung sein.

Als Konsequenz ist also zu erwarten, daß chemische Bindungen des Stickstoffs eine höhere Polarität besitzen, als analoge Kohlenstoffbindungen.^{126,127} Eine größere Ladungsdifferenz hat dann einen größeren Feldgradientenbetrag und damit auch eine entsprechend höhere Quadrupolkopplungskonstante χ zur Folge.

Man kann daher annehmen, daß die Li-N-Bindung polarer ist als die Li-C-Bindung. Dies sollte konkret durch *ab-initio*-Berechnungen an exemplarischen Lithiumamiden und den strukturell entsprechenden lithiumorganischen Analoga bestätigt werden.

Dazu wurden jeweils die natürlichen Ladungsdichten an Kohlenstoff, Stickstoff und Lithium sowie die daraus resultierende Ladungstrennung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt. Anhand der grafischen Darstellung der Ladungs-

trennung (Abb. 4.3), die den ionischen Charakter der Bindungen verdeutlicht, läßt sich erkennen, daß die Stickstoff-Lithium-Bindung in den Lithiumamiden einen wesentlich stärker polaren Bindungsanteil besitzen als die vergleichbaren Kohlenstoff-Lithium-Bindungen in den lithiumorganischen Verbindungen.

	C-Li			N-Li			
	ρ_C^a	ρ_{Li}^b	$\Delta\rho$	ρ_N^c	ρ_{Li}	$\Delta\rho$	
CH ₃ Li	-1.41	0.82	2.23	NH ₂ Li	-1.62	0.90	2.52
CH ₃ CH ₂ Li	-1.13	0.82	1.95	CH ₃ NHLi	-1.37	0.91	2.27
<i>CyHex</i> Li	-0.87	0.83	1.70	<i>Pip</i> Li ^d	-1.14	0.92	2.06
(CH ₃) ₂ CHLi	-0.86	0.82	1.68	(CH ₃) ₂ NHLi	-1.28	0.92	2.20
<i>i-Pr</i> ₂ CHLi ^e	-0.86	0.83	1.69	<i>i-Pr</i> ₂ NLi	-1.15	0.92	2.06
<i>CyHex</i> CH ₂ Li ^f	-1.11	0.83	1.94	<i>CyHex</i> NHLi	-1.36	0.91	2.27
<i>CyHex</i> ₂ CHLi	-0.85	0.84	1.69	<i>CyHex</i> ₂ NLi	-1.13	0.92	2.05
<i>Ph</i> CH ₂ Li ^g	-1.06	0.90	1.96	<i>Ph</i> NHLi	-1.26	0.93	2.19
<i>Ph</i> ₂ CHLi	-0.60	0.93	1.52	<i>Ph</i> ₂ NLi	-1.01	0.95	1.96

^a natürliche Ladungsdichte am lithiierten Kohlenstoffatom ^b natürliche Ladungsdichte am Lithiumatom ^c natürliche Ladungsdichte am lithiierten Stickstoffatom ^d *Pip*=Piperidid
^e *i-Pr*=Isopropyl ^f *CyHex*=Cyclohexyl ^g *Ph*=Phenyl

Tabelle 4.2: Berechnete natürliche Ladungsdichten ρ für monomere Modellsysteme, HF-Rechnung, Basissatz 6-311G**, Standardbindungsängen und -winkel

Wegen der Proportionalität der Quadrupolkopplungskonstante χ zur größten Komponente des elektrischen Feldgradienten (definitionsgemäß die V_{zz} -Komponente) am Ort des Lithiumkerns ist für eine stärker polare Bindung ein größerer Wert für χ zu erwarten, als bei einer weniger polaren Bindung. Die Annahme, daß Lithiumamide generell eine größere Quadrupolkopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ als Organolithiumverbindungen aufweisen, ist somit gerechtfertigt und erklärt in deutlicher Weise die verschiedenen Achsenabschnitte der beiden Geradengleichungen 4.1 und 4.3.

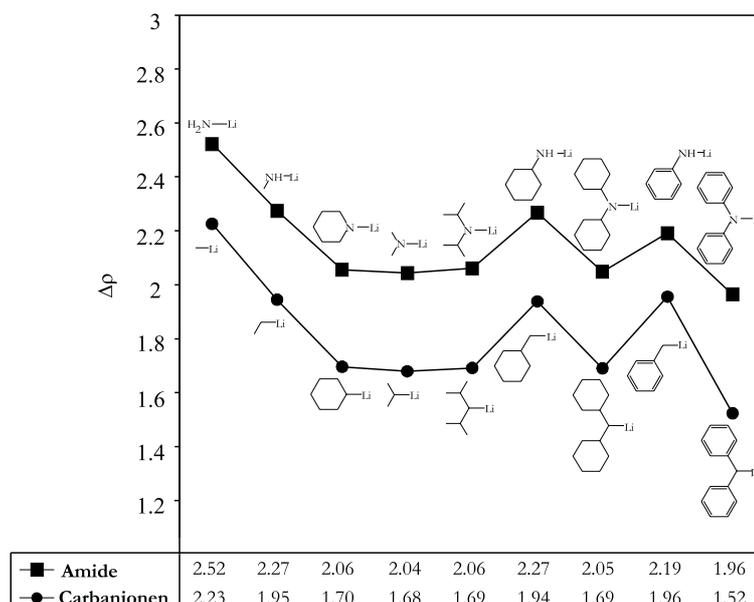


Abbildung 4.3: Vergleich der Ladungstrennung $\Delta\rho$ in Lithiumamiden und Organolithiumverbindungen

4.1.4 Der Einfluß der Geometrie

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, wird die absolute Größe der Quadrupolkopplungskonstante χ durch die Ladungstrennung zwischen den betrachteten Bindungspartnern bestimmt. Die Tatsache, daß sowohl die betrachteten Kohlenstoff-Lithium-Systeme, als auch die von M. Hartung⁴⁶ untersuchten Stickstoff-Lithium-Systeme bezüglich der Steigung der resultierenden Geradengleichungen ein nahezu identisches Verhalten zeigen, läßt sich auf rein geometrische Faktoren zurückführen.

Zur weitergehenden Interpretation dieses Sachverhaltes soll auch hier zunächst eine anschauliche, rein qualitative Betrachtung der Form des elektrischen Feldgradienten am Ort des zentralen Atoms einer dreiatomigen Verbindung herangezogen werden. Dazu werden Ergebnisse verwendet, die mit dem Programm PCM,⁴⁶ welches auf dem Punktladungsmodell beruht, erhalten wurden.

Durch die Aufweitung des von den drei Atomen (C, Li, C) aufgespannten Winkels ändert sich die Richtung und der Betrag der größten Komponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten, wie man anhand der in Abb. 4.4 dargestellten Ellipsoide sieht. Im Fall eines linearen Moleküls fällt V_{zz} mit der Kernverbindungsline zusammen (Abb.

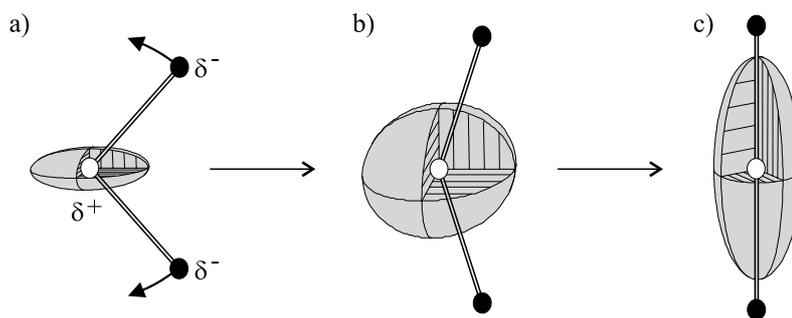


Abbildung 4.4: Form des elektrischen Feldgradienten \vec{V} in Abhängigkeit vom Winkel

4.4c). Bei einem Winkel von 180° ist zudem ein Maximum für die größte Komponente des Feldgradienten zu erwarten.

Um diesen Sachverhalt systematisch zu erfassen, soll nun versucht werden, dies anhand des relativ einfachen Punktladungsmodells nachzuvollziehen. Dazu wurde mit Hilfe des Programmes PCM⁴⁶ der elektrische Feldgradient am Ort einer hypothetischen Punktladung q berechnet, die sich im jeweils gleichen Abstand r von zwei weiteren Punktladungen befindet. Diese beiden Ladungen sollen gleich groß und so gewählt sein, daß alle drei Punktladungen insgesamt elektrisch neutral sind (Abb. 4.5). Diese Anordnung entspricht stark vereinfacht einem C-Li-C-Fragment mit einem Winkel α , wie es in den untersuchten Verbindungen auftritt.

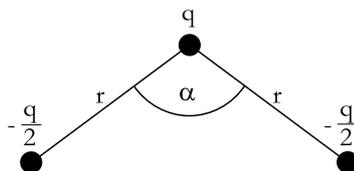


Abbildung 4.5: Vereinfachtes Modell zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell

Durch Variation des Winkels α kann nun die Winkelabhängigkeit der größten Komponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.6 gezeigt. Eine Veränderung der Ladungen oder des Abstandes zwischen den Punktladungen beeinflusst nur den Betrag der V_{zz} -Komponente, nicht aber die Art der Winkelabhängigkeit.

Auffallend am Verlauf der V_{zz} -Komponente und damit am Verlauf der daraus re-

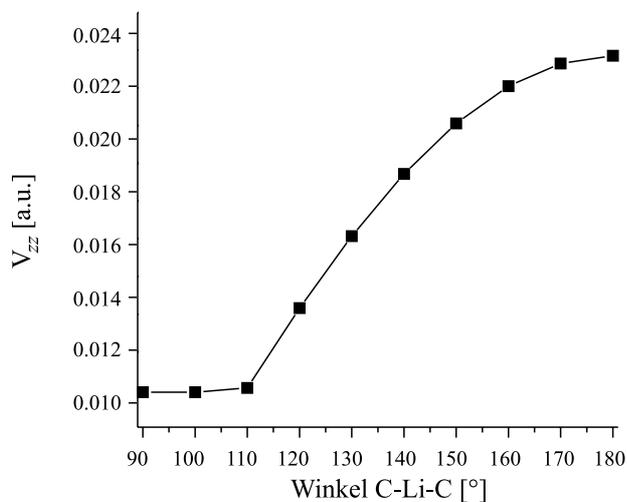


Abbildung 4.6: Winkelabhängigkeit der V_{zz} -Komponente des elektrischen Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell (hier für $q=1$ und $r=2.1\text{\AA}$)

sultierenden Quadrupolkopplungskonstante ist, daß bis zu einem Winkel, der in etwa dem Tetraederwinkel von $109^\circ 28'$ entspricht, keine nennenswerte Änderung im Betrag auftritt. Erst bei größeren Winkeln steigt der Wert der V_{zz} -Komponente zunächst stärker und dann etwas schwächer an, bis bei einem Winkel von 180° ein Maximum erreicht wird.

Verglichen mit den experimentellen Befunden wird durch diese einfachen Rechnungen lediglich bestätigt, daß die Quadrupolkopplungskonstante mit steigendem Strukturwinkel C-Li-C größer wird. Ein linearer Zusammenhang zwischen χ und dem C-Li-C-Winkel wird mit diesem Modell nicht gefunden. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf die Tatsache, daß bei dem zugrunde liegenden einfachen Punktladungsmodell nur elektrostatische Kräfte zum Tragen kommen. Kovalente Bindungsanteile, wie sie trotz des hohen ionischen Charakters der Verbindungen **1** bis **8** vorliegen, bleiben hier unberücksichtigt.

Um neben den rein ionischen auch kovalente Bindungsanteile mit einzubeziehen, bietet es sich an, einfache, dreiatomige Moleküle als Grundlage für quantenmechanische Rechnungen heranzuziehen. Dazu wurden *ab-initio*-Rechnungen an solchen Modellsystemen durchgeführt.

Mit Hilfe des Programmes GAMESS⁷⁰ konnte der elektrische Feldgradient am Ort des Lithiumkerns der hypothetischen Verbindung LiH_2 unter der Annahme verschiedener

Bindungswinkel berechnet (Hartree Fock-Rechnung, Basissatz 6-311G**) werden. Die Winkelabhängigkeit der einzelnen Komponenten ist in Abb. 4.7 gezeigt.

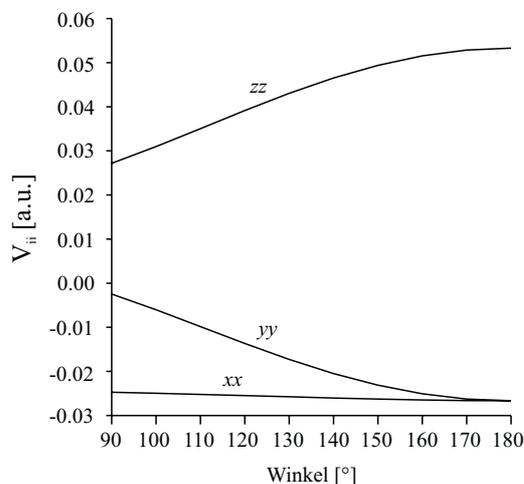


Abbildung 4.7: Winkelabhängigkeit der Komponenten V_{zz} , V_{yy} und V_{xx} des elektrischen Feldgradienten am Ort des Lithiumatoms von LiH_2

Man erkennt deutlich, daß mit zunehmendem Winkel die V_{zz} -Komponente des Feldgradienten größer wird, während die beiden anderen Komponenten V_{xx} und V_{yy} kleiner werden und schließlich gegen denselben Wert streben. Auf diesen Aspekt wird später im Zusammenhang mit dem Asymmetrieparameter genauer eingegangen.

Wichtiger ist jedoch die Tatsache, daß die V_{zz} -Komponente — also die, die für die Größe der Quadrupolkopplungskonstante verantwortlich ist — über einen größeren Winkelbereich ein nahezu lineares Verhalten zeigt. Eine lineare Regression über diesen Winkelbereich ergibt eine Steigung von 3.8 (bzgl. χ). Damit liegt dieser Wert in derselben Größenordnung, wie die experimentell ermittelte Steigung von 4.1 für die Reihe der Kohlenstoffverbindungen.

Für ein anderes Zentralatom (BeH_2 und BeF_2) wurden analoge Rechnungen angestellt, die ebenfalls Steigungen um 0.40 ergaben. Der Verlauf der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit vom Winkel war in allen Fällen etwa gleich; lediglich in den Absolutwerten traten größere Differenzen aufgrund der unterschiedlichen Ladungstrennungen auf (siehe vorheriges Kapitel). Die größte Komponente des elektrischen Feldgradienten und damit auch die Größe der Quadrupolkopplung hängt daher im Wesentlichen von der Geometrie um das betrachtete Atom ab.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die fast gleichen Steigungen der linearen Bezie-

hungen zwischen Quadrupolkopplungskonstante und Strukturwinkel der Kohlenstoff-Lithium-Reihe und der Stickstoff-Lithium-Reihe auf rein geometrische Faktoren zurückzuführen ist, während die unterschiedliche Größe der Quadrupolkopplung bei beiden Verbindungsklassen eine Folge der unterschiedlichen Ladungstrennung in der C-Li- bzw. N-Li-Bindung ist.

4.1.5 Elektronische Einflüsse

In diesem Zusammenhang läßt sich nun auch verstehen, warum die Verbindungen **2** und **3** eine deutlich größere Quadrupolkopplungskonstante aufweisen, als gemäß Gl. 4.1 zu erwarten wäre. Da die Winkel C-Li-C mit 114° in beiden Fällen gleich groß und nur geringfügig kleiner als im substituentenfreien Fall Phenyllithium (**4**) mit 117° sind, kann die Ursache nur in der unterschiedlichen Ladungstrennung der jeweiligen C-Li-Bindungen zu suchen sein.

Die drei Verbindungen **2**, **3** und **4** unterscheiden sich im wesentlichen nur durch ihre Substituenten, während die Bindungslängen C-Li nahezu identisch sind (Abb. 4.8).

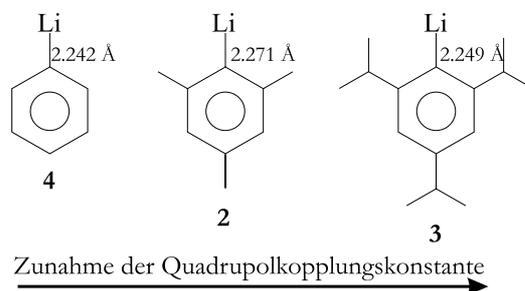


Abbildung 4.8: Substituentenmuster der Verbindungen **2**, **3** und **4**

Daraus folgt, daß nur die unterschiedlichen elektronischen Effekte der Substituenten für die Stärke der Ladungstrennung und damit der Größe der Quadrupolkopplungskonstanten verantwortlich sein können. Den in diesem Zusammenhang wichtigsten Einfluß hat der induktive Effekt, der sich bei den Isopropylgruppen der Verbindung **3** stärker bemerkbar macht, als bei den Methylgruppen von Verbindung **2**. Wegen der fehlenden Substituenten kann bei Verbindung **4** kein solcher elektronischer Einfluß auftreten.

Durch diesen Effekt der Alkylgruppen wird die Elektronendichte im aromatischen System erhöht. Mit zunehmender negativer Ladungsdichte steigt dann auch die Größe

der Ladungstrennung zwischen Kohlenstoff- und Lithiumatom, woraus eine größere Quadrupolkopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ resultiert. Danach ist verständlich, daß $\chi(^7\text{Li})$ in der Reihe **4**, **2**, **3** ansteigen muß, obwohl sich der C-Li-C-Winkel praktisch nicht ändert.

Quantenmechanische Rechnungen mit SPARTAN⁷¹ an den als monomer angenommenen Verbindungen **2**, **3** und **4** bestätigen diesen Befund. Es wurden die Atomladungen an Lithium- und Kohlenstoffatomen berechnet, die sich aus dem elektrostatischen Potential ergeben. Die Ergebnisse und die resultierende Ladungstrennung sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

Verb.	ρ_{Li}	ρ_{C}	$\Delta\rho$	$\chi(^7\text{Li})[\text{kHz}]$		
4	0.793	-1.203	1.996	234		
2	0.796	-1.407	2.203	264	$\Delta(\Delta\rho)_{\mathbf{2,4}}=0.204$	$\Delta\chi_{\mathbf{2,4}}=30 \text{ kHz}$
3	0.799	-1.690	2.489	308	$\Delta(\Delta\rho)_{\mathbf{3,4}}=0.493$	$\Delta\chi_{\mathbf{3,4}}=74 \text{ kHz}$

Tabelle 4.3: Berechnete Atomladungen der Verbindungen **2–4**, HF-Rechnung, Basissatz 6-311G**, Standardbindungsängen und -winkel

Es ist klar erkennbar, daß die negative Ladungsdichte an den *ipso*-Kohlenstoffatomen der aromatischen Systeme mit steigendem elektronenschiebenden Einfluß der Substituenten größer wird. Infolge dessen steigt auch die Quadrupolkopplungskonstante an.

Interessanterweise ist das Verhältnis $\chi(^7\text{Li})/\Delta\rho$ in allen drei Fällen etwa gleich groß (117, 120 und 124). Nimmt man die unsubstituierte Verbindung **4** als Bezugspunkt und bildet jeweils für die verschieden substituierten Verbindungen **2** und **3** die Differenzen von $\Delta\rho$ und χ zu den Werten von **4** (Tab. 4.3), so wird dieser Zusammenhang deutlicher, denn damit ergibt sich:

$$\frac{\Delta(\Delta\rho)_{\mathbf{2,4}}}{\Delta(\Delta\rho)_{\mathbf{3,4}}} = 0.414 \quad \text{und} \quad \frac{\Delta\chi_{\mathbf{2,4}}}{\Delta\chi_{\mathbf{3,4}}} = 0.405 \quad (4.5)$$

Die Verhältnisse der Ladungstrennungen zueinander stimmen sehr gut mit denen der Größe der Quadrupolkopplungskonstanten überein. Diese Tatsache ist also eine weitere Bestätigung dafür, daß die Ladungstrennung und die Quadrupolkopplungskonstante im direkten Zusammenhang miteinander stehen.

4.2 Der Asymmetrieparameter

Die Größe der Quadrupolkopplungskonstante ist lediglich ein Maß für die größte Ausdehnung des elektrischen Feldgradienten. Will man die genaue Form des Gradienten beschreiben, so ist es notwendig, den Asymmetrieparameter η_Q zu betrachten. In diesen gehen neben der für die Quadrupolkopplungskonstante bestimmenden Feldgradientenkomponente V_{zz} auch die beiden anderen Komponenten V_{xx} und V_{yy} ein (Gl. 1.12).

Der elektrische Feldgradient hat stets die Form eines Ellipsoids, der je nach Verhältnis der Komponenten V_{ii} zueinander mehr oder weniger stark gestaucht oder gedehnt ist. Dabei lassen sich mehrere Extremfälle unterscheiden. Bei Gleichheit aller drei Komponenten ($V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$) liegt Kugelsymmetrie vor und es folgt $\eta_Q = 0$. Ebenfalls ergibt sich $\eta_Q = 0$ bei Betragsgleichheit von V_{xx} und V_{yy} (mit $V_{xx} = V_{yy} < V_{zz}$). Der Feldgradient hat dann eine axialsymmetrische Form.

Das andere Extrem $\eta_Q = 1$ ergibt sich, wenn $V_{yy} - V_{xx} = V_{zz}$. Wegen der Definition der Komponenten des elektrischen Feldgradienten ($V_{xx} \leq V_{yy} \leq V_{zz}$) folgt, daß $\eta_Q = 1$ nur bei $V_{yy} = V_{zz}$ und $V_{xx} = 0$ möglich ist. In diesem Fall entartet der Ellipsoid zu einer Scheibe.

Nun stellt sich die Frage, ob, ähnlich wie für die V_{zz} -Komponente des elektrischen Feldgradienten, auch für die anderen Komponenten — und damit für den Asymmetrieparameter η_Q — systematische Zusammenhänge mit der Struktur der untersuchten Verbindungen bestehen. Daher sollen zunächst die erhaltenen Werte von η_Q der Verbindungen **1** bis **8** gegen den gewählten Strukturparameter $\angle(\text{C-Li-C})$ aufgetragen werden (Abb. 4.9).

Es ist erkennbar, daß der ermittelte Wert für η_Q mit steigendem Strukturwinkel kleiner wird. Anschaulich ist einzusehen, daß bei einem Winkel von 180° der elektrische Feldgradient eine axialsymmetrische Form hat und somit ein Asymmetrieparameter von nahezu null resultiert. Bei einer Verkleinerung des Winkels müssen sich die Werte von V_{xx} und V_{yy} immer mehr unterscheiden. Die Folge ist eine Vergrößerung von η_Q (vgl. Abb. 4.4).

Dieser Befund wird durch die quantenmechanischen Berechnungen mit Hilfe des Programmes GAMESS⁷⁰ an einfachen dreiatomigen Molekülen bestätigt, wie sie in Kapitel 4.1.4 beschrieben wurden. Anhand von Abb. 4.7 sieht man, daß die V_{xx} - und die V_{yy} -Komponente tatsächlich mit zunehmendem Winkel demselben Wert entge-

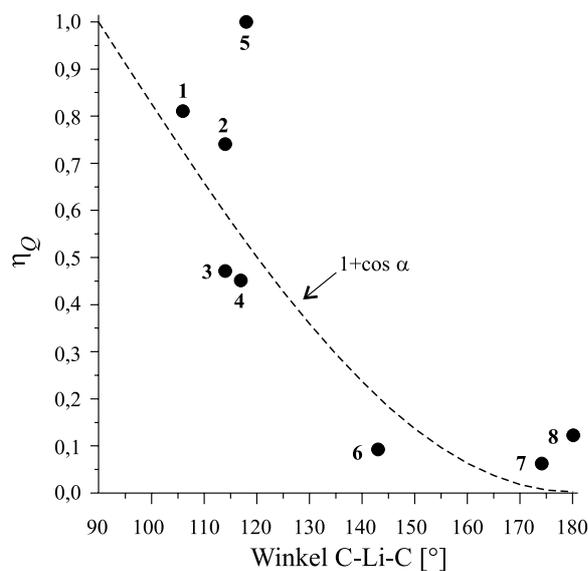


Abbildung 4.9: Korrelation zwischen C-Li-C-Winkel und Asymmetrieparameter

genstreben, bis sie bei 180° gleich groß sind und sich $\eta_Q = 0$ ergibt.

Zur besseren Übersicht ist die Winkelabhängigkeit des Asymmetrieparameters, die sich aus den quantenmechanischen Rechnungen ergibt, in Abb. 4.10 grafisch dargestellt.

Eine Analyse der berechneten Werte für den Asymmetrieparameter ergibt einen einfachen Zusammenhang mit dem Strukturwinkel $\angle(\text{C-Li-C})$:

$$\eta_Q = 1 + \cos \angle(\text{C-Li-C}) \quad (4.6)$$

Dieses Ergebnis steht in Einklang mit ^{17}O -DAS-NMR-Messungen¹²⁸ an modifizierten Silikatgläsern und an entsprechenden *ab-initio*-Berechnungen.¹²⁹⁻¹³¹ Auch hier wurde die in Gl. 4.6 gezeigte Abhängigkeit zwischen Asymmetrieparameter und den entsprechenden Si-O-Si-Winkeln gefunden.

Weniger gut stimmen die erwähnten Rechnungen bezüglich der Winkelabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Korrelationen überein. Vielmehr wird eine nichtlineare Abhängigkeit gemäß Gl. 4.7 diskutiert.

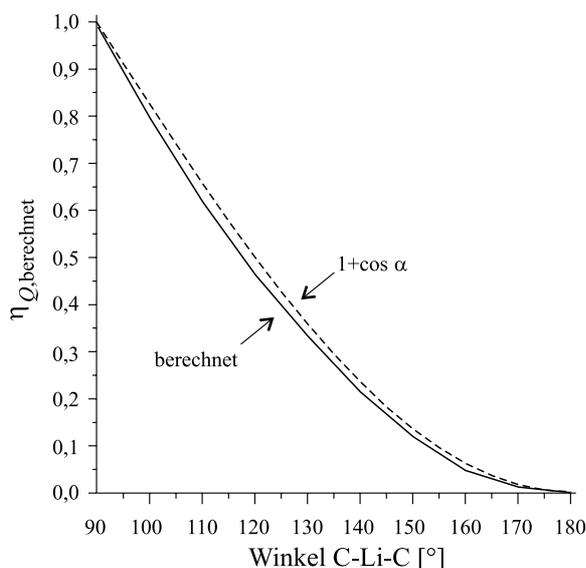


Abbildung 4.10: Winkelabhängigkeit des Asymmetrieparameters nach quantenmechanischen Rechnungen; Funktion $1 + \cos \alpha$ zum Vergleich

$$\chi(^{17}\text{O}) \propto \frac{\cos \angle(\text{Si-O-Si})}{\cos \angle(\text{Si-O-Si}) - 1} \quad (4.7)$$

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten ist in der Tatsache zu suchen, daß der ionische Charakter der lithiumorganischen Verbindungen mit ca. 80%¹³² wesentlich größer ist, als bei Silikaten mit rund 50%.¹³³ Im letzteren Fall liegen wesentlich größere kovalente Bindungsanteile vor, so daß das Verhalten der Quadrupolkopplung nicht mehr nahezu ausschließlich durch elektrostatische Wechselwirkungen dominiert ist.

Vielmehr dürfen Anteile wie zum Beispiel die π -Rückbindung vom Silizium auf den Sauerstoff nicht vernachlässigt werden. In solchen Fällen ist ein elektrostatisches Modell zur Beschreibung nicht genügend genau, und es kommt zu Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen Quadrupolkopplungskonstante und Strukturwinkel.¹²⁹

Ein Vergleich der Asymmetrieparameter aus den Messungen der Organolithiumverbindungen **1** bis **8** mit den gemäß Gl. 4.6 bestimmten Werten (Abb. 4.9, gepunktete Linie) zeigt teilweise erhebliche Abweichungen. Diese sind auf die relativ große Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Asymmetrieparameters aus der Simulation der experimentell gewonnenen Spektren zurückzuführen. Eine Änderung des η_Q -Wertes

um ± 0.05 wirkt sich auf die Simulation in kaum sichtbarer Weise aus.

Der Wert des Asymmetrieparameters $\eta_Q=1$ für ligandenfreies Tris(trimethylsilyl)methylithium (**5**) läßt sich jedoch nicht mit ungenauer Simulation erklären. In diesem Fall ist die Ursache in engen agostischen Wechselwirkungen¹¹² der Lithiumatome mit C-H- σ -Bindungen zu suchen.¹¹¹ Laut Röntgenstruktur ergeben sich sehr kurze Li-H-Abstände, die natürlich nicht ohne Einfluß auf die Form des elektrischen Feldgradienten am Ort des Lithiums bleiben können. Die größte Komponente V_{zz} ist davon jedoch nicht betroffen, so daß sich diese zusätzlichen Wechselwirkungen auf die Quadrupolkopplungskonstante nicht auswirkt.

Gleichzeitig wird an diesem Beispiel aber auch deutlich, daß sich dieser Effekt lediglich auf die Form des Feldgradienten, nicht aber auf seine maximale Ausdehnung auswirkt. Wäre dies der Fall, so würde die Quadrupolkopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ nicht der linearen Beziehung zwischen C-Li-C-Winkel und $\chi(^7\text{Li})$ folgen (Gl. 4.1). Der dominierende Faktor für die Größe der Quadrupolkopplung ist also — wie bereits in Kapitel 4.1.3 beschrieben — die Ladungstrennung zwischen den ionischen Zentren der Verbindung.

4.3 Die Anisotropie der chemischen Verschiebung

Obwohl die Anisotropie der chemischen Verschiebung CSA^{134–140} keine Quadrupolwechselwirkung ist, soll sie dennoch in diesem Rahmen diskutiert werden, denn auch sie ist in der Lage, Strukturinformationen zu liefern.

Bei Betrachtung der ermittelten Werte für die CSA fällt zunächst auf, daß fast alle negativ sind und im Bereich um -15 ppm bis -20 ppm liegen. Besonders der mit -63 ppm besonders extreme Wert für Verbindung **6** könnte zu der Annahme verleiten, daß die η^6 -Koordination der Lithiumatome in diesem Tetramer verantwortlich ist. Dann müßte jedoch auch für das ligandenfreie Phenyllithium (**4**) ein vergleichbarer Wert gefunden werden, denn hier werden die Lithiumatome ebenfalls von Phenylringen koordiniert. Dieser liegt mit -18 ppm jedoch im sonst üblichen Rahmen. Für **3** wird dagegen mit -50 ppm ein CSA-Wert gefunden, die für eine η -Koordination sprechen würde, obwohl in diesem Falle DEE als Ligand fungiert.

Die Koordination des Lithiums durch ein π -System kann demzufolge nicht für eine starke Erhöhung des Betrages der Anisotropie der chemischen Verschiebung verantwortlich sein. Vielmehr scheint es sinnvoll zu sein, die entsprechenden Verbindungen

im Kristallverband zu betrachten. In Abb. 4.11 sind exemplarisch ein Ausschnitt aus den polymeren Ketten des ligandenfreien Phenyllithiums (**4**) und — stark vereinfacht — die tetramere Verbindung **6** gezeigt.

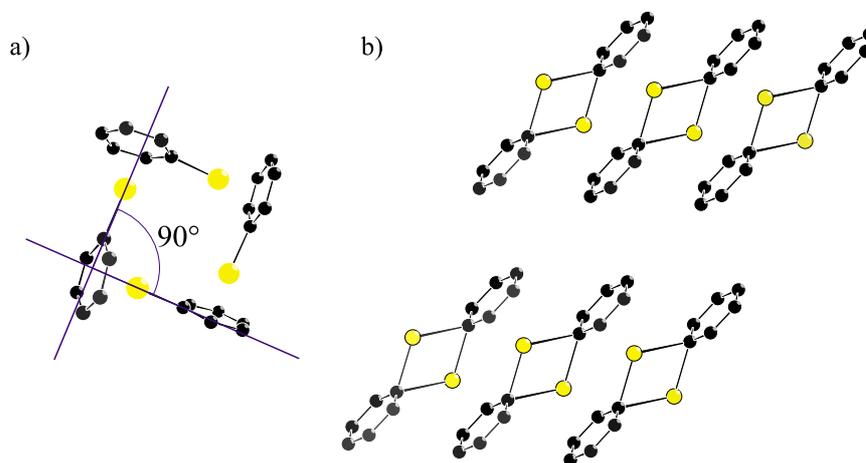


Abbildung 4.11: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **6** (a) (vereinfacht) und **4** (b)

Es fällt auf, daß im Falle von **4** die polymeren Ketten erzeugt werden, indem die Dimer-Einheiten translatiert werden, ohne ihre Orientierung zueinander zu verändern. Die Umgebungen um die einzelnen Lithiumatome sind also bezüglich ihrer Ausrichtung zum Magnetfeld immer gleich.

Anders verhält es sich bei Verbindung **6**. Hier sind innerhalb eines tetrameren Aggregates die monomeren Einheiten jeweils um 90° gegeneinander gedreht. Unter Lösungs-NMR-spektroskopischen Bedingungen wären alle vier Lithiumatome magnetisch äquivalent.

Im Festkörper jedoch ist diese Gleichheit wegen der unterschiedlichen räumlichen Orientierungen der Monomereinheiten im Magnetfeld nicht mehr gegeben, was ja gerade die Ursache für das Auftreten der Anisotropie der chemischen Verschiebung ist, denn der Betrag der Anisotropie der chemischen Verschiebung ist umso größer, je unterschiedlicher die Orientierungen der relevanten Molekülfragmente im Magnetfeld sind.¹⁴¹ Somit ist also durchaus verständlich, daß Verbindung **6** in der Reihe der untersuchten lithiumorganischen Verbindungen eine Sonderstellung einnimmt, denn die jeweiligen C-Li-Fragmente stehen im Winkel von nahezu 90° zueinander, so daß sich die Anisotropie der chemischen Verschiebung maximal bemerkbar macht.

Ganz ähnlich ist es bei Verbindung **3**. Auch hier kommt der räumliche Aufbau des Kristalles nicht nur durch einfache Translation der dimeren Einheiten zustande. Zusätzlich zu einer Verschiebung sind die Aggregate auch noch gegeneinander verdreht, so daß wieder mehrere unterschiedliche dreidimensionale Orientierungen im Festkörper auftreten, die eine größere anisotrope Verschiebungsbreite bewirken.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anisotropie der chemischen Verschiebung durchaus geeignet ist, wertvolle Informationen über die Struktur im Festkörper zu gewinnen. Dabei beschränkt sich der Informationsgehalt — wie oben beschrieben — nicht nur auf einzelne Moleküle oder Aggregate, sondern gestattet auch Aussagen über deren dreidimensionalen Aufbau.

Auch hier soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß die Anisotropie der chemischen Verschiebung des Kerns ${}^7\text{Li}$ nur vergleichsweise ungenau bestimmt werden kann, weil in diesem Falle die Kernquadrupolwechselwirkungen überwiegen. Für genauere Aussagen ist es günstiger, Messungen am Isotop ${}^6\text{Li}$ durchzuführen, da dieser Kern — wie einleitend beschrieben — zwar ein Quadrupolkern ist, sein Quadrupolmoment aber so klein ist, daß er sich quasi wie ein Kern mit Spinzustand $1/2$ verhält.¹³⁴

4.4 Der Asymmetrieparameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung

Ebenso wie für die Quadrupolkopplungskonstante gibt es auch für die Anisotropie der chemischen Verschiebung einen Asymmetrieparameter. Wie bereits im vorherigen Kapitel geschildert, ist die CSA für das Isotop ${}^7\text{Li}$ nur ungenau zu ermitteln, weil Quadrupolwechselwirkungen überwiegen.¹³⁴ Die Asymmetrie der Anisotropie der chemischen Verschiebung ist dann noch um ein vielfaches schlechter aus den ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren zu gewinnen.

Die in Tab. 4.1 aufgelisteten Werte für den Asymmetrieparameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung η_{CSA} wurden zwar im Rahmen der Simulation der experimentellen Spektren mit QUASAR ebenfalls iterativ angepaßt, haben aber dennoch keinen sichtbaren Einfluß auf die simulierten Spektren. Die erhaltenen Werte sind somit im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter interpretierbar.

4.5 Die dipolare Kopplungskonstante

Ebenso wie die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist die dipolare Kopplung natürlich keine Quadrupolwechselwirkung. Trotzdem können durch sie Informationen gewonnen werden, die für sich allein genommen zwar nicht in der Lage sind, präzise Aussagen über Strukturen im Festkörper zu treffen, aber dennoch wesentlich zu deren Aufklärung beitragen können.

Die dipolare Kopplung wirkt über den Raum, das heißt, sie ist empfindlich für interatomare Abstände. Dies macht man sich zum Beispiel bei der REDOR-NMR-Spektroskopie im Festkörper zu nutze.^{142–146}

Es ist deshalb sinnvoll, die dipolare Kopplungskonstante D_{IS} für die untersuchten Verbindungen **1** bis **8** näher zu betrachten. Die durch QUASAR-Simulation gefundenen Werte liegen zwischen 400 Hz und 1700 Hz, sind also um Größenordnungen kleiner als die Quadrupolkopplungskonstanten. Aufgrund des oben gesagten sollen die gefundenen Werte für D_{IS} den sich aus den Röntgenstrukturen ergebenden Li-Li-Abständen gegenübergestellt werden (Tab. 4.4).

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8
r(Li-Li) [Å]	2.491	2.490	2.421	2.391	2.353	3.864	8.354	9.184
D_{IS} [Hz]	1200	800	400	1700	1200	200	420	400

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der Li-Li-Abstände r(Li-Li) und der dipolaren Kopplungskonstanten D_{IS} der Verbindungen **1–8**

Tendenziell ist die dipolare Kopplungskonstante umso kleiner, je größer der homonukleare Li-Li-Abstand ist. Tatsächlich ist die Kopplungskonstante D_{IS} mit dem Abstand zwischen zwei Kernen über Gl. 4.8 verknüpft.

$$D_{IS} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi r_{IS}^3} \quad (4.8)$$

Die Abhängigkeit von D_{IS} nach $\frac{1}{r^3}$ findet sich auch in den Meßwerten der Verbindungen wieder (Abb. 4.12). Allerdings sind die ermittelten Werte sehr ungenau, weil die ^7Li -NMR-Spektren wie in Kapitel 1.1.6 beschrieben von quadrupolaren Effekten dominiert werden. Daß dipolare Einflüsse umgekehrt aber auch die Ermittlung der

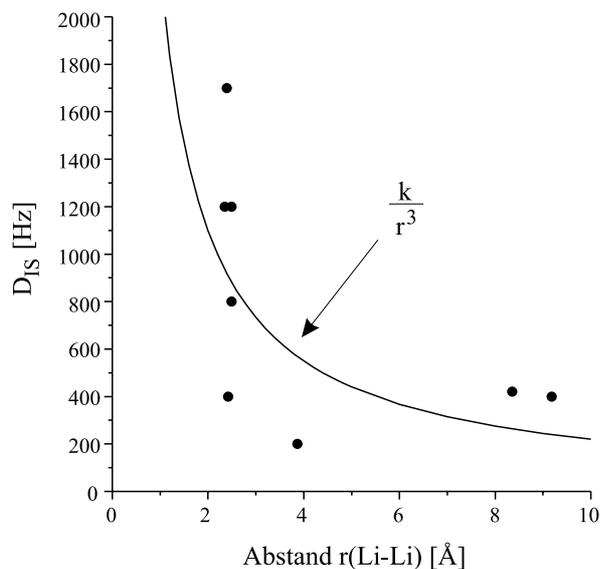


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der dipolaren Kopplungskonstante D_{IS} vom Abstand $r(\text{Li-Li})$, Funktion $\frac{k}{r^3}$ (k empirisch bestimmt) zum Vergleich

Quadrupolparameter erschweren oder gar unmöglich machen kann, soll das folgende Beispiel zeigen.

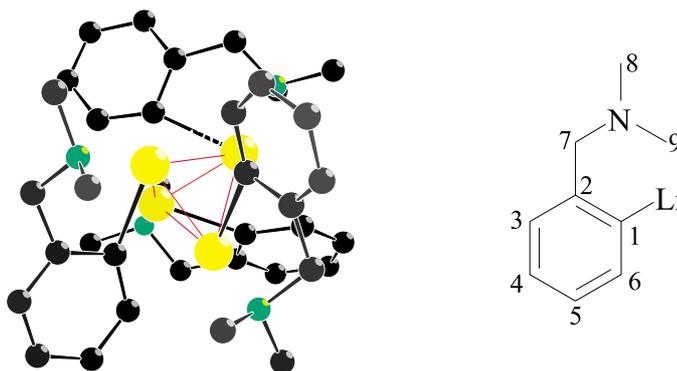


Abbildung 4.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **9**

Die Verbindung *o*-Lithiobenzyl-N,N-dimethylamin (**9**)¹⁴⁷ wurde synthetisiert und

NMR-spektroskopisch vermessen. **9** liegt in tetramerer Form vor, wobei die Lithiumatome tetraedrisch angeordnet und intramolekular von den Stickstoffatomen koordiniert sind (Abb. 4.13). Die vier ebenfalls tetraedrisch angeordneten lithiierten Kohlenstoffatome und die vier Lithiumatome bilden zusammen einen verzerrten Würfel, eine für ein tetrameres Aggregat typische Anordnung (Kap. 3.1).

Die Li-Li-Abstände sind mit Werten zwischen 2.489 Å und 2.577 Å geringfügig größer als bei den untersuchten Dimeren, aber dafür sind vier Lithiumatome dicht benachbart. In diesem Falle sind also größere dipolare Anteile als bei den Verbindungen **1** bis **8** zu erwarten, was sich deutlich als Intensitätsvergrößerung der inneren Rotationsseitenbanden im ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 4.14) von **9** auswirken sollte. Durch Simulation fand man für die dipolare Kopplungskonstante D_{IS} einen Wert von 2150 Hz.

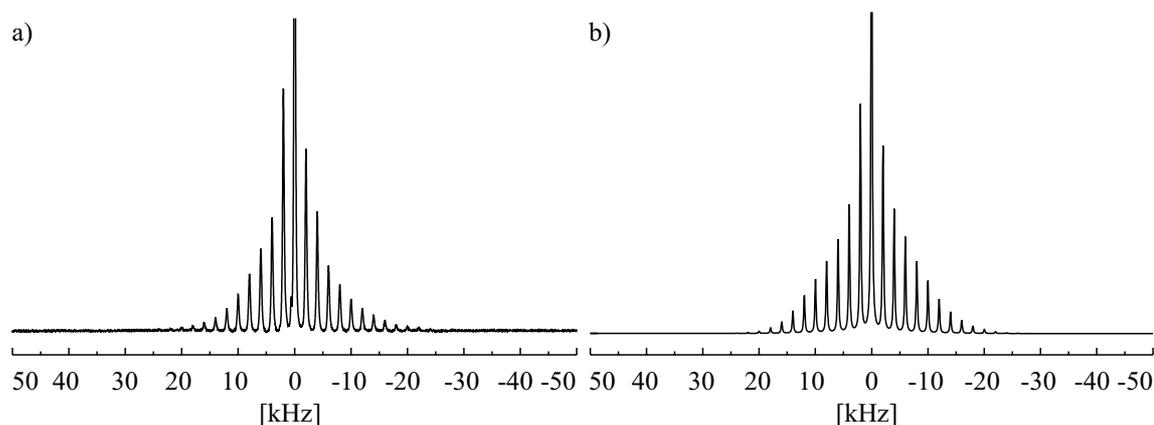


Abbildung 4.14: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **9**;
b) QUASAR-Simulation von a)

Der Asymmetrieparameter η beträgt 0.36 und die Anisotropie der chemischen Verschiebung wurde zu -11 ppm bestimmt. Auch der Asymmetrieparameter entspricht nicht dem bereits erwähnten Zusammenhang, sondern ist deutlich kleiner als gemäß Gl. 4.6 zu erwarten.

In der Tat haben die Seitenbanden kleiner und mittlerer Ordnung auf Kosten der Seitenbanden hoher Ordnung so an Intensität gewonnen, daß eine genaue Bestimmung der Quadrupolparameter nicht mehr möglich ist. Vielmehr wird die Quadrupolkopplungskonstante $\chi({}^7\text{Li})$ mit 121 kHz zu klein bestimmt, obwohl die intramolekulare Koordination des Lithiums durch Stickstoff die Größe der Quadrupolkopplungskonstante eigentlich erhöhen sollte. Daraus ergäbe sich gemäß Gl. 4.4 ein C-Li-C-Winkel

von 86° . Laut Röntgenstruktur gibt es mehrere verschiedene C-Li-C-Winkel zwischen 106° und 110° .

Wie erwartet läßt sich der Strukturwinkel im Falle des Auftretens starker dipolarer Kopplung nicht gut bestimmen, weil die äußeren Rotationsseitenbanden, die die Ermittlung von χ gestatten, so intensitätsschwach sind, daß sie nicht mehr detektiert werden.

Das ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 4.15) von **9** zeigte erwartungsgemäß ein Signal bei 2.99 ppm. Die Signale im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum (Abb. 4.16) ließen sich anhand von Messungen in Lösung¹⁴⁸ wie folgt zuordnen.

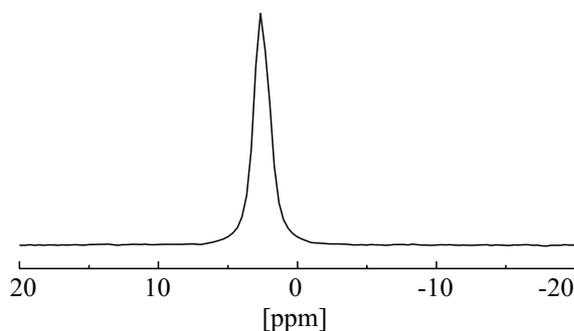


Abbildung 4.15: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **9**

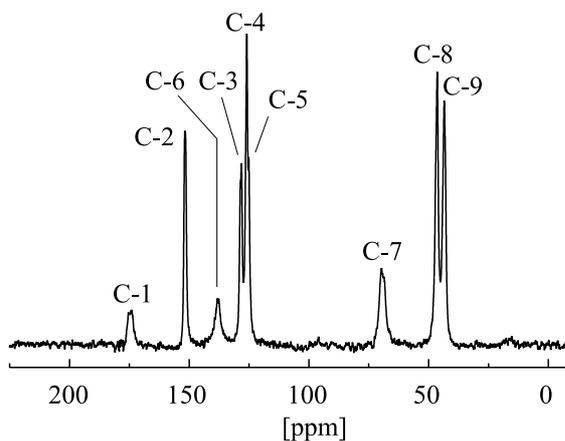


Abbildung 4.16: ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **9**

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die dipolare Kopplungskonstante Aufschluß über die Größe von lithiumorganischen Aggregaten geben kann. Sie ermöglicht

δ [ppm]	174.0	151.8	138.3	128.2	125.9	125.0	70.0	46.4	43.5
Zuordnung	1	2	6	3	4	5	7	9, 10	

Tabelle 4.5: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **9**

zwar nicht eine genaue Bestimmung der Anzahl der beteiligten Monomereinheiten, aber es ist einzusehen, daß bei größeren Aggregaten häufig mehrere Lithiumatome auf vergleichsweise kleinem Raum zusammenliegen. Für D_{IS} ist dann ein relativ großer Wert von über 2000 Hz zu erwarten.

Für die untersuchten dimeren Aggregate wurden Werte zwischen 400 Hz und 1700 Hz gefunden. Bei extrem großen Li-Li-Abständen wie im Falle der at-Komplexe ist die dipolare Kopplungskonstante noch kleiner. Auch bei monomer vorliegenden Verbindungen des Lithiums, die aber nicht Gegenstand dieser Arbeit waren, sind demnach Kopplungskonstanten von unter 400 Hz zu erwarten. Diese Annahme wird auch durch Ergebnisse von M. Kühnen gestützt, der solvensgetrennte und Kontaktionenpaare NMR-spektroskopisch untersuchte.¹²¹

5 Erste Untersuchungen an Lithiumenolaten — Sauerstoff als Ligand

Im folgenden Kapitel soll versucht werden, die aufgezeigten Tendenzen und Zusammenhänge zwischen den Quadrupolparametern des Nuklids ${}^7\text{Li}$ sowie den dipolaren Anteilen von den rein lithiumorganischen Verbindungen auf andere Verbindungsklassen zu übertragen. Neben Kohlenstoff und Stickstoff als Ligand am Lithium kommen hierfür noch weitere Atome in Frage. So spielen beispielsweise die Lithiumenolate eine große Rolle, bei denen Lithium von Sauerstoff koordiniert wird.

Neben den bereits diskutierten lithiumorganischen Verbindungen und den Lithiumamiden sind für die organische Synthese auch Lithiumalkoholate^{101–103} und besonders Lithiumenolate^{100,149–152} von großer Wichtigkeit. Sie sind Ausgangspunkt für zahlreiche Wirkstoffsynthesen, weil sie relativ einfach darstellbar und häufig für enantioselektive Reaktionsführung nutzbar sind.

Bezüglich der Struktur von Lithiumenolaten gibt es zahlreiche Röntgenstrukturuntersuchungen,¹⁵³ die zeigen, daß hauptsächlich dimere,^{154,155} tetramere^{156,157} und hexamere^{158,159} Aggregate gebildet werden. Insofern unterscheiden sich lithiumorganische Verbindungen und die Sauerstoff-Analoga nicht wesentlich.

Daher sollen nun drei Lithiumenolate bzw. Lithiumphenolate Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht werden, um festzustellen, ob sich die bisher erarbeiteten Korrelationen zwischen NMR- und Strukturparametern auch bei diesen Verbindungen bestätigen lassen.

5.1 Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat)·N,N,N'-Trimethylethyldiamin

Die Verbindung Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · N,N,N'-Trimethylethyldiamin (**10**),¹⁵⁵ also das Enolat des Pinakolons, liegt in dimerer Form vor. Der interessierende O-Li-O-Winkel ist mit 97° kleiner, als die C-Li-C-Winkel der lithiumorganischen Verbindungen. Die Lithiumatome werden jeweils durch ein N,N,N'-Trimethylethyldiamin (TriMEDA) koordiniert (Abb. 5.1).

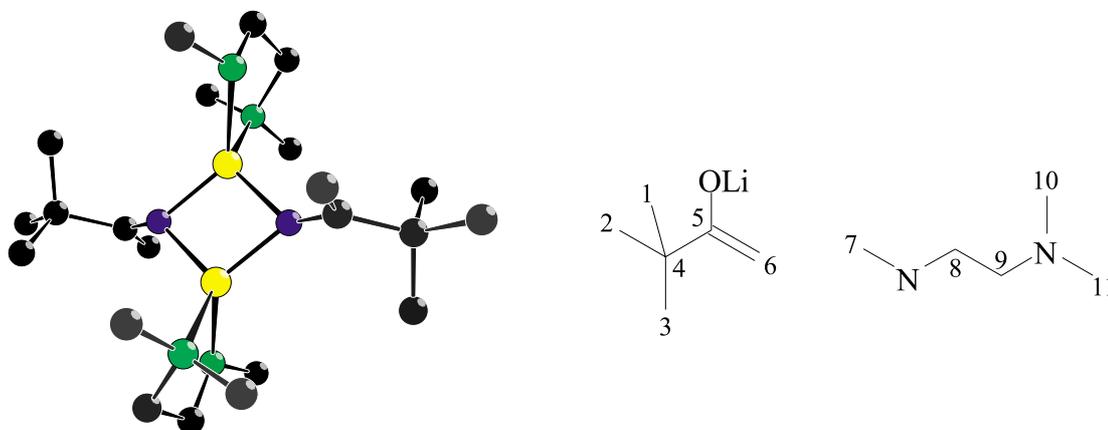


Abbildung 5.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **10**

Die Simulation des ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums von **10** mit QUASAR (Abb. 5.2) ergab eine Quadrupolkopplungskonstante von $\chi({}^7\text{Li})=122$ kHz und einen Asymmetrieparameter von $\eta_Q=0.48$.

Die Anisotropie der chemischen Verschiebung beträgt -24 ppm und der dipolare Kopplungsanteil $D_{IS}=200$ Hz. Das ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 5.3) von **10** bestätigte mit dem Auftreten eines Signals bei $\delta=-0.05$ ppm die Reinheit der Verbindung.

Im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum (5.4) waren die Signale des Liganden TriMEDA nicht eindeutig zuzuordnen. Zweifelsfrei waren jedoch die *tert.*-Butylgruppe und der Carbonylkohlenstoff zu erkennen (Tab. 5.1).

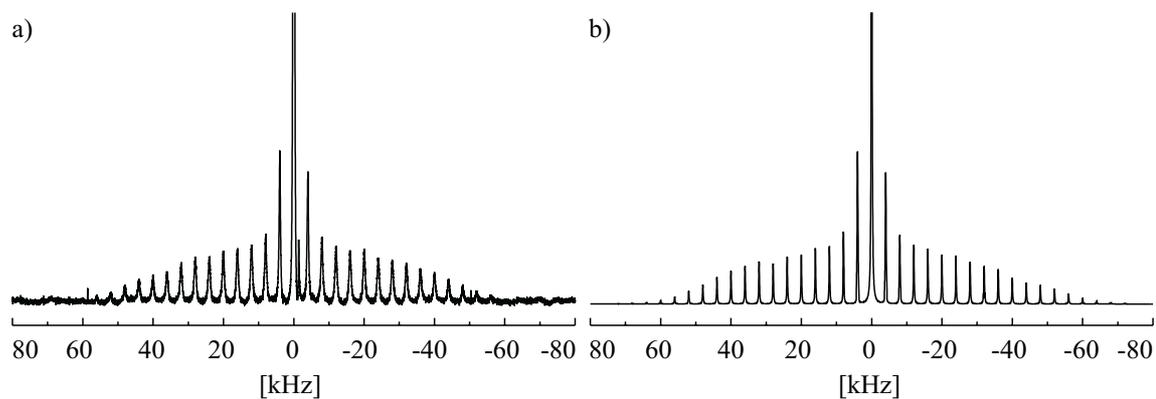


Abbildung 5.2: a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **10**;
b) QUASAR-Simulation von a)

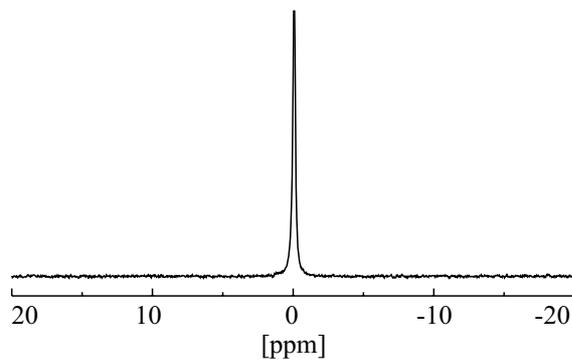


Abbildung 5.3: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **10**

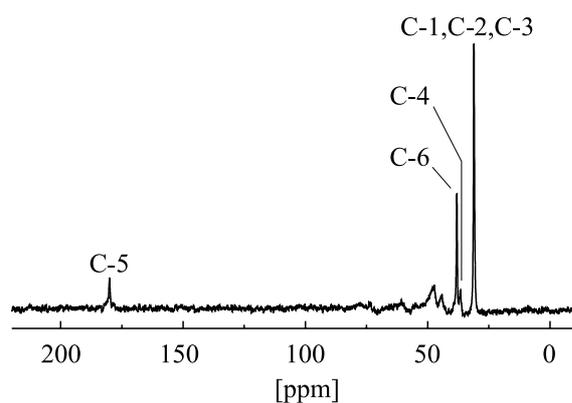


Abbildung 5.4: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **10**

δ [ppm]	180.0	47.3	44.2	38.1	36.6	31.1
Zuordnung	5	TriMEDA		6	4	1, 2, 3

Tabelle 5.1: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **8**

5.2 Lithium-(2,6-di-*tert.*-butyl-4-methylphenolat) · DEE

Mit Lithium-(2,6-di-*tert.*-butyl-4-methylphenolat) · DEE (**11**)¹⁶⁰ ist ein weiteres dimeres Aggregat eines Lithiumenolats verfügbar. Obwohl literaturbekannt, sind für **11** keine Röntgenstrukturdaten verfügbar. Daher wurde mit Hilfe des Programmes SPARTAN⁷¹ eine semiempirische Geometrieoptimierung durchgeführt, um den relevanten O-Li-O-Winkel zu ermitteln. Dieser beträgt 94°.

Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der *tert.*-Butylgruppen in beiden *ortho*-Positionen fungiert pro Lithiumatom nur ein Molekül DEE als Ligand (Abb. 5.5).

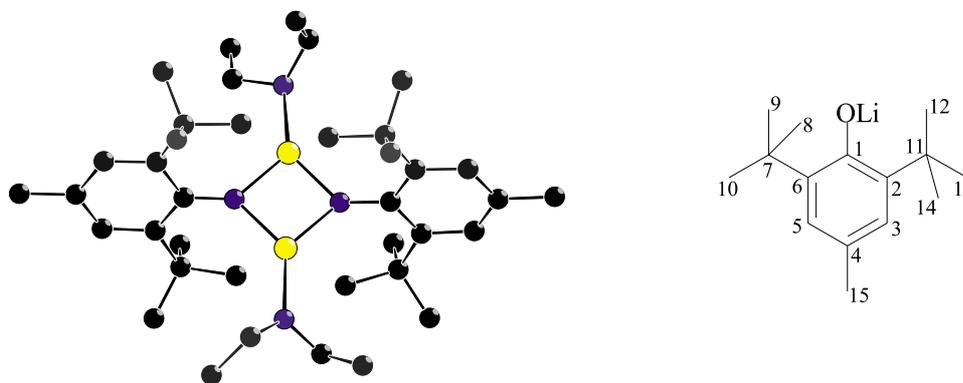


Abbildung 5.5: Geometrie des Dimers **11** gemäß semiempirischer Rechnung (PM3-Niveau)

Die Simulation des $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums (Abb. 5.6) mit QUASAR ergibt eine Quadrupolkopplungskonstante von $\chi=261$ kHz und einen Asymmetrieparameter von $\eta_Q=0.29$. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung wurde zu -10 ppm ermittelt und die dipolare Kopplungskonstante hat einen Wert von $D_{IS}=1500$ Hz.

Das $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **11** (Abb. 5.7) zeigte erwartungsgemäß nur ein Signal bei $\delta=0.39$ ppm.

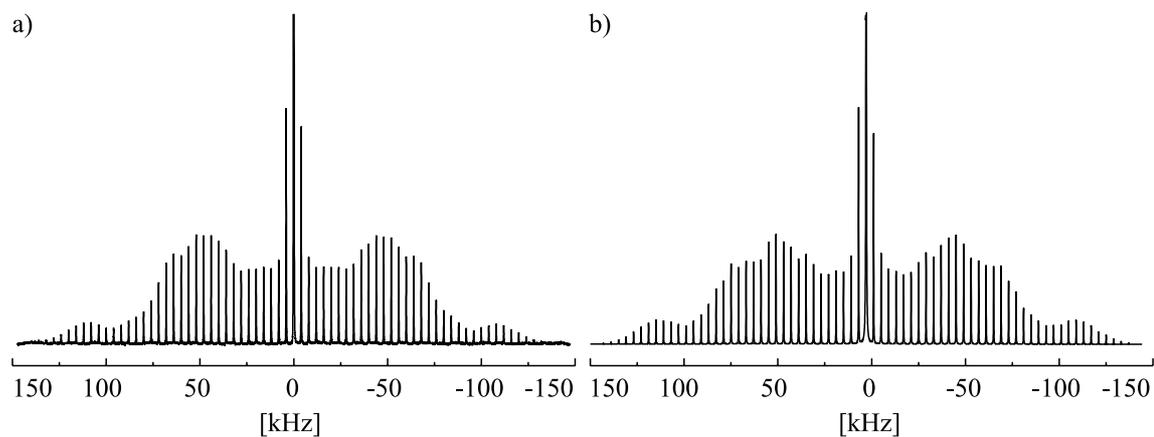


Abbildung 5.6: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **11**;
b) QUASAR-Simulation von a)

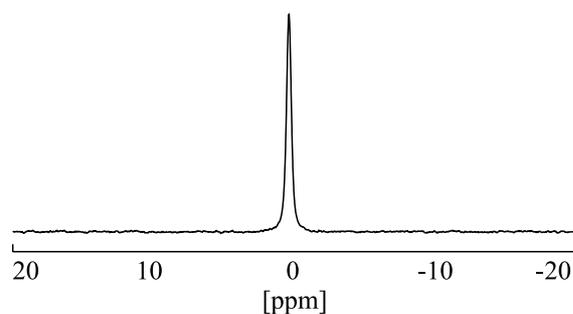


Abbildung 5.7: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **11**

Die Resonanzen des ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrums (Abb. 5.8) ließen sich gemäß Tab. 5.2 zuordnen.

δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung	δ [ppm]	Zuordnung
163.3	1	125.7	3, 5	35.6	7, 11
136.8	2, 6	119.2	4	32.4	8, 9, 10, 12, 13, 14
136.1	2, 6	65.3	DEE	22.5	15
127.2	3, 5	36.0	7, 11	15.0	DEE

Tabelle 5.2: Zuordnung der ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen von **11**

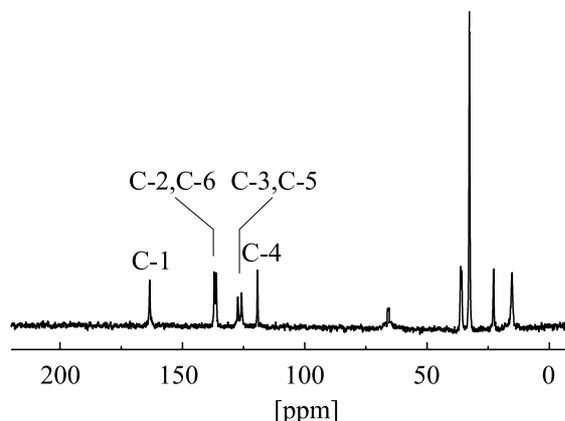


Abbildung 5.8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **11**

5.3 Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · THF

Mit Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · THF (**12**)¹⁵³ ist ein in tetramerer Form vorliegendes Aggregat eines Lithiumenolats verfügbar. Die Struktur entspricht im wesentlichen der des Tetramers **9** (vgl. S. 65). Lithium- und Sauerstoffatome spannen einen etwas verzerrten Würfel auf und jedes Lithium wird zusätzlich von je einem Molekül THF koordiniert (Abb. 5.9). Ebenfalls analog zu **9** gibt es verschiedene O-Li-O-Winkel zwischen 93° und 98° .

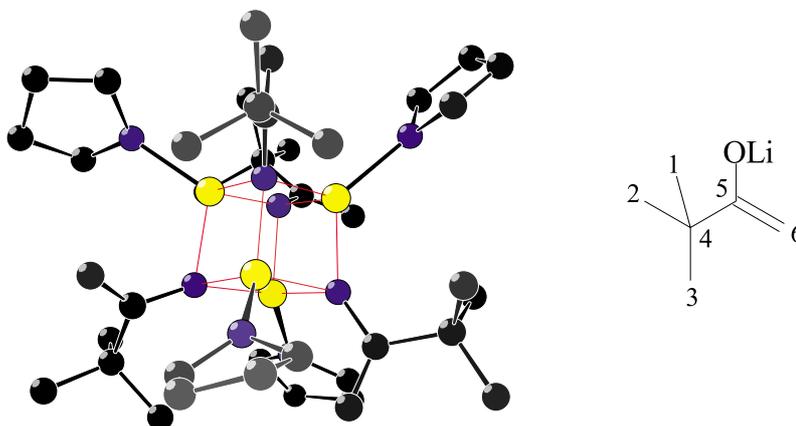


Abbildung 5.9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **12**

Es wurde ein $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **12** angefertigt und mit QUASAR simuliert. Spektrum und Simulation sind in Abb. 5.10 gezeigt. Es ergaben sich die

folgenden Quadrupolparameter: $\chi(^7\text{Li})=23$ kHz und $\eta_Q=0.98$. Für die Anisotropie der chemischen Verschiebung fand man -36 ppm und für die dipolare Kopplungskonstante $D_{IS}=2500$ Hz.

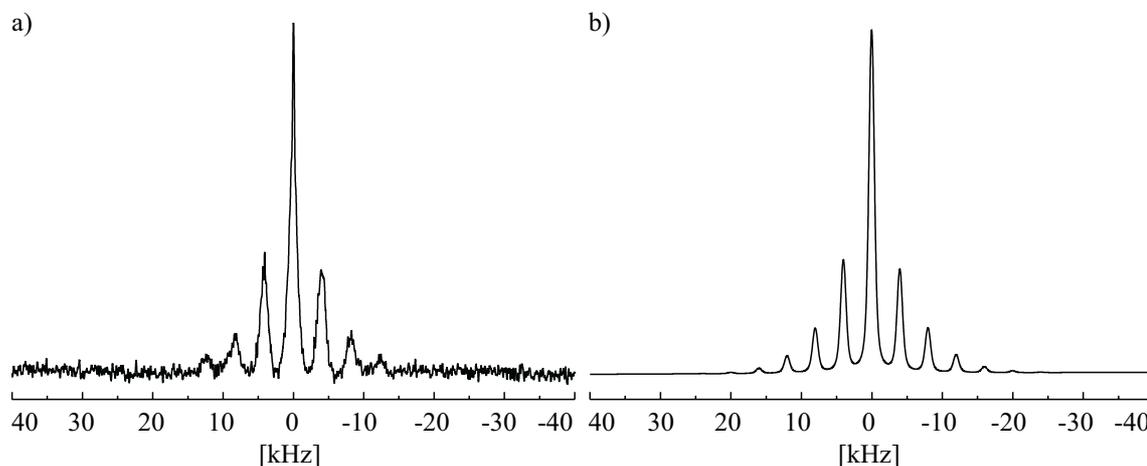


Abbildung 5.10: a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **12**;
b) QUASAR-Simulation von a)

Das Signal bei $\delta=-0.26$ ppm im $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 5.11) bestätigt die Reinheit der Verbindung **12**.

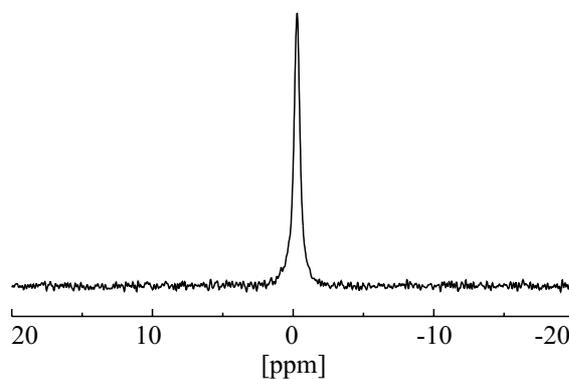


Abbildung 5.11: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **12**

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum und die Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen von **12** sind in Abb. 5.12 bzw. in Tab. 5.3 gezeigt. Diese Zuordnung ergab sich im wesentlichen in Analogie zu den Resonanzsignalen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum des dimeren Enolats **10**.

δ [ppm]	175.5	69.1	37.5	30.7	30.0	26.0
Zuordnung	5	THF	6	4	1, 2, 3	THF

Tabelle 5.3: Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen von **12**

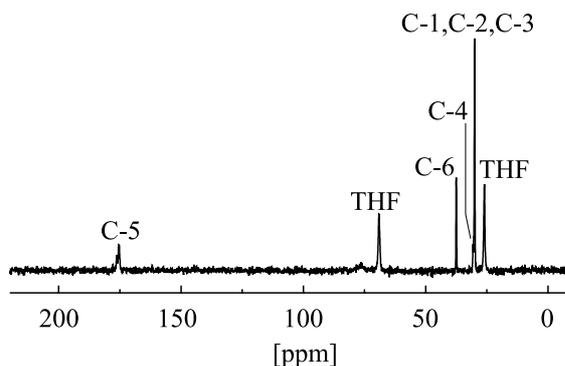


Abbildung 5.12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **12**

5.4 Ein Vergleich mit lithiumorganischen Verbindungen und Lithiumamiden

Zur besseren Übersicht werden nun in Tab 5.4 die aus den $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und durch QUASAR-Simulationen erhaltenen Meßwerte für die untersuchten Enolate zusammengefaßt.

Verbindung	$\delta(^6\text{Li})$ [ppm]	$\angle(\text{O-Li-O})$ [°]	$\chi(^7\text{Li})$ [kHz]	η_Q	CSA [ppm]	η_{CSA}	D_{IS} [Hz]
10	-0.05	97	122	0.48	-24	0.0	200
11	0.39	94	261	0.29	-10	0.0	1500
12	-0.26	—	23	0.98	-36	0.0	2500

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der erhaltenen Meßwerte

Ebenso wie bei den Organolithiumverbindungen und den Lithiumamiden stellt sich die Frage nach einer möglichen Korrelation zwischen den Quadrupolparametern und

der Struktur der untersuchten Sauerstoffverbindungen. Allerdings stehen in diesem Rahmen nicht ausreichend Strukturdaten von verwendbaren Lithiumalkoholaten und -enolaten zur Verfügung. Gerade bei den Alkoholaten tritt immer wieder das Problem auf, daß häufig keine für die Röntgenstrukturuntersuchung geeigneten Einkristalle verfügbar sind.

Auch größere Aggregate, wie z.B. Hexamere sind hier von geringem Nutzen, weil stets mehrere deutlich voneinander verschiedene O-Li-O-Winkel auftreten. Damit ist dann ein Zusammenhang zwischen diesem O-Li-O-Winkel und den Quadrupolparametern nicht mehr eindeutig interpretierbar.

Dies zeigt sich an dem untersuchten tetrameren Aggregat **12**. Ebenso wie bei dem Tetramer **9** wird das $^7\text{Li}\{\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum durch dipolare Wechselwirkungen so stark beeinflusst, daß sich die Quadrupolparameter nicht mehr genau ermitteln lassen. Vielmehr wird die Quadrupolkopplungskonstante viel zu klein bestimmt und aufgrund der starken Intensitätszunahme der inneren Rotationsseitenbanden ist der Asymmetrieparameter nur sehr ungenau zu ermitteln.

Ebenso wie im Falle der Organolithiumverbindungen lassen sich bei tetrameren Aggregaten von Lithiumenolaten offensichtlich keine genaueren Aussagen über Bindungswinkel machen. Vielmehr kann man bei der Untersuchung unbekannter Aggregatformen lediglich aufgrund vergleichsweise kleiner Quadrupolkopplungen auf das Vorliegen größerer Cluster schließen. Einen weiteren Hinweis auf die Größe der Cluster kann die Anisotropie der chemischen Verschiebung liefern, denn beispielsweise in Tetrameren ist die erste Koordinationssphäre um jedes Lithiumatom zwar gleich, die einzelnen Molekülfragmente sind aber bezüglich des Magnetfeldes verschieden orientiert.

Desweiteren gibt die dipolare Kopplungskonstante Aufschluß über homonukleare Lithium-Lithium-Abstände. Bei kleinen Abständen oder mehreren beieinander liegenden Lithiumatomen ist der Dipolanteil groß. Wird nun das ^7Li -NMR-Spektrum einer unbekanntem Verbindung analysiert, so ist eine kleine Quadrupolkopplungskonstante, eine Anisotropie der chemischen Verschiebung von kleiner -20 ppm und eine große dipolare Kopplungskonstante von mehr als 2000 Hz ein sicheres Indiz für das Vorliegen eines größeren Aggregates.

Bei den beiden anderen untersuchten Enolaten **10** und **11** sollte sich der störende Einfluß der dipolaren Kopplung nicht bemerkbar machen, weil es sich gemäß Röntgenstrukturdaten um dimere Aggregate handelt. Man könnte also nach dem bisher

gesagten (vgl. Kap. 4.1.3) davon ausgehen, daß ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen Strukturwinkel O-Li-O und Quadrupolkopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ besteht. Aus Mangel an geeigneten Strukturen mußte jedoch auf eine entsprechende Korrelation verzichtet werden.

Man sollte erwarten, daß die Quadrupolkopplungskonstanten für die untersuchten Enolate aufgrund der sehr ähnlichen O-Li-O-Winkel etwa gleich groß sind. Außerdem sollten die Werte für $\chi(^7\text{Li})$ größer sein, als für entsprechende Lithiumamide (vgl. Gl. 4.3), denn die Elektronegativität des Sauerstoffs ist größer als die des Stickstoffs. Als Folge wäre eine größere Ladungstrennung zwischen Lithium und Sauerstoff zu erwarten und damit auch eine größere Quadrupolkopplungskonstante.

Die erhaltenen Meßwerte für die Quadrupolkopplungskonstanten der Verbindungen **10** und **11** sind in Diagramm 5.13 den beiden linearen Zusammenhängen für die Stickstoff- und die Kohlenstoffreihe gegenübergestellt.

Es fällt sofort auf, daß die Quadrupolkopplungskonstanten beider Sauerstoffverbindungen — auch nicht ansatzweise — einer Winkelabhängigkeit analog der Reihe der Stickstoff- oder Sauerstoffverbindungen gehorchen. Während das Phenolat **11** mit $\chi=261$ kHz erwartungsgemäß eine geringfügig höhere Quadrupolkopplungskonstante aufweist, als eine Stickstoffverbindung mit entsprechendem Strukturwinkel N-Li-N, fällt die Kopplungskonstante von **10** deutlich kleiner aus als erwartet.

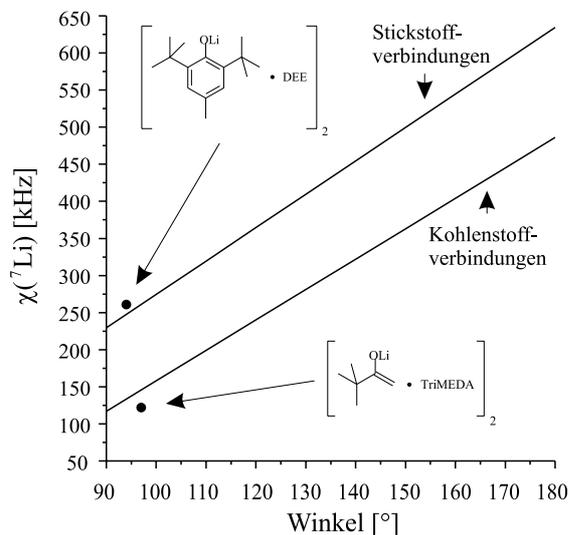


Abbildung 5.13: Vergleich zwischen Lithiumamiden, Lithiumcarbanionen und Lithiumenolaten

Wie bei den lithiumorganischen Verbindungen scheint es auch im Falle der Lithiumenolate/-alkoholate sinnvoll zu sein, die Ladungsdichten am Lithiumatom und an den benachbarten Sauerstoffatomen zu betrachten. Dazu wurden mit Hilfe von SPARTAN⁷¹ die natürlichen Atomladungen ρ von entsprechenden Lithium-Sauerstoff-Verbindungen in monomerer Form berechnet. Die Ergebnisse und die resultierenden Ladungsdifferenzen $\Delta\rho$ sind in Tab. 5.5 aufgeführt.

	ρ_{O}^a	ρ_{Li}^b	$\Delta\rho$
HOLi	-1.40	0.93	2.33
CH ₃ OLi	-1.19	0.93	2.12
CH ₃ CH ₂ OLi	-1.19	0.93	2.12
<i>Vin</i> OLi ^c	-1.12	0.94	2.07
<i>CyHex</i> OLi ^d	-1.19	0.93	2.12
<i>CyHexen</i> OLi ^e	-1.19	0.93	2.12
<i>Ph</i> OLi ^f	-1.11	0.95	2.06

^a natürliche Ladungsdichte am lithiierten Sauerstoffatom ^b natürliche Ladungsdichte am Lithiumatom ^c *Vin*=Vinyl ^d *CyHex*=Cyclohexyl ^e *CyHexen*=1-Cyclohexenyl ^f *Ph*=Phenyl

Tabelle 5.5: Berechnete natürliche Ladungsdichten ρ für monomere Lithiumalkoholate/-enolate, HF-Rechnung, Basissatz 6-311G**, Standardbindungslängen und -winkel

Vergleicht man die Werte der Ladungsdifferenzen für die Sauerstoff-Verbindungen mit denen der analogen Stickstoff-Verbindungen (vgl. Tab. 4.2), so stellt man fest, daß die Alkoholate/Enolate entgegen allen Erwartungen durchweg eine um ca. 0.2 kleinere Ladungstrennung aufweisen, obwohl Stickstoff weniger elektronegativer ist als Sauerstoff. Die Elektronegativität allein kann also nicht Ausschlag gebend sein für die Stärke der Ladungstrennung zwischen zwei Atomen.

Es wäre ebenso denkbar, daß der Li-X-Abstand ebenfalls eine wesentliche Rolle spielt. In den untersuchten Fällen ist aber der Li-O-Abstand durchweg um ca. 0.4 Å kleiner als der Li-N-Abstand, was eine Erhöhung der Quadrupolkopplungskonstante zur Folge haben sollte. Also kann auch der Abstand nicht das wesentliche Kriterium für

die Größe der Quadrupolkopplungskonstante sein.

Bei einem Vergleich der Ladungsdichten an den Lithiumatomen ρ_{Li} der drei Reihen für die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen fällt auf, daß die Werte für die C-Li-Bindungen immer um etwa 0.10 kleiner sind, als bei den N-Li-Bindungen. Der Unterschied zwischen N-Li- und O-Li-Bindungen beträgt hingegen nur etwa 0.01. Die Schwankungen von ρ_{Li} um den jeweiligen Mittelwert der einzelnen Reihen sind gering. Die negativen Ladungsdichten ρ_{X} an den Bindungspartnern des Lithiums sind für die Stickstoffreihe am größten und schwanken vergleichsweise stark um den Mittelwert.

Die relative Konstanz der Werte für die Ladungsdichten an den Lithiumatomen spricht dafür, daß nicht das Lithiumatom allein, sondern auch die jeweiligen Bindungspartner für die Größe der Ladungstrennung verantwortlich sind. Deshalb erscheint es sinnvoll, auch die weiteren Liganden an den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen in die Überlegungen einzubeziehen, denn auch sie können Ladung übertragen.

Von Kohlenstoff über Stickstoff zu Sauerstoff nimmt die Wertigkeit von vier über drei zu zwei ab, d.h. die Anzahl der Substituenten, die Einfluß auf die Ladung haben, nimmt ab. So ist zwar die Elektronegativität des Sauerstoffs größer als die des Stickstoffs, aber dafür ist neben Lithium nur ein weiterer Ligand vorhanden, der die negative Ladungsdichte am Sauerstoff erhöhen kann, während beim Kohlenstoff drei weitere Substituenten Einfluß nehmen können (Abb. 5.14).

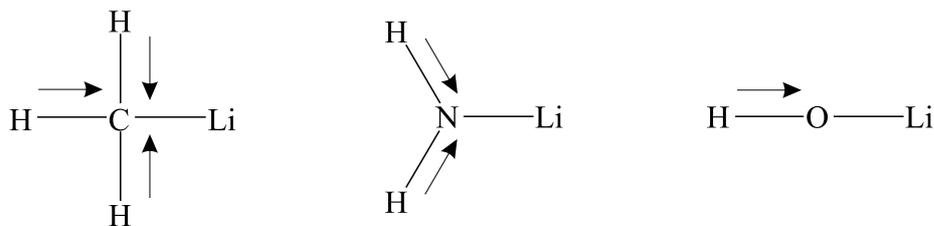


Abbildung 5.14: Vergleich der Einflüsse der Ligandenanzahl auf die Ladungsdichte (Elektronenfluß als Pfeile dargestellt)

Für die Größe der Ladungstrennung zwischen einem Lithiumatom und dessen Bindungspartner ist also nicht nur die Elektronegativitätsdifferenz, sondern auch die Anzahl der Liganden maßgeblich. Beide Faktoren sind wechselseitig miteinander verknüpft, aber aufgrund der zahlreichen denkbaren Liganden ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, systematische Zusammenhänge aufzuzeigen.

Durch den Einfluß der Substituenten am jeweiligen Bindungspartner des Lithiumatoms ist aber noch nicht die Tatsache erklärt, daß sich die Quadrupolkopplungskonstanten von **10** und **11** erheblich unterscheiden, obwohl der O-Li-O-Winkel in beiden Fällen nahezu gleich ist. Bei **11** haben ebenso wie bei den alkylsubstituierten Derivaten **2** und **3** des Phenyllithiums die Substituenten an den Phenylringen Einfluß auf die Größe von $\chi(^7\text{Li})$. Sie stellen im Phenylring – und damit wegen der Delokalisierung des π -Systems auch über die C-O-Bindung hinweg – Elektronendichte am Sauerstoffatom zur Verfügung (vgl. Kap. 4.1.5).

Ein weiterer Grund für die große Differenz zwischen den Quadrupolkopplungskonstanten von **10** und **11** ist möglicherweise in der Beteiligung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffanions zu suchen. Quantenmechanischen Berechnungen zufolge können die beiden nichtbindenden Elektronenpaare in unterschiedlicher Weise zum Prozess der Ladungsübertragung auf die Nachbaratome beitragen.^{161,162} Der Beitrag der beiden nicht äquivalenten Elektronenpaare kann dabei erheblich verschieden sein, ohne daß bisher systematische Zusammenhänge gefunden wurden. In manchen Fällen wurde gefunden, daß nur eines der beiden Paare an der Ladungsübertragung beteiligt ist, während bei anderen Rechnungen beide gleichzeitig Beiträge liefern.^{163,164}

Die Ursache für die starke Abweichung der untersuchten Lithiumenolate von den Erwartungen kann also auch darin zu suchen sein, daß quantenmechanische Effekte wie Ladungstransfer von nichtbindenden, freien Elektronenpaaren auf die jeweiligen Bindungspartner auftreten.

6 *ab-initio*-Rechnungen an ausgewählten Strukturen

Bereits im Rahmen der Diskussion der Strukturabhängigkeiten der Quadrupolparameter wurden einfache Rechnungen auf der Grundlage des Punktladungsmodells und *ab-initio*-Rechnungen an Modellverbindungen durchgeführt. Zumindest letztere waren in der Lage, die experimentell gefundenen Tendenzen auch auf theoretischer Basis sinnvoll wiederzugeben.

Daher liegt es nahe, auch an den NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen quantenmechanische Rechnungen durchzuführen, denn eine Betrachtung theoretischer Aspekte könnten bei der Aufklärung von Aggregatzuständen im Festkörper hilfreich sein.

Wie bereits einleitend erwähnt, ist der elektrische Feldgradient — also die für die Quadrupolkopplungskonstante maßgebliche Größe — sehr empfindlich auf kleinste Änderungen in der Umgebung des betrachteten Kerns. Für eine quantenmechanische Rechnung ist es also unerlässlich, die exakte Geometrie des Aggregates vorzugeben. Desweiteren sind kleine Basissätze und semiempirische Rechnungen wegen der Empfindlichkeit des Feldgradienten wenig geeignet.¹⁶⁵ Größere Basissätze, die auch Polarisationsanteile berücksichtigen, haben andererseits den Nachteil, daß sie erheblich mehr Rechenzeit erfordern.¹⁶⁶ Vergleichsrechnungen auf semiempirischem Niveau, die hier nicht diskutiert werden sollen, haben gezeigt, daß sich bereits für die natürlichen Ladungsdichten an den betrachteten Atomen erhebliche Abweichungen von den Ergebnissen der *ab-initio*-Rechnungen (vgl. Tab. 4.2) ergeben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun der elektrische Feldgradient am Ort der Lithiumatome der Verbindungen Phenyllithium (ligandenfrei) (**4**) und Tris(trimethylsilyl)methylolithium · 4 THF (**8**) auf Hartree-Fock-Niveau berechnet werden. Diese Verbindungen wurden deswegen gewählt, weil sie einerseits stark verschiedene Winkel in-

nerhalb des C-Li-C-Fragments haben und andererseits im Vergleich zu den anderen untersuchten Komplexen weniger Atome besitzen, so daß nicht mit extrem langen Rechenzeiten zu rechnen ist.

Um der der Rechnung zugrunde liegenden Geometrie möglichst nahe zu kommen, wurden die Koordinaten der Röntgenstrukturen als Eingabe benutzt. Weil die Protonen in aller Regel bei einer Röntgenstrukturanalyse nicht mit erfaßt werden, mußten diese mit Hilfe des Programmes SPARTAN⁷¹ ergänzt und unter Einfrierung der Schweratomkoordinaten geometrieoptimiert werden. Der auf diese Art vervollständigte Koordinatensatz wurde dann als Grundlage für eine *ab-initio*-Rechnung auf HF-Niveau genutzt.

Die *ab-initio*-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian98⁷² durchgeführt, weil die Berechnung von elektrischen Feldgradienten mit SPARTAN nicht möglich ist. Als Basissatz wurde 6-311G** 6d10f gewählt. Um aus dem Tensor des elektrischen Feldgradienten $\vec{\vec{V}}$ die Quadrupolkopplungskonstante zu berechnen, muß die diagonalisierte Form der Matrix $\vec{\vec{V}}$ verwendet werden. Die Quadrupolkopplungskonstante χ ergibt sich aus der größten der drei Hauptdiagonalelemente von $\vec{\vec{V}}$.

$$\chi = \frac{eQ |V_{zz}|}{h} \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } e &= 4.8032 \cdot 10^{-10} \text{ esu} \\ Q(^7\text{Li}) &= 0.0400 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \\ h &= 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\ 4\pi\epsilon_0 &= 9.9998 \cdot 10^6 \frac{\text{esu}^2}{\text{J cm}} \end{aligned}$$

Für den Fall des Nuklids ⁷Li ergibt sich die Quadrupolkopplungskonstante danach wie folgt, wobei V_{zz} in atomic units (a.u.) einzusetzen ist:

$$\chi(^7\text{Li}) [\text{Hz}] = 9492790.242 |V_{zz}| \quad (6.2)$$

Der Asymmetrieparameter berechnet sich aus den drei Diagonalelementen von $\vec{\vec{V}}$:

$$\eta_Q = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad \text{mit} \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (6.3)$$

mit V_{ii} : i-Komponente des elektrischen Feldgradienten

Prinzipiell müßten bei der Berechnung der Quadrupolkopplungskonstante χ und des Asymmetrieparameters η_Q aus den Diagonalkomponenten des Feldgradienten die Vorzeichen berücksichtigt werden. Da diese jedoch bei der Messung der Quadrupolparameter ohnehin nicht erfaßt werden, können diese im folgenden unberücksichtigt bleiben und statt dessen die Beträge eingesetzt werden.

Mit Hilfe von Gaussian98 wurden für die interessierenden Verbindungen folgende Feldgradienten berechnet:

$$\mathbf{4} : \vec{V} = \begin{pmatrix} -0.023494 & 0 & 0 \\ 0 & 0.011167 & 0 \\ 0 & 0 & 0.012327 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

$$\mathbf{8} : \vec{V} = \begin{pmatrix} -0.031602 & 0 & 0 \\ 0 & 0.048932 & 0 \\ 0 & 0 & -0.017330 \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Daraus ergeben sich gemäß Gl. 6.2 und Gl. 6.3 die Quadrupolparameter:

$$\mathbf{4} : \chi = 223 \text{ kHz} \quad \text{und} \quad \eta_Q = 0.05 \quad (6.6)$$

$$\mathbf{8} : \chi = 465 \text{ kHz} \quad \text{und} \quad \eta_Q = 0.29 \quad (6.7)$$

Um einen Vergleich mit den von M. Hartung untersuchten Lithiumamiden⁴⁶ zu erhalten, sollten auch noch die elektrischen Feldgradienten zweier ausgewählter Amide berechnet werden. Auch hier wurde wieder darauf geachtet, einen möglichst großen Winkelbereich abzudecken. Man wählte die Verbindungen Bistrimethylsilylamidolithium · DEE (**13**) und Diisopropyllithium (**14**). Zur Rechnung wurden die in Abb. 6.1 gezeigten Fragmente herangezogen, weil besonders im Falle von **14** eine polymere Kette vorliegt, die daher nur in Teilen zur Berechnung herangezogen werden konnte.

Im Sinne der Vergleichbarkeit mit den Rechnungen an den lithiumorganischen Verbindungen wurde auch hier analog verfahren und als Basissatz 6-311G** 6d10f gewählt. Für die Feldgradienten und die daraus resultierenden Quadrupolparameter wurden folgende Werte berechnet:

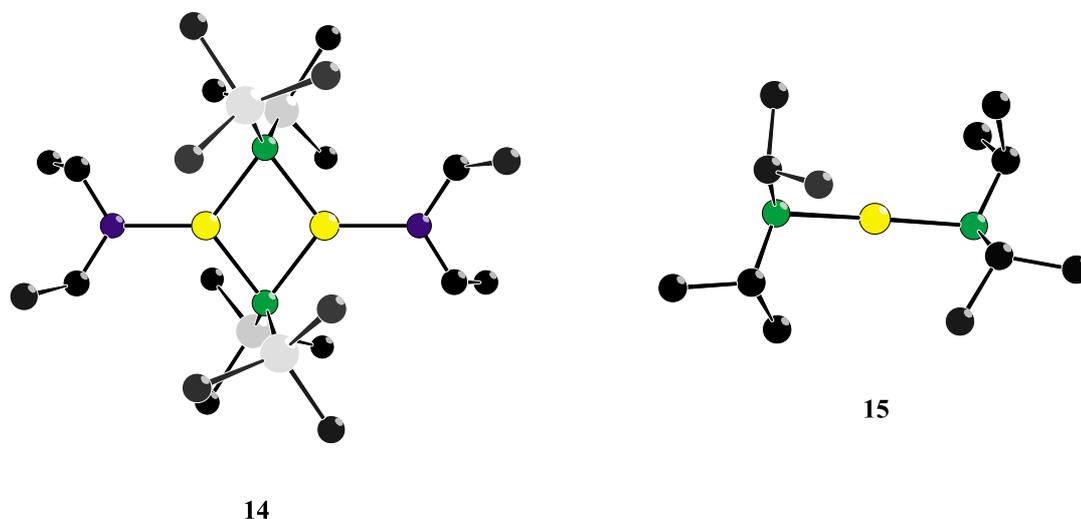


Abbildung 6.1: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **13** und **14** (Fragmente, die zur Rechnung benutzt wurden)

$$\mathbf{13} : \vec{\vec{V}} = \begin{pmatrix} -0.030092 & 0 & 0 \\ 0 & 0.012677 & 0 \\ 0 & 0 & 0.017422 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

$$\mathbf{14} : \vec{\vec{V}} = \begin{pmatrix} 0.094568 & 0 & 0 \\ 0 & -0.048229 & 0 \\ 0 & 0 & -0.046339 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

$$\mathbf{13} : \chi = 286 \text{ kHz} \quad \text{und} \quad \eta_Q = 0.16 \quad (6.10)$$

$$\mathbf{14} : \chi = 898 \text{ kHz} \quad \text{und} \quad \eta_Q = 0.02 \quad (6.11)$$

Es interessiert nun, inwieweit die berechneten mit den experimentell bestimmten Werten für die Quadrupolkopplungskonstanten und die Asymmetrieparameter übereinstimmen. Zur besseren Übersicht sind die gefundenen Werte in Tab. 6.1 und Abb. 6.2 gegenübergestellt.

Drei der vier berechneten Quadrupolkopplungskonstanten stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein, während der Wert im Falle des Lithiumdiisopropylamid

Verbindung	$\angle(\text{X-Li-X})$	$\chi(^7\text{Li})$		η_Q	
		gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
4	117°	234	223	0.45	0.05
8	180°	478	465	0.12	0.29
13	105°	298	286	0.18	0.16
14	176°	610	898	0.07	0.02

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Werte für $\chi(^7\text{Li})$ und η_Q

(**14**) um fast 300 kHz zu groß berechnet wurde. Die Ursache für diese extreme Abweichung ist in der helikalen Polymerstruktur von **14** zu suchen, in der die ionischen Zentren der benachbarten Monomereinheiten dichter beieinander liegen, als das in einer gestreckten Kette der Fall wäre. Dies muß sich in einer Änderung der Form des elektrischen Feldgradienten bemerkbar machen, denn ein Zusammenrücken der Ladungszentren hat zwangsläufig eine größere Ladungsdifferenz bei kleinerem Abstand zwischen den Zentren zur Folge. Im Falle von **14** wirkt sich dies genau in Richtung

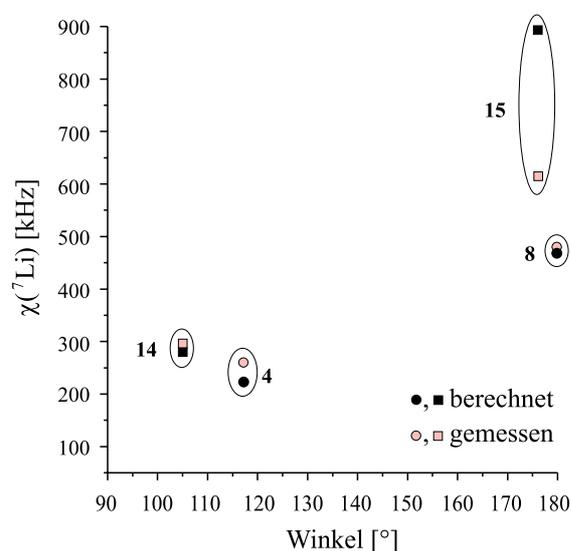


Abbildung 6.2: Graphische Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Werte für $\chi(^7\text{Li})$ und η_Q

der V_{zz} -Komponente aus, so daß die Quadrupolkopplungskonstante deutlich zu groß berechnet wurde.

Für die Berechnung des elektrischen Feldgradienten von Verbindung **14** wurden jedoch nur zwei Monomereinheiten (vgl. Abb. 6.1) herangezogen und die weiteren Koordinationssphären außer acht gelassen, die in diesem Falle jedoch eine wesentliche Rolle spielen. Wollte man die polymere Struktur von **14** berücksichtigen, müßte man mindestens eine komplette Windung der Helix in die Berechnung mit einbeziehen, was aufgrund der hohen Anzahl an Atomen eine erhebliche Erhöhung der Rechenzeit mit sich bringen würde.

Die Ergebnisse der drei anderen Rechnungen zeigen jedoch, daß quantenmechanische Modelle durchaus dazu in der Lage sind, die experimentell bestimmten Werte für die Quadrupolkopplungskonstanten zu bestätigen. Die Abweichungen der experimentellen von den berechneten Werten betragen in allen drei Fällen weniger als 5%, liegen also durchaus noch im Rahmen der Meßgenauigkeit bei den MAS-Experimenten.

Während die durch *ab-initio*-Rechnungen gefundenen Quadrupolkopplungskonstanten sehr gut mit den gemessenen übereinstimmen, gibt es bei den berechneten Asymmetrieparametern erhebliche Abweichungen. Dies kann als weiteres Zeichen dafür angesehen werden, daß für die maximale Ausdehnung des elektrischen Feldgradienten (also der V_{zz} -Komponente) nur die Ladungstrennung zwischen den betrachteten Atomen ausschlaggebend ist, während der Asymmetrieparameter — in den neben V_{zz} auch V_{yy} und V_{xx} eingehen — zusätzlich durch weitere Koordinationssphären beeinflußt wird. Diese Einflüsse räumlich benachbarter Aggregate blieben bei den Rechnungen unberücksichtigt. Vielmehr liegt dem theoretischen Ansatz zur Bestimmung der Quadrupolparameter die Annahme zugrunde, daß isolierte Moleküle bzw. Aggregate in der Gasphase vorliegen.

Daß die berechneten und die gemessenen Asymmetrieparameter im Falle der Lithiumamide **13** und **14** trotzdem einigermaßen gut übereinstimmen, kann also eher als Zufall angesehen werden, zumal im Falle von **14** die V_{zz} -Komponente viel zu groß bestimmt wurde.

Zusammenfassend kann man sagen, daß *ab-initio*-Rechnungen durchaus einen sinnvollen Zugang zu den Quadrupolparametern gestatten. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß der Einfluß weiterer Koordinationssphären sich wegen der hohen Empfindlichkeit des elektrischen Feldgradienten auf die Umgebung besonders auf den Asymmetrieparameter η_Q stark auswirken kann. Im Gegensatz dazu kann die Qua-

drupolkopplungskonstante χ vergleichsweise gut rechnerisch bestimmt werden, weil in diese nur die betraglich größte Komponente V_{zz} eingeht, die in der Hauptsache durch die Ladungstrennung zwischen benachbarten Atomen bestimmt ist.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Aggregate von lithiumorganischen Verbindungen Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Systeme wurden mit Hilfe von ${}^6\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-, ${}^{13}\text{C}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR- und ${}^{29}\text{Si}\{\text{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren charakterisiert. Das Augenmerk lag auf der Auswertung der ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren, aus denen die Quadrupolparameter bestimmt wurden.

Es wurde empirisch ein linearer Zusammenhang zwischen der Quadrupolkopplungskonstante $\chi({}^7\text{Li})$ und dem in allen untersuchten Strukturen auftretenden C-Li-C-Winkel gefunden:

$$\chi({}^7\text{Li}) = 4.1(\pm 0.3) \cdot \angle(\text{C-Li-C}) - 252.0(\pm 35.2) \quad (1)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit Befunden für Lithiumamide gut überein. Hier ergab sich eine analoge empirische Korrelation zwischen $\chi({}^7\text{Li})$ und dem Strukturwinkel N-Li-N, die dieselbe Steigung aufweist wie Gl. 1 und sich nur im Achsenabschnitt der entsprechenden Geradengleichungen unterscheidet.

Durch einfache Überlegungen zur Elektronegativität der beteiligten Atome und durch *ab-initio*-Rechnungen an monomeren Modellsystemen konnte gezeigt werden, daß die absolute Größe der Quadrupolkopplungskonstante $\chi({}^7\text{Li})$ durch die Ladungstrennung zwischen dem Lithiumatom und dem jeweiligen Bindungspartner bestimmt wird. Da die Ladungsdifferenz zwischen Lithium und Stickstoff größer ist, als die zwischen Lithium und Kohlenstoff, ist für die N-Li-Bindung ein betragsmäßig größerer elektrischer Feldgradient und damit auch eine größere Quadrupolkopplungskonstante zu erwarten, als für die C-Li-Bindung.

Anhand alkylsubstituierter Phenyllithiumderivate konnte der Einfluß von elektronischen Effekten auf die C-Li-Bindung diskutiert werden. Dabei wurde bestätigt, daß

die Ladungstrennung maßgeblich für die Größe der Quadrupolkopplungskonstante ist. Wird die Elektronendichte im aromatischen System durch Substituenteneffekte erhöht, so resultiert daraus ein größeres $\chi(^7\text{Li})$.

Die Tatsache, daß beide Korrelationen eine identische Steigung aufweisen, kann auf rein geometrische Faktoren zurückgeführt werden. Durch Rechnungen auf der Grundlage des relativ einfachen Punktladungsmodells konnte lediglich der experimentelle Befund bestätigt werden, daß mit steigendem Strukturwinkel X-Li-X auch die Quadrupolkopplungskonstante größer wird. Dieses Modell liefert jedoch aufgrund seiner Einfachheit keine Erklärung für ein lineares Verhalten, weil dabei nur rein elektrostatische Anteile einbezogen werden. Um auch kovalente Bindungsanteile berücksichtigen zu können, wurden *ab-initio*-Rechnungen an dreiatomigen Molekülen unter verschiedenen Winkeln durchgeführt, die über einen größeren Winkelbereich eine lineare Abhängigkeit der elektrischen Feldgradientenkomponenten — und damit der Quadrupolkopplungskonstanten — bestätigten.

Für den Asymmetrieparameter η_Q der Quadrupolkopplung konnte ebenfalls ein systematischer Zusammenhang mit den Strukturwinkel X-Li-X gefunden werden, der durch Gl. 2 gegeben ist:

$$\eta_Q = 1 + \cos \angle(\text{X-Li-X}) \quad (2)$$

Bei einem Winkel von 180° hat der elektrische Feldgradient eine axialsymmetrische Form und somit resultiert $\eta_Q = 0$. Durch Rechnungen wurde bestätigt, daß der Asymmetrieparameter mit kleiner werdendem Winkel größer wird und bei 90° seinen Maximalwert von $\eta_Q = 1$ erreicht. Anhand der Quadrupolparameter von Verbindung **5** wird aber auch deutlich, daß sich zusätzliche strukturelle Einflüsse wie agostische Wechselwirkungen zwar auf die Form des elektrischen Feldgradienten auswirken, seine größte, für die Quadrupolkopplungskonstante $\chi(^7\text{Li})$ bestimmende Komponente aber weitgehend unbeeinflusst lassen.

Als weiterer aus den $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren ermittelbaren Parametern ermöglicht die Anisotropie der chemischen Verschiebung Aussagen über den periodischen Aufbau von Verbindungen im Kristallverbund. Es konnte gezeigt werden, daß sie betragsmäßig umso größer ist, je unterschiedlicher die räumlichen Orientierungen der betrachteten Molekülfragmente bezüglich des Magnetfeldes sind. Bei Erzeugung des Kristallgitters ausschließlich durch Translation der Monomereinheiten ist dagegen ein kleiner Betrag für die Anisotropie der chemischen Verschiebung zu erwarten.

Die Bestimmung des Asymmetrieparameters und der Anisotropie der chemischen Verschiebung aus den ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren ist relativ ungenau, weil sich kleinere Änderungen kaum sichtbar auf das Spektrum auswirken. Das Auftreten von starker dipolarer Kopplung erschwert zusätzlich die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstante. Dies kann bei der Strukturaufklärung aber auch von Vorteil sein, weil eine kleine Quadrupolkopplungskonstante und eine starke dipolare Wechselwirkung ein Indiz für kurze Li-Li-Abstände und damit für das Auftreten von größeren Aggregatformen darstellt.

Der Versuch, die erarbeiteten Beziehungen zwischen NMR-Parametern und Struktur auch auf die Substanzklasse der Lithiumalkoholate/-enolate auszudehnen, scheiterte daran, daß zum einen nur wenig Strukturdaten zur Verfügung stehen, auf die sich eine empirische Korrelation stützen könnte. Außerdem spielen im Falle des Sauerstoffs als Bindungspartner des Lithiums zusätzliche Wechselwirkungen durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom eine Rolle, die bisher noch nicht systematisch experimentell und theoretisch untersucht sind.

Schließlich wurde erfolgreich der Versuch unternommen, durch *ab-initio*-Rechnungen an den gemessenen Aggregaten der lithiumorganischen Verbindungen die experimentell gefundenen Werte für die Quadrupolparameter zu bestätigen. Dabei konnte die Annahme verifiziert werden, daß für die Größe von $\chi({}^7\text{Li})$ nur die erste Koordinationssphäre um das Lithiumatom bestimmend ist. Der Asymmetrieparameter hingegen ist durch Rechnungen an einzelnen Aggregaten nur sehr ungenau zu erhalten.

Abschließend läßt sich sagen, daß im Rahmen dieser Arbeit die Quadrupolparameter des Nuklids ${}^7\text{Li}$ als empirische Strukturparameter etabliert werden konnten. Sie gestatten weitreichende Aussagen über Bindungswinkel und Ladungsverteilung in Aggregaten lithiumorganischer Verbindungen. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie stellt also in diesem Rahmen eine wertvolle Ergänzung zur Röntgenstrukturanalyse dar und hat ihr gegenüber den Vorteil, daß sie nicht auf Einkristalle angewiesen ist.

8 Experimenteller Teil

8.1 NMR–spektroskopische Experimente

8.1.1 Allgemeine Vorbemerkungen zu den Experimenten

Die Festkörper–NMR–Experimente wurden an einem MSL300 Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt. Die magnetische Flußdichte im homogenen Bereich des Kryomagneten betrug 7.04 T. Die Basisfrequenz der untersuchten Nuklide ergeben sich dann im einzelnen zu: ^1H 300.13 MHz, ^7Li 116.59 MHz, ^6Li 44.17 MHz, ^{13}C 75.48 MHz und ^{29}Si 59.96 MHz. Sämtliche Experimente wurden mit einem 4 mm– ^1H ,BB–MAS–Doppelresonanzprobenkopf der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Länge eines typischen 90° –Pulses betrug etwa 3 bis 5 μs . Für ^7Li wurde eine Pulsdauer von 2.0 bis 2.5 μs gewählt, um eine ausreichende spektrale Anregungsbreite zu gewährleisten. Zur Einstellung der Hartmann–Hahn–Bedingung in Kreuzpolarisationsexperimenten wurden Standardverbindungen¹⁶⁷ eingesetzt. Für die Aufnahme von CP/MAS–NMR– bzw. SELTICS–NMR–Spektren wurden Standardwerte für die Länge des Kontaktpulses¹⁶⁷ verwendet. Der für die MAS–Experimente wichtige magische Winkel wurde nach einer Standardprozedur¹⁶⁸ eingestellt.

Zur Regelung der Meßtemperatur und der Rotationsfrequenz verwendete man die BVT 2000–MAS–Remote–Control–Einheit der Firma *Bruker*. Die durch die Regелеlektronik bestimmten Temperaturen wurden auf Vergleichsmessungen¹⁶⁹ kalibriert, deren Basis die Phasenübergänge geeigneter organischer Verbindungen¹⁷⁰ bilden. Die chemische Verschiebung der beobachteten NMR–Signale wurde relativ zu den in Tab. 8.1 aufgeführten externen Standards bestimmt.

Die Erfassung der Meßdaten erfolgte mit einem ASPECT3000–Computer der Firma *Bruker* mit dem Programm DISMSL.¹⁷¹ Zur weiteren Verarbeitung der Meßdaten wurde die Software WINNMR¹⁷² und XWINNMR¹⁷³ benutzt.

Nuklid	Standard	δ_{Standard} [ppm]
^6Li	$[^6\text{Li}]^7\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$ (gesättigt)	0.00
^{13}C	Adamantan (rel. zu TMS)	38.4; 29.5
^{29}Si	Q8M8	11.6

Tabelle 8.1: Festkörper-NMR-Standards

Die wichtigsten Meßparameter sind im Anhang (Kap. 9) tabellarisch aufgeführt.

8.1.2 Probenpräparation

Zur Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren wurden die Substanzen (ca. 0.5 bis 1 g) in kommerzielle 4 mm-MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid (*Wehnhöhner & Popp*) eingebracht und manuell verdichtet. Die Rotoren wurden dann mit einer Rotorkappe aus Kel-F-Kunststoff mit implementierter Turbinenstruktur verschlossen.

Zur Überführung der Substanzen in den Rotor unter Schutzgas wurde eine von M. Hartung⁴⁶ beschriebene Glasapparatur verwendet, die ursprünglich von H. Grondey¹⁷⁴ entwickelt wurde. Diese gestattet ein Ausheizen des Rotors im Hochvakuum sowie das Abfüllen von Substanz bei tiefer Temperatur.

8.1.3 Spektrensimulation

Das Programm QUASAR⁶³ kann prinzipiell auf zwei Arten zur Auswertung von Rotationsseitenbandenspektren genutzt werden. In Fällen, die aus NMR-spektroskopischer Sicht als eindeutig zu bezeichnen sind — d.h. das System kann in guter Näherung durch eine einzige Wechselwirkung beschrieben werden —, kann auf der Basis grob abgeschätzter spektraler Parameter eine iterative Anpassung des experimentellen Spektrums vorgenommen werden. Bei den hier angefertigten $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren konnte dieser Weg jedoch nicht beschritten werden, weil dieser Vorgehensweise generell das Vorliegen dipolarer Kopplungen entgegenpricht.

Da die gewünschten Informationen über die Quadrupolparameter den entsprechenden Rotationsseitenbandenintensitäten entnommen wird, wurde im Zuge der Simulation der Spektren besonderer Wert auf die Übereinstimmung von experimentellem und

simuliertem Spektrum im Bereich der Rotationsseitenbanden mittlerer und hoher Ordnung gelegt. Auf eine iterative Anpassung wurde verzichtet, weil diese zum einen extrem zeitaufwendig sind, sobald dipolare Anteile berücksichtigt werden müssen und andererseits, weil sich diese Art der Anpassung sehr stark an den intensitätsstarken Bereichen des Spektrums orientiert. Weil sich ein Großteil der Intensität im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung befindet, ist dann die Anpassung an die intensitätsschwachen Regionen mit großen Fehlern behaftet, wodurch die Quadrupolparameter nur ungenau bestimmt werden. Vielmehr wurden die Parameter grob aus den gemessenen Spektren abgeschätzt und dann durch Ausprobieren verfeinert.

Im Anhang (Kap. 9) sind neben den Quadrupolparametern auch der jeweils verwendete Wert für die Anisotropie der chemischen Verschiebung, des Asymmetrieparameters der Anisotropie der chemischen Verschiebung, der dipolaren Kopplungskonstante und des Lorentz- und Gaußanteils der Resonanzlinien angegeben.

8.2 Synthesen

8.2.1 Allgemeine Vorbemerkungen zur Präparation

Die Synthesen der Verbindungen wurden nach Standardschutzgastechnik (Schlenktechnik) durchgeführt. Dabei wurde als Inertgas Argon der Reinheit 4.8 (*Messer Griesheim*) verwendet. Um hochreines Argon zu erhalten, wurde das Gas nacheinander durch dichtgeschütteten BTS-Katalysator (*Fluka*), Sikapent (*Merck*) und Molekularsieb 4Å (*Baker*) geleitet.

Zur Evakuierung der Glasgeräte diente eine Öldrehschieberpumpe D8A der Firma *Leybold-Heraeus* mit einer Vakuumleistung von maximal 10^{-4} Torr. Der Druck wurde mit einer Druckmeßsonde LDA5P der Firma *Tyracont* bestimmt.

Bei den eingesetzten Chemikalien handelt es sich um Hochschullieferungen von verschiedenen Herstellern. Die Substanzen wurden jeweils durch geeignete Methoden gereinigt.¹⁷⁵

Die Reinigung und Trocknung der eingesetzten Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden.^{175,176} Die Lagerung erfolgte unter Argon bei Raumtemperatur für maximal vier Wochen.

Die zur Synthese der lithiumorganischen Verbindungen verwendeten Glasapparaturen

wurden zunächst über Nacht auf 150°C erhitzt und anschließend in einer Reihe von Evakuierungs- und Begasungsschritten (Argon) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die lithiumorganischen Verbindungen wurden unter Argon bei einer Temperatur von –30°C gelagert und zeigten in der Regel keinerlei Zersetzungserscheinungen.

8.2.2 Charakterisierung und Reinheitskontrolle

Die Verbindungen wurden — soweit nicht anders vermerkt — nach Literaturvorschriften dargestellt und isoliert. Die Identifizierung erfolgte durch Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie. Da in den meisten Fällen Lösungs-NMR-Daten verfügbar waren, können die Zuordnungen der ¹³C-Signale durch Vergleich mit den aus Lösung erhaltenen Werten als gesichert angesehen werden.

8.2.3 Synthese von Phenyllithium · TMEDA

Die Synthese von Phenyllithium · TMEDA (**1**) erfolgte nach einer Vorschrift von D. Thoennes und E. Weiss.¹⁰⁴

10.65 g (30 mmol) Diphenylquecksilber und 0.40 g (66 mmol) Lithiumstaub wurden in trockenem Hexan suspendiert und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 12 ml (9.30 g; 80 mmol) TMEDA zugetropft und nach kurzem Rühren der fast schwarze Niederschlag abfiltriert. Die überstehende Lösung wurde im Vakuum eingengt, bis erste Kristallisation einsetzte und dann über Nacht bei –30°C gelagert. Der ausgefallene Niederschlag wurde noch zweimal in Hexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt nahezu farblose Kristalle.

Ausbeute: 4.23 g (21 mmol $\hat{=}$ 70% d. Theorie)

8.2.4 Synthese von Mesityllithium · 2 THF

Die Synthese von Mesityllithium · 2 THF (**2**) erfolgte nach einer Vorschrift von P.P. Power et al.¹⁰⁷

Zu 4.00 g (20 mmol) Brommesitylen in 15 ml Diethylether/Hexan (1:2) wurden bei 0°C 10 ml (1.09 g; 17 mmol) einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan

getropft. Nach Rühren über Nacht waren farblose, feine Kristalle ausgefallen, die abfiltriert und dreimal mit Hexan gewaschen wurden. Der Feststoff wurde in wenig THF aufgenommen und durch langsames Eintropfen in Hexan wieder ausgefällt. Nach erneutem Waschen mit Hexan wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet. Man erhielt farblose, sehr feine Kristalle.

Ausbeute: 4.62 g (9 mmol $\hat{=}$ 81% d. Theorie)

8.2.5 Synthese von 2,4,6-Triisopropylphenyllithium · DEE

Die Synthese von 2,4,6-Triisopropylphenyllithium · DEE (**3**) erfolgte nach einer Vorschrift von P.P. Power et al.¹⁰⁸

2.80 g (10 mmol) 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol in 40 ml Diethylether wurden bei -30°C mit 6 ml (0.64 g; 10 mmol) einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und zwei Stunden gerührt. Dann wurde die Lösung auf das halbe Volumen eingeeengt und drei Tage bei -30°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt farblose Kristalle.

Ausbeute: 3.93 g (7 mmol $\hat{=}$ 69% d. Theorie)

8.2.6 Synthese von ligandenfreiem Phenyllithium

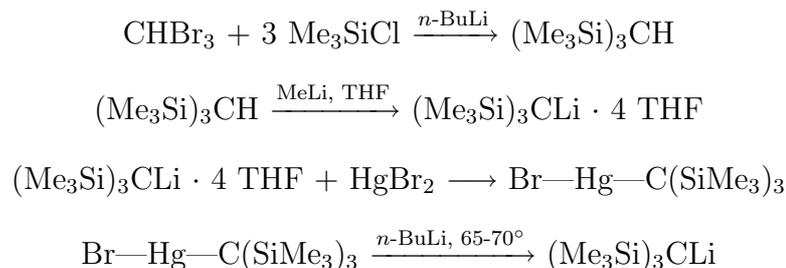
Die Synthese von ligandenfreiem Phenyllithium (**4**) erfolgte nach einer Vorschrift von F. Olbrich et al.¹¹⁰

4.71 g (30 mmol) Brombenzol wurden mit 18 ml (1.92 g; 30 mmol) einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zur Reaktion gebracht. Nach Rühren über Nacht waren Kristalle ausgefallen, die abfiltriert und dreimal mit Hexan gewaschen wurden. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man ein farbloses, feinkristallines Pulver.

Ausbeute: 1.48 g (10 mmol $\hat{=}$ 33% d. Theorie)

8.2.7 Mehrstufige Synthese von ligandenfreiem Tris(trimethylsilyl)methylithium

Die Synthese von ligandenfreiem Tris(trimethylsilyl)methylithium (**5**) erfolgte über mehrere Stufen.



8.2.7.1 Synthese von Tris(trimethylsilyl)methan

Die Synthese von Tris(trimethylsilyl)methan erfolgte analog zu einer Vorschrift von B. Böhler.¹⁷⁷

Zu einer Lösung von 6 ml (15.92 g; 63 mmol) Bromoform und 29 ml (24.44 g; 225 mmol) Trimethylchlorsilan in 75 ml THF wurden bei einer Temperatur von -78°C 117 ml (12.04 g; 188 mmol) einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zuge-
tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch eine Stunde gerührt und dann hydrolisiert. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Membranpumpenvakuum destilliert. Das Destillat wurde über basischem Aluminiumoxid (*Fluka*, Aktivität I) mit Hexan als Laufmittel filtriert.

K_p: 81-82°C

Reinheit (GC): $\geq 98\%$

Ausbeute: 13.72 g (59 mmol $\hat{=}$ 94% d. Theorie)

8.2.7.2 Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium · 4 THF

Die Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium · 4 THF (**7**) erfolgte nach einer Vorschrift von C. Eaborn et al.¹²²

27 ml (0.90 g; 43 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit 10.00 g (43 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan in 160 ml THF versetzt. Nach sechsständigem Kochen unter Rückfluß und anschließendem Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand dreimal mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man ein feines, farbloses Pulver.

Ausbeute: 10.37 g (14 mmol $\hat{=}$ 63% d. Theorie)

8.2.7.3 Synthese von Brom-tris(trimethylsilyl)methylquecksilber

Die Synthese von Brom-tris(trimethylsilyl)methylquecksilber erfolgte nach einer Vorschrift von W. Uhl et al.¹¹¹

7.53 g (21 mmol) Quecksilber(II)bromid wurden in 125 ml Diethylether suspendiert und bei 0°C langsam mit 7.57 g (20 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyllithium · 4 THF (**7**) in 55 ml Diethylether versetzt. Nach Zugabe der ersten Hälfte wurde 30 Minuten gerührt und nach Zugabe des Restes für drei weitere Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wurde hydrolisiert, die wäßrige Phase zweimal mit Hexan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Hexan umkristallisiert und anschließend bei 80°C im Ölpumpenvakuum sublimiert. Man erhielt farblose, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 7.99 g (16 mmol $\hat{=}$ 78% d. Theorie)

8.2.7.4 Synthese von ligandenfreiem Tris(trimethylsilyl)methyllithium

Die Synthese von ligandenfreiem Tris(trimethylsilyl)methyllithium (**5**) erfolgte nach einer Vorschrift von W. Uhl et al.¹¹¹

4.83 g (9 mmol) Brom-tris(trimethylsilyl)methylquecksilber wurden in 21 ml Hexan suspendiert und bei 0°C mit 12 ml (1.28 g; 20 mmol) einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Dann ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte noch 15 Minuten. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der viskose Rückstand für 15 Stunden bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Hexan zugegeben und nach kurzem Rühren der entstandene Niederschlag abfiltriert. Die klare Lösung wurde bei -60°C für ca. zehn Stunden gelagert, wobei farblose Kristalle ausfielen.

Diese wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.96 g (4 mmol $\hat{=}$ 91% d. Theorie)

8.2.8 Synthese von ligandenfreiem 2,4,6-Triisopropylphenyllithium

Die Synthese von ligandenfreiem 2,4,6-Triisopropylphenyllithium (**6**) erfolgte nach einer Vorschrift von P.P. Power et al.¹¹³

5.00 g (18 mmol) 2,4,6-Triisopropyl-1-brombenzol in 50 ml Hexan wurden mit 15 ml (1.64 g; 26 mmol) einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und die Mischung 24 Stunden auf 50°C erwärmt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, die Lösung auf etwa das halbe Volumen eingengt und für vier Tage bei -30°C gelagert. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt farblose, rhomboedrische Kristalle.

Ausbeute: 3.18 g (15 mmol $\hat{=}$ 84% d. Theorie)

8.2.9 Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium · 2 TMEDA

Die Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium · 2 TMEDA (**7**) erfolgte nach einer Vorschrift von B. Wrackmeyer et al.¹²⁰

Zu 1.00 g (2 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylithium · 4 THF in 20 ml Benzol wurden 2 ml (1.16 g; 10 mmol) TMEDA gegeben und für eine halbe Stunde gerührt. Die trübe, farblose Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand dreimal mit Hexan gewaschen. Man erhielt ein feines, farbloses Pulver.

Ausbeute: 1.25 g (1 mmol $\hat{=}$ 89% d. Theorie)

8.2.10 Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium · 4 THF

Die Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium · 4 THF (**8**) wurde bereits in Kapitel 8.2.7.2, Seite 97 beschrieben.

8.2.11 Synthese ligandenfreiem *o*-Lithiobenzyl-N,N-dimethylamin

Die Synthese von ligandenfreiem *o*-Lithiobenzyl-N,N-dimethylamin (**9**) erfolgte nach einer Vorschrift von J.T.B.H. Jastrzebski.¹⁴⁷

Zu 2.00 g (15 mmol) N,N-Dimethylamin in 9 ml Diethylether wurden 9 ml (0.95 g; 15 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gegeben und die Mischung für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Lagerung über eine Woche bei -30° waren blaßgelbe Kristalle ausgefallen, die abfiltriert und mit wenig Hexan gewaschen wurden. Der dann nahezu farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.50 g (11 mmol $\hat{=}$ 72% d. Theorie)

8.2.12 Synthese von Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · N,N,N'-Trimethylethyldiamin

Die Synthese von Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · N,N,N'-Trimethylethyldiamin (**10**) erfolgte nach einer Vorschrift von D. Seebach et al.¹⁵⁵

Zu 1.07 g (10 mmol) Lithiumdiisopropylamid in 20 ml Hexan wurden 0.99 g (10 mmol) Pinakolon bei einer Temperatur von -78°C innerhalb von 10 Minuten zutropft. Nach halbstündigem Rühren wurden 1.5 ml (1.23 g; 12 mmol) N,N,N'-Trimethylethyldiamin (TriMEDA) zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -40°C wurde der Rückstand zweimal mit 5 ml Hexan gewaschen. Der dann nahezu farblose Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.17 g (6 mmol $\hat{=}$ 56% d. Theorie)

8.2.13 Synthese von Lithium-(2,6-di-*tert.*-butyl-4-methylphenolat) · DEE

Die Synthese von Lithium-(2,6-di-*tert.*-butyl-4-methylphenolat) · DEE (**11**) erfolgte nach einer Vorschrift von M.F. Lappert et al.¹⁶⁰

4.59 g (21 mmol) 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol wurden in 15 ml Diethylether gelöst und bei einer Temperatur von 0°C mit 9 ml (0.95 g; 15 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach einer halben Stunde wurde der ausgefallene Feststoff abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Es wurde soviel eines Diethylether/Hexan-Gemisches (1:1) zugegeben, bis sich der Feststoff gerade löste und dann mehrere Tage bei -30°C gelagert. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.06 g (14 mmol $\hat{=}$ 91% d. Theorie)

8.2.14 Synthese von Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · THF

Die Synthese von Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · THF (**12**) erfolgte nach einer Vorschrift von M.F. Lappert et al.¹⁵³

Zu 1.07 g (10 mmol) Lithiumdiisopropylamid in 20 ml eines Gemisches aus Hexan und THF (3:1) wurden bei einer Temperatur von -20°C 1.00 g (10 mmol) Pinakolon zugetropft. Nach halbstündigem Rühren wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und in 4 ml THF wieder gelöst. Nach dreitägigem Stehen bei -30°C wurden die ausgefallenen Kristalle abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Man erhielt einen feinkristallinen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.33 g (7 mmol $\hat{=}$ 74% d. Theorie)

9 Anhang

9.1 Parameter der NMR-Experimente

Die Parameter der diskutierten NMR-Spektren sind in der folgenden Tab. aufgeführt. Dabei sind:

SW=spektrale Breite (*sweep width*)

TD=Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte

AQ=Dauer der Datenakquisition

RD=Relaxationsintervall

NS =Anzahl der akkumulierten Spektren (*number of scans*)

T =Meßtemperatur

ν_R =Rotationsfrequenz im MAS-NMR-Experiment

Abb.	SW [kHz]	TD [10 ³]	AQ [ms]	RD [s]	NS	T [K]	ν_R [kHz]
3.3a	417	32	39	10	2048	RT	4.0
3.4	15	2	68	5	64	RT	4.0
3.5a	30	4	68	10	256	RT	4.0
3.5b	30	4	68	5	512	RT	4.0
3.7a	417	16	20	10	2048	RT	4.0
3.8	15	2	68	5	32	RT	4.0

Abb.	SW [kHz]	TD [10 ³]	AQ [ms]	RD [s]	NS	T [K]	ν_R [kHz]
3.9	30	4	68	5	256	RT	4.0
3.11a	454	32	36	7	512	RT	4.0
3.12	30	8	137	10	64	RT	4.0
3.13	20	4	102	5	512	RT	4.0
3.15a	357	8	11	15	128	RT	4.0
3.16	15	2	68	5	32	RT	4.0
3.17	20	1	13	6	256	RT	4.0
3.19a	454	32	36	7	1024	RT	4.0
3.20	15	2	68	10	64	RT	4.0
3.21	20	4	102	5	256	RT	4.0
3.22	25	8	164	15	256	RT	4.0
3.24a	454	32	36	7	256	RT	4.0
3.25	15	2	68	10	16	RT	4.0
3.26	40	4	51	10	2048	RT	4.0
3.28a	454	32	36	10	2048	RT	7.0
3.29	15	2	68	10	2225	RT	4.0
3.30	25	4	82	10	1585	RT	4.0
3.31	25	8	164	15	316	RT	4.0
3.33a	454	32	36	10	512	RT	7.0
3.34	15	2	68	10	256	RT	4.0
3.35	20	4	102	10	512	RT	4.0
3.36	20	4	102	10	256	200	4.0
3.37a	25	8	164	15	64	RT	4.0
3.37b	25	8	164	15	128	200	4.0
4.14a	417	32	39	10	512	RT	4.0

Abb.	SW [kHz]	TD [10 ³]	AQ [ms]	RD [s]	NS	T [K]	ν_R [kHz]
4.15	15	2	68	5	32	RT	4.0
4.16	30	4	102	5	4096	RT	4.0
5.2a	417	16	20	10	512	RT	4.0
5.3	15	8	273	5	32	RT	4.0
5.4	30	4	68	10	32	RT	4.0
5.6a	250	16	33	10	128	RT	4.0
5.7	10	8	410	5	16	RT	4.0
5.8	20	2	51	6	16	RT	4.0
5.10a	227	16	36	10	256	RT	4.0
5.11	15	8	273	5	32	RT	4.0
5.12	30	4	68	10	32	RT	4.0

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der verwendeten Meßparameter

9.2 Parameter der QUASAR-Simulationen

Die Parameter der QUASAR-Simulationen sind in der folgenden Tab. 9.2 aufgeführt. Dabei sind:

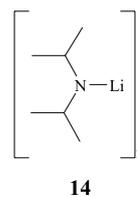
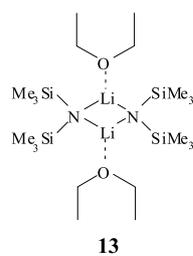
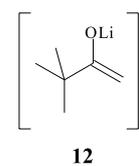
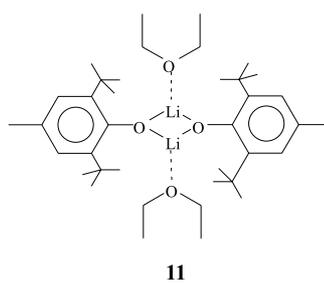
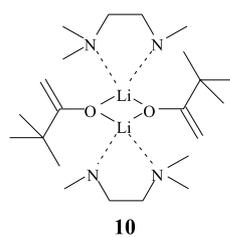
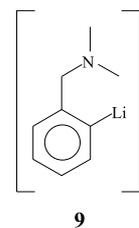
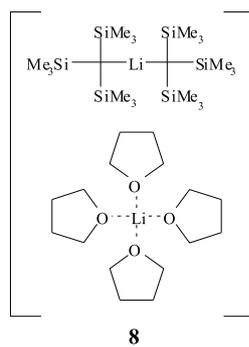
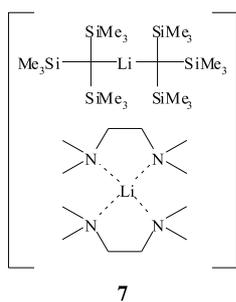
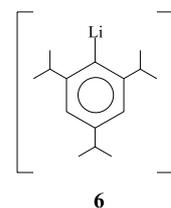
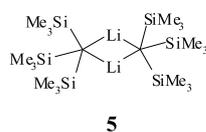
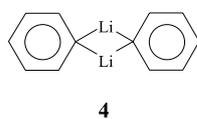
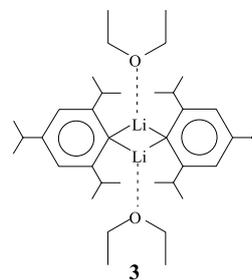
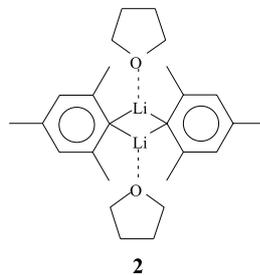
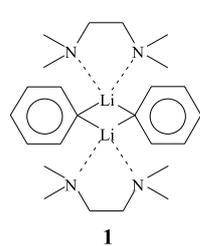
- x_i = Molenbruch der simulierten Lithium-7
 ν_R = Rotationsfrequenz im MAS-NMR-Experiment
 $\chi(^7\text{Li})$ = Quadrupolkopplungskonstante des Isotops ^7Li
 η_Q = Asymmetrieparameter
 CSA = Anisotropie der chemischen Verschiebung
 η_{CSA} = Asymmetrieparameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung
 $D_{\text{Li}}^{\text{eff}}$ = dipolare Kopplungskonstante
 LB = Lorentzanteil der Resonanzlinie
 GB = Gaußanteil der Resonanzlinie

Abb.	x_i	ν_R [kHz]	$\chi(^7\text{Li})$ [kHz]	η_Q	CSA [ppm]	η_{CSA}	$D_{\text{Li}}^{\text{eff}}$ [Hz]	LB [Hz]	GB [Hz]
3.3b	1.0	4.0	156	0.81	-20	0.6	1200	420	120
3.7b	1.0	4.0	264	0.74	-16	0.7	800	350	80
3.11b	1.0	4.0	308	0.47	-50	0.0	400	200	170
3.15b	1.0	4.0	234	0.45	-18	1.0	1700	530	450
3.19b	1.0	4.0	252	1.00	-17	0.7	1200	155	0
3.24b	1.0	4.0	334	0.09	-63	0.2	200	140	0
3.28b (Anion)	0.5	7.0	460	0.06	-22	0.2	420	120	120
3.28b (Kation)	0.5	7.0	126	0.73	-3	0.7	420	100	60
3.33b (Anion)	0.5	7.0	478	0.12	1	0.0	400	0	90
3.33b (Kation)	0.5	7.0	19	0.05	-5	0.0	400	0	85
4.14b	1.0	4.0	121	0.36	-11	0.6	2150	770	170
5.2b	1.0	4.0	122	0.48	-24	0.0	200	220	40

Abb.	x_i	ν_R [kHz]	$\chi(^7\text{Li})$ [kHz]	η_Q	CSA [ppm]	η_{CSA}	$D_{\text{Li}}^{\text{eff}}$ [Hz]	LB [Hz]	GB [Hz]
5.6b	1.0	4.0	261	0.29	-10	0.0	1500	130	0
5.10b	1.0	4.0	23	0.98	-36	0.0	2500	450	660

Tabelle 9.2: Zusammenfassung der Parameter der QUASAR-Simulationen

9.3 Formelverzeichnis



10 Literaturverzeichnis

- [1] F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 127.
- [2] E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 37.
- [3] A.R. Grimmer, B. Blümich, In P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Basic Principles And Progress*, Springer, Berlin, **1994**.
- [4] T.J. Bastow, *Z. Naturforsch. A* **1994**, *49*, 320.
- [5] J.A.S. Smith, *Z. Naturforsch. A* **1986**, *41*, 435.
- [6] R.L. Mößbauer, *Z. Physik* **1958**, *151*, 124.
- [7] R.J. Blin-Stoyle, M.A. Grace In S. Flügge (Hrsg.), *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin, **1957**.
- [8] K. Alder, *Phys. Rev.* **1951**, *84*, 369.
- [9] P.R. Treacy, *Nucl. Phys.* **1956**, *2*, 239.
- [10] C.H. Towns, B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 782.
- [11] J.L. Stähli, D. Brinkmann, *Z. Kristallogr.* **1974**, *140*, 374.
- [12] S. Hafner, M. Raymond, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 3570.
- [13] K.H. Schwarz, *Workshop WIEN97*, persönliche Mitteilung, Wien, **1997**.
- [14] P. Blaha, K.H. Schwarz, P. Dufek, R. Augustyn, *Manual WIEN97*, Wien, **1995**.
- [15] K. Gregory, P.v.R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [16] C. Elschenbroich, A. Salzer In F. Hensel, H. Hopf (Hrsg.), *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1988**.
- [17] H. Günther In D.M. Grant, R.K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of NMR*, B. 5, S. 3301, Wiley, Chichester, **1996**.
- [18] R.K. Harris, B.E. Mann In R.K. Harris, B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, S. 17, Academic Press, London, **1978**.
- [19] Ref. 17, S.2807.
- [20] H. Günther, D. Moskau, R. Dujardin, A. Maercker, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2251.

- [21] W.E. Hull In W.R. Croasmum, R.M.K. Carlson (Hrsg.), *Two-Dimensional NMR Spectroscopy — Applications for Chemists and Biochemists*, S. 67, VCH, Weinheim, **1994**.
- [22] O. Eppers, H. Günther, K.-D. Klein, A. Maercker, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1065.
- [23] O. Eppers, T. Fox, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 883.
- [24] H. Günther, D. Moskau, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212.
- [25] J. Arnold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 976.
- [26] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6033.
- [27] H. Günther In M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.), *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, S. 247, Wiley, Chichester, **1996**.
- [28] E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 254.
- [29] A. Bernheim, I.L. Adler, B.J. Lavery, D.C. Lini, B.A. Scott, J.A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1966**, *9*, 3442.
- [30] L.M. Jackman, N.M. Sceverenyi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4954.
- [31] L.M. Jackman, C.W. DeBrosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4177.
- [32] L.M. Jackman, L.M. Scarmoutzos, C.W. DeBrosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5355.
- [33] L.M. Jackman, E.F. Rakiewicz, A.J. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4101.
- [34] L.M. Jackman, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 403.
- [35] L.M. Jackman, J. Bortiatynski In V. Snieckus (Hrsg.), *Advances in Carbanion Chemistry*, S. 45, Jai Press, Greenwich (Connecticut), **1992**.
- [36] L.M. Jackman, D. Cizmeciyan, P.G. Willard, M.A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6267.
- [37] L.M. Jackman, D. Cizmeciyan, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 14.
- [38] D. Johnels, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 1.
- [39] T. Pietrass, P.K. Burkert, H.M. Karsch, *Z. Naturforsch. A* **1992**, *47*, 117.
- [40] T. Pietrass, P.K. Burkert, *Z. Naturforsch. A* **1993**, *48*, 1555.
- [41] T. Pietrass, P.K. Burkert, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 709.
- [42] M. Veith, M. Zimmer, K. Fries, J. Böhnlein-Maus, V. Huch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1529.
- [43] D. Johnels, A. Anderson, A. Boman, U. Edlund, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 908.

- [44] J.E. Espidel, R.K. Harris, K. Wade, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 166.
- [45] W. Baumann, Y. Oprunenko, H. Günther, *Z. Naturforsch. A* **1994**, *50*, 429.
- [46] M. Hartung, Dissertation **1998**, Universität–GH Siegen.
- [47] D. Freude, J. Haase In P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, B. 29, S. 1, Springer, Berlin, **1993**.
- [48] S. Jost, Dissertation, Universität–GH Siegen, in Vorbereitung.
- [49] K.W. Zilm, D.M. Grant, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 524.
- [50] U. Haeberlen, *Adv. Magn. Reson. Supplement I*, S. 42, Academic Press, New York, **1976**.
- [51] A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569.
- [52] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2042.
- [53] W.T. Dixon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1800.
- [54] J. Hong, G.S. Harbison, *J. Magn. Reson.* **1993**, *105 Series A*, 128.
- [55] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London, **1994**.
- [56] K.T. Mueller, B.Q. Sun, G.C. Chingas, J.W. Zwanziger, T. Terao, A. Pines, *J. Magn. Reson.* **1990**, *86*, 470.
- [57] L. Frydman, J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367.
- [58] A. Medek, J.S. Harwood, L. Frydman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12779.
- [59] S.P. Brown, S. Wimperis, *J. Magn. Reson.* **1997**, *128*, 42.
- [60] C.S. Yannoni, R.D. Kendrick, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 747.
- [61] A. Samoson, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 205.
- [62] F. Lefebvre, J.-P. Amoureux, C. Fernandez, E.G. Derouane, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6070.
- [63] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, P. Granger, In P. Granger, R.K. Harris (Hrsg.), *NATO ASI Series - Series C: Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications*, B. 322, S. 409, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**.
- [64] J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsoe, J. Jakobsen, *J. Magn. Reson.* **1991**, *95*, 88.
- [65] P. Mansfield, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, 961.
- [66] A. Weiss, S. Wigand, *Z. Naturforsch. A* **1990**, *45*, 195.
- [67] Y.A. Buslaev, E.A. Kravchenko, L. Kolditz In A.B.P. Lever (Hrsg.), *Coordination Chemistry Reviews*, B. 82, S. 29, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [68] E. Brunn, S. Hafner, *Z. Kristallogr.* **1962**, *117*, 63.

- [69] P. Herzig, *Theoret. Chim. Acta* **1985**, *67*, 323.
- [70] PC-GAMESS, M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, J.S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [71] PC SPARTAN Pro, Version 1.0.3, © Wavefunction Inc., Irvine, **2000**.
- [72] Gaussian98, Revision A.7, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1998**.
- [73] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [74] W.N. Setzer, P.v.R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353.
- [75] W.N. Setzer, P.v.R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 159.
- [76] P.R. Markies, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 147.
- [77] K. Gregory, P.v.R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *37*, 47.
- [78] G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, B. 1,2,9, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [79] B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford, **1974**.
- [80] M. Schlosser, *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer, Berlin **1973**.
- [81] H.F. Ebel, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1969**, *4*, 1.
- [82] M.F. Lappert, L.M. Engelhardt, C.L. Raston, A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1323.
- [83] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215.
- [84] T. Maetzke, D. Seemann, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 624.

- [85] G. Boche, G. Fraenkel, J. Cabral, K. Harms, N.J.R. van Eikema Hommes, J. Lhorenz, M. Marsch, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1562.
- [86] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2302.
- [87] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Fraenkel, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543.
- [88] J.J. Brooks, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7333.
- [89] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J.A. Kanters, W. Bauer, P.v.R. Schleyer, *Organomet.* **1989**, *8*, 1696.
- [90] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, *3*, 65.
- [91] D. Hüls, Dissertation **1999**, Universität–GH Siegen.
- [92] W. Bauer, W.R. Winchester, P.v.R. Schleyer, *Organomet.* **1987**, *6*, 2371.
- [93] W. Bauer, T. Clark, P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 970.
- [94] W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972.
- [95] J.F. McGarrity, C.A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1805.
- [96] R. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308.
- [97] J. Heinzer, J.F.M. Oth, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1848.
- [98] O. Eppers, Dissertation **1992**, Universität–GH Siegen.
- [99] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1985**, *100*, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *100*, 1685.
- [100] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685.
- [101] P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4270.
- [102] L.M. Jackman, D. Cizmeciyan, P.G. Williard, M.A. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6262.
- [103] L.M. Jackman, C.W. DeBrosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4177.
- [104] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157.
- [105] L.M. Jackman, L.M. Scarmoutzos, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4627.
- [106] D. Johnels, U. Edlund, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C35.
- [107] M.A. Beno, H. Hope, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organomet.* **1985**, *4*, 2117.
- [108] R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, P.P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 1.
- [109] G.H. Penner, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 665.
- [110] R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430.
- [111] W. Hiller, M. Layh, W. Uhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 324.
- [112] M. Brookhart, M.L.H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [113] K. Ruhland–Senge, J.J. Ellison, R.J. Wehmschulte, F. Pauer, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353.

- [114] S. Kurz, E. Hey-Hawkins, *Organomet.* **1992**, *11*, 2729.
- [115] H. Chen, R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2487.
- [116] D. Bladanski, W. Broser, H.-J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1380.
- [117] A. Boman, Dissertation **1999**, University of Umeå, Schweden.
- [118] J.A. Pople, K.G. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4811.
- [119] D. Johnels, A. Boman, U. Edlund, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 151.
- [120] A.G. Avent, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, G.A. Lawless, P.D. Lickiss, M. Mallien, J.D. Smith, A.D. Webb, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3259.
- [121] M. Kühnen, Dissertation, Siegen, in Vorbereitung.
- [122] C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 827.
- [123] H.O. Pritchard, H.A. Skinner, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 745.
- [124] A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215.
- [125] J. Hinze, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1968**, *9*, 448.
- [126] C. Lambert, P.v.R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129.
- [127] C. Lambert, M. Kaupp, P.v.R. Schleyer, *Organomet.* **1993**, *12*, 853.
- [128] I. Farnan, P.J. Grandinetti, J.H. Baltisberger, J.F. Stebbins, U. Werner, M.A. Eastman, A. Pines, *Nature* **1992**, *358*, 31.
- [129] P.J. Grandinetti, J.H. Baltisberger, I. Farnan, J.F. Stebbins, U. Werner, A. Pines, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12341.
- [130] J.A. Tossell, P. Lazzarotti, *Phys. Chem. Miner.* **1988**, *15*, 564.
- [131] C.G. Lindsay, J.A. Tossell, *Phys. Chem. Miner.* **1991**, *18*, 191.
- [132] A. Streitwieser, S.M. Bachrach, A. Dorigo, P.v.R. Schleyer In A.-M. Sapse, P.v.R. Schleyer, *Lithium Chemistry*, Wiley, New York, **1995**.
- [133] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaka (N.Y.), **1960**.
- [134] B. Boddenberg, *Z. Naturforsch. A* **1986**, *41*, 1361.
- [135] B. Boddenberg, R. Grosse, *Z. Naturforsch. A* **1988**, *43*, 497.
- [136] B. Boddenberg, G. Neue, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42*, 948.
- [137] B. Schimiczek, J.R. Greth, B. Boddenberg, *Mol. Phys.* **1994**, *82*, 369.
- [138] J.A. DiNatale, R.R. Vold, *J. Magn. Reson.* **1995**, *117*, 304.
- [139] H. Eckert, I.E. Wacks, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6796.

- [140] J.T. Cheng, J.C. Edwards, P.E. Ellis, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 552.
- [141] R.K. Harris, In P. Granger, R.K. Harris (Hrsg.), *NATO ASI Series - Series C: Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids – Chemical Applications*, B. 322, S. 269, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**.
- [142] T. Gullion, J. Schaefer, *Adv. Magn. Reson.* **1989**, *13*, 930.
- [143] T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 196.
- [144] A. Schmidt, R.A. McKay, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1992**, *96*, 644.
- [145] J. Schaefer In D.M. Grant, R.K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of NMR*, B. 6, Wiley, Chichester, **1996**.
- [146] A. Boman, U. Edlund, H. Förster, D. Johnels, Dissertation **1999**, Universität Umeå.
- [147] J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C.H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490.
- [148] F.T. Oakes, J.F. Sebastian, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 363.
- [149] W.A. Benjamin In H.O. House, *Modern Synthetic Reactions*, Menlo Park, **1972**.
- [150] T. Mukaiyama, K. Inomata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3215.
- [151] T. Mukaiyama, T. Inoue, *Chem. Lett.* **1976**, 559.
- [152] E. Shimada, K. Inomata, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1974**, 689.
- [153] R. Amstutz, W.B. Schweizer, D. Seebach, J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2617.
- [154] D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W.B. Schweizer, J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5403.
- [155] T. Laube, J.D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373.
- [156] P.G. Willard, J.M. Salvino, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3931.
- [157] D. Barr, W. Clegg, R.E. Mulvey, R. Snaith, D.S. Wright, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 79.
- [158] P.G. Willard, G.B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3345.
- [159] P.G. Willard, G.B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 462.
- [160] B. Çetinkaya, I. Gümrükçü, M.F. Lappert, J.L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2086.
- [161] G. Ghigo, G. Tonachini, P. Venturello, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7053.
- [162] T. Kremer, M. Junge, P.v.R. Schleyer, *Organomet.* **1996**, *15*, 3345.
- [163] S.S.C. Ammal, P. Venuvanalingam, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10859.
- [164] S.S.C. Ammal, P. Venuvanalingam, S. Pal, *J. Chem. Phys.* **1997**, *11*, 4329.
- [165] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.

- [166] M. Clark, R.D. Cramer III, N. van Opdenbosch, *J. Computational Chem.* **1989**, *10*, 982.
- [167] A. Sebald In P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, B. 31, S. 91, Springer, Berlin, **1994**.
- [168] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 And More Basic NMR Experiments*, Wiley, Weinheim, **1999**.
- [169] S. Jost, H. Günther, unveröffentlichte Ergebnisse
- [170] F.C. Ridell, R.A. Spark, G.V. Günther, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 824.
- [171] DISMSL, Version 911101.1, © Bruker Analytische Meßtechnik GmbH.
- [172] WINNMR, Version 930630, © Bruker–Franzen Analytik GmbH.
- [173] XWINNMR, Version 1.1, © Bruker Analytische Meßtechnik GmbH.
- [174] H. Grondey, R. Benn, persönliche Mitteilung.
- [175] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1977**.
- [176] S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Reinigung und Trocknung organischer Lösungsmittel*, als vorläufiges Manuskript gedruckt, Institut für organische Chemie der Universität Würzburg.
- [177] B. Böhler, Dissertation **1997**, Universität–GH Siegen.