

**Kontakt- und solvensgetrennte Ionenpaare
lithiumorganischer Verbindungen im Festkörper**

Eine Festkörper-NMR-spektroskopische Studie

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Martin Kühnen
aus Moers

eingereicht beim Fachbereich 8 Chemie
der Universität Siegen

Siegen 2002

urn:nbn:de:hbz:467-329

Referent:

Prof. Dr. H. Günther

Koreferent:

Prof. Dr. R. Benn

Tag der mündlichen Prüfung:

15.02.2003

Meiner Mutter
Brigitte Kühnen geb. Hüsken
und meiner Großmutter
Emmy Hüsken geb. Johann †

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1999 bis September 2002 an der Universität Siegen im Fachbereich 8 – Organische Chemie II – unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Günther angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Günther danke ich für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, die vielfältigen Anregungen und Ratschläge, seine stete Bereitschaft zur Diskussion sowie für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Meinen Kollegen aus der Organischen Chemie danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und das besonders angenehme Arbeitsklima.

Herrn Prof. W. H. E. Schwarz und Herrn Dipl.-Chem. H. J. Fan danke ich für die Hilfestellungen bei theoretischen Fragen sowie für die zur Verfügung gestellten Rechenzeiten auf den Computern.

Den Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Deiseroth, Herrn Dipl.-Chem. M. Schlosser und Herrn Dr. C. Reiner danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse und ihre stete Bereitschaft zur Diskussion.

Mein besonderer Dank gilt meinen Studienfreunden und Kollegen Dipl.-Chem. C. Hofheinz, Dipl.-Chem. S. Jost und Dr. A. Pepels, die dafür gesorgt haben, daß mir die Zeit in Siegen in sehr guter Erinnerung bleiben wird.

Bei Herrn Dipl.-Chem. A. Guenther und Herrn Dipl.-Chem. S. Jost möchte ich mich nochmals für die geleistete Korrekturarbeit bei der Erstellung dieser Abhandlung bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Judith Eckel und bei meinen Eltern für ihre unendliche Geduld bedanken, die maßgeblich zum guten Gelingen dieser Arbeit führte.

Abstract:

An aspect of general interest in organolithium chemistry is the structural alternative between contact and solvent-separated ion pairs (CIP vs SIP) because metal cations which are surrounded by an individual solvent cage are expected to show reactivities towards basic centers that differ from those of ions which are closely attached to carbanions. At the same time, the anionic center in a SIP is less shielded than in a CIP and thus expected to be more reactive. Although many organolithium compounds conserve their solution structure in the solid state, and numerous X-ray investigations have unravelled the solid state structure of contact and solvent-separated ion pairs, it is not possible to obtain suitable crystals for some systems. It was therefore of interest to extend ${}^6,7\text{Li}$ NMR investigations of organolithium compounds to the study of ion pairs in order to evaluate the relation between solid-state NMR parameters and the structure more closely. In particular, the quadrupolar coupling constant χ , has been recognized as an important parameter related to bonding and structure. ${}^7\text{Li}$ and ${}^{13}\text{C}$ solid-state magic angle spinning NMR spectra were measured for different benzyllithium systems, stabilized by different ligands (THF, PMDTA, TMEDA, [12]crown-4). They were analyzed by the ${}^7\text{Li}$ quadrupole parameters $\chi({}^{6,7}\text{Li})$ and $\eta({}^7\text{Li})$, and further characterized by the chemical shifts $\delta({}^{6,7}\text{Li})$ and $\delta({}^{13}\text{C})$, respectively. On the basis of X-ray and solution NMR data from the literature, it is shown that solvent-separated ion pairs (SIP) can be distinguished from contact ion pairs (CIP) by the magnitude of $\chi({}^7\text{Li})$ and typical shifts for $\delta({}^{6,7}\text{Li})$ and $\delta({}^{13}\text{C})$. All systems with two mol equivalents crown ether ligand exist exclusively as SIP structures and show $\chi({}^7\text{Li})$ values of 15-30 kHz, whereas for CIP structures $\chi({}^7\text{Li})$ values > 80 kHz were measured.

Ein Aspekt allgemeinen Interesses in der lithiumorganischen Chemie ist die Möglichkeit struktureller Variationen in Form von Kontakt- und solvensgetrennten Ionenpaaren (CIP bzw. SIP), da Metallkationen, die durch einen eigenen Lösungsmittelkäfig umgeben sind, eine andere Reaktivität gegenüber basischen Zentren aufweisen, als solche, die direkt an die Carbanionen gebunden sind. Gleichzeitig ist das anionische Zentrum aufgrund der fehlenden Abschirmung durch das Kation in einem solvensgetrennten Ionenpaar deutlich reaktiver als in einem Kontaktionenpaar. Obwohl die Lösungsstruktur von vielen lithiumorganischen Verbindungen auch im Festkörper wiederzufinden ist und in der Tat viele Kontakt- und solvensgetrennte Ionenpaare mit Hilfe der Röntgenstrukturuntersuchungen nachgewiesen wurden, ist es nicht in allen Fällen möglich, geeignete Kristalle zu erhalten. Daher ist es von besonderem Interesse, Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen auf dieses Gebiet auszuweiten, um die Abhängigkeit der ${}^7\text{Li}$ -NMR Parameter von der Ionenpaarstruktur im Festkörper näher zu untersuchen. Der Quadrupolkopplung des Isotops Lithium-7 kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Rolle zu, da Aussagen über die nähere Umgebung des Kerns und damit über Bindung und Struktur ermöglicht werden. Von verschiedenen Benzyllithiumsystemen, stabilisiert mit Liganden wie THF, PMDTA, TMEDA und 12-Krone-4, wurden ${}^6\text{Li}$ -, ${}^7\text{Li}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -Festkörper-MAS/NMR-Spektren aufgenommen. Diese wurden hinsichtlich der Quadrupolparameter $\chi({}^7\text{Li})$ und $\eta({}^7\text{Li})$ untersucht und durch die chemischen Verschiebungswerte $\delta({}^{6,7}\text{Li})$ und $\delta({}^{13}\text{C})$ charakterisiert. Unter Zuhilfenahme von Röntgenbeugungs- und Lösungs-NMR-Daten aus der Literatur wird gezeigt, daß Kontaktionenpaare und solvensgetrennte Ionenpaare anhand der Größe der Quadrupolkopplung des Kerns Lithium-7, $\chi({}^7\text{Li})$ und typischer chemischer Verschiebungswerte der Kerne $\delta({}^{6,7}\text{Li})$ und $\delta({}^{13}\text{C})$, voneinander unterschieden werden können. Alle Systeme mit zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 als Ligand existieren im Festkörper ausschließlich als SIP-Strukturen und zeigen kleine Quadrupolkopplungen im Bereich von $\chi({}^7\text{Li}) = 15\text{-}30$ kHz, wohingegen für die Kontaktionenpaare der untersuchten Verbindungen Werte für die Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) > 80$ kHz gemessen werden.

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Problemstellung | 7 |
| 3 | Festkörper-NMR an lithiumorganischen Verbindungen | 8 |
| 3.1 | Die Relaxation | 8 |
| 3.2 | Dipolare und quadrupolare Relaxation – Ein Vergleich | 9 |
| 3.3 | NMR-Methoden zur Untersuchung der Quadrupolwechselwirkung | 10 |
| 3.4 | Die chemische Verschiebung | 11 |
| 3.5 | Meßtechniken der Festkörper-NMR-Experimente | 12 |
| 3.5.1 | Die Methode der Kreuzpolarisation | 13 |
| 3.5.2 | Das TOSS-Experiment und das SELTICS-Experiment im Festkörper | 14 |
| 4 | NMR-spektroskopische Bestimmung der Quadrupolparameter | 16 |
| 4.1 | Experimentelle Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithium | 16 |
| 4.2 | Statische NMR-Spektren des Lithium im Festkörper | 17 |
| 4.3 | Lithium-MAS-NMR-Spektren | 20 |
| 4.4 | Zusammenfassung | 22 |
| 5 | Methoden zur Berechnung von elektrischen Feldgradienten | 23 |
| 5.1 | Elektrischer Feldgradient und Quadrupolparameter | 23 |
| 5.2 | Das Punktladungsmodell (PCM) | 24 |
| 5.3 | Quantenmechanische Modelle | 26 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | Untersuchungen an Komplexen lithiumorganischer Verbindungen | 27 |
| 6.1 | Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylolithium · 3 THF (1a) | 29 |
| 6.1.1 | Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1a bei RT | 30 |
| 6.1.2 | Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an 1a bei 208 K | 34 |
| 6.1.3 | Thermische Untersuchungen zur Struktur von 1a | 38 |
| 6.2 | Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylolithium · PMDTA (1b) | 42 |
| 6.3 | Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylolithium · 12-Krone-4 (1c) | 46 |
| 6.4 | Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylolithium · (12-Krone-4) ₂ (1d) | 52 |
| 6.5 | Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · THF (2a) | 57 |
| 6.6 | Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · PMDTA (2b) | 61 |
| 6.7 | Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · (12-Krone-4) ₂ (2c) | 65 |
| 6.8 | Der Komplex α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · TMEDA (3a) | 69 |
| 6.9 | Der Komplex α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · PMDTA (3b) | 74 |
| 6.9.1 | Kristallstruktur von α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · PMDTA | 79 |
| 6.10 | Der Komplex α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · (12-Krone-4) ₂ (3c) | 82 |
| 6.11 | Der Komplex Diphenylmethyllithium · 3THF (4a) | 86 |
| 6.12 | Der Komplex Diphenylmethyllithium · (12-Krone-4) ₂ (4b) | 93 |
| 6.13 | Der Komplex Triphenylmethyllithium · 3THF (5a) | 99 |
| 6.14 | Der Komplex Triphenylmethyllithium · (12-Krone-4) ₂ · THF (5b) | 105 |
| 7 | Berechnungen der Quadrupolparameter aus dem EFG | 110 |
| 7.1 | Einfache Berechnungen mit dem Punktladungsmodell (PCM) | 110 |
| 7.1.1 | Berechnungen der ⁷ Li-Quadrupolparameter in geometrischen Umgebungen | 111 |
| 7.1.2 | PCM-Berechnungen an Modellverbindungen für Kontaktionenpaare | 113 |
| 7.1.3 | PCM-Berechnungen für solvensgetrennte Lithiumkationen | 114 |
| 7.2 | Dichtefunktional-Rechnungen an ausgewählten Strukturen | 117 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 121 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 9 | Experimenteller Teil | 126 |
| 9.1 | NMR-spektroskopische Experimente | 126 |
| 9.1.1 | Allgemeine Bemerkungen zu den NMR-Experimenten | 126 |
| 9.1.2 | NMR-Probenpräparation | 127 |
| 9.1.3 | Simulation der Quadrupolnuklid-MAS-NMR-Spektren mit QUASAR | 128 |
| 9.1.4 | Thermische Analyse | 129 |
| 9.2 | Synthesen | 130 |
| 9.2.1 | Allgemeine Bemerkungen zu den Synthesen | 130 |
| 9.2.2 | Charakterisierung der Stoffe und Reinheitskontrolle | 131 |
| 9.2.3 | Synthese von α -(Phenylthio-)benzylolithium \cdot 3THF (1a) | 131 |
| 9.2.4 | Synthese von α -(Phenylthio-)benzylolithium \cdot PMDTA (1b) | 132 |
| 9.2.5 | Synthese von α -(Phenylthio-)benzylolithium \cdot 12-Krone-4 (1c) | 132 |
| 9.2.6 | Synthese von α -(Phenylthio-)benzylolithium \cdot (12-Krone-4) ₂ (1d) | 133 |
| 9.2.7 | Synthese von 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian \cdot THF (2a) | 133 |
| 9.2.8 | Synthese von 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian \cdot PMDTA (2b) | 134 |
| 9.2.9 | Synthese von 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian \cdot (12-Krone-4) ₂ (2c) | 134 |
| 9.2.10 | Synthese von α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium \cdot TMEDA (3a) | 135 |
| 9.2.11 | Synthese von α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium \cdot PMDTA (3b) | 135 |
| 9.2.12 | Synthese von α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium \cdot (12-Krone-4) ₂ (3c) | 136 |
| 9.2.13 | Synthese von Diphenylmethyllithium \cdot 3THF (4a) | 136 |
| 9.2.14 | Synthese von Diphenylmethyllithium \cdot (12-Krone-4) ₂ (4b) | 137 |
| 9.2.15 | Synthese von Triphenylmethyllithium \cdot 3THF (5a) | 137 |
| 9.2.16 | Synthese von Triphenylmethyllithium \cdot (12-Krone-4) ₂ (5b) | 138 |
| 9.3 | Röntgeneinkristallstrukturanalyse | 139 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 10 | Anhang | 140 |
| 10.1 | Meßparameter der abgebildeten Festkörper-NMR-Spektren | 140 |
| 10.2 | Parameter der QUASAR-Simulationen | 142 |
| 10.3 | Daten und Abbildungen zur Röntgenstrukturanalyse von 3b | 143 |
| 10.4 | Formelverzeichnis | 148 |
| 10.5 | Abbildung der geometrischen Figuren für die PCM-Rechnungen | 150 |
| 10.6 | Beispiel eines input- und output-Files für PCM-Berechnungen | 151 |
| 11 | Literaturverzeichnis | 152 |

VERZEICHNIS DER SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

| | |
|-------------------|--|
| °C | Celsius |
| 12-Krone-4 | 1,4,7,10-Tetraoxacyclododekan |
| Abb. | Abbildung |
| B | Magnetische Feldstärke |
| χ | Quadrupolkopplung (kHz) |
| CIP | Kontaktionenpaar |
| CP | Kreuzpolarisation (Cross Polarisation) |
| CSA | Anisotropie der chemischen Verschiebung |
| Δ | Differenz |
| D | Dipolare Kopplung |
| δ | Chemische Verschiebung |
| DFT | Dichtefunktional-Theorie |
| DME | Dimethoxyethan |
| DME | Dimethylether |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie |
| e | Elementarladung |
| EFG | Elektrischer Feldgradient |
| FID | Free-Induction-Decay |
| γ | Gyromagnetisches Verhältnis |
| GB | Gauss-Breite |
| Gl. | Gleichung |
| η | Asymmetrieparameter |
| h | Plancksches Wirkungsquantum |
| HF | Hertree-Fock-Theorie |
| HOESY | Heteronukleare-Overhauser-Effekt-Spektroskopie |
| HPPD | High-Power-Proton-Decoupling |
| Hz | Hertz (1/s) |
| I | Kernspinquantenzahl |
| J | Skalare Kopplungskonstante |
| k | Kilo |
| K | Kelvin |
| KZ | Koordinationszahl |
| l | Linienbreitenparameter |

| | |
|-----------------------|--|
| LB | Lorentz-Breite |
| M | Mega |
| m | Milli |
| MAS | Magic Angle Spinning |
| Me- | Methyl- |
| MeTHF | Methyl-Tetrahydrofuran |
| mol | Mol |
| MQMAS | Multi-Quantum-Magic-Angle-Spinning |
| n | Ganzzahliger Zähler |
| v | Frequenz |
| NAP | Natural Atomic Population Charge |
| NMR | Kernmagnetische Resonanz |
| PCM | Punktladungsmodell |
| Ph- | Phenyl- |
| pm | Picometer |
| PMDTA | N,N',N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin |
| ppm | Parts per Million |
| Q | Kernquadrupolmoment |
| QSC | Quadrupolsplittingkonstante |
| r | Radius |
| S/N | Signal-/ Rausch-Verhältnis |
| SELTICS | Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift |
| SIP | Solvensgetrenntes Ionenpaar |
| T | Temperatur |
| Tab. | Tabelle |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMEDA | N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin |
| TMS- | Trimethylsilyl- |
| TOSS | Total Suppression of Spinning Sidebands |
| V | Elektrostatishes Potential |
| v | Volumen |
| V_{xx} | Komponente des Elektrischen Feldgradienten in x-Richtung |
| V_{yy} | Komponente des Elektrischen Feldgradienten in y-Richtung |
| V_{zz} | Größte Komponente des elektrischen Feldgradienten (z-Richtung) |

1 Einleitung

Die Chemie der Organolithiumverbindungen geht auf das Jahr 1917 zurück, als Schlenk und Holtz erstmals von der Synthese der lithiierten organischen Verbindungen Methyllithium, Ethyllithium und Phenyllithium berichteten.^[1] Rund ein Jahrzehnt später entdeckten Wittig, Gilman und Ziegler die Vorzüge dieser Verbindungsklasse für die organische Synthese.^[2-9] Seitdem wurden zahlreiche lithiumorganische Verbindungen synthetisiert und die breiten Anwendungsmöglichkeiten in der organischen und metallorganischen Synthese, wie auch in der Polymerchemie haben diesen Verbindungen zu großer Bedeutung verholfen.^[10-15]

Bezüglich der Natur der Kohlenstoff-Lithium Bindung in lithiumorganischen Verbindungen gab es in der Vergangenheit heftige Diskussionen, wobei heute davon ausgegangen wird, daß die Wechselwirkung zumeist ionischer Art ist und dies als allgemein akzeptiertes Modell gilt. Aus theoretischen Studien an Methyllithium ist bekannt, daß die Kohlenstoff-Lithium Bindung zu 88% ionischer Natur und zu 12% kovalenter Natur ist.^[16]

Organolithiumverbindungen, die nach Schleyer et al. allgemein als Verbindungen des Lithium mit organischen Molekülen definiert sind,^[17] können in unterschiedliche Arten der Aggregation vorliegen. Man findet Monomere, Dimere, oder höherer Oligomere wie Tetramere und Hexamere. Dieses Phänomen beeinflusst erheblich die Reaktivität und Selektivität der Verbindungen.^[18, 19] Allgemein ist die Reaktivität der Aggregate um so größer, je kleiner die Aggregatform ist.^[18-32]

Neben der Aggregation spielt für die Struktur ein weiterer Aspekt eine große Rolle, der die Natur der ionischen Kohlenstoff-Lithium Bindung betrifft.

Seit 1954 sind den Chemikern durch die Arbeiten von Fuoss et al.,^[33, 34] Grunwald^[35] und Winstein et al.^[36] die Begriffe Kontaktionenpaar (CIP) und solvensgetrenntes Ionenpaar (SIP) bekannt.^[37-40] Eine Erweiterung erfuhr das Ionenpaarkonzept durch Marcus im Jahr 1985, der den Begriff des solvensüberbrückten Ionenpaars (SSIP) einführte.^[41] Als eine Mischform von Kontakt- und solvensgetrenntem Ionenpaar können die durch Wittig etablierten at-Komplexe diskutiert werden.^[42]

In Kontaktionenpaaren sind Anion und Kation direkt aneinander gebunden und von einer gemeinsamen Solvathülle umgeben. Bei solvensüberbrückten Ionenpaaren teilen sich beide Ionen Lösungsmittelmoleküle als Aggregationspartner. Im Fall von solvensgetrennten Ionenpaaren berühren sich die Solvathüllen von Kation und Anion.^[43] In at-Komplexen sind zwei Carbanionen in meist linearer Geometrie an ein Metallatom gebunden, welches durch diese Anordnung formal eine negative Ladung trägt. Ein weiteres Kation, welches als Gegenion fungiert, liegt solvensgetrennt vor.^[42] In Abb. 1-1 sind die verschiedenen Ionenpaartypen Kontaktionenpaar, solvensgetrenntes Ionenpaar und at-Komplex schematisch dargestellt.

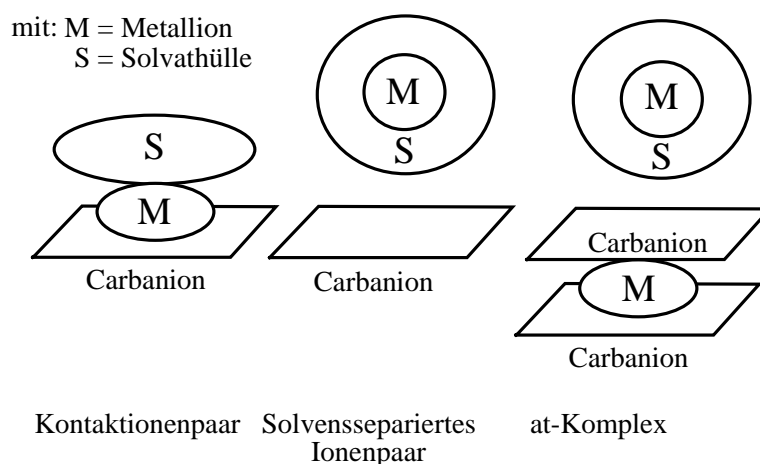


Abb. 1-1: Schematische Darstellung von Ionenpaaren metallorganischer Verbindungen

Monomere Organolithiumverbindungen treten in zwei Typen von Ionenpaaren, den Kontaktionenpaaren (CIP) und solvensgetrennten Ionenpaaren (SIP) auf. Die Art der Koordination des Lithiumkerns durch das Solvens bzw. durch Solvensadditive wie Komplexbildner wirkt sich auf die relative Stabilität und damit auch auf die Reaktivität von Kontaktionenpaaren (CIP) und solvensseparierten Ionenpaaren (SIP) aus.^[44] Liganden mit starkem Komplexbildungsvermögen schwächen die Koordination zwischen Carbanion und Gegenion und erhöhen dadurch die Reaktivität des Anions.^[45] Im Fall von solvensseparierten Ionenpaaren kann sich die Reaktivität sogar grundlegend ändern.^[46, 47]

Solvensgetrennte Ionenpaare gelten als hochreaktive Spezies, die häufig bei delokalisierten Carbanionen in polaren Lösungsmitteln aber auch im Festkörper auftreten können. Carbanionen ohne Delokalisation der negativen Ladung treten in Lösung zumeist als Kontaktionenpaar auf.

Bei geeigneter Wahl der Temperatur und des Lösungsmittels werden auch bei delokalisierten Carbanionen Gleichgewichte zwischen Kontaktionenpaaren und solvensgetrennten Ionenpaaren beobachtet.

Durch Zugabe unterschiedlicher Liganden oder durch die gezielte Wahl des Lösungsmittels ist es weiterhin möglich, die Selektivität von Organolithiumverbindungen bei einer Reaktion zu beeinflussen. Durch die Wahl eines geeigneten Liganden ist es so möglich, die Regioselektivität einer Reaktion zu steuern, und im Fall des Einsatzes von chiralen Liganden kann die Stereoselektivität einer Reaktion erreicht werden. Die Möglichkeit der Verwendung von Organolithiumverbindungen in der asymmetrischen Synthese ist daher sehr reizvoll, da die Reaktivität dieser Verbindungen hoch ist, die resultierenden Reaktionszeiten dadurch gering sind und die Umsätze in etablierten Synthesen nahezu als quantitativ gelten.^[18-27, 48-61]

Um die Reaktivität und Selektivität solcher Synthesen zu kontrollieren ist es daher notwendig, die genaue Struktur der reagierenden Organolithium-Komplexe zu kennen. Diese kann im Festkörper mit Hilfe der Röntgenbeugung an Einkristallen bestimmt werden, wohingegen in Lösung unterschiedliche spektroskopische Methoden zum Einsatz kommen. Hauptsächlich wird jedoch auf die NMR-Spektroskopie zurückgegriffen.

In isotroper Phase erschweren meist dynamische Prozesse, wie der Ligandenaustausch zwischen Aggregaten oder der Platzwechsel einzelner Liganden in einem Aggregat die genaue Bestimmung der Struktur. Da die dreidimensionale Struktur die aus Röntgenbeugungsexperimenten erhalten wird, wegen der oben genannten Aggregationsphänomene nicht zwangsläufig auch in Lösung wiedergefunden wird, ist es meist nicht zulässig die Festkörperstruktur einer Verbindung zur Charakterisierung der Lösungsstruktur heranzuziehen. Die Bestimmung der Festkörper-NMR-Daten einer fraglichen Verbindung hat daher in Verbindung mit der Messung der Röntgenstrukturdaten eine große Bedeutung, da dann über den Vergleich der chemischen Verschiebungswerte aus Festkörper- und Lösungs-NMR-Untersuchungen auf eine Struktur in isotroper Phase geschlossen werden kann.

Daß die NMR-Spektroskopie im Festkörper — obwohl ihr experimenteller Nachweis zeitgleich zur kernmagnetischen Resonanz in Lösung erfolgte^[62, 63] — lange Zeit im Schatten der NMR-Spektroskopie in Lösung stand, liegt darin begründet, daß NMR-Spektren von

gelösten Substanzen hauptsächlich nur unter Beschränkung auf die dort dominierenden isotropen Anteile der chemische Verschiebung und der skalaren Kopplung analysiert werden können. Im Festkörper treten dagegen die Effekte in einer völlig anderen Hierarchie auf.^[64]

Große Bedeutung haben hier besonders der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA), der dipolaren Kopplung und der quadrupolaren Wechselwirkung. Da diese im Festkörper auftretenden Wechselwirkungen anisotroper Natur sind, ist eine Vorgehensweise analog der Auswertung in der Lösungs-NMR-Spektroskopie nicht möglich.

Ziel der Bemühungen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie war es deshalb, durch möglichst lösungsnahen Bedingungen durch methodische Entwicklungen zu schaffen. Hierzu dient vor allem das MAS-Experiment, bei dem die Probe um den magischen Winkel ($\Theta = 54.74^\circ$) gedreht wird und im Idealfall alle anisotropen Anteile der Wechselwirkungen verschwinden.

Die eigentliche Stärke der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie im Festkörper liegt aber gerade in der Möglichkeit einen Zugang zu den anisotropen Informationen der Stoffe zu erhalten, da damit wichtige Strukturinformationen wie z. B. Atomabstände aus den Untersuchungen gewonnen werden können.

In diesem Zusammenhang kommt der Kernquadrupolwechselwirkung eine enorm wichtige Rolle zu, da sie zum einen durch das charakteristische Kernquadrupolmoment des betreffenden Nuklids aber auch vor allem durch die lokale elektronische Umgebung des Kerns, nämlich durch den elektrischen Feldgradient (EFG) am Ort des Kerns beeinflusst wird. Zur Bestimmung des elektrischen Feldgradient am Ort des Kerns, gibt es eine Vielzahl von analytischen Methoden. Mit der NMR-,^[65] NQR-,^[66] und Mößbauer-Spektroskopie (MBS),^[67] Nuclear Orientation^[68] sowie den Methoden der gestörten Winkelkorrelation und Verteilung (PAC, PAD)^[69, 70] seien nur einige der bedeutendsten für den Festkörper genannt. Die Wahl der Methode richtet sich in erster Linie nach den Eigenschaften des zu untersuchenden Elements bzw. Isotops. So sind die Methoden der MBS, PAC und PAD vor allem durch die Verfügbarkeit geeigneter γ -Strahlenquellen bzw. durch die Existenz von angeregten Kernzuständen mit akzeptablen Lebensdauern abhängig.

Der Interpretation der experimentell ermittelten Werte des elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns, welcher sehr empfindlich auf geringste Änderungen in der elektronischen

Umgebung reagiert, stand lange Zeit ein Mangel an Methoden zur Berechnung theoretischer Werte entgegen.

Obwohl kleine Systeme rechnerisch schon früh zumindest qualitativ erfaßt werden konnten,^[71] führten Versuche zur Beschreibung kristalliner Systeme häufig zu unbefriedigenden Ergebnissen.^[72, 73]

Heute dagegen ist es möglich, mit modernen Großcomputern und dank der Weiterentwicklung leistungsfähiger theoretische Methoden, kristalline Systeme zu erfassen und den Absolutwert des elektrischen Feldgradienten auch relativ großer Systeme zu berechnen.^[74]

Der auf diesem Wege gewonnene theoretische Zugang kann daher zum Verständnis der Bindungsverhältnisse einer ganzen Reihe von Verbindungsklassen beitragen. Besonders bei Verbindungen mit gemischt ionisch/kovalenten Bindungscharakter wie lithiumorganischen Verbindungen kann auf diese Weise eine Verbindung zwischen Theorie und Experiment geschaffen werden.

Lithiumorganische Verbindungen nehmen aber nicht nur aus organisch-chemischer bzw. metallorganischer Sicht eine Sonderrolle ein, auch aus NMR-spektroskopischer Sicht hat das Element Lithium eine Ausnahmeposition inne. So läßt eine Gegenüberstellung der NMR-spektroskopisch relevanten Grundgrößen der NMR-aktiven Isotope von Alkalimetallen in Tab. 1-1 die Besonderheiten des Lithium - insbesondere die des Isotops Lithium-6 - erkennen.

Aus den Größen I , γ und Q können weitere Parameter wie der Linienbreitenparameter l ($l = (2I+3)Q^2/I^2(2I-1)$) berechnet werden, der ein Maß für das Relaxationsverhalten der Kerne darstellt.^[75] Berechnet man das Verhältnis γ/l so wird die Ausnahmestellung der Isotope ^{133}Cs und ^6Li unter den Nukliden der ersten Hauptgruppe besonders deutlich. Hier werden besonders hohe Werte für den Quotienten gefunden, die bei hoher Empfindlichkeit der Isotope auf gleichzeitig geringe Linienbreite im NMR-Spektrum schließen lassen.

Diese günstigen Voraussetzungen aus NMR-spektroskopischer Sicht führten zur häufigen Anwendung der ^6Li -NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung lithiumorganischer Verbindungen in Lösung.^[76] In jüngster Zeit erfuhr die Strukturaufklärung in Lösung durch

die Entwicklung neuer mehrdimensionaler NMR-Experimente^[77-80] und die Möglichkeit zur Untersuchung dynamischer Vorgänge^[81-84] eine beträchtliche methodische Bereicherung.

Tab. 1-1: Kernspinzahl I , gyromagnetisches Verhältnis γ , Kernquadrupolmoment Q , Linienbreitenparameter l und Verhältnis γ/l der Nuklide^[85]

| Nuklid | I | γ ($10^7 \frac{\text{rad}}{\text{Ts}}$) | Q (10^{-28} m^2) | l (10^{-62} m^4) | γ/l ($10^{65} \frac{\text{rad}}{\text{Tsm}^4}$) |
|-------------------|-----|--|--------------------------------|--------------------------------|--|
| ⁶ Li | 1 | 3.94 | $-8.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.20 | 12300 |
| ⁷ Li | 3/2 | 10.40 | $-4.0 \cdot 10^{-2}$ | 2130 | 48.8 |
| ²³ Na | 3/2 | 7.08 | 0.10 | 133 | 531 |
| ³⁹ K | 3/2 | 1.24 | $4.9 \cdot 10^{-2}$ | 3200 | 3.87 |
| ⁴¹ K | 3/2 | 0.69 | $6.0 \cdot 10^{-2}$ | 4800 | 1.44 |
| ⁸⁵ Rb | 5/2 | 1.60 | 0.26 | 21600 | 0.74 |
| ⁸⁷ Rb | 3/2 | 3.55 | 0.13 | 22500 | 1.58 |
| ¹³³ Cs | 7/2 | 3.53 | $-3.0 \cdot 10^{-3}$ | 1.22 | 28800 |

Innerhalb der Gruppe der Alkalimetalle mit einem Kernspin von $I = 3/2$ zeigt das Isotop Lithium-7 die weitaus günstigsten Voraussetzungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen. Für diesen Kern wird der größte Wert des magnetogyrischen Verhältnisses γ gefunden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und durch den günstigen Quadrupolcharakter sollten aus NMR-spektroskopischer Sicht Untersuchungen hinsichtlich der Umgebung des Kerns möglich sein. Damit stellt das System ⁶Li / ⁷Li für NMR-spektroskopische Untersuchungen eine interessante Kombination unter den Elementen der ersten Hauptgruppe dar.

Bisher wurde die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von lithiumorganischen Verbindungen im Festkörper vergleichsweise wenig genutzt. Besonders die Kernquadrupolwechselwirkung – obwohl ihre Bedeutung schon früh erkannt wurde^[86, 87] – erfuhr erst durch die Arbeiten von L. M. Jackman neues Interesse.^[88-95] Hier wurde eine Korrelation zwischen der Aggregatform und der Quadrupolsplittingskonstante (QSC), teilweise empirisch, teilweise auf Basis eines Punktladungsmodells, zur Strukturaufklärung von komplexen lithiumorganischen Verbindungen genutzt. Im Jahr 1993 wurden erstmals von D. Johnels die in Lösung bestimmten Quadrupolsplittingskonstanten von Arenlithiumverbindungen zur Diskussion von ⁷Li-Festkörper-MAS-NMR-Spektren benutzt.^[96] So verwundert es nicht, daß in den letzten Jahren der Quadrupolwechselwirkung des Lithiums in metallorganischen Verbindungen ein steigendes Interesse entgegen gebracht wurde.^[97-106]

Besonders im Hinblick auf die Kernquadrupolwechselwirkung kann die Festkörper-NMR-Spektroskopie die Methode der Wahl sein um Röntgenbeugungsdaten und NMR-Daten aus Lösung und Festkörper miteinander zu vergleichen und so eine Evaluation zwischen der Struktur einer Verbindung im Festkörper und der Struktur in Lösung zu ermöglichen.

2 Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte unter besonderer Berücksichtigung der Kernquadrupolwechselwirkung geprüft werden, in welcher Hinsicht die Kombination der Isotope ${}^6\text{Li}$ / ${}^7\text{Li}$ für die Strukturuntersuchungen an mikrokristallinen organischen Verbindungen des Lithium genutzt werden kann.

Hierzu sollten geeignete Modellverbindungen gefunden werden, die einerseits die wesentlichen Merkmale lithiumorganischer Verbindungen aufweisen und andererseits die Interpretation von Solvations- und Substituenteneffekten gestatten. Besonderes Augenmerk war auf das Auftreten von Kontakt- (CIP) und solvensgetrennten Ionenpaaren (SIP) im Festkörper zu richten, da diese unaggregiert, in Form von Monomeren auftreten und sich die Möglichkeit bietet, diese Substanzen hinsichtlich ihres Bindungscharakters zu untersuchen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sollte eine Klassifizierung anhand der Größe der Quadrupolwechselwirkung der Verbindungen in Kontaktionenpaare und solvensgetrennte Ionenpaare unternommen werden.

Die experimentellen Befunde bezüglich der Kernquadrupolwechselwirkung sollten - wenn möglich - durch Rechnungen bestätigt werden. Hierzu sollte mit Hilfe eines einfachen Punktladungsmodells (PCM) der Zugang zu den Quadrupolparametern auf qualitativem Niveau überprüft werden. Der theoretische Zugang zu den Quadrupolparametern in quantitativer Hinsicht über *ab-initio*- und DFT-Rechnungen sollte durch Rechnungen an ausgewählten Verbindungen überprüft und mit den experimentellen Befunden aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen verglichen werden.

3 Festkörper-NMR an lithiumorganischen Verbindungen

Das System Lithium-6 / Lithium-7 stellt, wie bereits einleitend erwähnt, aus NMR-spektroskopischer Sichtweise in vielerlei Hinsicht eine Ausnahme unter den Alkalimetallen dar. Nachfolgend soll daher eine eingehendere Betrachtung dieses Systems in Hinsicht auf die NMR-Spektroskopie im Festkörper erfolgen.

3.1 Die Relaxation

Für die Isotope Lithium-6 und Lithium-7 resultiert aufgrund der unterschiedlichen Größen des Kernquadrupolmoments Q eine Situation, die dem geläufigeren System Stickstoff-14/ Stickstoff-15 sehr ähnlich ist. In beiden Systemen unterscheiden sich die Mechanismen, nach denen die beiden Isotope nach erfolgter Anregung durch einen Radiofrequenz-Puls wieder in die Gleichgewichtslage relaxieren. Das Isotop Lithium-6 relaxiert hauptsächlich über dipolare Wechselwirkungen und damit unabhängig von der Größe des elektrischen Feldgradienten. Diese Tatsache ist auch der Grund für die dominierende Rolle des Isotops in der Strukturaufklärung mittels Lösungs-NMR-Spektroskopie.^[85] Beim Kern Lithium-7 kann dagegen aufgrund des Wertes des Kernquadrupolmoments davon ausgegangen werden, daß der Kern in Anwesenheit eines elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns eine schnelle Quadrupolrelaxation erfährt.^[85]

Häufig werden die Ergebnisse der ${}^6\text{Li}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen durch relaxometrische Studien in isotroper Phase ergänzt. Während eine Interpretation der experimentellen Werte auf Basis des dipolaren Relaxationsmechanismus von ${}^6\text{Li}$ eine genaue Kenntnis der relevanten interatomaren Abstände voraussetzt, ermöglicht die im Fall des Nuklids ${}^7\text{Li}$ vorliegende Dominanz der Quadrupolwechselwirkung eine Interpretation nach dem vergleichsweise einfachen Modell der Quadrupolrelaxation.^[90]

3.2 Dipolare und quadrupolare Relaxation – Ein Vergleich

Festkörper-NMR-Spektren werden in ihrem Erscheinungsbild maßgeblich durch das Verhältnis zwischen dipolarer Kopplung (Hamiltonoperator \hat{H}_D) und Quadrupolkopplung (Hamiltonoperator \hat{H}_Q) bestimmt.^[107]

$$\hat{H}_D = \frac{2\pi D}{\hbar} \hat{I} \hat{D} \hat{I} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \hat{V} \hat{I} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Wenn eine dieser beiden Effekte überwiegt, erhält man Spektren, die durch dipolare oder quadrupolare Wechselwirkungen dominiert werden. In solch einem Fall wird der jeweilige Effekt, der eine untergeordnete Rolle spielt, als Störgröße behandelt. Liegen beide Wechselwirkungen zu gleichen Anteilen vor, wird eine Bestimmung der NMR-Daten und damit die Interpretation der Spektren deutlich erschwert.^[107]

Bei der Isotopenkombination ${}^6\text{Li} / {}^7\text{Li}$ kann davon ausgegangen werden, daß die quadrupolare Wechselwirkung des Isotops Lithium-7 (~50-200 kHz) typischerweise ein bis zwei Größenordnungen größer ist, als die dipolare Kopplung. Trotzdem bleiben dipolare Einflüsse (~0.5-2 kHz) besonders bei Aggregation aufgrund der niedrigen interatomaren Lithium-Lithium Abstände besonders in den Zentralübergängen von ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren nicht ohne Einfluß.

Für das Nuklid Lithium-6 ergibt sich die konträre Situation. Hier überwiegt die dipolare Wechselwirkung gegenüber der quadrupolaren Wechselwirkung. Typischerweise liegen für ${}^6\text{Li}$ die Werte für die dipolare Kopplung bei 350 Hz und bei 2-3 kHz für die Quadrupolkopplung. Die dipolare Kopplung zwischen benachbarten Kernen kann im Gegensatz zur quadrupolaren Wechselwirkung experimentell verringert werden, indem angereicherte Proben mit einem Lithium-6 Gehalt von >90% präpariert werden. Dadurch wird die homonukleare ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ -Kopplung durch die weitaus schwächere ${}^6\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ -Kopplung ersetzt, wobei dann mit Hilfe eines Tripel-Resonanz-Experiments unter ${}^1\text{H}$ - und ${}^6\text{Li}$ -Entkopplung die Möglichkeit besteht, auch den Einfluß dieser Kopplung in den Spektren zu eliminieren.^[104, 108]

3.3 NMR-Methoden zur Untersuchung der Quadrupolwechselwirkung

Für die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten χ und des Asymmetrieparameters der Quadrupolkopplung η_Q hängt die Wahl der geeigneten Technik hauptsächlich von dem Verhältnis von Quadrupolfrequenz zu Lamorfrequenz ν_Q/ν_L ab.

$$\chi = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad \text{mit: } V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Jedoch läßt sich die Quadrupolwechselwirkung nur sinnvoll nach erster Ordnung behandeln, wenn $\nu_L \gg \nu_Q$ gilt, da anderenfalls auch die Effekte zweiter Ordnung berücksichtigt werden müssen.^[109] Für einen solchen Fall erfolgt dann für Nuklide mit halbzahligem Kernspin die Bestimmung der Quadrupolkopplung und des Asymmetrieparameters in der Regel durch die Analyse des anisotrop verbreiterten Zentralübergangs. Die Schwierigkeit der Überlagerung von Signalen im Zentralübergang kann durch DAS-^[110] oder MQMAS-Experimente^[111-113] umgangen werden. Die Nutationsspektroskopie^[114] bietet eine weitere Methode um das Problem zu umgehen. Sie beruht auf der Abhängigkeit der Nutationsfrequenz von den Quadrupolparametern. Im Fall einer homogenen Anregung über den gesamten spektralen Bereich ist eine Bestimmung der Quadrupolparameter χ und η_Q aus den Signalen der Satellitenübergänge SATRAS^[115] von Vorteil.

Für die beiden Lithiumisotope liegt die Quadrupolkopplungskonstante deutlich unter 1 MHz, weshalb bei den in der NMR-Spektroskopie üblichen Feldstärken davon ausgegangen werden kann, daß die Quadrupolwechselwirkung schwacher Natur ist ($\nu_Q/\nu_L \ll 1$). Die anisotrope Verbreiterung des Zentralübergangs $-1/2 \rightarrow +1/2$ ergibt sich unter der Annahme, daß die zweite Ordnung der Quadrupolverschiebung kleiner als die Rotationsfrequenz der Probe ist, zu:^[107]

$$\Delta\nu_{Q,\max}^{(2)} - \nu_L = \frac{I}{504} (\eta + 6)^2 \frac{\nu_Q^{(2)}}{\nu_L} \left[I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Für Lithiumdiisopropylamid wird mit 600 kHz die bisher größte bekannte Quadrupolkopplungskonstante für ${}^7\text{Li}$ beobachtet.^[104] Mit einem Wert für den Asymmetrieparameter von $\eta_Q = 1$ ergibt sich nach Gl. 3-5 bei einem Magnetfeld von 7.04 T ($\nu_L({}^7\text{Li}) = 116 \text{ MHz}$) ein Wert für die anisotrope Verbreiterung des Zentralübergangs von $\Delta\nu_{Q_{max}}^{(2)} = 225 \text{ Hz}$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung wie sie der Linienbreite des Zentralübergangs entspricht, wodurch eine Bestimmung der Quadrupolparameter wenig sinnvoll wird. Für Lithium-6 ($\chi_{\text{max}} \approx 12 \text{ kHz}$) ist ein noch wesentlich kleinerer Einfluß der Quadrupoleffekte zweiter Ordnung zu erwarten. Einen besseren Zugang zu den Quadrupolparametern χ und η_Q liegt in der Analyse der anisotrop verbreiterten Übergänge $-3/2 \rightarrow -1/2$ und $+1/2 \rightarrow 3/2$ für Lithium-7 bzw. von $-1 \rightarrow 0$ und $0 \rightarrow +1$ für Lithium-6. Eine genauere Beschreibung des Verfahrens mit Hilfe von statischen und MAS-Spektren bei schwacher Quadrupolwechselwirkung folgt in Kapitel 4 .

3.4 Die chemische Verschiebung

Ein weiterer bedeutender Parameter der NMR-Spektroskopie die Hinweise auf die Struktur einer Verbindungen geben kann, ist die chemische Verschiebung. Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, daß die isotrope chemische Verschiebung für beide Lithium-Isotope gleich sein sollte. Für vergleichende Untersuchungen ist es jedoch geeigneter, die chemische Verschiebung von Lithium-6 heranzuziehen, da die Verschiebung des Schwerpunktes $\nu_{m-1,m}^G$ der isotropen Resonanzlinie bei Betragsgleichheit von $\Delta\nu_{1/2}$ (Halbwertsbreite) und $\Delta\nu_{Q_{max}}^{(2)}$ bestimmbar ist. Diese ergibt sich dann nach Gl. 3-6 zu:^[116]

$$\nu_{m-1,m}^G = \nu_L - \frac{1}{30} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \frac{\nu_Q^2}{\nu_L} [I(I+1) - 3 - 9m(m-1)] \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Die aus den ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektren bestimmten chemischen Verschiebungen können ohne Berücksichtigung der Quadrupolparameter interpretiert werden, da im Vergleich zur Verschiebung des Schwerpunktes der chemischen Verschiebung von ${}^7\text{Li}$ (100 Hz, $\approx 1.0 \text{ ppm}$) nur eine geringe Verschiebung für Lithium-6 von $< 1 \text{ Hz}$ resultiert. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen werden daher nur die chemischen Verschiebungen des Isotops Lithium-6 berücksichtigt.

3.5 Meßtechniken der Festkörper-NMR-Experimente

Im Laufe der zeitlichen Entwicklung der kernmagnetischen Resonanz an mikrokristallinen Pulvern wurde diese spektroskopische Methode neben der Röntgenbeugung zu einer der wichtigsten Ergänzungen der Strukturaufklärung. Als ein entscheidender Nachteil der Röntgenstrukturaufklärung wird die Notwendigkeit, geeignete Einkristalle in ausreichender Qualität zur Verfügung zu haben, empfunden. Ein weiterer Nachteil dieser Methode resultiert aus dem schlechten Beugungsverhalten von Kernen mit mittlerer und niedriger Ordnungszahl.

Für die Messung von NMR-aktiven Kernen im Festkörper gibt es eine Vielzahl von Methoden, von denen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen. Dabei muß zwischen Kernen, die eine große natürliche Häufigkeit und hohe Empfindlichkeit besitzen und solchen, die stark isotonenverdünnt sind und ein kleines gyromagnetisches Verhältnis besitzen unterschieden werden.

Festkörper-NMR-Experimente an empfindlichen Kernen wie Lithium-7 bestehen im einfachsten Fall aus einem 90° -Puls zur Anregung und anschließender Detektion mit Hochleistungs-Protonen-Entkopplung (**H**igh **P**ower **P**roton **D**ecoupling, HPPD)^[64] oder unter Entkopplung mittels Pulsfolgen.^[117] Als Methode zur Reduktion bzw. Unterdrückung von unerwünschten Wechselwirkungen der Kernspins findet die Rotation der Probe um den magischen Winkel (**M**agic-**A**ngle-**S**pinning, MAS) Anwendung.^[118]

Für die Messung unempfindlicher Kerne wie ^{13}C und ^6Li muß jedoch auf weitere Techniken ausgewichen werden, weil die Meßzeiten bei direkter Anregung durch einen 90° -Puls erheblich ansteigen würden. Zusätzlich kann das unerwünschte Auftreten von Rotationsseitenbanden bei MAS-Experimenten eine Auswertung der Spektren komplizieren. Im Folgenden werden daher die experimentellen Methoden der Kreuzpolarisation (CP) zur Übertragung der Magnetisierung von empfindlichen Kernen auf unempfindliche Kerne und das SELTICS-Experiment zur Unterdrückung von Rotationsseitenbanden näher vorgestellt.

3.5.1 Die Methode der Kreuzpolarisation

Die Kreuzpolarisation (Cross-Polarisation, CP) beruht auf der Übertragung von Magnetisierung empfindlicher Kerne über dipolare Kopplung auf unempfindliche Kerne.^[119] Diese Methode besitzt den entscheidenden Vorteil, daß zum einen - im Fall der Übertragung der Magnetisierung von ^1H auf ^{13}C - ein maximaler Intensitätsgewinn von $\frac{I}{I_0} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S}$ um den Faktor vier zu erreichen ist. Zum anderen wird die kürzeste mögliche Wiederholungsrate des NMR-Experimentes nicht mehr durch die Relaxationszeit T_1 der Heterokerne bestimmt, sondern durch die der Protonen.^[119]

Da die T_1 -Zeit von ^6Li oft im Bereich mehrerer Minuten, die der Protonen dagegen aber nur im Bereich weniger Sekunden liegt, kann sich durch einen Transfer der Magnetisierung von den Protonen auf den Heterokern ein erheblicher Zeitgewinn für das Experiment ergeben.

Aus der in Abb. 3-1 dargestellten Pulssequenz für das CP-Experiment im Festkörper wird ersichtlich, daß durch einen 90° -Puls auf dem Protonenkanal die Magnetisierung in die x,y-Ebene der rotierenden Koordinatensystems transferiert und dort durch ein angelegtes Spinlockfeld festgehalten wird. Durch zeitgleiches anlegen eines Spinkontaktfeldes auf dem Heterokernkanal erfolgt dann der Magnetisierungstransfer auf den unempfindlichen Kern. Anschließend erfolgt auf dem ^{13}C -Kanal unter Hochleistungs-Protonen-Entkopplung (HPPD) die Datenakquisition.

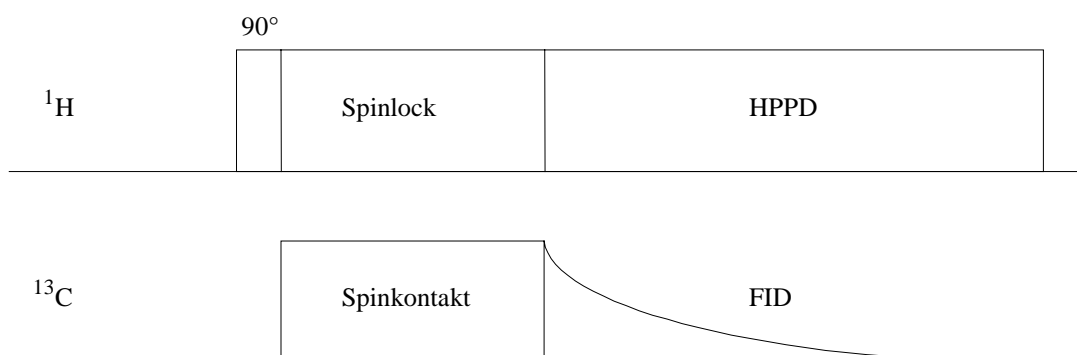


Abb. 3-1: Pulssequenz für das CP-Experiment im Festkörper

Um einen wirkungsvollen Magnetisierungstransfer zu gewährleisten ist es unerlässlich die Hartmann-Hahn-Bedingung einzuhalten.^[120]

$$B_{1I\tau} = B_{1S\gamma_S} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

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

$\gamma_{I,S}$: gyromagnetisches Verhältnis der Kerne I, S

Als Nachteil der CP-Methode wird der Verlust der Möglichkeit zur stöchiometrischen Integration der Signalintensitäten empfunden. Dies resultiert aus der Abhängigkeit der Effektivität des Magnetisierungstransfers vom Grad der Kopplung der Heterokerne an das Protonenreservoir. Um die Intensitäten der gemessenen Signale vergleichen zu können, muß entweder eine Untersuchung der Dynamik der Kreuzpolarisation, also bei variabler Kontaktzeit τ gemessen werde, oder ein MAS-Experiment ohne CP durchgeführt werden. Beide Methoden sind jedoch, wie bereits erwähnt, mit erheblichem Zeitaufwand verbunden.

3.5.2 Das TOSS-Experiment und das SELTICS-Experiment im Festkörper

Die Anwendung der MAS-Technik basiert auf der Mittelung der Diagonalelemente des Abschirmungstensors $\bar{\sigma}$ bei schneller Rotation der Probe um den Magischen Winkel. Man erhält durch diese Technik ein NMR-Spektrum, in dem die Resonanzsignale im Idealfall bei den isotropen Frequenzen zu finden sind. Aus technischen Gründen ist es jedoch nicht immer möglich, die Probe mit größeren Frequenzen als sie der Anisotropie der chemischen Verschiebung entsprechen, zu rotieren. Unter diesen Bedingungen verteilt sich die Intensität eines Signals auf einen Zentralübergang mit der isotropen Frequenz und auf Rotationsseitenbanden, die um ein Vielfaches der Rotationsfrequenz gegenüber dem Zentralübergang verschoben erscheinen. Da eine Interpretation solcher NMR-Spektren bei komplizierten Systemen, bei denen sich mehrere Seitenbandenmuster überlagern, mit Schwierigkeiten verbunden sind, gab es verschieden Versuche das Auftreten von Rotationsbanden durch spezielle Pulstechniken zu vermeiden.

Die gebräuchlichsten Pulssequenzen, die zum Einsatz kommen, sind das TOSS-Experiment (**T**otal **S**urpression of **S**pinning-Sidebands)^[121] und das SELTICS-Experiment (**S**ideband **E**limination by **T**emporary **I**nterruption of the **C**hemical **S**hift).^[122]

Das TOSS-Experiment besteht aus langen Pulsfolgen, die durch destruktive Interferenzen diejenigen Teile des FID bei der Addition löschen, die im Spektrum für das Auftreten von Rotationsseitenbanden verantwortlich sind. Jedoch arbeitet diese Pulssequenz nur bei sehr kurzen Pulsdauern zuverlässig.^[121]

Eine Verbesserung der TOSS-Sequenz wurde im Jahr 1993 von J. Hong und G. S. Harbison mit dem SELTICS-Experiment vorgestellt.^[122] Diese Pulssequenz verwendet neben der beschriebenen Methode zur Kreuzpolarisation zu Beginn der Pulssequenz eine Abfolge von zwei 180° -Pulsen mit gleicher Dauer und Amplitude auf dem ^{13}C -Kanal. Auf dem Protonenkanal wird jeweils entkoppelt. Durch dieses Vorgehen wird eine Evolution der chemischen Verschiebung wirkungsvoll unterdrückt, so daß ein Echo des isotropen Anteils der chemischen Verschiebung genau eine Rotorperiode nach dem Beginn der Sequenzfolge erzeugt wird. Anschließend erfolgt auf dem ^{13}C -Kanal unter Hochleistungs-Protonen-Entkopplung (HPPD) die Datenakquisition.

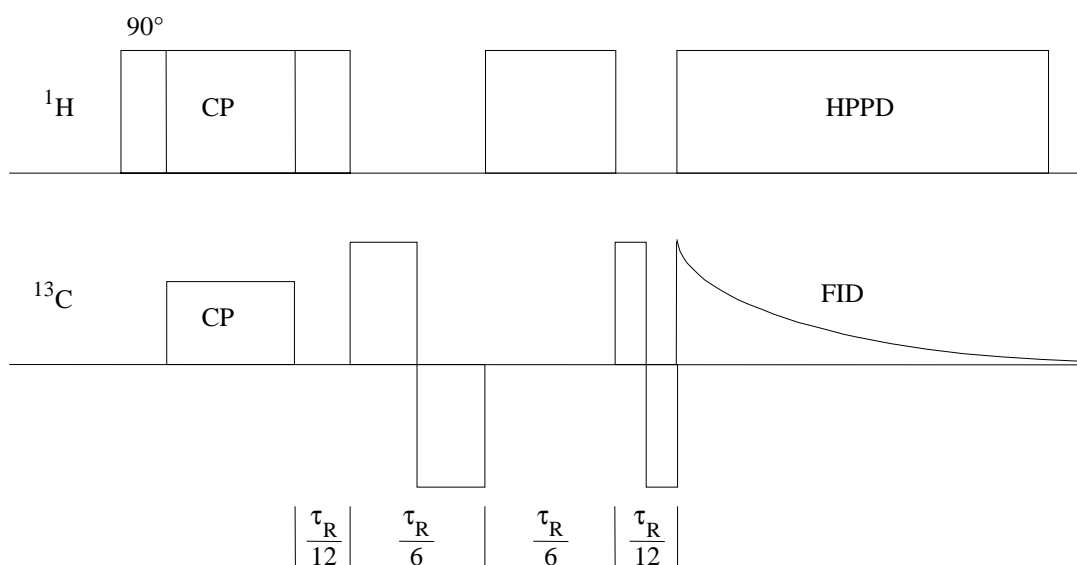


Abb. 3-2: Pulssequenz für das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experiment

Die Größe τ_R steht im Pulsprogramm für die Frequenz der Probenrotation um den magischen Winkel in Hz, wodurch die Delays und Pulsdauern im SELTICS-Experiment jeweils an die verwendete Drehfrequenz des Rotors angepaßt werden müssen.^[122] In der vorliegenden Arbeit wurde zur Aufnahme der ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren ausschließlich mit dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experiment gearbeitet. Dadurch war es möglich, Rotationsseitenbanden wirkungsvoll zu unterdrücken, ohne die beschriebenen Nachteile des TOSS-Experimentes in Kauf nehmen zu müssen.

4 NMR-spektroskopische Bestimmung der Quadrupolparameter

Die folgenden Ausführungen über die Auswertung der Festkörper-NMR-Spektren in Hinsicht auf die Ermittlung der Quadrupolparameter χ und η_Q beschränken sich auf die Annahme des für das Isotopenpaar ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ typischen Verhältnis von $\nu_Q/\nu_L \ll 1$. Der Fall größerer Quadrupolwechselwirkung wird an anderer Stelle in NMR-spektroskopischen Arbeiten behandelt.^[107, 123]

4.1 Experimentelle Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithium

Für die Bestimmung der Quadrupolparameter aus statischen, wie auch aus MAS-Festkörper-NMR-Spektren gibt es im wesentlichen zwei Verfahren, die sich gegenseitig ergänzen.

Zum einen ist eine direkte Auswertung aus den Festkörper-NMR-Spektren durch Inspektion der Signalmuster über die Frequenzdifferenzen der inneren (i) und äußeren (a) Singularitäten möglich.^[116, 123-130]

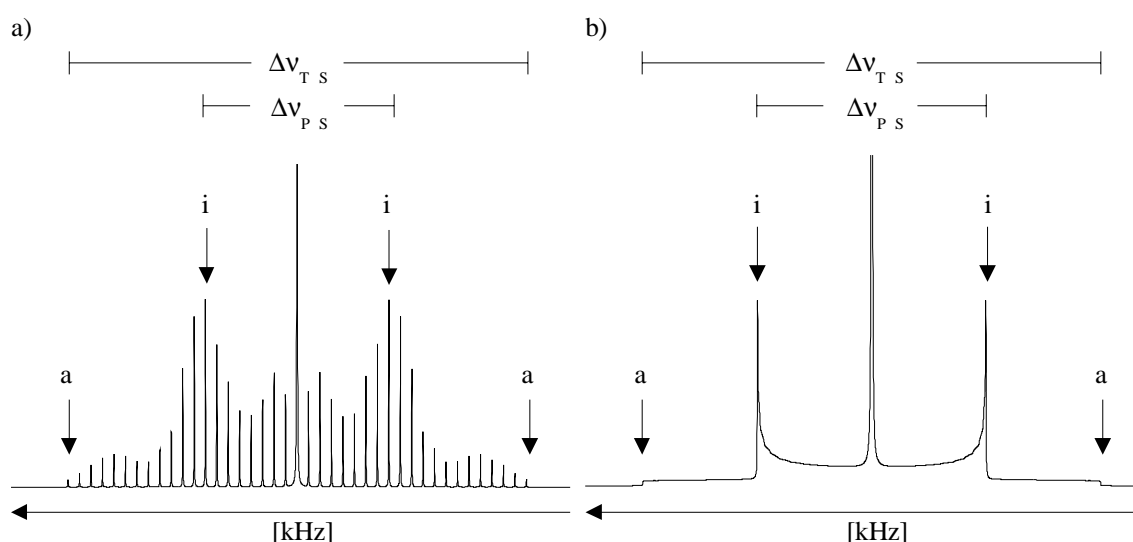


Abb. 4-1: Simulierte Festkörper-NMR-Spektren für dominierende Quadrupolwechselwirkungen ($I = 3/2$, $\chi = 200$ kHz, $\eta_Q = 0$, $D_{IS} = 0$ Hz, $LB = 25$ Hz, $GB = 25$ Hz)
 a) MAS-Spektrum ($\nu_R = 5$ kHz); b) statisches Spektrum

Die Quadrupolparameter ergeben sich mit ν_{TS} = Breite des Quadrupolmusters und ν_{PS} = Abstand der inneren Singularitäten über Gl. 4-1 und Gl. 4-2 wie folgt:

$$\chi = \frac{2}{3} I \Delta \nu_{TS} \xrightarrow{I=3/2} \chi = \Delta \nu_{TS} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

$$\eta_Q = 1 - \frac{2\Delta \nu_{PS}}{\Delta \nu_{TS}} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Wenn komplexere Verhältnisse vorliegen, ist eine direkte Analyse der Signalform häufig erschwert. Ein solcher Fall tritt besonders dann auf, wenn als Störgröße mehr als ein Hamilton-Operator berücksichtigt werden muß. Auch im Fall sich überlagernder Signale, wie er bei Anwesenheit mehrerer chemisch verschiedener Resonanzen auftritt, kann sich die Signalinterpretation erschweren oder sogar unmöglich sein.

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots \quad (\text{Gl. 4-3})$$

Durch Simulation der Signalmuster der gemessenen Spektren mit dem Programm QUASAR^[125] von J.-P. Amoureux können aber auch in solchen Fällen die Quadrupolparameter durch iterative Verfahren ermittelt werden. Dieses Programm bietet die Möglichkeit, neben der isotropen chemischen Verschiebung und der Quadrupolwechselwirkung auch die Einflüsse der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) und der dipolaren Einflüsse zwischen koppelnden Kernen zu berücksichtigen. Der Anteil der dipolaren Kopplung beschränkt sich hierbei auf miteinander kommutierende Anteile. Durch entsprechende Lorentz- bzw. Gauss-Funktionen werden homogene Beiträge zur Linienform und Linienverbreiterung berücksichtigt.

4.2 Statische NMR-Spektren des Lithium im Festkörper

⁷Li-MAS-NMR-Spektren sind, was in vielen Fällen nicht stört, mit einem Verlust von anisotropen Informationen verbunden. Besonders stark betroffen sind Anteile zweit- und drittrangiger Wechselwirkung, welche durch statischen NMR-Spektren genauer bestimmt werden können. Diese in statischen NMR-Spektren polykristalliner Proben in analoger Form vorliegenden Informationen, werden im Zuge des Refokussierungsmechanismus der MAS-Technik digitalisiert.

Daher geht mit zunehmender MAS-Frequenz (abnehmender Digitalisierungsrate) umgekehrt proportional zum Intensitätsgewinn sukzessive anisotrope Information verloren. Daher kann es durchaus sinnvoll sein statische NMR-Spektren aufzunehmen, was nachfolgend genauer gezeigt wird.

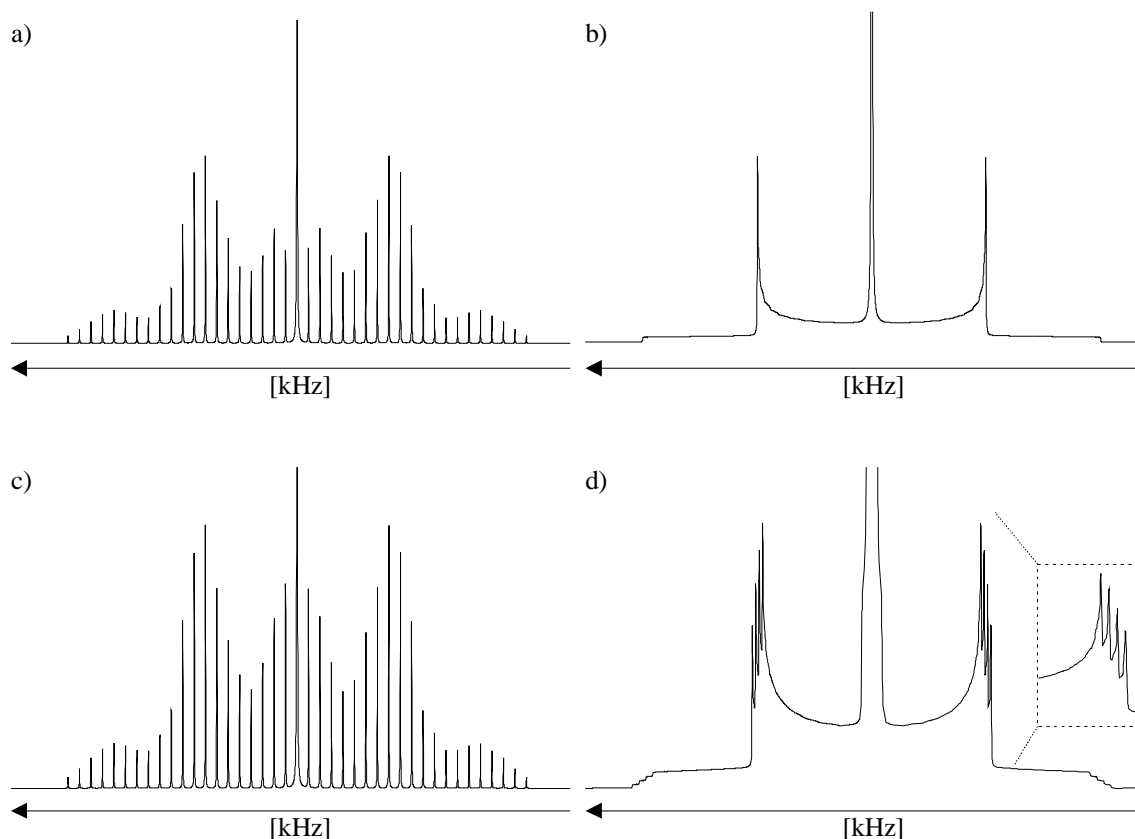


Abb. 4-2: Simulierte NMR-Spektren ($I = 3/2$, $\chi = 200$ kHz, $\eta_Q = 0$, LB, GB = 25 Hz);
 a) MAS- Spektrum ($\nu_R = 5$ kHz, $D_{IS} = 0$ Hz)
 b) statisches Spektrum ($D_{IS} = 0$ Hz)
 c) MAS- Spektrum ($\nu_R = 5$ kHz, $D_{IS} = 1500$ Hz)
 d) statisches Spektrum ($D_{IS} = 1500$ Hz)

Liegen zum Beispiel neben einer dominierenden Quadrupolwechselwirkung vergleichsweise kleine Einflüsse dipolarer Art vor, so kommt es zu einer signifikanten Änderung des NMR-Signals in statischen NMR-Spektrum, wohingegen im MAS-Spektrum nahezu kein Unterschied erkennbar ist. Im MAS-Spektrum nimmt lediglich die Intensität der Rotationsseitenbanden erster Ordnung zu, jedoch ist aus einem solchen Spektrum anders als beim statischen Spektrum die Anzahl der koppelnden Kerne bzw. deren Quantenzahl nicht direkt ersichtlich.

Jedoch ist die Aufnahme von statischen Spektren neben diesen Vorteilen auch mit Nachteilen verbunden. So können nur für Kerne mit relativ kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeiten Spektren mit zufriedenstellender Qualität aufgenommen werden. Ein weiterer Nachteil ist das schlechte Signal-/ Rausch-Verhältnis (S/N) in solchen Spektren, was eine Interpretation doch deutlich erschwert. Bei gleichzeitigem Vorliegen mehrerer dipolarer Wechselwirkungen wird die Ermittlung der dipolaren Kopplung erschwert, weil die Abflachung der Singularitäten ein Ausmaß erreichen kann, bei welchem nicht mehr sinnvoll zwischen Signal und Grundrauschen unterschieden werden kann. Eine exakte Bestimmung der Quadrupolparameter wird dadurch unmöglich.

Zur Aufnahme von statischen Festkörper-NMR-Spektren wird die in Abb. 4-3 dargestellte Spin-Echo-Pulssequenz herangezogen, die aber sehr empfindlich gegenüber Einflüssen dipolarer Art ist und deshalb jedesmal eine individuelle Anpassung an das zu messende System erfolgen muß.^[131]

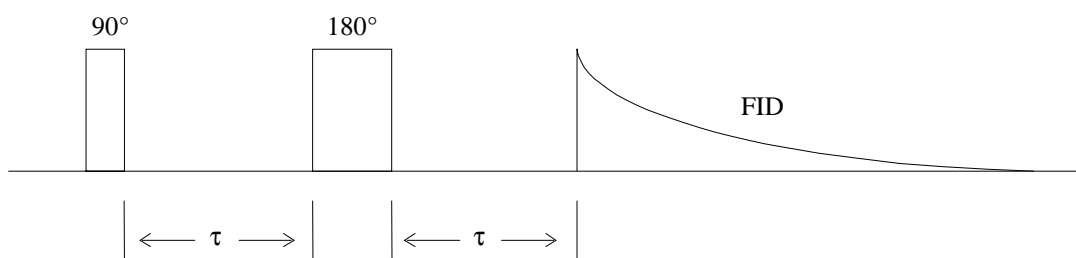


Abb. 4-3: Pulssequenz des Spin-Echo-Festkörper-NMR-Experiments

Können homonukleare dipolare Kopplungen ausgeschlossen werden und können heteronukleare Beiträge zu Protonen vernachlässigt oder durch entsprechende Techniken beseitigt werden, so ist die Aufnahme von Standspektren jedoch immer noch der Aufnahme von Festkörper-MAS-NMR-Spektren vorzuziehen.

4.3 Lithium-MAS-NMR-Spektren

Bei der Aufnahme von Festkörper-MAS-Spektren kann der als Nachteil empfundene Informationsverlust verschmerzt werden, wenn nur die Quadrupolparameter von Interesse sind. Dieser Informationsverlust kann sogar von Vorteil sein, wenn die Quadrupolparameter durch die Analyse der Satellitenübergänge ermittelt werden, da die veränderten Signalintensitäten der Rotationsseitenbanden niedriger Ordnung dann unberücksichtigt bleiben können bzw. zusammengefaßt behandelt werden können. Auch können die äußeren Singularitäten wegen des besseren Signal-/ Rausch-Verhältnisses im Vergleich zum statischen Spektrum eindeutig festgelegt werden, wodurch eine direkte Analyse der Quadrupolparameter durch Abschätzung möglich ist. Zur genaueren Datenanalyse sollte jedoch stets eine Simulation des experimentellen Spektrums erfolgen, welche auch die Signalintensitäten der äußeren Singularitäten berücksichtigt.

Die Aufnahme von Spinecho-Spektren wie bei Standspektren ist nicht erforderlich, da die Informationen über die anisotropen Anteile nicht ausschließlich im ersten, durch das Abklingen des Hochfrequenzpulses beeinflussten Teil des FID enthalten sind, sondern sich auch auf die Intensitäten der Rotationsseitenbanden höherer Ordnung verteilt.

Liegen schwache Quadrupolwechselwirkungen vor, muß die im MAS-Experiment gewählte Rotationsfrequenz der Probe gering sein um eine ausreichende spektrale Auflösung für eine direkte Analyse zu gewährleisten. Dies ist in der Praxis mit dem Problem gekoppelt, daß die notwendige Rotationsfrequenz von $\nu_R < 3$ kHz mit derzeit kommerziell erhältlichen Double-Bearing-MAS-Köpfen nicht in ausreichend konstanter Weise realisiert werden kann. Erst bei Rotationsfrequenzen oberhalb von 3 kHz wird das rotierende System stabil und zeigt nicht mehr die für niedrige Rotationsfrequenzen typischen Schwankungen von bis zu 50% vom Mittelwert. Da selbst bei sehr geringen Abweichungen von der Rotationsfrequenz in MAS-Experimenten bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten der Probe eine starke Skalierung des Effektes auftritt, erhält man als Resultat die effektive Linienbreite als Funktion der Ordnung der Rotationsseitenbande. Dies bedeutet jedoch, das gerade die Rotationsseitenbanden höchster Ordnung, die Aufschluß über die Größe der Quadrupolkopplung geben, maximal von diesem Effekt beeinflußt werden und so eine direkte Auswertung nicht mehr sinnvoll ist.

Falls beim Vorliegen mehrerer chemisch nicht äquivalenter Spezies eine wenig strukturierte Überlagerung dipolar verbreiteter Spektren resultiert, wird die Anwendung der MAS-Technik unverzichtbar. Besonders bei Kernen, die einen sehr kleinen Bereich für die chemische Verschiebung zeigen, wie ^7Li und ^6Li , kommt diesem Aspekt Bedeutung zu, da die spektrale Information durch die dipolare Wechselwirkung maskiert wird.

Im MAS-Spektrum dagegen kann zwischen den nichtäquivalenten Spezies gut unterschieden werden und es kann sogar die relative Konzentration der einzelnen Spezies in guter Näherung ermittelt werden. Die Bestimmung der Quadrupolparameter η_Q und χ für die betreffenden Spezies kann anschließend nach bereits beschriebenen Methoden erfolgen.

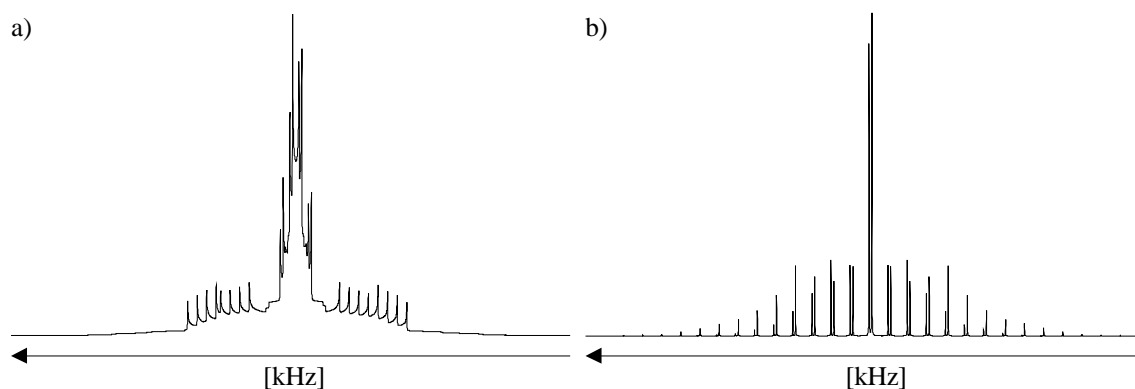


Abb. 4-4: Vergleich zwischen statischem und MAS-Spektrum für zwei ^7Li -Frequenzen unterschiedlicher chemischer Verschiebung ($\chi_1 = 200 \text{ kHz}$, $\chi_2 = 200 \text{ kHz}$, $\eta_{Q,1} = \eta_{Q,2} = 0$, $\Delta\delta_{1,2} = 4 \text{ ppm}$)
 a) statisches Spektrum b) MAS-Spektrum ($\nu_R = 5 \text{ kHz}$)

4.4 Zusammenfassung

Die dargestellten Zusammenhänge machen deutlich, daß eine Bestimmung der ^7Li -Quadrupolparameter, die nach Aussagen über den elektrischen Feldgradienten am Ort des Lithiumkerns erlauben, durch Spektrensimulation von ^7Li -MAS-NMR-Spektren möglich ist. Auch im Fall sehr komplexer Signalmuster und beim Vorliegen mehrerer Spezies kann auf diesem Weg eine weitgehend gesicherte Analyse der vorliegenden Verhältnisse erfolgen.

Im Folgenden werden daher zur Diskussion der Molekülstruktur der untersuchten lithiumorganischen Verbindungen die spektralen Größen herangezogen, die mittels Simulation der gemessenen Spektren mit dem Programm QUASAR^[125] bestimmt wurden. Für eine erste schnelle Abschätzung der vorliegenden Verhältnisse im Festkörper ist die direkte Auswertung der Quadrupolparameter in vielen Fällen jedoch ausreichend.

5 Methoden zur Berechnung von elektrischen Feldgradienten

5.1 Elektrischer Feldgradient und Quadrupolparameter

Bei der theoretischen Beschreibung der Quadrupolparameter stößt man zwangsläufig immer auf den Begriff des elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort des Kerns. Da der elektrische Feldgradient eine richtungsabhängige Größe ist, ergibt sich im dreidimensionalen Raum allgemein die Form eines Ellipsoids. Dieses Ellipsoid wird durch die Größe der drei Richtungskomponenten V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} im Hauptachsenkoordinatensystem beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Einzelkomponenten in Richtung der Hauptachsen, können sich für die Form des Feldgradienten verschiedene geometrische Formen ergeben, die in Abb. 5-1 dargestellt sind.

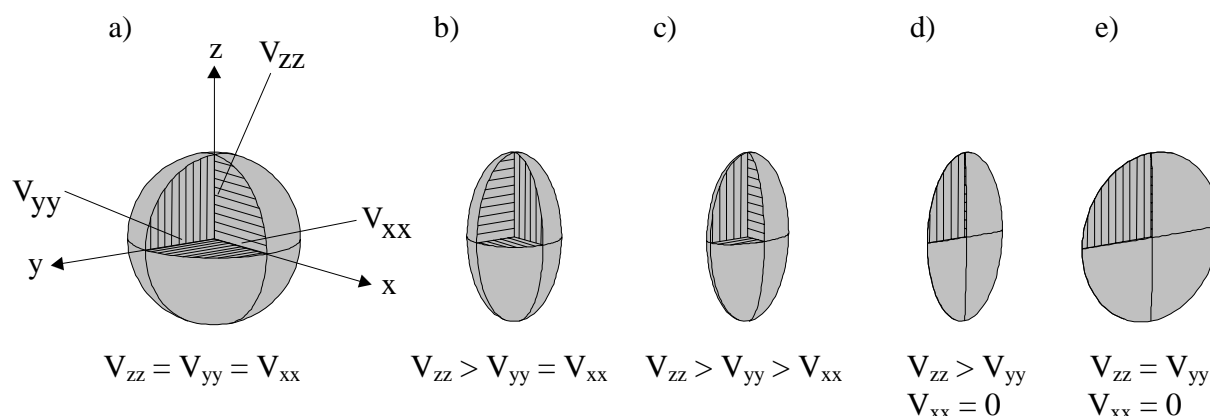


Abb. 5-1: Formen des elektrischen Feldgradienten (EFG) mit seinen Hauptachsen
 a) Kugel, $\eta = 0$, b) Rotationsellipsoid, $\eta = 0$, c) Ellipsoid, $0 < \eta < 1$, d) Ellipse, $0 < \eta < 1$, e) Scheibe, $\eta = 1$

Die Größe der Quadrupolkopplungskonstanten χ ist durch die größte Komponente V_{zz} des Tensors des elektrischen Feldgradienten $\vec{\nabla}$ bestimmt.^[123]

$$\chi = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad \text{mit: } e: \text{Elementarladung} \quad (\text{Gl. 5-1})$$

Q: Kernquadrupolmoment

Der Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung η_Q ist nach Gl. 5-2 mit den Richtungskomponenten des Feldgradienten verknüpft:^[123]

$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad \text{mit: } V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx} \quad (\text{Gl. 5-2})$$

Der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung ist aus den drei Hauptkomponenten V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} zu erhalten:^[109, 123]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I}_V \hat{I} \quad (\text{Gl. 5-3})$$

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} \cdot \frac{1}{2} [3\cos^2\theta - 1 - \eta_Q \sin^2\theta \cos(2\phi)] \cdot \frac{1}{2} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] \quad (\text{Gl. 5-4})$$

Die Art und Weise, in der sich Gl. 5-4 auf die NMR-Spektren auswirkt, wurde bereits in Kapitel 3.3 besprochen. Nachfolgend werden die zur Berechnung von elektrischen Feldgradienten und damit zur Berechnung der Quadrupolparameter χ und η_Q bekannten Methoden vorgestellt.

5.2 Das Punktladungsmodell (PCM)

Dem einfachsten Modell zur Berechnung von Feldgradienten, dem Punktladungsmodell (PCM), liegen die aus der klassischen Physik bekannten Definitionen der elektrischen Größen zugrunde. Demnach trägt eine Ladung q , die sich im Abstand r vom gewählten Ursprung befindet, zu den Einzelkomponenten des elektrischen Feldgradienten gemäß Gl. 5-5 bei.

$$V_{ij} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \delta_{ij} \frac{1}{r^3} \right) \quad \text{mit } \delta_{ij} : \text{Kroneckersymbol} \quad (\text{Gl.5-5})$$

Der elektrische Feldgradient einer ionischen Verbindung am Ort eines Ions ergibt sich dann als Summe der Einzelbeiträge anderer Ionen in seiner näheren Umgebung; gemäß:

$$V_{ij}(\text{Ionen}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Z_k}{r_k^5} \begin{pmatrix} 3x_k^2 - r^2 & 3x_k y_k & 3x_k z_k \\ 3x_k y_k & 3y_k^2 - r^2 & 3y_k z_k \\ 3x_k z_k & 3y_k z_k & 3z_k^2 - r^2 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 5-6})$$

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

In realen Festkörpern sind die Bindungsverhältnisse in der Regel jedoch nicht rein ionischer Natur, sondern besitzen auch mehr oder weniger kovalente Anteile. Da der elektrische Feldgradient sehr empfindlich für selbst kleinste Änderungen in der elektronischen Umgebungen der Atome ist,^[132] tragen folglich auch Valenzelektronen mit einer Bahnpulsquantenzahl von $l \geq 1$ aufgrund ihrer Nähe zum Ort des zu untersuchenden Kerns maßgeblich zum elektrischen Feldgradienten bei. Im Rahmen einer Verfeinerung des Punktladungsmodells müssen also auch zusätzlich zu den als Punktladungen angenommenen Gitterbausteinen die Einflüsse der näheren Umgebung mit berücksichtigt werden.^[133]

C. H. Towns und B. P. Dailey entwickelten so von einem erweiterten Modell ausgehend bereits im Jahr 1949 ein vielfältig angewandtes Näherungsverfahren,^[71] mit dem die Diskussion der Bindungsverhältnisse in einer ganzen Reihe von Verbindungsklassen ermöglicht wurden.^[133]

In den meisten Fällen reichte dieser theoretische Zugang jedoch nicht aus, da keine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt werden konnte.^[134] Ein nicht zu vernachlässigendes Problem ist, daß bei leicht polarisierbaren Ionen höhere Momente in die Rechnungen mit einbezogen werden müssen. Unter der Annahme nichtsphärischer Geometrie und einer Reihenentwicklung für V_{ij} erhält man in diesem Zusammenhang:

$$V_{ij,Gitter} = V_{ij,Monopol} + V_{ij,Dipol} + V_{ij,Quadrupol} + \dots \quad (\text{Gl. 5-7})$$

Prinzipiell sollte auf diesem Wege die genaue Bestimmung der Gitterbeiträge möglich sein. Dieser Ansatz wird jedoch in der Praxis meist durch ein Fehlen der Daten zu höheren Momenten der Ionen, die nur ungenau bestimmt werden können, beschränkt.^[134]

M. Hartung^[104] und A. Pepels^[106] konnte an Lithiumamiden bzw. lithiumorganischen Aggregaten jedoch zeigen, daß die mit Hilfe des Punktladungsmodells berechneten Quadrupolparameter durchaus geeignet sind experimentelle Trends zu erklären. Entsprechend parametrisierte Rechnungen haben gezeigt, daß in erster Linie die erste Koordinationssphäre um den interessierenden Kern den Hauptanteil zum elektrischen Feldgradienten beiträgt.^[104, 106] Diese Ergebnisse dürfen jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Berechnungsverfahren auf der Basis des Punktladungsmodells lediglich eine Näherung darstellt.

5.3 Quantenmechanische Modelle

Im Falle von quantenmechanischen Berechnungen treten die meisten der oben erwähnten Probleme nicht auf, da am Ende einer quantenmechanischen Berechnung immer die Berechnung der Ladungsdichteverteilung einer Verbindung steht. Dies hat den Vorteil, daß somit das elektrostatische Potential am Kernort immer exakt nach Gl. 5-8 bestimmt werden kann.

$$V = \int \frac{\rho}{r} dv \quad (\text{Gl. 5-8})$$

Durch die zweite Ableitung des elektrostatischen Potentials nach den Ortskoordinaten ergeben sich die jeweiligen Komponenten des elektrischen Feldgradienten. Das genaue Verfahren zur Berechnung des elektrischen Feldgradienten aus den Ladungsdichten kann aus einer Abhandlung von P. Herzig entnommen werden.^[135]

Der hohe Anspruch von quantenmechanischen Programmpaketen an die Computerhardware wird immer noch trotz der stetigen Weiterentwicklung der Rechnersysteme als Nachteil empfunden, da selbst leistungsfähige Rechner schon bei nicht allzu großen Molekülsystemen an ihre Grenzen stoßen bzw. die Rechenzeiten so hoch werden, daß das zu erwartende Ergebnis im Vergleich als zu "teuer" zum zu erwartenden Nutzen angesehen wird.^[136]

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl Rechnungen nach dem Punktladungsmodell, wie auch quantenmechanische Rechnungen an Modellverbindungen und an Systemen vorgestellt, für die experimentelle Daten verfügbar sind. Die einfachen Rechnungen zum Punktladungsmodell (PCM) wurden mit einem Programm von M. Hartung durchgeführt.^[104] Quantenmechanische Ansätze an Modellverbindungen wurden mit den Programmpaketen PC-SPARTAN Pro^[137] und PC-GAMESS^[138] verfolgt, wohingegen für *ab-initio*-Berechnungen auf das Programm Gaussian98^[139] zurückgegriffen wurde.

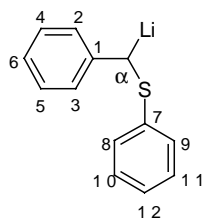
6 Untersuchungen an Komplexen lithiumorganischer Verbindungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung zur Ionenpaarstruktur von ausgewählten lithiumorganischen Verbindungen vorgestellt. Es wurden Substanzen gewählt, die einerseits die wesentlichen Eigenschaften lithiumorganischer Verbindungen aufweisen und von denen andererseits bekannt ist, daß sie in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF) als Monomere existieren.

Besonderes Augenmerk wurde hier auf die Klasse der Benzylolithiumverbindungen gerichtet, da durch geeignete Wahl eines Substituenten am benzylicen Kohlenstoff negative Ladungen über typische Akzeptoreigenschaften stabilisiert werden können. Als anionstabilisierende Substituenten fiel in diesem Zusammenhang die Wahl auf die Thiophenyl-, Trimethylsilyl-, Dithian- und Phenyl-Gruppierungen, da die entsprechenden Edukte entweder kommerziell erhältlich oder über die chemische Synthese leicht darzustellen sind.

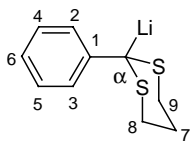
So wählte man die Verbindungen α -Phenylthiobenzylolithium (**1**), α -Trimethylsilyl-benzylolithium (**2**), 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian (**3**), Diphenylmethyllithium (**4**) und Triphenylmethyllithium (**5**), die über Metallierung der Edukte mit *n*-Butyllithium in THF zugänglich sind.

Als Liganden für die Stabilisierung der lithiumorganischen Verbindungen wurde auf die Verbindungen Tetrahydrofuran (THF), N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA), N,N',N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) und 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4) zurückgegriffen. Diese wurden entweder in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, oder lagen, wie im Fall des Tetrahydrofurans, bereits als Lösungsmittel bei der Synthese vor.



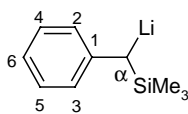
1

- 1a** 3 THF
1b PMDTA
1c 12-Krone-4
1d 2(12-Krone-4)



2

- 2a** THF
2b PMDTA
2c 2(12-Krone-4)



3

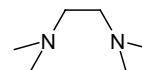
- 3a** TMEDA
3b PMDTA
3c 2(12-Krone-4)

Ligand:

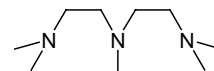
THF



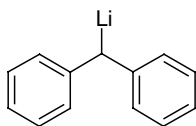
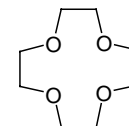
TMEDA



PMDTA

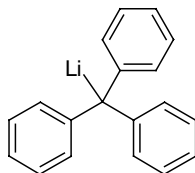


12-Krone-4



4

- 4a** 3 THF
4b 2(12-Krone-4)



5

- 5a** 3 THF
5b 2(12-Krone-4)

Abb. 6-1: Formeldiagramm der eingesetzten Stammverbindungen (**1-5**), der eingesetzten Liganden und der Festkörper-NMR-spektroskopisch untersuchten Komplexe

6.1 Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot 3 THF (**1a**)

Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot 3 THF (**1a**) wurde hinsichtlich seiner Ionenpaarstruktur bereits in THF-Lösung von Boche et al. ausführlich NMR-spektroskopisch untersucht.^[140-142] Die durchgeführten $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-NMR-spektroskopischen Untersuchungen für **1a** in Lösung konnten zeigen, daß die Verbindung als Kontaktionenpaar in THF vorliegt.^[140, 141]

Die Struktur von **1a** im Festkörper wurde im Jahr 1991 von Boche et al. röntgenographisch aufgeklärt.^[142]

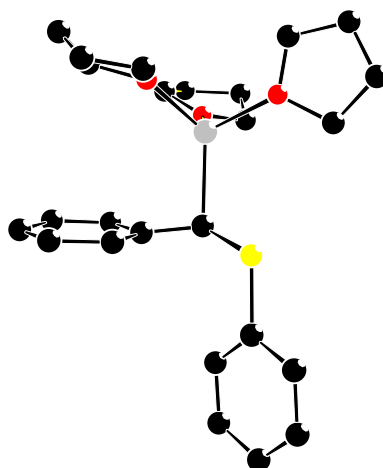


Abb. 6-2: Ausschnitt aus der Röntgenstruktur von **1a**

Demnach liegt **1a** im Festkörper in monomerer Form als Kontaktionenpaar vor. Das benzyliche Kohlenstoffatom besitzt eine pyramidale Konfiguration. Der Lithium-Kohlenstoff-Abstand beträgt 221 pm und Lithium ist η^1 -artig an das benzyliche Kohlenstoffatom gebunden. Die Koordinationssphäre um das zentrale Lithiumatom wird durch drei THF-Moleküle zu einer Koordinationszahl von $Z = 4$ vervollständigt. Für die Abstände Lithium-Sauerstoff werden Werte zwischen 194 pm und 196 pm gefunden.^[142]

α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot 3 THF (**1a**) wurde nach einer Vorschrift von Boche et al.^[142] synthetisiert sowie isoliert und erstmals Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht.

6.1.1 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **1a** bei RT

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindung im Festkörper wurde zunächst ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1a** bei Raumtemperatur aufgenommen.

Bei 293 K sind insgesamt 11 Signale zu beobachten, die analog zu den bereits in Lösung erhaltenen Resultaten von Boche et al. zugeordnet wurden (Abb. 6-3).^[141, 142]

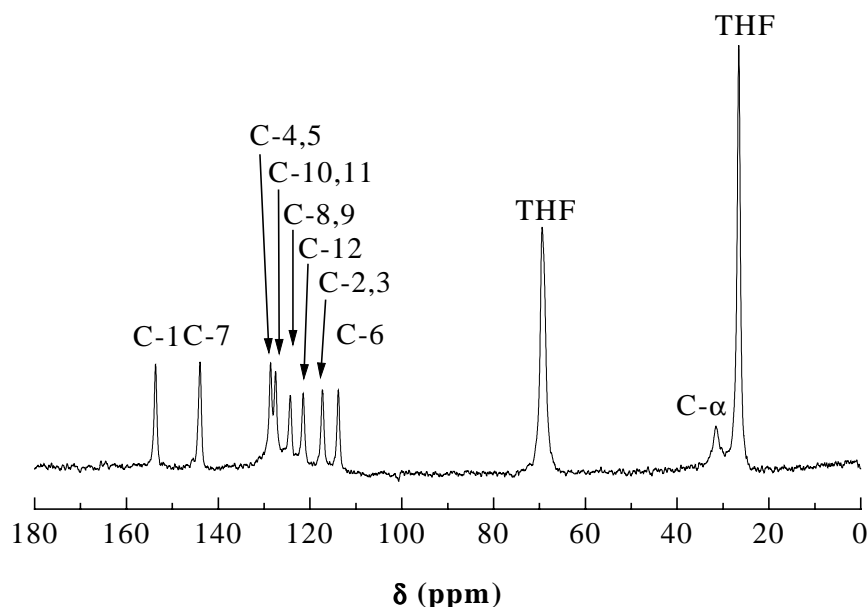


Abb. 6-3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1a**

Beim Vergleich der bei Raumtemperatur im Festkörper erhaltenen Resonanzen mit den von Boche et al. publizierten chemischen Verschiebungen aus Lösungsmessungen fällt auf, daß sich doch zum Teil erhebliche Abweichungen ergeben.^[141] Besonders die Werte der chemischen Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffe C-1 und C-7, sowie des benzylichen Kohlenstoffatoms C- α , fallen hier sofort ins Auge (Tab. 6-1).

Das Signal des α -Kohlenstoffatoms bei $\delta = 31.3$ ppm erscheint im Festkörper um $\Delta\delta = -4.5$ ppm weiter hochfeldverschoben als bei Messung in THF-Lösung.^[141]

Gleiches wird für die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome C-1 und C-7 der aromatischen Ringe beobachtet, die Resonanzsignale bei $\delta = 144.0$ ppm und $\delta = 153.6$ ppm im Festkörper zeigen.

Tab. 6-1: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1a**

| Festkörper | Signal- | Lösung ^[141] |
|----------------|-------------|-------------------------|
| δ / ppm | Zuordnung | δ / ppm |
| 26.6 | THF | - |
| 31.3 | C- α | 35.8 |
| 69.4 | THF | - |
| 113.8 | C-6 | 111.8 |
| 117.2 | C-2,3 | 118.8 |
| 121.5 | C-12 | 122.0 |
| 124.2 | C-8,9 | 125.3 |
| 127.5 | C-10,11 | 128.0 |
| 128.6 | C-4,5 | 128.3 |
| 144.0 | C-7 | 151.8 |
| 153.6 | C-1 | 157.0 |

Das *para*-Kohlenstoffsignal C-6 des Benzyl-Phenylrings erscheint mit $\delta = 113.8$ ppm hingegen um $\Delta\delta = 2.0$ ppm tieffeldverschoben im Vergleich zur Resonanz in Lösung. Diese Beobachtungen deuten auf eine starke geänderte Ladungsverteilung im Molekül und damit auf eine andere Struktur des Moleküls im Festkörper hin. Insbesondere die Hochfeldverschiebung der Resonanz des α -Kohlenstoffatoms im Festkörper, deutet auf eine lokalisierte Elektronendichte am benzyllischen Kohlenstoffatom hin. Daß sich dadurch eine Änderung der Ladungsdichteverteilung im Phenylring des Benzylsystems ergibt, wird vor allem durch die Tieffeldverschiebung der *meta*-Kohlenstoffresonanzen (C-2,3) sowie der Resonanz des *para*-Kohlenstoffs (C-6) deutlich.

Aus dieser Tatsache kann geschlossen werden, daß bei 293 K die Struktur von **1a** im Festkörper von der Struktur in Lösung verschieden ist. Des weiteren bleibt festzustellen, daß unter Berücksichtigung einer Meßtemperatur von 220 K bei der Bestimmung der Röntgenstruktur auch der Schluß, daß **1a** bei Raumtemperatur in der in Abb. 6-2 dargestellten Struktur vorliegt, ebenfalls nicht ohne weiteres zulässig ist.^[142]

Deshalb sind Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tieferer Temperatur unerlässlich, die in Abschnitt 6.1.2 beschrieben werden. Inwieweit dann aber auch Lösungsstruktur und Festkörperstruktur miteinander korrelieren, wird ebenfalls an späterer Stelle diskutiert (vgl. Abschnitt 6.1.2 und Abschnitt 6.1.3).

Zur weiteren Charakterisierung und Reinheitsbestimmung bei Raumtemperatur wurde von **1a** ein ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abb. 6-4 dargestellt ist.

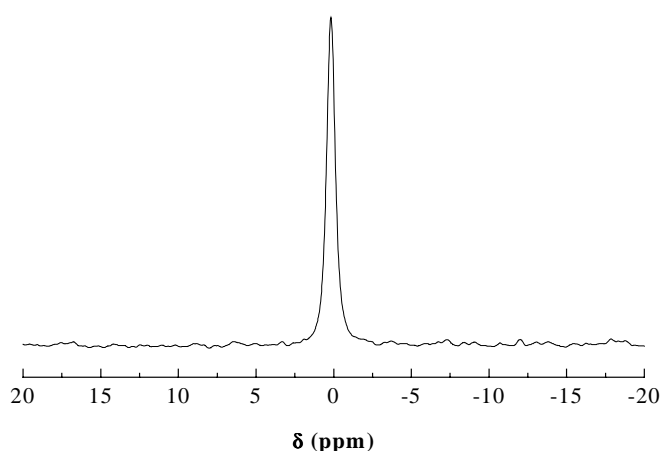


Abb. 6-4: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1a**

Wie für eine monomere Struktur von **1a** erwartet, wird nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.2$ ppm beobachtet.

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse am Lithium und zur Bestimmung der Quadrupolparameter wurde ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. In Abb. 6-5 sind das gemessene NMR-Spektrum und die Analyse des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] dargestellt.

Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR wurden für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung Werte von $\chi({}^7\text{Li}) = 132$ kHz und $\eta_Q({}^7\text{Li}) = 0.82$ ermittelt. Die chemische Verschiebung des Zentralübergangs wurde zu $\delta({}^7\text{Li}) = 0.2$ ppm bestimmt.^[125]

Die Halbwertsbreite des Signals für den Zentralübergang liegt bei $\nu_{1/2} = 140$ Hz.

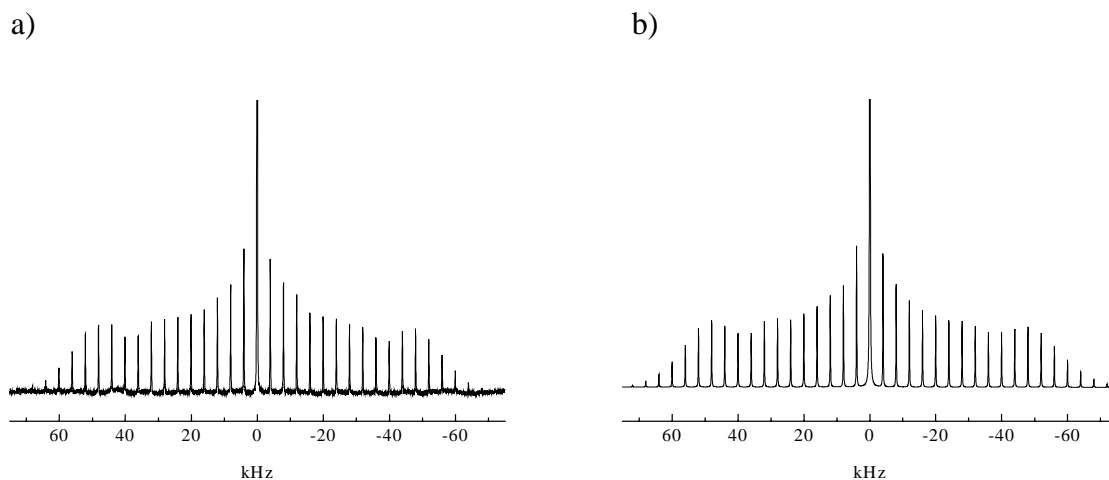


Abb. 6-5: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1a** und b) QUASAR-Simulation

Der Wert des Asymmetrieparameters η_Q zeigt, daß sich für die Form des elektrischen Feldgradienten eine starke Abweichung von der Kugelsymmetrie in **1a** ergibt. Der hohe Wert der Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 132$ kHz weist auf eine große V_{zz} -Komponente des EFG-Tensors im Hauptkoordinatensystem hin und ist mit der Struktur eines Kontaktionenpaares gut zu vereinbaren. Die ermittelten Quadrupolparameter für **1a** lassen sich, nach Vergleich mit der Röntgenstruktur, der Struktur eines Kontaktionenpaares zuordnen.

6.1.2 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an **1a** bei 208 K

Zur Charakterisierung der Festkörperstruktur von **1a** bei tiefer Temperatur, wurde ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum bei 208 K aufgenommen. In Abb. 6-6 sind das gemessene Spektrum und die Zuordnung der beobachteten Resonanzen bei 208 K dargestellt.

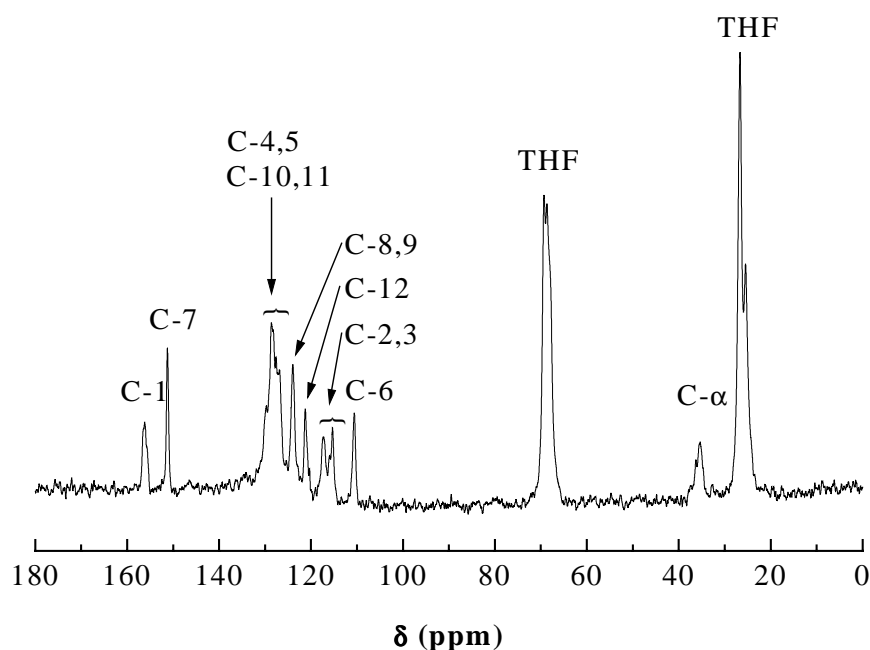


Abb. 6-6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1a** bei 208 K

Tab. 6-2 enthält die Festkörper-NMR-Daten und die von Boche et al. in THF-Lösung gemessenen chemischen Verschiebungen von **1a** in Abhängigkeit der Meßtemperatur.^[141]

Beim Vergleich der Datensätze bei tiefer Temperatur fällt die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungswerte auf. Dies deutet darauf hin, daß die im Festkörper bei 208 K vorliegende Struktur der Lösungsstruktur in Tetrahydrofuran bei 193 K sehr ähnlich ist.^[141] Da von Boche et al. keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebungen von **1a** beim Übergang von Raumtemperatur zu 193 K beobachtet werden konnten, bedeutet dies darüber hinaus, daß die Festkörperstruktur bei tiefer Temperatur mit der Lösungsstruktur von **1a** korreliert werden kann.^[141] Im Gegensatz zu den Verhältnissen in Lösung existieren im Festkörper offenbar zwei verschiedene Strukturen.

Tab. 6-2: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1a** bei $T = 208\text{ K}$, sowie Vergleich mit den Festkörper-NMR-Daten bei Raumtemperatur

| Festkörper 208 K | Festkörper 293 K | Signal- | Lösung 193 K | Lösung 293 K |
|---------------------|---|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| δ/ppm | δ/ppm ($\Delta\delta/\text{ppm}$) | Zuordnung | $\delta/\text{ppm}^{[141]}$ | $\delta/\text{ppm}^{[141]}$ |
| 26.2 | 26.6 | THF | - | - |
| 35.3 | 31.3 (-4.0) | C- α | 35.1 | 35.8 |
| 69.4 | 69.4 | THF | - | - |
| 110.6 | 113.8 (+3.2) | C-6 | 110.7 | 111.8 |
| 115.3 | 117.2 (+1.9) | C-2 | 115.7 | 118.8 |
| 117.3 | 117.2 (-0.1) | C-3 | 119.7 | 118.8 |
| 121.3 | 121.5 (+0.2) | C-12 | 122.1 | 122.0 |
| 123.9 | 124.2 (+0.3) | C-8,9 | 124.8 | 125.3 |
| 127.6 | 128.6 (+1.0) | C-4 | 127.8 | 128.0 |
| 128.2 | 127.5 (-0.7) | C-10,11 | 128.2 | 128.0 |
| 128.6 | 128.6 | C-5 | 128.8 | 128.3 |
| 151.3 | 144.0 (-7.3) | C-7 | 151.2 | 151.8 |
| 156.2 | 153.6 (-2.6) | C-1 | 156.1 | 157.0 |

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungswerte aus der Festkörper-Messung bei tiefer Temperatur mit den Festkörper-NMR-Daten bei Raumtemperatur zeigt, daß sich vor allem für den *para*-Kohlenstoff C-6, den benzylicischen Kohlenstoff C- α , und die *ipso*-Kohlenstoffe C-7 und C-1 erhebliche Änderungen für die Lage der Resonanzsignale ergeben. So erscheinen die Signale der *ipso*-Kohlenstoffe C-1 und C-7, sowie das Signal des lithiierten Kohlenstoffs C- α bei tieferem Feld als bei der Raumtemperatur-Messung. Das Signal für den *para*-Kohlenstoff des Benzylsystems wird hingegen bei höherem Feld beobachtet. Dies läßt auf eine geänderte elektronische Ladungsdichteverteilung im organischen Rest und damit auf eine geänderte Struktur des Moleküls schließen.

Zur Untersuchung der Umgebung des Lithiumkerns und zur Bestimmung der Quadrupolparameter der Tieftemperaturmodifikation wurde ein $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. In Abb. 6-7 sind das gemessene Spektrum und seine QUASAR-Simulation^[125] dargestellt.

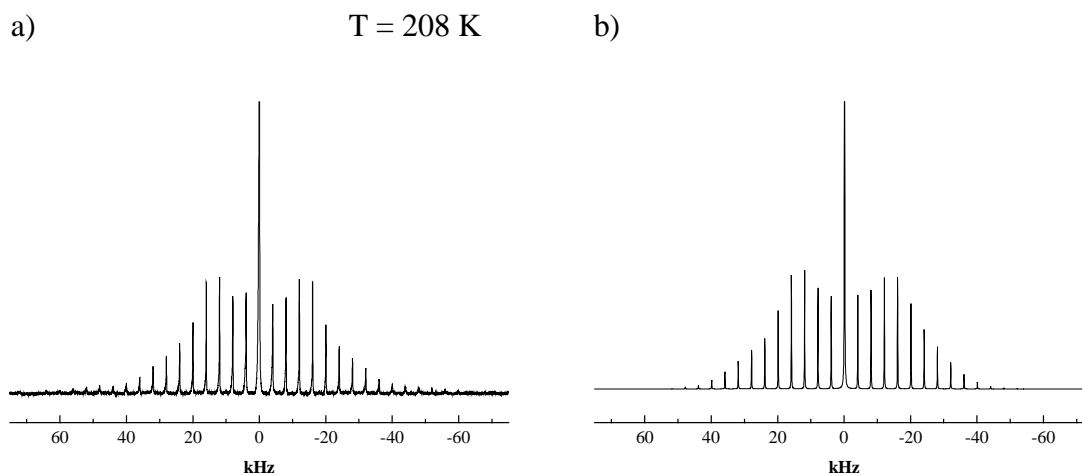


Abb. 6-7: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1a** und b) QUASAR-Simulation

Man fand für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung Werte von $\chi({}^7\text{Li}) = 80$ kHz bzw. $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.29$. Für die chemische Verschiebung des Zentralübergangs wird ein Wert von $\delta({}^7\text{Li}) = -0.5$ ppm erhalten.^[125] Die Halbwertsbreite des Zentralübergangs liegt bei $\nu_{1/2} = 98$ Hz und fällt um 42 Hz geringer aus als beim Zentralübergang der Raumtemperatur-Messung ($\nu_{1/2} = 140$ Hz).

Gegenüber dem RT-Spektrum ($\chi({}^7\text{Li}) = 132$ kHz) verkleinert sich die Quadrupolkopplung bei 208 K auf $\chi({}^7\text{Li}) = 80$ kHz. Auch der Wert für den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ändert sich. Er fällt von $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.82$ bei RT auf einen Wert von $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.29$ bei 208 K. Demnach kann man bei der Tieftemperaturmodifikation eine symmetrischere Ladungsverteilung um den Lithium-Kern erwarten. Des weiteren wird bei Temperaturniedrigung eine Änderung der chemischen Verschiebung des Zentralübergangs im ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum, von $\delta = 0.2$ ppm auf $\delta = -0.5$ ppm beobachtet ($\Delta\delta = -0.7$ ppm). Letztlich geht die Änderung der Quadrupolparameter auf eine Änderung des EFG zurück.

Für die Quadrupolparameter wird nach Halstead^[143] eine positive Temperaturabhängigkeit aus den ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gefunden. Diese kann entweder durch geänderte Atomkoordinaten, durch eine Änderung der Elektronendichteverteilung im Molekül oder durch eine geänderte zeitliche Mittelung des elektrischen Feldgradienten aufgrund molekularer Bewegungen der atomaren Kerne bedingt sein. Besonders für leichte Kerne wie Lithium kann eine positive Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung,

aufgrund der anisotropen Vibration des Kerns gegenüber seiner Umgebung, zurückgeführt werden. Die anisotrope Vibration des Lithiumkerns gegenüber seiner Umgebung sollte sich in einer geringeren Linienbreite im Zentralübergang des ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur bemerkbar machen.^[143] Tatsächlich wird jedoch eine Verbreiterung des Zentralübergangs um 42 Hz im ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1a** gegenüber der Messung bei tiefer Temperatur gefunden.^[125] Daher kann eine Vergrößerung der Quadrupolkopplung aufgrund der anisotropen Vibration des Lithiumkerns bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden.

Die positive Temperaturabhängigkeit der Quadrupolparameter kann letztlich nur durch eine Änderung der Ortskoordinaten der Atome und damit auf eine geänderte Ladungsdichteverteilung im Festkörper von **1a** zurückgeführt werden.^[143]

Die Vergrößerung der Quadrupolkopplung von 80 kHz auf 132 kHz beim Übergang von tiefer Temperatur zu RT weist auf eine größere Betragsänderung des EFG am Lithiumkern hin. Dies könnte auf eine stärker polarisierte Kohlenstoff-Lithium-Bindung bei RT zurückgeführt werden. Gleichzeitig deutet die Zunahme des Asymmetrieparameters von 0.29 auf 0.82 auf eine weitaus unsymmetrischere Ladungsverteilung um den Lithiumkern bei hoher Temperatur hin. Da man nicht annehmen kann, daß sich die Struktur von **1a** bei Temperaturänderung grundlegend ändert, also etwa ein Wechsel der Ionenpaarstruktur vom Kontaktionenpaar zum solvensgetrennte Ionenpaar vollzieht, ergibt sich dadurch für die Quadrupolkopplung ein Wertebereich von $\chi({}^7\text{Li}) = 80 \text{ kHz} - 132 \text{ kHz}$, der als charakteristisch für das Vorliegen einer Verbindung als Kontaktionenpaar gelten kann.

6.1.3 Thermische Untersuchungen zur Struktur von **1a**

Da aus den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu **1a** geschlossen wurde, daß im Festkörper bei RT und bei $T = 208\text{ K}$ zwei unterschiedliche Strukturen existieren, wurde das thermische Verhalten einer Festkörperprobe, mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie, DSC (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry) im Temperaturbereich von -90 °C bis Raumtemperatur untersucht.

Sollten im Festkörper tatsächlich zwei temperaturabhängige Strukturen existieren, so sollte sich ein Phasenübergang bei der DSC-Untersuchung in Form eines exothermen Signals beim Abkühlen und durch das Auftreten eines endothermen Signals beim Aufheizen bemerkbar machen.

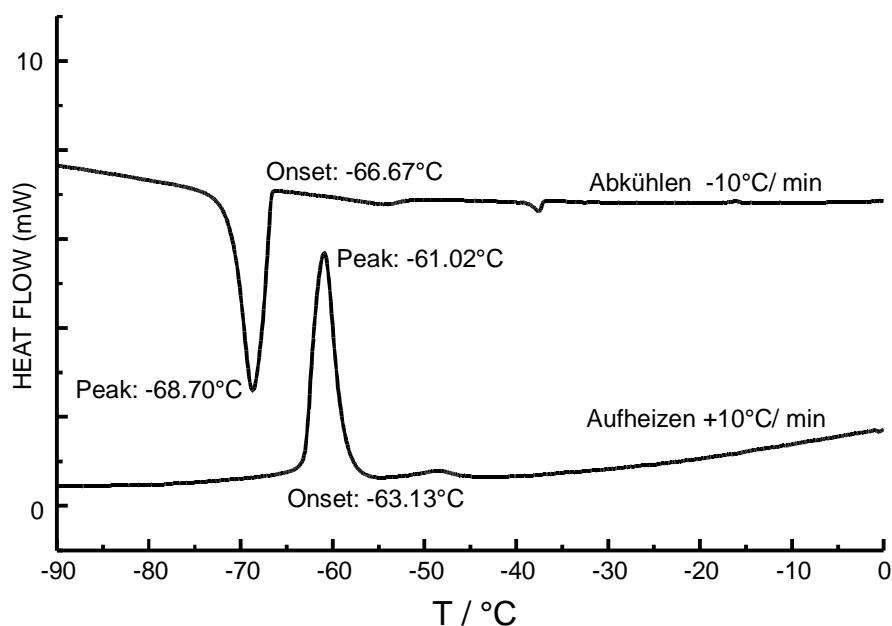


Abb. 6-8: DSC-Plot des thermischen Verhaltens einer Feststoffprobe von **1a**

In Abb. 6-8 ist das thermische Verhalten einer Feststoffportion von **1a** beim Abkühlen (-10 °C/min , oben) und Aufheizen (10 °C/min , unten) im Temperaturbereich zwischen -90 °C und 0 °C dargestellt.

Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, wird beim Abkühlen tatsächlich ein exothermes Verhalten der Probe beobachtet.

Der Beginn des thermischen Effektes wurde zu $T = -66.67\text{ °C}$ bestimmt. Das Signal-Maximum des exothermen Verhaltens der Probe wurde bei einer Temperatur von -68.70 °C beobachtet. Beim Aufheizen der Probe wird entsprechend ein endothermer Effekt beobachtet. Der Beginn des endothermen Signals wurde zu $T = -63.13\text{ °C}$ bestimmt und das Maximum des endothermen Verhaltens wurde bei einer Temperatur von -61.02 °C beobachtet. Die Temperaturdifferenz der beiden Maxima beträgt $\Delta T = 7.68\text{ °C}$. Sie ist auf Hysterese-Effekte der Probe zurückzuführen die bei Berücksichtigung der Heiz- bzw. Abkühlrate von 10 °C/min im Toleranzbereich liegt.

Aus dem thermischen Verhalten der Probe kann somit geschlossen werden, daß sich eine Phasenumwandlung im Temperaturbereich zwischen -66.67 °C und -63.13 °C vollzieht. Dies bedeutet, daß im Festkörper tatsächlich zwei unterschiedliche Strukturen von **1a** vorliegen müssen. Betrachtet man das thermische Verhalten der Probe beim Aufheizen, so erfolgt der Phasenübergang bei einer Temperatur von -63.13 °C . Daraus wird geschlossen, daß die Tieftemperatur-Struktur von **1a** bis zu dieser Temperatur stabil ist. Wird weiter erwärmt, so wandelt sich diese in die Hochtemperaturstruktur um, welche stabiles Verhalten bis Raumtemperatur zeigt.

Die DSC-Messung bestätigt daher den Befund aus den Festkörper-NMR Messungen, nach denen zwei, allerdings ähnliche Strukturen im Festkörper existieren.

Diesbezüglich erlauben die Ergebnisse der NMR-Messungen in Lösung (298 K und 193 K)^[141] und im Festkörper (208 K und 293 K) und die bei 220 K durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[142] nach Vergleich mit der DSC-Untersuchung folgende Feststellungen:

1. Im Festkörper existieren zwei Strukturen von **1a** in Abhängigkeit der Temperatur. Der Phasenübergang zwischen beiden Festkörperstrukturen erfolgt bei 210 K. Die bei 220 K bestimmte Röntgenstruktur entspricht daher der Hochtemperaturmodifikation. Dies gilt auch für die bei Raumtemperatur (298 K) gemessenen Festkörper-NMR-Daten.
2. Die Hochtemperaturstruktur liegt demnach eindeutig als Kontaktionenpaar im Festkörper vor.

3. Da die Lösungs-NMR-Daten bei 298 K mit den Festkörper-NMR-Daten bei 298 K **nicht** übereinstimmen, ist die Röntgenstruktur von der Lösungsstruktur bei 298 K verschieden.
4. Für die Lösungs-NMR-Daten wird keine signifikante Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen festgestellt, so daß hier nur eine Struktur für **1a** vorliegt.^[141]
5. Da die Lösungs-NMR-Daten sehr gut mit den Festkörper-NMR-Daten der Tieftemperaturmodifikation übereinstimmen, dürfte diese Strukturmodifikation auch in Lösung vorliegen.
6. Die guten Übereinstimmungen der Lösungs-NMR-Daten mit den Festkörper-NMR-Daten und die Tatsache, daß von Boche et al. für die Struktur in Lösung ein Kontaktionenpaar gefunden wurde^[141], läßt den Schluß zu, daß auch die Tieftemperaturmodifikation von **1a** als CIP vorliegt.

Da keine Röntgenstrukturuntersuchungen zur Tieftemperaturmodifikation von **1a** zur Verfügung stehen, kann man versuchen die Strukturunterschiede zwischen der Tieftemperatur- und Hochtemperaturmodifikation von **1a** aus den Festkörper-NMR-Daten abzuleiten. Folgende Änderungen der NMR-Größen sind charakteristisch:

Tab. 6-3: Charakteristische Änderung der NMR-Größen zwischen den zwei im Festkörper vorliegenden Strukturen von **1a**

| NMR- Parameter | Strukturmodifikation | | Differenz $\Delta(\text{HT-TT})$ |
|---|----------------------|-------|-------------------------------------|
| | TT | HT | |
| $\delta(^{13}\text{C}, \text{C-}\alpha) / \text{ppm}$ | 35.3 | 31.3 | -4.0 |
| $\delta(^{13}\text{C}, \text{C-6}) / \text{ppm}$ | 110.6 | 113.8 | 3.2 |
| $\delta(^{13}\text{C}, \text{C-1}) / \text{ppm}$ | 156.2 | 153.6 | -2.6 |
| $\delta(^{13}\text{C}, \text{C-7}) / \text{ppm}$ | 151.3 | 144.0 | -7.3 |
| $\delta(^7\text{Li}) / \text{ppm}$ | -0.5 | 0.2 | 0.7 |
| $\chi(^7\text{Li}) / \text{kHz}$ | 80 | 132 | 52 |
| $\eta_Q(^7\text{Li})$ | 0.29 | 0.82 | 0.53 |

Betrachtet man die chemische Verschiebung, so sollte wie schon erwähnt, die Kohlenstoff-Lithium Bindung in der Hochtemperaturstruktur polarer sein. Dem entsprechend findet man eine Entschirmung des *para*-Kohlenstoffsignals, C-6 bei gleichzeitiger Abschirmung der

Signale für den benzylichen Kohlenstoff C- α und den *ipso*-Kohlenstoff C-1. Dies zeigt, daß am benzylichen Kohlenstoff C- α mehr negative Ladung lokalisiert ist. Entsprechend wird im Phenylring des Benzylsystems weniger Ladungsdelokalisation gefunden. Für den Lithiumkern wird ebenfalls eine Entschirmung des Kerns beobachtet, was auf eine höhere positive Ladung am Lithium und im Einklang mit den beobachteten Trends aus den ^{13}C -NMR-Daten auf eine höhere Polarität der Lithium-Kohlenstoff Bindung schließen läßt.

Die Zunahme der Quadrupolkopplung ist auf eine größere V_{zz} -Komponente des EFG-Tensors durch die höhere Ionizität der Lithium-Kohlenstoff Bindung zurückzuführen. Für den Fall einer stärker polarisierten Kohlenstoff-Lithium Bindung ist leicht einzusehen, daß auch die vektorielle Größe, welche die Ladungsänderung mit dem Abstand (hauptsächlich) beschreibt dem Betrag nach steigen sollte.

Die starke Zunahme des Asymmetrieparameters der Quadrupolkopplung beim Temperaturübergang von 208 K auf RT ist letztendlich auf eine starke Änderung der transversalen EFG-Komponenten V_{yy} und V_{xx} zurückzuführen. Daß diese Änderung der EFG-Komponenten nicht allein auf die geometrische Anordnung der drei THF-Liganden zurückgeführt werden kann, wird aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffsignale des Thiophenylrestes deutlich. Für die Hochtemperaturmodifikation wird eine drastische Abschirmung der C-7 Resonanz um $\Delta\delta = 7.3$ ppm beobachtet, die auf eine Beteiligung der freien Orbitale des Schwefelatoms an der Ladungsstabilisierung am C- α schließen läßt. Die Wechselwirkung der Kohlenstoff-Lithium Bindung mit dem Thiophenylsubstituenten nimmt danach offenbar zu, was zu einer starken Verzerrung des EFG am Ort des Lithiumkerns führen sollte.

Zusammenfassend kann zu den zwei Strukturmodifikationen im Festkörper festgestellt werden, daß diese sich hauptsächlich in der Polarität der Kohlenstoff-Lithium Bindung unterscheiden sollten. Dieser Sachverhalt sollte sich vor allem im Bindungsabstand Lithium-Kohlenstoff wie auch im Abstand der THF-Liganden zum Metallatom niederschlagen. Für die Tieftemperaturmodifikation von **1a** wird verglichen zur Hochtemperaturmodifikation insgesamt eine weitaus symmetrischere Umgebung um das Lithiumatom erwartet.

Letztendlich kann jedoch nur eine Röntgenstrukturanalyse bei einer Temperatur unterhalb von 210 K einen Aufschluß über die genaue Struktur der Tieftemperaturmodifikation geben.

6.2 Der Komplex α -(Phenylthio-)benzyl lithium \cdot PMDTA (**1b**)

Mit α -(Phenylthio-)benzyl lithium \cdot PMDTA (**1b**) ist ein weiteres Derivat der Stammverbindung α -(Phenylthio-)benzyl lithium zugänglich, das in Tetrahydrofuran nach $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-NMR Untersuchungen von Boche et al. als Kontaktionenpaar vorliegen soll.^[144]

Verbindung **1b** wurde durch Umsetzung von Benzylthiophenylether in THF mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in Anwesenheit von einer äquimolaren Menge PMDTA bei 0°C synthetisiert. Farblose Kristalle von **1b** wurden durch Kühlen der Lösung auf -27°C erhalten.^[144]

Die dargestellte Verbindung wurde erstmals Festkörper-NMR-spektroskopisch charakterisiert. In Abb. 6-9 ist das gemessene $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum dargestellt.

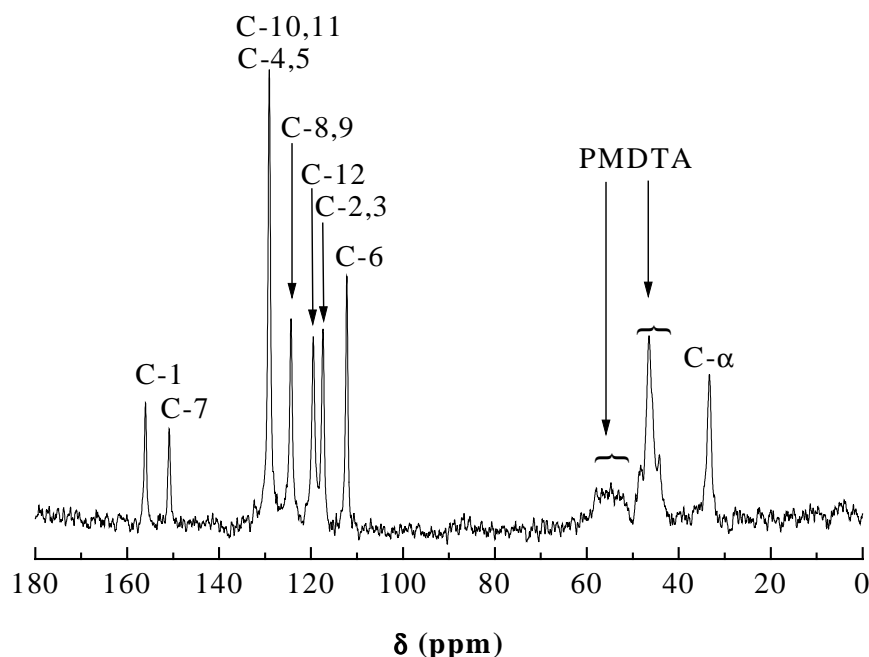


Abb. 6-9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1b**

Ein Vergleich der gemessenen chemischen Verschiebungen im Festkörper mit den Lösungsdaten von Boche et al. zeigt gute Übereinstimmung (Tab. 6-4).^[144]

Besonders die chemischen Verschiebungswerte des *para*-Kohlenstoffes C-6 sowie die Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffe C-1 und C-7 korrelieren in Lösung und im Festkörper sehr gut miteinander. Dies deutet darauf hin, daß der Komplex **1b** sowohl im Festkörper wie auch in Lösung als Kontaktionenpaar vorliegt.^[144]

Tab. 6-4: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS- NMR-Spektrum von **1b**

| Festkörper δ / ppm | Signal- Zuordnung | Lösung ^[144] δ / ppm |
|------------------------------|----------------------|---|
| 33.3 | C- α | 35.5 |
| 44.2-48.3 | PMDTA | 44.8, 46.2 |
| 52-58 | PMDTA | 55.9, 58.6 |
| 112.2 | C-6 | 112.2 |
| 117.4 | C-2,3 | 118.9 |
| 119.5 | C-12 | 122.2 |
| 124.4 | C-8,9 | 125.3 |
| 129.1 | C-10,11 | 128.1 |
| 129.1 | C-4,5 | 128.5 |
| 150.9 | C-7 | 151.5 |
| 156.0 | C-1 | 156.6 |

Die dargestellte Verbindung wurde weiter durch die Aufnahme eines $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrums charakterisiert.

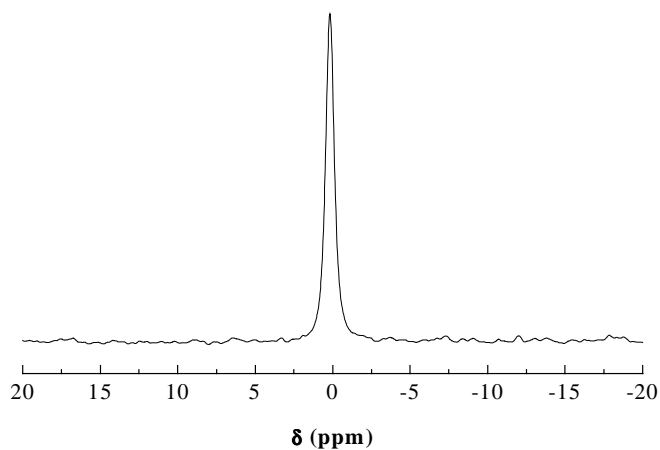


Abb. 6-10: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1b**

Wie für eine Lithium-Spezies in **1b** erwartet, wird ein Signal bei $\delta = 0.43$ ppm im ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum beobachtet. Durch ein zweites ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Experiment bei kleiner Rotationsfrequenz (205 Hz) wurde die Quadrupolkopplung des Lithiumkerns gemessen. Abb. 6-11 zeigt das gemessene MAS-Spektrum und die QUASAR-Simulation^[125] des experimentellen Spektrums.

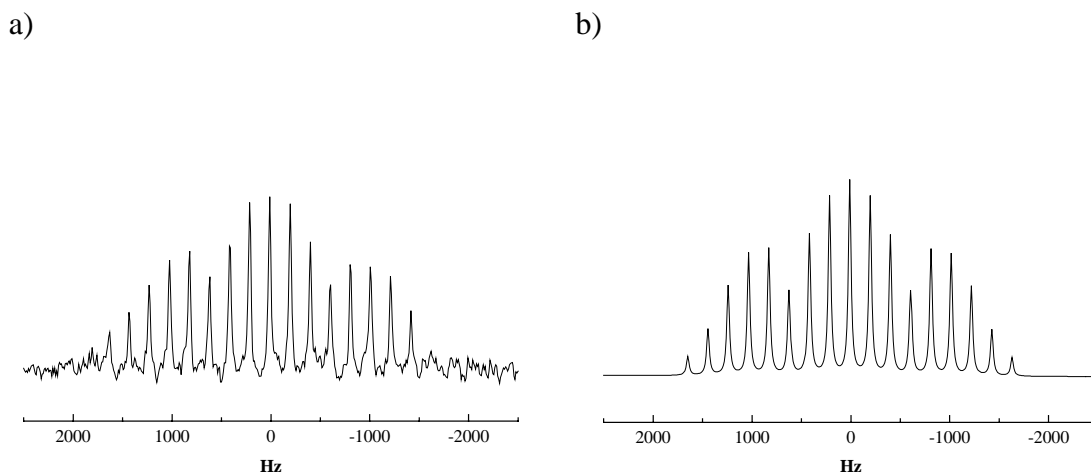


Abb. 6-11: a) ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1b** und b) QUASAR-Simulation

Die Simulation des Rotationsseitenbandenmusters lieferte für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung Werte von $\chi({}^6\text{Li}) = 2.1$ kHz bzw. $\eta_Q({}^6\text{Li}) = 0.95$. Für die isotrope chemische Verschiebung von Lithium-6 wird ein Wert von $\delta({}^6\text{Li}) = 0.43$ ppm erhalten.^[125]

Zur Ermittlung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **1b** wurde sodann auch ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

Durch QUASAR-Simulation des Rotationsseitenbandenmusters im experimentellen Spektrum, wurden für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter Werte von $\chi({}^7\text{Li}) = 105$ kHz bzw. $\eta_Q({}^7\text{Li}) = 0.95$ ermittelt. Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 ergab sich ein Wert von $\delta({}^7\text{Li}) = 0.80$ ppm.^[125] In Abb. 6-12 sind das gemessene ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum und die QUASAR-Simulation von **1b** dargestellt.

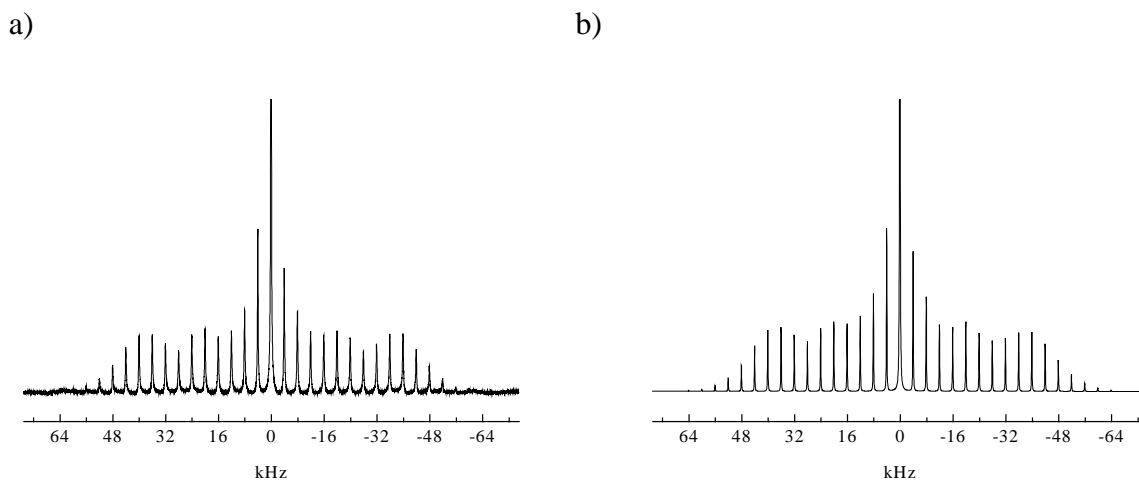


Abb. 6-12: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1b** und b) QUASAR-Simulation

Anhand der Größe der Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 105$ kHz kann geschlossen werden, daß **1b** im Festkörper als Kontaktionenpaar vorliegt. Wie gut der ermittelte Wert der Quadrupolkopplung aus dem ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum mit dem ermittelten Wert von $\chi({}^6\text{Li}) = 2.1$ kHz korreliert, wird erst deutlich, wenn über die analytische Beziehung,

$$\chi({}^7\text{Li}) = \frac{Q^{{}^6\text{Li}}}{Q^{{}^7\text{Li}}} \cdot \chi({}^6\text{Li}) = 50 \cdot \chi({}^6\text{Li})$$

mit Q = Quadrupolmoment des betreffenden Kerns, aus der Quadrupolkopplung des Kerns ${}^6\text{Li}$, die Quadrupolkopplung für den Kern ${}^7\text{Li}$ berechnet wird.^[145] Dabei erhält man eine Quadrupolkopplung für den Kern Lithium-7 von:

$$\chi({}^7\text{Li}) = \frac{Q^{{}^6\text{Li}}}{Q^{{}^7\text{Li}}} \cdot \chi({}^6\text{Li}) = 50 \cdot 2.1 = 105 \text{ kHz.}$$

Die gute Übereinstimmung der über die Simulation der Rotationsseitenbandenmuster der experimentellen ${}^6\text{Li}$ - und ${}^7\text{Li}$ -MAS-Spektren ermittelten Quadrupolparameter zeigt, wie leistungsfähig die Methode zur Bestimmung der Quadrupolparameter χ und η_Q über die Spektrens simulation mit QUASAR ist.^[125] Allerdings muß für die Aufnahme des ${}^6\text{Li}$ -MAS Spektrens eine sehr kleine Rotationsfrequenz technisch möglich sein, um für die Auswertung eine geeignete Anzahl von Seitenbanden erzeugen zu können.

Anhand der Ergebnisse aus den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Struktur von **1b** kann geschlossen werden, daß der Komplex im Festkörper als Kontaktionenpaar vorliegt.^[144]

6.3 Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylolithium · 12-Krone-4 (**1c**)

Mit der Verbindung α -(Phenylthio-)benzylolithium · 12-Krone-4 (**1c**) liegt ein weiterer Komplex vor, der bereits in Lösung NMR-spektroskopisch hinsichtlich seiner Ionenpaarstruktur untersucht wurde. Nach Boche et al. soll **1c** in THF-Lösung als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegen.^[141]

Von den Autoren wird berichtet, daß **1c** als Festkörper während der Synthese durch Kühlen einer THF-Lösung auf unter 0°C zugänglich ist.^[141] Im Rahmen der folgenden Untersuchungen wurde **3** auf diese Art synthetisiert und erstmals Festkörper-NMR-spektroskopisch vermessen.

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindung, wurde zunächst ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum aufgenommen.

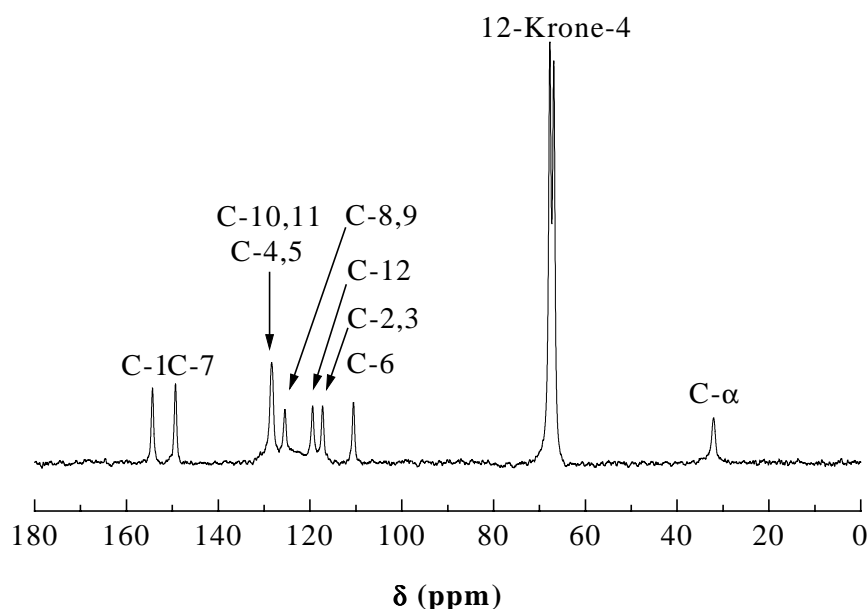


Abb. 6-13: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1c**

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen im Festkörper mit den Lösungsdaten von Boche et al. zeigt, daß Festkörper- und Lösungsstruktur von **1c** voneinander differieren.^[141]

Deutlich wird dies vor allem durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffe C-1 und C-7 sowie des *para*-Kohlenstoffes C-6 und des benzylichen Kohlenstoffatoms C- α in Tab. 6-5.

Tab. 6-5: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1c**

| Festkörper | Signal- | Festkörper-Lösung | Lösung ^[141] |
|----------------|-------------|----------------------|-------------------------|
| δ / ppm | Zuordnung | $\Delta\delta$ / ppm | δ / ppm |
| 32.0 | C- α | -10.0 | 42.0 |
| 66.9 | 12-Krone-4 | | k.A. |
| 67.8 | 12-Krone-4 | | k.A. |
| 110.6 | C-6 | 5.6 | 105.0 |
| 117.3 | C-2,3 | 4.3, -0.7 | 113.0, 118.0 |
| 119.5 | C-12 | -2.3 | 121.8 |
| 125.5 | C-8,9 | 0.5 | 125.0 |
| 128.4 | C-10,11 | 0.4 | 128.0 |
| 128.4 | C-4,5 | -0.1 | 128.5 |
| 149.3 | C-7 | -3.8 | 153.1 |
| 154.3 | C-1 | -1.3 | 155.6 |

Nach $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-NMR-Messungen, bei denen nur Kreuzsignale zwischen Lithium und den Protonen des Kronenethers beobachtet werden, soll **1c** in THF-Lösung als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegen.^[141] Von den Autoren wird für den Komplex eine Struktur vorgeschlagen, in dem die Lithium-Kohlenstoff-Bindung gebrochen ist und Lithium in pentakoordinierter Form durch ein Mol Kronenether und ein Mol THF in einer tetragonal-pyramidalen Umgebung gemäß Abb. 6-14 vorliegen soll.^[141]

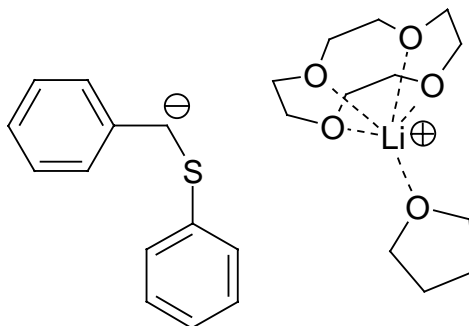


Abb. 6-14: Von Boche et al. postulierte Struktur von **1c** in Lösung

Jedoch werden von den Autoren keine Kreuzsignale zwischen Lithium und den THF-Protonen beobachtet.

Wird hingegen anstatt 12-Krone-4 der nächst höhere homologe Kronenether 15-Krone-5 zur Komplexbildung in Lösung benutzt, werden im $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-NMR-Spektrum neben den Kreuzsignalen zu den Kronenetherprotonen auch Kreuzsignale zwischen Lithium und den THF-Protonen beobachtet. Dies weist eindeutig darauf hin, daß ein solvensgetrenntes Ionenpaar unter Beteiligung von 15-Krone-5 und THF als Liganden für Lithium vorliegt.^[141] Daher scheint es fraglich, ob **1c** in Lösung in der von Boche et al. postulierten Struktur (Abb. 6-14) existiert.

Für solvensgetrennte Ionenpaare in THF-Lösung sind noch weitere Koordinationssphären gemäß Abb. 6-15 möglich.

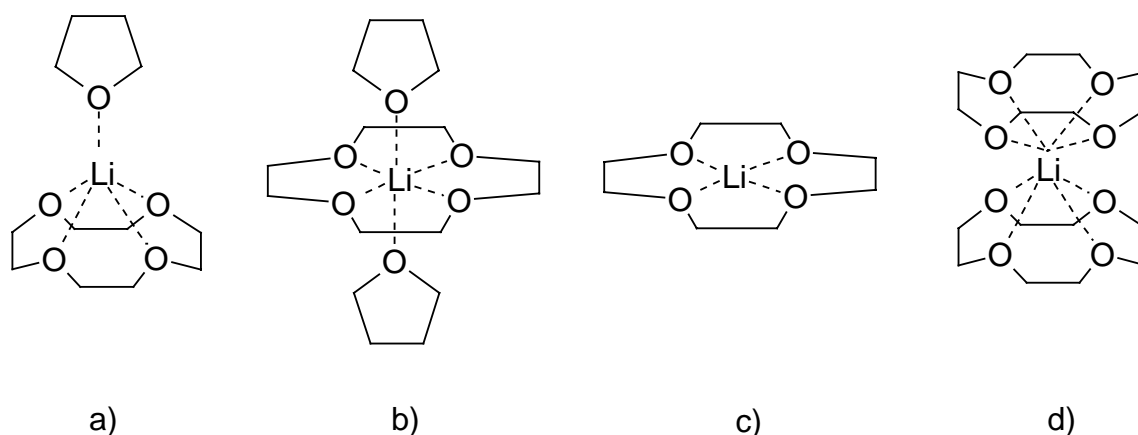


Abb. 6-15: Mögliche Arten von Koordinationssphären für ein solvensgetrenntes Lithiumkation in THF-Lösungen mit 12-Krone-4 als Ligand

Neben der postulierten Form eines pentakoordinierten Lithiumkations (a) sind außerdem Koordinationen des Lithium in oktaedrischer und tetragonal-planarer Form (b, c) denkbar, die jedoch aufgrund von sterischen Effekten als wenig wahrscheinlich gelten.^[146-149] Als weitere Koordinationsmöglichkeit, die jedoch von den Autoren außer Betracht gelassen wurde, kommt eine sandwichartige Koordination des Lithiumkations durch zwei Ligandmoleküle 12-Krone-4 in Betracht (d), wobei das Lithiumkation durch alle Sauerstoffatome der Liganden komplexiert wird und dadurch zu einer Koordinationszahl von $\text{KZ} = 8$ gelangt. Über diese Form der Koordination eines solvensgetrennten Lithiumkations durch zwei 12-Krone-4 Einheiten ist in der Literatur bereits mehrfach berichtet worden.^[99, 150-153]

Vor dem Hintergrund, daß von Boche et al. nur 1 Moläquivalent 12-Krone-4 zur Komplexbildung eingesetzt wurde,^[141] ist die sandwichartige Koordination des Lithium durch zwei 12-Krone-4 Einheiten aus stöchiometrischen Gründen wenig wahrscheinlich.

Aufgrund des Fehlens der Kreuzsignale zwischen THF und Lithium im $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-NMR-Spektrum für den Fall der Komplexbildung mit 12-Krone-4 und aufgrund der Tatsache, daß bei der Synthese mit 15-Krone-5 von den Autoren Kreuzsignale zum THF gefunden werden, scheint andererseits aber auch die in Abb. 6-14 gezeigte Struktur für **1c** in Lösung nicht gesichert. Jedoch weisen die NMR-spektroskopischen Ergebnisse in Lösung darauf hin, daß das Carbanion in solvensgetrennter Form vorliegt.^[141]

Daß **1c** im Festkörper jedoch nicht als solvensgetrenntes Ionenpaar -in welcher Form auch immer- vorliegt, wird aus den chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffresonanzen im Festkörper deutlich.

Besonders für den benzyllischen Kohlenstoff C- α wird eine Differenz der chemischen Verschiebungswerte von $\Delta\delta = 10$ ppm zwischen Festkörper und Lösung zu höherem Feld beobachtet.^[141] Mit einem Wert der chemischen Verschiebung von $\delta = 32$ ppm, liegt die Resonanz des lithiierten α -Kohlenstoffatom im Bereich der bereits als Kontaktionenpaare im Festkörper charakterisierten Komplexe der Verbindungen **1a** und **1b**. Dies legt die Vermutung nahe, daß **1c** im Festkörper nach der Synthese durch Abkühlen der THF-Lösung als Kontaktionenpaar (CIP) in der in Abb. 6-16 gezeigten Form vorliegt.

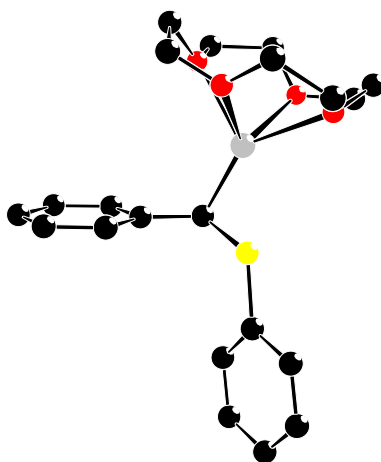


Abb. 6-16: Postulierte Struktur eines Kontaktionenpaares von **1c** im Festkörper

Weitere NMR-Daten für **1c** im Festkörper stützen diese Hypothese. Wie für den Fall einer monomeren Struktur erwartet, wird im ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -0.27$ ppm beobachtet. Legt man die Ergebnisse zur Struktur des THF-Komplexes **1a** zugrunde, so liegt die Lithium-6 Resonanz von **1c** im typischen Verschiebungsbereich für Kontaktionenpaare.

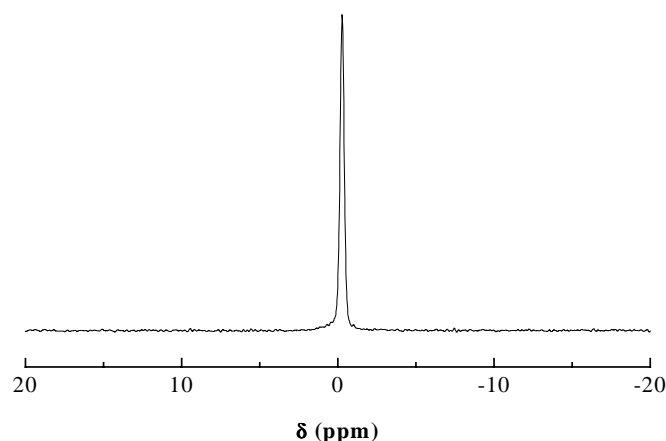


Abb. 6-17: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1c**

Für diese Interpretation sprechen auch die Quadrupolparameter von **1c**, die man aus dem ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum erhielt. Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter Werte von $\chi({}^7\text{Li}) = 110$ kHz bzw. $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.22$ gefunden.^[125] Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 wird ein Wert von $\delta({}^7\text{Li}) = -0.30$ ppm erhalten. Abb. 6-18 zeigt das gemessene ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum und die QUASAR-Simulation^[125] des Rotationsseitenbandenmusters.

Werden für die Quadrupolkopplung eines Kontaktionenpaares die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum THF-Komplex **1a** zugrundegelegt, so fällt der ermittelte Wert der quadrupolaren Kopplung für **1c** mit $\chi({}^7\text{Li}) = 110$ kHz genau in diesen Bereich von ($\chi({}^7\text{Li}) = 80 - 132$ kHz).

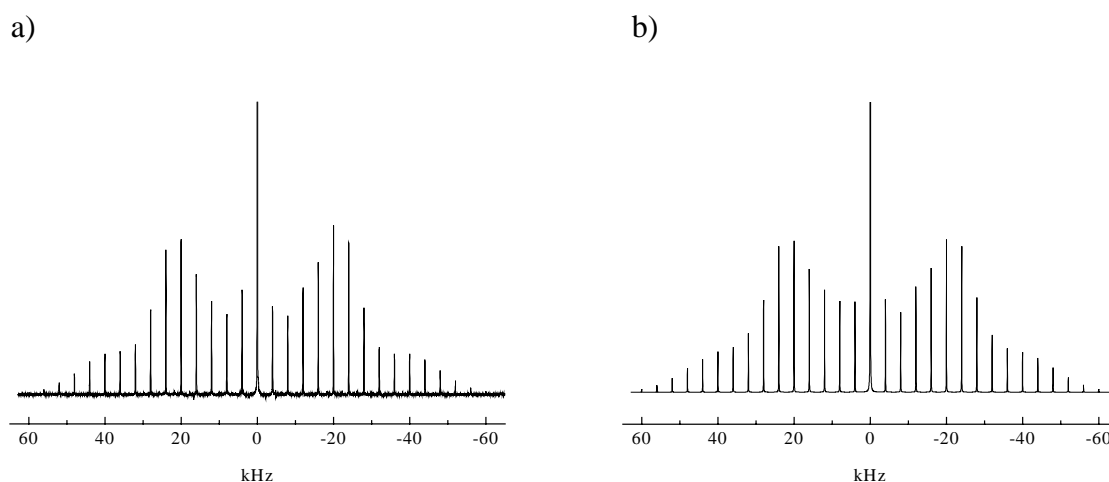


Abb. 6-18: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1c** und b) QUASAR-Simulation

Der ermittelte kleine Wert für den Asymmetrieparameter von $\eta_Q({}^7\text{Li}) = 0.22$ wird durch die Koordination des Lithiumkerns durch den Ligand 12-Krone-4 verständlich, da dadurch eine relativ symmetrische Ladungsverteilung um den Kern erzeugt wird.

Aus den Ergebnissen der Festkörper-NMR-Untersuchungen kann somit geschlossen werden, daß der Komplex α -(Phenylthio-)benzylithium · 12-Krone-4 (**1c**) im Festkörper nicht wie in THF-Lösung^[141] als solvensgetrenntes Ionenpaar, sondern als Kontaktionenpaar vorliegt.

6.4 Der Komplex α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot (12-Krone-4)₂ (**1d**)

Da der Komplex α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot 12-Krone-4 (**1c**) nach den geschilderten Ergebnissen offensichtlich nicht als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt, wurde eine analoge Umsetzung von Benzylthiophenylether in THF mit *n*-Butyllithium in Anwesenheit von **zwei** Moläquivalenten 12-Krone-4 zur Darstellung des korrespondierenden Komplexes α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot (12-Krone-4)₂ (**1d**) durchgeführt. Kristallines **1d** bildete sich beim Kühlen der THF-Lösung auf unter 0°C.

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindung wurde ein ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum aufgenommen.

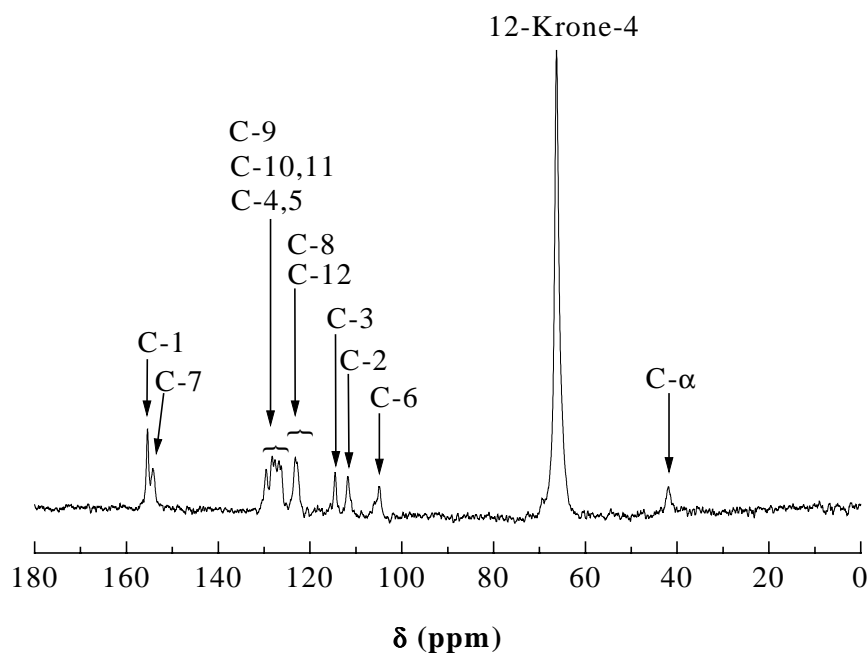


Abb. 6-19: ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1d**

Die Zuordnung der Resonanzsignale zu den Kohlenstoffatomen in **1d** sind im dargestellten ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum (Abb. 6-19) angegeben.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungswerte im Festkörper mit den Lösung-NMR-Daten von Boche et al., ist Tab. 6-6 zu entnehmen.^[141]

Tab. 6-6: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1d**

| Festkörper | Signal- | Lösung ^[141] |
|----------------|-------------|-------------------------|
| δ / ppm | Zuordnung | δ / ppm |
| 42.0 | C- α | 42.0 |
| 66.3 | 12-Krone-4 | - |
| 105.0 | C-6 | 106.0 |
| 111.8 | C-2 | 113.0 |
| 114.5 | C-3 | 118.0 |
| 122.8 | C-12 | 121.8 |
| 123.2 | C-8 | 125.0 |
| 126.3 | C-9 | |
| 126.8 | C-10 | 128.0 |
| 127.6 | C-11 | |
| 128.2 | C-4 | 128.5 |
| 129.6 | C-5 | |
| 154.3 | C-7 | 153.1 |
| 155.4 | C-1 | 155.6 |

Hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Festkörper-Daten mit den Lösungs-Daten. Besonders die Resonanzen des *para*-Kohlenstoffatom C-6, des benzylichen Kohlenstoffatoms C- α , sowie die chemischen Verschiebungswerte der *ipso*-Kohlenstoffe C-1 und C-7 korrelieren gut mit den Lösungswerten.^[141]

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Festkörperdaten von **1d** mit den Lösungsdaten von **1c** in THF und in Anbetracht der Tatsache, daß von Boche aufgrund von $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -HOESY Messungen für die Verbindung **1c** ein solvensgetrenntes Ionenpaar gefunden wurde, wird an dieser Stelle der naheliegende Schluß gemacht, daß **1d** im Festkörper, als isoliertes Carbanion vorliegt.^[141]

Das Gegenion sollte dann in Form eines durch zwei 12-Krone-4 Einheiten koordinierten Lithiumkations vorliegen. Darüber müßte die chemische Verschiebung des Lithium Auskunft

geben. Daher wurde der Komplex weiter durch die Aufnahme eines ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrums charakterisiert.

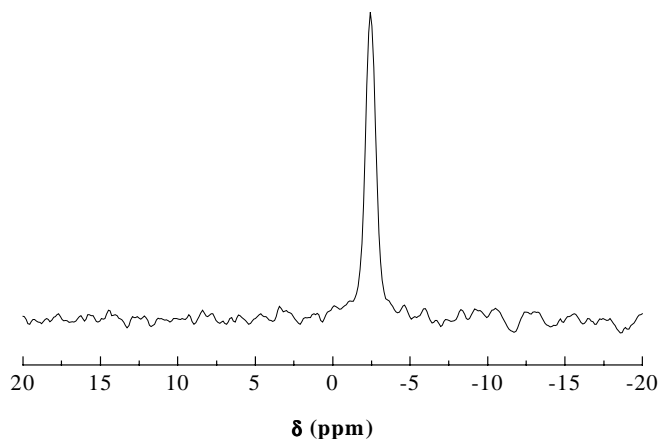


Abb. 6-20: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1d**

Wie für den Fall eines solvensgetrennten Ionenpaares erwartet, wird im Vergleich zu den Resonanzen der Kontaktionenpaare der Komplexe **1a**, **1b** und **1c**, ein sehr stark hochfeldverschobenes Resonanzsignal bei $\delta = -2.32$ ppm beobachtet.

Zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **1d** wurde ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi({}^7\text{Li}) = 30$ kHz und $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.20$ ermittelt.^[125] Für den Zentralübergang von Lithium-7 wird eine chemische Verschiebung von $\delta({}^7\text{Li}) = -2.31$ ppm simuliert. In Abb. 6-21 sind das gemessene ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum und das mit QUASAR simulierte Spektrum von **1d** abgebildet.

Von Johnels et al. wurden bereits die Quadrupolparameter eines solvensgetrennten Ionenpaares von Lithium mit zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 im Festkörper bestimmt. Diese ergaben sich für $[\text{Tris-TMS-Cp}]^- [\text{Li}(12\text{-Krone-4})]^+$ (**6**) zu $\chi({}^7\text{Li}) = 39$ kHz, $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.3$ und $\delta({}^7\text{Li}) = -2.4$ ppm.^[154]

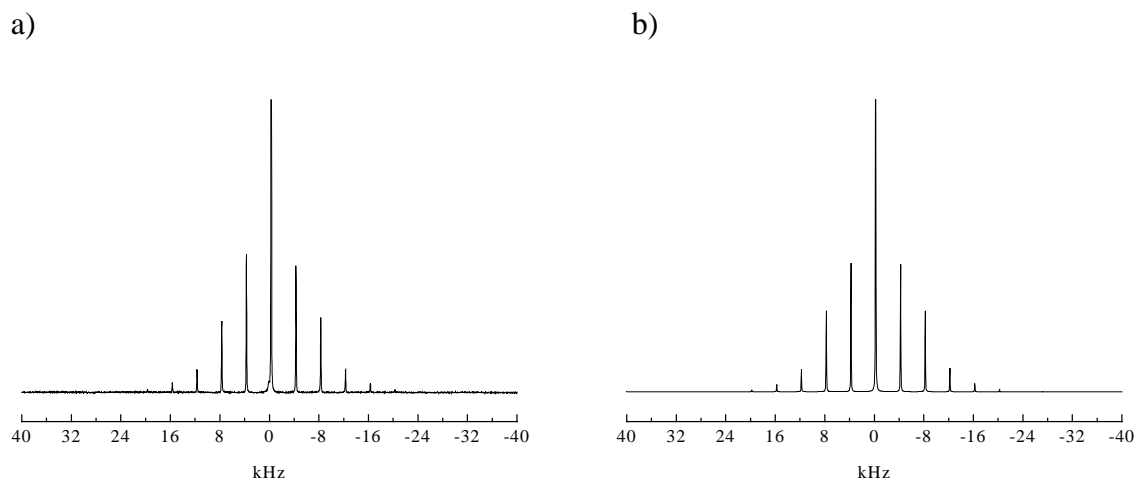


Abb. 6-21: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1d** und b) QUASAR-Simulation

Der kleine Wert der Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 30$ kHz und der niedrige Wert des Asymmetrieparameters von $\eta_Q({}^7\text{Li}) = 0.20$ weisen im Einklang mit den Ergebnissen aus dem ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experiment und nach Vergleich der von Johnels et al. gemessenen Daten eindeutig darauf hin, daß **1d** als solvensgetrenntes Ionenpaar im Festkörper vorliegt.^[154]

Die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an α -(Phenylthio-)benzylithium bei Verwendung von 12-Krone-4 als Ligand haben gezeigt, daß sich je nach Menge des zugegebenen Kronenethers im Festkörper zwei unterschiedliche Strukturen bilden. In Abb. 6-22 wird dies nochmals schematisch verdeutlicht.

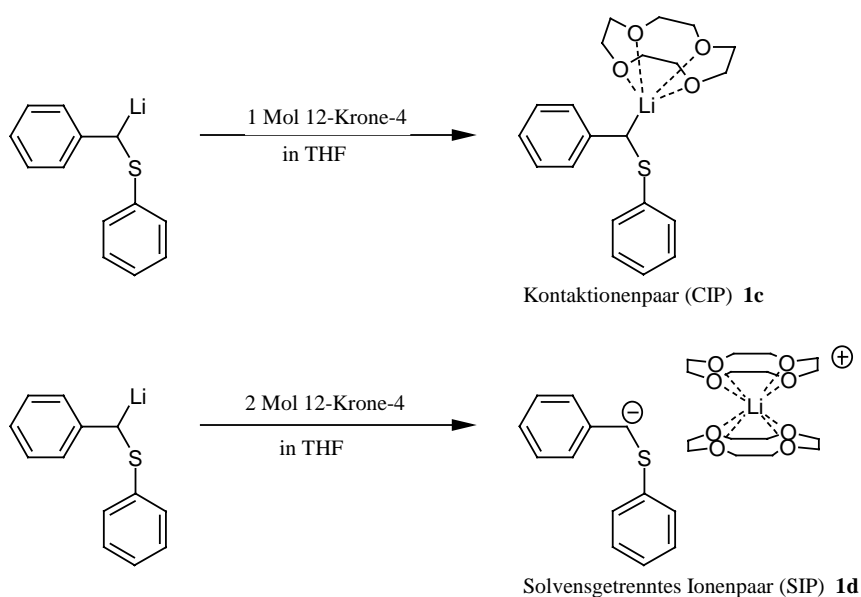


Abb. 6-22: Synthese der 12-Krone-4-Komplexe **1c** und **1d** im Vergleich

Durch Umsatz von Benzylthiophenyllithium in THF mit einem Moläquivalent 12-Krone-4 entsteht das Kontaktionenpaar **1c**, die Verwendung von zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 führt zu Bildung des solvensgetrennten Ionenpaares **1d**.

6.5 Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · THF (2a)

Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · THF (**2a**) wurde in Analogie zum THF-Komplex **1a** durch Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-dithian in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und *n*-Hexan mit *n*-Butyllithium bei 0°C nach einer Vorschrift von Seebach et al. synthetisiert.^[155] Farblose Kristalle von **2a** erhielt man durch Kühlen auf –27°C.

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindung wurde ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Zuordnung der beobachteten Resonanzen zu den Kohlenstoffatomen wurde gemäß Numerierung in Abb. 6-23, in Tab. 6-7 vorgenommen. Das gemessene Spektrum ist in Abb. 6-24 dargestellt.

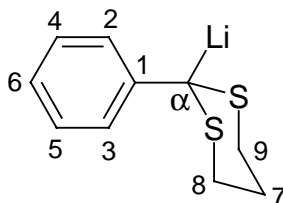


Abb. 6-23: Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen in **2a**

Tab. 6-7: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **2a**

| Festkörper | Signal- | Lösung ^[156-158] |
|----------------|-------------|-----------------------------|
| δ / ppm | Zuordnung | δ / ppm |
| 25-27 | C-7,8,9 | 26.9 |
| 26.9 | THF | - |
| 39.7 | C- α | 42.7 |
| 68.5 | THF | - |
| 115.8 | C-6 | 113.1 |
| 121.7 | C-2 | 122.2 |
| 123.4 | C-3 | 122.2 |
| 128.9 | C-4,5 | 127.7 |
| 154.0 | C-1 | 157.0 |

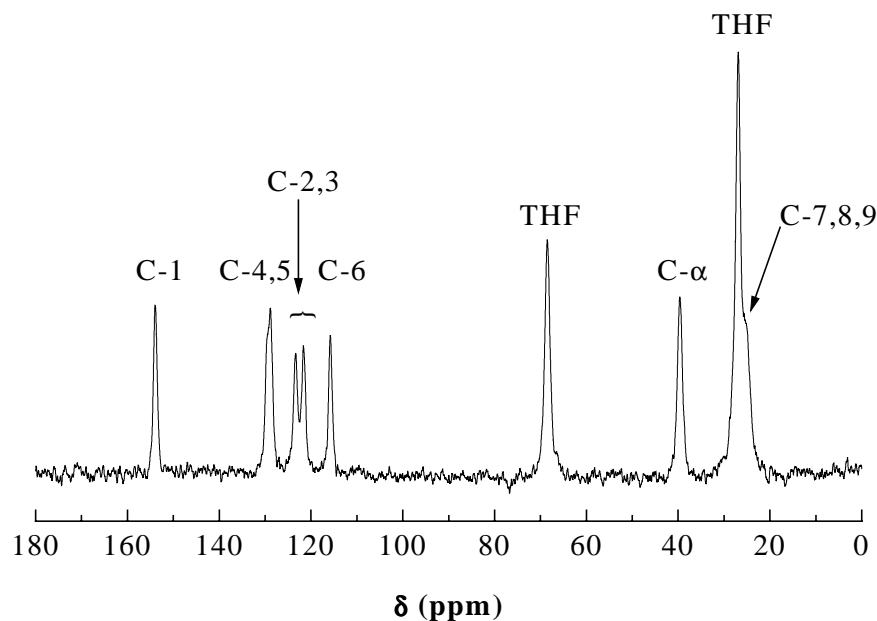


Abb. 6-24: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **2a**

Es sind fünf Signale für die aromatischen Kohlenstoffe des Phenylrestes zu erkennen. Die Signale bei 115.8 ppm und bei 154.0 ppm können den aromatischen *para*- bzw. *ipso*-Kohlenstoffen C-6 bzw. C-1 zugeordnet werden. Das Resonanzsignal des lithiierten Kohlenstoffes C- α des 2-Phenyl-1,3-dithians ist bei einer chemischen Verschiebung von 39.7 ppm zu erkennen. Für die aromatischen *ortho*-Kohlenstoffe (C-2,3) werden zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von 121.7 ppm und 123.4 ppm beobachtet, die auf eine gehinderte Rotation des Phenylrings im Festkörper hindeuten. Für die *meta*-Kohlenstoffe (C-4,5) wird bei 128.9 ppm ein Signal mit einer leichten Schulter bei tieferem Feld beobachtet, was ebenfalls auf eine gehinderte Rotation des Phenylrings hindeutet. Daß Tetrahydrofuran als Ligand in der Probe vorhanden ist, zeigt sich durch das Auftreten der Kohlenstoffresonanzen bei 26.9 ppm und 68.5 ppm. Die Resonanzsignale der aliphatischen Kohlenstoffe des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithians werden im Bereich zwischen 25 und 27 ppm erwartet und können nur andeutungsweise im Spektrum ausgemacht werden, da sie durch das intensive THF-Signal bei 26.9 ppm verdeckt werden. Aus der Integration der Kohlenstoffsignale ergab sich ein Verhältnis von lithiiertem Verbindung zu THF von 1:1. Dies deutet darauf hin, daß im Festkörper ein Mol Tetrahydrofuran an der Koordination des Lithiumkerns beteiligt ist. Zur Reinheitsbestimmung und zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde ein $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

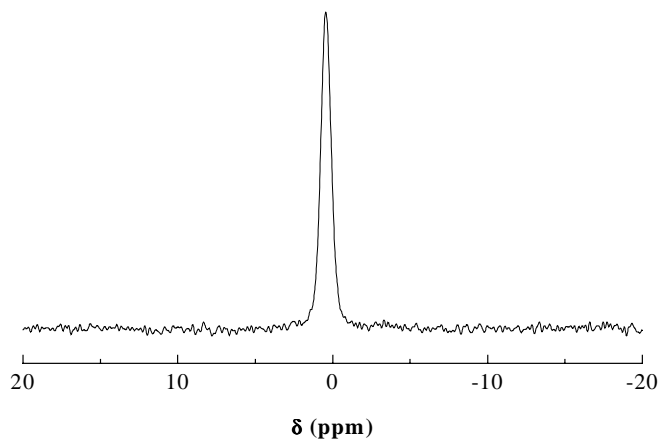


Abb. 6-25: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **2a**

Wie für den Fall einer monomeren Verbindung erwartet, wird ein Signal bei $\delta = 0.3$ ppm im ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum beobachtet.

Zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **2a** wurde ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

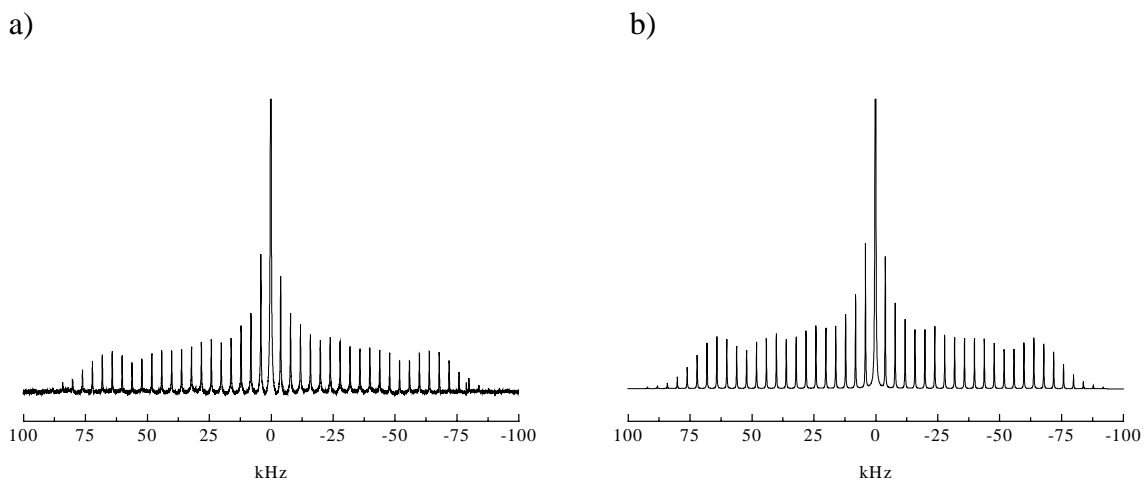


Abb. 6-26: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2a** und b) QUASAR-Simulation

In Abb. 6-26 sind das gemessene ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum und das mit QUASAR simulierte Spektrum von **2a** abgebildet.

Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 160 \text{ kHz}$ und $\eta_Q(^7\text{Li}) = 1.0$ gefunden. Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 wird ein Wert von $\delta(^7\text{Li}) = 0.4 \text{ ppm}$ ermittelt.

Der ermittelt Wert des Asymmetrieparameters der quadrupolaren Kopplung von $\eta_Q(^7\text{Li}) = 1.0$, läßt darauf schließen, daß sich der Lithiumkern in einer elektronischen Umgebung befindet, die stark von der Kugelsymmetrie abweicht. Der große Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 160 \text{ kHz}$ zeigt, daß der Komplex als Kontaktionenpaar vorliegt. Jedoch liegt der Wert der Quadrupolkopplung deutlich höher als bei den Kontaktionenpaaren der Benzylthiophenyllithium-Verbindungen **1a-1c**.

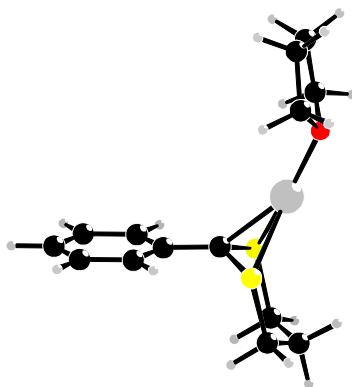


Abb. 6-27: Postulierte Struktur für **2a** im Festkörper (PM3-Rechnung, Spartan)^[137]

Unter Berücksichtigung der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu **2a**, die für das Vorliegen der Verbindung als Kontaktionenpaar sprechen, wird eine Struktur im Festkörper, wie in Abb. 6-27 dargestellt, postuliert. Daraus geht hervor, daß Lithium verzerrt tetraedrisch durch den α -Kohlenstoff des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithian, durch die beiden Schwefelatome des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithian und durch ein Molekül THF koordiniert wird. Diese Struktur wird durch das Ergebnis der Integration der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **2a** gestützt, nach der 1 Mol THF im Festkörper vorhanden ist.

6.6 Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · PMDTA (2b)

Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · PMDTA (**2b**) wurde durch Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-dithian in THF mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium und in Anwesenheit von einem Moläquivalent PMDTA bei 0°C synthetisiert. Farblose Kristalle erhielt man bei einer Temperatur von -27°C.

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindung wurde ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Zuordnung der beobachteten Resonanzen zu den Kohlenstoffatomen wurde gemäß Numerierung in Abb. 6-23, in Tab. 6-8 vorgenommen. Das gemessene Spektrum ist in Abb. 6-28 dargestellt.

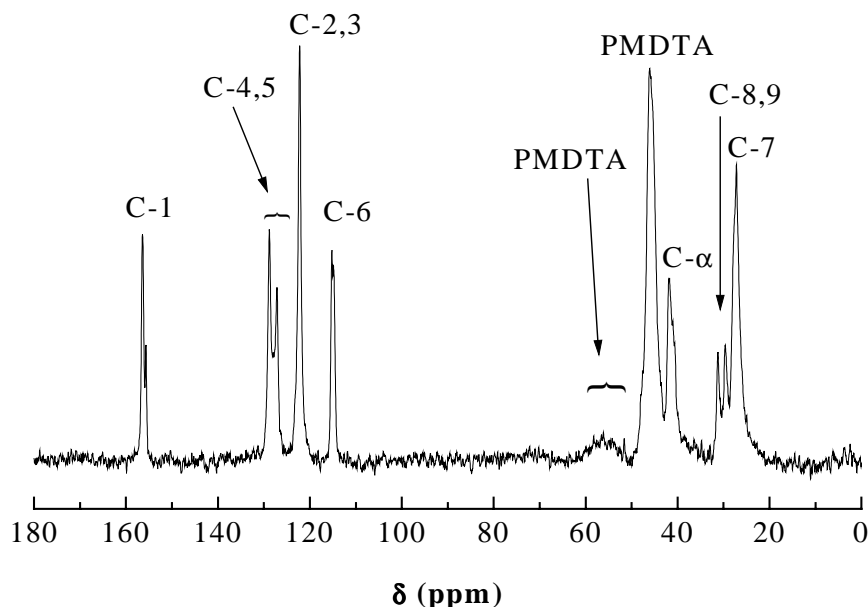


Abb. 6-28: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **2b**

Im dargestellten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum sind fünf Signale für die aromatischen Kohlenstoffe des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithian sowie ein Signal bei 41.7 ppm für den lithiierten α -Kohlenstoff zu erkennen.

Das Aufspalten der Resonanz für die *meta*-Kohlenstoffe des aromatischen Restes C-4 und C-5 wird auf eine gehinderte Rotation des Phenylrings im Festkörper zurückgeführt. Daß die Signale der *ortho*-Kohlenstoffe im Festkörper-NMR-Spektrum nicht aufgespalten sind, wird auf eine schlechte Auflösung bezüglich der chemischen Verschiebungsdifferenzen der Resonanzen zurückgeführt. Die Integration des *ortho*-Kohlenstoff-Signals bei 122.2 ppm bezüglich einer *meta*-Kohlenstoff-Resonanz liefert ein Verhältnis von 2:1 und bestätigt die Annahme.

Die Resonanzen der aliphatischen Kohlenstoffe sind bei hohem Feld im Bereich von 27 ppm bis 31 ppm zu erkennen. Das Hochfeldsignal bei 27.2 ppm kann dem aliphatischen Kohlenstoff C-7 zugeordnet werden, die Resonanzen der Kohlenstoffe C-8 und C-9 erscheinen bei 29.7 ppm bzw. 31.2 ppm mit gleicher Intensität.

Neben den Resonanzen des organischen Restes sind die Kohlenstoffresonanzen der Methylgruppe des Ligand PMDTA im Spektrum deutlich bei 46.1 ppm zu erkennen. Die Methylen-Kohlenstoff Signale des Ligand PMDTA sind nur andeutungsweise im Bereich von 52-58 ppm zu beobachten. Dies deutet auf eine dipolare Verbreiterung der Signale aufgrund konformativer Beweglichkeit der Methylengruppen im Ligand hin und ist auf das sogenannte dipolar broadening zurückzuführen.^[159]

Tab. 6-8: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **2b**

| Festkörper | Signal- | Lösung^[156-158] |
|---------------------------------|---------------------|------------------------------------|
| δ/ ppm | Zuordnung | δ/ ppm *) |
| 27.2 | C-7 | - |
| 29.7, 31.2 | C-8,9 | 26.9 |
| 41.7 | C- α | 42.7 |
| 46.1 | N-CH ₃ | -* |
| 52-58 (breit) | N-CH ₂ - | -* |
| 115.1 | C-6 | 113.1 |
| 122.2 | C-2,3 | 122.2 |
| 127.2, 128.8 | C-4,5 | 127.7 |
| 156.5 | C-1 | 157.0 |

*) Lösung in [D8]THF

Der Vergleich der von Seebach et al. in Lösung erhaltenen chemischen Verschiebungen mit den im Festkörper beobachteten Resonanzen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.^[156] Daher sprechen die Ergebnisse aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experiment für das Vorliegen der Verbindung **2b** als Kontaktionenpaar.

Zur Reinheitsbestimmung und zur weitergehenden Charakterisierung der Verbindung, wurde ein $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

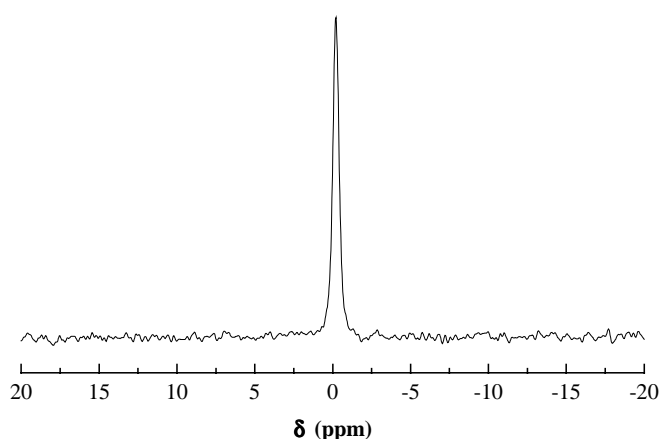


Abb. 6-29: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **2b**

Im in Abb. 6-29 abgebildeten ^6Li -Spektrum ist ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^6\text{Li}) = -0.18$ ppm zu erkennen, was darauf hindeutet, daß für die Struktur von **2b** im Festkörper nur eine Lithium-Spezies vorliegt.

Die Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **2b** wurde über die Aufnahme eines $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum vorgenommen. Nach Inspektion des Rotationsseitenbandenmusters im in Abb. 6-30 dargestellten $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2b**, wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 128$ kHz und $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.86$ ermittelt.

Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 wird ein Wert von $\delta(^7\text{Li}) = -0.16$ ppm gefunden.

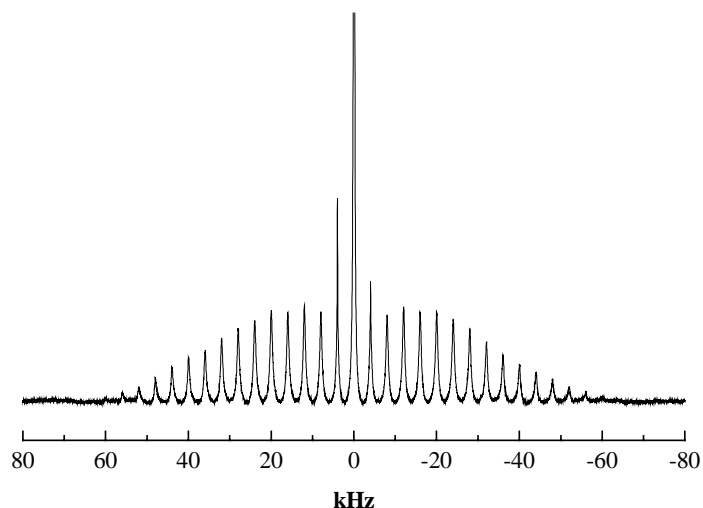


Abb. 6-30: a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2b**

Die Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] war im vorliegenden Fall nicht möglich, da keine Übereinstimmung zwischen den sinnvoll parametrisierten Simulationen und dem experimentellen Spektrum erzielt werden konnte.

Die erhaltenen Ergebnisse aus den Festkörper-NMR-Experimenten sprechen dafür, daß der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · PMDTA (**2b**) im Festkörper als Kontaktionenpaar vorliegt.

6.7 Der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · (12-Krone-4)₂ (2c)

Durch Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-dithian in THF mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in Hexan bei 0°C und unter Anwesenheit von zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 wurde der Komplex 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · (12-Krone-4)₂ (2c) synthetisiert. Die Verbindung fiel nach Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan bei -27°C als orangefarbenes Pulver aus.

Die dargestellte Verbindung wurde durch ein ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum charakterisiert, welches in Abb. 6-31 dargestellt ist.

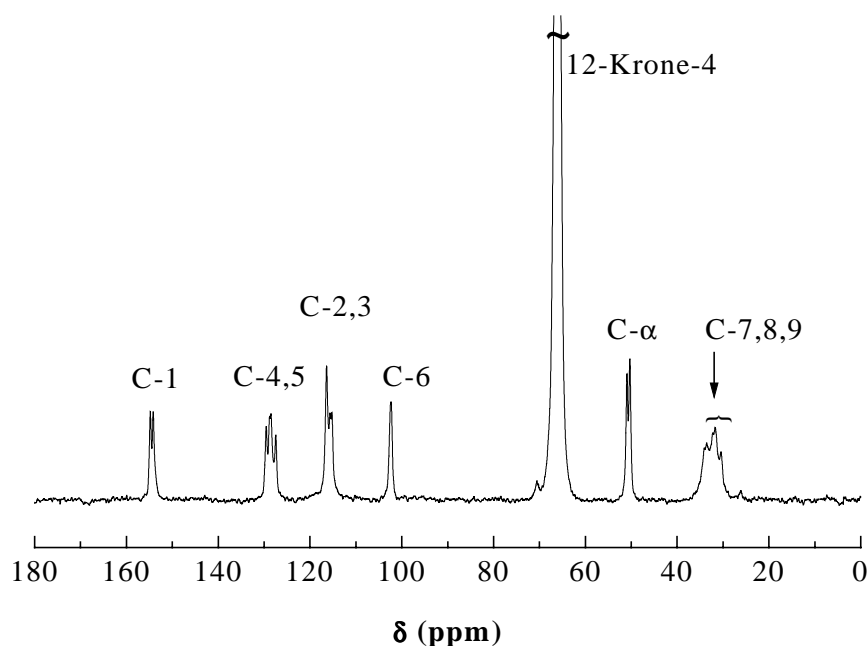


Abb. 6-31: ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von 2c

Es fällt auf, daß für die aromatischen Kohlenstoffresonanzen des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithians doppelte Signalsätze gleicher Intensität beobachtet werden. Dies weist darauf hin, daß im Festkörper zwei Spezies des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithians vorliegen, die sich nur wenig voneinander unterscheiden. Das Auftreten doppelter Signalsätze für den *ipso*-Kohlenstoff C-1 bei 154.2 bzw. 154.8 ppm sowie für den α -Kohlenstoff bei 50.3 bzw. 50.9 ppm macht dies

besonders deutlich. Für die Resonanz des *para*-Kohlenstoffes C-6 des aromatischen Restes wird eine chemische Verschiebung von 102.3 ppm gefunden.

Tab. 6-9: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS- NMR-Spektrum von **2c**

| δ / ppm | Signal-Zuordnung |
|---------------------|------------------|
| 30.4 | C-7 |
| 31.7, 33.6 | C-8, C-9 |
| 50.3, 50.9 | C- α |
| 66.3 | 12-Krone-4 |
| 102.3 | C-6 |
| 115.2, 116.4 | C-2,3 |
| 127.5, 128.5, 129.6 | C-4,5 |
| 154.2, 154.8 | C-1 |

Daß die Resonanzen des α -Kohlenstoffes mit 50.3 bzw. 50.9 ppm in **2c** im Vergleich zu den Resonanzen der Kontaktionenpaare **2a** und **2b** um ca. 10 ppm ungewöhnlich weit tieffeldverschoben erscheinen, deutet auf eine weitgehende Delokalisierung der negativen Ladung in **2c** durch den Phenylring hin. Das Resonanzsignal des *para*-Kohlenstoffes C-6 des aromatischen Systems erscheint in **2c** andererseits ungewöhnlich weit hochfeldverschoben im Vergleich zu **2a** und **2b** und ist ebenfalls auf die Delokalisierung einer negativen Ladung zurückzuführen.

Signale für die Resonanzen der *ortho*-Kohlenstoffe des aromatischen Restes werden im Bereich zwischen 115.2 und 116.4 ppm beobachtet. Die aromatischen *meta*-Kohlenstoffe zeigen Resonanz im Bereich zwischen 127.5 ppm und 129.6 ppm. Die Aufspaltung der Signale weist einerseits auf eine gehinderte Rotation des Phenylrestes des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithian, wie auch andererseits auf die Anwesenheit einer zweiten Carbanionspezies im Festkörper hin.

Für die aliphatischen Kohlenstoffe C-7, C-8 und C-9 des 2-Lithio-2-Phenyl-1,3-dithians wird im Spektrum ein breites wenig aufgelöstes Signal im Bereich zwischen 30.4 ppm und 33.6 ppm beobachtet.

Daß in der vermessenen Probe im Festkörper 12-Krone-4 als Ligand zugegen ist, wird anhand des sehr intensiven Oxy-Methylenkohlenstoff-Signals bei 66.3 ppm deutlich.

Die Beobachtungen aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **2c** und der Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen der Kontaktionenpaare **2a** und **2b**, weisen deutlich darauf hin, daß 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian \cdot (12-Krone-4)₂ (**2c**) im Festkörper als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt. Dabei sollte das Carbanion in zwei leicht differierenden Spezies im Festkörper auftreten.

Zur weiteren Charakterisierung des Kations von **2c** im Festkörper wurde ein $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. Das in Abb. 6-32 abgebildete Spektrum von **2c** zeigt ein scharfes Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.4$ ppm. Da nur ein Signal im $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, daß im Festkörper eine Lithiumspezies vorhanden ist.

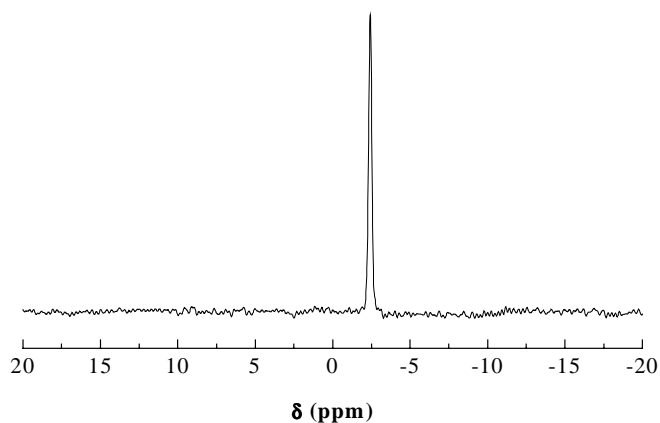


Abb. 6-32: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **2c**

Der negative Wert der chemischen Verschiebung von $\delta = -2.4$ ppm deutet nach bisherigem Erkenntnisstand auf ein solvensgetrenntes Lithiumkation in **2c** hin, in dem Lithium durch zwei 12-Krone-4 Einheiten komplexiert wird.

Zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **2c** die Rückschlüsse auf die Umgebung des Kations im Festkörper zulassen, wurde ein $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum

aufgenommen. Im in Abb. 6-33 abgebildeten ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum ist für den Zentralübergang ein Signal bei $\delta = -2.4$ ppm zu erkennen. Neben dem Zentralübergang sind jeweils sechs Rotationsseitenbanden im Abstand von 2 kHz um den Zentralübergang zu erkennen.

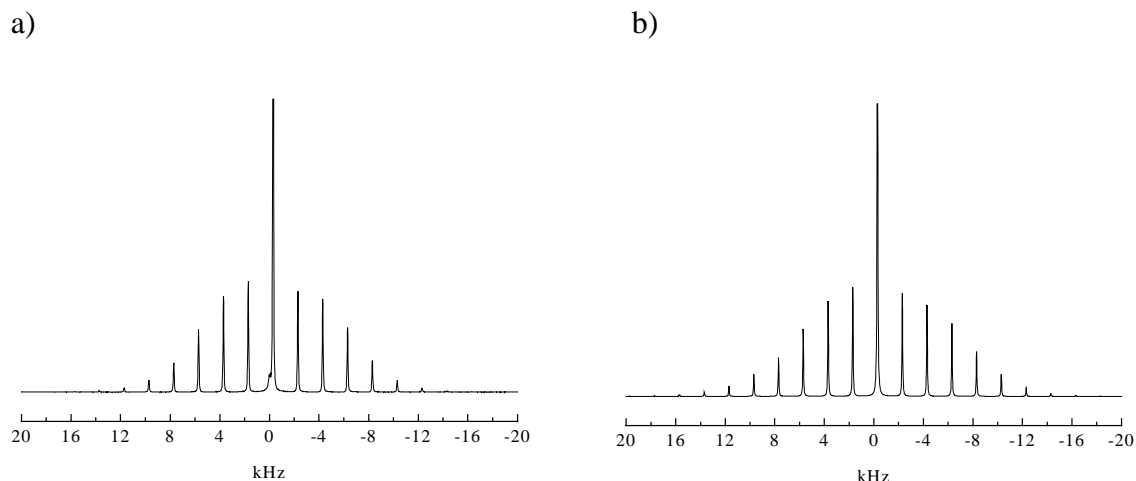


Abb. 6-33: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2c** und b) QUASAR-Simulation

Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi({}^7\text{Li}) = 24$ kHz und $\eta_Q({}^7\text{Li}) = 0.45$ gefunden. Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 wird ein Wert von $\delta({}^7\text{Li}) = -2.4$ ppm ermittelt.

Die erhaltenen Ergebnisse aus den Festkörper-NMR-Untersuchungen zu **2c** sprechen dafür, daß 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian \cdot (12-Krone-4)₂ als solvensgetrenntes Ionenpaar im Festkörper vorliegt. Wie auch schon im Fall von **1d** wird eine kleinen Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 24$ kHz für das Kation gefunden. Des weiteren scheint eine chemische Verschiebung von $\delta({}^7\text{Li}) = -2.4$ ppm bzw. $\delta({}^6\text{Li}) = -2.4$ ppm charakteristisch für ein solvensgetrenntes Lithiumkation mit zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 als Ligand zu sein.

Daß für das Vorliegen des Carbanions im Festkörper zwei strukturelle Spezies anhand der ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gefunden werden steht nicht im Widerspruch zu dem Vorliegen nur einer Kation-Spezies, da für den solvensgetrennten Fall durch Packungseffekte im Festkörper durchaus zwei Strukturvariationen für ein Carbanion ermöglicht werden können.

6.8 Der Komplex α -(Trimethylsilyl)-benzylolithium · TMEDA (**3a**)

Mit der Verbindung α -(Trimethylsilyl)-benzylolithium · TMEDA (**3a**) liegt ein weiteres Beispiel für ein pyramidal konfiguriertes Benzylolithium-Derivat im Festkörper vor. Die Kristallstruktur von **3a** wurde 1991 von Boche et al. aufgeklärt.^[142] Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse ist in Abb. 6-34 dargestellt.

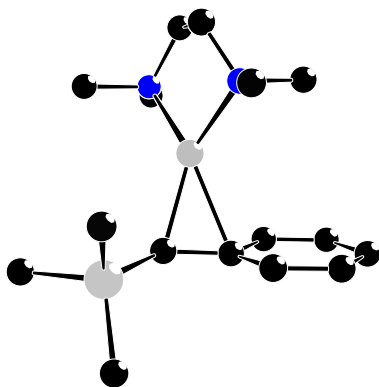


Abb. 6-34: Ausschnitt aus der Kristallstruktur^[142] von **3a** bei T = 200 K

Laut Röntgenstrukturanalyse liegt **3a** im Festkörper als Kontaktionenpaar vor, wobei Lithium durch die beiden Stickstoffe des zweizähligen Ligand N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zweifach und durch den Benzylkohlenstoff C- α und den *ipso*-Kohlenstoff des Benzylrestes verzerrt tetraedrisch koordiniert wird. Die Bindungsabstände Lithium-C- α bzw. Lithium-C-*ipso* betragen 212.8 pm bzw. 227.7 pm. Obwohl Lithium nicht symmetrisch über dem Benzylsystem steht, sondern etwas zur Seite des benzylichen Wasserstoffs hingebogen ist, liegt keine Bindung zum *ortho*-Kohlenstoff des Benzylsystems vor. Der Abstand Lithium-C-*ortho* ist mit 268 pm für eine Lithium-Kohlenstoff Bindung (250 pm) zu groß, so daß Lithium in **3a** also η^2 -artig an den Benzylrest gebunden ist. Die für Lithium als typisch angesehene Koordinationszahl von KZ = 4 wird durch den Beitrag der zwei Stickstoffatome des Ligand TMEDA komplettiert.^[142]

Nach bisherigem Erkenntnisstand wird bei Festkörperstrukturen von Trimethylsilyl-substituierten Benzylolithium-Verbindungen immer eine höhere als eine η^1 -Koordination des Lithium an das Benzyl-Anion gefunden.^[142]

Die Pyramidalität des Benzyl-Kohlenstoffes C- α ist aus der Summe der Abwinkelungen vom Torsionswinkel 0° bzw. 180° (C-*ortho*-C-*ipso*-C- α -H- α = 167° , C-*ortho*-C-*ipso*-C- α -Si = 13°) von insgesamt 26° zu erkennen.

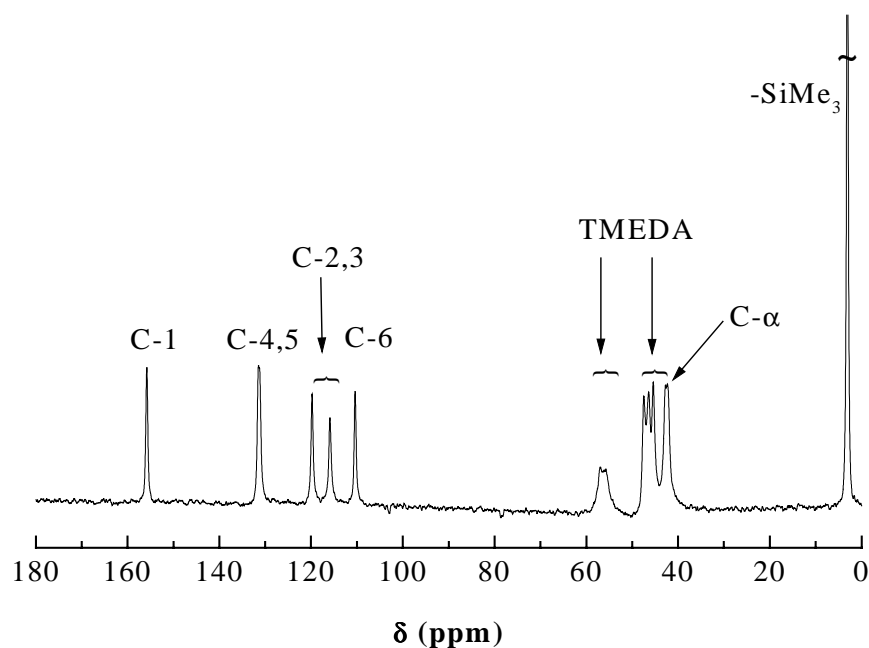
Daß eine hyperkonjugative Ladungsstabilisierung des Anions durch die Trimethylsilyl-Gruppe vorliegt, wird durch die Betrachtung der C-Si Bindungslängen deutlich, wobei die Kohlenstoff-Silizium-Bindung zwischen C- α und Silizium mit 180.5 pm deutlich kürzer ausfällt, als die durch die Beanspruchung antibindender Orbitale geschwächten Me₃-Si-Bindungen (186.6 pm, Mittelwert). Der Ligand N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) fungiert im Komplex **3a** als zweizähliger Ligand, was durch die recht kurzen Bindungsabstände Li-N1 und Li-N2 von 202.6 pm bzw. 206.9 pm bestätigt wird. Der N2-Stickstoffes der Dimethylamino-Gruppe des Ligand scheint einen kleineren Beitrag zur Koordination des Lithium-Atoms zu liefern als der N1-Stickstoff, was sich im um 4.3 pm größeren Abstand zum Lithium widerspiegelt.^[142]

Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindung im Festkörper wurde zunächst ein ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **3a** aufgenommen, welches in Abb. 6-35 dargestellt ist. Die Zuordnung der Resonanzsignale erfolgte analog zu den von Boche et al. erhaltenen Verschiebungen in THF-Lösung. Die Zuordnung und der Vergleich der Verschiebungswerte aus Lösung und Festkörper ist in Tab. 6-10 dargestellt.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen aus dem gemessenen Festkörper-NMR-Spektrum mit den von Boche et al. erhaltenen Verschiebungen aus Lösung zeigt, daß sich zum Teil erhebliche Abweichungen für die Resonanzen des Anions ergeben.

Die Verschiebungen für den benzyllischen Kohlenstoff C- α , den *para*-Kohlenstoff C-6 sowie die Resonanzen für die *meta*-Kohlenstoffe C-4 und C-5 erscheinen bei tieferem Feld als in Lösung. Die Signale des *ipso*-Kohlenstoffes C-1 sowie die Resonanzen der *ortho*-Kohlenstoffe C-2,3 treten hingegen bei höherem Feld als in Lösung auf. Dies deutet auf eine geringfügig geänderte Ladungsverteilung im Molekül hin.

Aus der Tatsache, daß jeweils zwei Signale für die *ortho*- und *para*-Kohlenstoffe zu beobachten sind kann geschlossen werden, daß diese Kohlenstoffe aus NMR-spektroskopischer Sicht chemisch nicht äquivalent sind.


 Abb. 6-35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **3a**

Das Vorhandensein von jeweils zwei Signalen für die aromatischen *ortho*- und *meta*-Kohlenstoffe wird auf eine gehinderte Rotation des Phenylrings im Festkörper zurückgeführt.

 Tab. 6-10: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3a**

| Festkörper δ/ppm | $\Delta\delta$ (Festkörper-Lösung) /ppm | Signal- Zuordnung | Lösung ^[142] δ/ppm |
|-----------------------------------|--|----------------------|--|
| 3.1 | +0.2 | -SiMe ₃ | 2.9 |
| 42.4 | +1.5 | C- α | 40.9 |
| 42.8 | - | N-CH ₃ | k.A. |
| 45.4, 46.4, 47.5 | | | |
| 55.8-57.0 | - | N-CH ₂ - | k.A. |
| 110.4 | +2.6 | C- <i>para</i> | 107.8 |
| 115.9, 119.8 | -4.5, -0.6 | C- <i>ortho</i> | 120.4 |
| 131.2, 131.5 | +3.0, +3.3 | C- <i>meta</i> | 128.2 |
| 155.8 | -3.9 | C- <i>ipso</i> | 159.7 |

Zur weiteren Charakterisierung des Kations von **3a** im Festkörper wurde ein $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. Das in Abb. 6-36 abgebildete Spektrum von **3a**

zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.39$ ppm. Da nur ein Signal im ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, daß im Festkörper eine Lithiumspezies vorhanden ist.

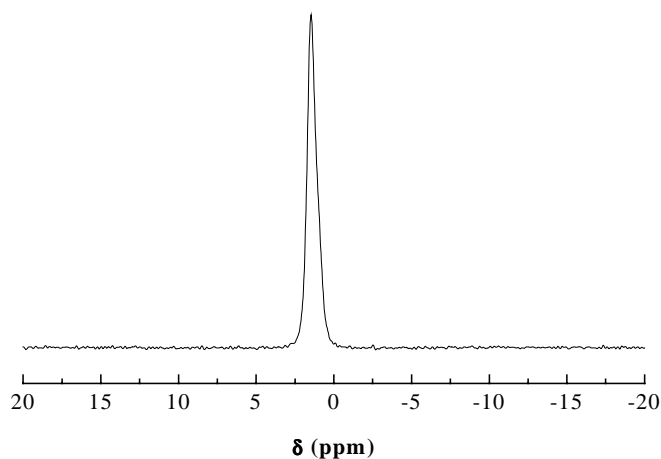


Abb. 6-36: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3a**

Zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **3a** wurde ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

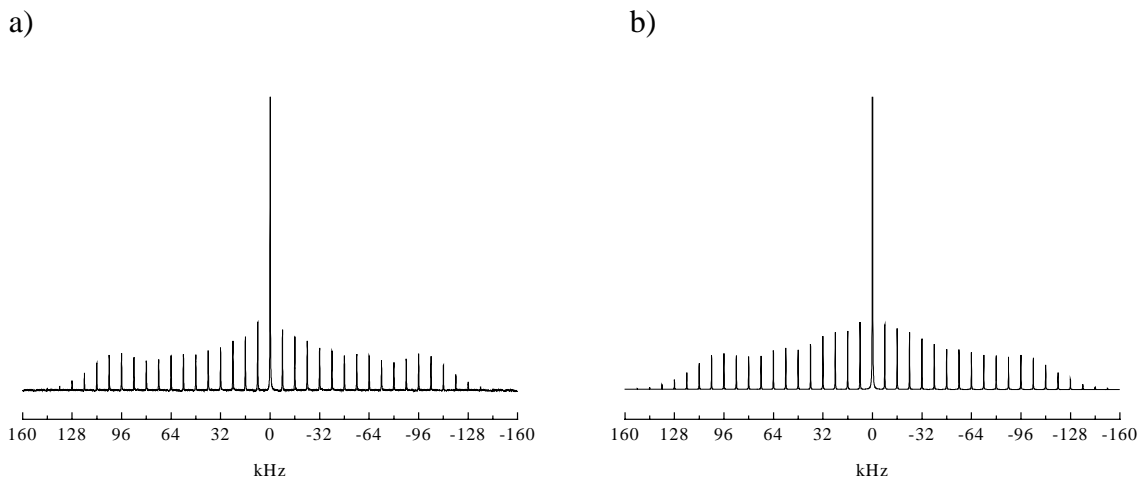


Abb. 6-37: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3a** und b) QUASAR-Simulation

Durch Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi({}^7\text{Li}) = 274$ kHz und $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.75$ gefunden.

Der hohe Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 274$ kHz kann auf die jeweilige η^2 -artige Koordination des Lithiumkerns durch den Ligand TMEDA einerseits und durch den *ipso*- und α -Kohlenstoff des organischen Restes andererseits, zurückgeführt werden. Der große Wert des Asymmetrieparameters der quadrupolaren Kopplung weist auf eine relativ große Abweichung der elektronischen Umgebung um den Lithium-Kern von der Kugelsymmetrie hin. Dies liegt in der verzerrt-tetraedrischen Koordination des Lithium begründet.

Die Ergebnisse der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen stehen im Einklang mit der im Festkörper aus Röntgenbeugungsdaten^[142] ermittelten Struktur, nach der Verbindung **3a** als Kontaktionenpaar vorliegt.

6.9 Der Komplex α -(Trimethylsilyl)-benzylolithium · PMDTA (**3b**)

Von der Stammverbindung Trimethylsilyllithium ist ein weiterer Komplex mit dem Ligand N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) literaturbekannt.^[160] Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Fraenkel et al. soll α -(Trimethylsilyl)-benzylolithium · PMDTA (**3b**) in Diethylether-Lösung und in THF-Lösung als Kontaktionenpaar vorliegen.^[160] Dieses Ergebnis wird durch das Auftreten eines 1:1:1 Triplets der Benzylkohlenstoffresonanz mit einer kleinen Kopplungskonstanten von $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 3.7 \text{ Hz}$ gestützt, welches für ein monomeres Vorliegen von **3b** mit einem kleinen kovalenten Anteil für die Benzylkohlenstoff-Lithium Bindung spricht. Daß der Ligand PMDTA als dreizähliger Ligand für Lithium fungiert, wird zum einen durch das Auftreten chemisch nicht äquivalenter Kohlenstoffresonanzen mit gleicher Intensität bei 190 K in [D10]-Diethylether und durch die Kopplungskonstante von $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 3.7 \text{ Hz}$ gestützt, die nach der empirischen Gl. 6-1 auf eine Koordinationszahl von insgesamt KZ = 4 für Lithium schließen läßt.^[161]

$$^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}) = 16/n \quad \text{mit: } n = 3(\text{PMDTA}) + 1(\text{C-Benzyl}) \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Aufgrund der erhaltenen NMR-spektroskopischen Ergebnisse aus Lösungsexperimenten postulierten Fraenkel et al. für **3b** die in Abb. 6-38 gezeigte Struktur.^[160]

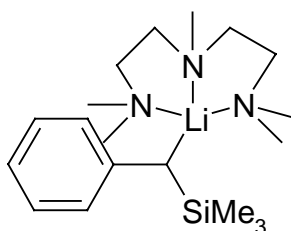


Abb. 6-38: Postulierte Struktur des Kontaktionenpaares von **3b** in Lösung^[160]

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung von **3b** im Festkörper wurde die Verbindung durch Umsetzung von Benzyltrimethylsilan mit einer äquimolaren Menge n-Butyllithium in THF und Anwesenheit von einem Moläquivalent PMDTA analog der Vorschrift von Fraenkel et al. synthetisiert.^[160]

Die Charakterisierung der dargestellten Verbindung im Festkörper wurde durch die Aufnahme eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experimentes bei Raumtemperatur vorgenommen. Das in Abb. 6-39 dargestellte NMR-Spektrum zeigt fünf Resonanzsignale für die aromatischen Kohlenstoffe des Phenylrings sowie ein Signal für den lithiierten Benzyl-Kohlenstoff C- α und ein Signal für die Kohlenstoffe des Trimethylsilyl-Substituenten.

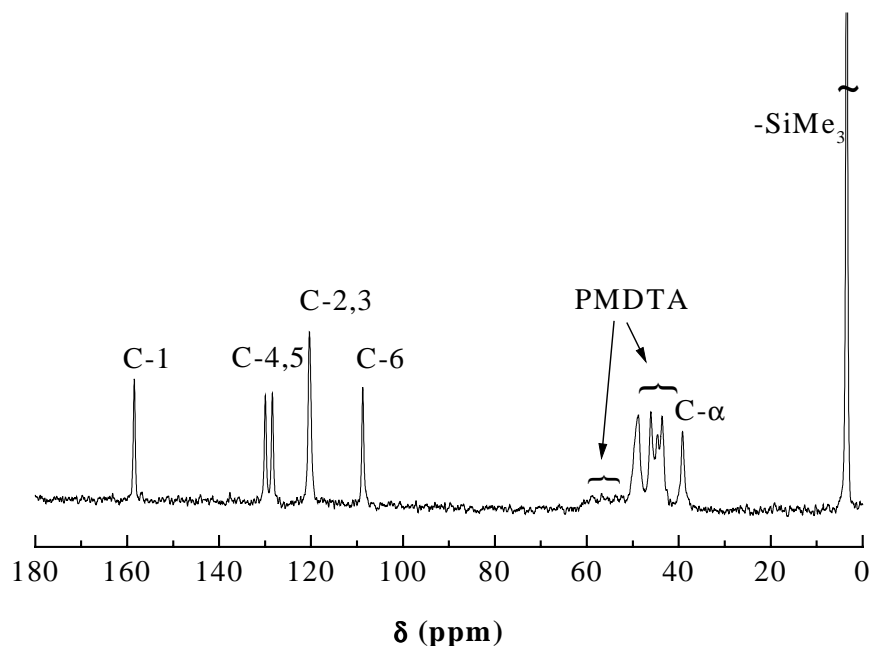


Abb. 6-39: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **3b**

Die Zuordnung der Resonanzsignale wurde analog zu der von Fraenkel et al.^[160] gemachten Zuordnung in Lösung vorgenommen und ist in Tab. 6-10 zur besseren Übersicht dargestellt.

Neben den Resonanzsignalen des organischen Restes sind die Kohlenstoffresonanzen der Methylgruppen des Ligand PMDTA im Spektrum deutlich im Bereich 43-49 ppm zu erkennen. Die Methylen-Kohlenstoffresonanzen des Ligand sind nur andeutungsweise im Bereich von 52-58 ppm zu erkennen. Dies deutet auf eine dipolare Verbreiterung der Signale aufgrund konformativer Beweglichkeit der Kohlenstoffe im Ligand hin und ist resonanztechnisch auf das sogenannte dipolar broadening zurückzuführen.^[159]

Der Vergleich der von Fraenkel erhaltenen chemischen Verschiebungen aus Lösung mit den im Festkörper zu beobachtenden Resonanzen zeigt, daß sich eine gute Übereinstimmung der Werte aus beiden NMR-Experimenten ergibt.

Tab. 6-11: Signalzuordnung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **3b**

| Festkörper δ / ppm | Signal- Zuordnung | Lösung ^[160] δ / ppm |
|----------------------------------|----------------------|---|
| 3.5 | -SiMe ₃ | 2.35 |
| 39.1 | C- α | 39.3 |
| 43.6, 44.6, 46.0, 48.9 (zwei) | N-CH ₃ | 42.0, 43.9, 45.3 47.0, 50.5 |
| 52.0-58.0 (breit) | N-CH ₂ - | 51.4, 54.7 57.2, 57.3 |
| 108.8 | C- <i>para</i> | 109.0 |
| 120.4 | C- <i>ortho</i> | 119.95, 120.05 |
| 128.4, 130.0 | C- <i>meta</i> | 128.0 |
| 158.5 | C- <i>ipso</i> | 158.7 |

Die zeigt, daß α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · PMDTA (**3b**) im Festkörper in gleicher Form vorliegen sollte wie in Lösung. Die mit $\Delta\delta = -0.2$ ppm nur sehr geringen Abweichungen der chemischen Verschiebungen im Festkörper von den Lösungswerten für den Benzyl-Kohlenstoff C- α , den *para*-Kohlenstoff und den *ipso*-Kohlenstoff, deuten auf eine weitgehend gleiche elektronische Ladungsverteilung des Anion im Festkörper und Lösung hin. Das Aufspalten der Resonanz für die *meta*-Kohlenstoffe wird auf eine gehinderte Rotation des Phenylrings im Festkörper zurückgeführt. Daß die Signale für die *ortho*-Kohlenstoffe des Phenylrings im Festkörper-NMR-Spektrum nicht aufspalten kann auf eine geringere Auflösung im Festkörper-Experiment zurückgeführt werden.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experiment und durch Vergleich mit den Lösungs-NMR Daten von Fraenkel et al.^[160] liegt die Vermutung nahe, daß der Komplex α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · PMDTA (**3b**) im Festkörper als Kontaktionenpaar vorliegt.

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung im Festkörper wurde ein $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3b** aufgenommen. Im in Abb. 6-40 dargestellten Spektrum ist ein Signal

bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.45$ ppm zu erkennen. Dies deutet darauf hin, daß für **3b** im Festkörper nur eine Lithium-Spezies vorliegt.

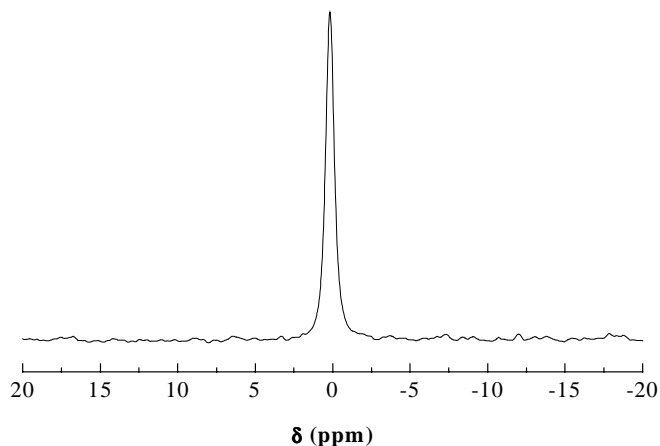


Abb. 6-40: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3b**

Zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **3b** wurde ein $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

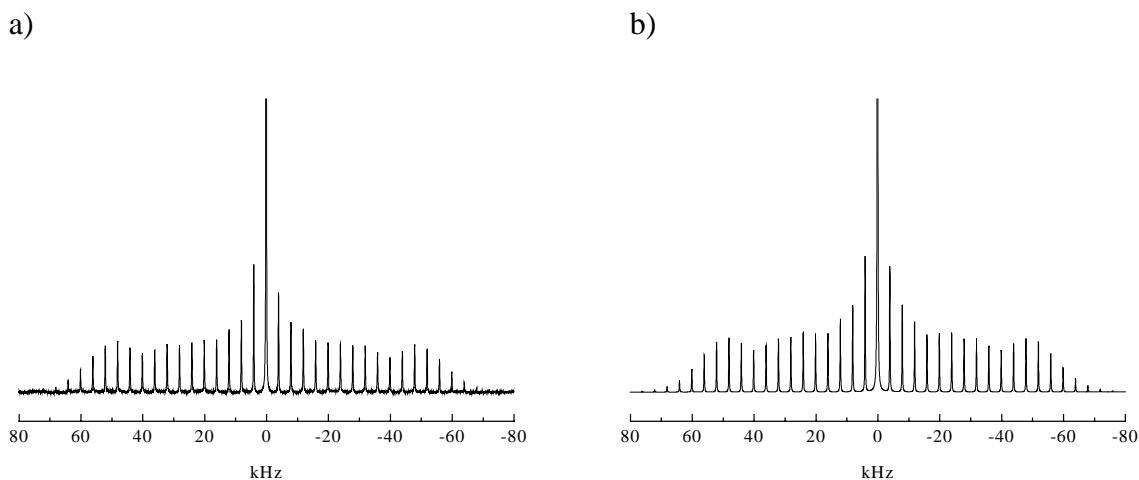


Abb. 6-41: a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3b** und b) QUASAR-Simulation

Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 128$ kHz und $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.98$ gefunden. Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 wird ein Wert von $\delta(^7\text{Li}) = 0.49$ ppm gefunden.

Der Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 128$ kHz und der Wert des Asymmetrieparameters der quadrupolaren Kopplung von $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.98$ weisen im Einklang mit den Ergebnissen aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experiment eindeutig darauf hin, daß **3b** im Festkörper als Kontaktionenpaar vorliegt.

6.9.1 Kristallstruktur von α -(Trimethylsilyl-)benzylithium · PMDTA

Da von α -(Trimethylsilyl-)benzylithium · PMDTA (**3b**) keine Kristallstrukturanalyse in der Literatur zur Verfügung stand, die Verbindung bei der Synthese jedoch in farblosen Kristallen anfiel, wurde versucht die Struktur mittels Einkristall-Röntgenbeugung zu lösen (vgl. Anhang 10.3). Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von α -(Trimethylsilyl-)benzylithium · PMDTA (**3b**) ist in Abb. 6-42 dargestellt.

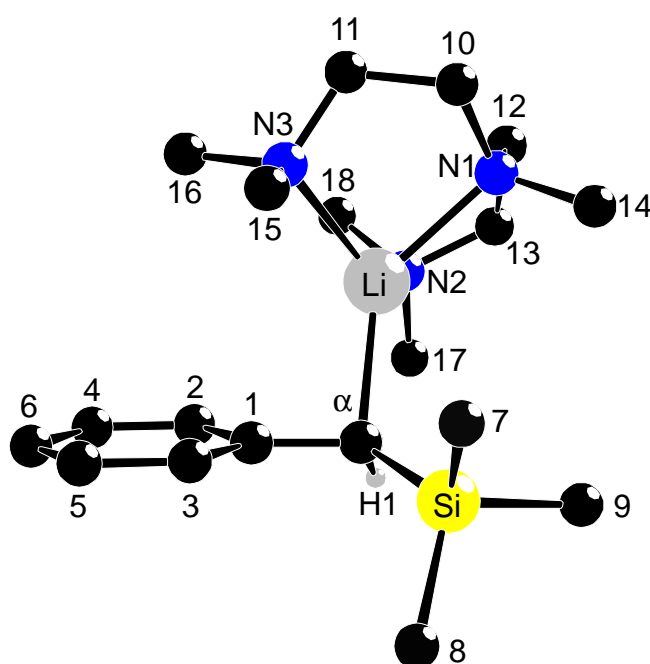


Abb. 6-42: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3b**

Die Verbindung liegt im Festkörper in monomerer Form als Kontaktionenpaar vor und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 1 21/c 1$ (Nr.14). Pro Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. Die Zellkonstanten betragen: $a = 9.103$, $b = 15.833$, $c = 16.573$ Å, $\beta = 102.00^\circ$, $V = 2336.43$ Å³. Lithium ist η^1 -artig an den Benzylkohlenstoff gebunden. Das Lithium-Atom wird verzerrt tetraedrisch durch das Benzyl-Kohlenstoffatom und die drei Stickstoffatome des Ligand N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) koordiniert. Wie aus Abb. 6-42 zu entnehmen ist, ist die Geometrie des Benzylkohlenstoffs $C\alpha$ deutlich pyramidal. In Tab. 6-12 sind ausgewählte Bindungslängen für **3b** aufgelistet.

Der hohe Doppelbindungscharakter der $C\alpha$ -C1 Bindung kommt durch den kurzen Abstand von 143.3 pm zum Ausdruck. Die Bindungslänge der Kohlenstoff-Lithium-Bindung $C\alpha$ -Li

beträgt 221 pm. Eine Bindung des Lithium-Atoms zum *ipso*-Kohlenstoff C2 liegt nicht vor, da der Abstand C1-Li = 276.4 pm zu groß für eine Kohlenstoff-Lithium Bindung ist (250 pm). Daß in α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium \cdot PMDTA (**3b**), wie auch im bereits untersuchten TMEDA-Komplex α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium \cdot TMEDA (**3a**)^[142] eine hyperkonjugative Ladungsstabilisierung durch die Trimethylsilyl-Gruppe vorliegt, zeigt sich in den gemessenen Kohlenstoff-Silizium Bindungslängen. Die C α -Si-Bindung ist mit 180.2 pm deutlich kürzer als die durch die Beanspruchung antibindender Orbitale geschwächten CH₃-Si-Bindungen (186.6, 187.3, 187.4 pm).^[142]

 Tab. 6-12: Ausgewählte Bindungslängen aus der Kristallstruktur von **3b**

| Bindung | Bindungslänge / pm | Bindung | Bindungslänge / pm |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| C α -Li | 221.0 | C1-Li | 276.4 |
| C α -C1 | 143.3 | C α -Si | 180.2 |
| N1-Li | 214.8 | C7-Si | 187.4 |
| N2-Li | 224.4 | C8-Si | 187.3 |
| N3-Li | 213.3 | C9-Si | 186.6 |

Betrachtet man die Stickstoff-Lithium Bindungsabstände in der Festkörperstruktur von **3b**, so fällt auf, daß die Bindungslängen im Vergleich zum TMEDA-Derivat **3a** (202.6 pm 206.9 pm) deutlich größer sind.

 Tab. 6-13: Bindungswinkel und Torsionswinkel aus der Kristallstruktur von **3b**

| Atome | Winkel / ° | Atome | Torsionswinkel / ° |
|-------------------|------------|----------------------|--------------------|
| C1-C α -Li | 96.36 | C3-C1-C α -H1 | 139.1 |
| C1-C α -H1 | 104.89 | C3-C1-C α -Si | 18.5 |
| C1-C α -Si | 124.83 | C3-C1-C α -Li | -113.6 |
| C α -Li-N1 | 133.37 | C1-C α -Li-N1 | 155.46 |
| C α -Li-N2 | 111.39 | C1-C α -Li-N2 | -102.38 |
| C α -Li-N3 | 119.44 | C1-C α -Li-N3 | 42.19 |
| N1-Li-N2 | 83.81 | C α -Li-N1-N2 | 113.72 |
| N1-Li-N3 | 84.98 | C α -Li-N1-N3 | 137.90 |
| N2-Li-N3 | 118.78 | C α -Li-N2-N3 | -141.99 |

Dies liegt im Übergang vom zweizähligen Ligand TMEDA zum sterisch anspruchsvolleren dreizähligen Ligand PMDTA begründet. Jedoch scheint die Dimethylamino-Gruppe des N2-Stickstoffs vom PMDTA-Ligand weniger Beitrag zur Koordination des Lithium zu leisten, was durch den im Vergleich zu den Bindungsabständen N1-Li (214.8 pm) und N3-Li (213.3 pm) größeren Abstand von N2-Li = 224.4 pm zum Ausdruck kommt.

Die pyramidale Umgebung um das benzyliche Kohlenstoff-Atom C- α und um das zentrale Lithium-Atom wird durch Analyse der Torsionswinkel aus der Kristallstrukturanalyse deutlich. Die Summe der Abwinkelungen vom Torsionswinkel 0° bzw. 180° beträgt für das benzyliche Wasserstoff-Atom und das Silizium-Atom der Trimethylsilyl-Gruppe insgesamt $\angle = 59.4^\circ$. Am zentralen Lithium-Atom wird für die Stickstoff-Atome N1 und N3 insgesamt eine Summe der Abwinkelung vom Torsionswinkel 0° bzw. 180° von $\angle = 66.7^\circ$ gefunden. In Tab. 6-13 sind ausgewählte Bindungswinkel und Torsionswinkel für **3b** aufgelistet. Abb. 6-43 zeigt die Newman-Projektionen für die Abwinkelungen der umgebenden Atome für den Benzyl-Kohlenstoff C α und des zentralen Lithium-Atom.

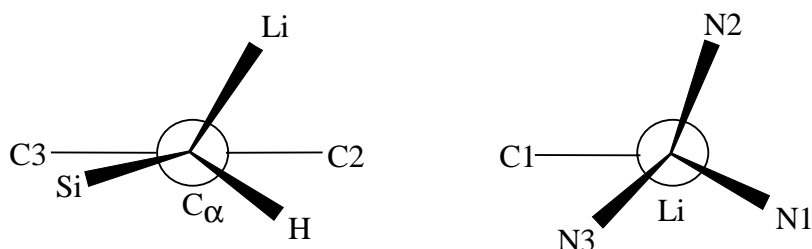


Abb. 6-43: Newman-Projektionen der Abwinkelungen an den Atomen C α und Li für **3b**

Zusammenfassend kann zur Struktur von **3b** im Festkörper gesagt werden, daß der benzyliche Kohlenstoff C- α deutlich pyramidal ist. Lithium ist an das α -Kohlenstoffatom des organischen Restes η^1 -artig gebunden. Die für ein Lithiumatom bevorzugte Koordinationszahl von KZ = 4 wird durch die η^3 -artige Koordination des Ligand PMDTA komplettiert.

Mit α -(Trimethylsilyl)-benzylolithium · PMDTA (**3b**) wird erstmals eine Struktur vorgestellt, in der Lithium η^1 -artig an eine Trimethylsilyl-substituierte Benzylverbindung gebunden ist. In der Literatur wurde bisher immer nur eine höhere als eine η^1 -artige Koordination des Lithium an Trimethylsilyl-substituierte Benzylverbindungen, wie in **3a** gefunden.^[142]

6.10 Der Komplex α -(Trimethylsilyl)-benzylolithium · (12-Krone-4)₂ (**3c**)

Der Komplex α -(Trimethylsilyl)-benzylolithium · (12-Krone-4)₂ (**3c**) wurde durch Umsetzung von Benzyltrimethylsilan mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium in THF bei 0°C und in Gegenwart von zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 synthetisiert. Der Komplex fiel nach Überschichten der Lösung mit *n*-Hexan bei -27°C als orangefarbenes Pulver aus.

Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Verbindung im Festkörper wurde zunächst ein ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **3c** aufgenommen (Abb. 6-44).

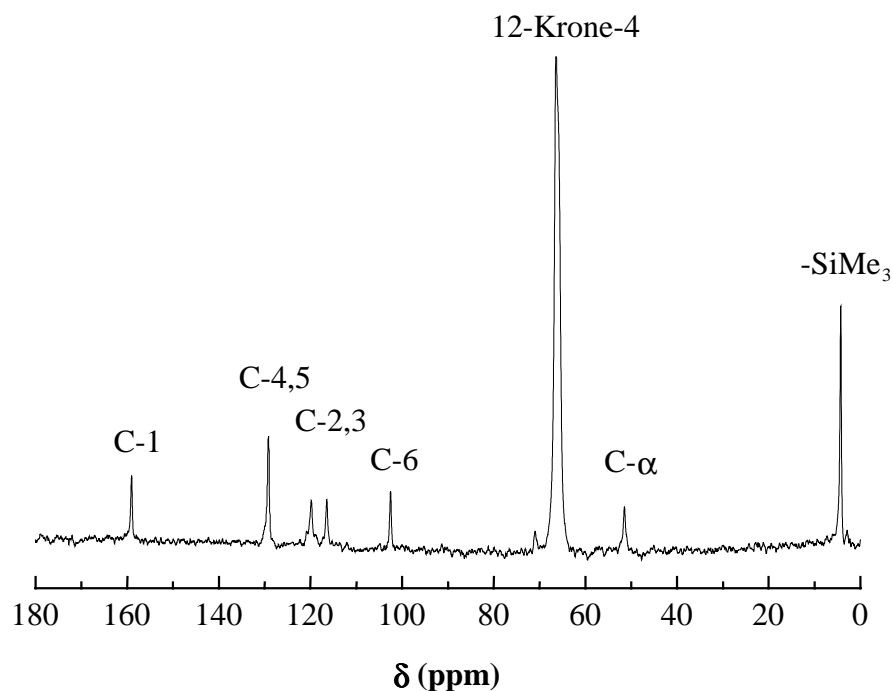


Abb. 6-44: ¹³C{¹H}-CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **3c**

Im abgebildeten Festkörper-NMR-Spektrum sind fünf Signale für die aromatischen Kohlenstoffe des Phenylrings, sowie ein Signal für den benzylichen Kohlenstoff C- α und ein Signal für die Kohlenstoffe des Trimethylsilyl-Substituenten zu erkennen. Die Zuordnung der beobachteten Signale zu den Kohlenstoffatomen von **3c** ist in Tab. 6-14 dargestellt.

Neben den Resonanzsignalen des organischen Restes sind die Kohlenstoffresonanzen der Methylen-Kohlenstoffatome des Ligand 12-Krone-4 als sehr intensives Signal bei 66.4 ppm zu erkennen.

Tab. 6-14: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3c**

| Festkörper | Signal- |
|----------------|--------------------|
| δ / ppm | Zuordnung |
| 4.3 | -SiMe ₃ |
| 51.5 | C- α |
| 66.4 | 12-Krone-4 |
| 102.5 | C- <i>para</i> |
| 116.4, 119.8 | C- <i>ortho</i> |
| 129.2 | C- <i>meta</i> |
| 159.0 | C- <i>ipso</i> |

Die chemische Verschiebung für den Benzylkohlenstoff C- α erscheint mit 51.5 ppm um ca. 10 ppm ungewöhnlich weit tieffeldverschoben im Vergleich zu den C- α Resonanzen der benzyllischen Kohlenstoffe der Kontaktionenpaare **3a** und **3b**. Dahingegen erscheint der *para*-Kohlenstoff C-6 bei höherem Feld als bei dem TMEDA und PMDTA Komplex. Dies deutet auf eine stark delokalisierte negative Ladung im aromatischen System hin. Die Aufspaltung der Signale für die *ortho*-Kohlenstoffe C-2 und C-3 weisen auf eine gehinderte Rotation des Phenylrings im Festkörper hin.

Die starke Tieffeldverschiebung des C- α Kohlenstoffsignals um ca. 10 ppm und die Hochfeldverschiebung des *para*-Kohlenstoffsignals bestärken die Hypothese, daß **3c** im Festkörper - wie auch schon die Komplexe **1d** und **2c** mit zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 - als solvensgetrenntes Ionenpaar (SIP) vorliegt.

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung im Festkörper wurde ein $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3c** aufgenommen.

Im in Abb. 6-45 dargestellten Spektrum wird ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.34$ ppm beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß für **3c** im Festkörper eine Lithium-Spezies als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt.

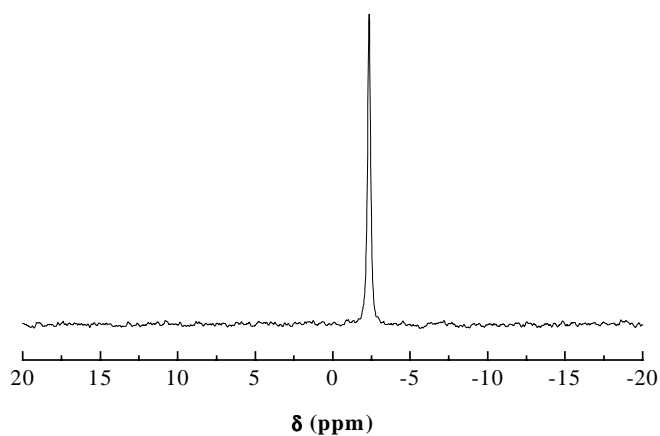


Abb. 6-45: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **3c**

Zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **3c** wurde ein $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. In Abb. 6-46 sind das $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3c** und die QUASAR-Simulation dargestellt.

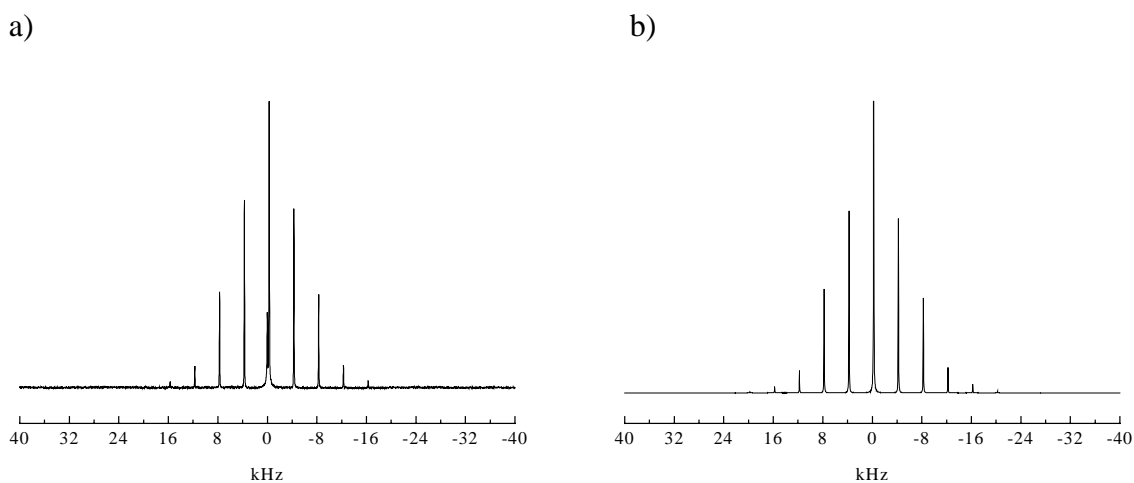


Abb. 6-46: a) $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3c** und b) QUASAR-Simulation

Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 28$ kHz und $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.01$ gefunden. Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 wird ein Wert von $\delta(^7\text{Li}) = -2.35$ ppm gefunden.

Der kleine Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 28$ kHz weist nach Vergleich der Quadrupolkopplungen der bereits untersuchten Komplexe **1d** und **2c** darauf hin, daß Lithium in **3c** ebenfalls als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt.

Der kleine Wert des Asymmetrieparameters der quadrupolaren Kopplung von $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.01$ spricht für eine weitgehend symmetrische Ladungsverteilung um den Lithiumkern, der durch zwei 12-Krone-4 Einheiten bei der Komplexierung erzeugt wird.

Die erhaltenen Ergebnisse aus den Festkörper-NMR Untersuchungen sprechen eindeutig dafür, daß **3c** im Festkörper als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt.

6.11 Der Komplex Diphenylmethyllithium · 3THF (4a)

Der Komplex Diphenylmethyllithium · 3THF (**4a**) wurde durch Umsetzung von Diphenylmethan mit 1.1 Moläquivalenten *n*-Butyllithium in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und *n*-Hexan (1:3) bei 0°C synthetisiert. Kristalle von **4a** erhielt man durch Kühlen der Lösung auf -27°C.

Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung der synthetisierten Verbindung wurde zunächst ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abb. 6-47 dargestellt ist.

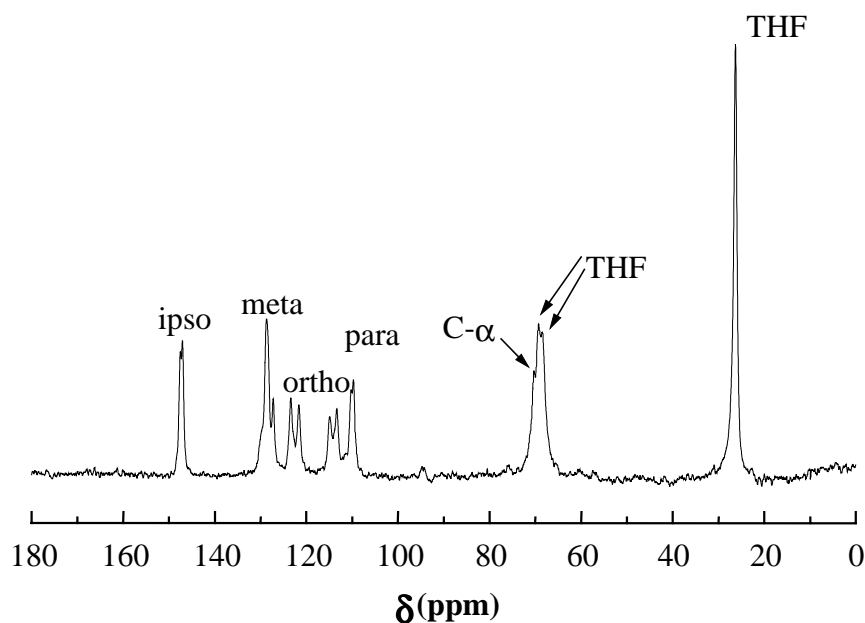


Abb. 6-47: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **4a**

Man findet im NMR-Spektrum insgesamt vierzehn Resonanzsignale, die gemäß Tab. 6-15 zugeordnet werden können. Die Signale für den THF-Ligand liegen bei $\delta = 26.3$, 68.4 und 69.3 ppm. Das Signal des lithiierten Kohlenstoffatoms C- α ist bei $\delta = 70.3$ ppm zu finden. Für die *para*-Kohlenstoffatome werden Resonanzen bei 109.8 ppm und 110.3 ppm beobachtet, die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome des Aromaten sind bei 147.1 ppm und 147.6 ppm zu finden.

Tab. 6-15: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **4a**

| δ / ppm | Signal- Zuordnung | δ / ppm | Signal- Zuordnung |
|----------------|----------------------|----------------|----------------------|
| 26.3 | THF | 113.4, 114.9 | C-ortho |
| 68.4, 69.3 | THF | 121.6, 123.4 | C-ortho |
| 70.3 | C- α | 127.2, 128.7 | C-meta |
| 109.8, 110.3 | C-para | 147.1, 147.6 | C- <i>ipso</i> |

Chemische Verschiebungswerte für die Arylmethyl-Carbanionen-Kohlenstoffatome von Triphenylmethylolithium, Diphenylmethylolithium und Benzylolithium in den Lösungsmitteln THF und Benzol wurden erstmals von Takahashi et al. 1974 vorgestellt.^[162] Die Autoren berichten über stark unterschiedliche Verschiebungswerte für Diphenylmethylolithium in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Besonders signifikante Änderungen der chemischen Verschiebung gegenüber der Resonanz in THF-Lösung wurde in Benzol beim α -Kohlenstoffatom und den *para*-Kohlenstoffresonanzen beobachtet. Für die NMR-spektroskopische Untersuchung in Benzol wurde von der Verbindung in THF das Lösungsmittel weitestgehend abdestilliert und der Rückstand in Benzol gelöst. Es wird von den Autoren angegeben, daß in der Probe ein mindestens äquimolares Verhältnis des Lösungsmittels THF zur lithiierten Spezies verblieb.^[162]

 Tab. 6-16: ^{13}C -Verschiebungswerte der aromatischen Kohlenstoffe von **4a** in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels nach Takahashi et al.^[162]

| Lösungsmittel | $\delta(^{13}\text{C})$ / ppm | | | | |
|---------------|-------------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| | C- α | <i>ipso</i> | <i>ortho</i> | <i>meta</i> | <i>para</i> |
| THF | 78.8 | 147.7 | 117.8 | 128.4 | 107.2 |
| Benzol | 68.7 | 147.9 | 118.9 | 130.2 | 112.0 |

Die beobachtete starke Hochfeldverschiebung der α -Kohlenstoffresonanz, verbunden mit der Tieffeldverschiebung des *para*-Kohlenstoffsignals beim Übergang von THF zu Benzol kann daher auf das Vorhandensein von THF in der benzolischen Lösung und eine dadurch ermöglichte Koordination der lithiierten Spezies durch den Ligand THF in Form eines Kontaktionenpaares zurückgeführt werden.

Das Augenmerk der Autoren lag jedoch mehr auf der Untersuchung des Rehybridisierungseffektes der Kohlenstoffatome als auf der Charakterisierung von Ionenpaareffekten in den betreffenden Lösungsmitteln. Daher wurden die Ergebnisse aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen im Hinblick auf die Art des vorliegenden Ionenpaares von den Autoren nicht näher diskutiert.

In den Folgejahren wurden von O'Brien et al. temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Untersuchungen der chemischen Verschiebungswerte von Arylmethylanionen in den Lösungsmitteln THF, 2-Methyl-Tetrahydrofuran (MeTHF) und Dimethoxyethan (DME) durchgeführt.^[163-165] In Tab. 6-17 sind die Ergebnisse der Lösungs-NMR-Untersuchungen der Arbeitskreise um Takahashi und O'Brien bezüglich der chemischen Verschiebungen des α -Kohlenstoffatoms und der *para*-Kohlenstoffatome von Diphenylmethylithium in Abhängigkeit der Temperatur und des Lösungsmittels dargestellt.^[162, 163, 165]

Tab. 6-17: Lösungs- ^{13}C -NMR-Daten in ppm für Diphenylmethylithium in Abhängigkeit des Lösungsmittels und der Temperatur

| Lösungsmittel | T / °C | C- α | C- <i>para</i> | Ionenpaar | Literatur |
|---------------|--------|-------------|----------------|-----------|------------|
| THF | 25 | 78.8 | 107.2 | GG** | [162] |
| Benzol | 25 | 68.7 | 112.0 | CIP | [162] |
| THF | 54 | 76.5 | 107.5 | GG** | [163, 165] |
| MeTHF | 75 | 69.9 | 110.5 | CIP | [163, 165] |
| DME | 80 | 76.7 | 107.8 | GG** | [163, 165] |
| THF | -54 | 80.7 | 106.1 | SIP | [163, 165] |
| MeTHF | -46 | 80.0 | 106.1 | SIP | [163, 165] |
| DME | -35 | 81.3 | 105.9 | SIP | [163, 165] |

** Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar und solvensgetrenntem Ionenpaar

Dabei zeigte sich, daß Diphenylmethylithium bei Raumtemperatur in THF in Form eines temperaturabhängigen Gleichgewichtes zwischen Kontaktionenpaar und solvensgetrenntem Ionenpaar vorliegt. Durch Temperaturniedrigung kann das Gleichgewicht zu Gunsten des solvensgetrennten Ionenpaares verschoben werden. Dies zeigt sich im Vergleich zur Messung bei hoher Temperatur durch eine starke Tieffeldverschiebung des α -Kohlenstoffsignals zu $\delta = 80.7$ ppm und eine Hochfeldverschiebung des *para*-Kohlenstoffsignals zu $\delta = 106.1$ ppm.

Wird an Stelle von THF das schwächer koordinierende Lösungsmittel 2-Methyl-Tetrahydrofuran (MeTHF) gewählt, so zeigt sich, daß bei hoher Temperatur (75°C) Diphenylmethyllithium als reines Kontaktionenpaar vorliegt, was durch das Auftreten der α -Kohlenstoffresonanz bei 69.9 ppm und die Tieffeldverschiebung des *para*-Kohlenstoffsignals zu 110.5 ppm untermauert wird. Wird die Temperatur der Probe bis auf einen Wert von –46°C verringert, so wird eine drastische Änderung der Kohlenstoffresonanzen beobachtet. Das Auftreten der α -Kohlenstoffresonanz bei 80.0 ppm und die Hochfeldverschiebung des *para*-Kohlenstoffsignals zu 106.1 ppm weist auf eine weitgehende Delokalisierung einer negativen Ladung im aromatischen System hin und impliziert dadurch, daß die Verbindung als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt.^[163, 165]

Wird als Lösungsmittel DME gewählt, so werden ähnliche Verhältnisse wie in THF gefunden. Bis zu einer Temperatur von 80°C wird in diesem Lösungsmittel ein Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar und solvensgetrenntem Ionenpaar gefunden. Wird die Temperatur bis auf –35°C verringert, so werden für das α -Kohlenstoffatom und die *para*-Kohlenstoffe chemische Verschiebungswerte von $\delta = 81.3$ ppm bzw. $\delta = 105.9$ ppm beobachtet.^[163, 165]

Die Ergebnisse aus den Lösungs-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß für das α -Kohlenstoffatom von Diphenylmethyllithium eine chemischen Verschiebung von ca. 70 ppm für das Vorliegen eines Kontaktionenpaares und eine chemischen Verschiebung von ca. 80 ppm für das Vorliegen eines solvensgetrenntes Ionenpaar charakteristisch ist.^[162, 163]

Aus einer Auftragung der α -Kohlenstoffresonanzen der Alkalimetallcarbanionen von Diphenylmethan in THF gegen den reziproken Ionenradius der Alkalimetallkationen wird von O'Brien et al. ein Wert von $\delta = 70.1$ ppm für den Grenzfall eines Kontaktionenpaares für Diphenylmethyllithium in THF gefunden.^[163]

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungswerte für C- α und C-*para* von **4a** mit den Lösungswerten aus der Literatur, hier besonders mit denen von Takahashi et al. in THF bzw. Benzol und von O'Brien in THF und MeTHF erhaltenen, weist darauf hin, daß Verbindung **4a** im Festkörper als Kontaktionenpaar vorliegt.^[162, 163, 165]

Zur weiteren Untersuchung von **4a** im Festkörper wurde ein ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. Man findet für Lithium-6 ein Resonanzsignal bei $\delta = -0.9$ ppm (Abb. 6-48). Das Auftreten nur eines Signals im NMR-Spektrum zeigt, daß im Festkörper eine einheitliche Lithiumspezies vorhanden ist.

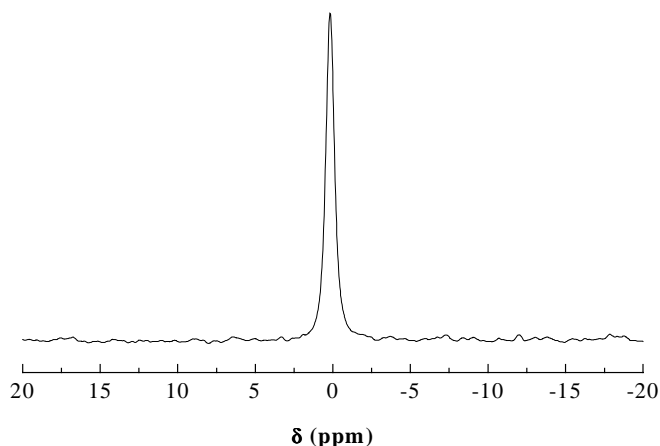


Abb. 6-48: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **4a**

Zur Untersuchung der Umgebung um den Lithiumkern wurde ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **4a** gemessen (Abb. 6-49). Dabei ist ein ausgeprägtes Rotationsseitenbandenmuster für die Lithium-7 Resonanz zu erkennen. Die chemische Verschiebung des Zentralübergangs liegt bei $\delta = -0.9$ ppm und stimmt mit der Resonanz aus dem ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Experiment überein.

Durch Simulation des Rotationsseitenbandenmusters des experimentellen ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums mit dem Programmpaket QUASAR wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung Werte von $\chi({}^7\text{Li}) = 44$ kHz bzw. $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.49$ ermittelt.^[125]

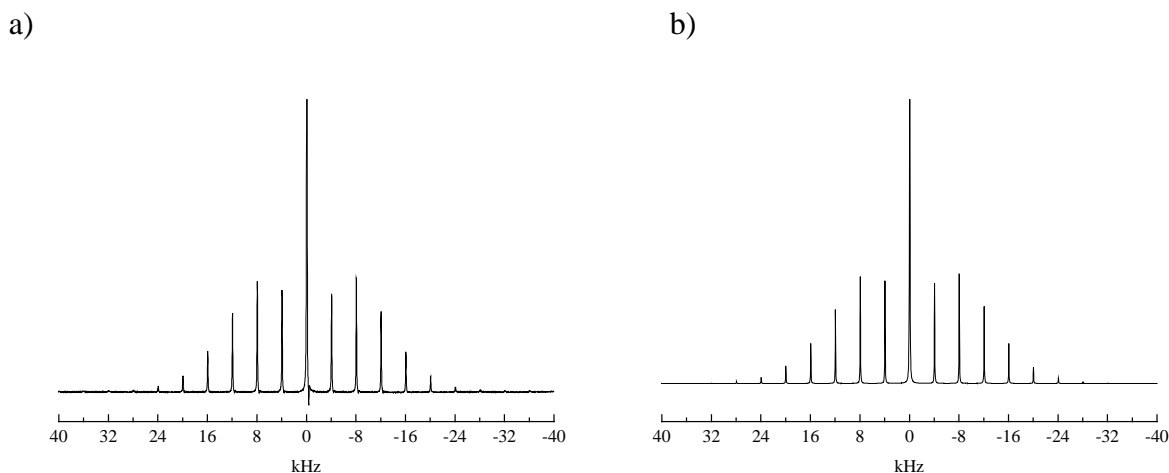


Abb. 6-49 a) ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **4a** und b) QUASAR-Simulation

Der kleine Wert der Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 44$ kHz weist der Größe nach zu urteilen auf das Vorliegen eines solvensgetrennten Ionenpaares hin. Der Wert des Asymmetrieparameters der quadrupolaren Kopplung von $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.49$ zeigt, daß für den Lithiumkern in **4a** eine starke Abweichung der von der Kugelsymmetrie für die elektronische Ladungsverteilung vorliegt.

Daß für Kontaktionenpaare nicht zwingend eine große Quadrupolkopplung gemessen wird, konnte von Johnels et al. 1998 gezeigt werden.^[154] So wird für den untersuchten Komplex [Cyclopentadienyllithium · 12-Krone-4] (**14**), der nach Röntgenstrukturuntersuchungen^[150] als Kontaktionenpaar vorliegt, eine Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 21$ kHz und ein Asymmetrieparameter von $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.5$ ermittelt.^[154] Es muß jedoch beachtet werden, daß der Betrag der Quadrupolkopplung $\chi({}^7\text{Li})$ letztlich durch die Symmetrie der Ladungsverteilung um den Lithiumkern bestimmt wird. Die vorliegende Bindungssituation hat somit im hier vorliegenden Fall nur einen indirekten Einfluß auf die Quadrupolkopplung.

Andererseits wurden für solvensgetrennte Ionenpaare der Form $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ in den Verbindungen [Fluorenyl]⁻ $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (**7**) und [Ethylenbisfluorenyl]²⁻ $2[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (**8**) von Johnels et al. Quadrupolparameter von $\chi({}^7\text{Li}) = 27$ kHz und $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.75$ (**7**) bzw. $\chi({}^7\text{Li}) = 44$ kHz und $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.46$ (**8**) gemessen.^[101] Allerdings sind die beobachteten ${}^7\text{Li}$ chemischen Verschiebungswerte für diese solvensgetrennten Ionenpaare mit $\delta = -2.6$ bzw. $\delta = -1.8$ ppm verschieden.

Allein anhand der Ergebnisse aus den ${}^7\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und nach Vergleich mit Literaturwerten kann daher abschließend nicht eindeutig geklärt werden, in welcher Ionenpaarstruktur **4a** im Festkörper vorliegt. Sollte Verbindung **4a** als solvensgetrenntes Ionenpaar im Festkörper vorliegen, so müßte die Integration der Signale im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum ein Verhältnis von THF zu lithiiertes Spezies von 4:1 ergeben. Des weiteren sollte, wie bereits diskutiert, die Resonanz des lithiierten α -Kohlenstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von ca. 80 ppm zu beobachten sein. Die chemische Verschiebung für ${}^{6,7}\text{Li}$ müßte im solvensgetrennten Fall im Bereich von -1.8 – -2.6 ppm liegen.^[101]

Die Ergebnisse aus den eigenen Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen vielmehr alle dafür, daß **4a** als Kontaktionenpaar im Festkörper vorliegt. Sowohl die chemische Verschiebung für das α -Kohlenstoffatom (70.3 ppm) als auch die Integration der Signale im ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum, die ein Verhältnis von THF zu lithiiertes Spezies von 3:1 ergeben, stützen dieses Ergebnis. Daß die Resonanzfrequenz für den Lithiumkern in **4a** mit $\delta = -0.9$ ppm stark von dem von Johnels et al.^[101] gefundenen Bereich für solvensgetrennte Lithiumkationen der Form $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ von $\delta = -1.8 - -2.6$ ppm abweicht, zeigt eindeutig, daß hier kein solvensgetrenntes Ionenpaar sondern ein Kontaktionenpaar vorliegt.

6.12 Der Komplex Diphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ (**4b**)

Mit dem Komplex Diphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ (**4b**) liegt ein Beispiel für ein solvensgetrenntes Ionenpaar mit bekannter Struktur im Festkörper vor. Die Röntgenstruktur von **4b** wurde im Jahr 1985 von M. M. Olmstead und P. P. Power aufgeklärt.^[153]

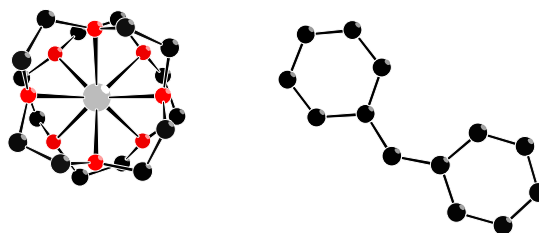


Abb. 6-50: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4b**

Aus dem Ausschnitt der Kristallstruktur von **4b** wird deutlich, daß das Lithiumkation durch zwei Kronenethermoleküle sandwichartig koordiniert wird. Das zentrale Lithiumkation wird durch alle Sauerstoffdonoratome der beiden Ligandeneinheiten koordiniert und gelangt so insgesamt zu einer Koordinationszahl von $KZ = 8$. Die Abstände zwischen Sauerstoff und Lithium liegen zwischen 233 pm und 241 pm.^[153]

Das im Kristallverbund isoliert vorliegende Carbanion weist zwischen *ipso*-Kohlenstoff und dem carbanionischen Zentrum einen bemerkenswert großen Winkel von 132.14° auf. Der Torsionswinkel von 178.84° weist auf eine weitgehend koplanare Anordnung der Phenylringe hin. Diese koplanare Anordnung der Phenylringe ermöglicht eine starke Delokalisierung der negativen Ladung über das aromatische System.^[153]

Verbindung **4b** wurde nach der Literaturvorschrift von M. M. Olmstead und P. P. Power durch Umsetzung von Diphenylmethan in THF mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium unter Anwesenheit von zwei Moläquivalenten 12-Krone-4 synthetisiert.^[153]

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindung wurde ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Zuordnungen der beobachteten Kohlenstoffresonanzen zu den aromatischen Kohlenstoffatomen sind in Tab. 6-18 dargestellt.

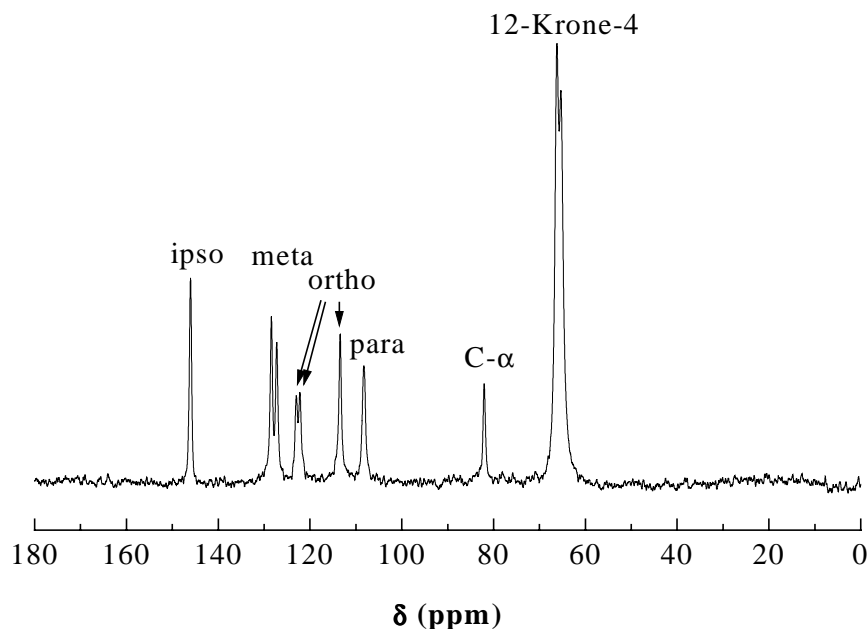


Abb. 6-51: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **4b**

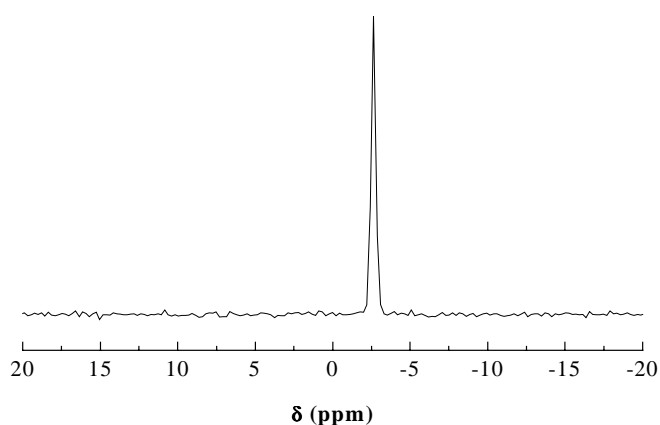
Für den Ligand 12-Krone-4 werden im NMR-Spektrum zwei Signale bei 65.3 und 66.2 ppm gefunden. Der Kohlenstoff des carbanionischen Zentrums von **4b** ist bei $\delta = 82.1$ ppm zu beobachten und weist durch die bemerkenswerte Tieffeldverschiebung des Signals gegenüber der Resonanz von **4a** (70.3 ppm) auf ein stark delokalisiertes Anion, und damit auf ein solvensgetrenntes Ionenpaar hin.

Für die *para*- und *ipso*-Kohlenstoffe des aromatischen Systems werden jeweils ein Signal bei 108.3 ppm bzw. 146.0 ppm gefunden, was auf die koplanare Anordnung der Phenylringe im Anion und die chemische Äquivalenz der Kohlenstoffe zurückzuführen ist. Signale für die *ortho*-Kohlenstoffe des Carbanions werden im NMR-Spektrum bei 113.4 ppm, 122.2 und 123.0 ppm beobachtet. Der Vergleich der Festkörper-NMR-Daten mit den Lösungsdaten von O'Brien et al. zeigt eine gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungswerte.^[163, 165]

Tab. 6-18: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **4b**

| Festkörper | | Lösung ^[163, 165] |
|---------------------|-----------------|------------------------------|
| δ/ppm | Zuordnung | δ/ppm |
| 65.3 | 12-Krone-4 | - |
| 66.2 | 12-Krone-4 | - |
| 82.1 | C- α | 80.7 |
| 108.3 | C- <i>para</i> | 106.1 |
| 113.4 | C- <i>ortho</i> | 112.5 |
| 122.2 | C- <i>ortho</i> | 117.6 |
| 123.0 | C- <i>ortho</i> | 121.4 |
| 127.3 | C- <i>meta</i> | 127.8 |
| 128.4 | C- <i>meta</i> | 128.7 |
| 146.0 | C- <i>ipso</i> | 146.4 |

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung im Festkörper wurde ein $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **4b** aufgenommen. Wie für den Fall eines solvensgetrennten Ionenpaares erwartet, wird ein weit hochfeldverschobenes Resonanzsignal bei $\delta = -2.4$ ppm beobachtet (Abb. 6-52).


 Abb. 6-52: $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **4b**

Die drastische Abschirmung des Lithiumkerns wird durch die Koordinationszahl $\text{KZ} = 8$ des Kations durch den Ligand 12-Krone-4 hervorgerufen, wodurch eine weitgehend symmetrische

elektronische Umgebung am Ort des Kerns erzeugt wird. Der Wert der chemischen Verschiebung von $\delta = -2.4$ ppm, weist im Einklang mit den Untersuchungen an **1d**, **2c** und **3c** auf das Vorliegen eines solvensgetrennten Ionenpaares hin.

Zur weiteren Untersuchung der Umgebung des Lithiumkerns und zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithium in **4b** wurde ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

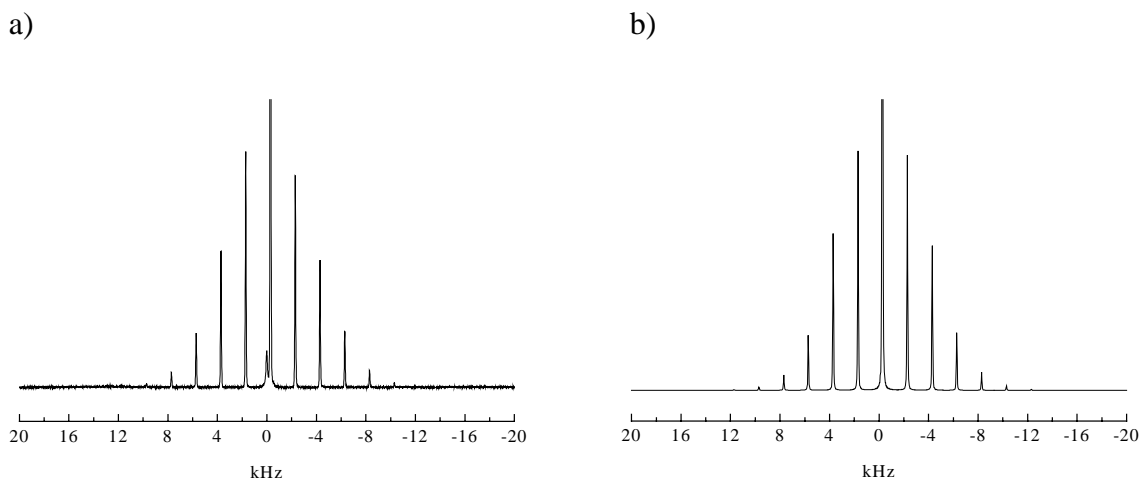


Abb. 6-53: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **4b** und b) QUASAR-Simulation

Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] wurde für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung ein Wert von $\chi({}^7\text{Li}) = 15$ kHz und $\eta_{\text{Q}}({}^7\text{Li}) = 0.50$ ermittelt. Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 wird ein Wert von $\delta({}^7\text{Li}) = -2.4$ ppm beobachtet, der bereits für die solvensgetrennten Ionenpaaren in **1d**, **2c** und **3c** gefunden wurde. In Abb. 6-53 sind das gemessene ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **4b** und die QUASAR-Simulation des experimentellen Spektrums abgebildet.

Der kleine Wert der Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 15$ kHz weist somit auf das Vorliegen der Verbindung als solvensgetrenntes Ionenpaar (SIP) hin. In Festkörper-NMR-Untersuchungen von Johnels et al. an Cyclopentadienylkomplexen des Lithium mit unterschiedlichen Liganden, ist bereits von einem $\text{Li}(12\text{-Krone-4})_2^+$ solvensgetrenntem Kation mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.4$ ppm und einer Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 39$ kHz berichtet worden.^[154]

Für **4b** werden aus den Festkörper-NMR-Experimenten Ergebnisse gefunden, die eindeutig mit der Röntgenstruktur eines solvensgetrennten Ionenpaares in Einklang stehen.^[153] Für die Resonanz des carbanionischen α -Kohlenstoffatoms in **4b**, wird gegenüber dem lithiierten α -Kohlenstoffatom in **4a** eine Änderung der chemischen Verschiebung um 11,8 ppm zu tieferem Feld beobachtet.

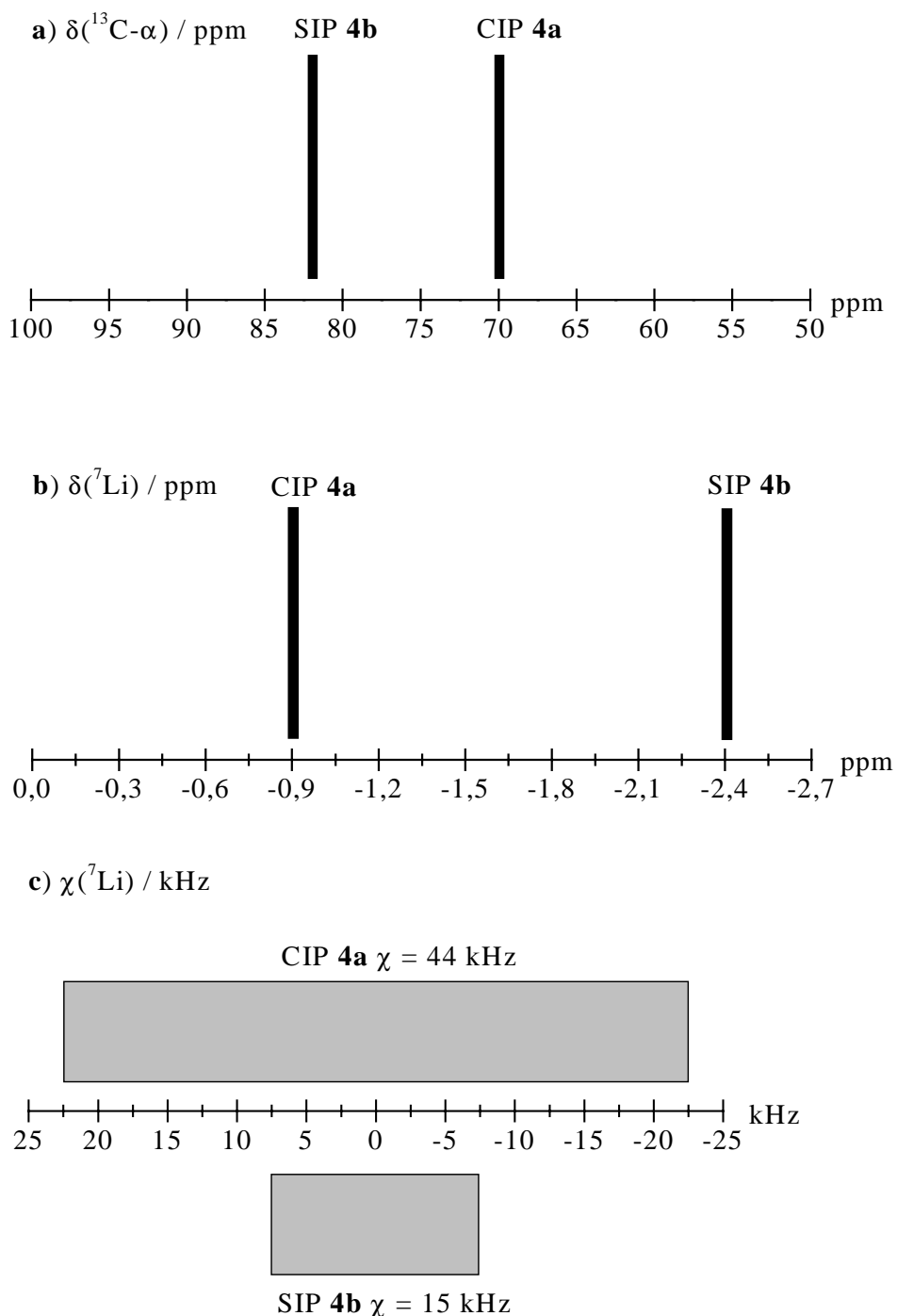


Abb. 6-54: Charakteristische Unterschiede der NMR-Parameter von **4a** und **4b**

Diese drastische Änderung der α -Kohlenstoffresonanz beim Wechsel der Ionenpaarstruktur wurde bereits bei den Untersuchungen von **1a-d**, **2a-c** und **3a-c** gefunden, so daß die Struktur von **4a** als Kontaktionenpaar vor diesem Hintergrund als gesichert gelten kann. In Abb. 6-54 wurden die charakteristischen Unterschiede für die ^{13}C - und ^7Li -NMR-Parameter von **4a** und **4b** nochmals gegenübergestellt. Der Vergleich bestätigt die unterschiedliche Struktur beider Systeme und zeigt, daß eine Quadrupolkopplung kleiner 80 kHz nicht in allen Fällen als Hinweis auf eine SIP Struktur gelten kann. Vor diesem Hintergrund kann die CIP Struktur von **4a** und die SIP Struktur von **4b** als gesichert angesehen werden.

6.13 Der Komplex Triphenylmethyllithium · 3THF (**5a**)

Der Komplex Triphenylmethyllithium · 3THF (**5a**) wurde durch Umsetzung von Triphenylmethan mit 1.1 Moläquivalenten *n*-Butyllithium in einem Lösungsmittelgemisch aus Tetrahydrofuran und *n*-Hexan (1:3) bei 0°C synthetisiert. Kristalle von **5a** erhielt man durch Kühlen der Lösung auf -27°C.

Im in Abb. 6-55 dargestellten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5a** sind zehn Resonanzsignale für Kohlenstoffatome zu erkennen, die gemäß Tab. 6-19 zugeordnet wurden.

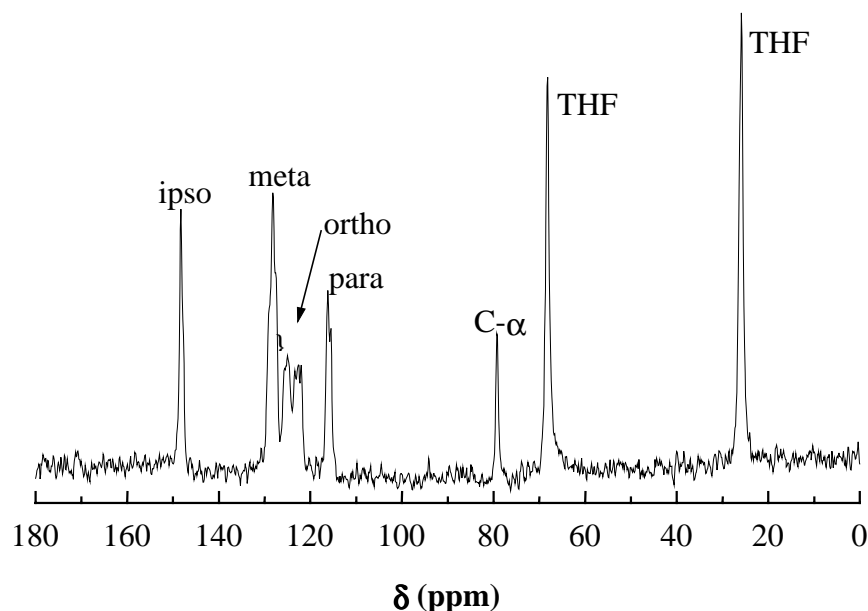


Abb. 6-55: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5a**

Resonanzsignale für den Liganden Tetrahydrofuran werden im NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 26.0$ ppm bzw. 68.4 ppm beobachtet und bestätigen, daß THF in der Festkörper-Probe vorhanden ist.

Für die *ipso*-Kohlenstoffatome wird lediglich ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 148.4$ ppm gefunden, was auf eine chemische Äquivalenz der Kohlenstoffe im Festkörper hindeutet. Signale für die *ortho*-Kohlenstoffatome des aromatischen Gerüsts treten bei chemischen Verschiebungswerten von $\delta = 122.6$, 123.5 , 124.8 und 125.3 ppm auf.

Die Aufspaltung der Signale weist auf eine gehinderte Rotation der Phenylringe im Festkörper hin. In Tab. 6-19 sind neben den beobachteten chemischen Verschiebungen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5a** und der Zuordnung der Signale zu den Kohlenstoffatomen zusätzlich die gemessenen chemischen Verschiebungen aus Lösungsmessungen in THF angegeben.^[162, 166-168]

Tab. 6-19: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5a** und Vergleich der Resonanzen mit Literaturwerten aus THF-Lösung

| Festkörper | Signal- | Bauer^[168] | Buncel^[166, 167] | Takahashi^[162] |
|---------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| δ/ ppm | Zuordnung | δ/ ppm | δ/ ppm | δ/ ppm |
| 26.0 | THF | - | - | - |
| 68.4 | THF | - | - | - |
| 79.4 | C- α | 90.4 | 90.3 | 91.0 |
| 115.6, 116.3 | C- <i>para</i> | 112.8 | 113.2 | 113.3 |
| 122.6, 123.5 | C- <i>ortho</i> | 123.9 | 124.2 | 124.4 |
| 124.8, 125.3 | C- <i>ortho</i> | 123.9 | 124.2 | 124.4 |
| 128.3 | C- <i>meta</i> | 127.9 | 128.1 | 128.3 |
| 148.4 | C- <i>ipso</i> | 149.8 | 150.0 | 150.5 |

Das Resonanzsignal des lithiierten α -Kohlenstoffatoms wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5a** bei $\delta = 79.4$ ppm beobachtet. Es erscheint verglichen mit den Resonanzen von Triphenylmethyllithium in THF-Lösung, bei denen chemische Verschiebungswerte um $\delta = 90$ ppm gemessen wurden, um einen Betrag von ca. 11 ppm ungewöhnlich weit hochfeldverschoben.^[162, 166-168]

Die Resonanzsignale für die *para*-Kohlenstoffatome werden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum bei $\delta = 115.6$ ppm und 116.3 ppm beobachtet und erscheinen verglichen zu den chemischen Verschiebungen aus ^{13}C -NMR-Messungen in THF-Lösung um ca. 3 ppm weit zu tieferem Feld verschoben. Die im Festkörper beobachtete starke Hochfeldverschiebung des Signals für das lithiierte α -Kohlenstoffatom und die Tieffeldverschiebung der *para*-Kohlenstoffresonanz weisen auf eine geänderte elektronische Ladungsverteilung im aromatischen System im Vergleich zur Struktur in Lösung und auf das Vorliegen von **5a** als CIP hin.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie im vorliegenden Komplex wurden die Signale der Kohlenstoffresonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum integriert.

Tab. 6-20: Integration der Kohlenstoffresonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **5a**

| Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen | | | | | |
|--|----------------------|------------------------------|----------------------|---------------|--------------|
| Signal | <i>C-<i>ipso</i></i> | <i>C-α</i> | <i>C-<i>para</i></i> | THF- α | THF- β |
| δ / ppm | 148.4 | 79.4 | 115.6, 116.3 | 68.4 | 26.0 |
| Integral | 3.0 | 0.85 | 2.6 | 5.5 | 6.9 |

Aus der Integration der Signale ergibt sich ein Verhältnis von Triphenylmethyllithium zu THF von 1:3. Dies stützt die Hypothese, daß die Verbindung als Kontaktionenpaar im Festkörper als Triphenylmethyllithium \cdot 3THF vorliegt.

Aus Lösungs-NMR-^[162, 166-168] und UV-spektroskopischen^[169] Untersuchungen von Triphenylmethyllithium ist bekannt, daß die Verbindung in THF als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt. Die Werte für die chemischen Verschiebungen in isotroper Phase beziehen sich daher eindeutig auf die Struktur eines solvensgetrennten Ionenpaares.

Durch Auftragung der α -Kohlenstoffresonanzen der schweren Alkalimetallcarbanionen von Triphenylmethan und Diphenylmethan in THF gegen den reziproken Ionenradius der Alkalimetallkationen wurde von O'Brien et al. versucht, einen Wert für die chemische Verschiebung eines Kontaktionenpaares dieser Verbindung zu finden.^[163, 165]

In Tab. 6-21 sind die Ergebnisse von O'Brien et al. für die chemischen Verschiebungen der α -Kohlenstoffatome der Phenylmethylcarbanionen Diphenylmethyllithium (DPMLi) und Triphenylmethyllithium (TPMLi) und die Zuordnung zur Ionenpaarstruktur dargestellt.

Tab. 6-21: Chemische Verschiebungen der α -Kohlenstoffresonanzen von Phenylmethylcarbanionen nach O'Brien et al. in THF-Lösung^[163, 165]

| Nr. | Verbindung | SIP | CIP | SIP-CIP |
|-----|------------|----------------|----------------|----------------------|
| | | δ / ppm | δ / ppm | $\Delta\delta$ / ppm |
| 1 | DPMLi | 80.7 | 70.1 | 10.6 |
| 2 | TPMLi | 90.2 | 84.3 | 5.9 |

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wird für Diphenylmethyllithium in THF eine Änderung der chemischen Verschiebung um $\Delta\delta = 10.6$ ppm zu höherem Feld für den Fall eines Kontaktionenpaares (CIP) gefunden. Für Triphenylmethyllithium in THF wird hingegen eine schwächere Verschiebung der α -Kohlenstoffresonanzen zu höherem Feld von $\Delta\delta = 5.9$ ppm für ein Kontaktionenpaar ermittelt.

Im Festkörper-NMR-Spektrum finden wir für C- α einen chemischen Verschiebungswert von $\delta = 79.4$ ppm. Dieser Wert ist gut mit einer CIP-Struktur zu vereinbaren. Allerdings ist der α -Kohlenstoff im Festkörper stärker abgeschirmt als nach Tab. 6-21 erwartet. Die Differenz von $\Delta\delta = 10.8$ ppm zwischen den experimentellen δ -Werten für eine SIP-Struktur in Lösung (90.2 ppm) und für ein CIP im Festkörper (79.4 ppm) stimmen aber gut mit der Differenz der chemischen Verschiebungswerte zwischen SIP- und CIP-Struktur ($\Delta\delta = 10.6$ ppm) für DPMLi überein (vgl. Tab. 6-21 Nr.1).

Die weitere Charakterisierung der Verbindung im Festkörper wurde durch die Aufnahme eines ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum durchgeführt. Im in Abb. 6-56 dargestellten Spektrum ist für Lithium ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta({}^6\text{Li}) = -1.37$ ppm zu erkennen.

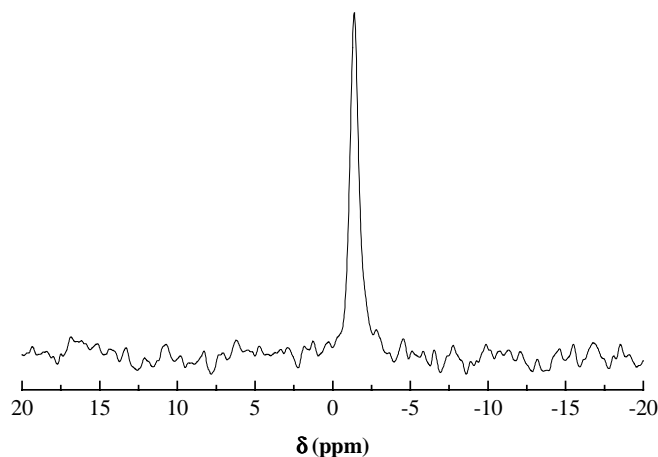


Abb. 6-56: ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **13**

Die Lage des Resonanzsignals deutet darauf hin, daß Lithium eine (diamagnetische) Hochfeldverschiebung durch den Ringstromeffekt des aromatischen Systems erfährt.

Die Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithiumkerns in **5a** wurde durch die Aufnahme eines ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum durchgeführt. In Abb. 6-57 sind das experimentelle Spektrum und die Simulation mit QUASAR^[125] dargestellt.

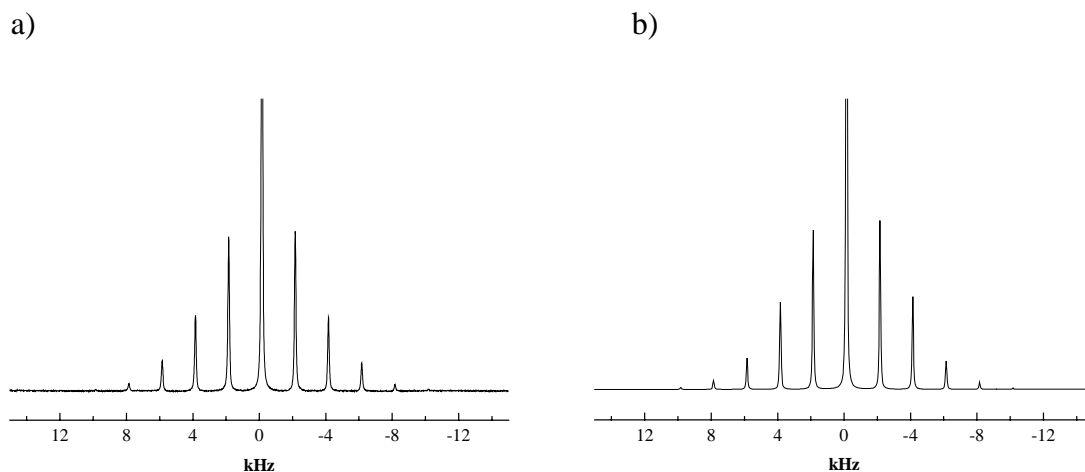


Abb. 6-57: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **5a** und b) QUASAR-Simulation

Die Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR ergab für die Quadrupolkopplung und den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Kopplung Werte von $\chi({}^7\text{Li}) = 14$ kHz bzw. $\eta_Q({}^7\text{Li}) = 0.50$. Für die isotrope chemische Verschiebung von Lithium-7 wurde mit QUASAR ein Wert von $\delta({}^7\text{Li}) = -1.1$ ppm ermittelt.^[125] Dieser Wert steht in gutem Einklang mit dem Verschiebungswert aus der Aufnahme des ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrums. Für die ermittelten Quadrupolparameter von **5a** gilt im Prinzip das gleiche, wie schon für den untersuchten THF-Komplex von Diphenylmethyl-lithium (**4a**).

Obwohl die Quadrupolkopplung für **5a** einen kleinen Wert mit $\chi({}^7\text{Li}) = 14$ kHz aufweist, kann im ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum der Verbindung kein Hinweis darauf gefunden werden, daß die Verbindung als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegt. Die Ergebnisse aus der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung von **5a** weisen vielmehr darauf hin, daß die Verbindung als Kontaktionenpaar im Festkörper vorliegt. Dazu sollte Lithium symmetrisch über dem Triphenylmethyl-Rest stehen und vom Ligand Tetrahydrofuran ebenfalls symmetrisch koordiniert werden. Die Integration der ${}^{13}\text{C}$ -Signale ergab ein Verhältnis von lithierter Spezies zu THF von 1:3, was eher mit einer CIP als einer SIP-Struktur vereinbar ist, da für ein SIP ein Verhältnis von lithierter Spezies zu THF von 1:4 zu erwarten wäre.

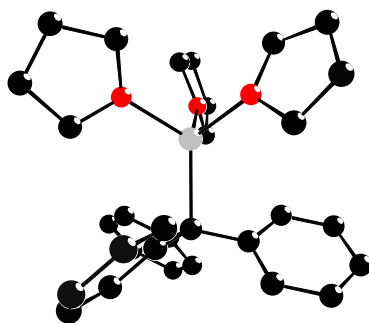


Abb. 6-58: Postulierte Struktur eines Kontaktionenpaares von **5a** im Festkörper (PM3)

Die Befunde aus den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß für **5a** die Struktur eines Kontaktionenpaares, in der in Abb. 6-58 angegebenen Form, als Triphenylmethyllithium · 3THF wahrscheinlich ist.

6.14 Der Komplex Triphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ · THF (**5b**)

Triphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ · THF (**5b**) ist ein weiteres Beispiel für ein solvensgetrenntes Ionenpaar mit bekannter Struktur im Festkörper. Die Kristallstruktur von **5b** wurde zusammen mit der von Diphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ (**4b**) im Jahr 1985 von M. M. Olmstead und P. P. Power aufgeklärt.^[153]

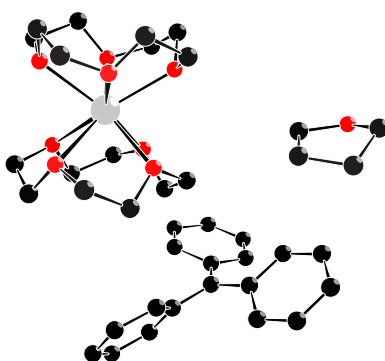


Abb. 6-59: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5b**

Aus dem Ausschnitt der Kristallstruktur von **5b** in Abb. 6-59 ist ersichtlich, daß das Lithiumkation, wie im Fall von **4b** sandwichartig durch zwei Kronenethermoleküle koordiniert wird. Es gelangt durch die Koordination der acht Sauerstoffdonoratome der beiden Ligandeneinheiten insgesamt zu einer Koordinationszahl von KZ = 8. Die Abstände zwischen Lithium und Sauerstoff variieren im Bereich von 229 pm bis 245 pm. Zusätzlich liegt im Kristall ein Molekül THF ohne Koordinationsfunktion vor.^[153]

Das im Kristallverbund separiert vorliegende Triphenylmethylanion weist zwischen *ipso*-Kohlenstoffen und dem carbanionischen Zentrum Abstände von 141, 147 und 148 pm bzw. Winkel von 117° 120° und 123° (*C-ipso-C-α-C-ipso*) auf. Der Torsionswinkel zwischen den *ipso*-Kohlenstoffen und dem zentralen α -Kohlenstoffatom deutet mit einem Wert von 179.8° auf ein planares Zentrum des Carbanions hin. Sterische Ansprüche der Phenylringe verhindern jedoch eine koplanare Anordnung der Phenylringe wie in **4b**, so daß für **5b** eine Propellerstruktur für die Anordnung der Phenylringe resultiert.^[153]

Synthetisiert und isoliert wurde Verbindung **5b** durch Umsetzung von Triphenylmethan in THF mit einer äquimolaren Menge *n*-Butyllithium unter Anwesenheit von zwei Moläquivalenten 12-Krone-4.^[153] Die Substanz wurde zunächst durch die Aufnahme eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrums charakterisiert.

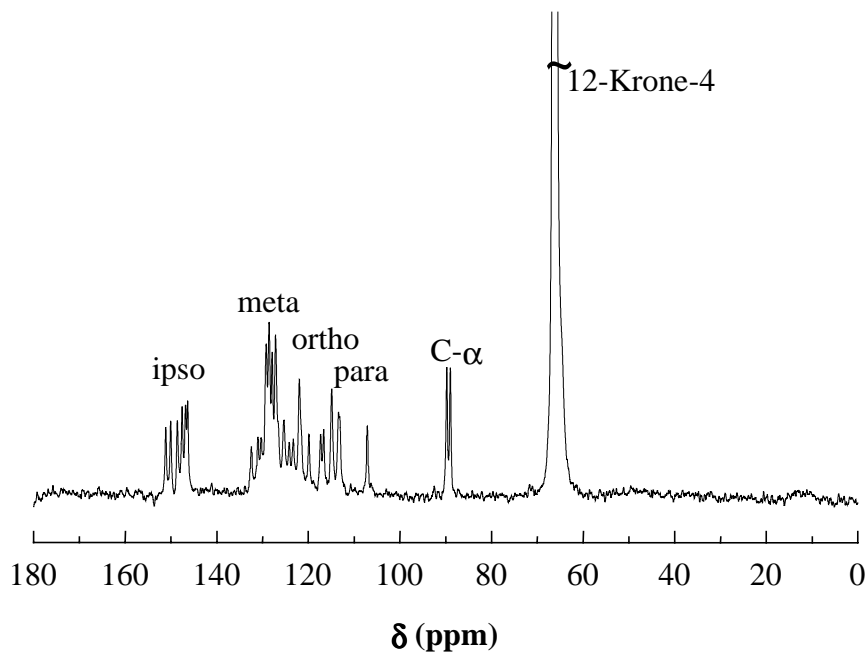


Abb. 6-60: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5b**

Bei dem in Abb. 6-60 abgebildeten Spektrum fällt sofort ins Auge, daß für das im Kristallverbund vorliegende Tetrahydrofuran kein Signal gefunden wird. Die Resonanzen für die Kohlenstoffe des Ligand 12-Krone-4 werden bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 65.8$ ppm und $\delta = 66.6$ ppm beobachtet. Im Bereich der aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatome sind sechs Signale zu erkennen, was zeigt, daß zwei chemisch nicht-äquivalente Carbanionspezies in der Festkörperprobe vorhanden sind. Dies wird durch das Auftreten von zwei Signalen gleicher Intensität für den α -Kohlenstoff des aromatischen Systems bei $\delta = 89.0$ ppm und $\delta = 89.8$ ppm bestätigt. Die Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch keine Hinweise darauf, daß in der Einheitszelle zwei verschiedene Moleküle in der Einheitszelle vorliegen.^[153]

Im chemischen Verschiebungsbereich der aromatischen *ortho*- *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome sind zahlreiche Signale zu beobachten, die nur schwer zugeordnet werden können. In Tab. 6-22 sind neben den beobachteten chemischen Verschiebungen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5b** und der Zuordnung der Signale zu den

Kohlenstoffatomen zusätzlich die gemessenen chemischen Verschiebungen aus Lösungsmessungen in THF angegeben.^[162, 168] Beim Vergleich der Verschiebungswerte aus der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchung mit den Lösungs-NMR-Daten in THF zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Resonanzfrequenzen.

Tab. 6-22: Zuordnung der Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5b** und Vergleich der Resonanzen mit Literaturwerten aus THF-Lösung

| Festkörper δ / ppm | Signal- Zuordnung | Bauer ^[168] δ / ppm | Takahashi ^[162] δ / ppm |
|---|----------------------|--|--|
| 65.8, 66.6 | 12-Krone-4 | - | - |
| 89.0, 89.8 | C- α | 90.4 | 91.0 |
| 107.2-117.3 | C- <i>para</i> | 112.8 | 113.3 |
| 119.9-125.3 | C- <i>ortho</i> | 123.9 | 124.4 |
| 127.2-132.4 | C- <i>meta</i> | 127.9 | 128.3 |
| 146.4, 146.8, 147.6, 148.6, 150.1, 151.1 | C- <i>ipso</i> | 149.8 | 150.5 |

Die Ergebnisse aus der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-spektroskopischen Untersuchung von **5b** deuten darauf hin, daß die Verbindung als solvensgetrenntes Ionenpaar im Festkörper vorliegt. Für das aromatische Carbanion wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum ein doppelter Signalsatz beobachtet. Dies zeigt, daß zwei Spezies eines Carbanions, die sich jedoch nur wenig voneinander unterscheiden, in der Einheitszelle vorliegen. Aus der Integration der sechs *ipso*-Kohlenstoffsignale zu den zwei Signalen der α -Kohlenstoffe ergibt sich ein Verhältnis von C-*ipso*/C- α von 6:2 bzw. 3:1. Dies veranschaulicht, daß im Festkörper tatsächlich zwei Spezies eines Carbanions vorliegen müssen.

Daß im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **5b** kein Signal für das ohne Koordinationsfunktion im Kristallverbund vorliegende Tetrahydrofuran zu beobachten ist, verwundert zunächst, da die Verbindung genau nach der Vorschrift von Olmstead und Power synthetisiert wurde.^[153] Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß Tetrahydrofuran durch Trocknen der Substanz im Hochvakuum aus dem Kristallverbund eliminiert wurde.

Durch das Entfernen des Tetrahydrofurans aus dem Kristallverbund entsteht eine Defektstruktur, in der es möglich ist, daß sich die Moleküle verglichen zur Ausgangsstruktur

verschieden orientieren können. Jedoch sollte die Ionenpaarstruktur im Festkörper weitgehend erhalten bleiben.

Diese Strukturmodifikation von **5b**, die sich durch Entfernen von THF aus dem Kristallverbund ergibt, wird im folgenden als Triphenylmethyllithium \cdot (12-Krone-4)₂ (**5b***) behandelt. Die mögliche Struktur einer Formeleinheit von **5b***, wie sie sich durch Entfernen von THF aus der Einheitszelle ergibt, ist in Abb. 6-61 dargestellt.

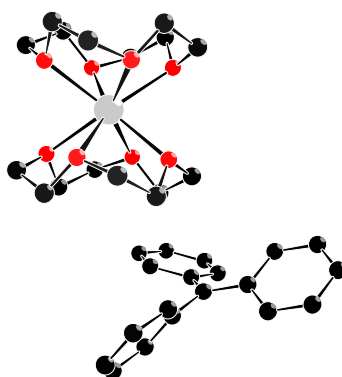


Abb. 6-61: Postulierte Struktur von **5b*** im Festkörper nach Entfernen von THF

Zur weiteren Charakterisierung der vorliegenden Verbindung und zur Reinheitsbestimmung wurde ein ${}^6\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **5b*** aufgenommen. Im dargestellten Spektrum ist nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -2.4$ ppm zu beobachten (Abb. 6-62).

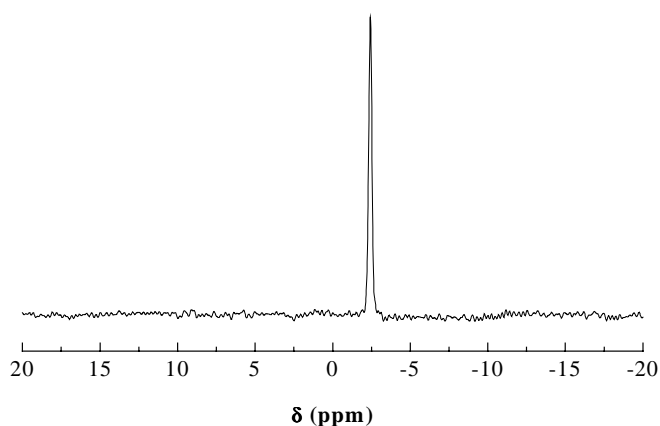


Abb. 6-62: ${}^6\text{Li}\{{}^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **5b***

Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Röntgenstruktur von **5b**, nach der ein solvensgetrenntes Ionenpaar im Festkörper vorliegen soll.^[153] Auch wird die Annahme

bestätigt, daß sich die Ionenpaarstruktur durch das Entfernen von THF aus dem Kristallverbund nicht ändert. Die drastische Abschirmung des Lithiumkerns wird durch die Koordination des Kations durch zwei Moleküle des Ligand 12-Krone-4 hervorgerufen. Die starke Hochfeldverschiebung der Lithium-6 Resonanz bis auf einen Wert von $\delta = -2.4$ ppm wurde bereits bei den Verbindungen **1d**, **2c**, **3c** und **4b**, die als solvensgetrennte Ionenpaare vorliegen, beobachtet.

Zur weiteren Untersuchung der Umgebung des Lithiumkerns und zur Bestimmung der Quadrupolparameter des Lithium in **5b*** wurde ein ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen.

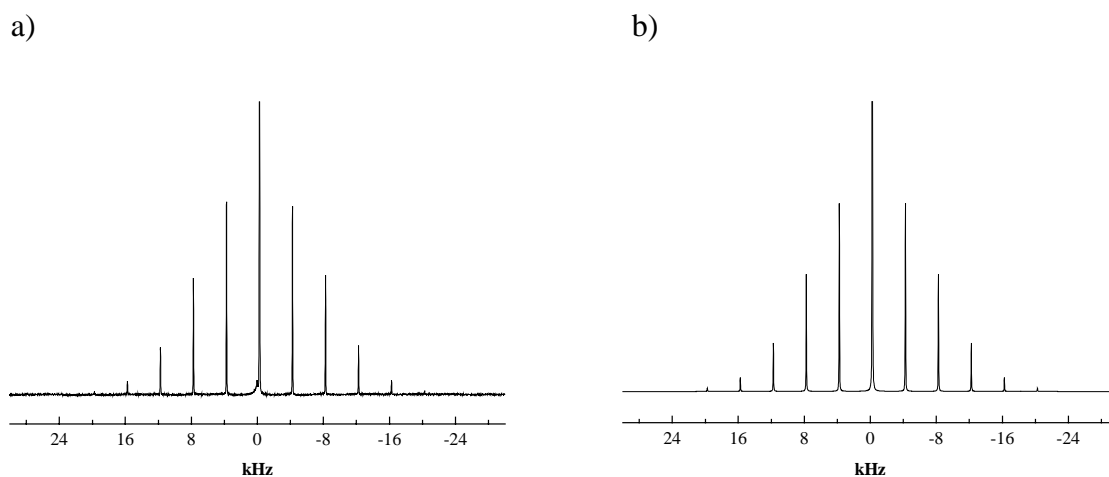


Abb. 6-63: a) ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **5b*** und b) QUASAR-Simulation

Nach Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit dem Programm QUASAR^[125] wurden für die Quadrupolparameter Werte von $\chi({}^7\text{Li}) = 30$ kHz und $\eta_Q({}^7\text{Li}) = 0.60$ gefunden. Für die chemische Verschiebung von Lithium-7 ergab sich ein Wert von $\delta({}^7\text{Li}) = -2.24$ ppm, der im typischen Verschiebungsbereich der bereits untersuchten solvensgetrennten Ionenpaaren von **1d**, **2c**, **3c** und **4b** liegt.

Die Ergebnisse aus den Festkörper-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß die synthetisierte Verbindung als solvensgetrenntes Ionenpaar in Form des Komplexes Triphenylmethyllithium⁺ (12-Krone-4)₂ vorliegt.

7 Berechnungen der Quadrupolparameter aus dem EFG

7.1 Einfache Berechnungen mit dem Punktladungsmodell (PCM)

Ein einfacher Zugang zu den Quadrupolparametern kann über die Berechnung des elektrischen Feldgradienten am Ort eines Ions mit dem Punktladungsmodell (PCM, *point charge model*) gefunden werden. Nach dem Punktladungsmodell, trägt eine Ladung q , die sich im Abstand r vom gewählten Ursprung befindet, gemäß Gl. 7-1 zu den Einzelkomponenten des elektrischen Feldgradienten bei.

$$V_{ij} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \delta_{ij} \frac{1}{r^3} \right) \quad (\text{Gl. 7-1})$$

Der elektrische Feldgradient einer ionischen Verbindung am Ort eines zu betrachtenden Ions ergibt sich dann als Summe der Einzelbeiträge anderer Ionen in seiner näheren Umgebung nach Gl. 7-2.

$$V_{ij}(\text{Ionen}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Z_k}{r_k^5} \begin{pmatrix} 3x_k^2 - r^2 & 3x_k y_k & 3x_k z_k \\ 3x_k y_k & 3y_k^2 - r^2 & 3y_k z_k \\ 3x_k z_k & 3y_k z_k & 3z_k^2 - r^2 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 7-2})$$

Für die Berechnung des elektrischen Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell, müssen demnach die Koordinaten der einzelnen Punktladungen, wie auch die Punktladungen selbst bekannt sein. Die folgenden Berechnungen der Quadrupolparameter des Kerns Lithium-7 in verschiedenen Modellen und geometrischen Figuren wurden auf dieser Basis mit dem Programm PCM von M. Hartung durchgeführt.^[104] Dieses Programm ermöglicht eine Berechnung der Quadrupolparameter von Kernen wie ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ und ${}^{23}\text{Na}$ anhand der kartesischen Koordinaten von diskreten Punktladungen. Die Größe der kartesischen Punktladungen ist im Modell frei wählbar, wohingegen für den Quadrupolkern eine Ladung von $q = +1 e$ vorgegeben ist.

7.1.1 Berechnungen der ${}^7\text{Li}$ -Quadrupolparameter in geometrischen Umgebungen

Aufgrund der geometrischen Abhängigkeit des elektrischen Feldgradienten von der elektronischen Umgebung des betrachteten Kerns, soll zunächst eine grundlegende Betrachtung der sich aus geometrischen Anordnungen der Liganden ergebenden Quadrupolparameter für den Kern Lithium-7 erfolgen. Für Ligandenanordnungen um den Lithiumkern wurden geometrische Figuren gewählt, welche die Abhängigkeit der Quadrupolparameter von der lokalen Symmetrie widerspiegeln (vgl. **Anhang 10.5**). Für die Berechnungen wurde für den Abstand der einzelnen Punktladungen vom Ursprung (Li) ein Wert von $d = 2.00 \text{ \AA}$ und für die Punktladungen eine Ladung von $q = -1 e$ gewählt.

Tab. 7-1: Berechnete ${}^7\text{Li}$ -Quadrupolparameter ausgewählter geometrischer Figuren

| Punktladungen | Geometrie | $V_{yy}-V_{xx}$ | $V_{zz} / \text{a.u.}$ | $\chi({}^7\text{Li}) / \text{kHz}$ | $\eta_Q({}^7\text{Li})$ |
|---------------|-----------------------|-----------------|------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 2 | linear | 0 | 0.5349 | 516.7 | 0 |
| 2 | gewinkelt, 90° | 0 | 0.2674 | 258.35 | 0 |
| 3 | trigonal planar | 0 | 0.4012 | 387.5 | 0 |
| 4 | tetragonal planar | 0 | 0.5349 | 516.7 | 0 |
| 4 | trigonal pyramidal | 0 | 0.1337 | 129.2 | 0 |
| 4 | Tetraeder | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | trigonal bipyramidal | 0 | 0.1337 | 129.2 | 0 |
| 5 | tetragonal pyramidal | 0 | 0.1337 | 129.2 | 0 |
| 6 | Oktaeder | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | Würfel | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | quadrat. Antiprisma | 0 | 0 | 0 | 0 |

Die Ergebnisse der Berechnungen in Tab. 7-1 zeigen, daß bei kubischer, tetraedrischer und oktaedrischer Umgebung des Lithiumkerns die Quadrupolkopplung verschwindet. Jegliche Abweichung von diesen geometrischen Anordnungen führt zu einem endlichen Feldgradienten und somit zu einer observablen Quadrupolkopplung. So zeigen die lineare und quadratisch planare Ligandanordnung die größten Werte für die Quadrupolkopplung mit $\chi({}^7\text{Li}) = 516.7 \text{ kHz}$. Für eine trigonal planare Anordnung der Ladungen um die positive Testladung wird eine Quadrupolkopplung von $\chi({}^7\text{Li}) = 387.5 \text{ kHz}$ berechnet. Werten von $\chi({}^7\text{Li}) = 129.2 \text{ kHz}$ werden für eine trigonal pyramidale, trigonal bipyramidale und tetragonal pyramidale Umgebung aus der Rechnung ermittelt. Vor dem Hintergrund, daß in den

lithiumorganischen Komplexen **1a-1c**, **2b** und **3b**, in denen verzerrte Polyeder der genannten geometrischen Formen vorliegen, Quadrupolkopplungen von $\chi(^7\text{Li}) = 105\text{-}132$ kHz gemessen wurden, gibt der berechnete Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 129$ kHz auch quantitativ den Trend richtig wieder.

Für solvensgetrennte Lithiumkationen, die der Geometrie nach weitestgehend tetraedrische und oktaedrische Umgebungen aufweisen, sollten aufgrund von leichten Verzerrungen kleine Quadrupolkopplungen erwartet werden. Neben der kubischen Umgebung, liegt mit der Form des quadratischen Antiprismas ein geometrischer Körper vor, bei der die Quadrupolkopplung ebenfalls verschwindet. Diese Form entspricht den Verhältnissen, wie sie in solvensgetrennten Lithiumkationen der Form $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2^+$ beobachtet werden.

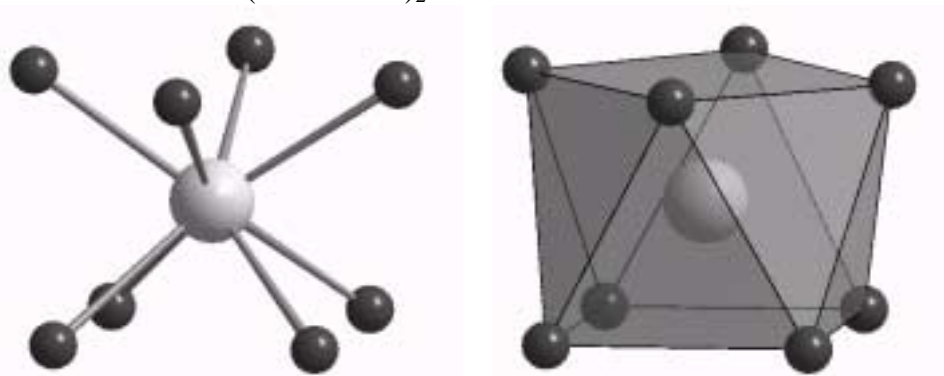


Abb. 7-1: Quadratisches Antiprisma als Geometrie von $\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2^+$ - Komplexen

Die Berechnungen mit PCM haben weiterhin ergeben, daß aus den Einzelbeiträgen der Quadrupolkopplungen geometrischer Figuren der Gesamtbeitrag zum elektrischen Feldgradienten einer aus diesen Einzelbeiträgen zusammengesetzten geometrischen Figur berechnet werden kann. So ergeben sich beispielsweise für:

$$\chi(\text{Oktaeder}) = \chi(\text{linear}) - \chi(\text{tetragonal planar})$$

$$\chi(^7\text{Li}) = 516.7 \text{ kHz} - 516.7 \text{ kHz} = 0 \text{ kHz}$$

$$\chi(\text{trigonal bipyramidal}) = \chi(\text{linear}) - \chi(\text{trigonal planar})$$

$$\chi(^7\text{Li}) = 516.7 - 387.5 \text{ kHz} = 129.2 \text{ kHz}$$

Die Ergebnisse, daß für Lithium-7 Quadrupolkopplungen zwischen $\chi(^7\text{Li}) = 0$ und 516 kHz erwartet werden, stimmt exzellent mit früheren Beobachtungen für lithiierte Amine überein, für die quadrupolare Wechselwirkung bis ca. 600 kHz gemessen wurden. Damit geben die

Ergebnisse der PCM-Näherung die Verhältnisse für den Kern Lithium-7 qualitativ wie auch quantitativ richtig wieder.

7.1.2 PCM-Berechnungen an Modellverbindungen für Kontaktionenpaare

Für erste orientierende Untersuchungen zur Abhängigkeit des elektrischen Feldgradienten von der Geometrie der näheren Umgebung um den Lithiumkern einer lithiumorganischen Verbindung wurden zunächst Modellverbindungen für Kontaktionenpaare untersucht. Als einfachstes Modell für eine lithiumorganische Verbindung wurde Methyllithium gewählt. Da zunächst interessierte, inwiefern sich die Zahl der Liganden auf den elektrischen Feldgradienten auswirkt, wurde Methyllithium mit ein, zwei und drei Liganden zur Koordination des Lithiumatoms untersucht. Als Modell für Liganden, die Sauerstoff als Elektronendonatoratom enthalten, wurde Dimethylether (DME) benutzt. Die mit dem Programm SPARTAN^[137] erzeugten Strukturen wurden nach den *ab-initio* Methoden HF/3-21G^(*) bzw. HF/6-31G* geometrieoptimiert und die erhaltenen Atomkoordinaten für die Berechnung der elektrischen Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell benutzt. Für die Punktladungen an den diskreten Atomkoordinaten wurden die von Spartan berechneten natürlichen Ladungsdichten (NAP, *natural atomic population charges*) benutzt.

Tab. 7-2: Berechnete Quadrupolparameter für das Modell Methyllithium/DME in Abhängigkeit der Ligandenzahl

| Modell | <i>ab-initio</i> Methode | KZ(Li) | $\chi(^7\text{Li})$ / kHz | $\eta_Q(^7\text{Li})$ |
|----------------------------------|--------------------------|--------|---------------------------|-----------------------|
| CH ₃ -Li ligandenfrei | HF/ 3-21G*//PCM | - | 302.0 | 0.00 |
| CH ₃ -Li · DME | HF/ 3-21G*//PCM | 1 | 418.8 | 0.07 |
| CH ₃ -Li · 2 DME | HF/ 3-21G*//PCM | 2 | 289.7 | 0.50 |
| CH ₃ -Li · 3 DME | HF/ 3-21G*//PCM | 3 | 182.1 | 0.10 |
| CH ₃ -Li · 3 DME | HF/ 6-31G*//PCM | 3 | 126.4 | 0.39 |

Die nach dem Punktladungsmodell berechneten Quadrupolparameter $\chi(^7\text{Li})$ und $\eta_Q(^7\text{Li})$ geben qualitativ den richtigen Trend wieder (Tab. 7-2). In der untersuchten Reihe der Modellverbindungen zeigt CH₃-Li · DME die größte Quadrupolkopplung mit $\chi(^7\text{Li}) = 419$ kHz. Der berechnete kleine Wert für den Asymmetrieparameter von $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.07$ wird durch die lineare Anordnung des Komplex-Modells erzeugt. Für das Modell CH₃-Li · 2 DME findet man einen Wert für die Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 290$ kHz. Dieser Wert stimmt gut

mit dem experimentellen Wert für Verbindung **3a** von $\chi(^7\text{Li}) = 274$ kHz überein. Der kleinste Wert für die Quadrupolkopplung wird bei den Berechnungen nach HF/3-21G* bei $\text{CH}_3\text{-Li} \cdot 3$ DME mit $\chi(^7\text{Li}) = 182$ kHz gefunden. Wird für die Geometrieoptimierung des Komplexes das *ab-initio* Modell HF/6-31G* gewählt, so wird mit einem Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 126$ kHz für die Quadrupolkopplung ein quantitativ sehr gutes Ergebnis für ein Kontaktionenpaar mit drei Liganden in der Koordinationssphäre ermittelt (vergl. Kap. 7.1.1, trigonal pyramidal). Allgemein kann bei der Untersuchung für Methyllithium eine Verkleinerung der Quadrupolkopplung mit steigender Zahl der den Lithiumkern umgebenden Liganden beobachtet werden. Ursache dafür ist die mit steigender Ligandenzahl zunehmende Annäherung an eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung um den Lithiumkern.

7.1.3 PCM-Berechnungen für solvensgetrennte Lithiumkationen

Für die Berechnung der Quadrupolparameter der solvensgetrennten Lithiumkationen wurden zunächst die interessierenden Strukturen mit Spartan erzeugt und anschließend durch *ab-initio* Rechnung auf Hartree-Fock-Niveau mit dem Basissatz 6-31G* geometrieoptimiert (Abb. 7-2). Anschließend wurden die berechneten Koordinaten der Atome als Eingangswerte für die PCM-Rechnungen benutzt. Für die Punktladungen an den diskreten Atomkoordinaten wurden wiederum die von Spartan berechneten natürlichen Ladungsdichten (NAP, *natural atomic population charges*) an den Atomkoordinaten eingesetzt.

Tab. 7-3: Berechneter Quadrupolparameter einiger solvensgetrennter Lithiumkationen in Abhängigkeit des Liganden und der Koordinationszahl (HF/6-31G**/PCM)

| Modell | KZ (Li) | $\chi(^7\text{Li}) / \text{kHz}$ | $\eta_Q(^7\text{Li})$ |
|--|---------|----------------------------------|-----------------------|
| $[\text{Li}(\text{DME})_4]^+$ | 4 | 38.9 | 0.05 |
| $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ | 4 | 28.4 | 0.12 |
| $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ | 8 | 15.3 | 0.26 |
| $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})(\text{THF})]^+$ | 5 | 70.9 | 0.24 |

Wie die Ergebnisse in Tab. 7-3 zeigen, werden für die möglichen Strukturen von solvensgetrennten Lithiumkationen in jedem Fall kleine Quadrupolkopplungen berechnet. Des Weiteren ergeben sich auch für den Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten am Ort des Lithiumkerns kleine Werte, die auf eine hohe Symmetrie der elektronischen Umgebung um den Kern hinweisen.

In der Reihe der untersuchten solvensgetrennten Lithiumkationen zeigt $[\text{Li}(\text{DME})_4]^+$ den größten Wert für die Quadrupolkopplung mit $\chi(^7\text{Li}) = 39 \text{ kHz}$. Für das Kation $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$, das ebenfalls durch den Ligand vierfach koordiniert ist, wird ein kleinerer Wert mit $\chi(^7\text{Li}) = 28 \text{ kHz}$ berechnet. Geht man von der Koordinationszahl $\text{KZ} = 4$ über zur achtfachen Koordination des Lithium, wie sie im Fall von $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})_2]^+$ vorliegt, so wird eine weitere Verkleinerung der quadrupolaren Wechselwirkung bis auf $\chi(^7\text{Li}) = 15 \text{ kHz}$ gefunden. Ein pentakoordiniertes Lithiumkation der Form $[\text{Li}(\text{12-Krone-4})(\text{THF})]^+$, wie es von Boche et al. postuliert wurde,^[141] liefert mit $\chi(^7\text{Li}) = 71 \text{ kHz}$ den größten Wert für die Quadrupolkopplung. Die durchgeführten Rechnungen haben gezeigt, daß sich für solvensgetrennte Ionenpaare des Lithium durchweg kleine Quadrupolkopplungen ergeben. Die erhaltenen Ergebnisse aus den Berechnungen, steht in sehr gutem Einklang mit den experimentell ermittelten Quadrupolkopplungen solvensgetrennter Lithiumkationen. In Tab. 7-4 sind die experimentell ermittelten Quadrupolparameter von untersuchten lithiumorganischen Komplexen dargestellt (vgl. Formelverzeichnis **Anhang 10.4**).

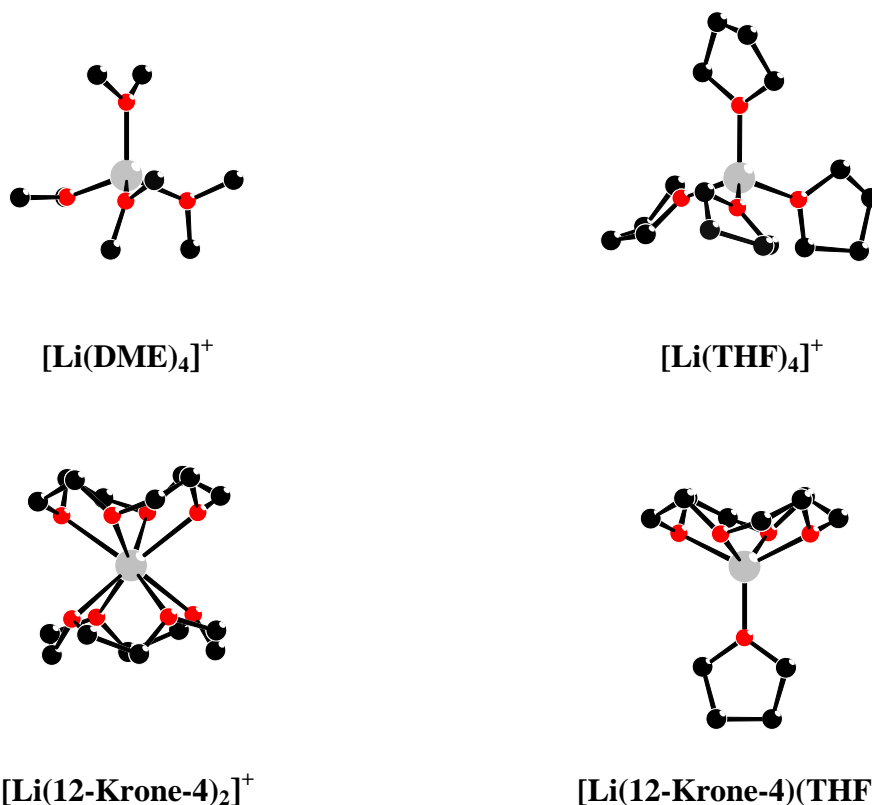


Abb. 7-2: Berechnete Strukturen solvensgetrennter Lithiumkationen (HF/6-31G*)

Tab. 7-4: Quadrupolparameter aus Festkörper-NMR-Experimenten für solvensgetrennte Lithium-Kationen mit 12-Krone-4 und THF als Ligand

| Anion | Kation | Literatur | $\chi(^7\text{Li})$ /kHz | $\eta_Q(^7\text{Li})$ | $\delta(^7\text{Li})$ /ppm |
|---|---------------------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| [PhCH-S-Ph] ⁻ (1d) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | [170] | 30 | 0.20 | -2.4 |
| [Ph-C-S ₂ C ₃ H ₆] ⁻ (2c) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | [170] | 24 | 0.45 | -2.4 |
| [Ph-CH-SiMe ₃] ⁻ (3c) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | [170] | 28 | 0.01 | -2.35 |
| [CHPh ₂] ⁻ (4b) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | *) | 15 | 0.50 | -2.4 |
| [CPh ₃] ⁻ (5b) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | *) | 30 | 0.60 | -2.24 |
| [Tris-TMS-Cp] ⁻ (6) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | [105, 154] | 39 | 0.30 | -2.4 |
| [Me-Cu-Me] ⁻ (10) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | [108] | 23 | 0.50 | -2.3 |
| [Ph-Cu-Ph] ⁻ (11) | [Li(12c4) ₂] ⁺ | [108] | 30 | 0.45 | -2.9 |
| [Fluorenyl] ⁻ (7) | [Li(THF) ₄] ⁺ | [101, 105] | 27 | 0.75 | -2.6 |
| [Ethylenbisfluorenyl] ²⁻ (8) | [Li(THF) ₄] ⁺ | [101, 105] | 44 | 0.46 | -1.8 |
| [(TMS) ₃ C-Cu-C(TMS) ₃] ⁻ (12) | [Li(THF) ₄] ⁺ | [108] | 18 | 0.25 | -1.8 |
| [(TMS) ₃ C-Li-C(TMS) ₃] ⁻ (9) | [Li(THF) ₄] ⁺ | [106] | 19 | 0.05 | -0.84 |

*) diese Arbeit

Für solvensgetrennte Lithiumkationen mit THF als Ligand wurden experimentell Quadrupolkopplungen von $\chi(^7\text{Li}) = 18\text{-}44$ kHz beobachtet. Der erhaltene Wert aus der Rechnung von $\chi(^7\text{Li}) = 28$ kHz fällt in diesen Bereich und stimmt mit den experimentellen Werten gut überein. Allerdings variieren die chemischen Verschiebungen für solvensgetrennt vorliegende Lithiumkationen mit THF im Bereich von $\delta(^7\text{Li}) = -0.84$ bis -2.6 ppm.

Die experimentell ermittelten Quadrupolkopplungen für solvensgetrennten Lithiumkationen mit zwei Äquivalenten 12-Krone-4 liegen im Bereich zwischen $\chi(^7\text{Li}) = 15\text{-}39$ kHz. Der Wert aus der Rechnung mit $\chi(^7\text{Li}) = 15$ kHz gibt damit kleinsten Wert der experimentellen Daten wieder. Für die chemische Verschiebung des Lithiumkations wird nahezu immer ein Wert von $\delta(^7\text{Li}) = -2.4$ ppm gefunden. Dieser Wert kann als charakteristisch für das Vorliegen eines solvensgetrennten Lithiumkations, welches durch zwei Moleküleinheiten 12-Krone-4 koordiniert wird, angenommen werden.

Als Grenzwert für die Quadrupolkopplung des Lithium kann zur Charakterisierung eines SIP aufgrund der erhaltenen Ergebnisse aus den Rechnungen ein Wert von $\chi(^7\text{Li}) < 71$ kHz bestimmt werden. Diese Grenze wird durch die experimentell ermittelten Quadrupolkopplungen solvensgetrennter Lithiumkationen ausnahmslos bestätigt.

7.2 Dichtefunktional-Rechnungen an ausgewählten Strukturen

Da der elektrische Feldgradient sehr empfindlich auf kleinste Änderungen in der näheren Umgebung des betrachteten Kerns reagiert, ist es für eine quantenchemische Berechnung unerlässlich, die exakte Geometrie um den zu untersuchenden Kern vorzugeben. Semiempirische Methoden und quantenmechanische Ansätze mit kleine Basissätzen sind daher für die Berechnung der Quadrupolwechselwirkung wenig geeignet.^[171] Große Basissätze, die auch Polarisationsfunktionen enthalten, haben andererseits den entscheidenden Nachteil, daß sie erheblich mehr Rechenzeit in Anspruch nehmen.^[136]

Im Rahmen der nun folgenden Untersuchung soll der elektrische Feldgradient am Ort der Lithiumatome in den Verbindungen α -Trimethylsilyllithium · TMEDA (**3a**) und α -Trimethylsilyllithium · PMDTA (**3b**) auf Dichtefunktional-Niveau berechnet werden.

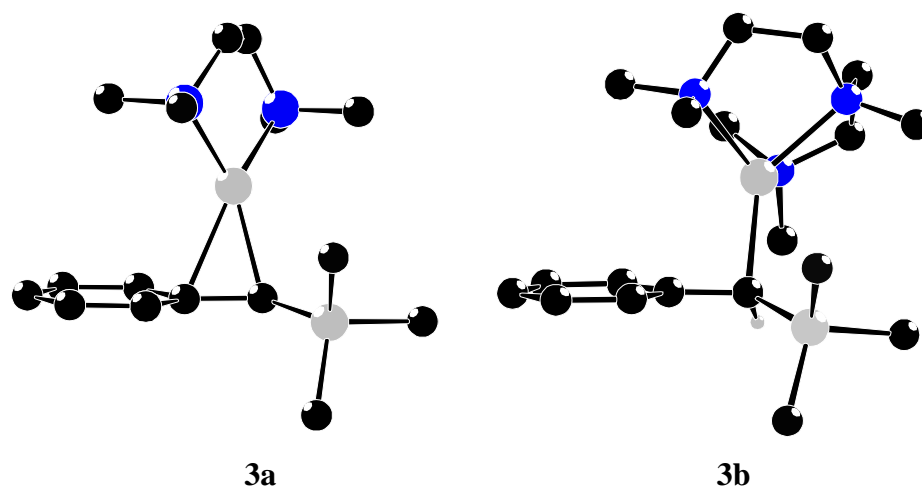


Abb. 7-3: Strukturen der Verbindungen **3a** und **3b** aus Röntgenstrukturanalyse

Die Verbindungen **3a** und **3b** wurden aus verschiedenen Gründen ausgewählt. Zum einen lagen Röntgenstrukturen vor, zum anderen differieren die experimentellen Quadrupolkopplungen stark (**3a**: 274 kHz; **3b**: 128 kHz), denn sie Umgebungen der zentralen Lithiumatome unterscheidet sich erheblich.

Um eine möglichst genaue Geometrie für die Berechnung vorzugeben, wurden die Koordinaten der Atome aus der Röntgenstrukturanalyse zur Eingabe benutzt. Da die Protonen allgemein bei der Röntgenstrukturanalyse nicht mit erfaßt werden, wurden diese mit Hilfe des Programms SPARTAN^[137] ergänzt. Durch Einfrieren der Schweratomkoordinaten wurden

dann die Positionen der Protonen geometrieoptimiert. Der so erhaltene vollständige Koordinatensatz wurde als Grundlage für die DFT-Rechnung auf B3LYP-Niveau mit Gaussian98 benutzt.^[139] Für die Berechnung der Quadrupolkopplungskonstanten aus dem Tensor des elektrischen Feldgradienten muß die diagonalisierte Form der Matrix benutzt werden, die diesen Tensor beschreibt. Der Wert der Quadrupolkopplung kann dann aus dem Betrag des größten Hauptdiagonalelements $|V_{zz}|$ des diagonalisierten Tensors gemäß Gl. 7-3 berechnet werden.

$$\chi = \frac{eQ |V_{zz}|}{h} \quad (\text{Gl. 7-3})$$

$$\begin{aligned} e &= 4.8032 \cdot 10^{-10} \text{ esu} \\ h &= 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ 4\pi\epsilon_0 &= 9.9998 \cdot 10^6 \frac{\text{esu}^2}{\text{Jcm}} \\ Q(^7\text{Li}) &= 0.040 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

Für den uns interessierenden Falle des Nuklids ^7Li ergibt sich die Quadrupolkopplungskonstante nach Gl. 7-4, wobei für V_{zz} der Wert in atomic units (a.u.) einzusetzen ist.

$$\chi(^7\text{Li}) [\text{Hz}] = 9492790.242 \cdot |V_{zz}| \quad (\text{Gl. 7-4})$$

Der Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten berechnet sich dann gemäß Gleichung 7-5 zu:

$$\eta_Q = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad \text{mit: } |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (\text{Gl. 7-5})$$

Durch die Rechnung mit dem Programm Gaussian98^[139] wurde für den Tensor des elektrischen Feldgradienten von **3a** eine Matrix der Form:

$$(\mathbf{3a}) \quad \vec{\vec{V}} = \begin{pmatrix} 0.029880 & 0 & 0 \\ 0 & -0.019200 & 0 \\ 0 & 0 & -0.010680 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 7-6})$$

erhalten. Durch Anwendung der Gleichungen 7-4 und 7-5 ergeben sich für den Wert der Quadrupolkopplung, $\chi(^7\text{Li}) = 288 \text{ kHz}$ und für den Asymmetrieparameter $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.31$.

Die Berechnung für Verbindung **3b** ergab für den Tensor des elektrischen Feldgradienten:

$$\text{(3b)} \quad \vec{\nabla} = \begin{pmatrix} 0.016113 & 0 & 0 \\ 0 & -0.013345 & 0 \\ 0 & 0 & -0.002767 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 7-7})$$

Für die Quadrupolkopplung berechnet sich danach ein Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 153 \text{ kHz}$ und für den Asymmetrieparameter ein Wert von $\eta_Q(^7\text{Li}) = 0.66$.

Vergleicht man die experimentell erhaltenen Daten für die Quadrupolkopplungen mit den berechneten, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Tab. 7-5: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Quadrupolkopplungen $\chi(^7\text{Li})$ für die Komplexe **3a** und **3b**

| Komplex | Rechnung DFT ^[139] B3LYP 6-311G** (6d10f) | direkte Auswertung ⁷ Li-MAS NMR | Simulation mit QUASAR ^[125] |
|-----------|---|---|---|
| 3a | 288 kHz | 288 kHz | 274 kHz |
| 3b | 153 kHz | 152 kHz | 128 kHz |

Aus Tab. 7-5 ist ersichtlich, daß die Daten für die Quadrupolkopplungen aus der Rechnung sehr gut mit den Quadrupolkopplungen übereinstimmen, die über die direkten Auswertung des Rotationsseitenbandenmusters aus den gemessenen ⁷Li{¹H}-MAS-NMR-Spektren ermittelt wurden. Für beide Komplexe stimmt der berechnete Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 288 \text{ kHz}$ bzw. $\chi(^7\text{Li}) = 153 \text{ kHz}$ exakt mit dem Wert aus der direkten Auswertung des MAS-Spektrums überein. Die ermittelten Quadrupolkopplungen aus der Simulation des Rotationsseitenbandenmusters mit QUASAR fallen für beide Komplexe kleiner aus. Im Fall des TMEDA-Komplex **3a** beträgt die Quadrupolkopplung aus der Simulation $\chi(^7\text{Li}) = 274 \text{ kHz}$ und weist eine Differenz von 14 kHz auf, die bei einer Rotationsfrequenz der Probe von 8 kHz im akzeptablen Fehlerbereich von einer Rotationsseitenbande liegt. Für den PMDTA-Komplex ergibt sich für die aus der Simulation ermittelte Quadrupolkopplung ein anderes Bild. Der erhaltene Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 128 \text{ kHz}$ weicht mit $\Delta\chi(^7\text{Li}) = 24 \text{ kHz}$, bei einer Rotationsfrequenz von 4 kHz erheblich von der Quadrupolkopplung der direkten Auswertung ab. Die exakte Übereinstimmung zwischen Theorie (Rechnung) und direkter Auswertung dürfte eher zufällig sein. Die Ursache für die Abweichung zwischen Theorie und Simulation könnte aber im Simulationsprozess des Programms QUASAR zu suchen sein, da neben den Quadrupolparametern noch Größen wie

dipolare Wechselwirkung, die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) sowie Asymmetrieparameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung (η_{CSA}) und Linienbreitenparameter (LB, GB) bei der Simulation berücksichtigt wurden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden monomere lithiumorganische Verbindungen hinsichtlich ihrer Ionenpaarstruktur mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, daß durch das Heranziehen der Ergebnisse aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-, $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR- und $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Unterscheidung der Festkörperstrukturen in Kontaktionenpaare (CIP) und solvensgetrennte Ionenpaare (SIP) möglich ist. In Tab. 8-1 sind die Ergebnisse aus den $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen hinsichtlich der Ionenpaarstruktur der Verbindungen **1a-5b** zusammenfassend dargestellt.

Tab. 8-1: Übersicht der Ergebnisse aus den $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen hinsichtlich der Ionenpaarstruktur der Verbindungen **1a-5b**

| Nr. | Stamm- Verbindung | Ligand (Donor) | T /K | $\chi(^7\text{Li})$ /kHz | $\delta(^7\text{Li})$ /ppm | Ionenpaar |
|-----------|-----------------------|-----------------|---------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 1a | BzLiSPh | 3THF (3O) | 293 | 132 | 0.20 | CIP |
| 1a | BzLiSPh | 3THF (3O) | 208 | 80 | -0.50 | CIP |
| 1b | BzLiSPh | PMDTA (3N) | 293 | 105 | 0.80 | CIP |
| 1c | BzLiSPh | 12-Krone-4 (4O) | 293 | 110 | -0.30 | CIP |
| 1d | BzLiSPh | 12-Krone-4 (8O) | 293 | 30 | -2.10 | SIP |
| 2a | 2-Li-2-Ph-1,3-dithian | THF (1O) | 293 | 160 | 0.68 | CIP |
| 2b | 2-Li-2-Ph-1,3-dithian | PMDTA (3N) | 293 | 128 | -0.16 | CIP |
| 2c | 2-Li-2-Ph-1,3-dithian | 12-Krone-4 (8O) | 293 | 24 | -2.44 | SIP |
| 3a | TMS-BzLi | TMEDA (2N) | 293 | 274 | 0.38 | CIP |
| 3b | TMS-BzLi | PMDTA (3N) | 293 | 128 | 0.49 | CIP |
| 3c | TMS-BzLi | 12-Krone-4 (8O) | 293 | 28 | -2.0 | SIP |
| 4a | DPMLi | 3THF (3O) | 293 | 44 | -0.90 | CIP |
| 4b | DPMLi | 12-Krone-4 (8O) | 293 | 15 | -2.40 | SIP |
| 5a | TPMLi | 3THF (3O) | 293 | 14 | -1.10 | CIP |
| 5b | TPMLi | 12-Krone-4 (8O) | 293 | 30 | -2.24 | SIP |

Ausgegangen wurde bei den Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen vom Komplex α -(Phenylthio-)benzyl lithium \cdot 3 THF (**1a**), da zum einen aus $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY-NMR-Untersuchungen von Boche et al. bekannt war, daß die Verbindung in Lösung als Kontaktionenpaar vorliegt und zum anderen eine Röntgenstruktur vorhanden war, aus der hervorging, daß der Komplex im Festkörper bei 220 K als Kontaktionenpaar vorliegt. Aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Experimenten bei Raumtemperatur und 208 K wurde aufgrund der starken Differenzen in den chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale geschlossen, daß im Festkörper in Abhängigkeit von der Temperatur zwei Strukturen vorliegen müssen. Diese Annahme wurde durch die Bestimmung der Quadrupolparameter aus den $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren bei Raumtemperatur und 208 K bestätigt.

Bei Raumtemperatur wurde eine Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 132$ kHz ermittelt, die mit der Struktur eines Kontaktionenpaares vereinbar ist. Die Messung bei tiefer Temperatur ergab einen Wert von $\chi(^7\text{Li}) = 80$ kHz, der sich um einen Betrag von $\Delta\chi(^7\text{Li}) = 52$ kHz von der Quadrupolkopplung bei Raumtemperatur unterscheidet. Die gefundene positive Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplung des Lithiumkerns von **1a** ist nicht allein auf die Änderung der Meßtemperatur zurückzuführen, sondern resultiert aus einer starken Änderung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Lithiumkerns. Diese Änderung des elektrischen Feldgradienten wird zum einen durch eine anisotrope Vibration des Lithiumkerns gegenüber seiner Umgebung, wie auch durch eine Änderung der Ortskoordinaten der Atome im Festkörper hervorgerufen, die mit einer Strukturänderung im Festkörper einher geht.

Daß im Festkörper tatsächlich ein Phasenübergang stattfindet, wurde durch die Untersuchung des thermischen Verhaltens einer Feststoffportion von **1a** mit Hilfe der Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie (DSC) nachgewiesen. Die thermische Untersuchung der Probe im Temperaturbereich von 173 K-298 K ergab einen Phasenübergang für den Festkörper bei einer Temperatur von 210 K. Dieser Phasenübergang machte sich im DSC-Plot von **1** durch das Auftreten eines exothermen Effektes beim Abkühlen und durch das Auftreten eines endothermen Effektes beim Aufheizen bemerkbar. Dies bedeutet, daß im untersuchten Temperaturbereich eine Tieftemperaturmodifikation existiert, die bis zu einer Temperatur von 210 K stabil ist und sich bei weiterem Erwärmen in die Hochtemperaturstruktur umwandelt. Abschließend wurde eine Zuordnung der Röntgenstruktur von Boche et al. zu der im Feststoff existenten Hochtemperaturstruktur vorgenommen, da die Messung der Röntgenbeugungs-

Daten bei einer Temperatur von 220 K erfolgte, die oberhalb der Umwandlungstemperatur der Probe (210 K) liegt.

Damit gibt die Röntgenstruktur die Struktur im Festkörper oberhalb einer Temperatur von 210 K richtig wieder. Somit konnte auch der Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 132 \text{ kHz}$ eindeutig der Röntgenstruktur und damit der Struktur eines Kontaktionenpaares zugeordnet werden. Was die Struktur der Tieftemperaturmodifikation angeht, konnte lediglich ausgesagt werden, daß sie aufgrund der sehr guten Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-SELTICS-NMR-Spektrum von **1a** bei 208 K, mit den von Boche et al. gemessenen Resonanzsignalen der Kohlenstoffatome in THF-Lösung, mit der Struktur in Lösung weitgehend übereinstimmt. Da **1a** in Lösung ebenfalls als Kontaktionenpaar vorliegt, konnten der ermittelte Wert der Quadrupolkopplung aus dem $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum bei 208 K von $\chi(^7\text{Li}) = 80 \text{ kHz}$, auch der Struktur eines Kontaktionenpaares zugeordnet werden. Damit ergab sich ein Bereich für den Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 80 \text{ kHz} - 132 \text{ kHz}$, der als typisch für die Struktur eines Kontaktionenpaares im Festkörper angenommen werden kann.

Die gemessenen Quadrupolkopplungen der Verbindungen **1b** ($\chi(^7\text{Li}) = 105 \text{ kHz}$), **1c** ($\chi(^7\text{Li}) = 110 \text{ kHz}$), **2b** ($\chi(^7\text{Li}) = 128 \text{ kHz}$) und **3b** ($\chi(^7\text{Li}) = 128 \text{ kHz}$) fallen in diesem Bereich. Daher wurden diese Verbindungen der Klasse der Kontaktionenpaare zugeordnet. Allein die Komplexe **2a** und **3a** fallen der Größe der Quadrupolkopplung nach zu urteilen aus dem Rahmen. Im Falle von 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian · THF (**2a**) konnte der Wert der Quadrupolkopplung von $\chi(^7\text{Li}) = 160 \text{ kHz}$ auf eine Koordination des Lithiumkerns durch lediglich ein Solvatmolekül THF und auf eine innere Solvation des Metallatoms durch die beiden Schwefelatome des lithiierten 2-Phenyl-1,3-dithians geschlossen werden. Im Komplex α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · TMEDA (**3a**), der nach Röntgenstrukturuntersuchungen im Festkörper als Kontaktionenpaar vorliegt, konnte der hohe Wert der gemessenen quadrupolaren Wechselwirkung von $\chi(^7\text{Li}) = 274 \text{ kHz}$ auf die η^2 -Koordination des Lithiumatoms durch den Ligand TMEDA, wie auch durch die η^2 -artige Koordination durch die elektronenreiche Benzylkohlenstoff / *ipso*-Kohlenstoff Bindung zurückgeführt werden.

Für die solvensgetrennten Ionenpaare der Komplexe **1d**, **2c**, **3c**, sowie **4b** und **5b** wurden erwartungsgemäß kleine Quadrupolkopplungskonstanten gefunden. Die Werte der gemessenen Quadrupolkopplungen liegen im Bereich von $\chi(^7\text{Li}) = 15\text{-}30 \text{ kHz}$. Somit kann der

Wert der Quadrupolkopplung einen ersten Hinweis auf die im Festkörper vorliegende Ionenpaarstruktur geben.

Daß eine kleine Quadrupolkopplung jedoch nicht zwangsläufig auch ein Hinweis auf ein solvensgetrenntes Ionenpaar gibt, konnte bei der Untersuchung der Verbindungen Diphenylmethyllithium · 3THF (**4a**) und Triphenylmethyllithium · 3THF (**5a**) festgestellt werden. Obwohl die kleinen Quadrupolkopplungen zunächst auf das Vorliegen von solvensgetrennten Ionenpaaren schließen lassen, konnte anhand der ^{13}C -Festkörper-NMR-Experimente gezeigt werden, daß hier Kontaktionenpaare vorliegen. Der gemessene Wert für die chemische Verschiebung der lithiierten α -Kohlenstoffatome für die CIP-Strukturen zeigt dies besonders deutlich. Für die CIP-Struktur **4a** (70.3 ppm) von Diphenylmethyllithium konnte gegenüber der SIP-Struktur **4b** (82.1 ppm) eine Änderung des Resonanzsignals um $\Delta\delta(\text{C}-\alpha) = 11.8$ ppm zu höherem Feld beobachtet werden. Auch für die CIP-Struktur **5a** (79.4 ppm) von Triphenylmethyllithium konnten gegenüber der SIP-Struktur **5b** (89.4 ppm) ähnliche Verhältnisse ($\Delta\delta(\text{C}-\alpha) = 10$ ppm) gefunden werden. Daß diese Änderung der chemischen Verschiebung der lithiierten Kohlenstoffe um ca. $\Delta\delta(\text{C}-\alpha) = 10$ ppm für substituierte Benzyl- bzw. Methylphenyl-Verbindungen charakteristisch für den Übergang von einer CIP zu einer SIP-Struktur ist, zeigte sich auch bei den Verbindungen **1d**, **2c** und **3c**. In Tab. 8-2 sind die charakteristischen Änderungen der chemischen Verschiebungen für die α -Kohlenstoffresonanzen der untersuchten Verbindungen dargestellt.

Tab. 8-2: Charakteristische $\delta(^{13}\text{C}-\alpha)$ chemischen Verschiebungen von SIP-Strukturen und Differenzen $\Delta\delta(\text{SIP}-\text{CIP})$ der untersuchten Komplexe

| Nr. | Stammverbindung | $\delta(^{13}\text{C}-\alpha, \text{SIP})$ /ppm | $\Delta\delta(\text{SIP}-\text{CIP})$ /ppm |
|-----|-------------------------------|--|---|
| 1 | Benzylthiophenyllithium | 41.9 | 6.1 - 9.9 |
| 2 | 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian | 50.6 | 8.9 - 10.9 |
| 3 | Benzyltrimethylsilyllithium | 51.5 | 9.1 - 12.4 |
| 4 | Diphenylmethyllithium | 82.1 | 11.8 |
| 5 | Triphenylmethyllithium | 89.4 | 10.0 |

Neben den experimentellen Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Ionenpaarstruktur lithiumorganischer Verbindungen wurde erfolgreich der Versuch unternommen, durch *ab-initio*-Rechnungen an Modellverbindungen, wie an solvensgetrennten Ionen mit verschiedenen Ligandanordnungen, die experimentell gefundenen Werte für die

Quadrupolparameter zu bestätigen. Dabei konnte die Annahme verifiziert werden, daß solvensgetrennte Ionenpaare des Lithium Quadrupolkopplungen von $\chi(^7\text{Li}) < 80$ kHz zeigen.

Für die Kontaktionenpaare der Verbindungen **3a** und **3b** wurden mit Hilfe von DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau mit einem Basissatz 6-311G** (6d 10f) Quadrupolkopplungen berechnet die nahezu exakt die experimentell bestimmten Quadrupolkopplungen wiedergeben.

Von der bisher unbekanntem Verbindung α -Trimethylsilylbenzylolithium · PMDTA (**3b**), die nach eigenen Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen als Kontaktionenpaar vorliegen soll, wurde die Röntgenstruktur gelöst. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung bestätigt die Struktur eines Kontaktionenpaares. Erstmals wird mit dem Komplex **3b** eine trimethylsilylsubstituierte Benzylolithiumverbindung vorgestellt, in der Lithium η^1 -artig an den organischen Rest gebunden ist.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Quadrupolparameter des Nuklids Lithium-7 einen schnellen und einfachen Zugang zur Struktur lithiumorganischer Verbindungen ermöglichen. Daß neben weitreichenden Aussagen über Bindungswinkel und Ladungsverteilung in lithiumorganischen Aggregaten, -wie sie von A. Pepels^[106] und M. Hartung^[104] etabliert wurden- auch eine Unterscheidung monomer vorliegender lithiumorganischer Strukturen in Kontakt- und solvensgetrennte Ionenpaare möglich ist, konnte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden. Vor allem in Verbindung mit ¹³C-Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen läßt sich eine eindeutige Zuordnung zur Ionenpaarstruktur der interessierenden Verbindungen ermöglichen. Damit ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie an mikrokristallinen Proben eine wertvolle Ergänzung zur Strukturaufklärung, da sie gegenüber der Röntgenstrukturanalyse den entscheidenden Vorteil hat, nicht auf Einkristalle angewiesen zu sein.

9 Experimenteller Teil

9.1 NMR-spektroskopische Experimente

9.1.1 Allgemeine Bemerkungen zu den NMR-Experimenten

Sämtliche Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem MSL 300 Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt. Im homogenen Bereich des Kryomagneten betrug die magnetische Flußdichte 7.04 Tesla. Die Basisfrequenzen der untersuchten Nuklide ergeben sich im einzelnen gemäß Tab. 9-1 zu:

Tab. 9-1: Basisfrequenzen der Nuklide am MSL 300

| Nuklid | Basisfrequenz (MHz) |
|-----------------|------------------------|
| ^1H | 300.13 |
| ^{13}C | 75.48 |
| ^6Li | 44.17 |
| ^7Li | 116.59 |

Alle NMR-Experimente wurden mit einem 4mm- ^1H , BB-MAS-Doppelresonanzprobenkopf der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Länge eines typischen 90°-Pulses betrug für die Nuklide etwa 3 bis 5 μs . Für Lithium-7 wurde eine Pulslänge von 2 bis 2.5 μs gewählt, um die benötigte spektrale Anregungsbreite zu gewährleisten. Für die Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung in Kreuzpolarisationsexperimenten wurden Standardverbindungen benutzt.^[172] Für die Aufnahme von CP/MAS-NMR- und SELTICS-CP/MAS-NMR-Experimenten wurden Standardwerte für die Länge des Kontaktpulses verwendet.^[172] Der Magische Winkel für MAS-Experimente wurde nach einer Standardprozedur mit Kaliumbromid am Nuklid ^{79}Br eingestellt.^[173]

Zur Regelung der Meßtemperatur und der Rotationsfrequenz der Probe wurde auf Standardtechnik der Firma *Bruker* (BVT 2000, MAS Remote Control) zurückgegriffen.

Die Temperaturkalibrierung der vom Gerät angezeigten Meßtemperatur erfolgte gegen Phasenübergänge geeigneter organischer Verbindungen über einen Temperaturbereich von 208-350 K.^[174, 175] Die chemischen Verschiebungen der beobachteten NMR-Signale wurden gegen die in Tab. 9-2 aufgeführten externen Standards durch Spektrometerreferenzwerte kalibriert.

Tab. 9-2: Nuklid-Standards für Festkörper-NMR-Messungen

| Nuklid | Standard | δ_{Standard} /ppm |
|-----------------|--|---------------------------------|
| ^{13}C | Adamantan (rel. zu TMS) | 38.4 / 29.5 |
| ^6Li | $^{6,7}\text{LiBr} / \text{H}_2\text{O}_{\text{ gesätt.}}$ | 0.00 |
| ^7Li | $^{6,7}\text{LiBr} / \text{H}_2\text{O}_{\text{ gesätt.}}$ | 0.00 |

Die Erfassung der Meßdaten aus den NMR-Experimenten erfolgte mit einem ASPECT3000-Computer der Firma *Bruker* mit dem Programm DISMSL.^[176] Zur weiteren Auswertung der Meßdaten wurde auf gängige Software WINNMR^[177] und XWINNMR^[178] zurückgegriffen.

9.1.2 NMR-Probenpräparation

Zur Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren wurden Substanzmengen zwischen 200 und 600 mg in kommerziell erhältliche 4mm-MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid (*Wemhöner & Popp*) gefüllt und manuell verdichtet. Die Rotoren wurden mit Rotorkappen aus Kel-F Kunststoff mit Turbinenstruktur gasdicht verschlossen.

Die Überführung der Substanzen unter Schutzgas (Argon) in die Rotoren wurde mit einer von M. Hartung speziell dafür entwickelten Glasapparatur bewerkstelligt.^[104, 179] Diese Apparatur ermöglicht zum einen die Rotoren im Hochvakuum auszuheizen, wie auch das Abfüllen von Substanzportionen bei tiefer Temperatur unter Schutzgas.

9.1.3 Simulation der Quadrupolnuklid-MAS-NMR-Spektren mit QUASAR

Mit Hilfe des Programm QUASAR^[125] von J.-P. Amoureux et al. können sowohl Standspektren, wie auch MAS-Spektren von Quadrupolkernen simuliert werden. QUASAR kann prinzipiell auf zwei Arten zur Simulation der Rotationsseitenbanden in MAS-Spektren benutzt werden.

In Fällen, die in NMR-spektroskopischer Hinsicht als eindeutig bezeichnet werden können, - d. h. in Fällen in denen das System in guter Näherung durch eine einzige Wechselwirkung beschrieben werden kann-, ist auf der Basis grob abgeschätzter spektraler Parameter eine iterative Anpassung der Simulation an das experimentelle Spektrum möglich. Wie sich zeigte, war für die meisten hier vorliegenden Fällen eine solch geartete Vorgehensweise nicht sinnvoll, da zum einen das Auftreten von dipolaren Wechselwirkungen, zum anderen die Vielzahl der Simulationsparameter die Auswertung erschwert.

Vielmehr wurde in dieser Arbeit die Bestimmung der Quadrupolparameter χ und η über die experimentellen NMR-Spektren als Eingangswerte durch Abschätzung vorgenommen. Im Zuge der durchgeführten Simulationen wurde dann besonders Wert auf die Übereinstimmung des Auftretens der äußeren Rotationsseitenbanden, welche den Wert der Quadrupolkopplung χ bestimmen und auf die Intensität und Form des auftretenden Rotationsseitenbandenmusters im Bereich mittlerer und hoher Ordnung, die den Asymmetrieparameter der quadrupolaren Wechselwirkung wiedergeben, gelegt.

Die den experimentellen Spektren gegenübergestellten QUASAR-Simulationen wurden daher hauptsächlich über die manuell angepaßten Quadrupolparameter $\chi(^7\text{Li})$ und η_Q erhalten. Die Einflüsse der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA), sowie der Einfluß der dipolaren Wechselwirkung D_{IS} wurde ebenfalls durch anschließende manuelle Anpassung der Intensitäten und Symmetrie der Singularitäten erster Ordnung durch Augenschein bestimmt.

Allein für das Signal des Zentralübergangs wurde eine iterative Anpassung des Wertes der isotropen chemischen Verschiebung und der Lorentz- und Gaussanteile auf die Linienform und Linienbreite unter Berücksichtigung der Anzahl der Rotationsseitenbanden durchgeführt.

Im Anhang sind daher neben den ermittelten Quadrupolparametern χ und η auch die Wert der Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA), des Asymmetrieparameters der Anisotropie der chemischen Verschiebung η_{CSA} ; die Größen der dipolaren Kopplungskonstanten D_{IS} , sowie die Anteile an Lorentz-(LB) und Gaussform (GB) der Resonanzlinien angegeben.

9.1.4 Thermische Analyse

Zum Studium des thermischen Verhaltens wurde ausschließlich die Methode der **Differential Scanning Calorimetry (DSC)** angewendet. Die Tieftemperaturmessungen erfolgten mit einem System der Bezeichnung DSC 7 der Firma *Perkin-Elmer*, Überlingen, mit integriertem geregelttem Tieftemperaturzusatz. Als Wärmeüberträger wurde verdampfender Stickstoff benutzt.

Als Tiegelmateriale wurden mit Teflon beschichtete Aluminiumtiegel verwendet, die durch Kaltverschweißen gasdicht verschlossen wurden.

Die Probenpräparation erfolgte unter Schutzgas, Argon 4.6 (99.996%) in einer Trockenbox, MB 150 B-G-I der Firma *Braun*, München. Unter den Bedingungen konnte ein Wassergehalt von <0.5 ppm H_2O und ein Restsauerstoffgehalt von <1.0 ppm O_2 eingehalten werden.

Es wurden jeweils Substanzmengen von ca. 10-15 mg in der Trockenbox in die Tiegel mit Hilfe eines Teflonspatels eingebracht. Als Referenztiegel für die Messung wurde ein mit Argon gefüllter, teflonbeschichteter und kaltverschweißter Aluminiumtiegel verwendet.

Zur Untersuchung von thermischen Effekten wurden Heizraten von 10 K/min gewählt. Durch unterschiedliche Firmenphilosophien gelten gegensätzliche Konventionen für das Vorzeichen von auftretenden thermischen Effekten. Bei den hier durchgeführten Messungen machen sich endotherme Effekte durch ein positives Vorzeichen, exotherme Effekte durch negatives Vorzeichen bemerkbar. Zur Bestimmung der thermischen Effekte wurde jeweils der Onset-Punkt ausgehend von der Heizrichtung gemäß den bestehenden Konventionen ausgewertet. Zusätzlich zum Onset wird in den DSC-Plots die Temperatur des Maximum eines auftretenden thermischen Effektes angegeben.

Die Auswertung der Rohdaten erfolgte nach der Messung mit der mitgelieferten Auswertesoftware. Die Aufbereitung der ASCII-Daten zur graphischen Darstellung des DSC-Plots erfolgte mit dem Programmpaket Microcal Origin 4.1 von *Microcal Software, Inc.*, Northampton, USA.^[180]

9.2 Synthesen

9.2.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Synthesen

Die Synthesen der Verbindungen wurde nach Standardschutzgastechnik im Argongegenstrom (Schlenktechnik) durchgeführt. Alle Verbindungen wurden unter speziell gereinigtem Schutzgas (Argon 4.8) der Firma *Messer Griesheim* präpariert. Dazu wurde das Gas nacheinander durch dichtgeschütteten BTS-Katalysator (*Fluka*), Sikapent (*Merck*) und Molsieb 4 Å (*Baker*) geleitet.

Die Evakuierung der verwendeten Glasgeräte erfolgte mit einer Öldrehschieberpumpe D8A der Firma *Leybold-Heraeus* mit einer Vakuumleistung von 10^{-4} Torr. Der anliegende Druck wurde mit einer Druckmesssonde LDA5P der Firma *Tyracont* bestimmt.

Bei den eingesetzten Chemikalien handelt es sich um Hochschullieferungen verschiedener Hersteller. Die Chemikalien wurden durch geeignete Verfahren wie Destillation Umkristallisation oder Sublimation gereinigt.^[181]

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt und getrocknet.^[181, 182] Die Lagerung der Lösungsmittel erfolgte maximal zwei Wochen unter Argon als Schutzgas bei Raumtemperatur.

Lithiumorganische Verbindungen wurden in bei 150°C ausgeheizten und durch eine Reihe von Evakuierungs- und Begasungsschritten (Argon 4.8) auf Raumtemperatur abgekühlten Glasgeräten präpariert. Die Lagerung der dargestellten Lithiumorganyle erfolgte unter Argon in Schlenkkolben bei -27°C.

9.2.2 Charakterisierung der Stoffe und Reinheitskontrolle

Die dargestellten Verbindungen wurden – soweit nicht anders vermerkt – nach Literaturvorschriften dargestellt und isoliert. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte durch ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie, die Reinheitskontrolle wurde Mittels ^6Li -NMR-Spektroskopie durchgeführt.

9.2.3 Synthese von α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot 3THF (**1a**)

Die Synthese des Komplexes α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot 3THF (**1a**) erfolgte nach einer Vorschrift von Zarges et al.^[142]

1.1 g (5.5 mmol) Benzylphenylsulfid wurden in einem Gemisch aus 7 ml Tetrahydrofuran und 14 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und mit 3.5 ml (5.6 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam versetzt. Man rührte noch 15 Minuten bei dieser Temperatur nach. Bei –27°C bildete sich ein voluminöser gelber Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.14 g (5.1 mmol, 93% d. Theorie)

9.2.4 Synthese von α -(Phenylthio-)benzylithium · PMDTA (**1b**)

Die Synthese des Komplexes α -(Phenylthio-)benzylithium · PMDTA (**1b**) erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von S. Schade und G. Boche.^[144]

1.1 g (5.5 mmol) Benzylphenylsulfid wurden 4 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und mit 2.2 ml (5.5 mmol) einer 2.5 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam versetzt. Man rührte noch 45 Minuten bei dieser Temperatur nach und ließ auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurden 1.1 ml PMDTA (951 mg, 5.5 mmol) langsam zugetropft und nochmals 15 Minuten gerührt. Kristalle bildeten sich nach wenigen Tagen bei -27°C. Die farblosen Kristalle wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.63 g (4.3 mmol, 78% d. Theorie)

9.2.5 Synthese von α -(Phenylthio-)benzylithium · 12-Krone-4 (**1c**)

Die Synthese des Komplexes α -(Phenylthio-)benzylithium · 12-Krone-4 (**1c**) erfolgte nach einer Vorschrift von S. Schade und G. Boche.^[141]

1.1 g (5.5 mmol) Benzylphenylsulfid wurden 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und mit 3.5 ml (5.6 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam versetzt. Man rührte noch 15 Minuten bei dieser Temperatur nach und ließ auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurden 1ml 12-Krone-4 langsam zugetropft und nochmals 15 Minuten gerührt. Bei -27°C bildete sich ein orange-gelber Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.83 g (4.8 mmol, 87% d. Theorie)

9.2.6 Synthese von α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot (12-Krone-4)₂ (**1d**)

Die Synthese des Komplexes α -(Phenylthio-)benzylithium \cdot (12-Krone-4)₂ (**1d**) erfolgte nach einer Vorschrift von S. Schade und G. Boche.^[141]

1.1 g (5.5 mmol) Benzylphenylsulfid wurden 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und mit 3.5 ml (5.6 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam versetzt. Man rührte noch 15 Minuten bei dieser Temperatur nach und ließ auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend wurden 2 ml 12-Krone-4 langsam zugetropft und nochmals 15 Minuten gerührt. Bei 0°C bildeten sich nach 30 Minuten feine Kristallnadeln. Die Kristalle wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.63 g (4.7 mmol, 85% d. Theorie)

9.2.7 Synthese von 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian \cdot THF (**2a**)

Die Synthese des Komplexes 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian \cdot THF (**2a**) erfolgte analog einer Vorschrift von Seebach et al.^[155]

1.0 g (5.1 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 7 ml Tetrahydrofuran und 14 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und anschließend mit 3.3 ml (5.28 mmol, 1.6 molar in Hexan) *n*-Butyllithium langsam unter Rühren versetzt. Es wurde 15 Minuten bei 0°C und anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Farblose Kristalle bildeten sich bei -27°C. Der Feststoff wurde in der Kälte abfiltriert und dreimal mit je 5 ml kaltem *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum resultierte ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 1.28 g (4.7 mmol, 92% d. Theorie)

9.2.8 Synthese von 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian · PMDTA (2b)

Die Synthese des Komplexes 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian · PMDTA (**2b**) erfolgte analog der Vorschrift von Seebach et al.^[155]

700 mg (3.5 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian wurden in 4 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 606 mg (3.5 mmol, 0.73 ml) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) versetzt. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und mit 1.45 ml (3.6 mmol, 2.5 molar in Hexan) *n*-Butyllithium langsam unter Rühren tropfenweise versetzt. Farblose Kristalle bildeten sich bei -27°C.

Ausbeute: 1.17g (3.1 mmol, 89% d. Theorie)

9.2.9 Synthese von 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian · (12-Krone-4)₂ (2c)

Die Synthese des Komplexes 2-Phenyl-2-lithio-1,3-dithian · (12-Krone-4)₂ (**2c**) erfolgte analog der Vorschrift von Seebach et al.^[155]

1.2 g (6.1 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 7 ml Tetrahydrofuran und 20 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und anschließend mit 4.2 ml (6.7 mmol, 1.6 molar in Hexan) *n*-Butyllithium langsam unter Rühren versetzt. Nach beendeter Zugabe wurden 2.1 ml (13.2 mmol, 2.33 g) 12-Krone-4 langsam unter Rühren tropfenweise zugesetzt. Es resultierte ein gelb-oranger Niederschlag. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.12 g (5.6 mmol, 92% d. Theorie)

9.2.10 Synthese von α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · TMEDA (**3a**)

Die Synthese des Komplexes α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · TMEDA (**3a**) erfolgte nach einer Vorschrift von Zarges et al.^[142]

867 mg (5.33 mmol, 1.0 ml) Benzyltrimethylsilan wurden in 7 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit drei Moläquivalenten (16 mmol, 2.4 ml) N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) versetzt. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und es wurden 3.7 ml (5.86 mmol, 1.6 molar in Hexan) *n*-Butyllithium langsam unter rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch fünf Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt. Anschließend wurde im Vakuum auf ein Drittel des Ausgangsvolumens eingeeengt und die Polarität der Lösung durch Zugabe von 6 ml *n*-Hexan geändert. Kristalle bildeten sich bei -27°C im Tiefkühlschrank. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit jeweils 5 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.20 g (4.19 mmol, 79% d. Theorie)

9.2.11 Synthese von α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · PMDTA (**3b**)

Die Synthese des Komplexes α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · PMDTA (**3b**) erfolgte nach einer Vorschrift von Fraenkel et al.^[160]

867 mg (5.33 mmol, 1.0 ml) Benzyltrimethylsilan wurden in 2 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und 2.1 ml (5.44 mmol, 2.5 molar in Hexan) *n*-Butyllithium unter rühren zugetropft. Die gelbe Lösung wurde 15 Minuten nachgerührt und anschließend wurden 1.0 ml (5.2 mmol, 0.90 g) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) langsam unter kräftigem Rühren zugegeben, wobei die Lösung sich nach dunkel-gelb verfärbte. Man ließ zwei Stunden bei RT rühren und überschichtete anschließend mit 6 ml *n*-Hexan. Gelbe Kristalle bildeten sich nach 18 Stunden bei -27°C.

Ausbeute: 1.62 g (4.72 mmol, 89% d. Theorie)

9.2.12 Synthese von α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · (12-Krone-4)₂ (3c)

Die Synthese des Komplexes α -(Trimethylsilyl-)benzylolithium · (12-Krone-4)₂ (**3c**) erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Fraenkel et al.^[160]

867 mg (5.33 mmol, 1.0 ml) Benzyltrimethylsilan wurden in 6 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und 3.7 ml (5.86 mmol, 1.6 molar in Hexan) *n*-Butyllithium unter rühren zugetropft. Die gelbe Lösung wurde 15 Minuten nachgerührt und anschließend wurden 1.8 ml (11.3 mmol, 2.0 g) 12-Krone-4 langsam unter kräftigem rühren zugegeben, wobei die Lösung sich nach dunkel-rot verfärbte. Nach 6 Minuten bildete sich bei 0°C ein Niederschlag. Man ließ den Niederschlag absitzen, filtrierte ab und wusch dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan nach. Nach Waschen und Trocknen im Vakuum resultierte ein gelb-oranger Feststoff.

Ausbeute: 2.62 g (5.0 mmol, 94% d. Theorie)

9.2.13 Synthese von Diphenylmethyllithium · 3THF (4a)

Die Synthese des Komplexes Diphenylmethyllithium · 3THF (**4a**) erfolgte nach einer eigenen Vorschrift.

1.0 g (5.95 mmol) Diphenylmethan wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 5 ml Tetrahydrofuran und 15 ml *n*-Hexan gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und mit 4.1 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam tropfenweise versetzt. Nach erfolgter Zugabe ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte ca. 20 Minuten nach. Kristalle bildeten sich langsam bei -27°C. Der Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.11 g (5.4 mmol, 91% d. Theorie)

9.2.14 Synthese von Diphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ (4b)

Die Synthese des Komplexes Diphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ (**4b**) erfolgte nach einer Vorschrift von M. M. Olmstead und P. P. Power.^[153]

1.0 g (5.95 mmol) Diphenylmethan wurden in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und mit 4.1 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam tropfenweise versetzt. Nach erfolgter Zugabe ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte ca. 10 Minuten nach. Anschließend wurde mit 2.1 ml 12-Krone-4 tropfenweise versetzt. Es bildete sich ein orange-gelber Niederschlag. Der Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.80 g (5.3 mmol, 89% d. Theorie)

9.2.15 Synthese von Triphenylmethyllithium · 3THF (5a)

Die Synthese des Komplexes Triphenylmethyllithium · 3THF (**5a**) erfolgte nach einer eigenen Vorschrift.

610 mg (2.5 mmol) Triphenylmethan wurden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und anschließend mit 1.6 ml (2.6 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam tropfenweise versetzt. Die sich dunkelrot färbende Lösung wurde 1 Stunde bei 0°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden 10 ml *n*-Hexan zugegeben, wobei ein feines rotes Pulver ausfiel. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 3 ml *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es resultierte ein rot-oranges Kristallpulver.

Ausbeute: 1.06 g (2.3 mmol, 92% d. Theorie)

9.2.16 Synthese von Triphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ (5b)

Die Synthese des Komplexes Triphenylmethyllithium · (12-Krone-4)₂ (**5b**) erfolgte nach einer Vorschrift von M. M. Olmstead und P. P. Power.^[153]

610 mg (2.5 mmol) Triphenylmethan wurden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.8 ml (2.5 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Anschließend wurde die Lösung langsam mit 1.6 ml (2.6 mmol) einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan tropfenweise versetzt. Die leicht eintrübende Lösung wurde kurz erwärmt, bis sich der ausgefallener Feststoff gelöst hatte. Anschließend wurde die Lösung zur Kristallisation bei -27°C gelagert. Über Nacht waren rote Kristalle aus der Lösung ausgefallen. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.24 g (2.1 mmol, 84% d. Theorie)

9.3 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Kristallauswahl erfolgte unter Schutzgas, Argon 4.6 (99.996%) in einer Trockenbox, MB 150 B-G-I der Firma *Braun*, München. Unter den Bedingungen konnte ein Wassergehalt von <0.5 ppm H₂O und ein Restsauerstoffgehalt von <1.0 ppm O₂ eingehalten werden.

Ein nach polarisationsmikroskopischen Voruntersuchungen geeigneter Kristall der lithiumorganischen Verbindung wurde unter Schutzgas in der Trockenbox in ein Markröhrchen eingebracht, das Markröhrchen gasdicht verschlossen und mit dem STOE-IPDS-Flächendetektor-System bei Raumtemperatur vermessen.

Die Intensitätsdaten zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden mit einem Einkreis-Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektor (IPDS) der Firma STOE & CIE (Darmstadt) unter Verwendung monochromatisierter MoK α – Strahlung (Graphiteinkristall $\lambda = 0.71069$ pm) bestimmt. Die Auflösung des Flächendetektors beträgt 0.0225 mm². Nach einer ersten Indizierung wurden die Meßparameter (Plattenabstand, -Inkrement und Belichtungsdauer) passend gewählt. Die Kristallmetrik wurde anhand der Lage 8000 zufällig über den gesamten Meßbereich ausgewählter,^[183] signifikant bestimmter Reflexe mittels eines Least-Squares-Verfahrens verfeinert.^[184] Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisationsseffekte korrigiert.^[185] Eine Korrektur für Absorptionseffekte entfiel, da der isotrope Transmissionsfaktor mit $\mu \cdot r < 0.05$ sehr klein war.

Die Kristallstruktur wurde nach direkten Methoden bestimmt.^[186] Die Vervollständigung und Verfeinerung der Strukturmodelle erfolgte mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome.^[187] Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, die an das 1.2-fache (C, N) bzw. 1.5-fache (O) der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der bindenden Atome gekoppelt waren. Aus Röntgenbeugungsdaten ermittelte Bindungslängen der Art C-H bzw. N-H werden systematisch zu kurz bestimmt.

Die Darstellung der Kristallstruktur wurde mit dem Programm Diamond 2.1e (Crystal Impact GbR) erzeugt.^[188]

10 Anhang

10.1 Meßparameter der abgebildeten Festkörper-NMR-Spektren

| | |
|---------|--|
| SW | spektrale Anregungsbreite (<i>sweep width</i>) |
| TD | Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte (<i>time domaine</i>) |
| AQ | Dauer der Datenakquisition |
| RD | Relaxationsdelay |
| T | Meßtemperatur |
| NS | Anzahl der akkumulierten FIDs (<i>number of scans</i>) |
| ν_R | Rotationsfrequenz der Probe in MAS-Experimenten |

Tab. 10-1: Meßparameter der abgebildeten Festkörper-NMR-Spektren

| NMR-Spektrum | Komplex | Kern | SW /kHz | TD / 10^3 | AQ /ms | RD /s | T /K | NS | ν_R /Hz |
|--------------|-----------|-----------------|------------|----------------|-----------|----------|---------|------|----------------|
| Abb. 6-3 | 1a | ^{13}C | 20 | 4 | 102 | 5 | 298 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-4 | 1a | ^6Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 298 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-5 | 1a | ^7Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 298 | 1024 | 4000 |
| Abb. 6-6 | 1a | ^{13}C | 20 | 4 | 102 | 5 | 208 | 1024 | 4000 |
| Abb. 6-7 | 1a | ^7Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 208 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-9 | 1b | ^{13}C | 20 | 4 | 102 | 5 | 295 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-10 | 1b | ^6Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 295 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-11 | 1b | ^6Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 295 | 1024 | 205 |
| Abb. 6-12 | 1b | ^7Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 295 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-13 | 1c | ^{13}C | 20 | 4 | 102 | 5 | 298 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-17 | 1c | ^6Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 298 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-18 | 1c | ^7Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 298 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-19 | 1d | ^{13}C | 20 | 4 | 102 | 5 | 298 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-20 | 1d | ^6Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 298 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-21 | 1d | ^7Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 298 | 2048 | 4000 |

| NMR-Spektrum | Komplex | Kern | SW /kHz | TD /10 ³ | AQ /ms | RD /s | T /K | NS | v _R /Hz |
|--------------|-----------|-----------------|------------|------------------------|-----------|----------|---------|------|-----------------------|
| Abb. 6-24 | 2a | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 295 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-25 | 2a | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 295 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-26 | 2a | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 295 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-28 | 2b | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 298 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-29 | 2b | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 298 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-30 | 2b | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 298 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-31 | 2c | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 298 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-32 | 2c | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 298 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-33 | 2c | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 298 | 2048 | 2000 |
| Abb. 6-35 | 3a | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 295 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-36 | 3a | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 295 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-37 | 3a | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 295 | 2048 | 8000 |
| Abb. 6-39 | 3b | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 293 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-40 | 3b | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 293 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-41 | 3b | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 293 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-44 | 3c | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 298 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-45 | 3c | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 298 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-46 | 3c | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 298 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-47 | 4a | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 295 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-48 | 4a | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 295 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-49 | 4a | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 295 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-51 | 4b | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 294 | 512 | 4000 |
| Abb. 6-52 | 4b | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 5 | 294 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-53 | 4b | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 294 | 4096 | 2000 |
| Abb. 6-55 | 5a | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 296 | 1024 | 4000 |
| Abb. 6-56 | 5a | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 7 | 296 | 128 | 4000 |
| Abb. 6-57 | 5a | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 296 | 4096 | 2000 |
| Abb. 6-60 | 5b | ¹³ C | 20 | 4 | 102 | 5 | 298 | 2048 | 4000 |
| Abb. 6-62 | 5b | ⁶ Li | 20 | 4 | 205 | 6 | 298 | 64 | 4000 |
| Abb. 6-63 | 5b | ⁷ Li | 294 | 32 | 56 | 10 | 298 | 2048 | 4000 |

10.2 Parameter der QUASAR-Simulationen

ν_R = Rotationsfrequenz im MAS-NMR-Experiment

χ_Q = Quadrupolkopplungskonstante des Isotops $^{6,7}\text{Li}$

η_Q = Asymmetrieparameter der quadrupolaren Wechselwirkung

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

Tab. 10-2: Parameter der abgebildeten QUASAR-Simulationen von $^{6,7}\text{Li}$ -MAS-Spektren

| QUASAR-Simulation | Kern | Komplex | ν_R /Hz | χ_Q /kHz | η_Q | CSA /ppm | η_{CSA} | $D_{\text{Li}}^{\text{eff}}$ /Hz | LB /Hz | GB /Hz |
|-------------------|---------------|-----------|----------------|------------------|----------|-------------|---------------------|-------------------------------------|-----------|-----------|
| Abb. 6-5 | ^7Li | 1a | 4000 | 132 | 0.82 | -20 | 0.0 | 800 | 75 | 43 |
| Abb. 6-7 | ^7Li | 1a | 4000 | 80 | 0.29 | 12 | 0.5 | 1000 | 80 | 70 |
| Abb. 6-11 | ^6Li | 1b | 205 | 2.1 | 0.95 | 0 | 0.0 | 0 | 25 | 0 |
| Abb. 6-12 | ^7Li | 1b | 4000 | 105 | 0.95 | -35 | 0.0 | 750 | 35 | 35 |
| Abb. 6-18 | ^7Li | 1c | 4000 | 110 | 0.22 | -2.5 | 0.7 | 500 | 35 | 25 |
| Abb. 6-21 | ^7Li | 1d | 4000 | 30 | 0.20 | -5 | 0.0 | 0 | 45 | 60 |
| Abb. 6-26 | ^7Li | 2a | 4000 | 160 | 1.00 | -35 | 0.0 | 0 | 200 | 0 |
| Abb. 6-33 | ^7Li | 2c | 2000 | 24 | 0.45 | 10 | 1.0 | 800 | 45 | 35 |
| Abb. 6-37 | ^7Li | 3a | 8000 | 274 | 0.75 | -20 | 0.5 | 1000 | 47 | 35 |
| Abb. 6-41 | ^7Li | 3b | 4000 | 128 | 0.98 | -30 | 0.5 | 800 | 62 | 47 |
| Abb. 6-46 | ^7Li | 3c | 4000 | 28 | 0.00 | -10 | 0.0 | 0 | 45 | 35 |
| Abb. 6-49 | ^7Li | 4a | 4000 | 44 | 0.49 | 5 | 0.0 | 500 | 58 | 35 |
| Abb. 6-53 | ^7Li | 4b | 2000 | 15 | 0.50 | -5 | 0.3 | 0 | 30 | 54 |
| Abb. 6-57 | ^7Li | 5a | 2000 | 14 | 0.50 | 5 | 0.0 | 0 | 55 | 60 |
| Abb. 6-63 | ^7Li | 5b | 4000 | 30 | 0.60 | 0 | 0.0 | 0 | 17 | 25 |

10.3 Daten und Abbildungen zur Röntgenstrukturanalyse von **3b**

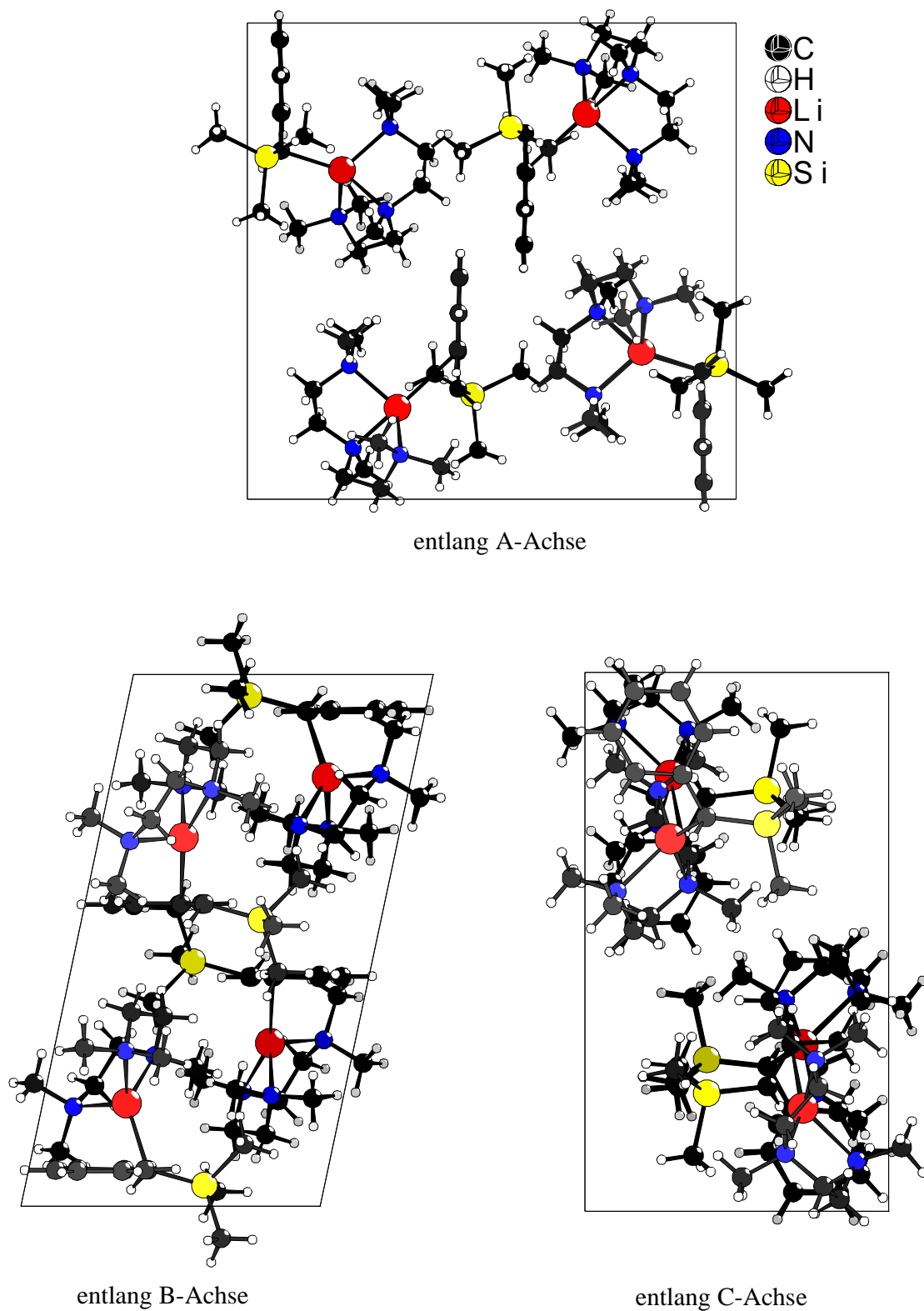


Abb. 10-1: Ansichten einer Elementarzelle von **3b** entlang der kristallographischen Achsen.

Tab. 10-3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für BzLiSiMe₃ · PMDTA (**3b**)

| | | |
|---|--|-----------------|
| Name | α-Trimethylsilylbenzylithium · PMDTA (3b) | |
| Summenformel | C ₁₉ H ₃₈ Li N ₃ Si | |
| Molmasse | 343.55 g / mol | |
| Diffraktometer | STOE-IPDS | |
| Temperatur | 293(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71069 Å (MoKα) | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P 1 21/c 1 (Nr.14 Int. Tabl.) | |
| Gitterkonstanten | a = 9.103(2) Å | α = 90°. |
| | b = 15.833(3) Å | β = 102.00(3)°. |
| | c = 16.573(3) Å | γ = 90°. |
| Volumen | 2336.4(8) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Röntgenographische Dichte (berechnet) | 1.221 g / cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient | 0.131 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 950 | |
| Kristallgröße | 0.4 x 0.5 x 0.35 mm ³ | |
| Meßbereich (Θ) | 3.73 bis 33.07°. | |
| Meßbereich (H) | -13 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 24, -23 ≤ l ≤ 23 | |
| Reflexe, gemessen | 49158 | |
| Reflexe, unabhängig | 8496 [R(int) = 0.0835] | |
| Vollständigkeit bis Θ = 33.07° | 95.9 % | |
| Absorptionskorrektur | entfällt (μ · r < 0.05) | |
| Verfeinerungsmethode | Full-Matrix Least-Squares in F ² | |
| Reflexe Daten / Restraints / Parameter | 8496 / 0 / 227 | |
| S (F ²) | 0.798 | |
| Programm | SHELX-97/2 | |
| Gütefaktoren (beob.) [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0597, wR2 = 0.1562 | |
| Gütefaktoren (gem.) | R1 = 0.1911, wR2 = 0.2147 | |
| Δρ _{min.} , Δρ _{max.} | 0.306 and -0.215 e.Å ⁻³ | |

Tab. 10-4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **3b**.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|--------|
| Si(1) | 4011(1) | 2812(1) | 398(1) | 92(1) |
| N(1) | 1050(2) | 9061(1) | 3130(2) | 89(1) |
| N(2) | 3400(2) | 8927(1) | 2163(1) | 81(1) |
| N(3) | 2404(4) | 7190(1) | 2084(1) | 108(1) |
| Li(1) | 2813(4) | 8088(2) | 3065(2) | 63(1) |
| C(1) | 6796(2) | 1897(1) | 690(1) | 56(1) |
| C(2) | 8345(2) | 1850(1) | 703(1) | 68(1) |
| C(3) | 6102(2) | 1104(1) | 687(1) | 66(1) |
| C(4) | 6018(2) | 2684(1) | 691(1) | 64(1) |
| C(5) | 6857(3) | 355(1) | 667(2) | 75(1) |
| C(6) | 9091(3) | 1096(2) | 681(2) | 86(1) |
| C(7) | 8360(3) | 344(2) | 660(2) | 87(1) |
| C(8) | 3080(4) | 2312(2) | -603(3) | 145(2) |
| C(9) | 2958(4) | 2377(2) | 1164(3) | 143(2) |
| C(10) | 3566(4) | 3964(2) | 287(3) | 148(2) |
| C(11) | 2143(4) | 9537(2) | 1991(2) | 113(1) |
| C(12) | 1606(4) | 9774(2) | 2729(3) | 127(1) |
| C(13) | 926(5) | 9309(2) | 3960(3) | 138(1) |
| C(14) | -425(4) | 8810(3) | 2690(3) | 153(2) |
| C(15) | 3405(5) | 8399(2) | 1433(2) | 121(1) |
| C(16) | 3636(7) | 6618(3) | 2200(2) | 184(2) |
| C(17) | 4820(4) | 9372(2) | 2393(3) | 137(1) |
| C(18) | 1016(7) | 6691(3) | 2026(3) | 194(3) |
| C(19) | 2315(6) | 7699(2) | 1347(2) | 156(2) |

U(eq) ist definiert als 1/3 des orthogonalisierten U^{ij} Tensors

Tab. 10-5: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **3b**.

| Atom | U ¹¹ | U ²² | U ³³ | U ²³ | U ¹³ | U ¹² |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Si(1) | 62(1) | 83(1) | 122(1) | -20(1) | -2(1) | 9(1) |
| N(1) | 79(1) | 82(1) | 107(2) | 18(1) | 18(1) | 14(1) |
| N(2) | 97(1) | 70(1) | 79(1) | 14(1) | 24(1) | -11(1) |
| N(3) | 190(3) | 72(1) | 57(1) | 2(1) | 16(1) | -29(2) |
| Li(1) | 71(2) | 59(2) | 58(2) | 5(1) | 9(2) | -3(1) |
| C(1) | 53(1) | 69(1) | 44(1) | -2(1) | 6(1) | -5(1) |
| C(2) | 59(1) | 79(1) | 65(1) | 2(1) | 6(1) | -6(1) |
| C(3) | 63(1) | 71(1) | 65(1) | -8(1) | 16(1) | -9(1) |
| C(4) | 64(1) | 68(1) | 57(1) | -5(1) | 7(1) | -3(1) |
| C(5) | 85(2) | 65(1) | 74(2) | -3(1) | 14(1) | -2(1) |
| C(6) | 57(1) | 104(2) | 93(2) | 1(1) | 5(1) | 9(1) |
| C(7) | 86(2) | 80(2) | 90(2) | 0(1) | 6(1) | 21(1) |
| C(8) | 89(2) | 155(3) | 161(3) | -45(3) | -45(2) | 25(2) |
| C(9) | 81(2) | 137(3) | 226(5) | -37(3) | 65(2) | -9(2) |
| C(10) | 128(3) | 102(2) | 197(4) | -2(2) | -6(3) | 37(2) |
| C(11) | 126(2) | 89(2) | 125(3) | 53(2) | 27(2) | 19(2) |
| C(12) | 129(3) | 79(2) | 184(4) | 42(2) | 59(3) | 30(2) |
| C(13) | 164(4) | 109(2) | 150(4) | 2(2) | 57(3) | 57(2) |
| C(14) | 72(2) | 196(4) | 180(4) | 58(3) | 5(2) | -2(2) |
| C(15) | 191(4) | 104(2) | 80(2) | 13(2) | 56(2) | -16(2) |
| C(16) | 332(8) | 124(3) | 99(3) | -5(2) | 54(4) | 77(4) |
| C(17) | 119(3) | 136(3) | 160(4) | 33(2) | 36(2) | -47(2) |
| C(18) | 308(7) | 144(3) | 111(3) | -1(2) | -1(3) | -129(4) |
| C(19) | 311(6) | 97(2) | 57(2) | 4(2) | 29(3) | -47(3) |

Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors U^{ij} hat die allgemeine Form:
 $-2\pi[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

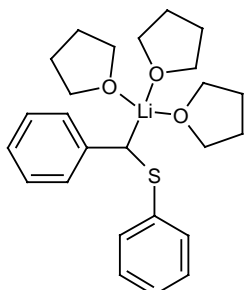
Tabelle 10-6: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **3b**

| Atome | Abstand | Atome | Winkel |
|--------------|----------|---------------------|------------|
| Si(1)-C(4) | 1.801(2) | C(4)-Si(1)-C(10) | 108.87(15) |
| Si(1)-C(10) | 1.869(3) | C(4)-Si(1)-C(8) | 115.98(14) |
| Si(1)-C(8) | 1.874(3) | C(10)-Si(1)-C(8) | 106.04(19) |
| Si(1)-C(9) | 1.875(4) | C(4)-Si(1)-C(9) | 114.15(15) |
| N(1)-C(14) | 1.444(4) | C(10)-Si(1)-C(9) | 107.13(19) |
| N(1)-C(12) | 1.452(4) | C(8)-Si(1)-C(9) | 104.0(2) |
| N(1)-C(13) | 1.458(4) | C(14)-N(1)-C(12) | 111.1(3) |
| N(1)-Li(1) | 2.244(4) | C(14)-N(1)-C(13) | 107.7(3) |
| N(2)-C(17) | 1.452(4) | C(12)-N(1)-C(13) | 109.0(3) |
| N(2)-C(15) | 1.473(4) | C(14)-N(1)-Li(1) | 112.7(2) |
| N(2)-C(11) | 1.479(3) | C(12)-N(1)-Li(1) | 101.05(19) |
| N(2)-Li(1) | 2.149(4) | C(13)-N(1)-Li(1) | 115.2(2) |
| N(3)-C(16) | 1.424(5) | C(17)-N(2)-C(15) | 109.6(3) |
| N(3)-C(19) | 1.451(3) | C(17)-N(2)-C(11) | 110.2(2) |
| N(3)-C(18) | 1.477(5) | C(15)-N(2)-C(11) | 110.3(3) |
| N(3)-Li(1) | 2.133(4) | C(17)-N(2)-Li(1) | 117.0(2) |
| Li(1)-C(4)#1 | 2.210(4) | C(15)-N(2)-Li(1) | 105.29(17) |
| Li(1)-C(1)#1 | 2.763(4) | C(11)-N(2)-Li(1) | 104.12(19) |
| C(1)-C(3) | 1.406(3) | C(16)-N(3)-C(19) | 111.9(3) |
| C(1)-C(2) | 1.408(3) | C(16)-N(3)-C(18) | 107.9(3) |
| C(1)-C(4) | 1.433(3) | C(19)-N(3)-C(18) | 110.2(3) |
| C(1)-Li(1)#2 | 2.763(4) | C(16)-N(3)-Li(1) | 108.3(2) |
| C(2)-C(6) | 1.378(3) | C(19)-N(3)-Li(1) | 104.02(19) |
| C(3)-C(5) | 1.374(3) | C(18)-N(3)-Li(1) | 114.6(3) |
| C(4)-Li(1)#2 | 2.210(4) | N(3)-Li(1)-N(2) | 84.92(15) |
| C(5)-C(7) | 1.371(3) | N(3)-Li(1)-C(4)#1 | 119.52(17) |
| C(6)-C(7) | 1.361(4) | N(2)-Li(1)-C(4)#1 | 133.37(18) |
| C(11)-C(12) | 1.458(5) | N(3)-Li(1)-N(1) | 118.77(19) |
| C(15)-C(19) | 1.475(5) | N(2)-Li(1)-N(1) | 83.79(13) |
| | | C(4)#1-Li(1)-N(1) | 111.37(18) |
| | | N(3)-Li(1)-C(1)#1 | 95.16(13) |
| | | N(2)-Li(1)-C(1)#1 | 158.35(18) |
| | | C(4)#1-Li(1)-C(1)#1 | 31.04(8) |
| | | N(1)-Li(1)-C(1)#1 | 114.53(16) |
| | | C(3)-C(1)-C(2) | 113.61(18) |
| | | C(3)-C(1)-C(4) | 123.72(18) |
| | | C(2)-C(1)-C(4) | 122.67(18) |
| | | C(3)-C(1)-Li(1)#2 | 126.89(16) |
| | | C(2)-C(1)-Li(1)#2 | 92.97(14) |
| | | C(4)-C(1)-Li(1)#2 | 52.64(12) |
| | | C(6)-C(2)-C(1) | 122.9(2) |
| | | C(5)-C(3)-C(1) | 123.0(2) |
| | | C(1)-C(4)-Si(1) | 124.82(14) |
| | | C(1)-C(4)-Li(1)#2 | 96.32(15) |
| | | Si(1)-C(4)-Li(1)#2 | 118.94(14) |
| | | C(7)-C(5)-C(3) | 121.1(2) |
| | | C(7)-C(6)-C(2) | 121.2(2) |
| | | C(6)-C(7)-C(5) | 118.1(2) |
| | | C(12)-C(11)-N(2) | 112.8(2) |
| | | N(1)-C(12)-C(11) | 113.1(3) |
| | | N(2)-C(15)-C(19) | 112.9(3) |
| | | N(3)-C(19)-C(15) | 114.7(3) |

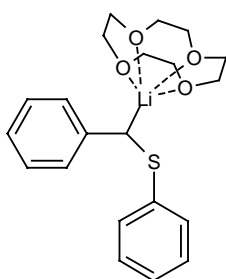
Angewandte Symmetrieeoperationen der erzeugten äquivalenten Atomlagen:

#1: $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$
#2: $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$

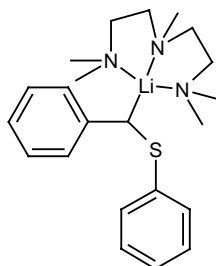
10.4 Formelverzeichnis



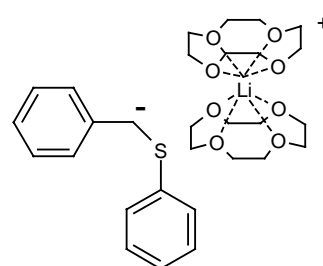
1a



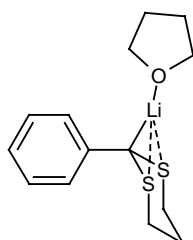
2a



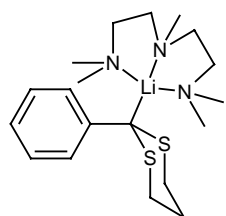
3a



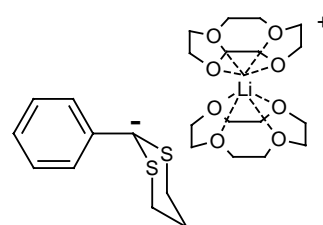
4a



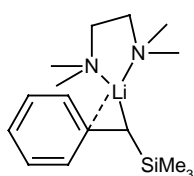
2a



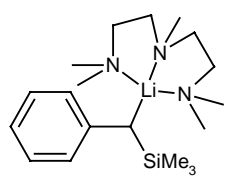
2b



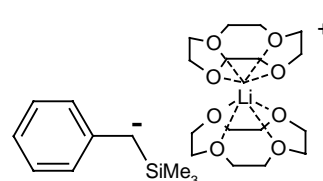
2c



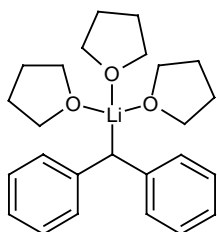
3a



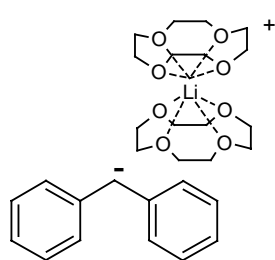
3b



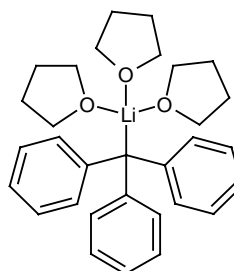
3c



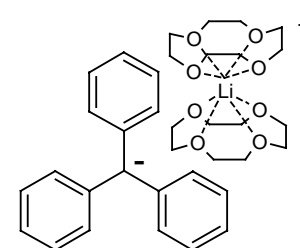
4a



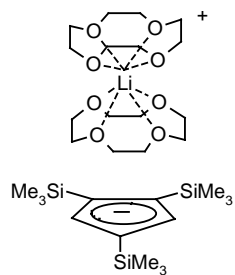
4b



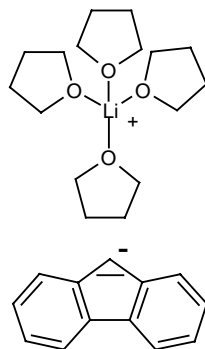
5a



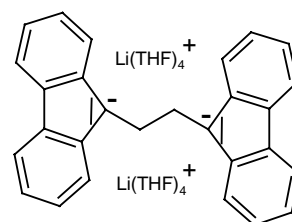
5b



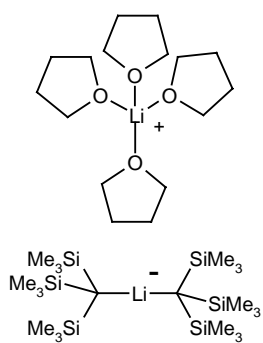
6



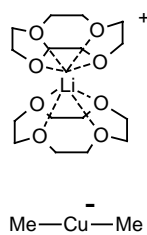
7



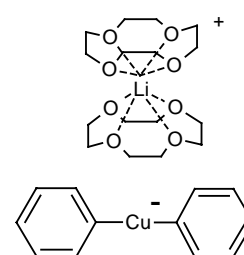
8



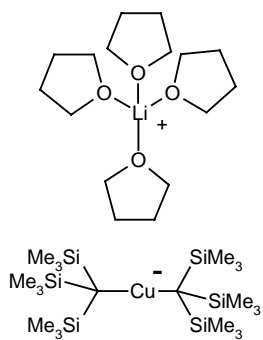
9



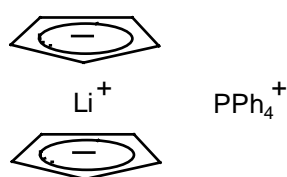
10



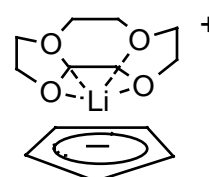
11



12

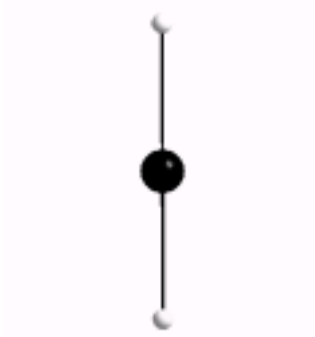


13



14

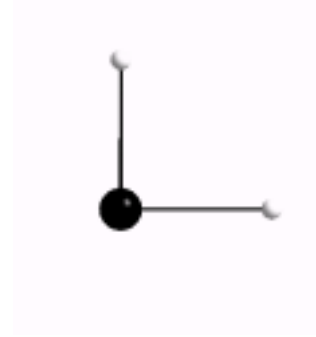
10.5 Abbildung der geometrischen Figuren für die PCM-Rechnungen



Linear



Legende



Gewinkelt 90°



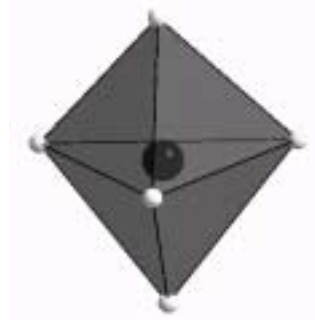
Trigonal planar



Tetragonal planar



Tetraeder



Trigonal bipyramidal



Oktaeder



Würfel



Trigonal pyramidal



Quadratisch pyramidal



Quadratisches Antiprisma

10.6 Beispiel eines input- und output-Files für PCM-Berechnungen

Input-Datei:

```
+++++
7 4 *Geometrie Li 4THF HF/6-31G(*), erste Koordinationssphäre*

0.5340 0.1471 -0.7705-0.744 * O1*
1.6761 -0.0759 2.2818-0.744 * O2*
-1.1064 -1.5414 1.3818-0.744 * O3*
-0.8992 1.7209 1.7125-0.744 * O4*

0.0411 0.0624 1.1543 *Origin Li*
+++++
```

Output-Datei:

```
+++++
former coordinates
.534000E-10 .147100E-10-.770500E-10
.167610E-09-.759000E-11 .228180E-09
-.110640E-09-.154140E-09 .138180E-09
-.899200E-10 .172090E-09 .171250E-09

values of the point charges
-.119040E-18
-.119040E-18
-.119040E-18
-.119040E-18

origin
.411000E-11 .624000E-11 .115430E-09
distances
.198871E-09
.199088E-09
.198512E-09
.198655E-09

symmetric EFG
.166250E+20-.109316E+20-.965148E+19
-.109316E+20-.110303E+20-.252307E+20
-.965148E+19-.252307E+20-.559465E+19
EIGENVALUES
.205497E+20-.376098E+20 .170601E+20
EIGENVECTOR
.100000E+01 .000000E+00 .000000E+00
.000000E+00 .100000E+01 .516581E-18
.000000E+00-.516581E-18 .100000E+01
quadrupolar coupling constant [kHz]
27.026500
asymmetry parameter
.092783
+++++
```

11 Literaturverzeichnis

- [1] W. Schlenk, J. Holtz, "Über die einfachsten metallorganischen Alkaliverbindungen." *Chem. Ber.* **1917**, 50, 262.
- [2] H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, "An Improved Procedure for the Preparation of Organolithium Compounds." *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 1957.
- [3] H. Gilman, R. V. Young, "Dibenzofuran. II. Metallation" *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 1415.
- [4] H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, "The Yields of Some Organolithium Compounds by the Improved Procedure" *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1252.
- [5] R. G. Jones, H. Gilman, "The Halogen-Metal Interconversion Reaction with Organolithium Compounds." *Org. React.* **1951**, 6, 339.
- [6] G. Wittig, M. Leo, "Über das Tetraphenyl-o-xylylen." *Chem. Ber.* **1931**, 64, 2395.
- [7] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, "Über die Austauschbarkeit von aromatisch gebundenem Wasserstoff gegen Lithium mittels Phenyl-lithium." *Chem. Ber.* **1938**, 71, 1903.
- [8] G. Wittig, G. Fuhrmann, "Über das Verhalten der halogenierten Anisole gegen Phenyl-lithium." *Chem. Ber.* **1940**, 73, 1197.
- [9] K. Ziegler, H. Colonius, "Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. V. Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle." *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 479, 135.
- [10] M. Gray, M. Tinkl, V. Snieckus, In E. W. Abel, F. G. H. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 11, Pergamon, Oxford **1995**.
- [11] M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis*, Wiley, New York **1994**.
- [12] M. Hanack, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E19d, Houben-Weyl **1993**.
- [13] B. M. Trost, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford **1991**.
- [14] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford **1974**.
- [15] C. Elschenbroich, A. Salzer, In F. Hensel, H. Hopf (Hrsg.), *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart **1988**.
- [16] E. Kaufmann, K. Raghavachari, K. Reed, P. v. R. Schleyer, "Methylithium and Its Oligomers. Structural and Energetic Relationships." *Organometallics* **1988**, 10, 1597.

- [17] K. Gregory, P. v. R. Schleyer, R. Snaith, "Structures of Organonitrogen Lithium Compounds - Recent Patterns and Perspectives in Organolithium Chemistry." *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [18] L. M. Jackman, M. M. Petrei, B. D. Smith, "Degenerate Transesterification of 3,5-Dimethylphenolate/ 3,5-Dimethylphenyl Esters in Weakly Polar, Aprotic Solvents. Reaction of Aggregates and Complex-Induced Proximity Effects." *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3451.
- [19] E. Juaristi, A. K. Beck, J. Hansen, T. Matt, T. Mukhopadhyay, M. Simson, D. Seebach, "Enantioselective Aldol and Michael Additions of Achiral Enolates in the Presence of Chiral Lithium Amides and Amines Enantioselective Aldol and Michael Additions of Achiral Enolates in the Presence of Chiral Lithium Amides and Amines" *Synthesis* **1993**, *12*, 1271.
- [20] P. G. Willard, M. J. Hintze, "Mixed Aggregates: Crystal Structure of a Lithium Keton Enolate/ Lithium Amide and of a Sodium Ester Enolate/ Sodium Amide." *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8602.
- [21] R. D. Bach, J. L. Andres, F. A. Davis, "Mechanism of oxygen atom transfer from oxaziridine to a lithium enolate. A theoretical study" *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 613.
- [22] Y. Wei, R. Bakthavachalan, X. M. Jin, C. K. Murphy, F. A. Davis, "Effect of Aggregation on Stereochemistry and Mechanism of Asymmetric Oxidation of the Lithium Enolate of Methyl-3,3-dimethylbutanoate in the Solid-State and in Solution." *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3715.
- [23] H. J. Reich, D. P. Green, M. A. Medina, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, R. K. Dykstra, N. H. Phillips, "Aggregation and Reactivity of Phenyllithium Solutions." *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7201.
- [24] P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanvan, "Regioselective, Diastereoselective, and Enantioselective Lithiation-Substitution Sequences: Reaction Pathways and Synthetic Applications" *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 552.
- [25] J. F. Remenar, D. B. Collum, "Chelation-Based Stabilization of the Transition-Structure in a Lithium Diisopropylamide Mediated Dehydrobromination: Avoiding the "Universal Ground State" Assumption." *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5573.
- [26] D. Seebach, "Structure and Reactivity of Lithium Enolates. From Pinacolone to Selective C-Alkylations of Peptides. Difficulties and Opportunities Afforded by Complex Structures." *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685.

- [27] P. O'Brien, "Recent advances in asymmetric synthesis using chiral lithium amide bases" *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 1439.
- [28] A. Thompson, E. G. Corley, M. F. Huntington, E. J. J. Grabowski, J. F. Remenar, D. B. Collum, "Lithium Ephedrate-Mediated Addition of a Lithium Acetylide to a Ketone: Solution Structures and Relative Reactivities of Mixed Aggregates Underlying the High Enantioselectivities." *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2028.
- [29] S. S. W. Leung, A. Streitwieser, "The Role of Aggregates in Claisen Acylation Reactions of two Lithium Enolates in THF." *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10557.
- [30] S. Bywater, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 287.
- [31] N. J. R. v. E. Hommes, P. v. R. Schleyer, "Mechanism of Aromatic Lithiation. Influence of Aggregation and Directing Groups." *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5903.
- [32] A. Abbotto, S. S. Leung, A. Streitwieser, K. V. Kilway, "The Role of Monomer in Alkylation Reactions of the Lithium Enolate of p-Phenylisobutyrophenone in THF." *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10807.
- [33] R. M. Fuoss, H. Sadek, "Electrolyte-Solvent Interaction IV. Tetrabutylammonium Bromide in Methanol-Carbon Tetrachloride and Methanol-Heptane Mixtures." *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5897.
- [34] R. M. Fuoss, H. Sadek, "Electrolyte-Solvent Interaction VI. Tetrabutylammonium Bromide in Nitrobenzene-Carbon Tetrachloride Mixtures." *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5905.
- [35] E. Grunwald, "Interpretation of Data Obtained in Nonaqueous Media" *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1696.
- [36] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, "Salt Effects and Ion-Pairs in Solvolysis." *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597.
- [37] J. Smid, "Die Struktur solvatisierter Ionenpaare." *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 127.
- [38] M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York **1972**.
- [39] M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York **1974**.
- [40] C. Reichhardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.*, VCH, Weinheim **1990**.
- [41] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, Chichester **1985**.

- [42] G. Wittig, "Komplexbildung und Reaktivität in der metallorganischen Chemie." *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65.
- [43] G. Boche, "Durchdrungene Ionenpaare: ein neuer Typ von Ionenpaaren" *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 742.
- [44] P. D. Bartlett, C. V. Goebel, P. D. Weber, "The Ethylenation of Secondary and Tertiary Alkylolithiums. II Its Kinetics and the Nature of the Active Species." *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *92*, 7425.
- [45] T. E. Hogen-Esch, "Ion-Pairing Effects in Carbanion Chemistry." *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *15*, 153.
- [46] C. A. Brown, A. Yamaichi, "Induced Conjugate Addition of Simple 2-Lithio-1,3-dithianes to Cyclic α,β -Unsaturated Ketones" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 100.
- [47] T. Cohen, W. P. Abraham, M. Myers, "Low Temperature Favor Kinetic 1,4- over 1,2-Addition of Organolithiums to α -Enones. The Crucial Role of Ion-Pairing." *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7923.
- [48] K. Koga, "Asymmetric Synthesis Mediated by Chiral Ligand" *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1487.
- [49] P. J. Cox, N. S. Simpkins, "Asymmetric Synthesis Using Homochiral Lithium Amide Bases." *Tetrahedron Asymm.* **1991**, *2*, 1.
- [50] M. Murakata, T. Yasukata, T. Aoki, M. Nakajima, K. Koga, "Stereoselective Reactions. 30. Enantioselective Alkylation of the Lithium Enolates of Six-membered Cyclic Ketones Using Tetradentate Chiral Amines in the Presence of Lithium Bromide" *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2449.
- [51] D. Hoppe, T. Hense, "Enantioselective Synthese mit Lithium/(-)-Sparteïn-Carbanion-Paaren." *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376.
- [52] A. Z. Q. Khan, R. W. d. Groot, P. I. Arvidsson, Ö. Davidsson, "A new chiral lithium amide based on (*S*)-2-[1-(3,3-dimethyl)pyrrolidinylmethyl] pyrrolidine—synthesis, NMR studies and use in the enantioselective deprotonation of cyclohexene oxide" *Tetrahedron Asymm.* **1998**, *9*, 1223.
- [53] A. Z. Q. Khan, P. I. Arvidsson, P. Ahlberg, "Solvent Induced Isomerization of 2-Cyclohexen-1-ol to 3-Cyclohexen-1-ol by a Chiral Lithium Amide" *Tetrahedron Asymm.* **1996**, *7*, 399.

- [54] P. I. Arvidsson, Ö. Davidsson, G. Hilmersson, "Enantioselective butylation of aliphatic aldehydes by mixed chiral lithium amide/*n*-BuLi dimers" *Tetrahedron Asymm.* **1999**, *10*, 527.
- [55] P. G. Andersson, F. Johansson, D. Tanner, "Enantioselective Addition of Organolithium Reagents to Imines Mediated by C₂-Symmetric Bis(aziridine) Ligands" *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11549.
- [56] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, "Mechanistic Evidence for Ortho-Directed Lithiations from One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy and MNDO Calculations." *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
- [57] D. W. Slocum, J. Thompson, C. Friesen, "A predicative model for certain directed metalations, III; the ability of a methyl substituent to influence the directed metalation of anisole" *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8171.
- [58] J. M. Saa, G. Martorell, A. Frontera, "On the Mechanism of Lithiation of Hydric Aromatics: Direct NMR Evidence for Short H-Li Contacts in Mixed Aggregates" *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5194.
- [59] R. A. Rennels, A. J. Maliakal, D. B. Collum, "Ortholithiation of Anisol by *n*-BuLi-TMEDA: Reaction and Disolvated Dimers." *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 421.
- [60] P. West, R. Waack, "Colligative Property Measurements on Oxygen- and Moisture-Sensitive Compounds. I. Organolithium Reagents in Donor Solvents at 25°." *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *88*, 4395.
- [61] C.-H. F. Du, H. Hart, K.-K. D. Ng, "A one-pot synthesis of *m*-terphenyls, via a two-aryne sequence" *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3162.
- [62] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, "Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid" *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 37.
- [63] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, "Nuclear Induction" *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 127.
- [64] A. R. Grimmer, B. Blümich, In P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Basic Principles And Progress*, Springer, Berlin **1994**.
- [65] T. J. Bastow, "Material Characterisation by Nuclear Quadrupole Interaction." *Z. Naturforsch. A* **1994**, *49*, 320.
- [66] J. A. S. Smith, "Nuclear Quadrupole Resonance: The Present State and Further Deveelopment." *Z. Naturforsch. A* **1986**, *41*, 435.
- [67] R. L. Mößbauer, "Nuclear resonance Fluorescence γ -Radiation in Iridium-191" *Z. Physik* **1958**, *151*, 124.

- [68] R. J. Blin-Stoyle, M. A. Grace, In S. Flügge (Hrsg.), *Encyclopedia of Physics*, Springer, Berlin **1957**.
- [69] K. Alder, "Angular Correlation in Magnetic Fields" *Phys. Rev.* **1951**, *84*, 369.
- [70] P. R. Treacy, "Magnetic Properties of Flourine-19 in the 197-e.kV. Nuclear Level" *Nucl. Phys.* **1956**, *2*, 239.
- [71] C. H. Towens, B. P. Dailey, "Determination of Electronic Structure of Molecules from Nuclear Quadrupole Effects." *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 782.
- [72] J. L. Stähli, D. Brinkmann, "Assignment and Structural Dependence of Electric Field Gradients in Anorthite and Simple Field Gradient Calculations in Some Aluminosilicates." *Z. Kristallogr.* **1974**, *140*, 374.
- [73] S. Hafner, M. Raymond, "Self-consistent Ionic Potentials, Fields, and Field Gradients at the Lattice Sites of Corundum (α -Alumina)." *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 3570.
- [74] K. H. Schwarz, *Workshop WIEN97*, Privatmitteilung, Wien **1997**.
- [75] H. Günther, In D. M. Grant, R. K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of NMR*, Vol. 5, S. 3301, Wiley, Chichester **1996**.
- [76] R. K. Harris, B. E. Mann, In R. K. Harris (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, S. 17, Academic Press, London **1978**.
- [77] H. Günther, D. Moskau, R. Dujardin, A. Maerker, "Lithium-6, Lithium-6 COSY - A New Tool for Structure Determination of Lithium Organic Compounds in Solution." *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2251.
- [78] W. E. Hull, In W. E. Croasmum, R. M. K. Carlson (Hrsg.), *Two-Dimensional NMR Spectroscopy - Applications for Chemists and Biochemists*, S. 67, VCH, Weinheim **1994**.
- [79] O. Eppers, H. Günther, K.-D. Klein, A. Maerker, "Homocuclear Scalar ${}^6\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$ Spin-Spin Coupling: First Direct Observation and Detection via the ${}^6\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$ INADEQUATE Experiment." *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1065.
- [80] O. Eppers, T. Fox, H. Günther, "NMR-Spectroscopy of Organolithium Compounds. XIII The ${}^6\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$ -INADEQUATE Experiment: A New Tool for 1D- and 2D-NMR Studies of Organolithium Compounds." *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 883.
- [81] H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, "Modern NMR Spectroscopy of Organolithium Compounds." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212.
- [82] H. Günther, In M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.), *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Wiley, Chichester **1996**.

- [83] J. Arnold, "The First Structurally Characterized Alkali Metal Porphyrin: ^7Li NMR Behaviour and X-ray Crystal Structure of the Dilithium Salt of Octaethylporphyrin (2-)." *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 976.
- [84] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. v. R. Schleyer, "The Reaction of n-Butyllithium with Diphenylacetylene: Structure Elucidation of the Mono- and Dilithio-Product by One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy, X-ray Analysis, and MNDO Calculations. Agostic Activation by Lithium." *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6033.
- [85] H. Günther, In D. M. Grant, R. K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of NMR*, Vol. 5, S. 2807, Wiley, Chichester **1996**.
- [86] E. A. C. Lucken, "The ^7Li Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Methyl- and Ethyllithium." *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 254.
- [87] A. Bernheim, I. L. Adler, B. J. Lavery, D. C. Lini, B. A. Scott, J. A. Dixon, "Lithium-7 Nuclear Electric Quadrupole Interactions in Alkyl-Lithium Compounds." *J. Phys. Chem.* **1966**, *9*, 3442.
- [88] L. M. Jackman, N. M. Szeverenyi, "Studies in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 14. Characterisation and Structures of Lithioisobutyrophenone Aggregates in Ether Solvents." *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4954.
- [89] L. M. Jackman, C. W. DeBrosse, "Aggregation of Lithium Phenolates in Weakly Polar Aprotic Solvents." *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4177.
- [90] L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, C. W. DeBrosse, "Lithium Quadrupole Coupling Constants and the Structures of Organic Lithium Compounds in Solution." *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5355.
- [91] L. M. Jackman, E. F. Rakiewicz, A. J. Benesi, "Solution Structures and Dynamics of a Mixed Tetramer of Lithium 3,5-Dimethylphenolate and Lithium Perchlorate in Diethylether and Some Related Solvents." *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4101.
- [92] L. M. Jackman, X. Chen, "Solvation of Aggregates of Lithium Phenolates by Hexamethylphosphoric Triamide. HMPA Causes Both Aggregation and Deaggregation." *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 403.
- [93] L. M. Jackman, J. Bortiatynski, In V. Snieckus (Hrsg.), *Advances in Carbanion Chemistry*, S. 45, Jai Press, Greenwich (Connecticut) **1992**.
- [94] L. M. Jackman, D. Cizmeciyan, P. G. Willard, M. A. Nichols, "Hexameric Lithium Phenolate. Crystal Structures and ^7Li Quadrupole Coupling in Solid and Solution Phase." *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6262.

- [95] L. M. Jackman, D. Cizmeciyan, "⁷Li Quadrupole Splitting Constants for the Dimeric Lithium Phenolates in Weakly Polar Aprotic Solvents." *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 14.
- [96] D. Johnels, "A Solid State ⁷Li NMR Study of Phenyllithium Aggregates." *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 1.
- [97] T. Pietrass, P. K. Burkert, H. K. Karsch, "⁷Li Solid State NMR of [Li(TMEDA)]ClO₄ and [Li(TMEDA)₂] AlMe₄." *Z. Naturforsch.* **1992**, *47a*, 117.
- [98] T. Pietrass, P. K. Burkert, "⁷Li Solid State NMR Study of a TMEDA Complex of Trimethylsilylcyclopentadienyllithium." *Z. Naturforsch.* **1993**, *48B*, 1555.
- [99] T. Pietrass, P. K. Burkert, "Quadrupole Effects in Crown Ether-Salt Complexes: A Solid State NMR Study." *Magn. Res. Chem.* **1993**, *31*, 709.
- [100] M. Veith, M. Zimmer, K. Fries, J. Böhnlein-Maus, V. Huch, "Intramolecular Movements of Lithium in Crystals." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1529.
- [101] D. Johnels, A. Andersson, A. Boman, U. Edlund, "Structural Studies of Fluorenyllithium Complexes using ⁷Li Solid State NMR Spectroscopy." *Magn. Res. Chem.* **1996**, *34*, 908.
- [102] J. E. Espidel, R. K. Harris, K. Wade, "Lithium-7 and Lithium-6 NMR Studies of Solid Complexes of Lithium Tetrahydroborate." *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 166.
- [103] W. Baumann, Y. Oprunenko, H. Günther, "Dynamic Behaviour of TMEDA Ligands in Solid Organolithium Compounds: A Variable Temperature ¹³C- and ¹⁵N- CP/MAS NMR Study." *Z. Naturforsch. A* **1995**, *50*, 429.
- [104] M. Hartung, *Eine Festkörper-NMR-Studie zur Kernquadrupolwechselwirkung der natürlichen Isotope des Lithiums*, Universität-GH-Siegen, Siegen **1998**.
- [105] A. Boman, *Structural Studies of Organolithium Complexes using Solid State NMR Spectroscopy*, Solfjäders Offset AB, Umea, Schweden **1999**.
- [106] A. Pepels, *Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Quadrupolkernen: Der Kern Lithium-7 als Struktursonde*, Universität Siegen, <http://www.ub.uni-siegen.de/epub/diss/pepels.htm>, Siegen **2001**.
- [107] D. Freude, J. Haase, In P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 29, S. 1, Springer, Berlin **1993**.
- [108] S. Jost, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Siegen, Siegen **2002**.

- [109] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London **1994**.
- [110] K. T. Müller, B. Q. Sun, G. C. Chingas, J. W. Zwanziger, T. Terao, A. Pines, "Dynamic-Angle Spinning of Quadrupolar Nuclei." *J. Magn. Reson.* **1990**, *86*, 470.
- [111] L. Frydman, J. S. Harwood, "Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR." *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367.
- [112] A. Medek, J. S. Harwood, L. Frydman, "Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids." *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12779.
- [113] S. P. Brown, S. Wimperis, "Two-Dimensional MQ/MAS NMR of Quadrupolar Nuclei: A Comparison of Methods." *J. Magn. Reson.* **1997**, *128*, 42.
- [114] C. S. Yannoni, R. D. Kendrick, "NMR Nutation Spectroscopy: A Method for Determining Molecular Geometry in Amorphous Solids." *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 747.
- [115] A. Samoson, "Central Transition NMR Excitation Spectra of Half-Integer Quadrupole Nuclei" *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 205.
- [116] F. Lefebvre, J.-P. Amoureux, C. Fernandez, E. G. Derouane, "Investigation of variable angle sample spinning (VASS) NMR of quadrupolar nuclei. I. Theory" *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6070.
- [117] K. W. Zilm, D. M. Grant, "High-Resolution NMR Spectra with *J*-Couplings in Solids." *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 524.
- [118] U. Haeberlen, *Adv. Magn. Reson. Supplement I High Resolution NMR in Solids: Selected Averaging*, S. 42, Academic Press, New York **1976**.
- [119] A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, "Proton Enhanced NMR of Dilute Spins in Solids." *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 569.
- [120] S. R. Hartmann, E. L. Hahn, "Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame" *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2042.
- [121] W. T. Dixon, "Spinning-Sideband-free and Spinning-Sideband-only NMR Spectra in Spinning Samples." *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, .
- [122] J. Hong, G. S. Harbison, "Magic Angle Spinning Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift (SELTICS)." *J. Magn. Reson.* **1993**, *105 Series A*, 128.

- [123] 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*, Vol. C 322, S. 409, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht **1990**.
- [124] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, J. Jakobsen, "Satellite Transitions in MAS NMR Spectra of Quadrupolar Nuclei." *J. Magn. Reson.* **1991**, 95, 88.
- [125] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, L. Carpentier, E. Cochon, "Simulation of NMR Powder Spectra." *Phys. Stat. Sol. (A)* **1992**, 132, 461.
- [126] J. Herzfeld, A. E. Berger, "Sideband intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle." *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021.
- [127] J. Skibsted, P. Norby, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen, "Line shape and widths of MAS sidebands for ^{27}Al satellite transitions. Multinuclear MAS NMR of tugtupite $\text{Na}_8\text{Al}_2\text{Be}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ " *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1995**, 5, 239.
- [128] J. Skibsted, N. C. Nielsen, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen, " ^{51}V MAS NMR spectroscopy: Determination of quadrupole and anisotropic shielding tensors, including the relative orientation of their principal-axis systems." *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 405.
- [129] J. P. Amoureux, C. Fernandez, F. Lefebvre, "Side-band Analysis in Variable-angle Sample-spinning (VASS) NMR for the Central Transition of Quadrupolar Nuclei (Half Integer Spin)." *Magn. Reson. Chem.* **1990**, 28, 5.
- [130] A. Samoson, E. Kundla, E. Lipmaa, "High Resolution MAS-NMR of Quadrupolar Nuclei in Powders." *J. Magn. Reson.* **1982**, 49, 350.
- [131] P. Mansfield, "Multiple-Pulse Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids" *Phys. Rev.* **1965**, 137, A961.
- [132] A. Weiss, S. Wiegand, "Correlation of NQR and Chemical Bond Parameters." *Z. Naturforsch. A* **1990**, 45, 195.
- [133] Y. A. Buslaev, E. A. Kravcenko, L. Kolditz, In A. B. P. Lever (Hrsg.), *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 82, S. 29, Elsevier, Amsterdam **1987**.
- [134] E. Brunn, S. Hafner, "Die elektrische Quadrupolaufspaltung von Al in Spinell MgAl_2O_4 und Korund Al_2O_3 . II. Das Ionenmodell zur Deutung der gemessenen Quadrupolaufspaltung." *Z. Kristallogr.* **1962**, 117, 63.
- [135] P. Herzig, "Electrostatic Potentials, Fields and Field Gradients from a General Crystalline Charge Density." *Theoret. Chim. Acta* **1985**, 67, 323.
- [136] M. Clark, R. D. Cramer, N. v. Opdench, *J. Computational Chem.* **1989**, 10, 982.

- [137] Wavefunction, "PC-SPARTAN Pro. Edition, Version 1.0.3", (C) Wavefunction Inc., Irvine **2000**.
- [138] 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, "General Atomic and Molecular Electronic Structure System" *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- [139] Gaussian98, 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. Mennucci, 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, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian98, Revision A7*, Gaussian Inc., Pittsburgh **1998**.
- [140] T. Ruhland, R. W. Hoffmann, S. Schade, G. Boche, "Structural Aspects of Differentially Solvated Benzylolithium Contact Ion Pairs" *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 551.
- [141] S. Schade, G. Boche, "The effect of polyether ligands on the solution structure of ^6Li - α -(phenylthio)benzylolithium in tetrahydrofuran: A ^1H , ^6Li -HOESY NMR study" *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 381.
- [142] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, "Röntgenstrukturanalyse von α -(Trimethylsilyl)benzylolithium · Tetramethylethylenediamin [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}$] und α -(Phenylthio)benzylolithium · 3 Tetrahydrofuran [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SPh})\text{Li} \cdot (\text{THF})_3$] - zwei zentral-chirale Benzylolithium-Verbindungen" *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543.
- [143] T. K. Halstead, "Temperature Dependence of the Li NMR Spectrum and Atomic Motion in LiNbO_3 " *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3427.
- [144] S. Schade, G. Boche, "The effect of (poly)amine ligands on the solution structure of ^6Li - α -(phenylthio)benzylolithium in tetrahydrofuran: A ^1H , ^6Li -HOESY NMR study" *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 359.

- [145] G. H. Penner, "Simultaneous determination of the lithium-6 nuclear quadrupolar coupling constant and chemical shift anisotropy in monomeric tri(isopropyl)phenyllithium" *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 261, 665.
- [146] G. A. Melson, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York **1979**.
- [147] A. D. Hamilton, In A. R. Katritzki (Hrsg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford **1984**.
- [148] G. W. Gokel, *Cation Binding by Macrocycles*, Dekker, New York **1990**.
- [149] K. Bowman-Jones, In R. B. King (Hrsg.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, S. 1999, Wiley, New York **1994**.
- [150] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, "Synthesis and Structural Characterisation of the Sandwichlike Compound [(12-crown-4)Li(η^5 -C₅H₅)] and the η^0 -Substituted-Cyclopentadienide Salt [Li(12-crown-4)₂][1,2,4-(Me₃Si)₃C₅H₂]" *Organometallics* **1991**, 10, 1282.
- [151] B. P. Hay, J. R. Rustad, "Structural Criteria for the Rational Design of Selective Ligands: Extension of the MM3 Force Field to Aliphatic Ether Complexes of the Alkali Earth Cations" *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6316.
- [152] A. I. Popov, A. J. Smetana, J. P. Kintzinger, T. T. T. Nguyen, "Natural Abundance ¹⁷O-NMR. Study of Some Macrocyclic Complexes with Alkali Metal Cations" *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 668.
- [153] M. M. Olmstead, P. P. Power, "The Isolation and X-Ray Structures of Lithium Crown Ether Salts of the Free Carbanions [CHPh₂]⁻ and [CPh₃]⁻." *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2174.
- [154] D. Johnels, A. Boman, U. Edlund, "⁷Li solid-state NMR spectroscopic study of cyclopentadienyllithium complexes" *Magn. Reson. Chem.* **1998**, 36, S151.
- [155] R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, "Kristallstruktur von 2-Lithio-2-phenyl-1,3-dithian-THF-TMEDA (1/1/1). Elektronendichteverteilung in Lithio-methyl- und Lithio-phenyl-dithian." *Angew. Chem.* **1981**, 93, 487.
- [156] D. Seebach, J. Gabriel, R. Hässig, "Low-Temperature ¹³C-NMR Spectra of ⁶Li and ¹³C-Labelled Sulfur and Selenium-Substituted Organolithium Derivatives" *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1083.

- [157] A. G. Abatjoglu, E. L. Eliel, L. F. Kuypers, "Organosulfur Chemistry: 3. NMR Spectra of Carbanions Derived from 1,3-Dithianes as related to the High Stereoselectivity in their Reaction with Electrophiles." *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8262.
- [158] S. E. Brown, S. E. Asher, E. H. Cornwall, J. K. Frisoli, L. J. Harris, E. A. Salot, E. A. Sauter, M. A. Trecocke, P. S. Veale, "¹³C NMR Spectra of Carbanions Derived from 2-Substituted 1,3-Dithianes, 9-Substituted Fluorenes and Biphenylmethanes As Related to Structure and Charge Density" *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1432.
- [159] J. M. Twyman, C. M. Dobson, "Aromatic Ring Dynamics in Crystalline Penicillins from Variable Temperature Carbon-13 Cross-Polarisation Magic-Angle-Spinning NMR." *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, *12*, 786.
- [160] G. Fraenkel, J. H. Duncan, K. Martin, J. Wang, "Stereochemistry of Solvation of Benzylic Lithium Compounds: Structure and Dynamic Behaviour" *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10538.
- [161] G. Fraenkel, K. V. Martin, "Benzylic Lithium Compounds: The Missing Link in Carbon-Lithium Covalency. Dynamics of Ion Reorientation, Rotation around the Ring-Benzyl bond, and Bimolecular C-Li Exchange." *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336.
- [162] K. Takahashi, Y. Kondo, R. Asami, Y. Inoue, "Carbon-13 NMR Spectra of Arylmethyl Carbanions" *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 580.
- [163] D. H. O'Brien, C. R. Russell, A. J. Hart, "Solvation of Alkali Metal Cations of Arylmethyl Anions by Etheral Solvents" *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 633.
- [164] D. H. O'Brien, A. J. Hart, C. R. Russell, "Carbon-13 Magnetic Resonance of Allyl, Pentadienyl and Arylmethyl Carbanions. Empirical Calculation of π -Electron Densities." *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4410.
- [165] D. H. O'Brien, C. R. Russell, A. J. Hart, "The Solvation of Diphenylmethyl Carbanions Using Variable Temperature Carbon-13 Magnetic Resonance." *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7427.
- [166] E. Buncl, T. K. Venkatachalam, B. Eliasson, U. Edlund, "NMR Studies of Phenylsilyl Anions. Evaluation of Ion Pairing and Charge Distribution." *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3030.
- [167] E. Buncl, T. K. Venkatachalam, U. Edlund, B. Eliasson, "NMR Studies of Phenyl-substituted Group 4 Anions. Ion-pairing and Charge Delocalisation vs π -Polarization Effects" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1476.

- [168] W. Bauer, L. Lochmann, "Structure of a Super Base in THF Solution Studied by ^6Li , ^1H HOESY, ^{13}C s, ^1H HOESY and MNDO. Evidence for Discrete Species Rather Than a Mixed Aggregate." *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482.
- [169] E. Buncl, B. Menon, "Carbanion Mechanism. 9. Spectrophotometric Study of Triphenylmethyl Alkali Metal Salts. Contact and Solvent-Separated Ion Pairs in Etheral Solvents." *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 317.
- [170] M. Kühnen, H. Günther, J.-P. Amoureux, C. Fernandez, "Contact vs Solvent-separated Ion Pairs: A ^7Li and ^{13}C Solid State NMR Study of Organolithium Compounds" *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 24.
- [171] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theorie*, Wiley, New York **1986**.
- [172] A. Sebald, In P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress, Bd.31*, S. 91, Springer, Berlin **1994**.
- [173] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 And More Basic NMR Experiments*, Wiley, Weinheim **1999**.
- [174] S. Jost, H. Günther, **1999-2002**, Privatmitteilung.
- [175] F. F. Ridell, R. A. Spark, G. V. Günther, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 824.
- [176] Bruker, "DISMSL, Version 911101.1", (C) Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, **1989**.
- [177] Bruker, "WINNMR, Version 930630", (C) Bruker-Franzen Analytik GmbH, .
- [178] Bruker, "XWINNMR, Version 1.1", (C) Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, .
- [179] H. Grondey, R. Benn, Privatmitteilung.
- [180] Microcal, "Origin 4.10", Microcal Software, Inc., Northhampton, USA **1996**.
- [181] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1977**.
- [182] S. Hünig, G. Märkel, J. Sauer, *Reinigung und Trocknung von organischen Lösungsmitteln*, als vorläufiges Manuskript gedruckt, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg.
- [183] "Select", STOE & CIE, Darmstadt **1999**.
- [184] "Cell", STOE & CIE, Darmstadt **1999**.
- [185] "Integrate", STOE & CIE, Darmstadt **1999**.
- [186] G. M. Sheldrick, "SHELXS-97, A Program for Crystal Structure Solution.", Universität Göttingen, Göttingen **1997**.

- [187] G. M. Sheldrick, "SHELXL-97/2, A Program for the Refinement of Crystal Structures.", Universität Göttingen, Göttingen **1997**.
- [188] K. Brandenburg, "Diamond 2.1e", Crystal Impact GbR, Bonn **1999**.