

**Festkörper–NMR–spektroskopische Studien  
zur Kernquadrupolwechselwirkung der  
Nuklide Lithium-7 und Natrium-23**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Steffen Jost

aus Siegen

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität Siegen

Siegen 2002

urn:nbn:de:hbz:467-125

Referent: Prof. Dr. H. Günther

Koreferent: Prof. Dr. R. Benn

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Oktober 2002

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte natrium- und lithiumorganische Verbindungen Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Charakterisierung aller Komplexe erfolgte dabei durch multinukleare 1D- und 2D-NMR-Messungen. Bei den untersuchten natriumorganischen Verbindungen handelte es sich um Natriumarylkomplexe mit den zwei- bzw. dreizähligen Stickstoffliganden TMEDA, TMPDA und PMDTA. Durch Simulation der experimentellen Spektren wurden für die natriumorganischen Verbindungen erstmalig Quadrupolkopplungskonstanten im Bereich von 2 – 3 MHz ermittelt. Weiterhin wurden drei lithiumorganische Verbindungen aus der Klasse der Diorganolithiumcuprate hinsichtlich der Quadrupolparameter untersucht. Dabei handelte es sich um *ate-Komplexe* mit solvensseparierten Lithiumspezies, die typische Quadrupolkopplungskonstanten zwischen 18 und 30 kHz und Asymmetrieparameter zwischen 0.25 und 0.50 aufwiesen. An einer Lithiumarylverbindung wurden zusätzlich Messungen zur Dynamik des verwendeten Komplexliganden TMEDA durchgeführt. Durch Linienformanalyse und Messung der longitudinalen Relaxationszeit im rotierenden Rahmen wurden die Energiebarrieren für die Inversion des Chelatrings und den 180°-Flip des Liganden bestimmt und mit Daten anderer Verbindungen verglichen.

## Abstract

In the current thesis a number of selected lithium and sodium organic compounds were investigated by solid state NMR. The characterization of all complexes was achieved by using multi nuclear 1D and 2D NMR measurements. The sodium organic compounds were sodium aryl complexes with the mono- and bidentate nitrogen ligands TMEDA, TMPDA and PMDTA. By simulating the experimental spectra quadrupolar coupling constants ranging from 2 to 3 MHz were found for the sodium organic compounds for the first time. Furthermore three diorganolithiumcuprates with solvent separated lithium species were investigated with regard to their quadrupolar parameters. Typical quadrupolar coupling constants for this type of *ate-complexes* were found ranging from 18 to 30 kHz with an asymmetry parameter from 0.25 to 0.50. Additionally the investigation of the dynamic behaviour of the complex ligand TMEDA of another lithium aryl compound was carried out by line shape analysis and measurement of the longitudinal relaxation time in the rotating frame. This investigation yielded the energy barrier for the inversion of the chelate ring and the 180° flip of the ligand which were compared to other previously investigated compounds.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1998 bis Mai 2002 an der Universität Siegen im Fachbereich 8 – Organische Chemie II – unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Günther angefertigt.

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

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Stipendiums möchte ich mich beim Graduiertenkolleg „*Chemische Reaktivität und molekulare Ordnung*“ bedanken.

Mein Dank gilt allen Kollegen aus der Organischen Chemie für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere Herrn Dipl.-Chem. M. Kühnen, Herrn Dipl.-Chem. A. Guenther, Herrn Dipl.-Chem. C. Reimer, Herrn Dr. R. He, Frau Dr. H. Hausmann und Frau Dr. A. Elsagir danke ich für deren stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. A. Pepels für seinen Einsatz bei technischen Problemen am Gerät und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Für die Durchsicht dieser Arbeit danke ich Herrn Dr. A. Pepels und Frau Heike Böttger.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Lebensgefährtin Heike Böttger und meiner Tochter Charlotte, die beide mit ihrem aufmunternden Wesen viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Metallorganische Verbindungen . . . . .	2
1.2	Wechselwirkungen im Festkörper . . . . .	5
1.2.1	Die Quadrupolwechselwirkung . . . . .	7
1.2.2	Quadrupolare und dipolare Wechselwirkung . . . . .	13
1.3	Zusammenfassung und Vergleich . . . . .	14
1.4	NMR-Methoden zur Untersuchung der Quadrupolwechselwirkung . .	17
1.5	Messtechnik bei Festkörper-NMR-Experimenten . . . . .	17
1.5.1	Das QUADDECHO-Experiment . . . . .	18
1.5.2	Die Kreuzpolarisation . . . . .	20
1.5.3	Das SELTICS-Experiment . . . . .	21
1.5.4	Das MQMAS-Experiment . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Zielsetzung dieser Arbeit</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an natriumorganischen Aggregaten</b>	<b>27</b>
3.1	Übersicht der untersuchten Verbindungen . . . . .	27
3.1.1	Diphenylmethylnatrium·TMEDA ( <b>1</b> ) . . . . .	29
3.1.2	Diphenylmethylnatrium·PMDTA ( <b>2</b> ) . . . . .	34
3.1.3	Fluorenylnatrium·TMEDA ( <b>3</b> ) . . . . .	37
3.1.4	Fluorenylnatrium·TMPDA ( <b>4</b> ) . . . . .	39
3.1.5	Fluorenylnatrium·PMDTA ( <b>5</b> ) . . . . .	45
3.1.6	Triphenylmethylnatrium·TMEDA ( <b>6</b> ) . . . . .	47
3.2	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an lithiumorganischen Aggregaten</b>	<b>54</b>
4.1	Diorganolithiumcuprate . . . . .	54

4.1.1	Dimethylcuprat·Lithium·12-Krone-4 ( <b>7</b> ) . . . . .	55
4.1.2	Diphenylcuprat·Lithium·12-Krone-4 ( <b>8</b> ) . . . . .	58
4.1.3	Tris(trimethylsilyl)methylcuprat·Lithium·(THF) <sub>4</sub> ( <b>9</b> ) . . . . .	61
4.2	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zur Ligandendynamik in lithiumorganischen Komplexen</b>	<b>68</b>
5.1	Dynamische Phänomene im Festkörper . . . . .	68
5.2	Ligandendynamik am Beispiel des TMEDA . . . . .	70
5.3	Spin-Gitter-Relaxationszeiten $T_1$ und $T_{1\rho}$ . . . . .	72
5.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Relaxationszeiten	73
5.5	Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA ( <b>10</b> ) . . . . .	77
5.5.1	Linienformanalyse der <sup>13</sup> C-NMR-Spektren . . . . .	82
5.5.2	Auswertung der $T_{1\rho}$ -Relaxationszeiten . . . . .	85
5.6	Untersuchungen an <b>10</b> in Lösung . . . . .	88
5.7	Vergleich der Systeme Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA ( <b>10</b> ) und Fluorenyllithium·TMEDA ( <b>11</b> ) . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>96</b>
7.1	Allgemeines zu den Synthesen . . . . .	96
7.2	Charakterisierung und Reinheitskontrolle . . . . .	97
7.3	Synthese der natriumorganischen Komplexe . . . . .	97
7.3.1	Synthese von <i>n</i> -Butylnatrium . . . . .	97
7.3.2	Synthese der Diphenylmethylnatrium-Komplexe ( <b>1,2</b> ) . . . . .	98
7.3.3	Synthese der Fluorenylnatrium-Komplexe ( <b>3,4,5</b> ) . . . . .	98
7.3.4	Synthese von Triphenylmethylnatrium·TMEDA ( <b>6</b> ) . . . . .	99
7.4	Synthese der lithiumorganischen Komplexe . . . . .	99
7.4.1	Synthese von ligandenfreiem Phenyllithium . . . . .	99
7.4.2	Synthese von Dimethylcuprat·Lithium·12-Krone-4 ( <b>7</b> ) . . . . .	99
7.4.3	Synthese von Diphenylcuprat·Lithium·12-Krone-4 ( <b>8</b> ) . . . . .	100
7.4.4	Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylolithium·(THF) <sub>4</sub> . . . . .	100
7.4.5	Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylcuprat- Lithium·(THF) <sub>4</sub> ( <b>9</b> ) . . . . .	101
7.4.6	Synthese von Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA ( <b>10</b> ) . . . . .	101
7.5	NMR-spektroskopische Experimente . . . . .	102
7.5.1	Allgemeines zu den Experimenten . . . . .	102

7.5.2	Probenpräparation . . . . .	103
7.5.3	Spektrensimulation . . . . .	104
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>106</b>
	<b>Anhang A: Parameter der NMR-Experimente</b>	<b>121</b>
	<b>Anhang B: Parameter der QUASAR-Simulationen</b>	<b>123</b>
	<b>Anhang C: Simulierte Festkörper-NMR-Spektren</b>	<b>125</b>
C.1	Simulierte MAS-NMR-Spektren für $\chi_Q = 150$ kHz . . . . .	125
C.2	Simulierte MAS-NMR-Spektren für $\chi_Q = 1$ MHz . . . . .	126
	<b>Anhang D: Ausgewählte Pulsprogramme</b>	<b>127</b>
D.1	3Q-MQMAS . . . . .	127
D.2	Messung von $T_{1\rho}$ . . . . .	128
<b>E.</b>	<b>Formelverzeichnis</b>	<b>129</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Wechselwirkung eines Kerns mit $I = 3/2$ im Magnetfeld . . . . .	6
1.2	Der elektrische Feldgradient mit seinen Hauptkomponenten . . . . .	8
1.3	NMR-Spektren eines Kernes mit $I = 3/2$ . . . . .	10
1.4	MAS-NMR-Spektren eines Kernes mit $I = 3/2$ . . . . .	11
1.5	Quadrupolverchiebung zweiter Ordnung . . . . .	12
1.6	Pulssequenz des QUADDECHO-Experimentes . . . . .	19
1.7	Pulssequenz des CP-Experimentes . . . . .	21
1.8	Pulssequenz des SELTICS-Experimentes . . . . .	22
1.9	Pulssequenz und Kohärenzpfade für das 3Q-MQMAS-Experiment . . . . .	23
3.1	Übersicht über die untersuchten natriumorganischen Verbindungen <b>1–6</b>	28
3.2	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>1</b> . . . . .	29
3.3	Vergrößerung der einzelnen Natriumspezies im Tetramer von <b>1</b> . . . . .	30
3.4	MQMAS-Spektrum von <b>1</b> . . . . .	31
3.5	$^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren von <b>1</b> . . . . .	32
3.6	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>1</b> . . . . .	33
3.7	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>2</b> . . . . .	34
3.8	MQMAS-Spektrum von <b>2</b> . . . . .	35
3.9	$^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren von <b>2</b> . . . . .	36
3.10	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>2</b> . . . . .	37
3.11	Ausschnitt aus der Röntgenstruktur von <b>3</b> . . . . .	38
3.12	$^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren von <b>3</b> . . . . .	38
3.13	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>3</b> . . . . .	39
3.14	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>4</b> . . . . .	40
3.15	Vergrößerung der einzelnen Natriumspezies im Tetramer von <b>4</b> . . . . .	40
3.16	MQMAS-Spektrum von <b>4</b> . . . . .	41
3.17	Einzelne Spuren aus dem MQMAS-Spektrum von <b>4</b> . . . . .	42
3.18	$^{23}\text{Na}$ -Spektren von <b>4</b> . . . . .	42
3.19	QUASAR-Simulationen der $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektren von <b>4</b> . . . . .	43

3.20	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>4</b> . . . . .	44
3.21	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>5</b> . . . . .	45
3.22	$^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren von <b>5</b> . . . . .	46
3.23	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>5</b> . . . . .	46
3.24	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>6</b> . . . . .	47
3.25	$^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren von <b>6</b> bei verschiedenen Rotationsfrequenzen . .	48
3.26	$^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektrum und QUASAR-Simulation von <b>6</b> . . . . .	49
3.27	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>6</b> . . . . .	49
4.1	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>7</b> . . . . .	55
4.2	$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von <b>7</b> . . . . .	56
4.3	statische $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von <b>7</b> . . . . .	56
4.4	$^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von <b>7</b> . . . . .	57
4.5	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>7</b> . . . . .	57
4.6	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>8</b> . . . . .	58
4.7	$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von <b>8</b> . . . . .	59
4.8	statische $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von <b>8</b> . . . . .	59
4.9	$^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von <b>8</b> . . . . .	60
4.10	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>8</b> . . . . .	60
4.11	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>9</b> . . . . .	61
4.12	$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von <b>9</b> . . . . .	62
4.13	statische $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von <b>9</b> . . . . .	62
4.14	$^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von <b>9</b> . . . . .	63
4.15	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>9</b> . . . . .	63
4.16	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von <b>9</b> . . . . .	64
5.1	NMR-Zeitskala der dynamischen Prozesse im Festkörper . . . . .	70
5.2	Dynamische Prozesse des TMEDA-Liganden . . . . .	71
5.3	Pulssequenz zur Bestimmung der $T_{1\rho}$ -Zeiten . . . . .	74
5.4	Struktur von <b>10</b> laut <i>ab-initio</i> -Rechnung (HF/3-21G(*)) . . . . .	77
5.5	$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von <b>10</b> . . . . .	78
5.6	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von <b>10</b> (T = 293 K) . . . . .	79
5.7	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NQS-NMR-Spektrum von <b>10</b> (T=293 K, nur quarternäre C-Resonanzen) . . . . .	81
5.8	Eyring-Plot der Geschwindigkeitskonstanten des 180°-Flip im Tempe- raturbereich von 202–260 K . . . . .	83
5.9	$^{13}\text{C}$ -Spektren von <b>10</b> als Funktion der Temperatur . . . . .	84
5.10	$^{13}\text{C}$ - $T_{1\rho}$ -Zeiten des Signals bei 43.9 ppm . . . . .	87

5.11 Arrhenius-Plot für $k$ aus $T_{1\rho}$ -Messungen (Signal bei 43.9 ppm) . . . .	87
5.12 Struktur von <b>11</b> laut <i>ab-initio</i> -Rechnung (HF/3-21G(*)) . . . . .	90
5.13 Vergleich der $T_{1\rho}$ -Zeiten für das Signal der Methylgruppe des TMEDA- Liganden (43.9 ppm) von <b>10</b> und <b>11</b> . . . . .	91
C.1 Simulierte MAS-NMR-Spektren für $\chi_Q = 150$ kHz . . . . .	125
C.2 Simulierte MAS-NMR-Spektren für $\chi_Q = 1$ MHz . . . . .	126
E. Formelverzeichnis . . . . .	130

# 1 Einleitung

Der erste experimentelle Nachweis der kernmagnetischen Resonanz durch die Arbeitsgruppen um *Bloch* in Lösung<sup>[1]</sup> und *Purcell* im Festkörper<sup>[2]</sup> erfolgte fast gleichzeitig. Dennoch wurde die Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie lange Zeit von Messungen an Substanzen in Lösung dominiert.

Dies hatte seinen Grund darin, dass NMR-Spektren von Lösungen relativ leicht hinsichtlich der isotropen Anteile der chemischen Verschiebung und der skalaren Kopplung analysiert werden können. Die Art und Größenordnung der auftretenden Wechselwirkungen in Festkörper-NMR-Spektren ist dagegen eine völlig andere.<sup>[3]</sup> Aufgrund der spezifischen Eigenschaften wie Kernspinquantenzahl und der Symmetrie am Ort des untersuchten Atomkerns ist eine zur Lösungs-NMR-Spektroskopie analoge Auswertung der erhaltenen Spektren meist nicht ohne weiteres möglich, da die im Festkörper auftretenden Wechselwirkungen anisotroper Natur sind. Ein Ziel der Festkörper-NMR-Spektroskopie ist es daher, durch eine Vielzahl spezieller Techniken Bedingungen zu erreichen, die denen der Lösungsspektroskopie möglichst nahe sind. Die eigentliche Stärke dieser Methode liegt jedoch darin, einen einzigartigen Zugang zu anisotropen Informationen zu bieten.

Da der Großteil der NMR-aktiven Kerne im Periodensystem über einen ungeradzahigen Kernspin verfügt, kommt der Kernquadrupolwechselwirkung in diesem Zusammenhang eine wichtige Stellung zu. Diese wird neben dem für den jeweiligen Kern charakteristischen Kernquadrupolmoment durch den elektrischen Feldgradienten (EFG) am Ort des Kerns bestimmt. Zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten existieren eine Vielzahl analytischer Methoden. Die wichtigsten sind die NMR-Spektroskopie,<sup>[4]</sup> die NQR-Spektroskopie,<sup>[5]</sup> die Mößbauer-Spektroskopie<sup>[6]</sup> sowie die Methoden der Nuclear Orientation<sup>[7]</sup> und der gestörten Winkelkorrelation bzw. Verteilung.<sup>[8,9]</sup> Die Methode der Wahl ergibt sich dabei in erster Linie aus den jeweiligen Eigenschaften des zu untersuchenden Elementes bzw. Nuklids. Der Einsatz der Mößbauer-Spektroskopie sowie die der Winkelkorrelation bzw. Verteilung ist zum

Beispiel von der Verfügbarkeit einer geeigneten  $\gamma$ -Strahlenquelle bzw. der Existenz von angeregten Kernzuständen mit geeigneter Lebensdauer abhängig.

Die Diskussion der experimentell bestimmten elektrischen Feldgradienten wurde lange Zeit dadurch eingeschränkt, dass nur wenige Methoden zur Berechnung theoretischer Werte existierten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Größe selbst für kleinste Einflüsse sehr empfindlich ist. Während einfache molekulare Systeme bereits sehr früh erfasst werden konnten,<sup>[10]</sup> führten Versuche zur Beschreibung kristalliner Systeme in vielen Fällen zu ungenauen Ergebnissen.<sup>[11,12]</sup> Durch die ständige Weiterentwicklung der theoretischen Methoden und die Verfügbarkeit leistungsfähiger Rechner ist heute für kristalline Systeme eine *ab-initio*-Berechnung des Absolutwertes des elektrischen Feldgradienten möglich, wenn die Elementarzelle eine bestimmte Größe nicht überschreitet. Die hohe Empfindlichkeit dieses Parameters wird auch daran deutlich, dass sie im Rahmen iterativer Prozesse als Konvergenzkriterium herangezogen wird.

Der durch die Verbesserung der Methoden gewonnene theoretische Zugang kann in ausgezeichneter Weise zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse einer ganzen Reihe von Verbindungsklassen beitragen.<sup>[13]</sup> Besonders bei Verbindungen mit gemischtem Bindungscharakter ionisch/kovalent ist es nun möglich, die Lücke zwischen Bindungstheorie und dem Experiment zu schließen.

## 1.1 Metallorganische Verbindungen

Eine Verbindungsklasse von besonderem Interesse stellen die metallorganischen Verbindungen dar, von denen den lithiumorganischen Verbindungen die bei weitem größte Bedeutung zukommt. Aber auch Diorganocuprate, die neben Kupfer noch Lithium als weiteres Metall enthalten, und natriumorganische Verbindungen sind von großer Bedeutung. Im Gegensatz zu den Verbindungen der schwereren Alkalimetalle finden vor allem die Organolithiumverbindungen, seltener die Organonatriumverbindungen, eine vielfältige Anwendung in weiten Bereichen der organischen Synthese und Polymerchemie.<sup>[14-16]</sup> Lithiumorganische Verbindungen sind dabei nach *Schleyer*<sup>[17]</sup> allgemein als Verbindung des Lithiums mit organischen Molekülen definiert. Diese Definition lässt sich auch auf die Cuprate und natriumorganischen Verbindungen erweitern.

Aber nicht nur bei den metallorganischen Verbindungen kommt dem Element Lithium eine herausragende Stellung unter den Alkalimetallen zu. Auch im Hinblick

auf die NMR-Spektroskopie besitzt Lithium eine Ausnahmeposition. Stellt man die NMR-spektroskopischen Grundgrößen der Alkalimetallreihe gegenüber (s. Tab. 1.1), dann zeigt sich, dass aus NMR-spektroskopischer Hinsicht die Voraussetzungen für das Alkalimetallnuklid  $^{133}\text{Cs}$  am günstigsten sind. Aber auch das Nuklidpaar  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  und  $^{23}\text{Na}$  weisen vergleichsweise günstige Messbedingungen auf, was sich am gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  und dem Linienformparameter  $l$  zeigt.

**Tab. 1.1:** Kernspinquantenzahl  $I$ , gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma$ , Kernquadrupolmoment  $Q$ , Linienbreitenparameter  $l$ , Verhältnis  $\gamma/l$  und Sternheimerfaktor  $\gamma_\infty$ <sup>[18,19]</sup>

Kern	$I$	$\gamma$ ( $10^7 \frac{\text{rad}}{\text{Ts}}$ )	$Q$ ( $10^{-28} \text{ m}^2$ )	$l$ ( $10^{-57} \text{ m}^4$ )	$\gamma/l$ [ $10^{-65} \frac{\text{rad}}{\text{Tsm}^4}$ ]	$\gamma_\infty$
$^6\text{Li}$	1	3.94	$-8.0 \cdot 10^{-4}$	1.28	3.1	
$^7\text{Li}$	3/2	10.40	$-4.0 \cdot 10^{-2}$	0.11	97.5	0.2
$^{23}\text{Na}$	3/2	7.08	0.10	0.67	10.6	-5.5
$^{39}\text{K}$	3/2	1.24	$4.9 \cdot 10^{-2}$	0.16	7.8	-21.8
$^{41}\text{K}$	3/2	0.69	$6.0 \cdot 10^{-2}$	0.24	2.9	-21.8
$^{85}\text{Rb}$	5/2	1.60	0.26	1.35	1.2	-52.8
$^{87}\text{Rb}$	3/2	3.55	0.13	1.13	3.2	-52.8
$^{133}\text{Cs}$	7/2	3.53	$-3.0 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-5}$	41183.3	-110

Der Linienformparameter  $l$  kann aus den Größen  $I$ ,  $\gamma$  und  $Q$  berechnet werden und stellt ein Maß für das Relaxationsverhalten dar:<sup>[20]</sup>

$$l = \frac{(2I + 3)Q^2}{(2I - 1)I^2} \quad (1.1)$$

Vor diesem Hintergrund lässt sich die häufige Anwendung  $^6\text{Li}$ -NMR-spektroskopischer Methoden zur Strukturaufklärung lithiumorganischer Verbindungen in Lösung verstehen.<sup>[21,22]</sup> Deutlich wurde dies in den letzten Jahren vor allem an der Entwicklung neuer mehrdimensionaler Experimente<sup>[23-26]</sup> und Messungen dynamischer Vorgänge.<sup>[27-30]</sup> Für das Nuklid  $^7\text{Li}$  bieten sich in der Gruppe der echten Quadrupolkerne die mit Abstand günstigsten Voraussetzungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen. Damit stellt die Kombination  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  ein für die Elemente der ersten Hauptgruppe einzigartiges System dar.

Vergleichsweise wenig genutzt wurde die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von metallorganischen Verbindungen im Festkörper. Vor allem die Kernquadrupolwechselwirkung bei lithiumorganischen Verbindungen — obwohl in ihrer Bedeutung bereits früh erkannt<sup>[31,32]</sup> — erfuhr erst durch die Arbeiten von *Jackman et al.* neue Aufmerksamkeit.<sup>[33–40]</sup> Dort wurde eine teilweise empirische, teilweise auf der Basis eines Punktladungsmodells geführte Korrelation zwischen der Aggregatform und der Quadrupolspittingkonstante (*QSC*) zur Strukturaufklärung in Lösung genutzt. Von *Johnels* wurde erstmals die in Lösung bestimmte Quadrupolspittingkonstante benutzt, um die <sup>7</sup>Li-Festkörper-MAS-NMR-Spektren von Arenlithiumverbindungen zu diskutieren.<sup>[41]</sup> In den letzten Jahren wurde der Quadrupolwechselwirkung des Lithiums in metallorganischen Verbindungen ein steigendes Interesse entgegengebracht.<sup>[42–47]</sup> Die Betrachtungen waren aber meist auf sehr spezielle Fälle bezogen und wenig systematisch. Erst in jüngster Zeit wurden systematischere Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse sich auf eine größere Anzahl typischer Vertreter dieser Verbindungsklasse anwenden lassen.<sup>[48–50]</sup>

Das Interesse an Natrium in NMR-spektroskopischer Hinsicht erstreckt sich über Anwendungen in der Medizin bis zu Untersuchungen an anorganischen Werkstoffen. Dabei wird auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie in zunehmendem Maße eingesetzt. Für das Nuklid <sup>23</sup>Na findet man allerdings andere Bedingungen vor als im Falle des Lithiums. Bedingt durch das große Kernquadrupolmoment und die daraus resultierenden Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung ergeben sich stark anisotrop verbreiterte Zentralübergänge. Dies macht den Einsatz spezieller experimenteller Techniken notwendig, um beispielsweise Atomkerne mit chemisch ähnlicher Umgebung NMR-spektroskopisch auflösen zu können. Die natürliche Häufigkeit von <sup>23</sup>Na mit 100% führt in Kombination mit dem relativ hohen gyromagnetischen Verhältnis zu einem guten Signal/Rausch-Verhältnis in den Spektren. Die Bandbreite der untersuchten Verbindungen reicht dabei von Zeolithen über amorphe Gläser und biochemischen Systemen bis hin zu Tonen und Zementen, die in der Bauindustrie Anwendung finden.<sup>[51,52]</sup> Trotz der Bedeutung auch der natriumorganischen Verbindungen in der organischen Synthese finden sich allerdings in der Literatur keine Studien zur Quadrupolwechselwirkung dieser Verbindungen im Festkörper.

## 1.2 Wechselwirkungen im Festkörper

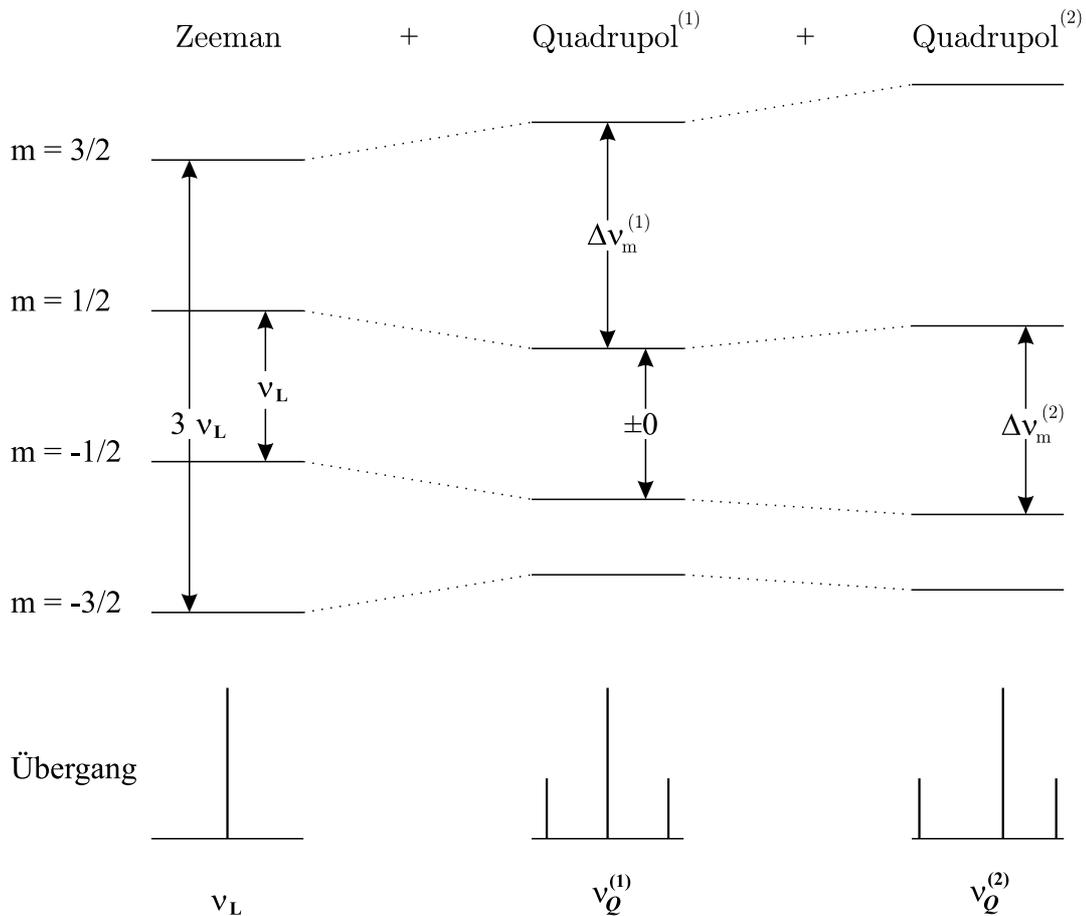
Das NMR-Experiment im Festkörper lässt sich durch den Gesamt-Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{ges}}$  beschreiben, der aus einem internen und einem externen Teil besteht. Dabei beschreibt der externe Teil die experimentellen Bedingungen, wie die *Zeeman*-Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld  $B_0$  und die Wechselwirkung mit den eingestrahlten Hochfrequenzfeldern. Der externe Teil beinhaltet also noch keine substanzspezifischen Anteile. Diese finden sich im internen Teil, in dem die gewünschte Information über die Struktur der Verbindung enthalten ist. Die gesamte Wechselwirkungsenergie eines Atomkernes lässt sich dabei als Summe der individuellen Energien ausdrücken:

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \left[ \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{RF}} \right]_{\text{ext.}} + \left[ \hat{H}_D + \hat{H}_{\text{CSA}} + \hat{H}_Q^{(1)} + \hat{H}_Q^{(2)} + \dots \right]_{\text{int.}} \quad (1.2)$$

Die Grundlage des NMR-Experimentes bildet die *Zeeman*-Wechselwirkung  $-\hbar\omega_0\hat{I}_z$  des magnetischen Dipolmomentes  $\mu$  mit dem äußeren Magnetfeld  $B_0$ , die zum Auftreten von entarteten Energieniveaus im Magnetfeld führt (s. Gl. 1.3). Für einen Atomkern mit einem Kernspin  $I$  ergibt sich in einem Magnetfeld die Anzahl von  $2I + 1$  möglichen Energieniveaus, und damit  $2I$  mögliche Übergänge (s. Abb. 1.1). Bei hohen magnetischen Feldstärken gilt die Annahme, dass die *Zeeman*-Wechselwirkung die Energieniveaus der Atomkerne hinreichend genau beschreibt und alle anderen Wechselwirkungen als Störgrößen behandelt werden können.

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \left[ -\hbar\omega_0\hat{I}_z - \gamma\hbar B_1/2(\hat{I}_+ \cdot e^{-i\omega t} + \hat{I}_- \cdot e^{+i\omega t}) \right]_{\text{ext.}} + \left[ \hat{H}_D + \hat{H}_{\text{CSA}} + \hat{H}_Q^{(1)} + \hat{H}_Q^{(2)} + \dots \right]_{\text{int.}} \quad (1.3)$$

Für Atomkerne mit einem Kernspin  $I = 1/2$  in diamagnetischen Festkörpern sind die Anisotropie der chemischen Verschiebung ( $\hat{H}_{\text{CSA}}$ ) und die dipolaren Wechselwirkungen ( $\hat{H}_D$ ) die einzigen relevanten Wechselwirkungen. Da diese Wechselwirkungen grundsätzlich tensorieller Natur sind, bedeutet das für mikrokristalline Pulver mit einer zufälligen Anordnung der Kristallite, dass diese Wechselwirkungen zu großen Linienbreiten in den gemessenen Festkörper-Spektren Anlass geben. Alle Wechselwirkungen erster Ordnung ( $\hat{H}_D$ ,  $\hat{H}_{\text{CSA}}$ ,  $\hat{H}_Q^{(1)}$ ) besitzen mit dem Winkel  $\theta$  zum äußeren



**Abb. 1.1:** Wechselwirkung eines Kerns mit  $I = 3/2$  im Magnetfeld

Magnetfeld die gleiche Winkelabhängigkeit, für diese gilt:  $(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\theta)$ . Dabei ist  $\eta$  der Asymmetrieparameter des Wechselwirkungstensors im PAS (*Principle Axes System*) des Moleküls. Für axiale Symmetrie, die man für eine Vielzahl von Fällen als gute Näherung annehmen kann, gilt dabei  $\eta = 0$ .<sup>[13]</sup> Daher bleibt als resultierende Winkelabhängigkeit der Term  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  übrig, der für einen Winkel von  $54.74^\circ$  zum äußeren Magnetfeld null ergibt. Bei schneller Rotation der Probe um diesen Winkel relativ zum äußeren Magnetfeld werden daher die oben genannten Wechselwirkungen erster Ordnung zu null gemittelt und „verschwinden“ aus dem Spektrum. Dieser Winkel wird daher auch als *Magischer Winkel* bezeichnet.<sup>[53]</sup>

In Lösung führt die Brown'sche Molekularbewegung zur Eliminierung dieser Wechselwirkungen. Sie sind lediglich für Relaxationsmessungen von Bedeutung.

### 1.2.1 Die Quadrupolwechselwirkung

Ungefähr zwei Drittel der NMR-aktiven Kerne des Periodensystems besitzen einen ungeradzahligem Kernspin  $I$  und damit ein Kernquadrupolmoment  $Q$ , das aus der unsymmetrischen Ladungsverteilung im Atomkern resultiert. Die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feldgradienten  $eq_n$  in der Umgebung des Atoms und dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns  $eQ$  kann das Aussehen des NMR-Spektrums sehr stark beeinflussen. Durch den elektrischen Feldgradienten werden die inneren Elektronenorbitale mit ihrer ursprünglich kugelsymmetrischen Ladungsverteilung verzerrt und ein elektrischer Feldgradient am Ort des Kerns selber erzeugt.

$$eq = eq_n (1 - \gamma_\infty) \quad (1.4)$$

Dabei ist  $\gamma_\infty$  der Sternheimer-Faktor, der ein Maß für die Verstärkung von  $eq$  durch die Verzerrung der Ladungsverteilung der Elektronen in Kernnähe darstellt. Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradienten ist ebenfalls eine tensorielle Wechselwirkung, die sich durch die Komponenten des Feldgradienten  $V_{xx}, V_{yy}$  und  $V_{zz}$  im PAS des Tensors ausdrücken lässt. Je nach Betrag dieser Komponenten kann der Feldgradient (vgl. Abb. 1.2) die Form eines Rotationsellipsoids haben ( $V_{yy} = V_{zz}$ ), oder sogar zur Kugel werden ( $V_{zz} = V_{yy} = V_{xx}$ ). Definitionsgemäß wird der Tensor mit seiner größten Komponente  $V_{zz}$  definiert als

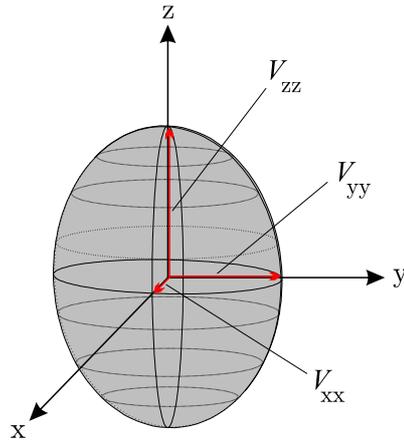
$$eq = V_{zz} \quad (1.5)$$

und der Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten als

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit} \quad V_{zz} \geq V_{xx} \geq V_{yy} \quad (1.6)$$

Die durch Auswertung der experimentellen Spektren bestimmbare und hinsichtlich der Diskussion der Festkörperstruktur interessante Größe ist die Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_Q$  (in Hz), für die gilt:<sup>[19]</sup>

$$\chi_Q = \frac{e^2 q Q}{h} (1 - \gamma_\infty) \quad (1.7)$$



**Abb. 1.2:** Darstellung des elektrischen Feldgradienten mit seinen drei Hauptkomponenten  $V_{ii}$

Die Quadrupolwechselwirkung führt im Spektrum nach erster Ordnung zu einer Anhebung bzw. Absenkung einzelner *Zeeman*-Energieniveaus in  $2I$  Komponenten (s. Abb. 1.1). Die Energieniveaus sind nun nicht mehr entartet, sondern durch den Frequenzunterschied  $\Delta\nu_m^{(1)}$  voneinander getrennt:

$$\Delta\nu_m^{(1)} = \frac{3\chi_Q}{4I(2I-1)} (3\cos^2\theta - 1) (m_z - 1/2) \quad (1.8)$$

Der Winkel  $\theta$  gibt auch hier den Winkel zwischen der  $z'$ -Achse des PAS des elektrischen Feldgradienten zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  an.

Diese Störung kann dazu führen, dass die Nicht-Zentralübergänge ( $m_z \neq 1/2$ ) soweit von der Larmorfrequenz verschoben werden, dass sie mit konventionellen Puls-techniken schwierig zu beobachten sind. Für den Zentralübergang ( $m_z = 1/2$ ) gilt  $\Delta\nu_m^{(1)} = 0$ , da hier die dominierende Störung zweiter Ordnung ist. Für diesen weiteren Frequenzunterschied zwischen den einzelnen Übergängen, der durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung hervorgerufen wird, gilt:

$$\Delta\nu_m^{(2)} = -\frac{9}{64} \cdot \frac{\chi_Q^2}{\nu_L} \cdot \frac{[I(I+1) - \frac{3}{4}]}{I^2(2I-1)^2} \cdot (1 - \cos^2\theta) \cdot (9\cos^2\theta - 1) \quad (1.9)$$

Diese weitere Wechselwirkung führt dazu, dass die einzelnen Energieniveaus eine zusätzliche Absenkung bzw. Anhebung erfahren. Dies bewirkt eine Verschiebung und

Verbreiterung des Signals des Zentralübergangs und verschiebt die Satellitenübergänge noch weiter von der Larmorfrequenz (s. Abb. 1.1).

Bei der weiteren Betrachtung der Quadrupolwechselwirkung ist zwischen Atomkernen zu unterscheiden, für die  $\nu_Q \ll \nu_L$  gilt und Atomkernen, bei denen  $\nu_Q \approx \nu_L$  ist. Dabei ist  $\nu_L$  die Larmorfrequenz

$$\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.10)$$

und  $\nu_Q$  die Quadrupolfrequenz

$$\nu_Q = \frac{3}{2I(2I-1)} \chi_Q \quad (1.11)$$

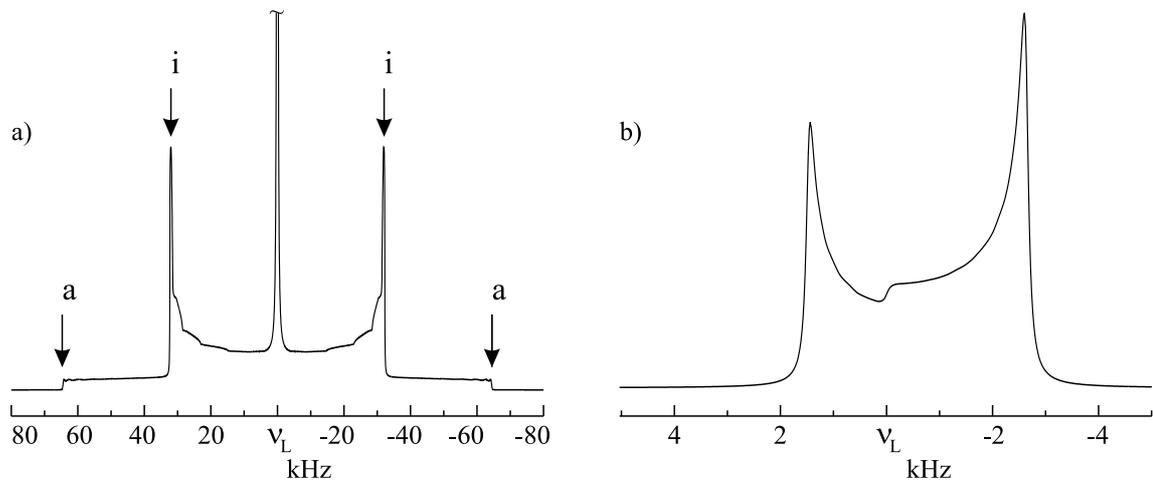
Für die NMR-Spektren von Kernen mit schwacher Quadrupolwechselwirkung, also  $\nu_Q \ll \nu_L$ , sind vor allem Quadrupolwechselwirkungen erster Ordnung in Betracht zu ziehen. Die Linienform unterscheidet sich daher deutlich von der für Kerne mit starker Quadrupolwechselwirkung, für die die Beziehung  $\nu_Q \approx \nu_L$  gilt und daher auch Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung einzubeziehen sind. Die typische Form der NMR-Spektren, die man für mikrokristalline Pulver ohne schnelle Probenrotation erhält (s. Abb. 1.3), ergibt sich aus der zufälligen Anordnung der Kristallite zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  und der Winkelabhängigkeit der Quadrupolwechselwirkung nach Gl. 1.8 und 1.9. Die Größe der Quadrupolparameter lässt sich für den Fall kleiner Quadrupolwechselwirkung leicht anhand des Abstandes  $\Delta\nu$  der inneren und äußeren Singularitäten ( $i$  und  $a$  in Abb. 1.3 bzw. 1.4) direkt aus dem Spektrum abschätzen. Für Kerne mit  $I = 3/2$  gilt dabei:

$$\chi_Q = \Delta\nu_a \quad (1.12)$$

und

$$\eta_Q = 1 - \frac{2\Delta\nu_i}{\Delta\nu_a} \quad (1.13)$$

Schnelle Rotation der Probe um den *magischen Winkel* verändert das Aussehen der Spektren sehr stark (vgl. Abb. 1.4). Die Wechselwirkungen erster Ordnung werden durch die schnelle Rotation gemittelt. Für Kerne mit  $\nu_Q \ll \nu_L$  bedeutet dies, dass das vorher breite Signal in Rotationsseitenbanden aufgelöst wird, die um ein ganzzahliges Vielfaches der Rotationsfrequenz vom Zentralübergang verschoben sind. Die



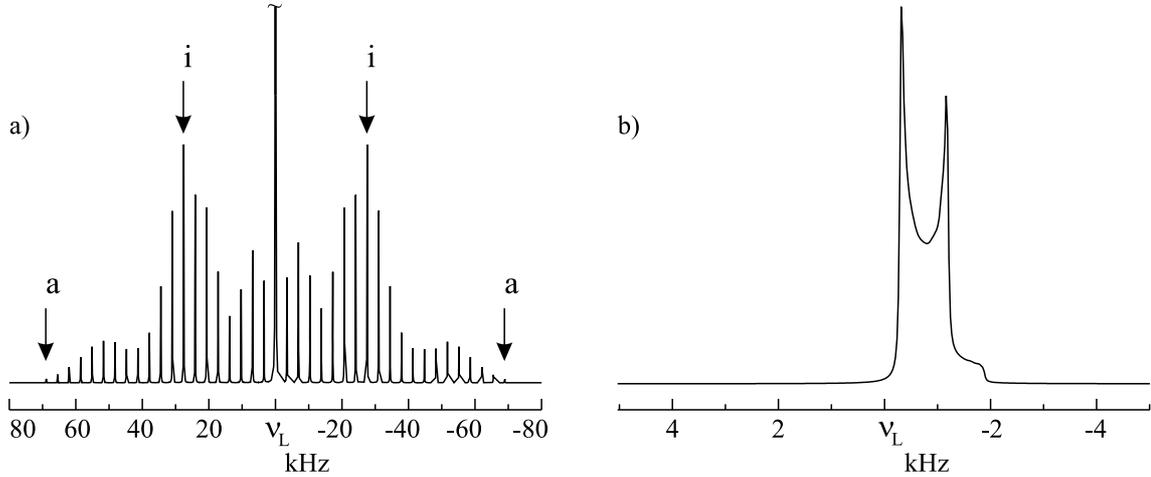
**Abb. 1.3:** NMR-Spektren eines Atomkernes mit  $I = 3/2$  ohne Probenrotation,  
 a)  $\nu_Q \ll \nu_L$   
 b)  $\nu_Q \approx \nu_L$  (nur Zentralübergang)

Einhüllende der Rotationsseitenbanden entspricht dabei im Idealfall der Form des NMR-Spektrums, das unter statischen Messbedingungen aufgenommen wurde. Eine erste Auswertung des experimentellen MAS-Spektrums kann ebenfalls auf die oben beschriebene Weise vorgenommen werden.

In den Spektren von Kernen mit  $\nu_Q \approx \nu_L$  führen die verbleibenden Wechselwirkungen zweiter Ordnung zu charakteristischen Linienformen. Auch hier können Rotationsseitenbanden auftreten, die aber wesentlich breiter sind als im vorgenannten Fall und die nicht unbedingt die Form des Zentralübergangs besitzen.<sup>[19]</sup> Die Bestimmung der Quadrupolparameter kann für diesen Fall prinzipiell auch durch Näherungsverfahren mittels Analyse des anisotrop verbreiterten Zentralübergangs erfolgen („*pocket calculator approach*“).<sup>[54]</sup> Zur genauen Auswertung der zu Grunde liegenden Parameter ist aber, wie im Falle von statischen Spektren, in der Regel die Simulation der experimentellen Spektren unverzichtbar.

Im Anhang C auf S. 125 sind simulierte Festkörper-MAS-NMR-Spektren für den Fall schwacher und starker Quadrupolwechselwirkung als Funktion des Asymmetrieparameters  $\eta_Q$  dargestellt.

Der Zentralübergang in MAS-Spektren, die von der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung dominiert werden, wird mit zunehmender Rotationsfrequenz schmaler. Damit die Linienverbreiterung wirksam reduziert wird, muss die Rotationsfrequenz



**Abb. 1.4:** MAS-NMR-Spektren eines Atomkernes mit  $I = 3/2$ ,  
 a)  $\nu_Q \ll \nu_L$  (mit Seitenbandenmuster)  
 b)  $\nu_Q \approx \nu_L$  (nur Zentralübergang)

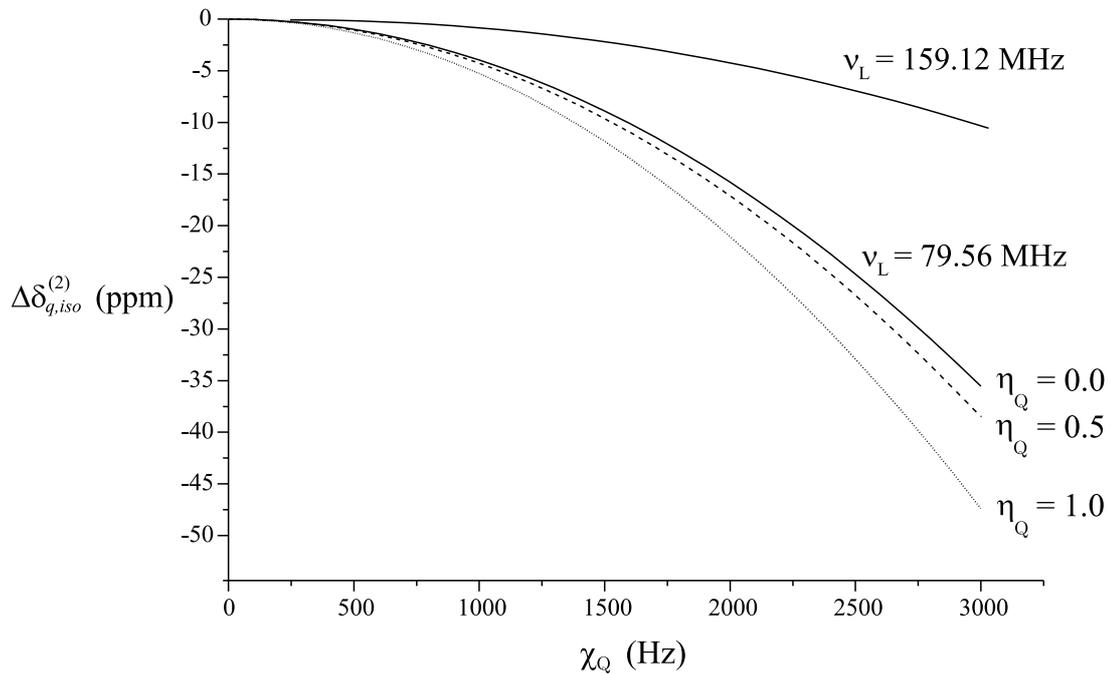
$\nu_R$  größer sein als die anisotrope Verbreiterung des Zentralübergangs. Ist dies nicht der Fall, bilden der Zentralübergang und überlappende Rotationsseitenbanden ein komplexes Signalmuster, das nur sehr schwer durch Simulation zu analysieren ist. Für die verbleibende anisotrope Verbreiterung des Zentralübergangs  $\Delta\nu_q^{(2)}$  gilt:<sup>[19]</sup>

$$\Delta\nu_q^{(2)} = \frac{1}{224} \cdot \frac{\chi_Q^2}{\nu_L} \cdot \frac{[I(I+1) - \frac{3}{4}]}{I^2(2I-1)^2} \cdot (6 + \eta_Q)^2 \quad (1.14)$$

Ein weiterer Effekt, der durch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung hervorgerufen wird, ist die Verschiebung des Schwerpunktes der isotropen Linie zu höherem Feld. Für die Quadrupolverschiebung zweiter Ordnung des Zentralübergangs gilt für Atomkerne mit  $I = 3/2$  die vereinfachte Formel:<sup>[54]</sup>

$$\Delta\delta_{q,iso}^{(2)} = -\frac{10^5}{4} \cdot \frac{\chi_Q^2}{\nu_L^2} \cdot \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right) \quad (1.15)$$

Die Abhängigkeit von  $\Delta\delta_{q,iso}^{(2)}$  von der Quadrupolkopplungskonstanten ist in Abb. 1.5 dargestellt. Zum Vergleich ist die Quadrupolverschiebung zweiter Ordnung zusätzlich für eine doppelt so große Larmorfrequenz (mit  $\eta_Q = 0$ ) gezeigt. Sie ist wesentlich geringer im Vergleich zur Verschiebungsdifferenz bei kleinerer Feldstärke.



**Abb. 1.5:** Quadrupolverchiebung zweiter Ordnung für den Zentralübergang für einen Atomkern mit  $I = 3/2$  als Funktion der Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_Q$

Für alle Effekte der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung beobachtet man eine starke Abhängigkeit vom Verhältnis aus Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_Q$  und Larmorfrequenz  $\nu_L$ . Geht man daher experimentell zu höheren Feldstärken und damit zu höheren Larmorfrequenzen über, werden alle diese Effekte zweiter Ordnung kleiner. Bei unendlich hoher Feldstärke sind sie praktisch nicht mehr vorhanden. Man würde somit schmale Linien ohne anisotrope Verbreiterung bei den isotropen chemischen Verschiebungen erhalten. Verschiedene Spezies im Festkörper, die bei niedriger Feldstärke zu sich überlagernden Signalen führen, würden in einzelne, sauber getrennte Signale aufgelöst.

### 1.2.2 Quadrupolare und dipolare Wechselwirkung

Im Falle von schwacher Quadrupolwechselwirkung wird das Erscheinungsbild von Festkörper-NMR-Spektren durch das Verhältnis zwischen dem dipolaren Anteil ( $\hat{H}_D$ ) am Gesamt-Hamilton-Operator<sup>[19]</sup>

$$\hat{H}_D = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \left( \frac{1}{r^3} \hat{I}_1 \hat{I}_2 - \frac{3}{r^5} \hat{I}_1 r \cdot \hat{I}_2 r \right) \frac{\mu_0}{4\pi} \quad (1.16)$$

und dem quadrupolaren Anteil ( $\hat{H}_Q$ )<sup>[55]</sup>

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} - \frac{\eta_Q}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right] \left( 3\hat{I}_z^2 - I(I+1) \right) \quad (1.17)$$

mit  $\alpha, \beta$ : Rotationswinkel, um das Koordinatensystem des  $B_0$ -Feldes in das PAS des elektrischen Feldgradienten zu überführen.

bestimmt. Überwiegt einer der beiden stark, erhält man entweder durch dipolare oder durch quadrupolare Wechselwirkungen dominierte Spektren. Die jeweils andere Wechselwirkung kann dann als Störgröße behandelt werden. Liegen beide Effekte in etwa gleicher Größenordnung vor, so ist die Bestimmung der zu Grunde liegenden Parameter aus den experimentellen NMR-Spektren stark erschwert.<sup>[55]</sup> Ein Maß für die Stärke der dipolaren Wechselwirkung zwischen zwei Kernen stellt die dipolare Kopplungskonstante  $D$  dar. Für sie gilt:<sup>[19]</sup>

$$D = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{IS}^3} \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \quad (1.18)$$

Sie ist im Wesentlichen abhängig vom Abstand  $r_{IS}$  der miteinander in Wechselwirkung stehenden Kerne. Da üblicherweise bei Festkörper-NMR-Experimenten — von speziellen Experimenten abgesehen — die heteronukleare dipolare Kopplung zwischen Quadrupolkern und den Protonen durch Hochleistungsentkopplung wirksam unterdrückt wird, sind bei der Bestimmung der dipolaren Kopplung im Wesentlichen nur Einflüsse der homonuklearen dipolaren Kopplung zwischen verschiedenen Metallkationen zu berücksichtigen. Die heteronukleare Kopplung zwischen Kohlenstoff und Metallkation kann aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des Isotops  $^{13}\text{C}$  vernachlässigt werden.

### 1.3 Zusammenfassung und Vergleich

Der Kern  ${}^7\text{Li}$  kann aufgrund seines Kernquadrupolmomentes zu den Kernen mit schwacher Quadrupolwechselwirkung gezählt werden. Der Zentralübergang in den MAS-NMR-Spektren ist daher mit einer Halbwertsbreite von ca. 100 Hz vergleichsweise schmal. Das Spektrum besteht in der Regel aus gut aufgelösten Rotationsseitenbanden, die eine erste Abschätzung der Quadrupolparameter nach dem bereits beschriebenen Verfahren gestatten. Die größte bisher gefundene Quadrupolkopplungskonstante einer lithiumorganischen Verbindung beträgt 610 kHz für die Verbindung Lithiumdiisopropylamid.<sup>[48]</sup> Bei einer Feldstärke von 7.04 T ergibt sich für  ${}^7\text{Li}$  eine Larmorfrequenz von 116.58 MHz. Daraus resultiert für  $\chi_Q = 600$  kHz eine maximale Hochfeldverschiebung von ca. 1.5 ppm und eine Linienverbreiterung von 225 Hz.

**Tab. 1.2:** Quadrupolkopplungskonstanten lithiumorganischer Verbindungen

	Typ	$\chi({}^7\text{Li})$ (kHz)	$\eta_Q$	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Lit.
TMS-Cp-Lithium·TMEDA <sup>a,b,c</sup>	CIP	156	0.1	-7.5	[56]
Tris-TMS-Cp-Lithium·12-Krone-4 <sup>a,b</sup>	SSIP	39	0.3	-2.4	[56]
$\alpha$ -TMS-benzylolithium·TMEDA <sup>a,c</sup>	CIP	274	0.8	0.38	[57]
$\alpha$ -TMS-benzylolithium·12-Krone-4 <sup>a</sup>	SSIP	28	0.0	-2.0	[57]
Lithiumdiisopropylamid	CIP	610	0.0	2.9	[48]

<sup>a</sup> TMS: Tris(trimethylsilyl)methyl    <sup>b</sup> Cp: Cyclopentadienyl    <sup>c</sup> TMEDA: N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin

Der Kern  ${}^{23}\text{Na}$  hingegen lässt sich anhand des Kernquadrupolmomentes den Kernen mit starker Quadrupolwechselwirkung zuordnen. Die sich daraus ergebenden Linienbreiten von einigen Kilohertz führen zu — im Vergleich zu  ${}^7\text{Li}$  — sehr breiten Zentralübergängen. Dies steht einer einfachen Analyse hinsichtlich der Quadrupolparameter entgegen. Die Rotationsseitenbanden besitzen meist nur sehr wenig Intensität und weisen nicht die gleiche Form wie der Zentralübergang auf. Für  ${}^{23}\text{Na}$  würde sich bei einer Larmorfrequenz von 79.56 MHz und einer maximalen Quadrupolkopplungskonstante von 3 MHz eine Quadrupolververschiebung von ca. 38.5 ppm ergeben. Der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung von  ${}^{23}\text{Na}$  erstreckt sich im Festkörper von ca. 20 ppm bis zu -52 ppm für Na-Tetraphenylborat. Bei Messungen in Lösung wurden auch Werte bis zu 60 ppm beobachtet.<sup>[51]</sup>

**Tab. 1.3:** Quadrupolkopplungskonstanten anorganischer Natriumverbindungen

	$\chi(^{23}\text{Na})$ (MHz)	$\eta_Q$	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Lit.
NaCl	0.0	0.0	-8.8	[58]
NaNO <sub>3</sub>	0.3	0.0	-8.0	[59]
NaNO <sub>2</sub>	1.1	0.1	-8.1	[59, 60]
NaSO <sub>4</sub>	2.6	0.6	-1.3	[54, 58]
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na1 2.0	0.3	-1.7	[61]
	Na2 2.9	0.5	3.3	
	Na3 2.3	0.7	-5.2	
	Na4 3.2	0.6	-0.5	
NaOH	3.5	0.0	19.4	[54]

Beim Isotop  $^7\text{Li}$  kann davon ausgegangen werden, dass die quadrupolare Wechselwirkung (meist  $\geq 50$  kHz) normalerweise um etwa ein bis zwei Größenordnungen größer ist als der dipolare Anteil (typische Werte bei ca. 1 kHz). Trotzdem bleiben dipolare Einflüsse besonders auf den Zentralübergang im  $^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektrum von lithiumorganischen Verbindungen nicht ohne Einfluss, besonders, wenn aufgrund von Aggregation die interatomaren Li-Li-Abstände klein sind. Anders als die Quadrupolwechselwirkung kann die dipolare Kopplung zwischen benachbarten Lithiumkernen bei der Synthese beeinflusst werden, indem man den Gehalt an  $^6\text{Li}$  auf Anteile von 90% und mehr erhöht. Im Falle des  $^6\text{Li}$  findet man typischerweise Werte von ca. 350 Hz für die dipolare Kopplung und 3 kHz für den Quadrupolanteil. Die homonukleare  $^7\text{Li}$ - $^7\text{Li}$ -Kopplung kann dann durch die wesentlich schwächere, heteronukleare  $^6\text{Li}$ - $^7\text{Li}$ -Kopplung ersetzt werden. Wie von *Hartung* gezeigt wurde, kann diese verbleibende Wechselwirkung experimentell durch ein Tripel-Resonanz-Experiment mit zusätzlicher  $^6\text{Li}$ -Entkopplung weiter reduziert werden.<sup>[48]</sup>

Beim Isotop  $^{23}\text{Na}$  hingegen beobachtet man Spektren, die stark durch die Quadrupolwechselwirkung dominiert sind. Die Quadrupolkopplungskonstante liegt meist in der Größenordnung von einigen Megahertz, was eine Beeinflussung der Linienform durch dipolare Effekte unwahrscheinlich macht, wenn man für natriumorganische Verbindungen

dungen dipolare Wechselwirkungen in der gleichen Größenordnung zu Grunde legt, wie im Falle der lithiumorganischen Verbindungen. Unter Berücksichtigung der in etwa gleich großen gyromagnetischen Verhältnisse von  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^{23}\text{Na}$  (s. Tab. 1.1) ist dies eine durchaus zulässige Näherung. Dies vereinfacht die Auswertung der MAS-Spektren von natriumorganischen Verbindungen gegenüber denen der lithiumorganischen erheblich. Tatsächlich musste bei den Simulationen der Natriumspektren der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen in keinem Fall ein dipolarer Anteil berücksichtigt werden, um die experimentell erhaltenen Linienformen korrekt wiederzugeben.

In Tabelle 1.2 findet sich eine Übersicht über die Quadrupolparameter einiger lithiumorganischer Verbindungen. Die Quadrupolkopplungskonstante des Nuklids  ${}^7\text{Li}$  hat sich dabei als Parameter zur Unterscheidung in die Typen solvenssepariertes (SSIP) oder Kontaktionen-Paar (CIP) etabliert.<sup>[56,57]</sup> Die lokale, hochsymmetrische Umgebung aus elektrisch neutralen Solvensmolekülen, die man beispielsweise bei der Koordination von Lithium durch zwei Moleküle Kronenether findet, führt zu einem kleinen und symmetrischen Feldgradienten und damit zu kleinen Werten für den Asymmetrieparameter und die Quadrupolkopplungskonstante. Bei Kontaktionen-Paaren findet man eine weniger symmetrische Umgebung aus anionischen Resten, die zu großen Quadrupolkopplungen führt. Die Art des Liganden trägt ebenfalls zur Größe der Quadrupolkopplung bei, so findet man bei Kohlenstoff-Liganden deutlich kleinere Werte als bei Stickstoff-Liganden. Für die Verbindung Lithiumdiisopropylamid mit Stickstoff als Ligand wurde beispielsweise mit 610 kHz die größte bisher bekannte Quadrupolkopplungskonstante für eine lithiumorganische Verbindung gemessen.<sup>[48]</sup>

Die Quadrupolparameter einiger anorganischer Natriumverbindungen lassen sich Tabelle 1.3 entnehmen. Bemerkenswert ist hier, dass für Natriumchlorid mit einer oktaedrischen und damit hochsymmetrischen Umgebung bezüglich der Natriumionen eine Quadrupolkopplungskonstante von null gefunden wurde.<sup>[58]</sup> Dies steht in Analogie zu den bereits beschriebenen Ergebnissen bei lithiumorganischen Verbindungen für den Fall einer hochsymmetrischen Umgebung um den Lithiumkern. Für natriumorganische Verbindungen sind in der Literatur keine Daten zu ihren Quadrupolparametern bekannt.

## 1.4 NMR–Methoden zur Untersuchung der Quadrupolwechselwirkung

Die Wahl einer geeigneten Technik zur Bestimmung der Quadrupolkopplungsparameter mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie hängt in der Hauptsache vom Verhältnis zwischen Quadrupolfrequenz und Larmorfrequenz  $\nu_Q/\nu_L$  ab.<sup>[19]</sup> Für den Fall, dass  $\nu_L$  deutlich größer als  $\nu_Q$  ist, lässt sich die Quadrupolwechselwirkung sinnvoll nach erster Ordnung behandeln.<sup>[62]</sup> Im anderen Fall müssen zusätzlich Wechselwirkungen zweiter Ordnung berücksichtigt werden. Die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_Q$  und des Asymmetrieparameters des elektrischen Feldgradienten  $\eta_Q$  erfolgt für diesen Fall durch Analyse des anisotrop verbreiterten Zentralübergangs. Schwierigkeiten durch eine Überlagerung von Signalen können dabei durch gleichzeitige Rotation um zwei Winkel (*Double Angle Spinning*-DAS) oder zeitlich versetzte Rotation um mehrere Winkel (*Dynamic Orientation Rotation*-DOR) umgangen werden. Diese Techniken stellen allerdings höhere Anforderungen an die vorhandenen Geräte.<sup>[63,64]</sup> Ein neueres Experiment, das ohne diese besonderen Voraussetzungen auskommt, ist das *Multiple Quantum Magic Angle Spinning* (MQMAS)-Experiment.<sup>[65–67]</sup> Eine andere Möglichkeit besteht in der Nutationsspektroskopie, die auf der Abhängigkeit der Nutationsfrequenz von den Quadrupolparametern beruht.<sup>[68]</sup> Für manche Konstellationen ist eine Bestimmung von  $\chi_Q$  und  $\eta_Q$  aus den Signalen der Satellitenübergänge SATRAS (*Satellite Transfer*) von Vorteil.<sup>[69]</sup> Dafür werden allerdings ein sehr genau eingestellter *Magischer Winkel* sowie sehr kurze Pulslängen bei möglichst hoher Pulsleistung benötigt, um die notwendige homogene Anregung sowie Detektion eines großen Spektralbereiches gewährleisten zu können.<sup>[70,71]</sup> Für  $^{23}\text{Na}$  ergibt sich beispielsweise aufgrund der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung ein zu messender Spektralbereich, der üblicherweise in der Größenordnung von mehreren Megahertz liegt.

## 1.5 Messtechnik bei Festkörper-NMR-Experimenten

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie an mikrokristallinen Pulvern ist im Laufe der letzten Jahre zu einer der wichtigsten Ergänzungen der Röntgenstrukturanalyse geworden.<sup>[64,72]</sup> Der entscheidende Nachteil der Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung ist die Notwendigkeit, Einkristalle zur Verfügung zu haben. Außerdem ist die

Röntgenstrukturanalyse bei der Untersuchung von Kernen mit niedriger und mittlerer Ordnungszahl aufgrund der geringeren Beugungsintensität dieser Kerne wenig geeignet. Bei amorphen Systemen wie z.B. Gläsern ist die Festkörper-NMR-Spektroskopie nahezu die einzige Methode zur Strukturuntersuchung.

Zur Messung von NMR-aktiven Kernen im Festkörper sind zahlreiche Methoden entwickelt worden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten sollen daher kurz beschrieben werden. Dabei ist zwischen Kernen zu unterscheiden, die eine große natürliche Häufigkeit oder eine hohe Empfindlichkeit besitzen und solchen, die stark isotopenverdünnt sind oder ein kleines gyromagnetisches Verhältnis haben.

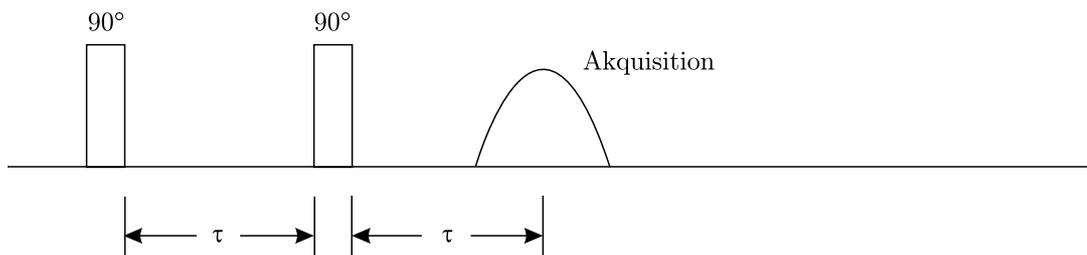
Die NMR-Spektroskopie an Kernen mit einer hohen natürlichen Häufigkeit (hier  ${}^7\text{Li}$  und  ${}^{23}\text{Na}$ ) erfolgt im einfachsten Fall durch Anregung mittels  $90^\circ$ -Puls und anschließender Detektion unter Hochleistungs-Protonen-Entkopplung (*High Power Proton Decoupling*, HPPD)<sup>[3]</sup> oder durch Entkopplung mittels Pulsfolgen.<sup>[73]</sup> Eine weitere Methode zur Unterdrückung bzw. Verminderung unerwünschter Wechselwirkungen der Kernspins ist die Rotation der Probe um den *Magischen Winkel* von  $54.76^\circ$  zum äußeren Magnetfeld (*Magic Angle Spinning*, MAS).<sup>[53]</sup>

Bei der Messung unempfindlicher Kerne, wie z.B.  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^6\text{Li}$  oder  ${}^{29}\text{Si}$ , muss auf andere Techniken zurückgegriffen werden, weil aufgrund der geringen Empfindlichkeit dieser Kerne die Messzeiten im Falle direkter Anregung erheblich ansteigen würden. Zusätzlich dazu kann das Auftreten von Rotationsseitenbanden bei MAS-Experimenten, verursacht durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung, eine Auswertung erschweren.

### 1.5.1 Das QUADDECHO-Experiment

Das einfachste NMR-Experiment an mikrokristallinen Pulvern ist ein Einzel-Puls-Experiment an einer nicht rotierenden Probe. Die sich dabei zwangsläufig aus den kurzen Spin-Spin-Relaxationszeiten im Festkörper und der durch das Abklingen des Pulses notwendigen Totzeit des Empfängers ergebenden Probleme bezüglich des Intensitätsverlusts des FID machen es aber oft notwendig, ein Echo-Experiment durchzuführen. Die gebräuchlichste Pulssequenz ist das klassische Spin-Echo mit einer Pulsfolge  $90^\circ - \tau - 180^\circ$ .<sup>[74]</sup> Für Kerne, bei denen homonukleare dipolare oder quadrupolare Kopplungen vorliegen, verwendet man eine etwas abgeänderte Pulssequenz, die in Abb. 1.6 gezeigt ist.<sup>[75]</sup> Nach einem  $90^\circ$ -Puls und einer Zeit  $\tau$  wird die Magnetisierung durch einen weiteren  $90^\circ$ -Puls refokussiert. Das Maximum des FID wird damit

nach einer weiteren Zeitperiode  $\tau$  beobachtet und liegt außerhalb der Empfängerzeit. Für Messungen an metallorganischen Verbindungen ist zusätzlich noch eine Entkopplung auf dem Protonenkanal erforderlich. Für Quadrupolkerne mit schwacher Quadrupolwechselwirkung bietet sich im statischen Experiment die Beobachtung des gesamten Spektrums einschließlich der Satellitenübergänge an, bei Kernen mit starker Quadrupolwechselwirkung hingegen meist nur die Beobachtung des Zentralübergangs. Die verwendete Echosequenz ist sehr empfindlich für Einflüsse dipolarer Art. Somit ist eine individuelle Anpassung an die untersuchten Systeme erforderlich.<sup>[76]</sup>



**Abb. 1.6:** Pulssequenz des QUADECHO-Experimentes

Bei Spektren, die von schwacher Quadrupolwechselwirkung bestimmt sind, kann — wie bereits beschrieben — eine erste Abschätzung der Quadrupolparameter oft direkt aus dem Spektrum entnommen werden. Lassen sich bei Vorliegen einer schwachen Quadrupolwechselwirkung die äußeren Singularitäten der Satellitenübergänge gut beobachten, kann aus den statischen Spektren leicht die Quadrupolkopplungskonstante bestimmt werden. Eine Bestimmung von  $\eta_Q$  hingegen ist wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses oft schwieriger. Weiterhin führt das Auftreten von dipolaren Wechselwirkungen zu einer Abflachung der Singularitäten, die so weit gehen kann, dass bei den äußeren Singularitäten nicht mehr zwischen Grundlinie und Signal unterschieden werden kann. Die Bestimmung der Quadrupolparameter ist dann nicht mehr möglich. Daher ist die Messung von MAS-Spektren der statischen Messung oft vorzuziehen.

Für beide Fälle erfolgt die Auswertung und genaue Bestimmung der Quadrupolparameter durch Simulation der experimentellen Spektren.

### 1.5.2 Die Kreuzpolarisation

Die Kreuzpolarisation (*Cross Polarisation*, CP) ist eine NMR-Technik, mit der Magnetisierung von empfindlichen auf unempfindliche Kerne übertragen wird.<sup>[77]</sup> Der zu Grunde liegende Mechanismus im Festkörper ist die dipolare Kopplung durch den Raum. Durch die Kreuzpolarisation ergeben sich im Wesentlichen zwei Vorteile. Zum einen folgt ein Intensitätsgewinn von maximal

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\gamma_I}{\gamma_S} \quad (1.19)$$

Im Falle der Übertragung der Magnetisierung von  $^1\text{H}$  auf  $^{13}\text{C}$  erfolgt also eine Signalverstärkung um etwa das Vierfache.

Um einen wirkungsvollen Magnetisierungstransfer zu erzielen, muss dabei die *Hartmann-Hahn-Bedingung* eingehalten werden:<sup>[78]</sup>

$$B_{1I} \cdot \gamma_I = B_{1S} \cdot \gamma_S \quad (1.20)$$

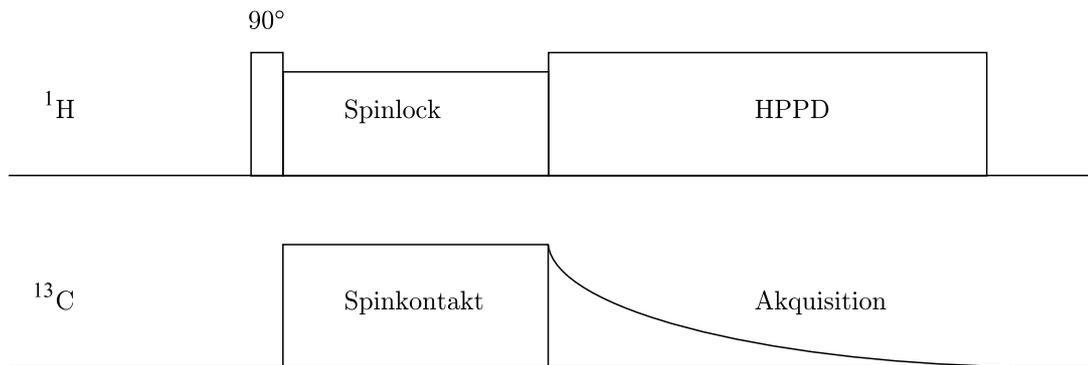
mit  $\gamma_{I,S}$  : gyromagnetisches Verhältnis

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

Zum anderen ist für die kürzeste mögliche Wiederholrate des Experimentes nicht mehr die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  der Heterokerne ausschlaggebend, sondern die der Protonen. Die  $T_1$ -Zeit von  $^6\text{Li}$  oder  $^{13}\text{C}$  beispielsweise kann sich über mehrere Minuten erstrecken, während sie für Protonen im allgemeinen im Bereich von wenigen Sekunden liegt. Dadurch ergibt sich bei der Anwendung der Kreuzpolarisation ein erheblicher Zeitgewinn.

Die verwendete Pulssequenz ist in Abb. 1.7 dargestellt. Durch einen  $90^\circ$ -Puls auf dem Protonenkanal wird die Magnetisierung in die x,y-Ebene des rotierenden Koordinatensystems transferiert und dort durch ein Spinlockfeld festgehalten. Durch ein gleichzeitig angelegtes Spinkontaktfeld erfolgt dann der Magnetisierungstransfer auf den unempfindlichen Kern.

Ein Nachteil des Kreuzpolarisationsexperimentes ist, dass Aussagen über die Stöchiometrie aufgrund der Signalintensitäten nicht ohne weiteres möglich sind, da die Effektivität der Magnetisierungsübertragung vom Grad der Kopplung an das Protonenreservoir abhängig ist. Um die Intensitäten der erhaltenen Signale vergleichen



**Abb. 1.7:** Pulssequenz des CP-Experimentes im Festkörper

zu können, muss daher entweder eine Untersuchung der Dynamik der Kreuzpolarisation erfolgen, also bei variabler Kontaktzeit  $\tau$  gemessen werden, oder ein MAS-Experiment ohne CP durchgeführt werden. Beide Alternativen bringen aber aus den oben erwähnten Gründen einen erheblichen höheren Zeitaufwand mit sich.

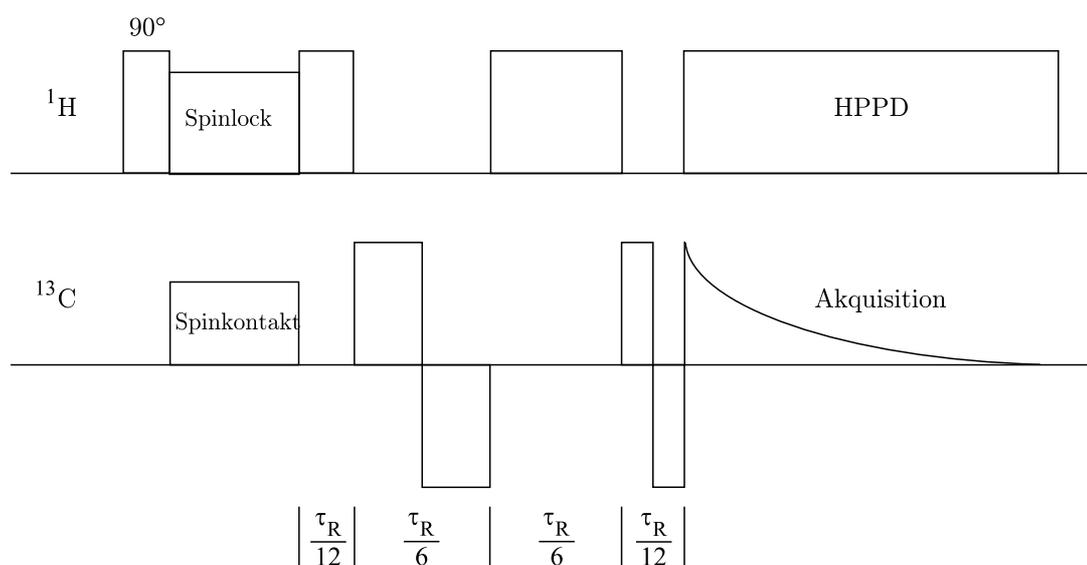
### 1.5.3 Das SELTICS–Experiment

Die Anwendung der *Magic Angle Spinning*-Technik basiert darauf, dass sich die Diagonalelemente des Abschirmungstensors  $\vec{\sigma}$  bei Rotation um den *magischen Winkel* zu null mitteln. Als Folge erhält man ein Spektrum mit Resonanzsignalen bei den isotropen Frequenzen. Es ist aus technischen Gründen jedoch nicht immer möglich, mit größerer Frequenz als die der Anisotropie der chemischen Verschiebung zu rotieren, so dass unter diesen Bedingungen die Intensität eines einzelnen Signals auf einen Zentralübergang mit der isotropen Frequenz und Rotationsseitenbanden verteilt ist, die um ein ganzzahliges Vielfaches der Rotationsfrequenz vom Zentralübergang verschoben sind. Die Interpretation komplizierter Spektren auf der Basis der isotropen chemischen Verschiebungen ist daher durch das Auftreten von Rotationsseitenbanden stark erschwert. Die Resonanzen intensitätsschwächerer Kerne verteilen sich zudem auf mehrere Signale und verschwinden möglicherweise im Rauschen. Daher hat es verschiedene Versuche gegeben, dieses Phänomen zu unterdrücken. Die gebräuchlichsten Pulssequenzen hierfür sind die TOSS-Pulsfolge (*Total Suppression of Spinning Sidebands*)<sup>[79]</sup> und die SELTICS-Pulsfolge (*Sideband Elimination by Temporary Interruption of the Chemical Shift*).<sup>[80]</sup>

Das TOSS-Experiment besteht aus einer vergleichsweise langen Pulsfolge und ar-

beitet nur bei sehr kurzen Pulsdauern zuverlässig. Dabei werden durch destruktive Interferenzen die Teile des FID gelöscht, die im Spektrum für das Auftreten von Rotationsseitenbanden verantwortlich sind.

Eine Verbesserung der TOSS-Sequenz ist das SELTICS-Experiment. Diese Pulssequenz (vgl. Abb. 1.8) verwendet — nach der bereits beschriebenen Pulsfolge zur Kreuzpolarisation — eine Abfolge von zwei  $180^\circ$ -Pulsen auf dem X-Kanal, jeweils mit derselben Dauer und Amplitude. Zwischen diesen Pulsen wird jeweils auf dem  $^1\text{H}$ -Kanal entkoppelt. Dadurch wird die Evolution der chemischen Verschiebung wirkungsvoll unterdrückt und ein Echo des isotropen Teils der chemischen Verschiebung genau eine Rotorperiode nach dem Start der Pulssequenz erzeugt. Danach erfolgt unter Hochleistungs-Protonen-Entkopplung die Datenakquisition auf dem X-Kanal. Durch diese Technik ist es möglich, Rotationsseitenbanden wirkungsvoll zu unterdrücken, ohne die beschriebenen Nachteile des TOSS-Experimentes in Kauf nehmen zu müssen. Die SELTICS-Pulsfolge ist kürzer als die TOSS-Sequenz und arbeitet mit längeren Pulsen, ohne aber gegenüber dem TOSS-Experiment an Intensität im Zentralübergang einzubüßen.

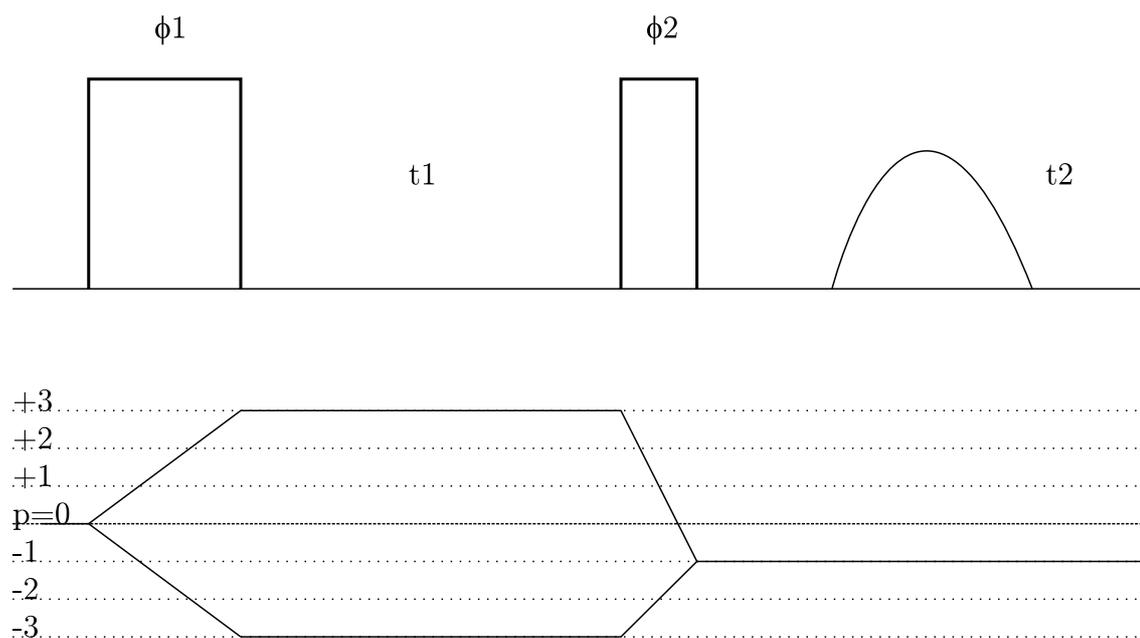


**Abb. 1.8:** Pulssequenz des SELTICS-Experimentes im Festkörper

Die Größe  $\tau_R = \nu_R^{-1}$  (vgl. Abb. 1.8) ergibt sich aus der Dauer einer Rotation des Rotors um den *magischen Winkel*. Die entsprechenden Intervalle im Pulsprogramm müssen demnach an die jeweils im Experiment verwendete Rotationsfrequenz angepasst werden.

### 1.5.4 Das MQMAS-Experiment

In den letzten Jahren ist ein neues, ursprünglich von *Frydman* vorgeschlagenes Experiment weiterentwickelt worden, das die Interpretation von Festkörper-NMR-Spektren bei Kernen mit großer Quadrupolwechselwirkung und daraus resultierender Verbreiterung des Zentralübergangs durch Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung sehr erleichtert.<sup>[65,66]</sup> Das zweidimensionale MQMAS-Experiment gestattet die Trennung sich überlagernder Resonanzlinien durch Korrelation der  $\langle m, -m \rangle$  Multiquantenübergänge und der  $\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle$  Übergänge. Aus der Korrelation der Frequenzen beider Übergänge resultiert die erzielte Auflösungsverbesserung. Nach der Pulsanregung werden die anisotropen Anteile der Quadrupolwechselwirkung zu bestimmten Zeiten refokussiert und es bildet sich ein Echo. Zur Messung kann dabei auf herkömmliche MAS-Probenköpfe zurückgegriffen werden, die im Vergleich zu DAS- oder DOR-Probenköpfen relativ hohe Rotationsfrequenzen gestatten und einfacher im Aufbau sind.



**Abb. 1.9:** Pulssequenz und Kohärenzpfade für das 3Q-MQMAS-Experiment

In der Literatur werden verschiedene Pulssequenzen zur Durchführung dieses Experimentes beschrieben. In der einfachsten Form (s. Abb. 1.9) wird der Multiquantenübergang durch einen einzelnen Hochleistungspuls angeregt. Nach der Evolutionszeit  $t_1$  wird ein zweiter Puls benutzt, um die Multiquantenkohärenz in eine Einquantenko-

härenz umzuwandeln, die in der Zeit  $t_2$  detektiert wird.<sup>[67]</sup> Das Signalecho bildet sich dann bei einer Zeit  $t_2 = |QA| \cdot t_1$ . Die Größe  $QA$  ist hierbei die Anisotropie der Quadrupolwechselwirkung. Für Kerne mit  $I = 3/2$  beträgt  $QA = -7/2$ . Da diese Pulssequenz nur nicht-selektive Pulse verwendet, werden alle Kohärenzen gleichermaßen angeregt. Um die gewünschten Kohärenzen zu detektieren ist daher das Durchlaufen eines geeigneten Phasenzyklus' in der  $F2$ -Dimension notwendig ( $\Phi_1 \neq \Phi_2$ ). Um eine phasensensitive Detektion der Signalechos auch in der  $F1$ -Dimension zu gewährleisten, wird zusätzlich die TPPI-Methode<sup>[81]</sup> (*Time Proportional Phase Incrementation*) angewandt.

Nach der 2D-Fouriertransformation liegen die Resonanzen im Spektrum entlang der  $QA$ -Achse. Das Spektrum mit den isotropen Signalen erhält man daraus durch eine Scherung entlang einer Linie durch den Ursprung und senkrecht zur  $QA$ -Achse. Die isotropen Signale der einzelnen Spezies entsprechen dann einem Schnitt durch den Schwerpunkt der Signale im 2D-Spektrum parallel zur  $F2$ -Achse. Die einzelnen Quadrupolkopplungskonstanten lassen sich dann durch Simulation des jeweiligen Signals bestimmen.<sup>[61]</sup>

Die Summe aller simulierten Signale sowie die Projektion des 2D-Spektrums entlang der  $F1$ -Achse entsprechen im Idealfall dem 1D-MAS-Spektrum. Dies ist aber nicht immer der Fall, da es bei der Konversion der Tripelquantenmagnetisierung in Einquantenmagnetisierung zu Signalverzerrungen kommen kann. Um gut aufgelöste 2D-Spektren zu erhalten, ist eine hohe Ausgangsleistung des verwendeten Verstärkers daher dringend notwendig, um möglichst kurze Pulse verwenden zu können. Zur Abdeckung eines großen Bereiches von Multiquantenverschiebungen in der  $F1$ -Dimension sind weiterhin möglichst hohe Rotationsgeschwindigkeiten und eine möglichst kurze *dwell time* nötig. Zum ersten MQMAS-Experiment sind daher einige Verbesserungen vorgeschlagen worden.<sup>[82,83]</sup> Von *Kentgens* beispielsweise wurden adiabatische Frequenz-Sweeps eingeführt, die eine Signal/Rausch-Erhöhung und eine Verbesserung der Signalform bewirken.<sup>[84]</sup> Auf der gleichen physikalischen Grundlage wirken schnelle Amplitudenmodulationen des zweiten Pulses, der für die Tripel- zu Einquantenkonvertierung verantwortlich ist.<sup>[85]</sup> Von *Samoson* wurde vorgeschlagen, eine Kombination von DOR-NMR-Experimenten bei verschiedenen Feldstärken  $B_0$  und MQMAS-Experimenten zur besseren Interpretation der gewonnen Informationen aus Quadrupolwechselwirkung und chemischer Verschiebung einzusetzen.<sup>[86]</sup> Die Anwendung der CP-Technik auf das MQMAS-Experiment wurde ebenfalls beschrieben.<sup>[87-90]</sup>

## 2 Zielsetzung dieser Arbeit

In Weiterführung der Arbeiten zu den Quadrupolparametern von lithiumorganischen Verbindungen<sup>[48–50]</sup> sollen im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit erstmals natriumorganische Verbindungen im Hinblick auf die Größe ihrer Quadrupolwechselwirkung untersucht werden. In der Literatur finden sich hierzu bislang nur Arbeiten an anorganischen Natriumsalzen und Mineralien. Bei der Auswertung der Ergebnisse soll insbesondere geprüft werden, ob sich für natriumorganische Verbindungen aus den Quadrupolparametern und den Strukturparametern aus den in der Literatur bekannten Röntgenstrukturen vergleichsweise einfache Zusammenhänge herstellen lassen, wie dies beispielsweise für den Winkel N–Li–N bzw. C–Li–C bei Lithiumamiden bzw. Lithiumcarbanionen gefunden wurde.<sup>[91,92]</sup>

Eine weitere interessante Fragestellung ist, welche Abhängigkeit die Quadrupolkopplungskonstante vom Strukturtyp solvenssepariertes bzw. Kontakt-Ionen-Paar zeigt. Für lithiumorganische Verbindungen wurden gefunden, dass solvensseparierte Lithiumionen im Vergleich zu den Kontaktionen deutlich niedrigere Quadrupolkopplungskonstanten und Asymmetrieparameter aufweisen,<sup>[56,57]</sup> wodurch Aussagen zur Struktur solcher Verbindungen auch ohne Vorliegen von Röntgenstrukturdaten möglich werden. Im Rahmen der Arbeit sollen Diorganolithiumcuprate hinsichtlich der Quadrupolkopplungsparameter des Lithiums analysiert werden, das in diesen Verbindungen als typisches solvenssepariertes Ion vorliegt. Eine Ausweitung dieser Untersuchungen zusätzlich auf natriumorganische Verbindungen wäre weiterhin ein interessanter Teilaspekt. Dies ist allerdings abhängig davon, ob sich in der Literatur entsprechende Verbindungen mit geeigneter Struktur finden, an denen diesbezügliche Messungen vorgenommen werden können.

Mit Untersuchungen zur Ligandendynamik soll ein weiterer Teilaspekt lithiumorganischer Verbindungen im Festkörper untersucht werden. Die Komplexierung metallorganischer Verbindungen durch Sauerstoff- bzw. Stickstoff-Donor-Liganden hat sowohl in Lösung als auch im Festkörper großen Einfluss auf die ausgebildeten Struk-

turen. Ihr kommt daher eine große Bedeutung zu, nicht zuletzt im Hinblick auf die Reaktivität und Verwendung solcher Verbindungen in der organischen Synthese. In Fortsetzung der bereits durchgeführten Untersuchungen zur Dynamik des Liganden in lithiumorganischen Komplexen sollen an einem Aryllithiumkomplex mittels Linienformanalyse und Messungen der Relaxationszeiten die zu Grunde liegenden thermischen Energiebarrieren untersucht werden. Die ermittelten Werte aus diesen Messungen sollen den in der Literatur bereits vorhandenen Daten bezüglich ihrer Aktivierungsbarrieren gegenübergestellt werden.

# 3 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an natriumorganischen Aggregaten

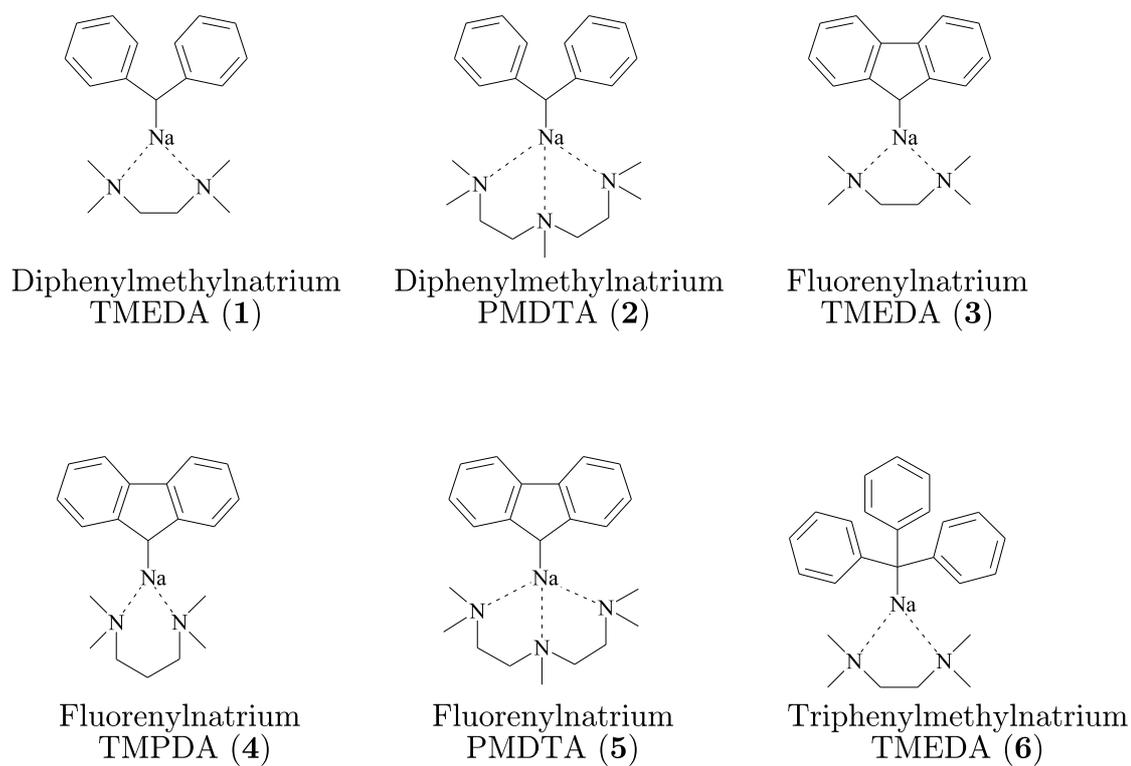
## 3.1 Übersicht der untersuchten Verbindungen

Im diesem Kapitel sollen ausgewählte Beispiele aus der Verbindungsklasse der natriumorganischen Verbindungen untersucht und diskutiert werden. Eine Übersicht der untersuchten Verbindungen ist in Abb. 3.1 zusammengestellt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag hierbei auf der Bestimmung der Quadrupolkopplungsparameter, d.h.  $\chi(^{23}\text{Na})$  und  $\eta_Q$ , durch Simulation der experimentellen  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren. Bei einigen Verbindungen liegen verschiedene Natriumspezies in der Elementarzelle vor, so dass der Einsatz spezieller Experimente zur Trennung sich überlagernder Signale in den resultierenden Spektren erforderlich wurde. Zur weiteren Charakterisierung der nach Literaturvorschriften synthetisierten Substanzen wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

Wie sich aus Röntgenstrukturuntersuchungen ableiten lässt, wird die Struktur der natriumorganischen Verbindungen im Festkörper im Wesentlichen durch die Art des Komplexliganden bestimmt.<sup>[93]</sup> So führen kleine Liganden mit vergleichsweise geringer Haptizität zur Ausbildung von polymeren Strukturtypen, während sterisch anspruchsvollere Liganden mit größerer Haptizität monomere Einheiten liefern, die relativ große Abstände zur nächsten Natrium-Carbanion-Einheit aufweisen. Die meisten Röntgenstrukturuntersuchungen an den im Folgenden beschriebenen Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe *Weiss* durchgeführt.<sup>[94–97]</sup>

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN  
NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

---



**Abb. 3.1:** Übersicht über die untersuchten natriumorganischen Verbindungen 1–6

### 3.1.1 Diphenylmethylnatrium·TMEDA (1)

Im Diphenylmethylnatrium·TMEDA-Komplex (**1**) finden sich im Kristall, ähnlich wie bei Verbindung **4**, cyclische Tetramere aus Carbanion, Natrium und dem Stickstoff-Donor-Liganden N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA). Aufgrund der räumlichen Anordnung sind im Tetramer von **1** zwei unterschiedliche Natriumspezies vorhanden, wobei sich jeweils die Natriumatome mit gleicher Umgebung gegenüberliegen. Die Struktur von **1** wurde durch *Weiss et al.* mittels Röntgenbeugungsuntersuchung aufgeklärt und ist in Abb. 3.2 dargestellt.<sup>[95]</sup> Eines der Natriumatome (Na1) erfährt die kürzesten Na–C-Kontakte jeweils zu den Methin-Kohlenstoffen der Diphenylmethan-Einheit mit 266 bzw. 272 pm, während das andere Natriumatom (Na2) die kürzesten Kontakte zu einem Methin-Kohlenstoff (266 pm) und zu den *ortho*-/*meta*-Kohlenstoffatomen (295 bzw. 296 pm) des benachbarten Sechsrings aufweist und annähernd zentrisch über diesem Ring liegt. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit den Umgebungen der einzelnen Natriumspezies ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Phenylringe der Diphenylmethaneinheiten sind infolge der Koordination an die Natriumionen nicht mehr koplanar angeordnet. Der Methin-Brückenkohlenstoff bleibt allerdings  $sp^2$ -hybridisiert. Dies lässt sich aus der Position des Wasserstoffatoms an diesem Kohlenstoff direkt aus der Röntgenstruktur entnehmen. Die negative Ladung am Kohlenstoff kann also in beide Phenylringe delokalisiert werden.

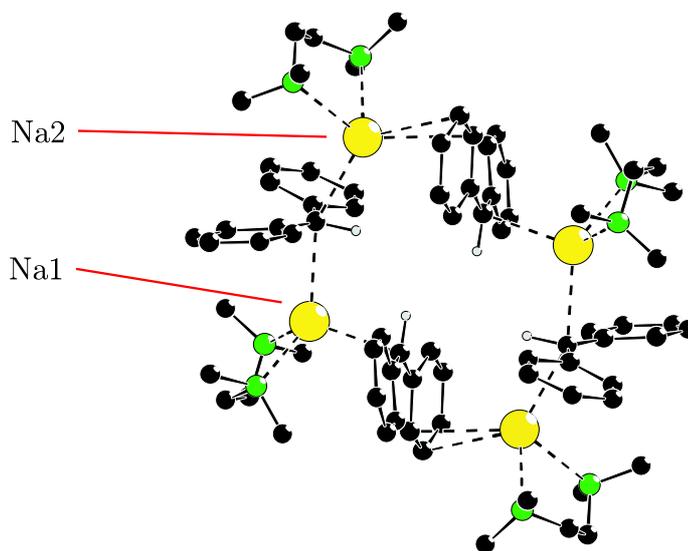
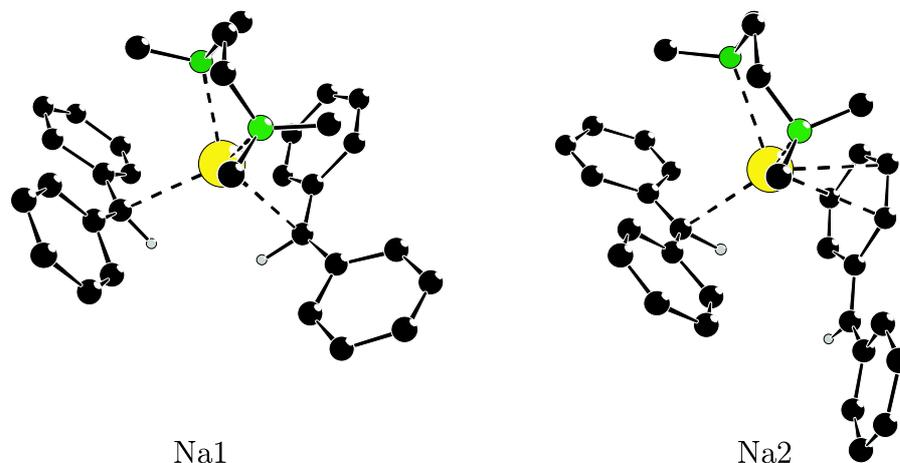


Abb. 3.2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**



**Abb. 3.3:** Vergrößerung der einzelnen Natriumspezies im Tetramer von **1**

Das Vorhandensein von zwei verschiedenen Natriumspezies spiegelt sich im Zentralübergang des  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum wieder, dessen Form (s. Abb. 3.5a)) auf eine Überlagerung von mehreren Signalen mit sehr ähnlichen Quadrupolkopplungsparametern schließen lässt. Zur Trennung der einzelnen Signale im  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1** wurde daher ein 2D-MQMAS-Spektrum angefertigt, in dem zwei Signale aufgelöst werden konnten (s. Abb. 3.4). Die Quadrupolkopplungswerte der aus dem MQMAS-Spektrum erhaltenen Teilspektren ergeben sich nach Simulation wie folgt: Spezies 1:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.35 \text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0.85$ ,  $\delta = -5.8 \text{ ppm}$ ; Spezies 2:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.22 \text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0.90$ ,  $\delta = -15.1 \text{ ppm}$ . Die Summe der simulierten Einzelspektren (s. Abb. 3.5e) und f)) für die Spezies Na1 und Na2 führt in guter Näherung zum Zentralsignal des MAS-Spektrums.

Die beiden Quadrupolkopplungsparameter der Natriumspezies in **1** differieren also nur sehr wenig. Der Unterschied liegt im Wesentlichen in der chemischen Verschiebung, die die beiden unterschiedlichen Natriumpositionen im Festkörper erfahren. Na1 erfährt im Gegensatz zu Na2 keinen Ringstromeffekt durch einen der Phenylringe, was sich in der chemischen Verschiebung von  $-5.8 \text{ ppm}$  widerspiegelt. Na2 hingegen wird durch den Einfluss des Phenylringes zu hohem Feld verschoben, was in guter Übereinstimmung mit den bei den Verbindungen **3**, **4** und **5** beobachteten Hochfeldverschiebungen von  $\Delta\delta \approx -15 \text{ ppm}$  ist.

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **1** (Abb. 3.6) wurde analog zu Daten aus Lösungsmessungen an verschiedenen alkalimetallorganischen Verbindungen des Diphenylmethans vorgenommen:<sup>[98,99]</sup> 146.2/145.4 ppm

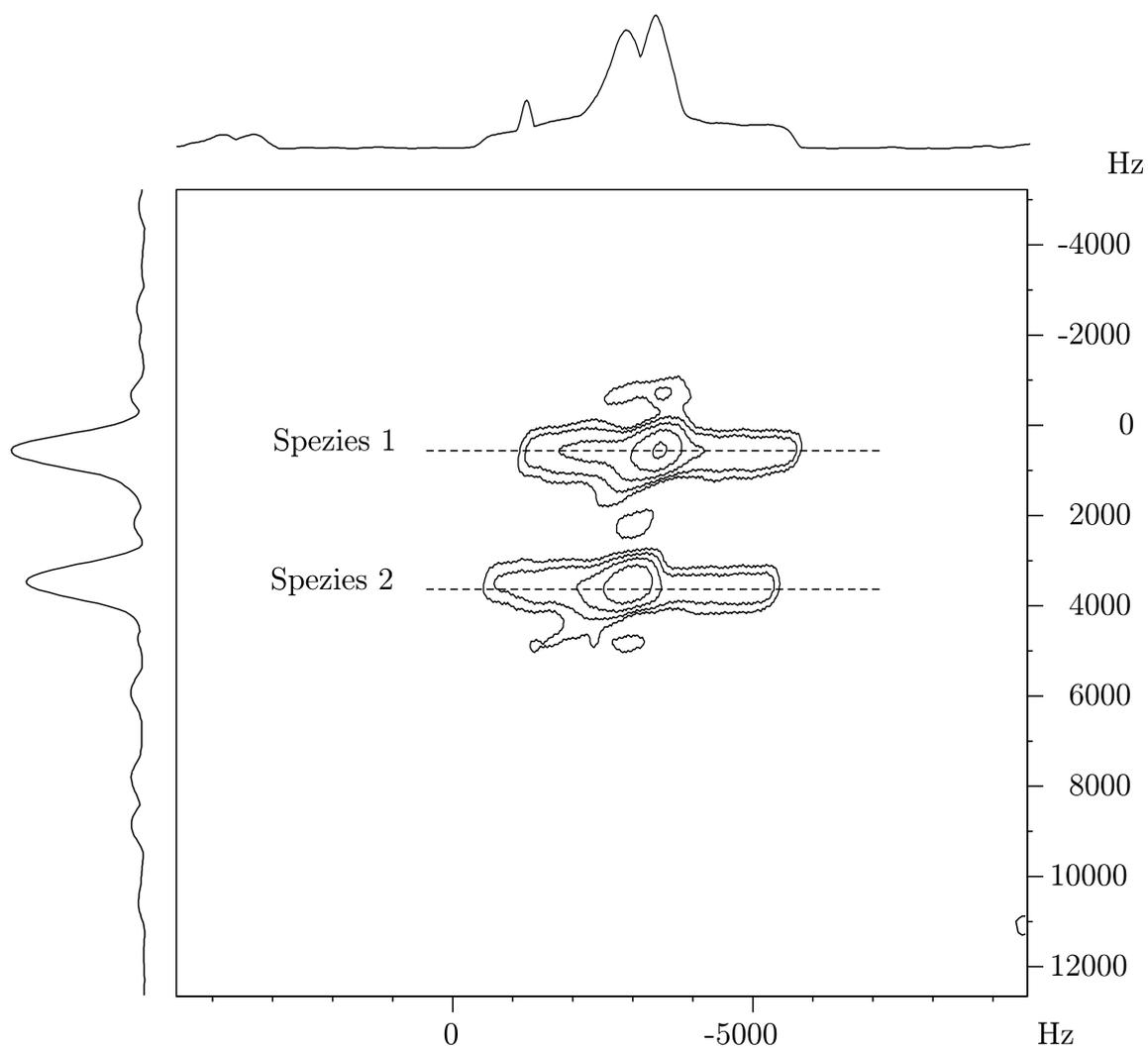
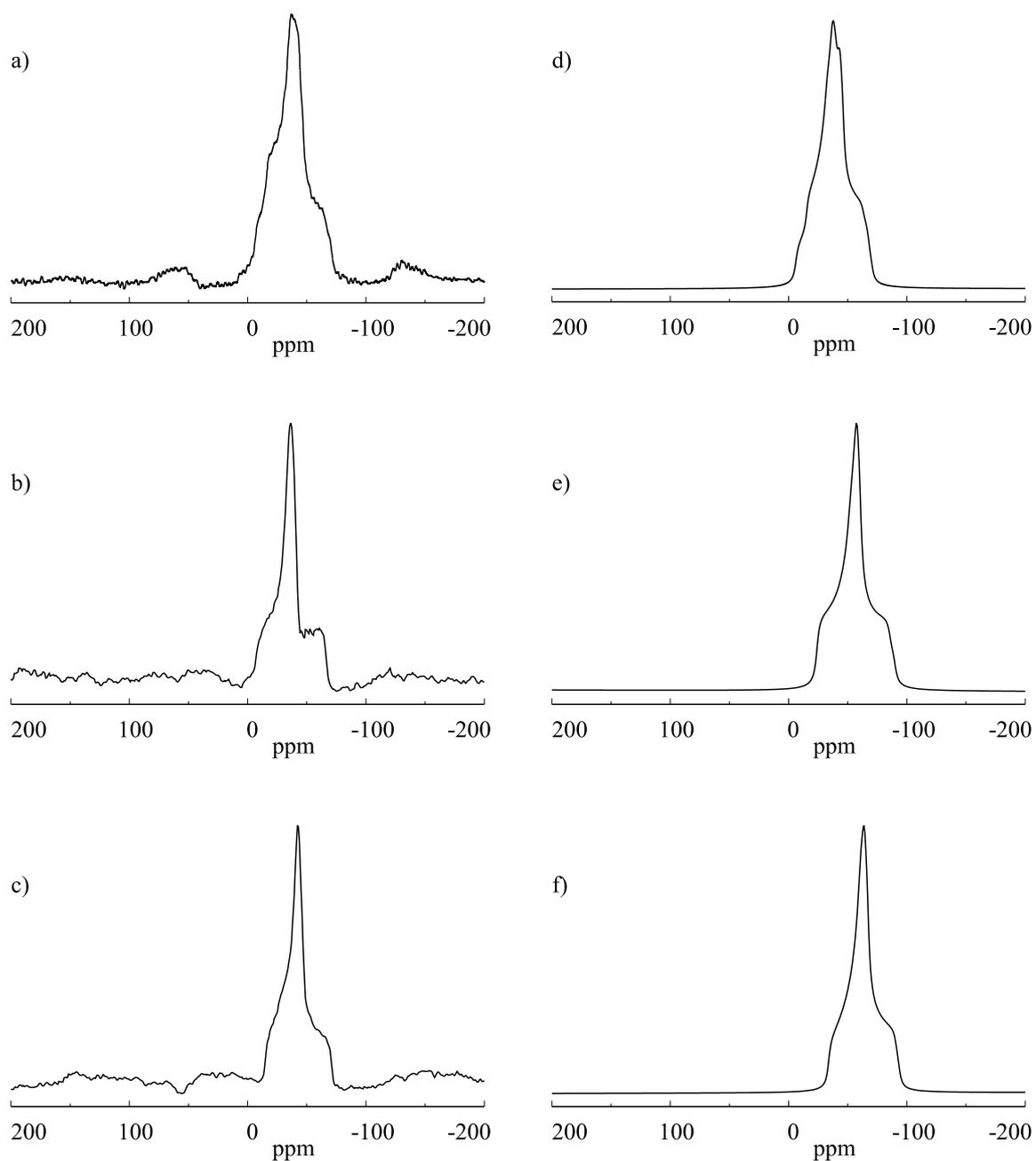


Abb. 3.4:  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MQMAS-NMR-Spektrum von **1**

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

---



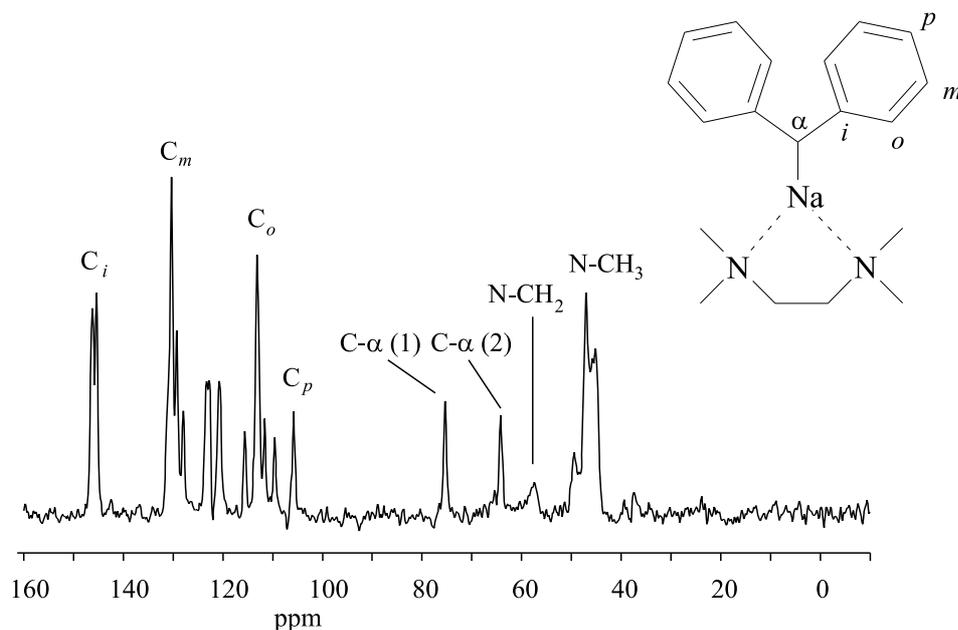
**Abb. 3.5:** a)  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **1** (Zentralübergang),  
b) und c) Projektionen der Natriumspezies 1 und 2 aus dem MQMAS-Spektrum,  
d) bis e) QUASAR-Simulationen der experimentellen Spektren

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

---

*ipso*-; 130.2-128.0 ppm *meta*-; 122.8 ppm; 120.7 ppm; 115.6 ppm; 113.2 ppm *ortho*-; 111.6 ppm; 109.6 ppm; 105.8 ppm *para*-Kohlenstoff; 75.4 ppm C- $\alpha$ (1); 64.2 ppm C- $\alpha$ (2); 57.4 ppm N-CH<sub>2</sub>; 49.4-45.1 ppm N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Die chemische Verschiebung des C- $\alpha$ (1) mit 75.4 ppm stimmt sehr gut mit dem Wert von 74.8 ppm aus Lösungsmessungen an Diphenylnatrium überein, der für ein Kontaktpaar Kohlenstoff-Natrium gemessen wurde.<sup>[100]</sup> Die Kohlenstoffresonanz ist gegenüber der eines solvensseparierten Kohlenstoffs um ca. 9 ppm hochfeldverschoben. Damit lässt sich das Signal bei 74.8 ppm (C- $\alpha$  (1)) dem einfachen Kontaktion zuordnen, während der zweifach von Natrium koordinierte Kohlenstoff im vorliegenden Tetramer von **1** anhand der zusätzlichen Hochfeldverschiebung dem Signal bei 64.2 ppm (C- $\alpha$  (2)) zugeordnet werden kann. Die übrigen Signale im aromatischen Bereich lassen sich unter Zuhilfenahme der Daten aus den Lösungsmessungen nicht genau zuordnen. Ihr Auftreten im <sup>13</sup>C-Spektrum ist wahrscheinlich auf die kristallographisch unterschiedlichen Umgebungen der Kohlenstoffatome im Kristall von **1** zurückzuführen, die sich aus der tetrameren Anordnung ergeben.



**Abb. 3.6:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-SELTICS-NMR-Spektrum von **1**

### 3.1.2 Diphenylmethylnatrium·PMDTA (2)

Die Verbindung Diphenylmethylnatrium·PMDTA (**2**) bildet, ähnlich wie **5**, wegen des sterisch anspruchsvollen Liganden N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) keine Ringe oder Ketten aus. Die Röntgenstruktur von **2** wurde ebenfalls von *Weiss et al.* bestimmt und ist in Abb. 3.7 gezeigt.<sup>[95]</sup> Im Kristall von **2** (s. Abb. 3.7) finden sich einzelne Kontaktionenpaare aus Anion, Kation und Ligand, in denen das Natriumatom sandwichartig von Carbanion und dem Liganden PMDTA umgeben ist. Die asymmetrische Einheit enthält zwei strukturell unterschiedliche Monomere, die um ca. 90° gedreht zueinander angeordnet sind. In den einzelnen Monomeren unterscheiden sich die Orientierungen von Carbanion zum Liganden durch Rotation um 180°, woraus sich unterschiedliche Atomabstände und Winkel ergeben. In einem Ionenpaar liegt das Natriumatom fast symmetrisch zu den beiden Phenylringen, während sich im anderen Ionenpaar eine weniger symmetrische Anordnung ergibt. In beiden Ionenpaaren sind die jeweils kürzesten Na-C-Abstände diejenigen zu den Brückenkohlenstoffen mit 262 bzw. 275 pm. Diese sind wie bei **1**  $sp^2$ -hybridisiert. Im Gegensatz zu **1** liegen aber bei **2** die Phenylringe in koplanarer Anordnung vor.

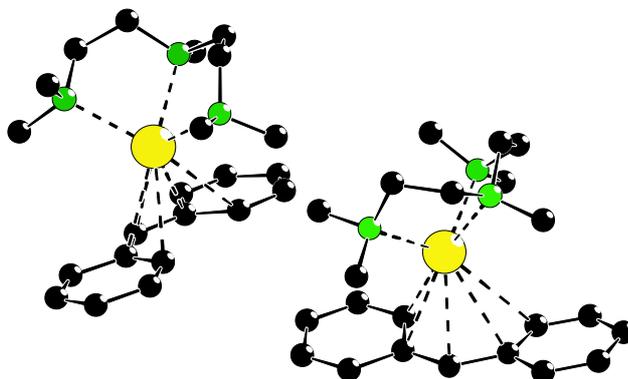
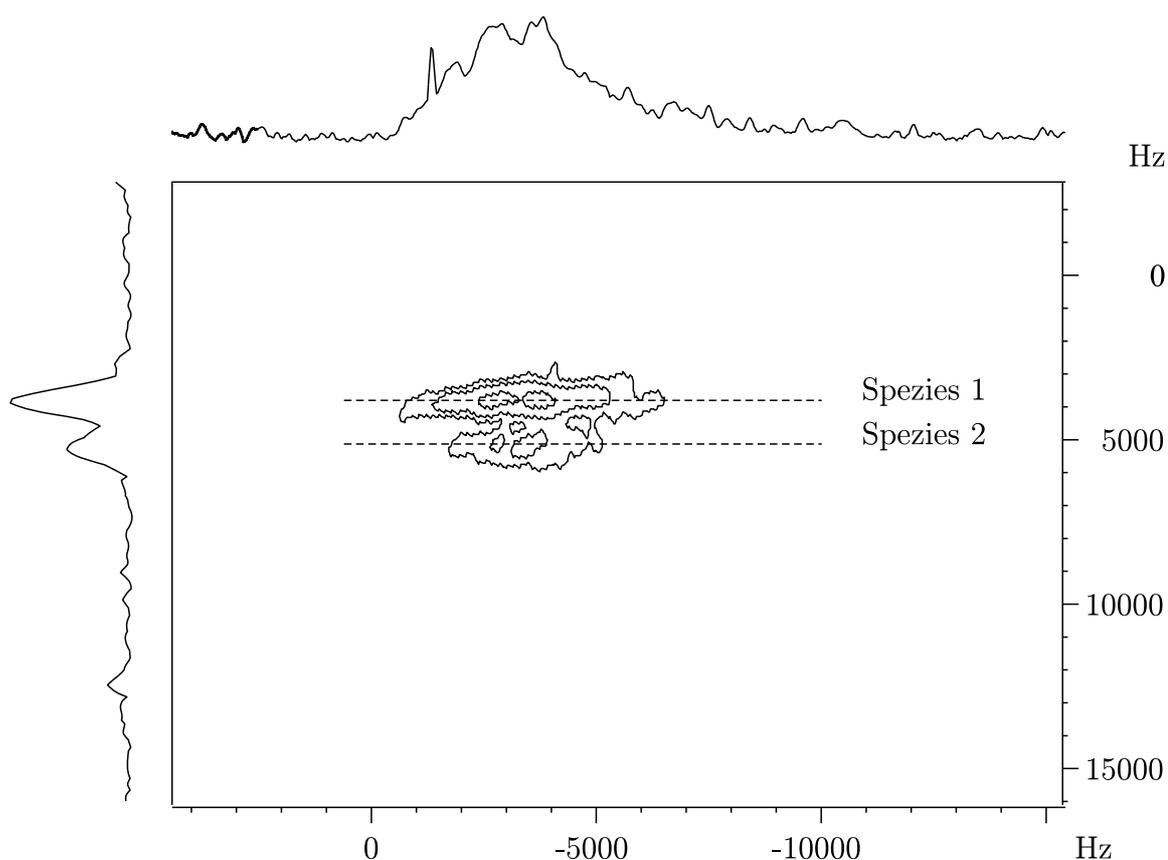


Abb. 3.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2**

Das Vorkommen zweier verschiedener Natriumspezies spiegelt sich auch bei **2** im Zentralübergang des  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum wieder, dessen Form (s. Abb. 3.9a)) auf eine Überlagerung von zwei Signalen mit sehr ähnlichen Quadrupolkopplungsparametern schließen lässt.

Zur Auflösungsverbesserung der einzelnen Signale im  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2** wurde daher ein 2D-MQMAS-Spektrum angefertigt, in dem zwei Signale aufgelöst werden konnten (s. Abb. 3.8). Die Parameter der Quadrupolkopplung

der aus dem MQMAS-Spektrum erhaltenen Teilspektren ergeben sich nach Simulation wie folgt: Spezies 1:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.80$  MHz,  $\eta_Q = 0.50$ ,  $\delta = -5.0$  ppm; Spezies 2:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.70$  MHz,  $\eta_Q = 0.60$ ,  $\delta = -7.0$  ppm. Die Summe der simulierten Einzelspektren (s. Abb. 3.9e) und f)) für die Spezies Na1 und Na2 führt auch hier in guter Näherung zum Zentralsignal des MAS-Spektrums, obwohl die Auswertung des MQMAS-Spektrums durch das im Vergleich zum Fall von **1** schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis und die schlechtere Trennung der Signale in der  $F_1$ -Achse erschwert wurde.

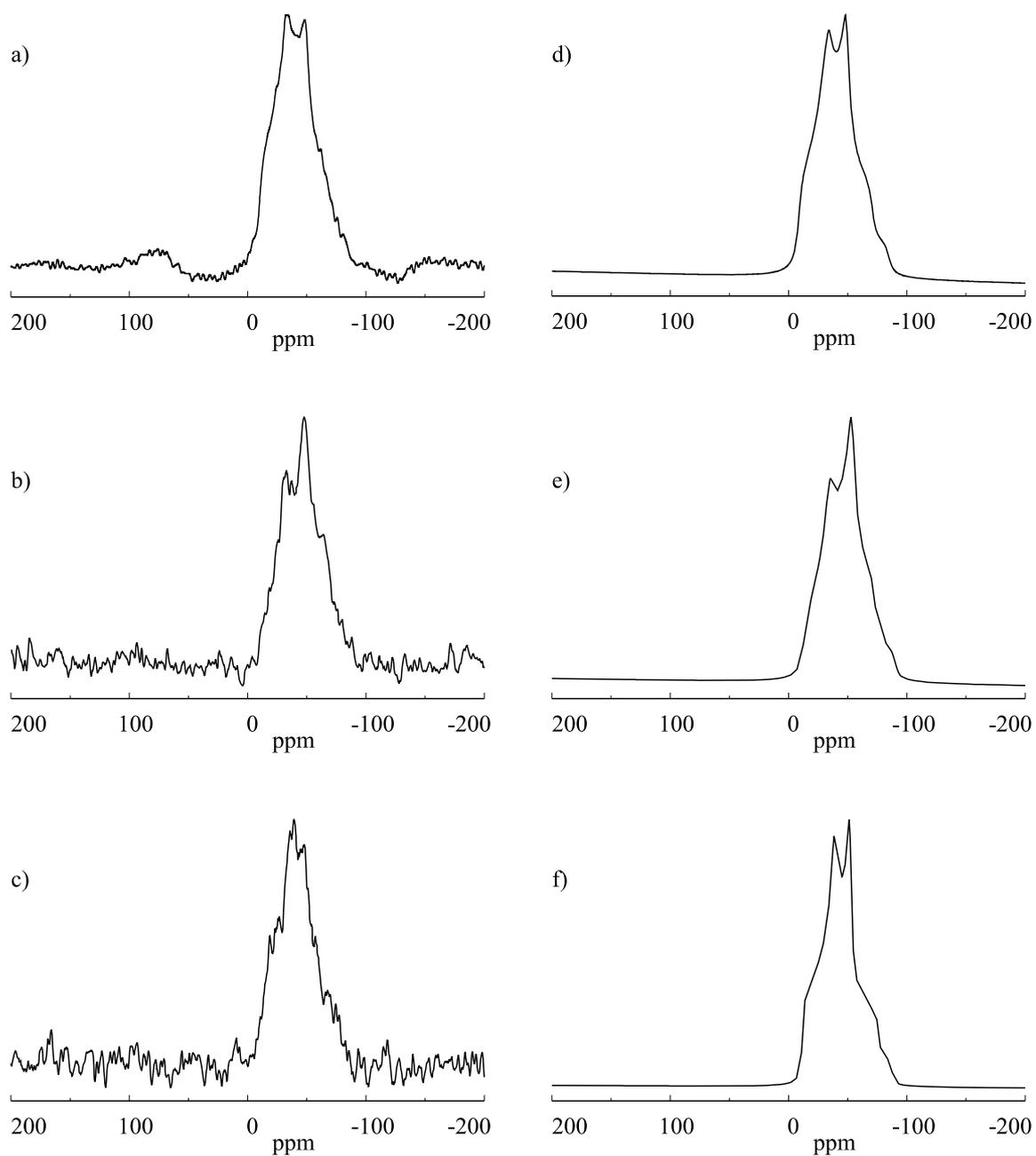


**Abb. 3.8:**  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MQMAS-NMR-Spektrum von **2**

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **2** (Abb. 3.10) wurde ebenfalls analog zu Daten aus Lösungsmessungen an verschiedenen alkalimetallorganischen Verbindungen des Diphenylmethans vorgenommen:<sup>[98,99]</sup> 144.4 ppm *ipso*-; 130.0 ppm *meta*-; 123.4 ppm *ortho*-; 110.3 ppm *para*-Kohlenstoff; 75.4 ppm C- $\alpha$ (1); 45.0 ppm N-CH<sub>3</sub>; 36.2 ppm N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Im Gegensatz zum  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **1** finden sich bei **2** nur einfache Signalsätze für die unterschiedlichen Kohlenstoffatome. Dies wurde auch im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

---



**Abb. 3.9:** a)  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **2** (Zentralübergang),  
b) und c) Projektionen der Natriumspezies 1 und 2 aus dem MQMAS-Spektrum,  
d) bis f) QUASAR-Simulationen der experimentellen Spektren

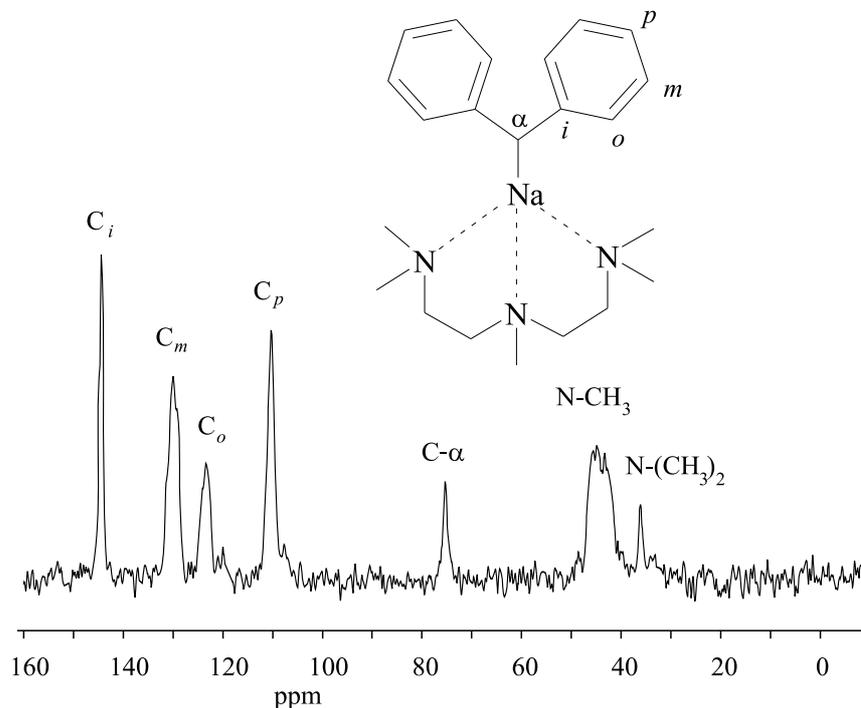


Abb. 3.10:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **2**

**5** beobachtet, das strukturell ähnliche monomere Einheiten im Festkörper bildet (s. Kap. 3.1.5). Weiterhin fällt auf, dass die Signale der Methylen-Kohlenstoffe des PMDTA-Liganden im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum bei Raumtemperatur nicht sichtbar sind. Dies deutet auf den Effekt des *dipolar broadening*<sup>[101,102]</sup> hin, das durch eine hohe Beweglichkeit dieser Gruppen im Liganden verursacht wird.

### 3.1.3 Fluorenylnatrium·TMEDA (**3**)

Im Fluorenylnatrium·TMEDA-Komplex (**3**) bilden die Fluorenylnatrium-Einheiten mit dem Liganden TMEDA eine polymere Kette aus, in der die einzelnen Natriumionen die Scheitelpunkte der durch die Kette gebildeten Zick-Zack-Anordnung einnehmen. Die carbanionischen Reste liegen dabei allerdings nicht symmetrisch zwischen den einzelnen Natriumatomen, wodurch sich unterschiedliche Na–C-Abstände zu beiden Seiten ergeben. Zur einen Seite beträgt der Na–C-Abstand 263 pm, zur anderen Seite hingegen 277 pm. Der Winkel C–Na–C an den Scheitelpunkten der Kette beträgt  $123.6^\circ$ . Die Strukturaufklärung im Festkörper erfolgte durch *Weiss et al.*

mittels Röntgenstrukturanalyse.<sup>[96]</sup> Ein Ausschnitt aus der Röntgenstruktur ist in Abb. 3.11 dargestellt.

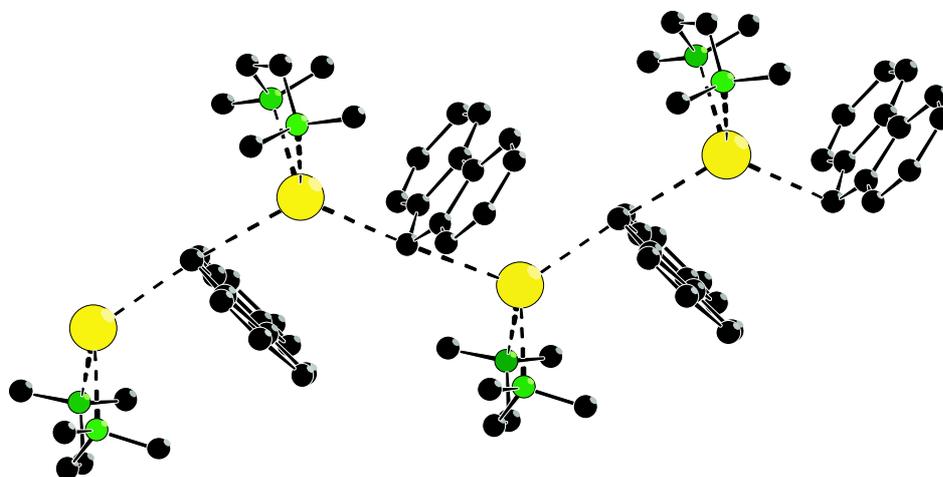


Abb. 3.11: Ausschnitt aus der Röntgenstruktur von **3**

Für **3** wurde das in Abb. 3.12 a) gezeigte  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum gemessen. Die Quadrupolkopplungsparameter wurden durch Simulation wie folgt bestimmt:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.04$  MHz,  $\eta_Q = 0.05$ ,  $\delta = -20.0$  ppm. Zur Auswertung wurde nur der Zentralübergang berücksichtigt. Im Spektrum selbst sind nur sehr schwache Rotationsseitenbanden zu erkennen.

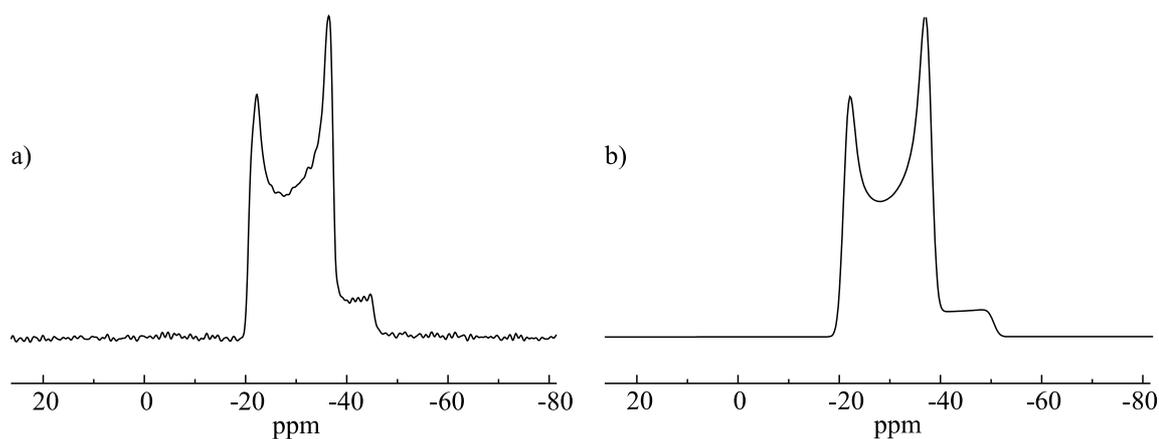


Abb. 3.12: a)  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **3** (Zentralübergang),  
b) QUASAR-Simulation von a)

Desweiteren wurde ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum der Substanz angefertigt (s. Abb. 3.13). Die Zuordnung der Signale im Festkörper erfolgte analog den Zuordnungen in Lösung an Fluorenyllithium·Methyl-THF.<sup>[100]</sup> 135.1 ppm C-10,13; 122.3 ppm C-11,12; 120.5 ppm C-2,4,5,7; 117.7 ppm C-1,8; 113.0/112.2 ppm C-3,6; 72.2 ppm C-9; 58.5 ppm TMEDA-CH<sub>2</sub>; 46.5 ppm TMEDA-CH<sub>3</sub>.

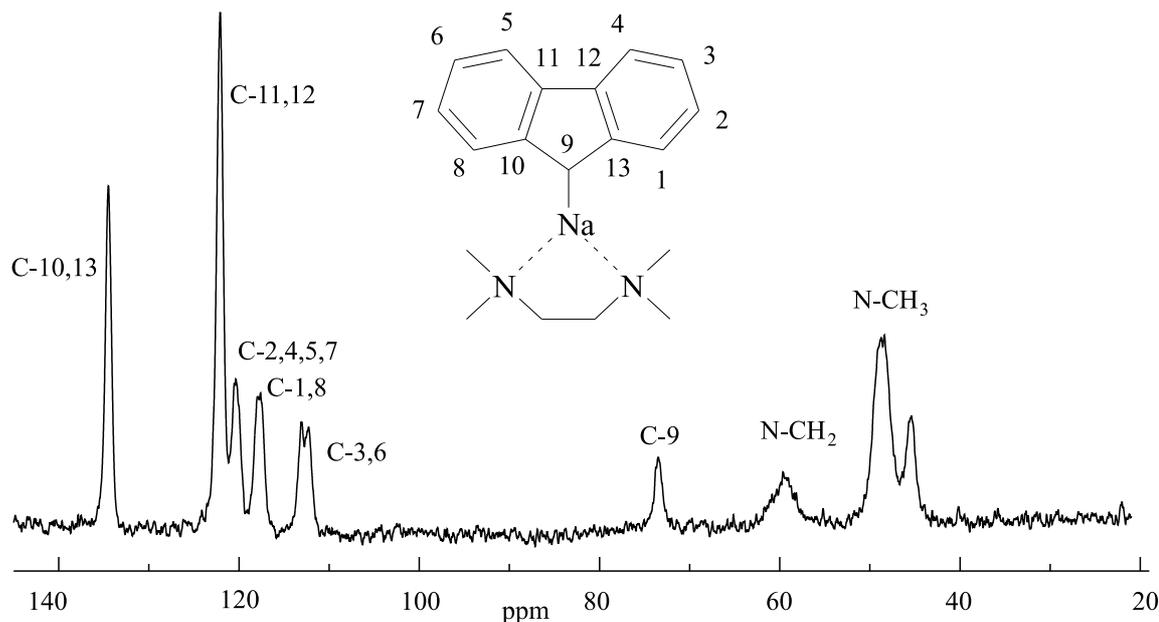


Abb. 3.13:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **3**

### 3.1.4 Fluorenylnatrium·TMPDA (**4**)

Im Fluorenylnatrium·TMPDA-Komplex (**4**) bilden vier Natriumatome mit den Anion und dem Komplexliganden N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin (TMPDA) ein cyclisch-tetrameres Aggregat ähnlich Verbindung **1**, in dem jeweils 2 sich gegenüberliegende Natriumatome die gleiche Umgebung aufweisen. Die Struktur von **4** wurde ebenfalls durch *Weiss et al.* mittels Röntgenbeugung aufgeklärt und ist in Abb. 3.14 dargestellt.<sup>[96]</sup> Ein Natriumatom (Na1) befindet sich in der Umgebung beider Fünfringe der benachbarten Fluorenyl-Einheiten mit den kürzesten Abständen jeweils zu den Methin-Kohlenstoffatomen (266 bzw. 272 pm). Das andere Natriumatom (Na2) hingegen besitzt die kürzesten Na-C-Abstände zu einem Fünfring (270 pm) und hat längere Kontakte zu einem der *ortho/meta*-Kohlenstoffe eines annelierten Sechsrings

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

---

(299 bzw. 307 pm). Ein vergrößelter Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit den Umgebungen der einzelnen Natriumspezies ist in Abb. 3.15 dargestellt. Auch die TMPDA-Liganden tragen zur unterschiedlichen Umgebung der Natriumatome bei, was sich in unterschiedlichen Na–N-Abständen zeigt. Die Elementarzelle enthält weiterhin ein Molekül Benzol.

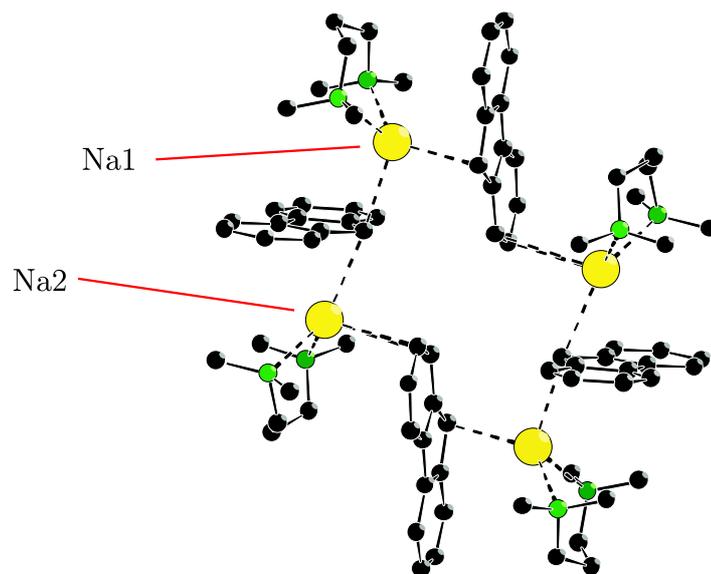


Abb. 3.14: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4**

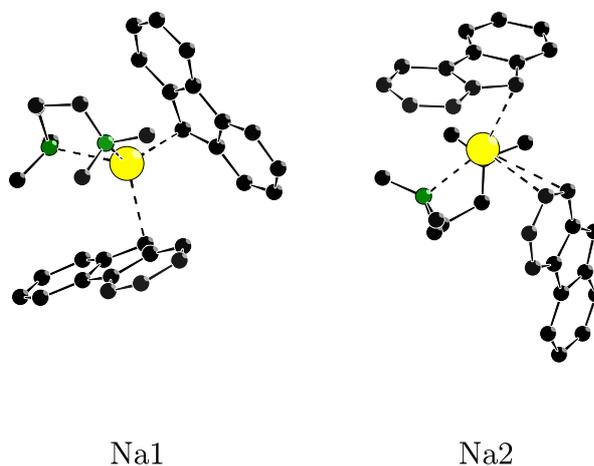


Abb. 3.15: Vergrößerung der einzelnen Natriumspezies im Tetramer von **4**

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

Wie im Hinblick auf die Kristallstruktur zu erwarten ist, findet man im  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **4** (Abb. 3.18) ein breites Signal, das durch die Überlagerung von Signalen mit hohen Linienbreiten verursacht wird, die von kristallographisch unterschiedlichen Spezies stammen. Daher wurde zur Trennung der einzelnen Signale ein 2D-MQMAS-Spektrum von **4** angefertigt, in dem im Wesentlichen zwei Signale aufgelöst werden konnten. (s. Abb. 3.16)

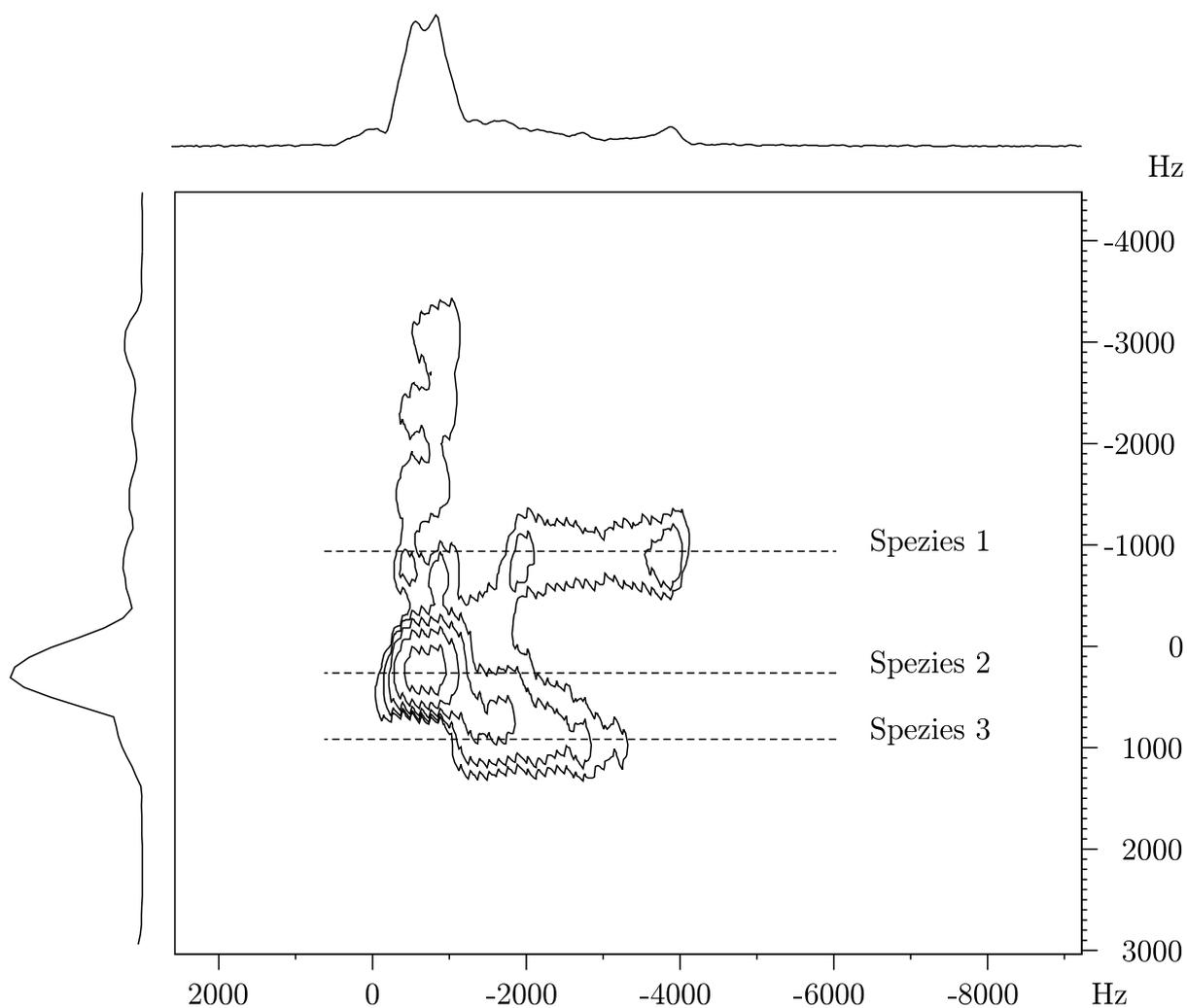


Abb. 3.16:  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MQMAS-NMR-Spektrum von **4**

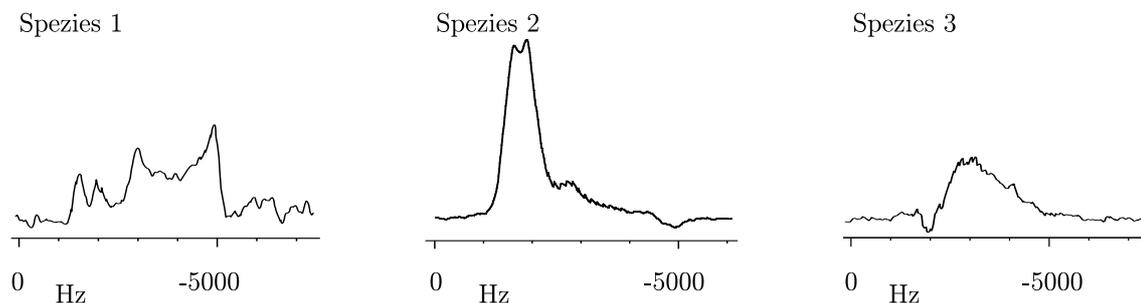


Abb. 3.17: Einzelne Spuren aus dem MQMAS-Spektrum von 4

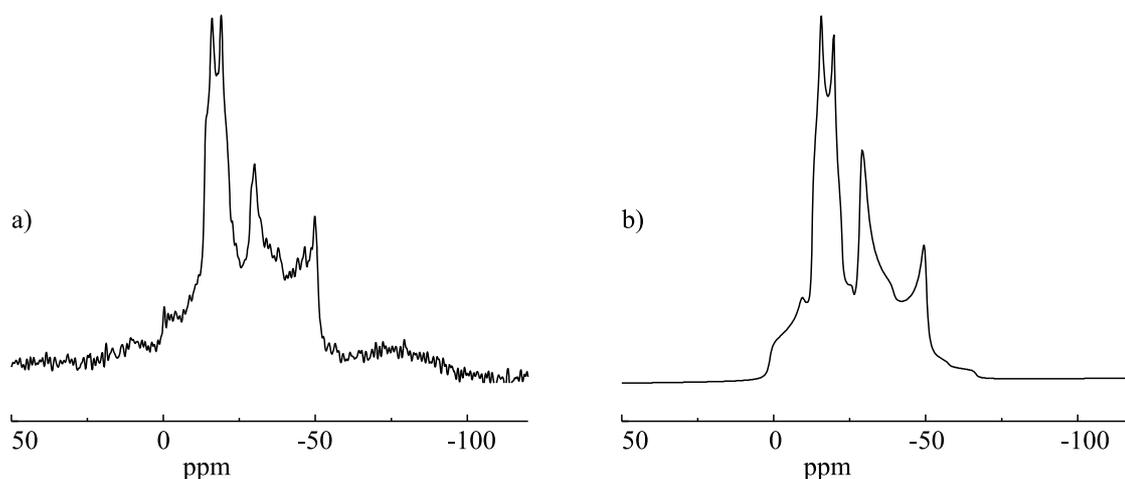
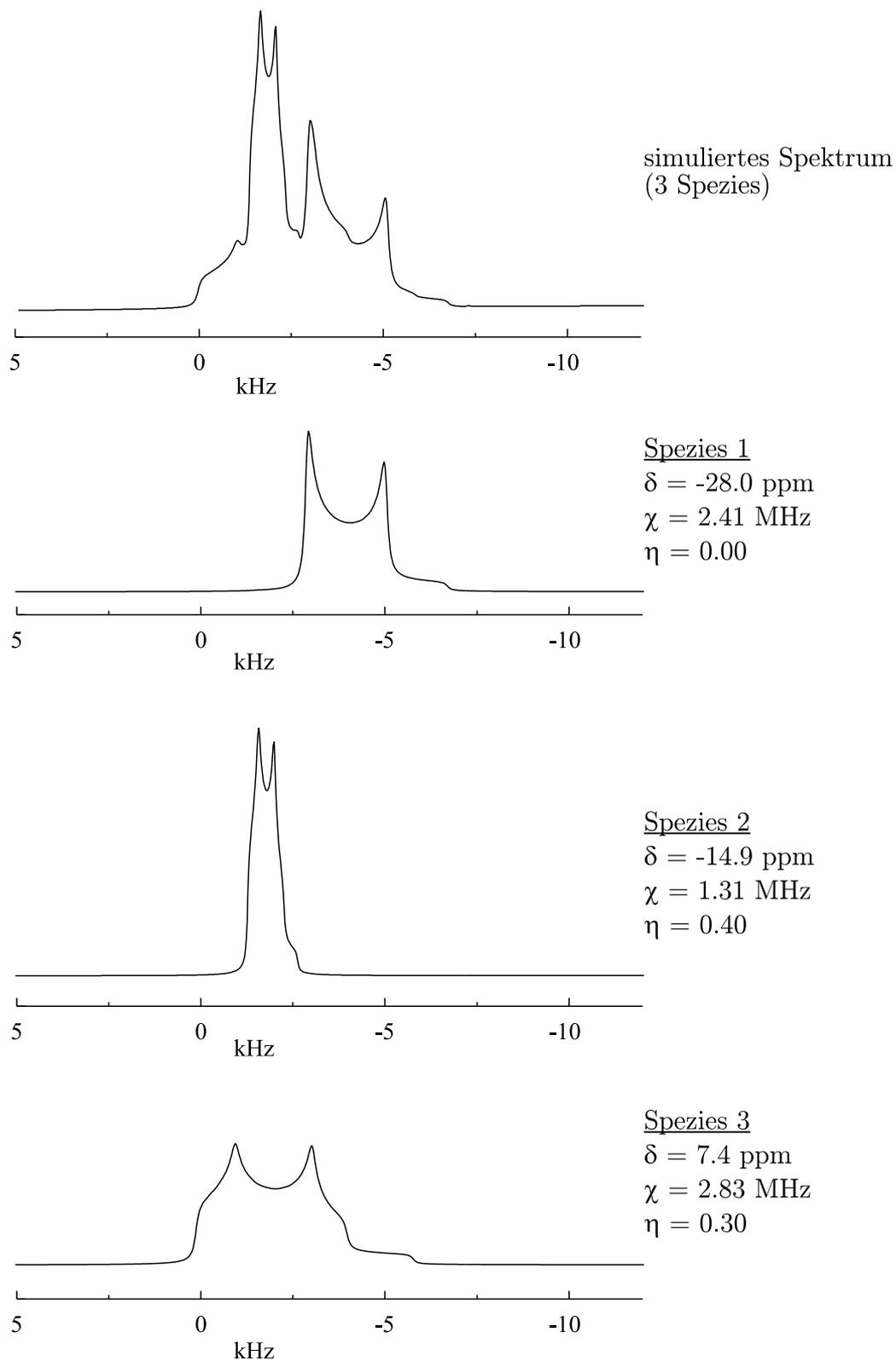


Abb. 3.18: a)  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 4 (Zentralübergang),  
b) QUASAR-Simulation von a)

Durch Simulation der im 2D-Spektrum getrennt aufgelösten Signale konnten die Quadrupolkopplungsparameter der beiden Spezies ermittelt werden. Die Werte für Verbindung 4 sind wie folgt: Na1:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.41 \text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0.00$ ,  $\delta = -28.0 \text{ ppm}$ ; Na2:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 1.31 \text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0.40$ ,  $\delta = -14.9 \text{ ppm}$ . Die Summe der simulierten Einzelspektren für Spezies 1 und 2 führt in guter Näherung zum Signal des MAS-Spektrums. Durch Einbeziehung einer dritten Spezies, die sich als intensitätsschwacher „Signalfuß“ neben dem wesentlich intensiveren Signal der zweiten Spezies im MQMAS-Spektrum findet, lässt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellem MAS-Spektrum erreichen. (s. Abb. 3.16 und 3.19) Aufgrund der geringen Intensität und der chemischen Verschiebung von 7.4 ppm für diese dritte Spezies handelt es sich dem Anschein nach um eine Verunreinigung.

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

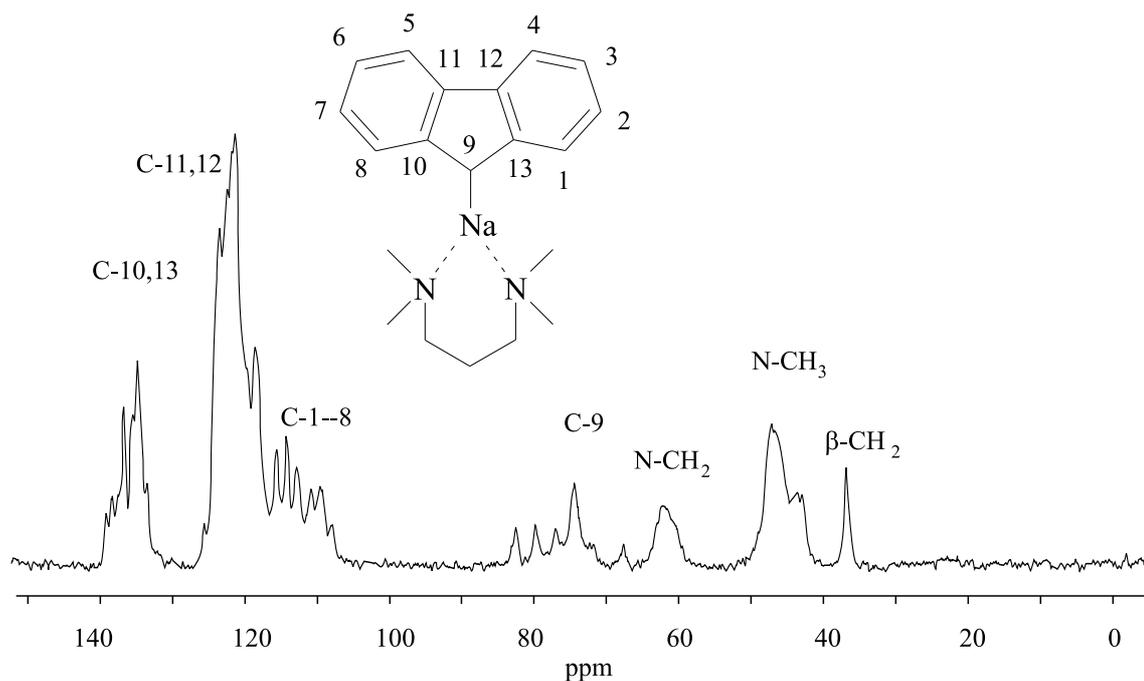
---



**Abb. 3.19:** QUASAR-Simulationen des  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektrums von **4** und der einzelnen Teilspektren (nur Zentralübergänge)

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **4** (Abb. 3.20) erfolgte nach Daten aus Messungen in Lösung.<sup>[100]</sup> Im Einzelnen ergeben sich die Resonanzen zu: 139.9 – 135.6 ppm C-10,13; 124.2, 122.1 ppm C-11,12, Kristallbenzol; 116.3 – 110.3 ppm C-1–8; 83.2 – 75.0 ppm C-9; 63.0 ppm N-CH<sub>2</sub>; 47.8, 44.5 ppm N-CH<sub>3</sub>; 37.5 ppm  $\beta$ -CH<sub>2</sub>.



**Abb. 3.20:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **4**

Erwartungsgemäß ergeben die unterschiedlichen kristallographischen Umgebungen der Kohlenstoffatome Anlass zu breiten und stark strukturierten Signalen im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum, die aus einer Überlagerung der Signale von Kohlenstoffatomen mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen entstehen. Die Signale von C-9 sollten nach einer Untersuchung von *Hart et al.* je nach ihrer Umgebung unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. So sollte ein Kontaktpaar Kohlenstoff-Natrium eine chemische Verschiebung von  $\approx 83$  ppm aufweisen, ein solvenssepariertes Ionenpaar mit isoliertem Kohlenstoff  $\approx 80$  ppm.<sup>[100]</sup> Bei beiden Verschiebungswerten finden sich Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **4**. Auf eine detailliertere Auswertung und Zuordnung dieser Signale wurde allerdings verzichtet.

### 3.1.5 Fluorenylnatrium·PMDTA (5)

Im Kristall des Fluorenylnatrium·PMDTA-Komplexes (**5**) finden sich im Gegensatz zu den bereits besprochenen Fluorenylnatriumkomplexen **3** und **4** monomere Einheiten aus Kation, Anion und Ligand. Dies wird durch den sterisch sehr anspruchsvollen Komplexbildner PMDTA verursacht, der das Natriumatom zusammen mit dem Anion sandwichartig umgibt. Das Natrium liegt hierbei azentrisch über dem zentralen Fünfring des Fluorengerüsts. Der Abstand Na–Methin-Kohlenstoff ist mit 262 pm gleich groß wie der entsprechende Abstand in Verbindung **2**. Dort finden sich zwei leicht unterschiedlich koordinierte Natrium-Atome, die eine zu **5** ähnliche Struktur aufweisen. Die Struktur der Verbindung wurde ebenfalls von *Weiss et al.* durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt und ist in Abb. 3.21 dargestellt.<sup>[96]</sup>

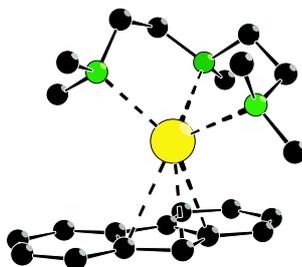
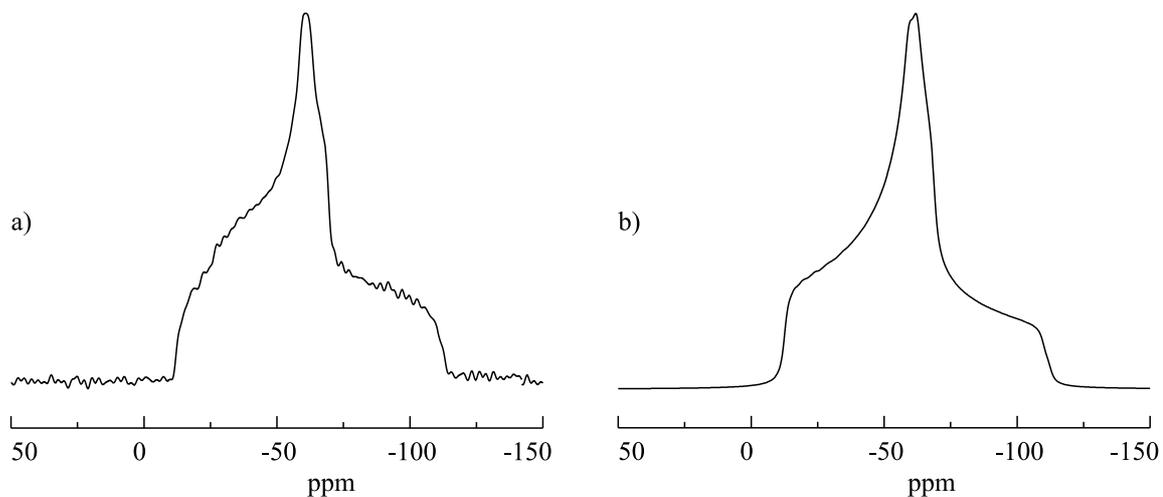


Abb. 3.21: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5**

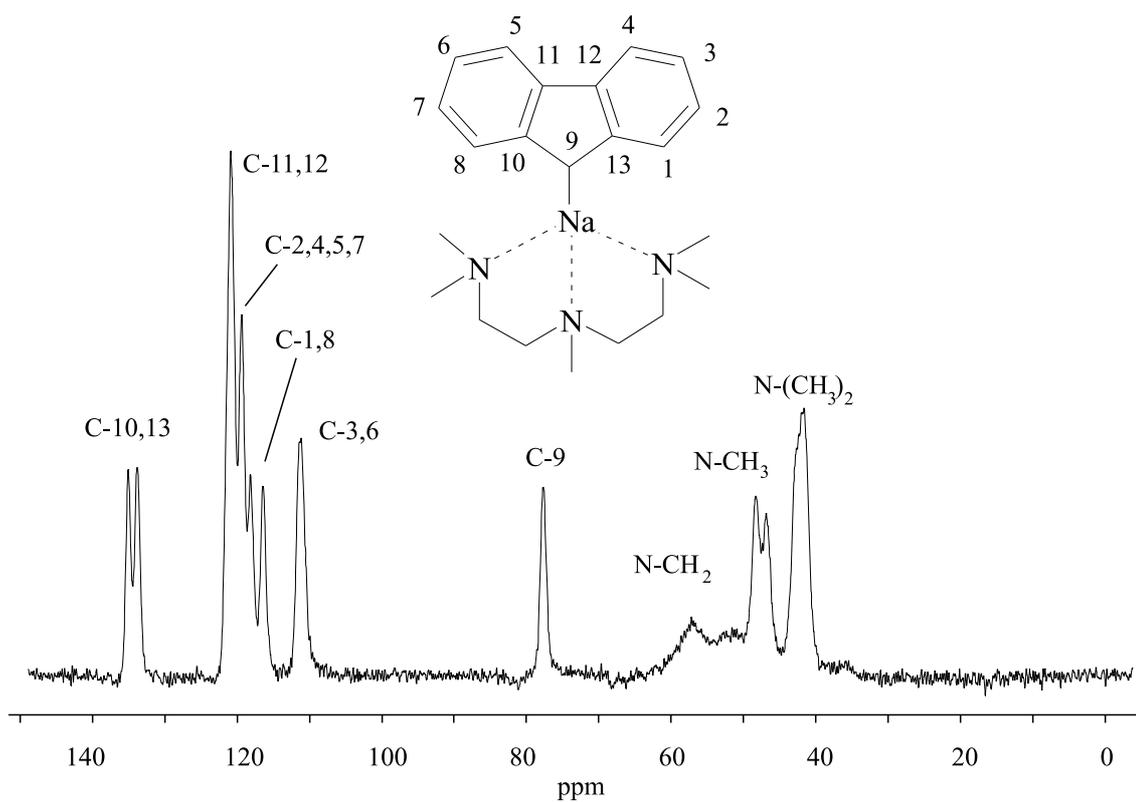
Erwartungsgemäß zeigt der Zentralübergang im  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **5** (Abb. 3.22) ein Signal, das nur von einer Spezies hervorgerufen wird. Die Quadrupolparameter wurden daraus wie folgt bestimmt:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.97\text{ MHz}$ ,  $\eta_Q = 0.90$ ,  $\delta = -12.1\text{ ppm}$ .

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **5** (Abb. 3.23) wurden die Signale wie folgt zugeordnet:<sup>[100]</sup> 136.1, 134.9 ppm C-10,13; 121.9 ppm C-11,12; 120.4 ppm C-2,4,5,7; 119.2 ppm, 117.4 ppm C-1,8; 112.1 ppm C-3,6; 78.5 ppm C-9; 57.9 ppm N-CH<sub>2</sub>; 49.0, 47.5 ppm N-CH<sub>3</sub>; 42.2 ppm N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### 3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN



**Abb. 3.22:** a)  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **5** (Zentralübergang),  
b) QUASAR-Simulation von a)



**Abb. 3.23:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **5**

### 3.1.6 Triphenylmethylnatrium·TMEDA (6)

Bei der Verbindung Triphenylmethylnatrium·TMEDA (**6**) handelt es sich um ein Kontaktionenpaar, in dem das Natriumion einerseits durch den TMEDA-Liganden und andererseits durch das Triphenylmethylcarbanion komplexiert ist. Der Abstand zum  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Triphenylmethylanions beträgt 264 pm. Dieses besitzt einen ausgeprägten  $sp^2$ -Charakter, was sich in den Bindungswinkeln zeigt, die nur gering von  $120^\circ$  abweichen. Der  $\alpha$ -Kohlenstoff ragt um 0.39 pm aus der Ebene heraus, die von den drei *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe gebildet wird. Das Natriumatom befindet sich dabei bezüglich dieser Ebene nicht völlig zentrisch über dem  $\alpha$ -Kohlenstoff. Die drei Phenylringe sind gegenüber der Ebene um Winkel zwischen  $27$  bis  $35^\circ$  propellerartig verdreht. Bemerkenswert bei dieser Verbindung ist, dass sich ein kürzerer Na-C-Kontakt zu einem Kohlenstoff eines Phenylringes der benachbarten Triphenylmethylnatrium-Einheit ergibt. Dadurch bilden die einzelnen Einheiten eine Art Kettenstruktur aus. Ein Ausschnitt aus der Röntgenstruktur, die von *Weiss et al.* bestimmt wurde, ist in Abb. 3.24 gezeigt.<sup>[97]</sup>

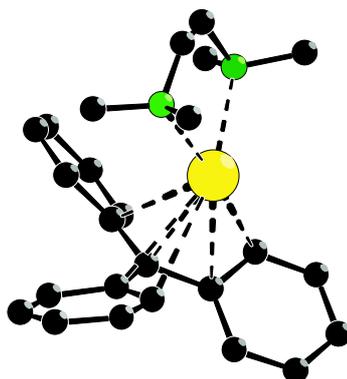
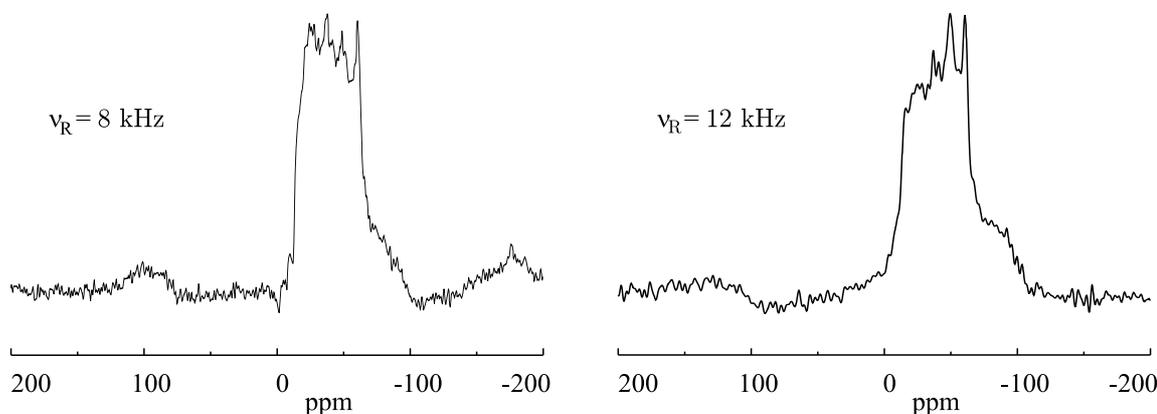


Abb. 3.24: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **6**

Um eine sichere Bestimmung der Quadrupolkopplungsparameter von **6** zu gewährleisten, wurden  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren bei verschiedenen Rotationsfrequenzen angefertigt. Die gemessenen Spektren unterscheiden sich allerdings deutlich in der Form des Zentralübergangs voneinander, der bei den verwendeten Rotationsfrequenzen von 6 bis 12 kHz verzerrt war und nicht die typische Form eines anisotrop verbreiterten Zentralübergangs aufweist (s. Abb. 3.25). Versuche, die Quadrupolparameter durch Simulation dieser Zentralübergänge zu ermitteln, scheiterten zunächst an der schlechten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die Bestimmung der Quadrupolparameter wurde daher an einem Spektrum durchgeführt, das mit

einer Rotationsfrequenz von 15 kHz gemessen wurde (vgl. Abb. 3.26). Die damit bestimmte Quadrupolkopplungskonstante dürfte damit sicherlich mit einem größeren Fehler behaftet sein, als die bei den anderen Untersuchungen an natriumorganischen Verbindungen in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten. Dies zeigt sich an der bei dieser Rotationsfrequenz nur mäßig guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Eine Verbesserung der Linienform würde sich durch Experimente bei höheren Rotationsfrequenzen und höheren Feldstärken erzielen lassen.<sup>[19]</sup> Dies war aber aus technischen Gründen bei der hier vorliegenden Untersuchung nicht möglich, da die Rotationsfrequenz von 15 kHz die höchstmögliche Rotationsfrequenz des zur Verfügung stehenden Probenkopfes darstellte.

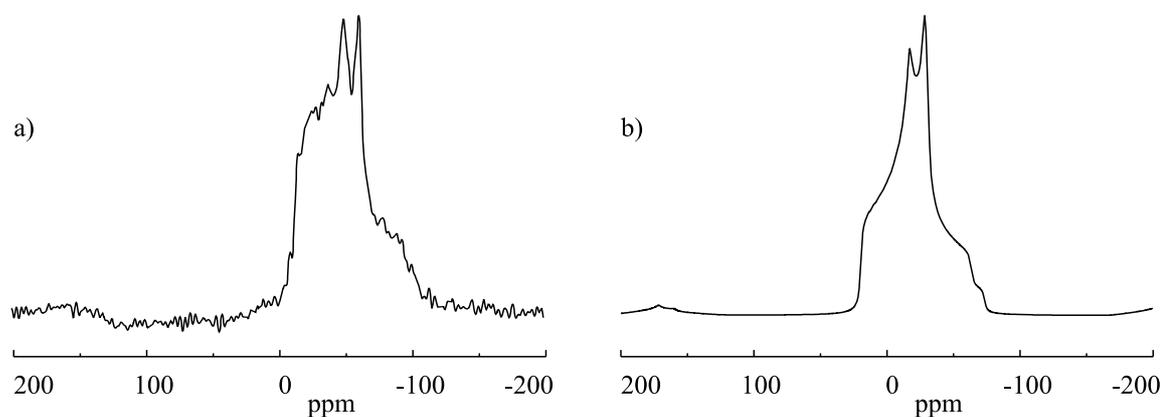


**Abb. 3.25:**  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von **6** bei verschiedenen Rotationsfrequenzen (Zentralübergang)

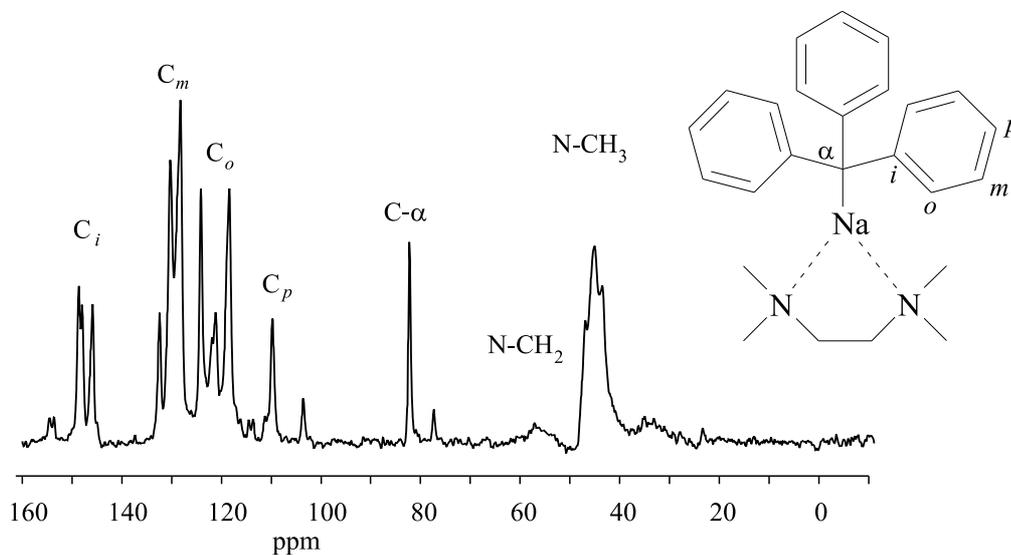
Laut Röntgenstrukturuntersuchung<sup>[97]</sup> ist in **6** nur eine Natriumspesies vorhanden. Die Quadrupolkopplungsparameter dieser Spesies wurden durch Simulation wie folgt bestimmt:  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.95$  MHz,  $\eta_Q = 0.75$ ,  $\delta = -11.5$  ppm.

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **6** (Abb. 3.27) wurden die Signale analog zu Lösungsdaten wie folgt zugeordnet:<sup>[99]</sup> 148.1, 146.0 ppm *ipso*-; 130.4, 128.5 ppm *meta*-; 124.4, 121.5, 118.8 ppm *ortho*-; 110.0 ppm *para*-Kohlenstoff; 82.8 ppm C- $\alpha$ ; 58.0 ppm N-CH<sub>2</sub>; 46.2 ppm N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die chemische Verschiebung des  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atoms zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Werten von Messungen aus Lösung, bei denen für ein Kontaktionenpaar Kohlenstoff-Natrium eine chemische Verschiebung von 86.1 ppm gefunden wurde. Für einen solvensseparierten Kohlenstoff hingegen wurde in dieser Untersuchung ein Wert von 90.2 ppm ermittelt.<sup>[100]</sup>

3. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN  
NATRIUMORGANISCHEN AGGREGATEN



**Abb. 3.26:** a)  $^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **6** ( $\nu_R = 15$  kHz, Zentralübergang),  
b) QUASAR-Simulation von a)



**Abb. 3.27:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **6**

## 3.2 Zusammenfassung und Diskussion

In der Literatur finden sich zahlreiche Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen zu den Quadrupolkopplungsparametern anorganischer Verbindungen des Natriums. Für organische Verbindungen des Natriums hingegen findet sich in der Literatur keine diesbezügliche Untersuchung. Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse stellen daher erstmalig Struktur und Quadrupolkopplungsparameter natriumorganischer Verbindungen zueinander in Beziehung.

Eine Übersicht über die durch Simulation der experimentellen Spektren mit dem Programm QUASAR<sup>[103,104]</sup> bestimmten Quadrupolparameter gibt Tab. 3.1. Die Quadrupolwechselwirkung ist beim Nuklid  $^{23}\text{Na}$  die dominierende Wechselwirkung. Daher mussten zur Simulation der experimentellen Spektren bei keiner der untersuchten Verbindungen dipolare Anteile berücksichtigt werden, um die Linienform korrekt wiederzugeben. Eine Übersicht über alle bei der Simulation berücksichtigten Werte ( $\nu_R$ , CSA, Lorentz- bzw. Gauß-Anteil etc.) findet sich im Anhang auf S. 123.

Alle in der vorliegenden Untersuchung gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten liegen, bis auf eine Ausnahme, im Bereich von 2 bis 3 MHz. Die mit 1.34 MHz kleinste Quadrupolkopplungskonstante der untersuchten Verbindungen wird bei einer der Spezies (Na2) im Tetramer von **4** beobachtet. Dieser kleine Wert, der deutlich von den anderen gemessenen Werten abweicht, ist wahrscheinlich auf die langen Na-C-Kontakte zu einer Seite zurückzuführen. Der Abstand Na-C zu den Kohlenstoffen des Phenytringes der benachbarten Fluorenyleinheit (vgl. Na2 in Abb. 3.15) liegt mit 299 bzw. 307 pm deutlich über den Werten, die sich bei den anderen Verbindungen aus den Röntgenstrukturdaten ergeben. Typische Abstände Na-C liegen hier im Bereich von 262 bis 277 pm.

Bei **3** befindet sich das Natriumion in einer annähernd tetraedrischen Umgebung, die durch die beiden Stickstoffatome des TMEDA-Liganden und die beiden  $\alpha$ -Kohlenstoffe der benachbarten Fluorenyleinheiten gebildet wird. Diese symmetrische Umgebung spiegelt sich in vergleichsweise kleinen Quadrupolparametern von  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.04$  MHz und  $\eta_Q = 0.05$  für diese Natriumposition wider.

Bei einer der Natriumspezies (Na1) im cyclischen Tetramer von **1** ist die Koordination ebenfalls annähernd tetraedrisch, aber stärker verzerrt als bei **3**. Daraus resultieren mit  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.35$  MHz etwas größere Werte für die Quadrupolkopplungskonstante. Auch im Tetramer von **1** tritt der kleinere Wert der Quadrupolkopplungskonstanten und ein größerer Wert für den Asymmetrieparameter für die andere Natriumspezies

**Tab. 3.1:** Übersicht über die Quadrupolkopplungskonstanten der untersuchten natriumorganischen Verbindungen **1** – **6**

Verb.	Pos.	$\chi(^{23}\text{Na})$ (MHz)	$\eta_Q$	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)
<b>1</b>	1	2.35	0.85	-5.8
	2	2.22	0.90	-15.1
<b>2</b>	1	2.80	0.50	-5.0
	2	2.70	0.60	-7.0
<b>3</b>		2.04	0.05	-20.0
<b>4</b>	1	2.41	0.00	-28.0
	2	1.31	0.40	-14.9
<b>5</b>		2.97	0.90	-12.1
<b>6</b>		2.95	0.75	-11.5

auf (vgl. Na2 in Abb. 3.3), die wie bei **4** die größeren Na-C-Abstände mit 296 pm im Gegensatz zu 272 pm aufweist. Der Unterschied in der Quadrupolkopplungskonstanten ist hier allerdings mit  $\Delta\chi(^{23}\text{Na}) = 0.13$  MHz wesentlich geringer. (bei **4**:  $\Delta\chi(^{23}\text{Na}) = 1.04$  MHz) Beide Natriumpositionen in **1** weisen mit  $\eta_Q = 0.85$  bzw. 0.90 relativ große Asymmetrieparameter auf.

Die zweite Natriumspezies im Tetramer von **4** (Na1) liegt mit  $\chi(^{23}\text{Na}) = 2.38$  MHz etwas über den bereits besprochenen Werten. Das Natriumion ist hier ebenfalls verzerrt tetraedrisch durch den zweizähligen Stickstoffliganden TMPDA und zwei  $\alpha$ -Kohlenstoffe der Fluorenylgruppen koordiniert. Dies zeigt sich im kleinen Asymmetrieparameter von  $\eta_Q = 0.00$ .

Ist das Natriumion eher unsymmetrisch koordiniert, d.h. mehr als vierfach und mit unterschiedlichen Na-C-Abständen, wie im Falle von **5** und **6**, findet man mit  $\chi(^{23}\text{Na}) \approx 3$  MHz und  $\eta_Q = 0.75 - 0.90$  relativ große Werte für die Quadrupolparameter. In Verbindung **2** finden sich ähnliche Strukturen wie bei **5**. Hervorgerufen durch den dreizähligen und daher sterisch anspruchsvolleren Liganden PMDTA werden monomere Einheiten ausgebildet, für die man auch hier mit 2.70 bzw. 2.80 MHz re-

lativ große Quadrupolkopplungskonstanten beobachtet. Allen drei Verbindungen ist gemeinsam, dass sie mit 262 – 264 pm im Vergleich kurze Na-C-Abstände aufweisen.

Anhand ihrer chemischen Verschiebungen lassen sich die verschiedenen Natriumpositionen gut unterscheiden.

Bei den Natriumatomen, bei denen die kürzesten Na-C-Kontakte zu den anionischen  $\alpha$ -Kohlenstoffen der Fluorenyleinheiten auftreten, wie bei einer Natriumspezies in **1** und beiden Spezies bei **2**, beobachtet man eine chemische Verschiebung von  $-5$  bis  $-7$  ppm. Befindet sich ein Natriumatom hingegen über einem aromatischen Ring und erfährt somit einen aromatischen Ringstromeffekt wie bei der zweiten Spezies von **1**, wirkt sich dies unmittelbar auf die chemische Verschiebung aus. Es erfährt eine Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta \approx -10$  ppm auf ungefähr  $-15$  ppm. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um einen Phenytring oder einen formalen Cyclopentadienylring wie bei den untersuchten Fluorenylverbindungen **3**, **4** und **5** handelt. Im cyclischen Tetramer von **4** ist ein Natriumion gleichzeitig über zwei formalen Cyclopentadienyl-Systemen lokalisiert, wodurch sich die Ringstromeffekte zu einer chemischen Verschiebung von  $\approx -30$  ppm addieren. Bei **3** befindet sich das Natriumatom in der Umgebung zweier Cyclopentadienylringe, weist aber eine chemische Verschiebung von nur  $-20.0$  ppm auf. Der Grund hierfür könnte sein, dass sich das Natriumatom an den Scheitelpunkten einer Polymerkette azentrisch über den beiden Ringen befindet und somit einen schwächeren Ringstromeffekt erfährt. Die chemische Verschiebung in **6** liegt mit  $-11.5$  ppm zwischen den chemischen Verschiebungen der an  $\alpha$ -Kohlenstoffatome bzw. der hapto-artig gebundenen Natriumionen.

In der vorliegenden Untersuchung wurden erstmalig die Quadrupolparameter natriumorganischer Verbindungen bestimmt. Die Einordnung der experimentell ermittelten Werte in einen Gesamtzusammenhang, der sich aus literaturbekannten Messungen an ähnlichen Systemen oder Verbindungsklassen ergeben könnte, ist daher naturgemäß nicht möglich. Die bekannten Ergebnisse aus Messungen an strukturell ähnlichen lithiumorganischen Verbindungen sollen aber mit in die Diskussion einbezogen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Quadrupolparameter der untersuchten Natriumverbindungen dieselben Tendenzen zeigen wie die aus der Literatur bekannten Quadrupolparameter lithiumorganischer Verbindungen. Im Falle einer symmetrischen Umgebung des Natriumatoms, beispielsweise bei tetraedrischer Koordination, findet man symmetrische elektrische Feldgradienten. Daraus resultieren vergleichsweise kleine Quadrupolkopplungskonstanten und Asymmetrieparameter nahe Null. Weicht die Koordination und damit die Ladungsverteilung um das Natriumion von

der Tetraedergeometrie ab, beispielsweise durch größer werdende Abstände Na-C zu nur einer Seite, findet man kleinere elektrische Feldgradienten mit einer anderen Form, die zu kleinen Quadrupolkopplungen aber größeren Asymmetrieparametern führen. Die größten Werte der Quadrupolparameter in der untersuchten Verbindungsreihe treten bei den Verbindungen auf, die die am stärksten von der Tetraedergeometrie abweichende Ladungsverteilung und die kürzesten interatomaren Abstände aufweisen. Dies entspricht den Erwartungen bezüglich der Zusammenhänge zwischen elektrischem Feldgradient und den Quadrupolparametern.

Die chemische Verschiebung der Natriumspezies in den untersuchten Verbindungen zeigt ebenfalls Analogien zu den literaturbekannten Ergebnissen bei lithiumorganischen Verbindungen.<sup>[56]</sup> So erfährt auch hier das Natriumatom einen aromatischen Ringstromeffekt, wenn es sich über einem aromatischen Ring befindet. Dies resultiert in einer signifikanten Hochfeldverschiebung, die sich sehr gut zur Unterscheidung zweier verschiedener Natriumspezies in den Arylnatriumkomplexen eignet.

Die vergleichsweise einfachen Korrelationen, die zwischen spezifischen Strukturparametern lithiumorganischer Verbindungen, beispielsweise des Winkels C-Li-C bzw. N-Li-N, und ihren Quadrupolparametern bei früheren Untersuchungen gefunden wurden,<sup>[91,92]</sup> konnten in dieser Form bei den hier untersuchten natriumorganischen Verbindungen nicht festgestellt werden. Die Korrelation der Quadrupolkopplungskonstanten als auch der Asymmetrieparameter mit den analogen Winkeln C-Na-C zwischen Arylligand und Natrium weist keine signifikante Tendenz auf. Dies ist allerdings in den untersuchten Verbindungen an sich begründet. Bei den untersuchten Arylnatriumkomplexen mit mehr als zwei kürzeren und längeren Na-C-Kontakten ist die Definition einfacher Strukturwinkel naturgemäß schlecht möglich. Bei den Verbindungen mit haptogebundenem Natrium wird sie sogar ganz unmöglich.

Bei der Betrachtung der Quadrupolparameter und des Winkel N-Na-N sind ebenfalls keine Tendenzen feststellbar. Dies verwundert allerdings nicht, da es sich bei dem Winkel N-Na-N um den Winkel zwischen den elektrisch neutralen Stickstoffliganden und dem Natriumion handelt. In der beschriebenen Untersuchung an lithiumorganischen Verbindungen aber wurden der Winkel zwischen Lithium und einem negativ geladenem Amidliganden korreliert.<sup>[92]</sup> Gleichwohl hat der Stickstoffligand großen Einfluss auf die Gesamtstruktur des gebildeten natriumorganischen Aggregats und damit insgesamt auf die Quadrupolparameter.

# 4 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an lithiumorganischen Aggregaten

## 4.1 Diorganolithiumcuprate

In der Klasse der lithiumorganischen Verbindungen existiert mit den sogenannten Metallaten eine strukturell besonders interessante Gruppe von Organometallverbindungen. Diese Verbindungen gehören zu den ältesten bekannten metallorganischen Verbindungen überhaupt und wurden früher *Doppelverbindungen* genannt. Von *Wittig* stammt der erst später geprägte Begriff *at-Komplexe*.<sup>[105]</sup> Nach neueren Untersuchungen ist bei den Diorganometallaten ein Metallkation an zwei anionische organische Reste gebunden und bildet mit diesem einen negativ geladenen Teilkomplex, der sich als typisches Kontaktionenpaar bezeichnen lässt. Ein weiteres Metallkation bildet mit Donorliganden wie Ethern oder Aminen einen kationischen Teilkomplex und liegt als ein typisches solvenssepariertes Ionenpaar vor.<sup>[106]</sup>

Eine synthetisch besonders wichtige Verbindungsklasse in diesem Bereich sind lithiumorganische Verbindungen, die als zweites Metallkation Kupfer (als  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ) enthalten und als Lithiumcuprate bezeichnet werden.<sup>[107,108]</sup> Auch Verbindungen, die neben Lithium- noch Natrium-Ionen enthalten, wurden bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[109]</sup> Über ein Natrat mit zwei verschieden koordinierten Natriumionen wurde ebenfalls berichtet.<sup>[110]</sup>

In Festkörper-NMR-spektroskopischer Hinsicht stellt sich bei diesen Verbindungen insbesondere die Frage, welche Quadrupolkopplungsparameter die solvensseparierte Spezies im Festkörper aufweist. Untersuchungen zur Kernquadrupolwechselwirkung von solvensseparierten lithiumorganischen Komplexen zeigen, dass die symmetrische Koordination mit typischen Donorliganden wie TMEDA, PMDTA, Diethylether oder

Kronenethern oft zu einer tetraedrischen Umgebung des Lithiumatoms führt. Daraus resultieren vergleichsweise kleine Quadrupolkopplungskonstanten und kleine Asymmetrieparameter, die die Zuordnung in die Strukturtypen solvenssepariertes oder Kontaktionen-Paar auch für Verbindungen erlauben, für die keine Röntgenstrukturdaten existieren.<sup>[50,56,57,91]</sup>

#### 4.1.1 Dimethylcuprat·Lithium·12-Krone-4 (7)

In der Verbindung Dimethylcuprat·Lithium·12-Krone-4 (7) liegt ein durch zwei Methylgruppen koordiniertes Kupferatom vor. Der Winkel Methyl–Cu–Methyl beträgt  $180^\circ$ , es liegt also ein lineare Struktur vor. Daneben liegt noch ein Lithiumatom in der Elementarzelle vor. Es wird von zwei Molekülen eines Kronenethers sandwichartig kopmlexiert. Ein Ausschnitt aus der Röntgenstruktur, die von *Power et al.* vorgestellt wurde, ist in Abb. 4.1 dargestellt.<sup>[111]</sup>

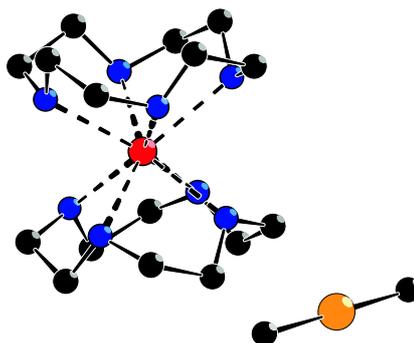


Abb. 4.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 7

Die Analyse des  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums von 7 (Abb. 4.2) durch Simulation ergab folgende Werte für die Quadrupolparameter:  $\chi(^7\text{Li}) = 23 \text{ kHz}$ ,  $\eta_Q = 0.50$ ,  $\delta = -2.3 \text{ ppm}$ .

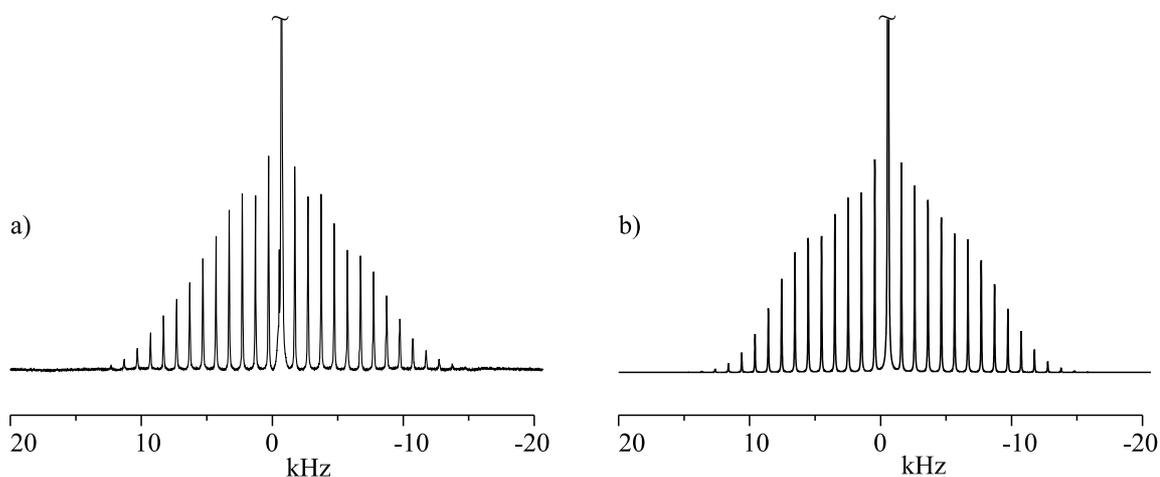
Zur Absicherung dieser Werte wurde zusätzlich ein statisches  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum angefertigt. Die Simulation dieses Spektrums mit dem Programm QUASAR lieferte die gleichen Werte für die Quadrupolkopplungsparameter wie für den Fall der Rotation der Probe um den *magischen Winkel* (vgl. Abb. 4.3). Im  $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 4.4) findet sich eine Resonanz bei  $-2.1 \text{ ppm}$ .

Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum (vgl. Abb. 4.5)

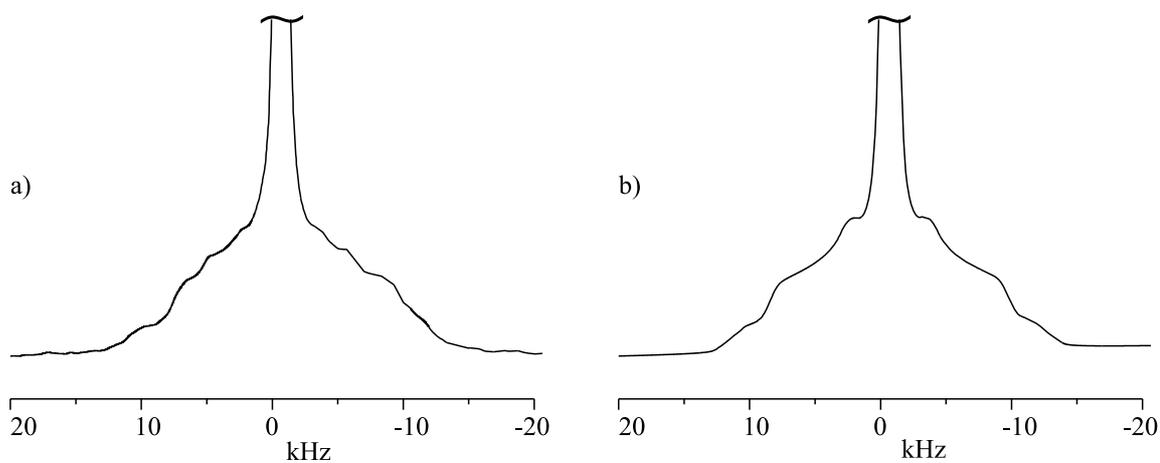
#### 4. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

---

ergibt sich wie folgt: 71.0 ppm CH<sub>3</sub>-Gruppe im Dimethylkupferkomplex; 66.4 ppm CH<sub>2</sub>-Gruppen des Kronenethers.



**Abb. 4.2:** a) <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR-Spektrum von **7**, b) QUASAR-Simulation von a)



**Abb. 4.3:** a) statisches <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **7**,  
b) QUASAR-Simulation von a)

4. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN  
LITHIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

---

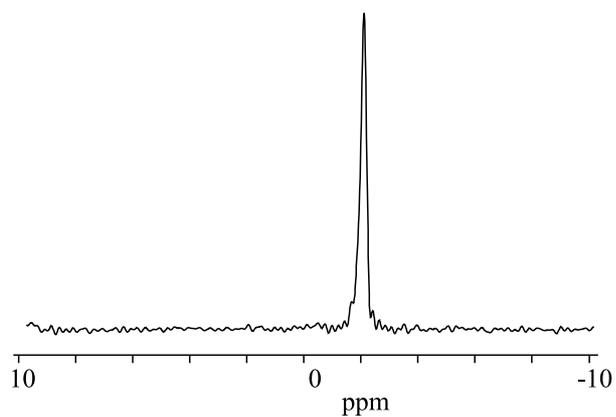


Abb. 4.4:  ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **7**

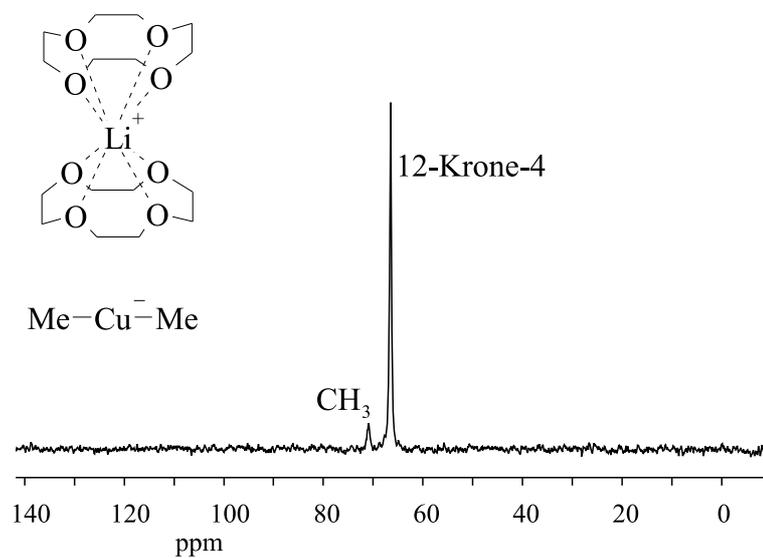


Abb. 4.5:  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **7**

### 4.1.2 Diphenylcuprat·Lithium·12-Krone-4 (8)

In der Verbindung Diphenylcuprat·Lithium·12-Krone-4 (8), das eine ähnliche Struktur aufweist wie Verbindung 7, liegt neben dem Kupferatom ein von zwei Molekülen Kronenether ebenfalls sandwichartig komplexiertes Lithiumatom in der Elementarzelle vor. Die organischen Reste am Kupfer sind bei dieser Verbindung zwei Phenylringe, die um  $45.3^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Der Winkel der *ipso*-Kohlenstoffatome zum zentralen Kupferatom zeigt mit  $178.7^\circ$  eine leichte Abweichung von der linearen Struktur. Ein Ausschnitt aus der Röntgenstruktur, die ebenfalls von *Power et al.* vorgestellt wurde, ist in Abb. 4.6 abgebildet.<sup>[111]</sup> Das zusätzlich in der Elementarzelle vorliegende Molekül Tetrahydrofuran ist nicht dargestellt.

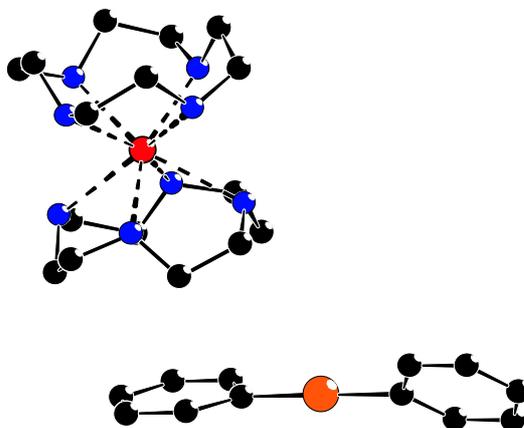


Abb. 4.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 8

Die Auswertung des  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrums von 8 (Abb. 4.7) ergab folgende Werte für die Quadrupolparameter :  $\chi(^7\text{Li}) = 30 \text{ kHz}$ ,  $\eta_Q = 0.45$ ,  $\delta = -2.9 \text{ ppm}$ . Auch von dieser Substanz wurde zusätzlich ein statisches  $^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum angefertigt (s. Abb. 4.8 a)), allerdings konnte hier durch iterative Anpassung der verwendeten Quadrupolparameter keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Spektrum erzielt werden. In Abb. 4.8 b) ist das simulierte Standspektrum von 8 dargestellt, das man erhält, wenn man der Simulation die gleichen Quadrupolparameter zu Grunde legt, wie im Falle der schnellen Rotation um den *magischen Winkel*.

Im  $^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 4.9) beobachtet man nur ein Signal bei  $-2.9 \text{ ppm}$ . Die Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum (Abb. 4.10) ergibt sich wie folgt:  $141.0 \text{ ppm}$  *ortho*-;  $123.6 - 127.0 \text{ ppm}$  *meta*-, *para*-

#### 4. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN LITHIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

Kohlenstoffe des Phenylringes, 69.2 ppm THF; 67.9 ppm CH<sub>2</sub>-Gruppe des Kronenethers; 25.9 ppm THF. Der *ipso*-Kohlenstoff des Phenylringes konnte im Spektrum nicht aufgelöst werden. Die Resonanz dieses Atoms wurde bei verschiedenen Komplexen des Phenyllithiums in Lösung bei ca. 185–190 ppm gefunden.<sup>[112]</sup>

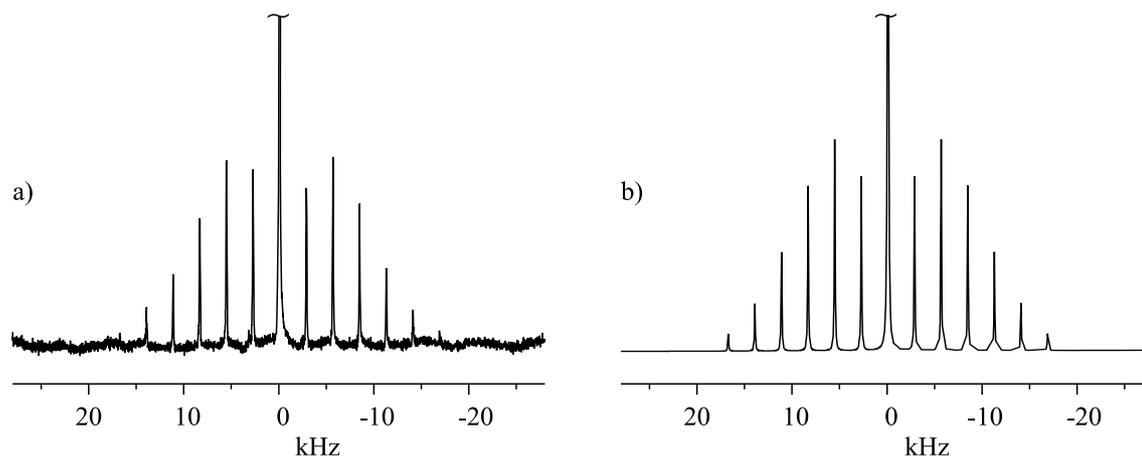


Abb. 4.7: a) <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR-Spektrum von **8**, b) QUASAR-Simulation von a)

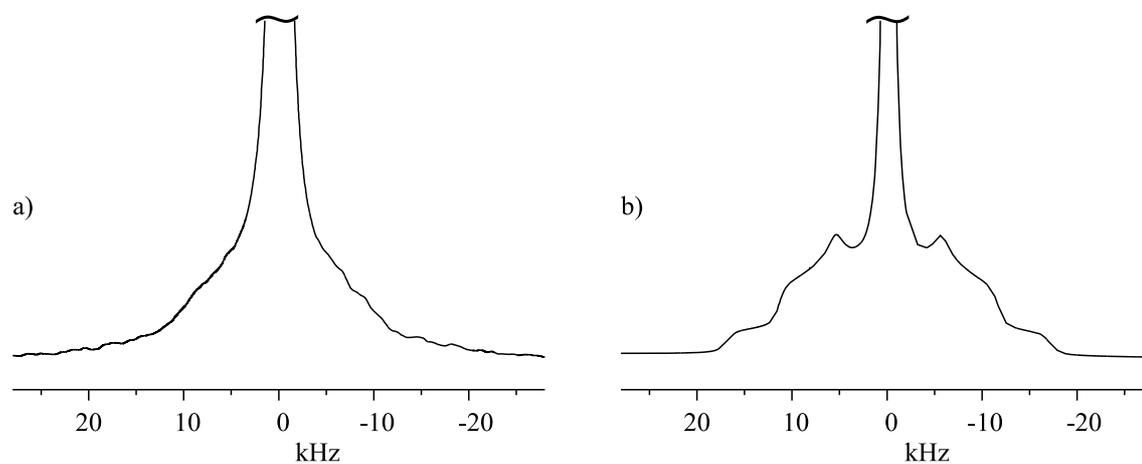


Abb. 4.8: a) statisches <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **8**,  
b) QUASAR-Simulation von a)

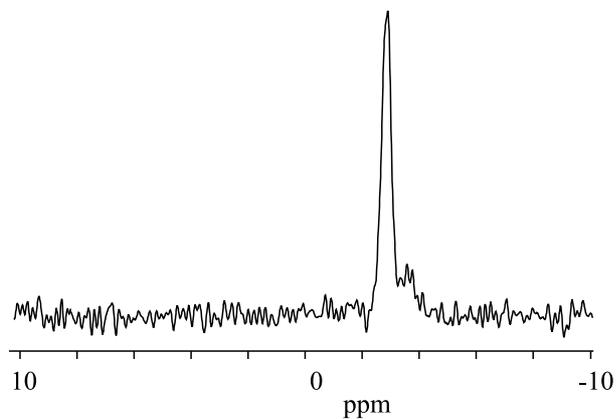


Abb. 4.9:  ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **8**

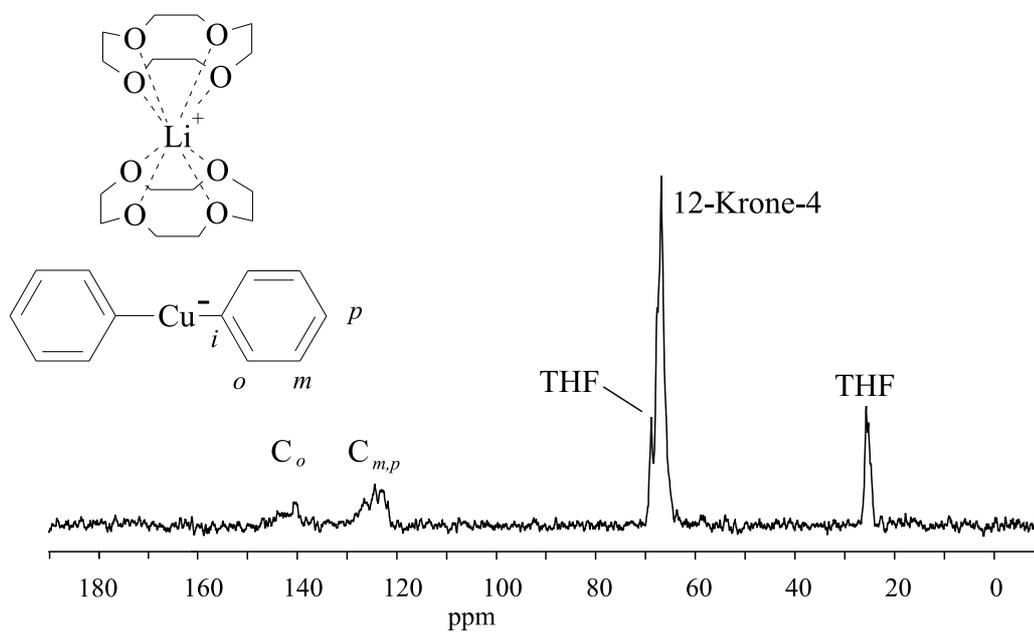


Abb. 4.10:  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **8**

### 4.1.3 Tris(trimethylsilyl)methylcuprat·Lithium·(THF)<sub>4</sub> (9)

In der Verbindung Tris(trimethylsilyl)methylcuprat·Lithium·(THF)<sub>4</sub> (9), ist im Gegensatz zu den Verbindungen 7 und 8, das Lithiumatom von vier Molekülen Tetrahydrofuran (THF) annähernd tetraedrisch umgeben. Die Tris(trimethylsilyl)methyl-Einheiten bilden mit dem Kupferatom einen linearen Komplex mit einem Winkel C–Cu–C von 180°. Ein Ausschnitt aus der Röntgenstruktur, die von *Eaborn et al.* gemessen wurde, ist in Abb. 4.11 dargestellt.<sup>[113]</sup>

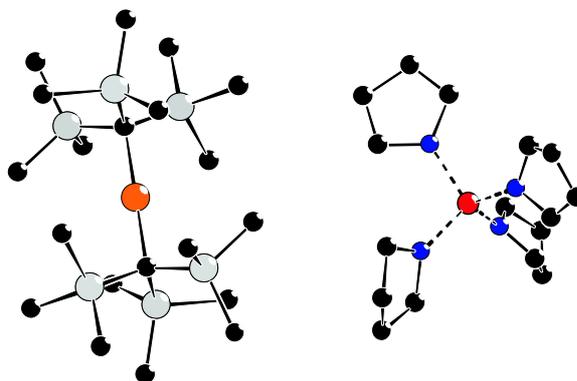
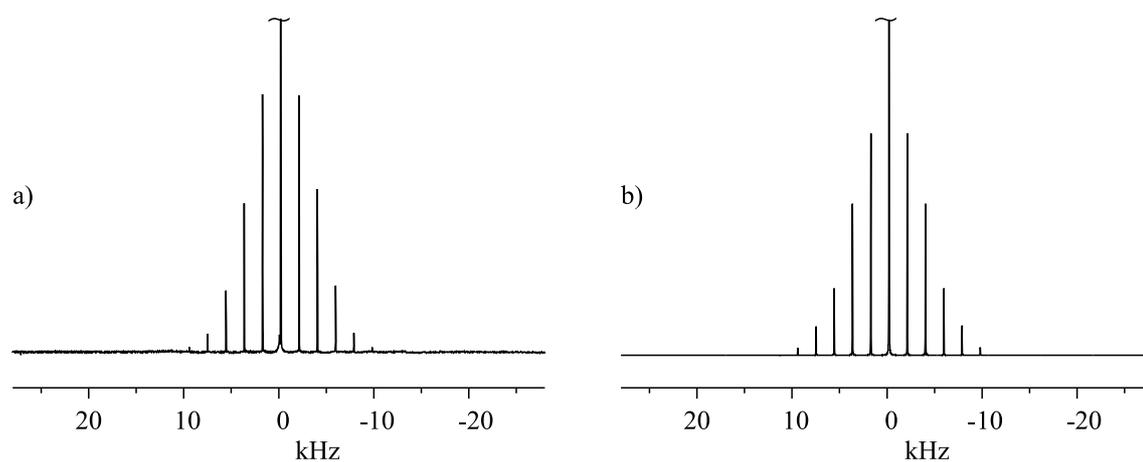


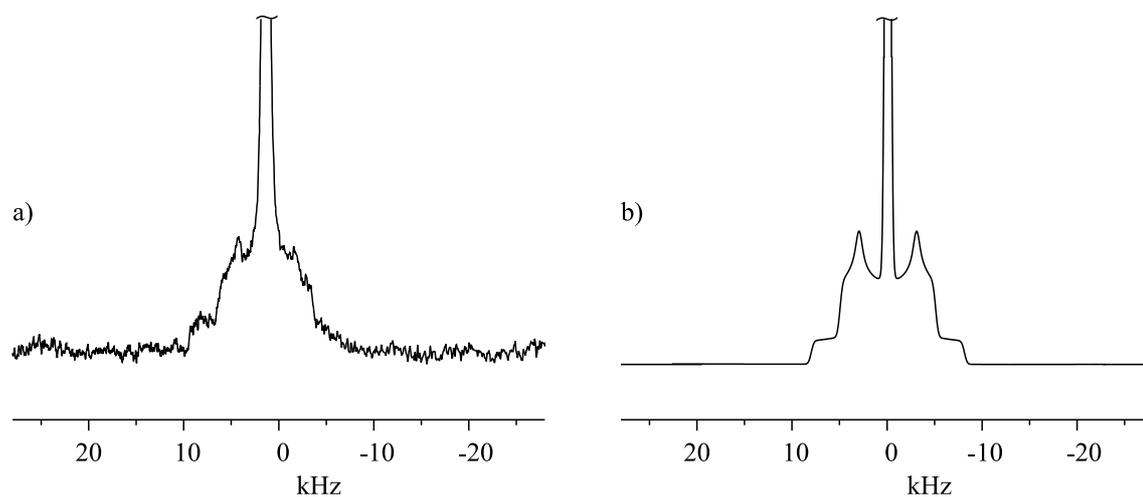
Abb. 4.11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 9

Die Auswertung des <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR-Spektrums (Abb. 4.12) ergab folgende Werte für die Quadrupolparameter :  $\chi(^{7}\text{Li}) = 18 \text{ kHz}$ ,  $\delta = -1.8 \text{ ppm}$ . Von Verbindung 9 wurde zur genaueren Ermittlung des Asymmetrieparameters ebenfalls ein statisches <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum angefertigt (Abb. 4.13). Die daraus bestimmten Werte stimmen mit denen überein, die bei schneller Rotation um den *magischen Winkel* erhalten wurden:  $\chi(^{7}\text{Li}) = 18 \text{ kHz}$ ,  $\eta_Q = 0.25$ .

Im <sup>6</sup>Li{<sup>1</sup>H}-CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 4.14) findet sich ein Signal bei  $-1.8 \text{ ppm}$ . Im <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-CP/MAS-NMR-Spektrum (Abb. 4.16) beobachtet man ein Signal bei  $-10.1 \text{ ppm}$ . Die Zuordnung der einzelnen Signale im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-SELTICS-NMR-Spektrum (Abb. 4.15) wurde wie folgt vorgenommen:  $69.8 \text{ ppm}$  THF;  $26.5 \text{ ppm}$  THF;  $8.3 \text{ ppm}$  SiMe<sub>3</sub>,  $4.3 \text{ ppm}$  CSiMe<sub>3</sub>.



**Abb. 4.12:** a)  ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **9**,  
b) QUASAR-Simulation von a)



**Abb. 4.13:** a) statisches  ${}^7\text{Li}\{\text{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **9**,  
b) QUASAR-Simulation von a)

4. FESTKÖRPER-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN  
LITHIUMORGANISCHEN AGGREGATEN

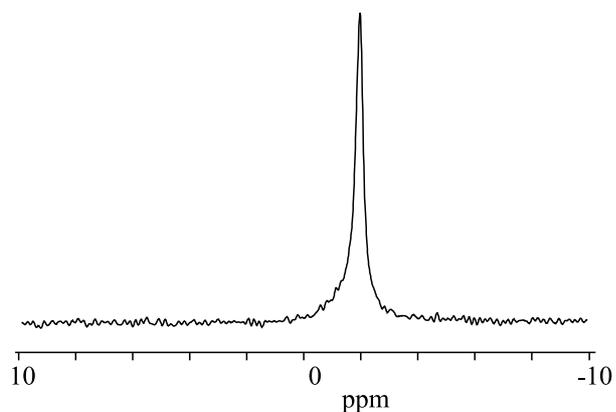


Abb. 4.14:  ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **9**

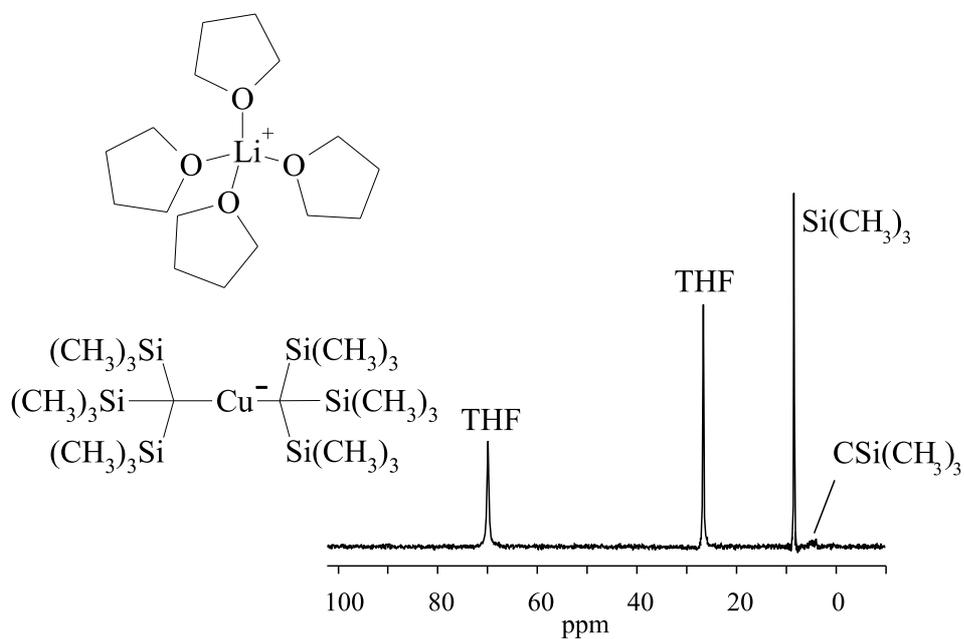


Abb. 4.15:  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **9**

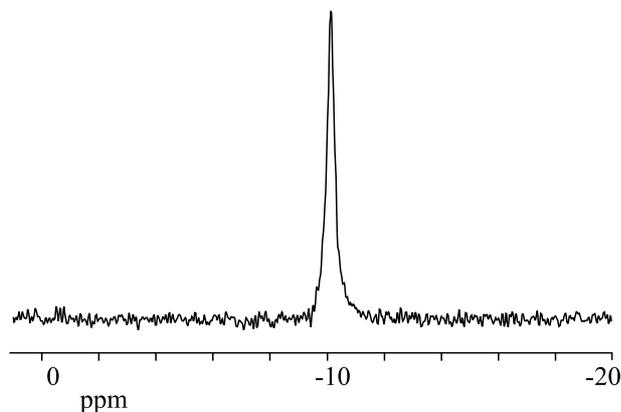


Abb. 4.16:  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum von **9**

## 4.2 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse vorangegangener Untersuchungen an lithiumorganischen Verbindungen zeigen, dass solvensseparierte Lithiumspezies deutlich kleinere Quadrupolkopplungskonstanten und Asymmetrieparameter aufweisen als carbanionisch oder haptotartig gebundene Lithiumspezies.<sup>[49,56,57,91]</sup> Unter den untersuchten Verbindungen befinden sich bisher nur solche, die nur Lithium als Metallkation enthalten, und zwar sowohl als reine solvensseparierte Ionenpaare, als auch als *at-Komplexe*, die gleichzeitig neben einem solvenssepariertem Lithium noch eine zweite carbanionisch gebundene Lithiumspezies als Kontaktionenpaar besitzen.

Tab. 4.1: Quadrupolkopplungsparameter der Verbindungen **7–9**

Verb.	$\chi(^7\text{Li})$ (kHz)	$\eta_Q$	$\delta(^7\text{Li})$ (ppm)	$\delta(^6\text{Li})$ (ppm)	CSA (ppm)	$D_{\text{Li}}^{\text{eff}}$ (Hz)
<b>7</b>	23	0.50	-2.3	-2.1	-20	300
<b>8</b>	30	0.45	-2.9	-2.8	0	0
<b>9</b>	18	0.25	-1.8	-1.8	0	0

In der vorliegenden Untersuchung sollten die Lithiumcuprate Referenzwerte für die Quadrupolparameter solvensseparierter Lithiumionen liefern. Zudem sollte geprüft werden, ob sich Quadrupolparameter beim gleichzeitigen Vorliegen eines anderen

Metallkationen in der Elementarzelle, im Fall der Cuprate eben Kupfer, ändern. Die untersuchten Diorganolithiumcuprate **7** – **9** zeigen erwartungsgemäß bezüglich der Quadrupolkopplungskonstante der Lithiumatome das gleiche Verhalten wie die literaturbekannten lithiumorganischen Verbindungen.

In Tab. 4.1 sind die durch Simulation der experimentellen MAS-NMR-Spektren bestimmten Werte für die Quadrupolparameter sowie weitere wichtige Parameter zusammengefasst. Um die durch Simulation aus den MAS-NMR-Spektren erhaltenen Werte der Quadrupolparameter zu verfeinern wurden zusätzlich statische  ${}^7\text{Li}$ -Spektren gemessen. Besonders der Wert des Asymmetrieparameters ist bei kleinen Quadrupolkopplungskonstanten nur mit großen Schwierigkeiten zu bestimmen, da er sich nur aus dem Muster der Rotationsseitenbanden ableiten lässt. Bei der geringstmöglichen stabilen Rotationsfrequenz von ca. 2 kHz ergeben sich daher naturgemäß nur wenige Rotationsseitenbanden, die zur Bestimmung von  $\eta_Q$  herangezogen werden können. Durch Simulation der statischen  ${}^7\text{Li}$ -Spektren ließ sich der Asymmetrieparameter hingegen ausreichend genau bestimmen, da hier die gesamte Linienform die Information über  $\eta_Q$  enthält. Für **7** und **9** wurde der Asymmetrieparameter wegen der geringen Anzahl an Rotationsseitenbanden im MAS-Spektrum durch Simulation aus den Standspektren ermittelt. Für **8** scheiterte diese Vorgehensweise. Der Asymmetrieparameter musste daher aus dem MAS-Spektrum ermittelt werden und ist somit mit einem größeren Fehler behaftet als im Falle von **7** und **9**. Eine Übersicht über alle bei der Simulation berücksichtigten Werte ( $\nu_R$ , CSA, Lorentz- bzw. Gauß-Anteil etc.) findet sich im Anhang auf S. 123.

Für solvensseparierte Lithium-Kronenether-Komplexe finden sich in der Literatur Quadrupolkopplungskonstanten von 20 bis 40 kHz bei einer chemischen Verschiebung von  $-2$  bis  $-3$  ppm. Die Asymmetrieparameter der untersuchten Komplexe waren mit Werten bis ca. 0.5 vergleichsweise klein.<sup>[50,57]</sup> Bei Kronenether-Komplexen anorganischer Lithiumverbindungen, beispielsweise des Kronenether-Komplexes aus 12-Krone-4 und LiBr, wurden Quadrupolkopplungskonstanten im Bereich von 60 bis 85 kHz gefunden. Die chemische Verschiebung und der Asymmetrieparameter wurden in dieser Arbeit nicht angegeben.<sup>[45]</sup> Für die beiden hier vorgestellten Lithium-Kronenether-Komplexe **7** und **8** wurden Werte von 23 bzw. 30 kHz, bei einer chemischen Verschiebung im  ${}^7\text{Li}$ -Spektrum von  $-2.3$  bzw.  $-2.9$  ppm gemessen. Die Asymmetrieparameter weisen bei beiden Verbindungen mit ca. 0.5 relativ kleine Werte auf. Die Quadrupolparameter von **7** und **8** liegen damit im Bereich, der für strukturell ähnliche lithiumorganische Verbindungen bestimmt wurde.

Für das solvensseparierte Lithium in **9** wurde eine Quadrupolkopplungskonstante von

18 kHz gemessen. Dieser Wert liegt noch unter dem der Kronenether-Komplexe, was sich auf die symmetrische Umgebung des tetraedrisch koordinierten Lithiumatoms durch vier Moleküle Tetrahydrofuran zurückführen lässt. Von *Pepels* wurde bei der Verbindung Tris(trimethylsilyl)methylithium·Lithium·(THF)<sub>4</sub>, die bis auf das carbanionische Zentrum die gleiche Struktur aufweist wie **9**, der Wert von  $\chi(^7\text{Li}) = 19$  kHz ermittelt.<sup>[49]</sup> Bei dieser Verbindung wird das Lithiumion leicht verzerrt tetraedrisch von den vier THF-Liganden komplexiert, wodurch sich der sehr kleine dort gemessene Wert für den Asymmetrieparameter von 0.05 erklären lässt. Bei **9** weicht die Koordination im Vergleich stärker von der Tetraedergeometrie ab. Der Asymmetrieparameter besitzt hier mit 0.25 auch einen etwas höheren Wert.

**Tab. 4.2:** Chemische Verschiebungen in den <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-SELTICS-NMR-Spektren der Verbindungen **7–9** in ppm

Zuordnung	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<i>ipso-</i>		–	
<i>ortho-</i>		141.0	
<i>meta-, para-</i>		123.6 - 127.0	
–CH <sub>3</sub>	71.0		
THF		69.2	69.8
Kronenether	66.4	67.9	
THF		25.9	26.5
–SiMe <sub>3</sub>			8.3
–CSiMe <sub>3</sub>			4.3

Zur weiteren Absicherung der Quadrupolparameter der untersuchten Verbindungen wurden <sup>6</sup>Li-NMR-Spektren angefertigt, die nur hinsichtlich der chemischen Verschiebung ausgewertet wurden. Die chemischen Verschiebungen im <sup>6</sup>Li-Spektrum stimmen weitgehend mit denen aus dem <sup>7</sup>Li-Spektrum überein. Die zu beobachtenden Abweichungen der Verschiebungswerte resultieren aus der Quadrupolverschiebung zweiter Ordnung (s. Kap. 1.2.1 auf S. 11). Diese Wechselwirkungen üben bei den bei diesen solvensseparierten Lithiumspezies gemessenen kleinen Quadrupolkopplungskonstan-

ten erwartungsgemäß keinen sehr starken Einfluss auf die chemische Verschiebung der unterschiedlichen Lithiumisotope aus.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Messungen wurden die Komplexe durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen der Verbindungen **7** – **9** stimmen dabei weitgehend mit Werten aus der Literatur überein, die für die an Lithium gebundenen Carbanionen gemessen wurden. Eine Zusammenfassung und Zuordnung der einzelnen Signale kann Tab. 4.2 entnommen werden.

# 5 Untersuchungen zur Ligandendynamik in lithiumorganischen Komplexen

## 5.1 Dynamische Phänomene im Festkörper

Da die Röntgenbeugung zur Messung dynamischer Phänomene im Festkörper nur sehr begrenzt geeignet ist, findet die Festkörper-NMR-Spektroskopie auf diesem Gebiet zunehmende Beachtung. Durch vielfältige Messmethoden, sowohl an statischen als auch rotierenden Proben, lassen sich verlässliche Aussagen zu Dynamiken in Kristallen treffen und die Aktivierungsparameter dieser temperaturabhängigen Vorgänge ermitteln. Mittels NMR-Spektroskopie lassen sich eine ganze Reihe dynamischer Prozesse quantitativ erfassen:

- Chemischer Austausch  
Magnetische Äquivalenz chemisch unterschiedlicher Gruppen z.B. bei Konformationsisomeren, die durch interne Rotation einzelner Gruppen im Molekül hervorgerufen wird.
- Ordnungs-/Unordnungs-Phasenübergänge  
Phasenübergänge in organischen Feststoffen, wie z.B. in Adamantan oberhalb 208 K, bei der die Moleküle anfangen, sich auf ihren Gitterplätzen zu bewegen.
- Diffusionsprozesse  
Wanderung von z.B. Li-Ionen in Ionenleitern mit einer entsprechenden Defektstruktur, die die Wanderung kleiner Ionen gestattet.

Gegenstand dieses Kapitels sollen die dynamischen Prozesse sein, denen ein chemischer Austausch zu Grunde liegt. Der Schwerpunkt des Interesses liegt hierbei auf

den metallorganischen Verbindungen, die allgemein ein sehr hohes Synthesepotential in der organischen Chemie besitzen. Die Reaktivität und Struktur metallorganischer Verbindungen wird dabei sowohl in Lösung als auch im Festkörper wesentlich von der Natur des verwendeten Komplexliganden bestimmt. Durch Solvatisierung wird die Löslichkeit in erheblichem Maße erhöht und kann zu einer großen Reaktivitätssteigerung führen. Untersuchungen zur Struktur und Eigenschaften der eingesetzten Komplexbildner in metallorganischen Verbindungen liefern daher wertvolle Hinweise auf die Gesamtreaktivität und tragen zum Verständnis der Eigenschaften dieser Systeme bei. Neben Untersuchungen in Lösung gewinnt dabei die Untersuchung dynamischer Vorgänge im Festkörper mittels NMR-Spektroskopie immer mehr an Bedeutung.

Durch die Anwendung der Kreuzpolarisationstechnik (*CP*, s. Kap. 1.5.2) bei Festkörper-NMR-Experimenten hat dieser Bereich in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte erlebt. Liegt die Korrelationszeit  $\tau_c$ , also die reziproke Geschwindigkeitskonstante der molekularen Bewegung in der gleichen Größenordnung wie spezifische NMR-Wechselwirkungen, sind Effekte im Spektrum zu beobachten, die sich quantitativ auswerten lassen. Bei einer Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ , die den Differenzen in der chemischen Verschiebung vergleichbar ist, sind dynamische Änderungen der Linienform mit der Temperatur zu beobachten.

Die Beweglichkeit einzelner Molekülgruppen hat aber auch einen deutlichen Einfluss auf das Relaxationsverhalten und kann über die Messung der Relaxationszeiten  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_{1\rho}$  quantitativ erfasst werden. Bei den Korrelationszeiten beispielsweise, die sich aus den  $T_{1\rho}$ -Zeiten bestimmen lassen, muss die zu Grunde liegende molekulare Bewegung in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Präzessionsfrequenz des Kerns im Spin-Lock-Feld, das typischerweise eine Größe von 50 – 100 kHz hat. Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten decken daher den Bereich von  $10^4$  bis  $10^7 \text{ s}^{-1}$  ab.<sup>[114]</sup> Durch die Kombination von Linienformanalyse und Messungen der unterschiedlichen Relaxationszeiten kann somit ein Bereich von Geschwindigkeitskonstanten experimentell zugänglich gemacht werden, der mehrere Größenordnungen abdeckt. Einen Überblick über die „NMR-Zeitskala“ der dynamischen Prozesse gibt Abb. 5.1, in der die Größenordnung des jeweiligen Parameters und die Messmethode schematisch dargestellt sind.<sup>[115]</sup>

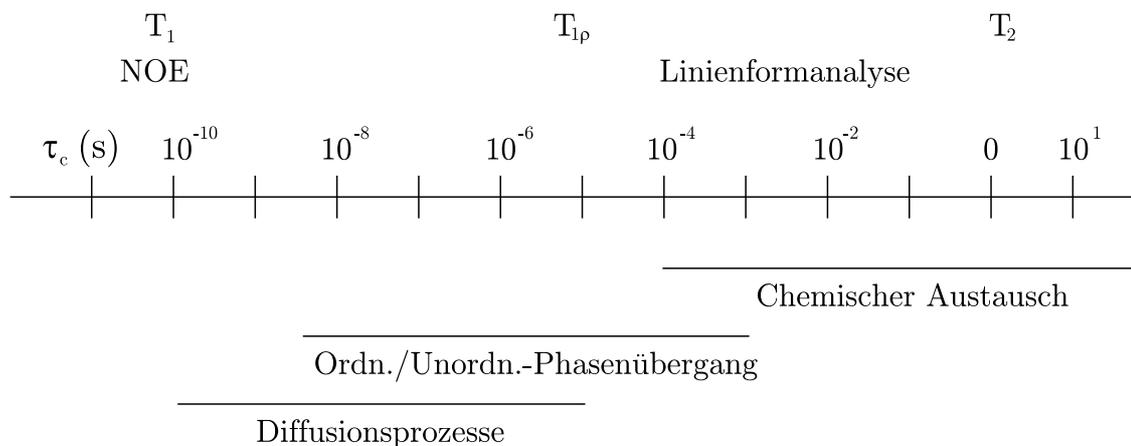
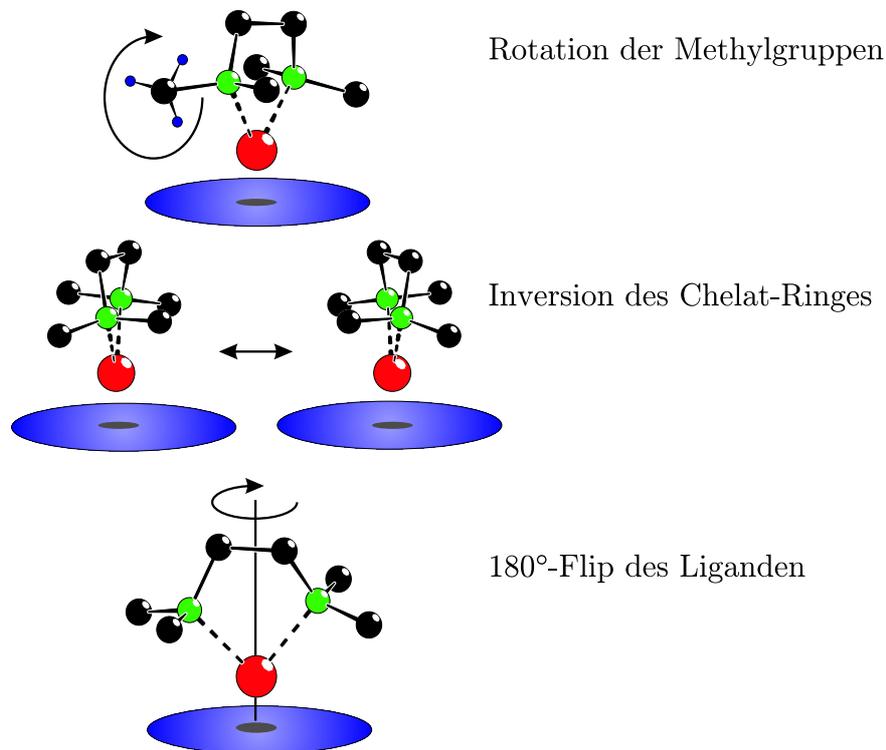


Abb. 5.1: NMR-Zeitskala der dynamischen Prozesse im Festkörper

## 5.2 Ligandendynamik am Beispiel des TMEDA

Ein wichtiger Vertreter der zweizähligen stickstoffhaltigen Donor-Liganden, der bei der Synthese und Reaktion vieler metallorganischer Verbindungen eine große Rolle spielt, ist N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA).<sup>[15,17]</sup> Die aus der Umsetzung mit TMEDA resultierenden Aggregate zeigen in Lösung vielfach ein dynamisches Verhalten, bei dem sowohl *intra-* als auch *inter*-Aggregat-Austauschprozesse auftreten können.<sup>[116–120]</sup> In einigen der gebildeten Komplexe wurden interne Rotationen oder Ringinversionen beobachtet, bei denen die koordinativen Bindungen zwischen Ligand und Kation gebrochen und wieder neu gebildet werden.<sup>[121]</sup> Im Festkörper ist, im Gegensatz zur Lösung, nicht mit *inter*-Aggregat-Prozessen zu rechnen. Hier ist der *intra*-Aggregataustausch die dominierende Form der dynamischen Wechselwirkung. Bei einigen Kristallstrukturen wurden mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen für die Stickstoffatome und die Methylenkohlenstoffe des Aminliganden große thermische Anisotropieparameter gefunden. Dies spricht dafür, dass diese Gruppen auch im Kristall eine hohe Beweglichkeit aufweisen.<sup>[17,122,123]</sup>

In Abb. 5.2 ist am Beispiel des TMEDA-Liganden schematisch gezeigt, welche mögliche Formen der *intra*-Aggregat-Ligandendynamik an Organolithiumverbindungen auftreten können. Die geringste thermische Aktivierungsenergie lässt die Rotation der Methylgruppen am Stickstoff erwarten. Diese sollte daher schon bei relativ niedrigen Temperaturen voll aktiviert sein. Bewegungen von Alkylresten in organischen Molekülen sind natürlich nicht auf metallorganische Verbindungen beschränkt, sondern grundsätzlich für alle organischen Festkörper zu erwarten. Für die Verbin-



**Abb. 5.2:** Dynamische Prozesse des TMEDA-Liganden

ding *tert.*-Butylcyanid beispielsweise fanden *Strange et al.* mittels Protonen- $T_1$ - und  $T_{1\rho}$ -Messungen die Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $20.1 \pm 1.1$  kJ/mol und die mittlere Korrelationszeit für eine Umorientierung  $\tau_c = 2.68 \cdot 10^{-14}$  s.<sup>[124]</sup> Diese NMR-spektroskopischen Messungen wurden alle an einer festen Phase unterhalb von 230 K durchgeführt.

Eine höhere Energiebarriere besitzt die Inversion des Chelatringes, bei der sich die Ethylenbrücke des Liganden bewegt. Für die Verbindung  $(\text{PhLi} \cdot \text{TMEDA})_2$  fanden *Günther et al.* im Festkörper die Werte  $\Delta H^\ddagger = 48.8$  kJ/mol und  $\Delta S^\ddagger = 28$  J/mol K.<sup>[125]</sup> Diese Formen von dynamischen Prozessen sind weitgehend unabhängig von der Gesamtstruktur des metallorganischen Aggregates und können bei praktisch allen metallorganischen oder anderen Komplexen auftreten.

An sandwichartig aufgebauten Komplexen mit planaren carbanionischen Liganden hingegen, wie z.B. aromatischen Systemen mit  $\pi$ -gebundenen Lithiumatomen, lassen NMR-spektroskopische Befunde bei Raumtemperatur und höher auf eine Rotation des TMEDA-Liganden um 180° über dem anionischen Gerüst schließen.<sup>[126]</sup> Im Kom-

plex Dilithionaphthalendiid-*trans*-[Li(TMEDA)]<sub>2</sub> beispielsweise befindet sich jeweils ein TMEDA-kordiniertes Lithiumatom über und unter dem planaren Naphthalin-Dianion. Von *Günther et al.* wurde für dieses System gefunden, dass der 180°-Flip des Liganden im Festkörper eine Energiebarriere von  $\Delta G^\ddagger = 64 \text{ kJ/mol}$  besitzt.<sup>[125]</sup>

Von *Fraenkel et al.* wurde die TMEDA-Dynamik an (1,1,3,3-Tetramethylallyl)lithium in Lösung untersucht. An diesem System beträgt die Energiebarriere für den 180°-Flip des Liganden  $\Delta G^\ddagger = 46.2 \text{ kJ/mol}$ .<sup>[118]</sup>

### 5.3 Spin-Gitter-Relaxationszeiten $T_1$ und $T_{1\rho}$

Die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  ist die Zeit, die für das erneute Erreichen der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_Z$  in Richtung des äußeren Magnetfeldes  $B_0$  nach vorheriger Anregung durch einen Hochfrequenzpuls benötigt wird.<sup>[127]</sup>

$$\frac{dM_Z}{dt} = -\frac{(M_Z - M_0)}{T_1} \quad (5.1)$$

Die Größe von  $T_1$  ist von der Art und Stärke der beteiligten Relaxationsmechanismen abhängig. Im Festkörper trägt vor allem die Relaxation über dipolare Felder benachbarter Kerne ( $T_1^{DD}$ ), über die Anisotropie der chemischen Verschiebung ( $T_1^{CSA}$ ) und für Kerne mit einem Kernspin  $I > \frac{1}{2}$  die Quadrupolrelaxation ( $T_1^Q$ ), d.h. Relaxation über Wechselwirkungen des Kernquadrupolmomentes mit einem fluktuierenden elektrischen Feldgradienten in der Umgebung des Kernes, zur Gesamterelaxationsrate bei. Die experimentell beobachtete Relaxationsrate ist die Summe der Anteile der spezifischen Relaxationsraten dieser Mechanismen:<sup>[128]</sup>

$$\frac{1}{T_1^{\text{exp}}} = \frac{1}{T_1^{DD}} + \frac{1}{T_1^{CSA}} + \frac{1}{T_1^Q} \quad (5.2)$$

Unter der Annahme eines überwiegend dipolaren Mechanismus' der Relaxation und einer Korrelationszeit  $\tau_c$  für eine molekulare Umorientierung, beispielsweise von Alkylgruppen, gilt für  $T_1$ :<sup>[129]</sup>

$$\frac{1}{T_1} = \frac{B_0^2 \tau_c}{(1 + \omega_0^2 \tau_c^2)} \quad (5.3)$$

In Lösungen mit geringer Viskosität und schneller isotroper Molekülbewegung und daraus resultierender kleiner Korrelationszeit  $\tau_c$  gilt die Bedingung  $\omega_0^2\tau_c^2 \ll 1$ , d.h.  $T_1$  ist umgekehrt proportional zu  $\tau_c$ . Im Festkörper hingegen, wo im allgemeinen langsame Molekülbewegungen vorliegen, wird sie proportional zu  $\tau_c$ , da für lange Korrelationszeiten  $\omega_0^2\tau_c^2 \gg 1$  gilt.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit in der  $xy$ -Ebene des rotierenden Koordinatensystems unter Spinlockbedingungen (s. Kap. 1.5.2) wird als  $T_{1\rho}$ -Zeit bezeichnet. Sie ist die Zeit, die für die Rückkehr zur Gleichgewichtsmagnetisierung entlang einer Richtung senkrecht zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  und parallel zu einem Feld  $B_1$ , das mit der Resonanzfrequenz  $\omega_1$  oszilliert und für das Spinlocking verantwortlich ist.<sup>[130]</sup> Die Relaxationsmechanismen im rotierenden Rahmen sind die gleichen wie für den Fall der longitudinalen Relaxation  $T_1$ .

## 5.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Relaxationszeiten

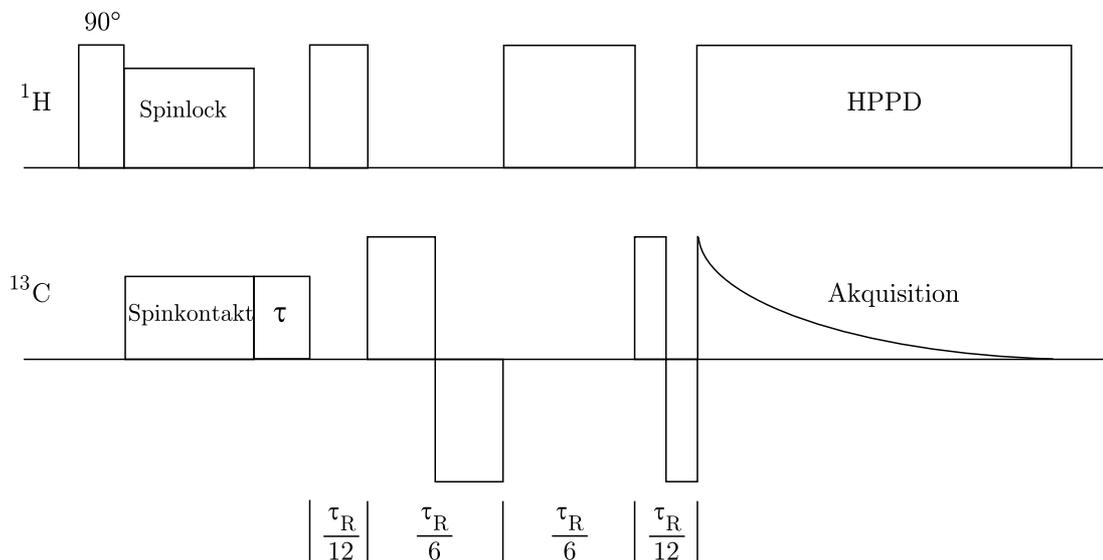
Zur Bestimmung der  $T_1$ -Zeiten bedient man sich in der NMR-Spektroskopie des Inversion-Recovery-Experimentes.<sup>[127,131]</sup> Die  $T_{1\rho}$ -Zeiten dagegen werden mittels einer Pulsfolge bestimmt, bei der zuerst Magnetisierung auf dem Protonenkanal erzeugt wird, die dann durch die Kreuzpolarisation (s. Kap. 1.5.2) auf den zu untersuchenden Heterokern übertragen wird. Es folgt ein variables Intervall  $\tau$ , in dem die Protonenkopplung ausgeschaltet ist, aber gleichzeitig auf den zu beobachtenden Kern gepulst wird. In diesem Intervall können die Heterokerne relaxieren. In einer Messreihe mit fortlaufender Inkrementierung dieses variablen Intervalls nimmt die Signalintensität mit zunehmender Relaxationsdauer  $\tau$  in den Spektren exponentiell ab. Nach der Formel

$$I = I_0 \cdot \exp -\frac{\tau}{T_{1\rho}} \quad (5.4)$$

lässt sich durch Anpassen der experimentell erhaltenen Signalintensitäten  $T_{1\rho}$  für jedes einzelne Signale im Spektrum erhalten. Auf diese Weise wurden die  $T_{1\rho}$ -Zeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Zur Unterdrückung von Rotationsseitenbanden in den  $^{13}\text{C}$ -Spektrum wurde bei den im folgenden beschriebenen Experimenten zusätzlich die SELTICS-

Entkopplungspulsfolge<sup>[80]</sup> benutzt. Die verwendete Pulssequenz ist in Abb. 5.3 dargestellt. Das Pulsprogramm für die Verwendung am MSL findet sich im Anhang D auf S. 128.



**Abb. 5.3:** Pulssequenz zur Bestimmung der  $T_{1\rho}$ -Zeiten unter Einbeziehung der SELTICS-Entkopplungspulsfolge

Unter der Annahme eines überwiegend dipolaren Mechanismus' der Relaxation bei der Behandlung der Wechselwirkung zwischen verdünnten Spins, wie dies beispielsweise für die Kerne  $^{13}\text{C}$  und  $^1\text{H}$  der Fall ist, gilt für  $T_{1\rho}$ :<sup>[132]</sup>

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{B_1^2 \tau_c}{(1 + \omega_1^2 \tau_c^2)} \quad (5.5)$$

Um die experimentell erhaltenen Werte für  $T_{1\rho}$  als Funktion der Temperatur darzustellen bedient man sich der *Arrhenius-Gleichung*<sup>[133]</sup>

$$k = A \cdot e^{-(\Delta E_a/RT)} \quad (5.6)$$

und der Tatsache, dass  $\tau_c$  die reziproke Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist. Durch Auflösen und Einsetzen von Gl. 5.5 erhält man für  $T_{1\rho}$ :

$$\begin{aligned}
 T_{1\rho} &= \frac{(1 + \omega_1^2 \tau_c^2)}{B_1^2 \tau_c} \\
 &= \frac{A}{B_1^2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) + \frac{\omega_1^2}{AB_1^2} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

Drückt man nun die Exponentialausdrücke als Potenzreihen der Form

$$\exp(x) = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

aus und bricht nach dem quadratischen Glied ab, so erhält man für  $T_{1\rho}$ :

$$T_{1\rho} = \frac{A^2 + \omega_0^2}{AB_1^2} + \frac{\Delta E_a}{R} \cdot \frac{(\omega_0^2 - A^2)}{AB_1^2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta E_a^2}{R^2} \cdot \frac{(\omega_0^2 + A^2)}{2AB_1^2} \cdot \frac{1}{T^2} \tag{5.8}$$

Durch Anpassen einer quadratischen Gleichung der Form

$$T_{1\rho} = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \tag{5.9}$$

an die erhaltene Messkurve lässt sich das Minimum der Parabel bestimmen. Weil sich die Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur ändert, weist  $\tau_c$  und damit auch  $T_{1\rho}$  eine Temperaturabhängigkeit auf. Aus Gl. 5.5 ergibt sich für das Minimum von  $T_{1\rho}$ :

$$\frac{d\left(\frac{1}{T_{1\rho}}\right)}{d\tau_c} = 0 \tag{5.10}$$

$$\Rightarrow \tau_{c, \min} = \frac{1}{\omega_1} \tag{5.11}$$

Aus dem Wert für  $T_{1\rho}$  am Minimum lässt sich folglich  $B_1^2$  bestimmen:

$$B_1^2 = \frac{2}{T_{1\rho, \min} \cdot \tau_{c, \min}} \tag{5.12}$$

Ist  $B_1^2$  bekannt, lassen sich durch Lösen der quadratischen Gleichung 5.5 die Korrelationszeiten aus den experimentellen  $T_{1\rho}$ -Werten bestimmen:

$$\tau_{c(1,2)} = \frac{B_1^2 T_{1\rho}}{2\omega_1^2} \pm \sqrt{\left(\frac{B_1^2 T_{1\rho}}{2\omega_1^2}\right)^2 - \left(\frac{1}{\omega_1^2}\right)} \quad (5.13)$$

Aus den so ermittelten Werten der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Ringinversion des TMEDA-Liganden lassen sich dann die Aktivierungsparameter für diesen chemischen Austausch bestimmen.

Auf Basis der *Arrhenius-Gleichung*<sup>[133]</sup>

$$\ln k = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A \quad (5.14)$$

lassen sich die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Frequenzfaktor  $A$  berechnen. Man macht dabei die vereinfachende Annahme, dass beide Größen temperaturunabhängig sind. Weiterhin gilt nach *Eyring*:<sup>[127]</sup>

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.15)$$

Einsetzen der Werte für die Boltzmann-Konstante  $k_b$  und das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  und Umformen liefern:

$$\Delta G^\ddagger = RT \left(23.76 - \ln \frac{k}{T}\right) \quad (5.16)$$

Für die *Gibbs'sche Freie Enthalpie*  $\Delta G^\ddagger$  gilt weiterhin:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5.17)$$

Daraus folgt

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = 23.76 - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (5.18)$$

Trägt man also  $\ln k/T$  gegen  $1/T$  auf, so erhält man aus der Steigung der Geraden  $\Delta H^\ddagger/R$ . Der Achsenabschnitt entspricht  $23.76 - \Delta S^\ddagger/R$ .

## 5.5 Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA (10)

In der Literatur sind zahlreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Aktivierungsparameter dynamischer Prozesse im Festkörper bekannt. Untersuchungen an lithiumorganischen Verbindungen hingegen finden sich in der Literatur nur wenige. Von *Günther et al.* beispielsweise wurden das Dimer von Phenyllithium·TMEDA ( $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}\cdot\text{TMEDA}]_2$ ), Lithiumcyclopentadienid ( $[\text{Li}(\text{TMEDA})]\text{C}_5\text{H}_5$ ) und Dilithionaphthalendiid (*trans*- $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) untersucht.<sup>[125]</sup> Von *Focke* stammen Untersuchungen zur Dynamik des TMEDA-Liganden an der Verbindung Fluorenyllithium·TMEDA ( $[\text{Li}(\text{TMEDA})]\text{C}_{13}\text{H}_9$ ) (**11**).<sup>[126]</sup> Den letzten drei Verbindungen ist gemeinsam, dass hier ein weitgehend planares, aromatisches Gerüst vorliegt, über bzw. unter dem sich die TMEDA-kordinierten Lithiumatome befinden. Eine ähnliche Struktur ist bei der Verbindung Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA (**10**) zu erwarten. Sie stellt daher ein ausgezeichnetes System dar, weitere Aktivierungsparameter von dynamischen Prozessen an lithiumorganischen Komplexliganden im Festkörper zu erhalten.

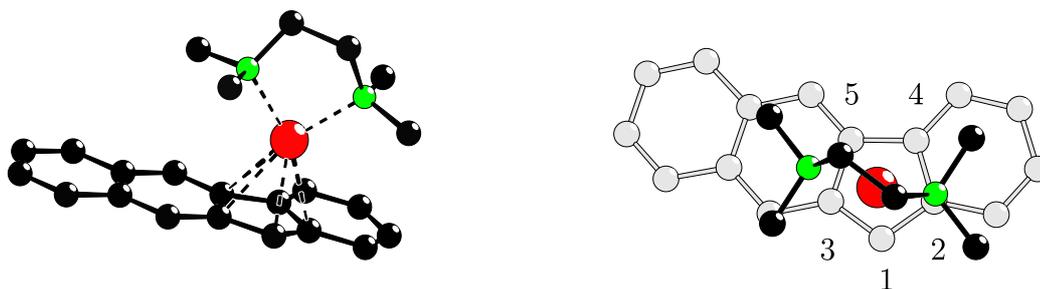
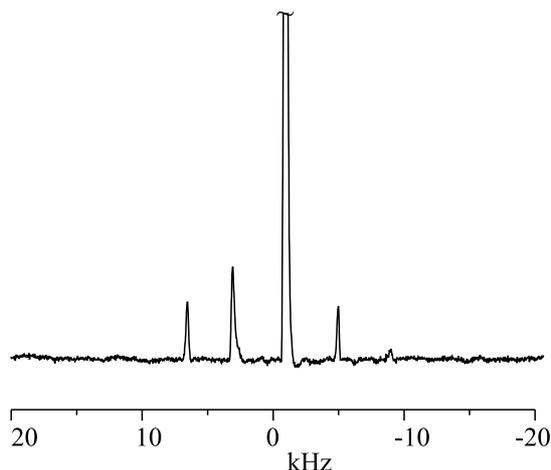


Abb. 5.4: Struktur von **10** laut *ab-initio*-Rechnung (HF/3-21G(\*))

Da keine Röntgenstrukturuntersuchung für diese Verbindung literaturbekannt ist, wurde zunächst eine Berechnung zur Geometrieoptimierung der Struktur durchgeführt. Die Grundlage bildete eine *ab-initio*-Berechnung nach dem *Hartree-Fock-Modell*. Als Basissatz diente 3-21G(\*). Die berechnete Struktur ist in Abb. 5.4 dargestellt. Das Ergebnis der Geometrieoptimierung stützt dabei die Annahme, dass **10** eine sehr ähnliche Struktur aufweist, wie die oben beschriebenen Verbindungen. Wie aus der Berechnung hervorgeht, sitzt das Lithiumatom fast zentral über dem Fünfring des Benzo[b]fluorengerüsts. Laut Elektronendichteverteilung befindet sich hier die größte Elektronendichte des aromatischen Systems. Die kürzesten Abstände weist das Lithium mit 225 pm zu C-1 (vgl. Abb. 5.4) des Fünfringes auf. Die Abstände Li-C zu C-2 bzw. C-3 sind mit 246 bzw 246 pm etwas länger. Am längsten sind die Kontak-

te zu C-3 und C-4 mit 257 und 263 pm. Der Abstand N-Li beträgt laut Berechnung 207 pm. Der TMEDA-Ligand liegt über dem planaren Benzo[b]fluoren-Gerüst und koordiniert mit diesem das Lithiumkation sandwichartig. Die Achse N-N ist annähernd parallel zur Längsachse des Anions ausgerichtet.

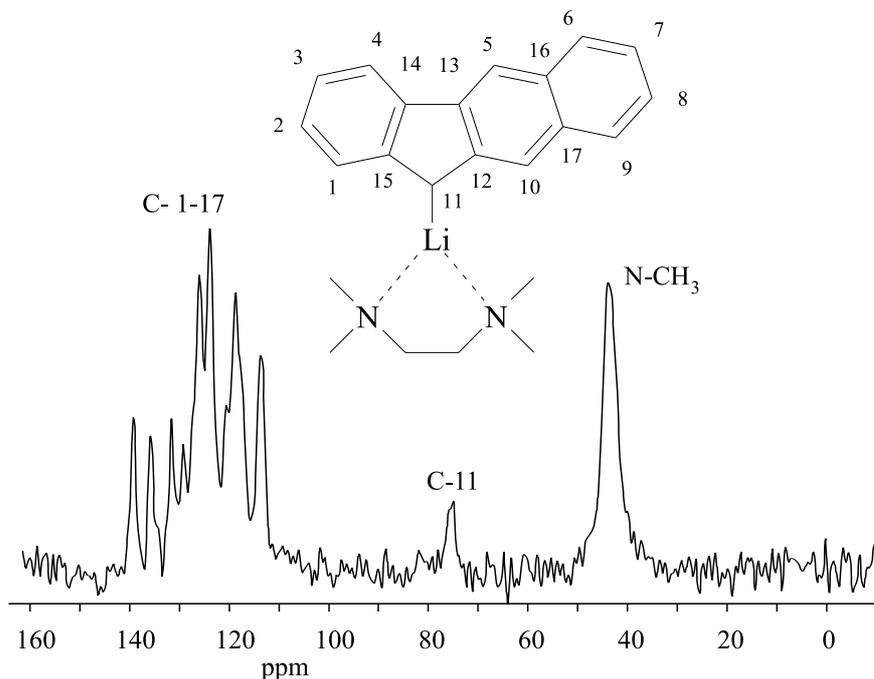


**Abb. 5.5:**  ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **10** bei  $T = 293\text{ K}$  ( $\nu_R = 4\text{ kHz}$ )

Erste Messungen der Quadrupolkopplungsparameter von **10** ergaben, dass die Verbindung bei Raumtemperatur die vergleichsweise kleine Quadrupolkopplungskonstante von nur ca. 8-10 kHz bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta({}^7\text{Li}) = -6.94\text{ ppm}$  aufweist (s. Abb. 5.5). Die chemische Verschiebung deutet auf ein Lithiumatom hin, das eine Hochfeldverschiebung durch einen aromatischem Ringstromeffekt erfährt. Das Lithium ist also über dem aromatischen Gerüst lokalisiert. Die kleine Quadrupolkopplungskonstante steht im Widerspruch zu Werten, die von *Johnels et al.* an aromatischen Lithiumverbindungen gemessenen wurden, bei denen sich das Lithiumion über einem aromatischen Kohlenstoffgerüst befindet. In dieser Untersuchung wurden für Verbindungen mit solchen Strukturen Quadrupolkopplungskonstanten  $>90\text{ kHz}$  gemessen.<sup>[56]</sup>

**Tab. 5.1:** Quadrupolkopplungskonstante von **10** in Abhängigkeit der Temperatur

$T$ (K)	196.1	209.6	229.8	293.0
$\chi({}^7\text{Li})$ (kHz)	192	120	16	12 –16



**Abb. 5.6:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum von **10** ( $T = 293\text{ K}$ )

Es stellt sich nun die Frage, ob die starke Änderung der Quadrupolkopplungskonstanten bei **10** möglicherweise auf eine Phasenumwandlung zurückzuführen ist. An organischen Molekülen beobachtet man bei einem Phasenübergang in der Regel starke Änderungen im NMR-Spektrum, die zum Beispiel im Fall von  $^{13}\text{C}$  zur Temperaturkalibrierung von MAS-Probenköpfen herangezogen werden können.<sup>[134,135]</sup> Auch bei lithiumorganischen Verbindungen wurden Phasenübergänge beobachtet, die zu signifikanten Veränderungen in den NMR-Spektren führten.<sup>[48,50]</sup> Da sich aber bei **10** weder in den chemischen Verschiebungen der Kerne  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  noch  $^{13}\text{C}$  temperaturabhängig signifikante Änderungen zeigen, kann ein Phasenübergang im untersuchten Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

Die bei **10** beobachtete Quadrupolkopplungskonstante lässt sich vielmehr damit erklären, dass das Lithiumion durch schnelle Bewegungen des TMEDA-Liganden, beispielsweise durch einen  $180^\circ$ -Flip, eine zeitliche gemittelte Umgebung erfährt. Diese nun symmetrischere Umgebung führt insgesamt zu einem kleineren Feldgradienten und damit einer kleinen Quadrupolkopplungskonstanten. Tatsächlich zeigte sich bei temperaturabhängigen  $^7\text{Li}$ -Messungen eine mit abnehmender Temperatur zunehmende Quadrupolkopplungskonstante. Dies ist auf die mit abnehmender Temperatur ein-

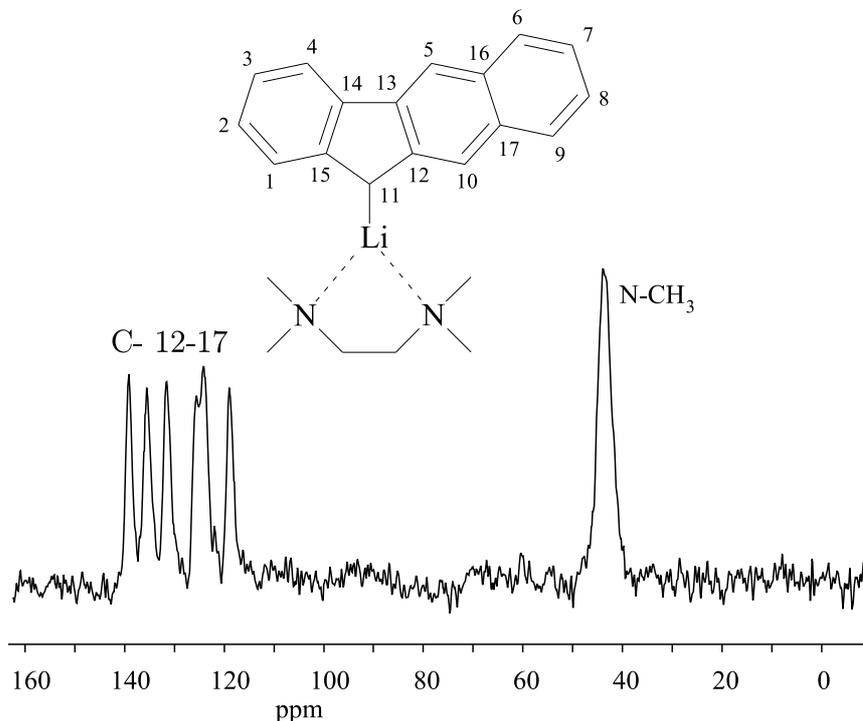
geschränkte Beweglichkeit des TMEDA-Liganden zurückzuführen. Wird die Temperatur unterschritten, die für die Überwindung der Energiebarriere eines spezifischen Prozesses notwendig ist, ist die Bewegung nicht mehr möglich. Die Umgebung des Lithiumions wird insgesamt weniger symmetrisch, was sich auf den elektrischen Feldgradienten und damit auf die Quadrupolkopplungskonstante auswirkt.

Die Werte der temperaturabhängigen Quadrupolkopplungskonstante lässt sich Tab 5.1 entnehmen. Von Raumtemperatur bis etwa 230 K ändert sich die Quadrupolkopplungskonstante nicht signifikant. Kühlt man weiter ab bis auf ca. 210 K ist sie bereits auf 120 kHz gestiegen. Dies liegt ungefähr im erwarteten Bereich für ein TMEDA-komplexiertes Lithiumatom über einem aromatischen Gerüst.<sup>[56]</sup> Kühlt man weiter ab, so steigt die Quadrupolkopplungskonstante erneut stark an. Dies deutet auf verschiedene dynamische Prozesse am Liganden hin, die sich durch Abkühlen in mehreren Schritten „einfrieren“ lassen.

Zur Charakterisierung von **10** wurde weiterhin ein  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektrum angefertigt. Wie aus dem Spektrum (Abb. 5.6) zu ersehen ist, bilden die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome ein breites und stark strukturiertes Signal. Die Signale der Methylen-Kohlenstoffe des TMEDA-Liganden erscheinen bei Raumtemperatur nicht im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum. Dies deutet ebenfalls auf eine hohe Beweglichkeit dieser Gruppen hin.

Zur Unterscheidung zwischen den Signalen der quarternären und tertiären Kohlenstoffatome wurde weiterhin ein  $^{13}\text{C}$ -NQS-NMR-Spektrum<sup>[136]</sup> aufgenommen, bei dem zusätzlich die SELTICS-Entkopplungspulsfolge<sup>[80]</sup> zur Unterdrückung von Rotationsseitenbanden angewendet wurde. Mit Hilfe des NQS-Spektrums (Abb. 5.7) lassen sich folgende Resonanzen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum quarternären Kohlenstoffen zuordnen: 139.3 ppm; 135.5 ppm; 131.3 ppm; 125.5 ppm; 124.2 ppm; 119.0 ppm. Das Spektrum weist sechs verschiedene Resonanzen im aromatischen Bereich auf, die von den insgesamt sechs verschiedenen quarternären Kohlenstoffen im Benzo[b]fluorenylmolekül stammen.

Die Methylgruppen des TMEDA-Liganden erscheinen ebenfalls im NQS-Spektrum, obwohl es natürlich keine quarternären Kohlenstoffatome sind. Der Grund hierfür ist in der schnellen Rotation dieser Methylgruppen um die C-N-Bindungsachse zu suchen, die den Relaxationsmechanismus über dipolare Kopplungen zu den umgebenden Protonen wirksam unterdrückt. Dieser Relaxationsmechanismus liegt aber dem NQS-NMR-Experiment zu Grunde und führt zu schneller Relaxation der an Protonen gebundenen Kohlenstoffatome, während die quarternären nicht an Proto-



**Abb. 5.7:**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NQS-NMR-Spektrum von **10** ( $T=293\text{ K}$ , nur quaternäre C-Resonanzen)

nen gebundenen Kohlenstoffatome deutlich langsamer relaxieren und so detektierbar bleiben.<sup>[136]</sup>

Zusammenfassend lässt sich anhand der durchgeführten Untersuchungen feststellen, dass sich das Lithiumatom entsprechend der Vorhersage aus der *ab-initio*-Berechnung über dem Fünfring des aromatischen Gerüsts befindet. Aus der Temperaturabhängigkeit der  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren kann auf eine hohe thermische Beweglichkeit des TMEDA-Liganden geschlossen werden. Dies wird durch Befunde aus den SELTICS- und NQS-Spektren gestützt. Weiterhin deutet die Entwicklung der Quadrupolparameter mit abnehmender Temperatur auf mehrere Prozesse hin. Da sich in den chemischen Verschiebungen der Kerne  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  temperaturabhängig keine signifikante Änderungen zeigen, kann ein Phasenübergang im untersuchten Temperaturbereich sicherlich ausgeschlossen werden. Eine Gesamtsituation bezüglich der Anordnung und der Dynamik des TMEDA-Liganden, wie sie in Kap. 5.2 beschrieben wurde, erscheint daher als sehr wahrscheinlich. Zur quantitativen Erfassung der dynamischen Prozes-

se wurden daher die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen durchgeführt.

### 5.5.1 Linienformanalyse der $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

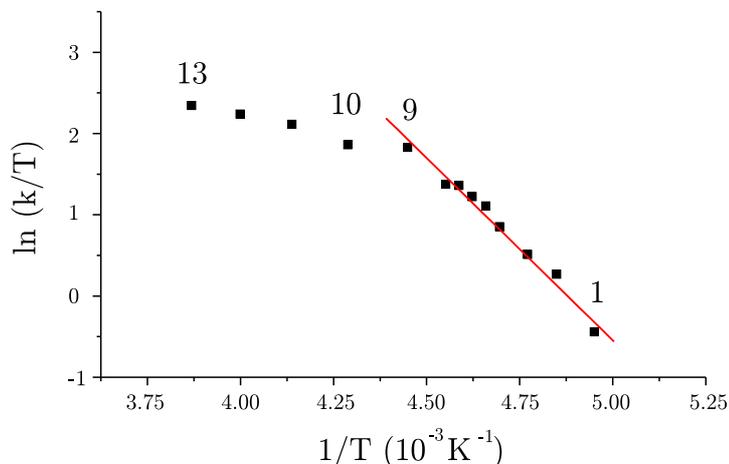
Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter des  $180^\circ$ -Flip des TMEDA-Liganden in Verbindung **10** wurden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektren der Substanz bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 260 K ist eine deutliche Koaleszenz der Signale der Methylgruppen des TMEDA-Liganden bei 43.9 ppm zu beobachten. Weiterhin fällt auf, dass das Signal der Methylen-Kohlenstoffatome des TMEDA-Liganden bei Raumtemperatur und wenig darunter nicht im Spektrum erscheint. Erst unterhalb einer Temperatur von 260 K taucht es bei 54.9 ppm aus dem Rauschen auf.

Der Grund für dieses Verhalten könnte eine starke Zunahme der transversalen Relaxation infolge von *dipolar broadening* sein.<sup>[101,102]</sup> Dieses Phänomen tritt auf, wenn die Austauschrate zweier nicht-äquivalenter Spezies in der gleichen Größenordnung wie die Nutationsfrequenz des Entkopplungsfeldes der Protonen  $B_1$  liegt. Dadurch wird das Signal zunehmend breiter und verschwindet schließlich ganz im Rauschen. Dieses Phänomen ist ein weiteres Zeichen für eine schnelle Bewegung der Ethylenbrücke des Liganden.

Durch Simulation der Linienform konnten aus den experimentellen  $^{13}\text{C}$ -Spektren (s. Abb. 5.9) die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, die dem chemischen Austausch dieser Gruppen zu Grunde liegen. Die Simulation erfolgte mit der Annahme eines ungekoppelten, einfachen Austausches zwischen zwei verschiedenen Positionen.<sup>[137]</sup>

**Tab. 5.2:** Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für den  $180^\circ$ -Flip des TMEDA-Liganden aus der Linienformanalyse der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

$T$ (K)	197.8	202.0	206.2	209.6	213.0	214.6	216.3	218.0	219.7
$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	0	130	270	350	500	650	735	850	870
$T$ (K)	224.5	233.1	241.7	250.0	258.4				
$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	1400	1500	2000	2350	2700				



**Abb. 5.8:** Eyring-Plot der Geschwindigkeitskonstanten des 180°-Flip im Temperaturbereich von 202–260 K

Bei der Auftragung von  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  fällt auf, dass die Messwertkurve (s. Abb. 5.8) im Bereich der niedrigen Temperaturen, also großen  $1/T$ -Werten, stärker abfällt ist als im Bereich der höheren Temperaturen. Die vier Punkte im Temperaturbereich von 233 bis 260 K zeigen im Vergleich mit den Werten bei niedrigerer Temperatur einen abweichenden Trend in den Geschwindigkeitskonstanten. Bei der Betrachtung der temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -Spektren fällt auf, dass mit steigender Temperatur keine signifikante Abnahme der Halbwertsbreite der Signale 10 – 13 mehr zu beobachten ist (s. Tab. 5.3) und daher die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten offenbar mit einem starken systematischen Fehler behaftet ist. Diese Werte wurden daher für die Ausgleichsgerade und die weitere Auswertung nicht berücksichtigt. Der Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden für die Messpunkte 1 – 9 (202 – 224 K) wurde mit  $R = -0.98$  bestimmt. Man erhält:

$$\begin{aligned}\Delta H^\ddagger &= 37.58 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -14.6 \text{ J/mol K}\end{aligned}$$

Daraus lässt sich die *Freie Enthalpie der Aktivierung* für den 180°-Flip des TMEDA-Liganden bestimmen:

$$\Delta G_{298}^\ddagger = 41.92 \text{ kJ/mol}$$

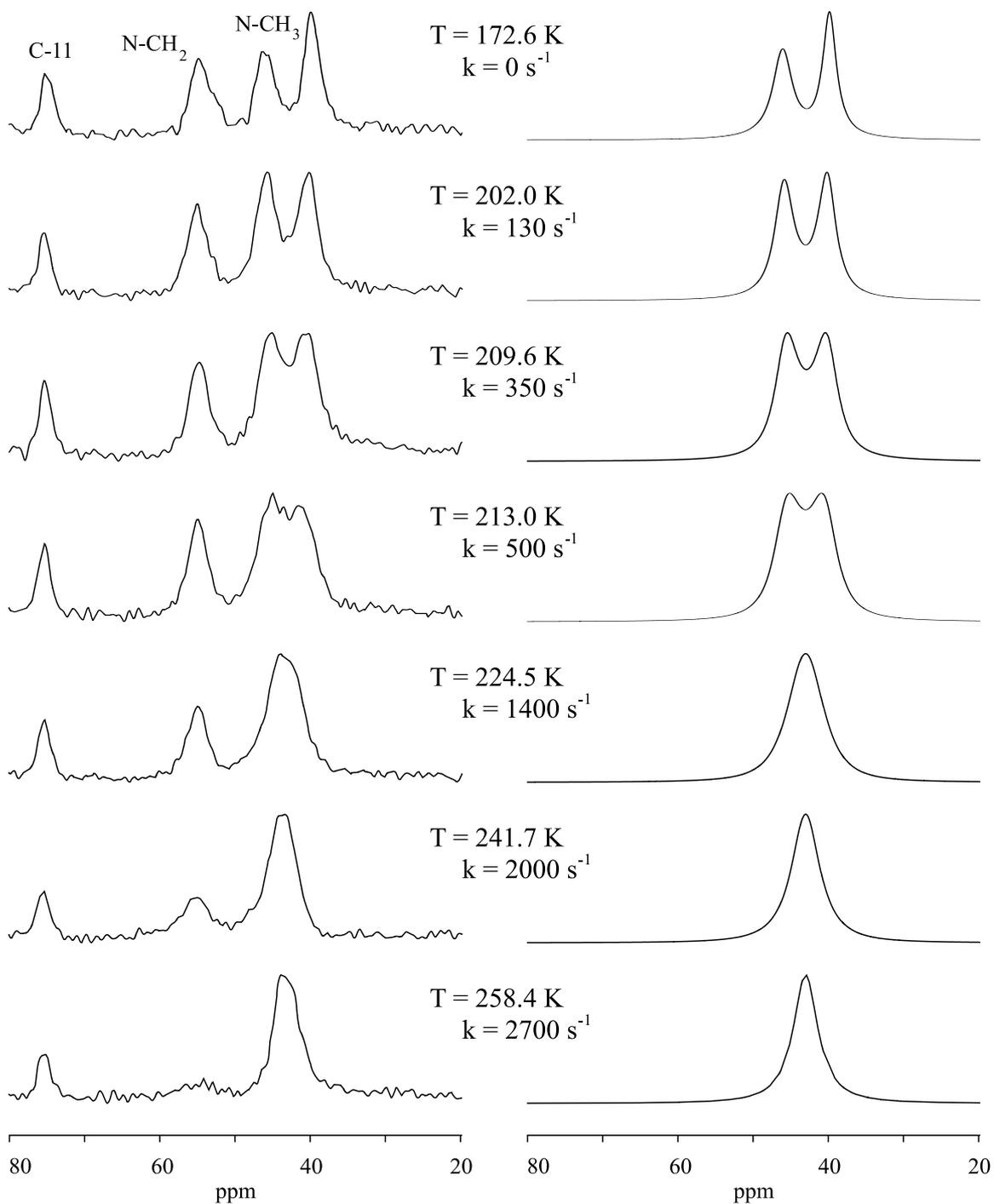


Abb. 5.9:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-Spektren von **10** als Funktion der Temperatur

**Tab. 5.3:** Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  der Signale im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum

$T$ (K)	258.4 (Pkt. 13)	250.0 (Pkt. 12)	241.7 (Pkt. 11)	233.1 (Pkt. 10)
$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	380	342	344	308

### 5.5.2 Auswertung der $T_{1\rho}$ -Relaxationszeiten

Zur Bestimmung der Energiebarriere, die zur Inversion des Chelatringes in Verbindung **10** überwunden werden muss, wurde eine Messung der  $T_{1\rho}$ -Zeiten der Signale der Methylgruppen bei 43.9 ppm im Temperaturbereich von 220 – 330 K durchgeführt. Da die Methylrotation am TMEDA-Liganden oberhalb von ca. 220 K sehr schnell ist, werden die dipolaren Wechselwirkungen dieser Gruppen stark reduziert. Es gilt also die Vereinfachung, dass nur eine Wechselwirkung zum Minimum der experimentellen  $T_{1\rho}$ -Kurve beiträgt. Da aber der 180°-Flip des Liganden den Wechselwirkungstensor der dipolaren Wechselwirkung invertiert, hat er keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Relaxation. Der Hauptbeitrag zur  $T_{1\rho}$ -Relaxation kann also der Ringinversion zugeschrieben werden.<sup>[62]</sup>

Die gemessenen  $T_{1\rho}$ -Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

**Tab. 5.4:** Temperaturabhängigkeit der  $T_{1\rho}$ -Zeiten für das Signal der Methylgruppen des TMEDA-Liganden bei 43.9 ppm

$T$ (K)	222.4	230.8	239.2	247.6	256.0	260.2	264.4	268.6	272.8
$T_{1\rho}$ (ms)	29.0	22.6	18.0	15.7	11.2	11.2	8.6	9.5	8.8
$T$ (K)	277.0	281.2	285.4	291.3	296.3	304.7	313.1	312.5	329.9
$T_{1\rho}$ (ms)	9.1	6.8	9.1	9.2	10.4	12.4	15.0	21.0	25.0

Trägt man die experimentell bestimmten  $T_{1\rho}$ -Zeiten gegen die Temperatur auf, erhält man die in Abb. 5.10 gezeigte Kurve.

Für die gemessenen Werte wurde die folgende quadratische Gleichung gefunden:

$$T_{1\rho} = 502.2112 - 3.5421 \cdot T + 0.0064 \cdot T^2 \quad (5.19)$$

Daraus lässt sich das Minimum der  $T_{1\rho}$ -Zeiten mit 8.3 ms bei einer Temperatur von

279.1 K bestimmen. Mit den Werten am Minimum und der Pulsdauer auf Protonen im Experiment  $\tau_{\text{Puls}}$  ergibt sich

$$\omega_1 = \frac{1}{4 \cdot \tau_{\text{Puls}}} \cdot 2\pi = 62.5 \text{ kHz} \cdot 2\pi = 3.926991 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

Daraus lassen sich dann nach Gl. 5.11 und Gl. 5.12 die folgenden Größen bestimmen:

$$\begin{aligned} \tau_{\text{min}} &= 2.546 \cdot 10^{-6} \text{ s} \\ \text{und } B_1^2 &= 9.51997918 \cdot 10^7 \text{ s}^{-2} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gl. 5.13 konnten die Werte für die Korrelationszeit  $\tau_c$  in Abhängigkeit von  $T_{1\rho}$  bestimmt werden.

Die daraus ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  sind in Tab. 5.5 aufgeführt.

**Tab. 5.5:** Geschwindigkeitskonstanten für die Inversion des Chelatringes

$T$ (K)	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$T$ (K)	$k$ ( $\text{s}^{-1}$ )
222.4	$1.14 \cdot 10^5$	281.2	$5.01 \cdot 10^5$
230.8	$1.48 \cdot 10^5$	285.4	$1.05 \cdot 10^6$
239.2	$1.91 \cdot 10^5$	264.4	$1.23 \cdot 10^6$
247.6	$2.23 \cdot 10^5$	291.3	$1.26 \cdot 10^6$
256.0	$3.45 \cdot 10^5$	296.3	$1.59 \cdot 10^6$
260.2	$3.45 \cdot 10^5$	304.7	$2.06 \cdot 10^6$
268.6	$5.88 \cdot 10^5$	313.1	$2.62 \cdot 10^6$
272.8	$4.56 \cdot 10^5$	312.5	$3.84 \cdot 10^6$
277.0	$5.46 \cdot 10^5$	329.9	$4.63 \cdot 10^6$

Trägt man nun die so erhaltenen Werte mit  $\ln k$  gegen  $1/T$  auf (s. Abb. 5.11), so lassen sich nach *Arrhenius* aus der erhaltenen Gerade die Aktivierungsparameter für diesen dynamischen Prozess bestimmen:

$$\begin{aligned} E_A &= 21.84 \text{ kJ/mol} \\ A &= 1.07 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

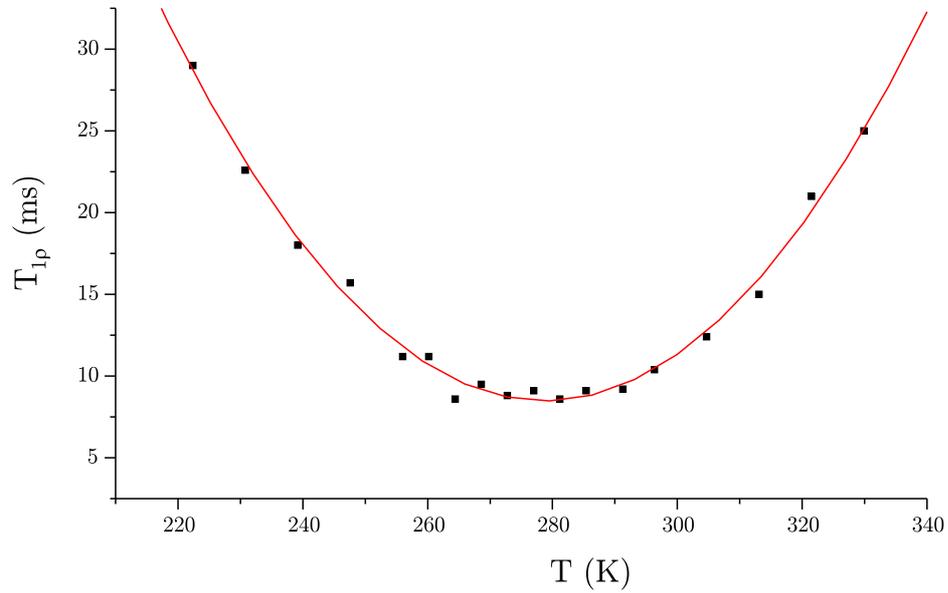


Abb. 5.10:  $^{13}\text{C}$ - $T_{1\rho}$ -Zeiten des Signals bei 43.9 ppm

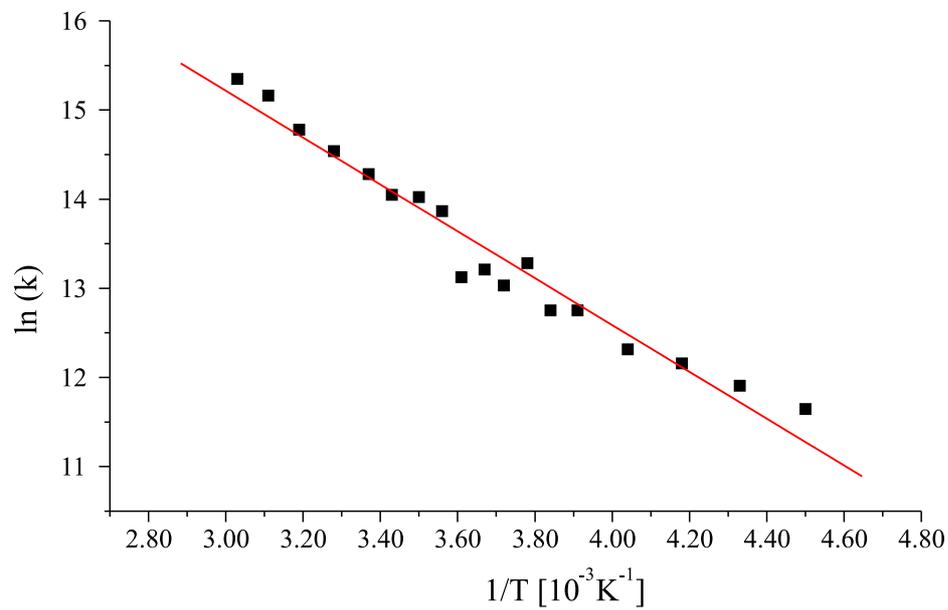


Abb. 5.11: Arrhenius-Plot für  $k$  aus  $T_{1\rho}$ -Messungen (Signal bei 43.9 ppm)

Daraus lassen sich die Enthalpie  $\Delta H_{298}^\ddagger$  und Entropie  $\Delta S_{298}^\ddagger$  der Aktivierung berechnen:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^\ddagger &= 19.36 \text{ kJ/mol und} \\ \Delta S_{298}^\ddagger &= -61.22 \text{ J/mol K}\end{aligned}$$

Für die *Freie Enthalpie der Aktivierung* erhält man daraus:

$$\Delta G_{298}^\ddagger = 37.61 \text{ kJ/mol} \quad \text{bzw.} \quad \Delta G_{279}^\ddagger = 36.44 \text{ kJ/mol (vgl. unten)}$$

Zieht man zur Bestimmung von  $\Delta G^\ddagger$  nur das Minimum der Korrelationszeit  $\tau_{min}$  heran, findet man nach Gl. 5.16:

$$\Delta G_{279}^\ddagger = 38.31 \text{ kJ/mol}$$

Die beiden Werte für die *Freie Enthalpie der Aktivierung* zeigen eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

## 5.6 Untersuchungen an **10** in Lösung

Zusätzlich zu den beschriebenen Untersuchungen an Verbindung **10** im Festkörper wurden NMR-Messungen in Lösung durchgeführt. Damit sollte untersucht werden, ob sich die im Festkörper beobachtete Dynamik des TMEDA-Liganden auch in Lösung beobachten und quantitativ auszuwerten lässt. Zur Untersuchung diente der für die Festkörper-Messungen verwendete Feststoff, der in  $[D_8]$ THF gelöst und in einem NMR-Probenröhrchen abgeschmolzen wurde. Zur Untersuchung einer möglichen Dynamik wurden temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Substanz im Temperaturbereich von 180 bis 220 K aufgenommen und im Hinblick auf die Signale des TMEDA-Liganden analysiert.

Die Signale der TMEDA-Methylgruppen wurden im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 47.5 ppm beobachtet, während das Signal der Methylengruppen des Liganden bei 59.8 ppm beobachtet wurde. Neben diesen Signalen und den

Signalen des Lösungsmittels wurden noch 17 weitere Signale im Bereich von 83.0 bis 143.9 ppm im Spektrum beobachtet. Das Signal bei 83.0 ppm kann dabei C-11 zugeordnet werden. Dies stimmt mit Daten aus Lösungsmessungen an Fluorenyllithium in Methyl-THF überein.<sup>[100]</sup> Auf eine genauere Zuordnung aller Signale zu den 17 Kohlenstoffatomen des Benzo[b]fluorenyl-Anions wurde verzichtet, da sie bei der Untersuchung der Dynamik des TMEDA-Liganden ohnehin keinen Beitrag leisten.

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 180 bis 220 K lässt sich keine Koaleszenz der Signale der Methylgruppen des TMEDA-Liganden wie in den bereits beschriebenen Festkörper-NMR-Spektren feststellen. Die Signale werden lediglich mit abnehmender Temperatur breiter, während die Intensität gleichzeitig abnimmt. Dies ist auf die mit abnehmender Temperatur steigende Viskosität der Lösung zurückzuführen, die gleichzeitig eine Verlangsamung der Molekülbewegung zur Folge hat. Die Signale der Methylgruppen sind im Gegensatz zum Festkörper-<sup>13</sup>C-Spektrum bereits bei Raumtemperatur zu sehen. Auch hier ist im untersuchten Temperaturbereich kein Effekt zu beobachten, der sich quantitativ auswerten lässt.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **10** erscheint das Signal der Methylgruppen des TMEDA-Liganden bei 2.32 ppm, das der Methylgruppen bei 2.16 ppm. Das Signal bei 6.0 ppm lässt sich H-11 zuordnen. Die aromatischen Protonen zeigen als AA'XX'-Spinsystem chemische Verschiebungen von 6.41 – 8.39 ppm.<sup>[138]</sup> Die Signale der Methyl- bzw. Methylgruppen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden im untersuchten Temperaturbereich mit abnehmender Temperatur breiter. Es zeigen sich aber auch hier keine Anzeichen einer quantitativ auswertbaren Dynamik. Somit sind in Lösung alle dynamischen Prozesse durch vergleichsweise niedrige Energiebarrieren von  $\Delta G^\ddagger < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  charakterisiert.

## 5.7 Vergleich der Systeme

### Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA (**10**) und Fluorenyllithium·TMEDA (**11**)

Die Komplexverbindung Fluorenyllithium·TMEDA (**11**) wurde bereits von *Focke* hinsichtlich der Dynamik des TMEDA-Liganden Festkörper-NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>[126]</sup> Neben diesen Untersuchungen wurden an der Verbindung **11** bereits verschiedene andere Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.<sup>[139–141]</sup> Sie stellt ein System mit großen strukturellen Gemeinsamkeiten zum

Benzo[b]fluorenyllithium-TMEDA (**10**) dar. Beide Verbindungen besitzen ein weitgehend starres, planares aromatisches Gerüst, das mit dem Stickstoff-Liganden TMEDA ein Lithiumion sandwichartig komplexieren kann. Das aromatische System von **10** unterscheidet sich von **11** nur durch den zusätzlichen annelierten Sechsring. Da dieser keinen Beitrag zur Dynamik des Liganden leistet, sollten **10** und **11** die gleichen Aktivierungsparameter diesbezüglich aufweisen.

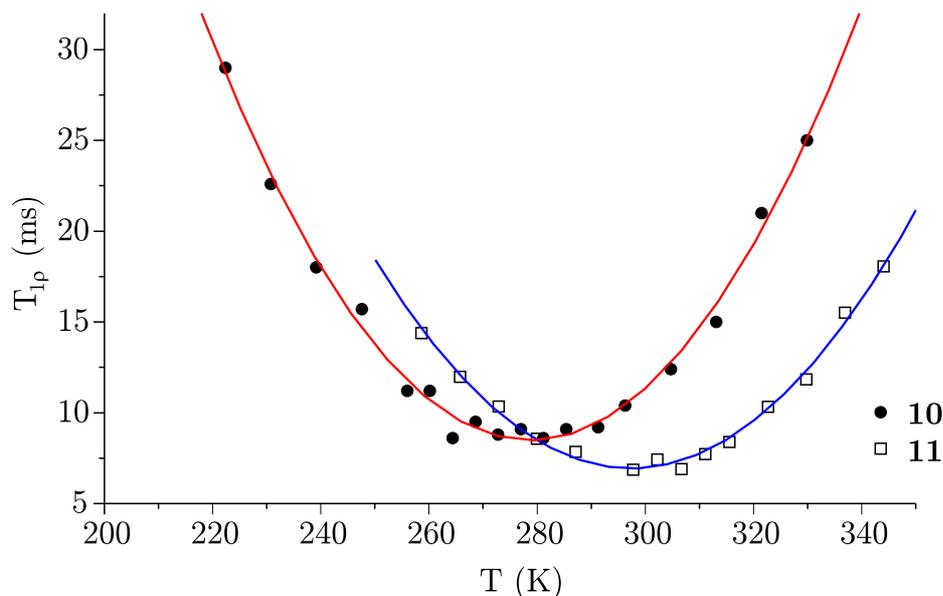


Abb. 5.12: Struktur von **11** laut *ab-initio*-Rechnung (HF/3-21G(\*))

Da von **11** keine Röntgenstrukturuntersuchung literaturbekannt ist, wurde auch hier zunächst eine Berechnung zur Geometrieoptimierung der Struktur durchgeführt. Die Grundlage bildete ebenfalls eine *ab-initio*-Berechnung nach dem *Hartree-Fock-Modell*, mit dem Basissatz 3-21G(\*). Die berechnete Struktur ist in Abb. 5.12 dargestellt. Wie aus der Rechnung hervorgeht, sitzt das Lithiumatom genau wie bei **10** fast zentral über dem Fünfring des Fluorenylgerüsts. Laut Elektronendichteverteilung befindet sich hier die größte Elektronendichte des aromatischen Systems. Die kürzesten Abstände weist das Lithium mit 222 pm zu C-1 (vgl. Abb. 5.12) des Fünfringes auf. Die Abstände Li-C zu C-2 bzw. C-3 sind mit 239 bzw. 241 pm etwas länger. Am längsten sind die Kontakte zu C-3 und C-4 mit 257 und 258 pm. Der Abstand N-Li beträgt laut Berechnung 216 pm. Dies entspricht weitestgehend den Li-C-Abständen, die von *Johnels et al.* mittels  $^6\text{Li}$ ,  $^{13}\text{C}$ -REDOR-Messungen ermittelt wurden.<sup>[140]</sup> In dieser Arbeit wurde der Abstand Li zu C-1 mit 234 pm bestimmt. Der Abstand zu C-2,3 mit 239 pm und der zu C-4,5 mit 248 pm. Aus der chemischen Verschiebung im  $^7\text{Li}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektrum und den genannten Abständen wurde geschlossen, dass sich das Lithium symmetrisch über dem Fünfring des Fluorenylgerüsts befindet.

Vergleicht man die berechneten Werte mit denen von **10**, fällt auf, dass die Li-C-Abstände bei **10** etwas größer sind als bei **11**, während der Abstand N-Li etwas kleiner ist. Insgesamt ist aber das Lithium in **11** etwas symmetrischer bezüglich des Fünfringes angeordnet. Der TMEDA-Ligand liegt über dem planaren Fluoren-

Gerüst und koordiniert mit diesem das Lithiumkation sandwichartig. Die Achse N-N ist auch hier annähernd parallel zur Längsachse des Anions ausgerichtet. Die erwarteten Strukturen von **10** und **11** unterscheiden sich also nur durch den zusätzlichen annelierten Sechsring bei Verbindung **10**.



**Abb. 5.13:** Vergleich der  $T_{1\rho}$ -Zeiten für das Signal der Methylgruppe des TMEDA-Liganden (43.9 ppm) von **10** und **11**

Für **11** wurde ebenfalls eine Linienformanalyse temperaturabhängig gemessener  $^{13}\text{C}$ -Spektren durchgeführt, um die Aktivierungsparameter des  $180^\circ$ -Flips des TMEDA-Liganden zu bestimmen. Die Messung wurde im Temperaturbereich von 216 bis 251 K durchgeführt. Das Koaleszenzphänomen wurde also bei etwas niedrigerer Temperatur beobachtet als bei **10**. Für die Aktivierungsparameter wurde dabei der Wert von  $\Delta G_{298}^\ddagger = 44.35 \text{ kJ/mol}$  gefunden.<sup>[126]</sup> Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem für **10** gemessenen Wert von  $\Delta G_{298}^\ddagger = 41.92 \text{ kJ/mol}$ .

Durch die Bestimmung der  $T_{1\rho}$ -Zeiten der Signale der Methylgruppen des Liganden wurden die Aktivierungsparameter für die Inversion des Chelatringes bei **11** ermittelt. Beim Vergleich der  $T_{1\rho}$ -Zeiten von **10** und **11** fällt auf, dass für Verbindung **10** das Minimum der  $T_{1\rho}$ -Zeiten bei höherer Temperatur gefunden wird. Der Werte für  $T_{1\rho}$  am Minimum ist im Vergleich zu **11** etwas niedriger. Für **11** fand man  $T_{1\rho,\text{min}} = 7.0 \text{ ms}$  bei  $T = 297.3 \text{ K}$ , für **10**  $T_{1\rho,\text{min}} = 8.3 \text{ ms}$  bei  $279.1 \text{ K}$ . Daraus resultieren geringe Abweichungen in den ermittelten Aktivierungsparametern für die Inversion

des Chelatrings bei **11**:

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\ddagger} &= 20.18 \text{ kJ/mol und} \\ \Delta S_{298}^{\ddagger} &= -50.01 \text{ J/mol K}\end{aligned}$$

Für die *Freie Enthalpie der Aktivierung* erhält man daraus:

$$\Delta G_{298}^{\ddagger} = 35.08 \text{ kJ/mol}$$

Zieht man zur Bestimmung von  $\Delta G^{\ddagger}$  nur das Minimum der Korrelationszeit  $\tau_{\min} = 1.910 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  heran, findet man für **11** nach Gl. 5.16 am Minimum von  $T_{1\rho}$ :

$$\Delta G_{297}^{\ddagger} = 40.26 \text{ kJ/mol}$$

Die beiden Werte für die *Freie Enthalpie der Aktivierung* zeigen eine geringfügig schlechtere Übereinstimmung als bei **10**.

**Tab. 5.6:** Vergleich der Aktivierungsparameter für die Dynamik des TMEDA-Liganden in den Verbindungen **10** und **11** ( $\Delta G_{298}^{\ddagger}$  in kJ/mol)

	<b>10</b>	<b>11</b>
Methylrotation	./.	15.94
Ringinversion	37.61	35.08
180°-Flip	41.92	44.35

Zusätzlich zu den beschriebenen Untersuchungen wurde eine Probe von **11** mit methyldeutertem TMEDA synthetisiert, und die Aktivierungsparameter der Methylrotation am TMEDA-Liganden durch Simulation von Deuterium-Standspektren bestimmt. Dafür fand man die Werte  $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 15.94 \text{ kJ/mol}$ .<sup>[126]</sup> Da für die Methylrotation am TMEDA-Liganden von **10** grundsätzlich die gleichen Aktivierungsparameter erwartet werden, wird hier auf diese Untersuchung verzichtet.

Vergleicht man die Werte für alle Aktivierungsparameter von **10** und **11** (s. Tab. 5.6), zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Bei beiden Verbindungen weichen die Werte innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen nur um wenige kJ voneinander ab. Die ermittelten Enthalpien sind bei beiden Verbindungen für die Ringinversion kleiner als für den 180°-Flip des Liganden. Dies entspricht ebenso den Erwartungen wie der kleine Wert der Aktivierungsenthalpie für die Methylrotation, wie er bei **11** gefunden wurde. Die Struktur des Aromatengerüsts übt also erwartungsgemäß keinen deutlich messbaren Einfluss auf die Dynamik des TMEDA-Liganden aus.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte natrium- und lithiumorganische Verbindungen Festkörper-NMR-spektroskopisch hinsichtlich ihrer Quadrupolparameter untersucht. An einer der lithiumorganischen Verbindungen wurden zusätzlich Messungen zur Dynamik des verwendeten Komplexliganden durchgeführt. Die Charakterisierung aller Komplexe erfolgte dabei durch multinukleare Messungen wie  ${}^6\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-,  ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-, statische  ${}^7\text{Li}\{^1\text{H}\}$ -NMR-,  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -SELTICS-NMR-,  ${}^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-,  ${}^{23}\text{Na}\{^1\text{H}\}$ -MQMAS-NMR- und  ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Experimente.

Bei den untersuchten natriumorganischen Verbindungen **1** – **6** handelte es sich um Natriumarylkomplexe mit einem zwei- bzw. dreizähligen Stickstoffliganden wie N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA), N,N,N',N'-Tetramethylpropylen-diamin (TMPDA) oder N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA), der das Natriumion koordinierte. Die Bindung des Natriumions zum Carbanion war dabei entweder hapto- oder sigmaartig. Die Messung der MAS-Quadrupolspektren im Festkörper wurde generell mittels Einzelpulsanregung bei möglichst hoher Rotationsfrequenz durchgeführt. Das Problem der Überlagerung von Signalen beim Vorliegen von zwei verschiedenen Natriumspezies bei einigen der untersuchten Feststoffe konnte durch die Anwendung von modernen 2D-NMR-Experimenten gelöst werden. Diese Methodik wurde erstmalig erfolgreich bei dieser Verbindungsklasse angewendet. Die Auswertung der experimentellen Spektren erfolgte durch Simulation und konnte erstmals eine Beziehung zwischen Struktur und Quadrupolparametern natriumorganischer Verbindungen herstellen, da bisher noch keine Daten zu den Quadrupolparametern dieser Verbindungen bekannt sind. Die gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten lagen bis auf eine Ausnahme im Bereich von 2 – 3 MHz. Es konnte gezeigt werden, dass die Größe der Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi({}^{23}\text{Na})$  der Theorie entsprechend sowohl von der Symmetrie der Koordinationssphäre als auch vom Abstand der umgebenden Ladungen um das Natriumion abhängt. Für kristallographisch verschiedene Natriumspezies wurden unterschiedliche Quadrupolkopp-

lungsparameter gefunden, die sich zur Unterscheidung dieser Positionen heranziehen lassen. Auch die chemische Verschiebung der Natriumionen spiegelt die Umgebung und Bindungssituation des Ions wider, in dem zum Beispiel eine signifikante Hochfeldverschiebung auf ca.  $-15$  ppm zu beobachten ist, wenn sich das Natriumion über einem aromatischen Ring befindet. Dies steht in Analogie zu früheren Beobachtungen an Lithiumionen auf vergleichbaren Positionen im Festkörper und in Lösung. Die für lithiumorganische Verbindungen im Festkörper gefundenen einfachen Zusammenhänge zwischen Strukturparametern, wie z.B. C-Li-C- oder N-Li-N-Bindungswinkeln, und der Größe der Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi(^7\text{Li})$  finden sich bei den untersuchten natriumorganischen Verbindungen in dieser Form nicht. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass bei den hier untersuchten Natriumarylkomplexen keine einfache und zugleich eindeutige Definition solcher Strukturwinkel möglich ist. Da keine Daten zu Quadrupolparametern natriumorganischer Verbindungen literaturbekannt sind, konnte keine Einordnung der gemessenen Werte vorgenommen werden. Sie stellen vielmehr die Grundlage für kommende Experimente an dieser Verbindungsklasse dar.

Weiterhin wurden in der vorliegenden Arbeit drei Verbindungen aus der Klasse der Diorganolithiumcuprate (**7** – **9**) hinsichtlich der Quadrupolparameter ihrer als typische solvensseparierte Spezies vorliegenden Lithiumionen untersucht. Dabei handelte es sich um *at-Komplexe*, bei denen das Carbanion aus zwei organischen Resten mit Kupfer als Metallion gebildet wurde, während das Kation aus Lithium als Metallion bestand, das entweder von zwei Molekülen des Kronenethers 12-Krone-4 (**7**, **8**) oder vier Molekülen Tetrahydrofuran (THF) (**9**) koordiniert wurde. Die Messung der Quadrupolkopplungsparameter der Lithiumionen aus den MAS-Spektren erfolgte durch Anregung mittels Einzelpuls bei der geringstmöglichen stabilen Rotationsfrequenz. Da die Rotationsseitenbandenmuster der MAS-Spektren selbst bei dieser geringen Rotationsfrequenz infolge der kleinen Quadrupolkopplungskonstanten nur wenig Information insbesondere zum Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung  $\eta_Q$  zeigten, wurden zur genaueren Bestimmung dieser Größe zusätzlich statische  $^7\text{Li}$ -NMR-Messungen durchgeführt. Die anschließende Auswertung sowohl der MAS- als auch der statischen Messungen erfolgte durch Simulation der experimentellen Spektren. Dabei wurden ähnlich kleine Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi(^7\text{Li})$  und Asymmetrieparameter  $\eta_Q$  gefunden, wie dies in der Literatur bereits für andere lithiumorganische Verbindungen beschrieben wurde, die ebenfalls solvensseparierte Lithiumspezies mit vergleichbarer Koordination aufweisen. Die Lithiumspezies aller drei Verbindungen besitzen Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi(^7\text{Li})$  zwischen 18 und 30 kHz, mit Asymmetrieparametern  $\eta_Q$  zwischen 0.25 und 0.50. Die Ergebnis-

se der Untersuchungen an Diorganolithiumcupraten stehen somit im Einklang mit früheren Untersuchungen an strukturell ähnlichen Systemen und zeigen weiterhin, dass die Anwesenheit von Kupfer in der carbanionischen Einheit des *at-Komplexe* erwartungsgemäß keinen signifikanten Einfluss auf die Quadrupolkopplungskonstante  $\chi(^7\text{Li})$  und den Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung  $\eta_Q$  ausübt.

Weitere Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an der Verbindung Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA (**10**) ergaben einen detaillierten Einblick in die Dynamik des TMEDA-Liganden. Da zu dieser Verbindung keine Röntgenstrukturdaten literaturbekannt sind, wurde zunächst eine *ab-initio*-Rechnung zur Geometrieoptimierung der Struktur durchgeführt. Aus der Berechnung geht hervor, dass sich das Lithiumion über dem Fünfring der Fluorenyleinheit befindet und vom Komplexliganden TMEDA koordiniert wird. Durch  $^7\text{Li}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten diese Befunde bestätigt werden. Bei temperaturabhängigen Messungen dieser Kerne wurden weiterhin eindeutige Anzeichen für eine Dynamik des TMEDA-Liganden über dem aromatischen Kohlenstoffgerüst gefunden. So nimmt die bei Raumtemperatur sehr kleine Quadrupolkopplungskonstante  $\chi(^7\text{Li}) = 12\text{--}16\text{ kHz}$  mit abnehmender Temperatur auf  $192\text{ kHz}$  zu, was auf ein „Einfrieren“ der TMEDA-Dynamik mit sinkender Temperatur zurückgeführt wird. Dadurch nimmt die Symmetrie in der Umgebung des Lithiumkerns mit der Temperatur ab, was insgesamt zu einer größeren Quadrupolwechselwirkung führt. Da sich die chemischen Verschiebungen in den  $^7\text{Li}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht signifikant mit der Temperatur ändern, kann eine Phasenumwandlung als Grund für diese Beobachtungen ausgeschlossen werden. Zur quantitativen Erfassung der unterschiedlichen Dynamiken wurden daher Analysen der Linienform und der  $T_{1\rho}$ -Relaxationszeit der Signale der Methylgruppen am TMEDA-Liganden durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die temperaturabhängige Änderung der Linienform im Bereich von  $202$  bis  $224\text{ K}$  durch einen  $180^\circ$ -Flip des TMEDA-Liganden verursacht wird, der durch die Aktivierungsenthalpie von  $\Delta G_{298}^\ddagger = 41.92\text{ kJ/mol}$  charakterisiert wird. Die Analyse der  $T_{1\rho}$ -Zeiten im Bereich von  $222$  bis  $330\text{ K}$  ergab eine Aktivierungsenthalpie von  $\Delta G_{298}^\ddagger = 37.61\text{ kJ/mol}$ , die der Inversion des durch den Liganden und das Lithiumion gebildeten Chelatringes zugeordnet werden kann. Der Vergleich mit der strukturell sehr ähnlichen Verbindung Fluorenyllithium·TMEDA (**11**), die hinsichtlich der Dynamik des TMEDA-Liganden bereits eingehend untersucht wurde, zeigt für beide Verbindungen sehr ähnliche Aktivierungsparameter bezüglich der Ringinversion und des  $180^\circ$ -Flips. Dies entspricht den Erwartungen, da sich die Struktur von **10** und **11** nur durch einen zusätzlichen annelierten Sechsring bei **10** unterscheiden, der aber ohne Einfluss auf die Dynamik des TMEDA-Liganden ist.

# 7 Experimenteller Teil

## 7.1 Allgemeines zu den Synthesen

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

Zur Evakuierung der Glasgeräte diente eine Öldrehschieberpumpe *trivac D8A* (Firma *Leybold-Heraeus*) mit einer Vakuumleistung von maximal  $10^{-3}$  Torr. Der Druck wurde mit einer Druckmesssonde *LDA5P* der Firma *Tyracont* bestimmt.

Bei den eingesetzten Chemikalien handelt es sich um Hochschullieferungen von verschiedenen Herstellern. Die Substanzen wurden jeweils durch geeignete Methoden gereinigt.<sup>[142]</sup>

Die Reinigung und Trocknung der eingesetzten Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden.<sup>[142]</sup> Die Lagerung erfolgte unter Argon bei Raumtemperatur für maximal vier Wochen.

Die zur Synthese der metallorganischen Verbindungen verwendeten Glasapparaturen wurden zunächst über Nacht auf  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt und anschließend in einer Reihe von Evakuierungs- und Begasungsschritten (Argon) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die metallorganischen Verbindungen wurden unter Argon bei einer Temperatur von  $-30^{\circ}\text{C}$  gelagert und zeigten in der Regel keine Zersetzungserscheinungen.

## 7.2 Charakterisierung und Reinheitskontrolle

Die Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt und isoliert. Die Identifizierung erfolgte durch Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Da in den meisten Fällen NMR-Daten aus Messungen in Lösungen verfügbar waren, können die Zuordnungen der  $^{13}\text{C}$ -Signale durch Vergleich mit diesen Werten als gesichert angesehen werden.

## 7.3 Synthese der natriumorganischen Komplexe

Die Synthese der natriumorganischen Komplexverbindungen erfolgte durch Umsetzung acider organischer Verbindungen mit natriumorganischen Metallierungsreagenzien wie *n*-Butylnatrium oder Methylnatrium. Diese wiederum wurden aus den käuflichen lithiumorganischen Analogen durch Ummetallierung mit Natrium-*tert.*-butylat gewonnen.

### 7.3.1 Synthese von *n*-Butylnatrium

Die Synthese von *n*-Butylnatrium erfolgte nach einer Vorschrift von *Schleyer et al.*<sup>[143]</sup>

Zu einer Suspension von 1.00 g (10 mmol) Natrium-*tert.*-butylat in 15 ml *n*-Hexan wurden 7 ml einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0.75 g, 11 mmol) bei 0 °C langsam zugetropft. Nach Zugabe weniger Tropfen hatte sich die Suspension zu einer leicht gelblichen Lösung geklärt. Weitere Zugabe ließ weiße Flocken entstehen, schließlich entstand eine starke Trübung. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde nachgerührt und über Nacht stehen gelassen. Die Trübung hatte sich als feiner Niederschlag abgesetzt und die überstehende Lösung konnte abpipettiert werden. Es wurde auf diese Weise noch dreimal mit *n*-Hexan nachgewaschen.

Die erhaltene Suspension von *n*-Butylnatrium in *n*-Hexan wurde ohne Bestimmung der Ausbeute für die weiteren Synthesen eingesetzt.

### 7.3.2 Synthese der Diphenylmethylnatrium-Komplexe (1,2)

Die Synthese der Diphenylmethylnatrium-Komplexe mit N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (**1**) und N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) (**2**) erfolgte nach einer Vorschrift von *Weiss et al.*<sup>[95]</sup>

Zu 7 ml einer nach Kap. 7.3.1 hergestellten Suspension von *n*-Butylnatrium in *n*-Hexan (0.40 g, 5 mmol) wurden die entsprechenden Komplexliganden (0.58 g TMEDA und 0.87 g PMDTA, jeweils 6 mmol) zugegeben. Zu den entstandenen gelblichen Lösungen wurde anschließend 0.80 g (5 mmol) frisch destilliertes Diphenylmethan in einer Portion zugegeben. Es bildeten sich sofort intensiv gefärbte Niederschläge, die noch eine Stunde nachgerührt wurden. Nach Absetzen der Niederschläge wurde jeweils die überstehende Lösung abpipettiert und dreimal mit *n*-Hexan nachgewaschen. Danach wurden die Feststoffe im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeuten lagen jeweils bei ca. 60–70%.

### 7.3.3 Synthese der Fluorenylnatrium-Komplexe (3,4,5)

Die Synthesen des Fluorenylnatrium-Komplexes **3** mit N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), **4** mit N,N,N',N'-Tetramethylpropyldiamin (TMPDA) und **5** mit N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) erfolgten nach einer modifizierten Vorschrift von *Weiss et al.*<sup>[96]</sup>

Zu 15 ml einer nach Kap. 7.3.1 hergestellten Suspension von *n*-Butylnatrium in *n*-Hexan (0.81 g, 10 mmol) wurden die entsprechenden Komplexliganden (TMEDA, TMPDA, PMDTA jeweils 12 mmol) bei -20 °C zugegeben. Zu den entstandenen gelblichen Lösungen wurde anschließend eine Lösung von 1.66 g (10 mmol) Fluoren in 40 ml Benzol zugetropft. Es bildeten sich sofort intensiv gefärbte Niederschläge, die bei -20 bis -10 °C noch eine Stunde nachgerührt wurden. Nach Absetzen der Niederschläge wurde jeweils die überstehende Lösung abpipettiert und dreimal mit *n*-Hexan nachgewaschen. Danach wurden die Feststoffe im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeuten lagen jeweils bei ca. 50%.

### 7.3.4 Synthese von Triphenylmethylnatrium·TMEDA (6)

Die Synthese von Triphenylmethylnatrium·TMEDA (6) erfolgte nach einer Vorschrift von *Weiss et al.*<sup>[97]</sup>

Zu 15 ml einer nach Kap. 7.3.1 hergestellten Suspension von *n*-Butylnatrium in *n*-Hexan (0.81 g, 10 mmol) wurden 1.16 g (12 mmol) TMEDA zugegeben. Zu der entstandenen gelblichen Lösung wurde anschließend eine Lösung von 2.40 g (10 mmol) frisch sublimiertes Triphenylmethan in 40 ml Benzol zugetropft. Die Lösung färbte sich sofort tiefrot und wurde noch 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wurde durch Anlegen von Vakuum das Volumen der Lösung auf die Hälfte reduziert. Durch Zugabe von 30 ml *n*-Hexan entstand schließlich ein orangeroter Niederschlag. Nach Absetzen der Niederschläge wurde die überstehende Lösung abpipettiert und dreimal mit *n*-Hexan nachgewaschen. Danach wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.20 g (5.8 mmol  $\hat{=}$  58% d. Theorie)

## 7.4 Synthese der lithiumorganischen Komplexe

### 7.4.1 Synthese von ligandenfreiem Phenyllithium

Die Synthese von ligandenfreiem Phenyllithium erfolgte nach einer Vorschrift von *Olbrich et al.*<sup>[144]</sup>

Zu einer Lösung von 4.71 g (30 mmol) Brombenzol in 20 ml *n*-Hexan wurden 18 ml (1.92 g, 30 mmol) einer 1.7 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugetropft und drei Stunden gerührt. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank waren leicht gelbliche Kristalle ausgefallen, die abfiltriert und dreimal mit *n*-Hexan gewaschen wurden. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man ein farbloses, feinkristallines Pulver.

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

### 7.4.2 Synthese von Dimethylcuprat·Lithium·12-Krone-4 (7)

Die Synthese von Dimethylcuprat·Lithium·12-Krone-4 (7) erfolgte nach einer Vorschrift von *Power et al.*<sup>[111]</sup>

Zu 11 ml (0.37 g, 17 mmol) einer 1.6 M Lösung von Methylithium in Diethylether wurden bei 0 °C 1.53 g (8 mmol) Kupfer-(I)-iodid portionsweise zugegeben. Danach wurden zu der erhaltenen blau-grauen Suspension unter Rühren 2.82 g (16 mmol) 12-Krone-4 zugegeben. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und der hellgraue Rückstand im Vakuum trocken gesaugt. Anschließend wurden 15 ml THF zugegeben und die erhaltene Suspension 15 Minuten gerührt. Nach Absetzen des Niederschlages wurde das überstehende THF in ein weiteres Schlenkgefäß überführt, aus dem nach Stehen im Kühlschrank farblose bis leicht bläulich gefärbte Kristalle ausfielen. Das überstehende Lösungsmittel wurde entfernt und die Kristalle anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.38 g (3 mmol  $\hat{=}$  40% d. Theorie)

### 7.4.3 Synthese von Diphenylcuprat·Lithium-12-Krone-4 (8)

Die Synthese von Diphenylcuprat·Lithium-12-Krone-4 (8) erfolgte nach einer Vorschrift von *Power et al.*<sup>[111]</sup>

Zu einer nach Kap. 7.4.1 hergestellten Lösung von 1.41 g (17 mmol) Phenyllithium in 20 ml Diethylether wurde bei 0 °C 1.53 g (8 mmol) Kupfer-(I)-iodid portionsweise zugegeben. Danach wurden zu der erhaltenen blau-grauen Suspension unter Rühren 2.82 g (16 mmol) 12-Krone-4 zugegeben. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und der hellgraue Rückstand im Vakuum trocken gesaugt. Anschließend wurden 15 ml THF zugegeben und die erhaltene Suspension 15 Minuten gerührt. Nach Absetzen des Niederschlages wurde das überstehende THF in ein weiteres Schlenkgefäß überführt, aus dem nach Stehen im Kühlschrank farblose bis leicht bläulich gefärbte Kristalle ausfielen. Das überstehende Lösungsmittel wurde entfernt und die Kristalle anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.18 g (4 mmol  $\hat{=}$  49% d. Theorie)

### 7.4.4 Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium·(THF)<sub>4</sub>

Die Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylithium·(THF)<sub>4</sub> erfolgte nach einer Vorschrift von *Eaborn et al.*<sup>[113]</sup>

In einem Schlenkgefäß wurden 8 ml (0.28 g, 13 mmol) einer 1.6 M Lösung von Me-

thyllithium in Diethylether im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mit 2.70 g (12 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan in 25 ml THF versetzt. Nach vierstündigem Kochen unter Rückfluss und anschließendem Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand dreimal mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man ein feines, farbloses Pulver.

Ausbeute: 5.37 g (7 mmol  $\hat{=}$  58% d. Theorie)

#### 7.4.5 Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylcuprat-Lithium·(THF)<sub>4</sub> (9)

Die Synthese von Tris(trimethylsilyl)methylcuprat-Lithium·(THF)<sub>4</sub> (9) erfolgte nach einer Vorschrift von *Eaborn et al.*<sup>[145]</sup>

Zu einer nach Kap. 7.4.4 hergestellten Lösung von 5.37 g (7 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylithium in Diethylether wurde bei 0 °C unter Rühren 2.67 g (14 mmol) Kupfer-(I)-iodid portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die erhaltene blau-schwarze Suspension auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Das überstehende Lösungsmittel wurde abpipettiert und der Niederschlag im Vakuum trocken gesaugt. Nach Zugabe von 15 ml Toluol und kurzem Rühren wurde die klare und farblose Lösung in ein anderes Schlenkgefäß überführt und die Lösung im Vakuum auf das halbe Volumen eingeeengt. Nach Stehen im Kühlschrank bildeten sich farblose Kristalle, die dreimal mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 3.02 g (4 mmol  $\hat{=}$  53% d. Theorie)

#### 7.4.6 Synthese von Benzo[b]fluorenyllithium·TMEDA (10)

Zu einer Suspension von 0.50 g (2.3 mmol) frisch sublimierten Benzo[b]fluoren (*Fluka*) in 20 ml *n*-Hexan wurden unter Rühren 0.46 g (4.0 mmol) TMEDA und 3 ml (4.8 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugegeben. Die kirschrote Lösung wurde über Nacht gerührt. Nach Absetzenlassen des entstandenen Feststoffes wurde die überstehende Lösung abpipettiert. Der Rückstand wurde noch dreimal mit *n*-Hexan nachgewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhielt **10** als lila-gefärbtes, feinkristallines Pulver.

Ausbeute: 0.54 g (1.4 mmol  $\hat{=}$  64% d. Theorie)

## 7.5 NMR-spektroskopische Experimente

### 7.5.1 Allgemeines zu den Experimenten

Die Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem MSL300-Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt. Die magnetische Flussdichte im homogenen Bereich des Kryomagneten betrug 7.04 T. Die Basisfrequenz der untersuchten Nuklide ergeben sich daraus im einzelnen zu:  $^1\text{H}$  300.13 MHz,  $^{23}\text{Na}$  79.36 MHz,  $^7\text{Li}$  116.59 MHz,  $^6\text{Li}$  44.17 MHz,  $^{13}\text{C}$  75.48 MHz und  $^{29}\text{Si}$  59.60 MHz. Sämtliche Experimente wurden mit einem 4 mm- $^1\text{H}$ ,BB-MAS-Doppelresonanzprobenkopf der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Länge eines typischen  $90^\circ$ -Pulses betrug etwa 3 bis 5  $\mu\text{s}$ . Für  $^{23}\text{Na}/^7\text{Li}$  wurde eine Pulsdauer von 1.5 bis 2.5  $\mu\text{s}$  gewählt, um eine ausreichende spektrale Anregungsbreite zu gewährleisten. Zur Einstellung der *Hartmann-Hahn-Bedingung* in Kreuzpolarisationsexperimenten wurden Standardverbindungen eingesetzt.<sup>[146]</sup> Für die Aufnahme von CP/MAS-NMR- bzw. SELTICS-NMR-Spektren wurden Standardwerte für die Länge des Kontaktpulses verwendet.<sup>[146]</sup> Bei NQS-NMR-Spektren betrug die Länge des Kontaktpulses 1 ms, der *dipolar dephasing delay* wurde auf 50 ms gesetzt. Der „magische Winkel“ bei den MAS-Experimenten wurde nach einer Standardprozedur eingestellt.<sup>[131]</sup>

Zur Einstellung der Rotationsfrequenz bei MAS-Experimenten wurde auf Standardausrüstung der Firma *Bruker* zurückgegriffen. Die hierbei maximal erreichbare Rotationsfrequenz von 15 kHz wurde durch den verwendeten Probenkopf vorgegeben.

Zur Regelung der Messtemperatur diente eine BVT 2000-Einheit der Firma *Bruker*. Die durch die Regelelektronik angezeigten Temperaturen wurden auf Vergleichsmessungen kalibriert, deren Basis die Phasenübergänge geeigneter organischer Verbindungen bilden.<sup>[134,135]</sup> Die chemische Verschiebung der beobachteten NMR-Signale wurde mittels den in Tab. 7.1 aufgeführten externen Standards referenziert. Zur Referenzierung der 2D-MQMAS-Spektren wird zunächst die *F2*-Achse referenziert. Danach bestimmt man die chemische Verschiebung des Mittelpunktes der *F2*-Achse und ordnet dem Mittelpunkt der *F1*-Achse denselben Verschiebungswert zu.<sup>[61]</sup>

Die Erfassung der Messdaten am MSL300 erfolgte mit einem ASPECT3000-Computer der Firma *Bruker* ausgerüstet mit dem Programm DISMSL.<sup>[148]</sup> Zur weiteren Verarbeitung der 1D-Messdaten wurde das Programm WINNMR<sup>[149]</sup> verwendet. Für die 2D-Datensätze diente das Programm XWINNMR<sup>[150]</sup> zur Auswertung.

**Tab. 7.1:** Standardverbindungen zur externen Referenzierung der Festkörper-NMR-Spektren

Nuklid	Standard	$\delta_{\text{Standard}}$ (ppm)
$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	$[\text{}^6\text{Li}]^7\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$	0.0
$^{13}\text{C}$	Adamantan	38.4 <sup>a</sup>
$^{23}\text{Na}$	$\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$	0.0
$^{29}\text{Si}$	Q8M8 <sup>[147]</sup>	11.6 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tieffeldsignal, rel. zu TMS

Die zusätzlichen NMR-Experimente in Lösung wurden an einem AVANCE400 Spektrometer der Firma *Bruker* durchgeführt, das zur weiteren Datenverarbeitung mit einem PC und dem Programm XWINNMR<sup>[151]</sup> ausgestattet war. Die magnetische Flussdichte des Kryomagneten betrug 9.40 T. Die Basisfrequenzen der untersuchten Nuklide ergeben sich daher zu:  $^1\text{H}$  400.13 MHz und  $^{13}\text{C}$  100.62 MHz. Alle NMR-Experimente in Lösung wurden mit einem 5 mm- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -BB-Inversprobenkopf mit  $^2\text{H}$ -Lockkanal durchgeführt. Zum Temperieren der Messeinheit diente eine BVT3200-Einheit der Firma *Bruker*. Die Kalibrierung der Temperaturanzeige im Tieftemperaturbereich vor der Messung wurde mit Hilfe des „Methanol-Thermometers“ durchgeführt.<sup>[152]</sup> Bei der anschließenden Auswertung wurden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren auf die Lösungsmittelsignale relativ zu Tetramethylsilan (TMS) referenziert.

Die wichtigsten Messparameter der in der Arbeit abgebildeten NMR-Experimente sind im Anhang A (s. S. 121) tabellarisch aufgeführt. Im Anhang D auf S. 127 sind die verwendeten modifizierten Pulsprogramme für das 3Q-MQMAS-Experiment und die Bestimmung der  $T_{1\rho}$ -Zeiten für das MSL ausgedruckt.

## 7.5.2 Probenpräparation

Zur Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren wurden die Substanzen (ca. 0.3 g) in kommerzielle 4 mm-MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid (Firma *Rototec-Spintec*) überführt und mit einem Werkzeug verdichtet. Die Rotoren wurden dann mit einer Rotorkappe aus Kel-F-Kunststoff mit eingefräster Turbinenstruktur verschlossen.

Zur Überführung der Substanzen in den Rotor unter Schutzgas wurde eine von *Har-*

*tung*<sup>[48]</sup> beschriebene Glasapparatur verwendet, die eine Weiterentwicklung der Apparatur von *Grondey*<sup>[153]</sup> darstellt und leichter zu handhaben ist. Diese gestattet ein Ausheizen des Rotors im Hochvakuum zur Entfernung von Restfeuchtigkeit sowie das Abfüllen von Substanzen bei tiefen Temperaturen durch Eintauchen der Apparatur in ein geeignetes Kältebad.

Die Probenpräparation zur zusätzlichen Untersuchung von **10** in Lösung erfolgte nach der von *Eppers* beschriebenen Technik.<sup>[154]</sup> Dazu wurde eine kleine Menge des zur Festkörper-NMR-Messung synthetisierten Feststoffs in [D<sub>8</sub>]THF gelöst und in einem NMR-Probenröhrchen unter Vakuum abgeschmolzen.

### 7.5.3 Spektrensimulation

Zur Auswertung der Festkörper-NMR-Spektren von Quadrupolkernen wurde das Programm QUASAR verwendet.<sup>[103,104]</sup> Es kann prinzipiell auf zwei Arten zur Auswertung von NMR-Spektren genutzt werden. In Fällen, die aus NMR-spektroskopischer Sicht als eindeutig zu bezeichnen sind — d.h., das System kann in guter Näherung durch eine einzige Wechselwirkung beschrieben werden —, kann auf der Grundlage abgeschätzter spektraler Parameter eine schrittweise Anpassung des experimentellen Spektrums vorgenommen werden. Dies war der Fall bei der Simulation der <sup>23</sup>Na{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR-Spektren. Bei den hier angefertigten <sup>7</sup>Li{<sup>1</sup>H}-MAS-NMR-Spektren hingegen führte dieses Verfahren nicht zum gewünschten Resultat, weil das Vorliegen dipolarer Kopplungen dieser Vorgehensweise generell widerspricht. Da die gewünschten Informationen über die Quadrupolparameter bei Vorliegen schwacher Quadrupolwechselwirkung nach erster Ordnung den entsprechenden Rotationsseitenbandenintensitäten entnommen werden, wurde bei der Simulation der Spektren besonderer Wert auf die Übereinstimmung im Bereich der Rotationsseitenbanden mittlerer und hoher Ordnung gelegt. Auf eine automatisierte Anpassung wurde verzichtet, weil diese zum einen extrem zeitaufwendig ist, sobald dipolare Anteile berücksichtigt werden müssen und andererseits, weil sich der verwendete Algorithmus im Programm sehr stark an den intensitätsstarken Bereichen des Spektrums orientiert. Da sich ein Großteil der Intensität im Bereich der isotropen chemischen Verschiebung befindet, ist die Anpassung an die intensitätsschwachen Regionen mit großen Fehlern behaftet. Dadurch lassen sich die Quadrupolparameter nur ungenau bestimmen. Die Parameter wurden deshalb nur grob aus den experimentellen Spektren abgeschätzt und dann durch visuellen Vergleich weiter verfeinert.

Im Anhang B auf S. 123 sind neben den Quadrupolparametern auch der jeweils verwendete Wert für die Anisotropie der chemischen Verschiebung, des Asymmetrieparameters der Anisotropie der chemischen Verschiebung, der dipolaren Kopplungskonstante und des Lorentz- und Gaußanteils der Resonanzlinien angegeben.

Zur Simulation der Linienform in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren wurden das Programm MEX benutzt.<sup>[155]</sup> Es gestattet die Simulation der Spektren unter Berücksichtigung der Halbwertsbreite und dem Abstand der einzelnen Signale zueinander. Auch Austauschprozesse mit mehr als zwei möglichen Positionen lassen sich damit simulieren.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard, „Nuclear Induction“, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 127.
- [2] E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, „Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Resonance in a Solid“, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 37.
- [3] A.R. Grimmer, B. Blümich, „Solid-State NMR I: Methods“, in: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld (Hrsg.), *NMR Basic Principles And Progress*, Bd. 31, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, **1994**, S. 1–62.
- [4] T.J. Bastow, „Materials Characterization By Nuclear-Quadrupole Interaction“, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49a*, 320–328.
- [5] J.A.S. Smith, „Nuclear Quadrupole Resonance: The Present State and Further Development“, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41a*, 435–462.
- [6] R.L. Mößbauer, „Nuclear resonance fluorescence of  $\gamma$ -radiation in iridium-191“, *Z. Physik* **1958**, *151*, 124–143.
- [7] R.J. Blin-Stoyle, M.A. Grace, in: S. Flügge (Hrsg.), *Encyclopedia of Physics*, Springer Verlag, Berlin, **1957**.
- [8] K. Alder, „Angular correlation in magnetic fields“, *Phys. Rev.* **1951**, *84*, 369–370.
- [9] P.R. Treacy, „Magnetic properties of fluorine-19 in the 197-e.kv. nuclear level“, *Nucl. Phys.* **1956**, *2*, 239–253.
- [10] C.H. Townes, B.P. Dailey, „Determination of electronic structure of molecules from nuclear quadrupole effects“, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 782–796.

- [11] S. Hafner, M. Raymond, „Self-consistent ionic potentials, fields, and field gradients at the lattice sites of corundum ( $\alpha$ -alumina)“, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*(8), 3570–3579.
- [12] 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*(5–6), 374–392.
- [13] C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3. Aufl., Springer, Berlin/Heidelberg, **1990**.
- [14] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie: Eine Kurze Einführung*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1988**.
- [15] E. Weiss, „Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen“, *Angew. Chem.* **1993**, *105*(11), 1565–1740, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501.
- [16] C.E. Housecroft, „Comprehensive Organometallic Chemistry II – A Review of the Literature 1982–1994“, in: E.W. Abel, F. Gordon, A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Lithium, Beryllium and Boron groups*, Bd. 1, Elsevier, Oxford, New York, Tokyo, **1995**, S. 1–30.
- [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*, 47–142.
- [18] R.K. Harris, „Nuclear Spin Properties & Notation“, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of NMR*, Bd. 5, Wiley, Chichester, **1996**, S. 3301.
- [19] M.E. Smith, E.R.H. van Eck, „Recent advances in experimental solid state NMR methodology for half-integer spin quadrupolar nuclei“, *Prog. NMR Spec.* **1999**, *34*, 159–201.
- [20] R.K. Harris, B.E. Mann, in: R.K. Harris, B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, **1978**, S. 17.
- [21] H. Günther, „Lithium NMR“, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of NMR*, Bd. 5, Wiley, Chichester, **1996**, S. 2807.
- [22] H. Günther, „Selected Topics from Recent NMR Studies of Organolithium Compounds“, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*(4), 241–262.

- [23] H. Günther, D. Moskau, R. Dujardin, A. Maercker, „Lithium-6,lithium-6 COSY - a new tool for structure determinations of lithium organic compounds in solution“, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27(20), 2251–2254.
- [24] W.E. Hull, „Experimental Aspects of Two-Dimensional NMR“, in: W.R. Croasmum, R.M.K. Carlson (Hrsg.), *Two-Dimensional NMR Spectroscopy — Applications for Chemists and Biochemists*, VCH, Weinheim, **1994**, S. 67.
- [25] O. Eppers, H. Günther, K.-D. Klein, A. Maercker, „Homonuclear scalar lithium-6,lithium-6 spin-spin coupling: first direct observation and detection via the  ${}^6\text{Li},{}^6\text{Li}$  INADEQUATE experiment“, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29(10), 1065–1067.
- [26] 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(3), 883–891.
- [27] H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz, „Modern NMR spectroscopy of organolithium compounds“, *Angew. Chem.* **1987**, 99(12), 1242–1250, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1212.
- [28] J. Arnold, „The first structurally characterized alkali metal porphyrin:  ${}^7\text{Li}$  NMR behaviour and X-ray crystal structure of the dilithium salt of octaethylporphyrin(2-)“, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 14, 976–978.
- [29] 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(18), 6033–6046.
- [30] H. Günther, in: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.), *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Wiley, Chichester, **1996**, S. 247.
- [31] E.A.C. Lucken, „The  ${}^7\text{Li}$  nuclear quadrupole coupling constants of methyl- and ethyllithium“, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 252–254.
- [32] R.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**, 45(9), 3442–3445.

- [33] L.M. Jackman, N.M. Sceverenyi, „Studies in Nuclear Resonance Spectroscopy. 14. Characterization and Structure of Lithioisobutyrophenone Aggregates in Ether Solution“, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4954–4962.
- [34] L.M. Jackman, C.W. DeBrosse, „Aggregation of Lithium Phenolates in Weakly Polar Aprotic Solvents“, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4177–4184.
- [35] L.M. Jackman, L.M. Scarmoutzos, C.W. DeBrosse, „Lithium Quadrupole Coupling Constants and the Structure of Organic Lithium Compounds in Solution“, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5355–5361.
- [36] L.M. Jackman, E.F. Rakiewicz, A.J. Benesi, „Solution Structure and Dynamics of a Mixed Tetramer of Lithium 3,5-Dimethylphenolate and Lithium Perchlorate in Diethyl Ether and Some Related Systems“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4101–4109.
- [37] L.M. Jackman, X. Chen, „Solvation of Lithium Phenolates by Hexamethylphosphoric Triamide. HMPA Causes Both Aggregation and Deaggregation“, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 403–411.
- [38] L.M. Jackman, J. Bortiatynski, „Structures of lithium enolates and phenolates in solution“, in: V. Snieckus (Hrsg.), *Advances in Carbanion Chemistry*, Bd. 1, Jai Press, Greenwich (Connecticut), **1992**, S. 45–87.
- [39] L.M. Jackman, D. Çizmeciyani, P.G. Willard, M.A. Nichols, „Hexameric Lithium Phenolate. Crystal Structure and  $^7\text{Li}$  Quadrupole Coupling Constant in Solid and Solution Phase“, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6267–6267.
- [40] L.M. Jackman, D. Çizmeciyani, „ $^7\text{Li}$  Quadrupole Splitting Constants for Dimeric Lithium Phenolates in Weakly Polar Aprotic Solvents“, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 14–17.
- [41] D. Johnels, „A solid state  $^7\text{Li}$  NMR study of phenyllithium aggregates“, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 1–5.
- [42] D. Johnels, A. Anderson, A. Boman, U. Edlund, „Structural studies of fluorenyllithium complexes using  $^7\text{Li}$  solid-state NMR spectroscopy“, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*(11), 908–912.
- [43] T. Pietrass, P.K. Burkert, H.M. Karsch, „ $^7\text{Li}$  Solid-State-NMR Of  $[\text{Li}(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}')\text{-Tetramethylethylenediamine}]\text{ClO}_4$  and  $[\text{Li}(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}')\text{-Tetramethylethylenediamine}]\text{Al}(\text{CH}_3)_4$ “, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47a*, 117–119.

- [44] T. Pietrass, P.K. Burkert, „Li-7 Solid-State NMR-Study Of A Tmeda Complex Of Trimethylsilylcyclopentadienyllithium“, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*(11), 1555–1557.
- [45] T. Pietrass, P.K. Burkert, „Quadrupole Effects In Crown-Ether Salt Complexes — A Solid-State NMR-Study“, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*(8), 709–713.
- [46] M. Veith, M. Zimmer, K. Fries, J. Böhnlein-Maus, V. Huch, „Intramolecular movements of lithium in crystals“, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1647, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1529–1533.
- [47] J.E. Espidel, R.K. Harris, K. Wade, „Li-7 And Li-6 NMR-Studies Of Solid Complexes Of Lithium Tetrahydroborate“, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*(3), 166–172.
- [48] Michael Hartung, „Eine Festkörper-NMR-Studie zur Kernquadrupolwechselwirkung der natürlichen Isotope des Lithiums“, *Dissertation*, Universität Siegen, **1998**.
- [49] A. Pepels, „Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Quadrupolkernen — Der Kern Lithium-7 als Struktursonde“, *Dissertation*, Universität Siegen, **2001**.
- [50] M. Kühnen, „Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur von Ionenpaaren im Festkörper“, *Dissertation*, Universität Siegen, **2002**, in Vorbereitung.
- [51] P. Laszlo, „Sodium-23 NMR“, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of NMR*, Bd. 7, Wiley, Chichester, **1996**, S. 4451–4458.
- [52] R. Kemp-Harper, S.P. Brown, C.E. Hughes, P. Styles, S. Wimperis, „<sup>23</sup>Na NMR methods for selective observation of sodium ions in ordered environments“, *Prog. NMR Spec.* **1997**, *30*, 157–181.
- [53] U. Haeberlen, *Adv. Magn. Reson. Supplement I High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging*, Academic Press, New York, **1976**.
- [54] G. Engelhardt, H. Koller, „A Simple Procedure for the Determination of the Quadrupole Interaction Parameters and Isotropic Chemical Shifts from Magic Angle Spinning NMR of Half-Integer Nuclei in Solids“, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 941–945.

- [55] D. Freude, J. Haase, „Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance“, in: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 29, Springer, Berlin/Heidelberg, **1993**, S. 1.
- [56] D. Johnels, A. Boman, U. Edlund, „ $^7\text{Li}$  solid-state NMR spectroscopic study of cyclopentadienyllithium complexes“, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S151–S156.
- [57] M. Kühnen, H. Günther, J.-P. Amoureux, C. Fernández, „Contact vs solvent-separated ion pairs: a  $^7\text{Li}$  and  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR study of organolithium compounds“, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 24–30.
- [58] E. Oldfield, S. Schramm, M.D. Meadows, K.A. Smith, R.A. Kinsey, J. Ackerman, „High-Resolution NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Solids: Sodium Salts“, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 919–920.
- [59] J. Skibsted, N.C. Nielsen, H. Bildsøe, H.J. Jakobsen, „Satellite transitions in MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei“, *J. Magn. Reson.* **1991**, *95*(1), 88–117.
- [60] J.K. Jung, O.H. Han, S.H. Choh, „Temperature dependence of  $^{23}\text{Na}$  NMR quadrupole parameters and spin-lattice relaxation rate in  $\text{NaNO}_2$  powder“, *Solid State Commun.* **1999**, *110*, 547–552.
- [61] G. Engelhardt, A.P.M. Kentgens, H. Koller, A. Samoson, „Strategies for extracting NMR parameters from  $^{23}\text{Na}$  MAS, DOR and MQMAS spectra. A case study for  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ “, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, *15*, 171–180.
- [62] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London, **1994**.
- [63] K.T. Mueller, B.Q. Sun, G.C. Chingas, J.W. Zwanziger, T. Terao, A. Pines, „Dynamic-angle spinning of quadrupolar nuclei“, *J. Magn. Reson.* **1990**, *86*(3), 470–487.
- [64] M.E. Smith, J.H. Strange, „NMR techniques in materials physics: a review“, *Meas. Sci. Technol.* **1996**, *7*, 449–475.
- [65] L. Frydman, J.S. Harwood, „Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR“, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5367–5368.

- [66] 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*, 12.779.
- [67] S.P. Brown, S. Wimperis, „Two-Dimensional MAS Multiple-Quantum NMR of Quadrupolar Nuclei. Removal of Inhomogeneous Second-Order Broadening“, *J. Magn. Reson. Series A* **1996**, *119*, 280–284.
- [68] C.S. Yannoni, R.D. Kendrick, „NMR nutation spectroscopy: a method for determining molecular geometry in amorphous solids“, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*(1), 747–749.
- [69] A. Samoson, E. Lippmaa, „Central transition NMR excitation spectra of half-integer quadrupole nuclei“, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*(3), 205–208.
- [70] L. Pandey, S. Towta, D.G. Hughes, „NMR pulse response and measurement of the quadrupole coupling constant of  $I = 3/2$  nuclei“, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*(12), 6923–6927.
- [71] Z. Gan, „Isotropic NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using Satellite Transitions and Magic-Angle Spinning“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3242–3243.
- [72] E.R. Andrew, E. Szczesniak, „A historical account of NMR in the solid state“, *Prog. NMR Spec.* **1995**, *28*, 11–36.
- [73] K.W. Zilm, D.M. Grant, „High-resolution NMR spectra with J couplings in solids“, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*(3), 524–526.
- [74] E.L. Hahn, „Spin echoes“, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580.
- [75] J.H. Davis, K.R. Jeffrey, M. Bloom, M.I. Valic, T.P. Higgs, „Quadrupolar echo  $^2\text{H}$  NMR in ordered hydrocarbons“, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 390–394.
- [76] P. Mansfield, „Multi-Pulse Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids“, *Phys. Rev.* **1965**, *137*, A961.
- [77] A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh, „Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids“, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*(2), 569–590.
- [78] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, „Nuclear double resonance in the rotating frame“, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2042–2053.

- [79] W.T. Dixon, „Spinning-sideband-free and spinning-sideband-only NMR spectra in spinning samples“, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*(4), 1800–1809.
- [80] J. Hong, G.S. Harbison, „Magic-Angle-Spinning Side-Band Elimination By Temporary Interruption Of The Chemical-Shift“, *J. Magn. Reson.* **1993**, *105 Series A*(2), 128–136.
- [81] D. Marion, K. Wüthrich, „Application of phase sensitive two-dimensional correlated spectroscopy (COSY) for measurements of  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  spin-spin coupling constants in proteins“, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, *113*(3), 967–974.
- [82] M.J. Duer, C. Stourton, „Further Developments in MQMAS NMR Spectroscopy for Spin- $3/2$  Nuclei“, *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 189–199.
- [83] J.-P. Amoureux, C. Fernández, L. Frydman, „Optimized multiple-quantum magic-angle spinning NMR experiments on half-integer quadrupoles“, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 347–355.
- [84] A.P.M. Kentgens, R. Verhagen, „Advantages of double frequency sweeps in static, MAS and MQMAS NMR of spin  $I = 3/2$  nuclei“, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 435–443.
- [85] P.K. Madhu, A. Goldbourt, L. Frydman, S. Vega, „Sensitivity enhancement of the MQMAS NMR experiment by fast amplitude modulation of the pulses“, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 41–47.
- [86] T. Anupöld, A. Reinhold, P. Sarv, A. Samoson, „A comparison of double rotation and multi-quantum magic angle spinning spectra“, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1998**, *13*, 87–91.
- [87] M. Pruski, D.P. Lang, C. Fernández, J.-P. Amoureux, „Multiple-quantum magic-angle spinning NMR with cross-polarization: Spectral editing of high-resolution spectra of quadrupolar nuclei“, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *7*, 327–331.
- [88] C. Fernández, L. Delevoye, J.-P. Amoureux, D.P. Lang, M. Pruski, „Al- $^{27}\{\text{H}-1\}$  cross polarization triple-quantum magic angle spinning NMR“, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*(29), 6858–6862.
- [89] S.E. Ashbrook, S.P. Brown, S. Wimperis, „Multiple-quantum cross-polarization in MAS NMR of quadrupolar nuclei“, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*(2–4), 509–517.

- [90] M. Pruski, C. Fernández, D.P. Lang, J.-P. Amoureux, „Measurement of interatomic connectivities in molecular sieves using MQMAS-based methods“, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 401–409.
- [91] A. Pepels, H. Günther, J.-P. Amoureux, C. Fernández, „ $^7\text{Li}$  Solid-State NMR of Organolithium Compounds: Dependence of  $^7\text{Li}$  Quadrupolar Coupling,  $\chi(^7\text{Li})$ , on the Structural Angle C-Li-C“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9858–9859.
- [92] M. Hartung, H. Günther, J.-P. Amoureux, C. Fernández, „ $^7\text{Li}$  solid-state NMR of lithium amides: structural information from  $^7\text{Li}$  quadrupolar coupling constants“, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, S61–S70.
- [93] C. Schade, P.v.R. Schleyer, „Sodium, Potassium, Rubidium and Cesium: X-Ray Structural Analysis of their Organic Compounds“, in: F.G.A. Stone, R. West (Hrsg.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Bd. 27, Academic Press, San Diego, London, **1987**, S. 169–278.
- [94] U. Schürmann, U. Behrens, E. Weiss, „Synthese und Struktur eines Bis[ $\mu$ -phenyl(pentamethyldiethylentriamin)natrium], einem Phenylnatrium-Solvat“, *Angew. Chem.* **1989**, *101*(4), 481–482, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 476–477.
- [95] S. Corbelin, N.P. Lorenzen, E. Weiss, „Über Metallalkyl- und -Arylverbindungen: XLVII. Organonatrium-Verbindungen mit Benzyl-, Xylyl-, Diphenylmethyl- und 1-Phenyl-Ethyl-Carbanionen“, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 293–313.
- [96] S. Corbelin, J. Kopf, E. Weiss, „Monomeres, tetrameres und polymeres Natriumfluorenid-S [S =  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2$  ( $n = 2,3$ )]“, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2417–2422.
- [97] H. Köster, E. Weiss, „Über Metallalkyl- und -Arylverbindungen: XXIV. Darstellung und Kristallstruktur von Triphenylnatrium-Tetramethylethylendiamin“, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 273–279.
- [98] N.J. Turro, W.E. Farneth, A. Devaquet, „The Solvation of Diphenylmethyl Carbanions Using Variable Temperature Carbon-13 Magnetic Resonance“, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7427–7429.
- [99] K. Takahashi, Y. Kando, R. Asami, „Carbon-13 NMR Spectra of Arylmethyl Carbanions“, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 580–582.

- [100] D.H. O'Brien, C.R. Russell, A.J. Hart, „Solvation of Alkali Metal Cations of Arylmethyl Anions by Ethereal Solvents“, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*(3), 633–639.
- [101] W.P. Rothwell, J.S. Waugh, „Transverse relaxation of dipolar coupled spin systems under r.f. irradiation: detecting motions in solids“, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*(5), 2721–2732.
- [102] J.M. Twyman, C.M. Dobson, „Aromatic ring dynamics in crystalline penicillins from variable temperature carbon-13 cross-polarization magic-angle-spinning NMR“, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, *12*, 786–788.
- [103] J.-P. Amoureux, C. Fernández, P. Granger, „XXII. Interpretation of quadrupolar powder spectra: static and MAS experiments“, in: P. Granger, R.K. Harris (Hrsg.), *NATO ASI Series - Series C: Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids — Chemical Applications*, Bd. 322, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1990**, S. 409.
- [104] J.-P. Amoureux, C. Fernández, L. Carpentier, E. Cochon, „Simulation of NMR powder spectra“, *Phys. Status Solidi A* **1992**, *132*(2), 461–475.
- [105] G. Wittig, „Komplexbildung und Reaktivität in der metallorganischen Chemie“, *Angew. Chem.* **1958**, *70*(3), 65–71.
- [106] M. John, C. Auel, C. Behrens, M. Marsch, K. Harms, F. Bosold, R.M. Gschwind, P.R. Rajamohanan, G. Boche, „The Relation between Ion Pair Structure and Reactivities Of Lithium Cuprates“, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*(16), 3060–3068.
- [107] B.H. Lipshutz, S. Sengupta, „Organocopper Reagents: Substitution, Conjugate Addition, Carbo/Metallocupration, and other Reactions.“, *Org. Reactions* **1992**, *41*, 135–631.
- [108] N. Krause, A. Gerold, „Regio- und stereoselektive Synthesen mit Organokupferreagentien“, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 194–213, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186–204.
- [109] U. Schümann, E. Weiss, „Synthese und Struktur von  $[\{\text{Na}(\text{tmeda})\}_3][\text{LiPh}_4]$ , einem Organometallat-Komplex mit zwei verschiedenen Alkalimetallen“, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 573–574, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 584–585.

- [110] S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, K. Izod, M. Mallien, J.D. Smith, „Metallierung von Tris(trimethylsilyl)- und Tris(dimethylphenylsilyl)methan mit Methylnatrium: Synthese und Struktur des ersten Dialkylnatrats“, *Angew. Chem.* **1994**, *106*(12), 1336–1338, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1268–1270.
- [111] H. Hope, M.M. Olmstead, P.P. Power, J. Sandell, X. Xu, „Isolation and X-ray Crystal Structures of the Mononuclear Cuprates  $[\text{CuMe}_2]^-$ , and  $[\text{Cu}(\text{Br})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ “, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4337–4338.
- [112] K. Bergander, „Strukturanalytik lithiumorganischer Verbindungen mit modernen Methoden der NMR-Spektroskopie“, *Dissertation*, Universität Siegen, **1995**.
- [113] C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, „Crystal structure of the tetrahydrofuran adduct of tris(trimethylsilyl)methylolithium,  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Li}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2]$ , an ate derivative of lithium“, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, *15*, 827–828.
- [114] a) F.G. Riddell, M. Rogerson, „Intramolecular motions in a series of crystalline benzylammonium bromides and dibenzylamines studied by CP/MAS NMR“, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, *2*, 493–504.  
b) J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**, S. 106.
- [115] Y. Wang, „NMR Rotating-Frame Relaxation Measurements of Conformational Exchanges on the Microsecond Time Scale“, *Concepts in Magnetic Resonance* **1992**, *4*, 327–337.
- [116] T.L. Brown, „Nuclear magnetic resonance studies of organometallic exchange processes“, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 23–32.
- [117] W. Bauer, P.v.R. Schleyer, „Recent results in NMR spectroscopy of organolithium compounds“, in: V. Snieckus (Hrsg.), *Advances in Carbanion Chemistry*, Bd. 1, Jai Press, Greenwich (Connecticut), **1992**, S. 89–175.
- [118] J. Cabral, G. Fraenkel, „Dynamic Behaviour and Reactivity of (1,1,3,3-Tetramethylallyl)lithium“, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(23), 9067–9075.
- [119] G. Fraenkel, A. Chow, W.R. Winchester, „Dynamics of solvated lithium(+) within exo,exo-[1,3-bis(trimethylsilyl)allyl]lithium N,N,N',N'-

- tetramethylethylenediamine complex“, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(4), 1382–1386.
- [120] D. Hüls, „NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur gemischter lithiumorganischer Aggregate“, *Dissertation*, Universität Siegen, **1999**.
- [121] K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P.v.R. Schleyer, N.P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, „Bonding characteristics of alkali-metal amides in solution and in the solid state: NMR and X-ray diffraction study of N-lithioindole-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, N-sodioindole-N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, and N-sodioindole-N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine“, *Organometallics* **1990**, *9*(5), 1485–1492.
- [122] J.J. Brooks, W. Rhine, G.D. Stucky, „ $\pi$ -Groups in ion pair bonding. Fluorenyllithium bisquinuclidine“, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*(21), 7339–7346.
- [123] a) W.N. Setzer, P.v.R. Schleyer, „X-ray structural analyses of organolithium compounds“, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.  
b) J.J. Brooks, G.D. Stucky, „ $\pi$  Groups in Ion Pair Bonding. Triphenyllithium Tetramethylethylenediamin“, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7333–7338.
- [124] T. Hasebe, J.H. Strange, „Molecular motion in *tert*-butyl cyanide. Nuclear magnetic resonance measurements at variable temperature and pressure“, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1985**, *81*(5), 735–747.
- [125] W. Baumann, Y. Oprunenko, H. Günther, „Dynamic Behaviour of Tetramethylethylene Diamine (TMEDA) Ligands in Solid Organolithium Compounds: A Variable Temperature  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  CP/MAS NMR Study“, *Z. Naturforsch.* **1994**, *50a*, 429–438.
- [126] A. Focke, H. Hausmann, H. Günther, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [127] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., G. Thieme Verlag, New York, Stuttgart, **1992**.
- [128] M.L. Martin, J.-J. Delpuech, G.J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, London, Philadelphia, Rheine, **1980**.
- [129] C.A. Fyfe, *Solid State NMR For Chemists*, C.F.C. Press, Ontario, **1983**.
- [130] L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat, *Nuclear and Electron Relaxation*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1991**.

- [131] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 And More Basic NMR Experiments*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**.
- [132] S. Arumugam, K.D.M. Harris, M. Rogerson, J.H. Strange, F.G. Riddell, „A  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR Study of a Double *tert*-Butyl Group Rotation in the Solid State Using  $T_{1\rho}$  and Line Shape Measurements“, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*(5), 1881–85.
- [133] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1986**.
- [134] F.G. Riddell, R.A. Spark, G.V. Günther, „Measurement of Temperature in  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR“, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 824–828.
- [135] J.F. Haw, R.A. Crook, R.C. Crosby, „Solid-solid phase transitions for temperature calibration in magic-angle spinning“, *J. Magn. Reson.* **1986**, *66*(3), 551–554.
- [136] a) S.J. Opella, M.H. Frey, „Selection of nonprotonated carbon resonances in solid-state nuclear magnetic resonance“, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5854–5856.  
b) L.B. Alemany, D.M. Grant, T.D. Alger, R.J. Pugmire, „Cross polarization and magic angle sample spinning NMR spectra of model organic compounds. 3. Effect of the carbon-13-proton dipolar interaction on cross polarization and carbon-proton dephasing“, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(22), 6697–6704.  
c) P.D. Murphy, „Improvement in the cross-polarization NMR experiment for suppression of rigid protonated carbons“, *J. Magn. Reson.* **1983**, *52*, 343–345.  
d) R.K. Harris, P. Jonsen, K.J. Packer, „Quaternary suppression via difference spectroscopy for carbon-13 CP/MAS of organic solids: application to a phenylazonaphthol“, *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22*(4), 269–271.
- [137] H.S. Gutowsky, C.H. Holm, „Rate processes and nuclear magnetic resonance spectra. II. Hindered internal rotation of amides“, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1228–1234.
- [138] A. Maercker, M. Passlack, „Carbanion rearrangements by intramolecular  $1,\omega$  proton shifts. IV. Reaction path of  $\omega,\omega$ -diphenylallyllithium compounds: proof for an intramolecular transmetalation reaction by crossover experiments using isotopically labeled starting material“, *Chem. Ber.* **1983**, *116*(2), 710–723.

- [139] D. Johnels, U. Edlund, „Solid-State  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance Studies of Lithium Fluorenyl Complexes“, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1647.
- [140] P.-O. Quist, H. Förster, D. Johnels, „A  $6\text{Li}$ - $^{13}\text{C}$  REDOR Study of the TMEDA Complex of Solid Fluorenyllithium“, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*(23), 5390–5397.
- [141] R. Zerger, W. Rhine, G.D. Stucky, „ $\pi$  Groups in ion pair bonding. Effect of the cation on the structural and spectroscopic properties of fluorenyl ion pairs“, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*(17), 5441–5448.
- [142] Autorenkollektiv, *Organikum*, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**.
- [143] C. Schade, W. Bauer, P.v.R. Schleyer, „n-Butylsodium: The Preparation, Properties and NMR Spectra of a Hydrocarbon- and Tetrahydrofuran-soluble Reagent“, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, C25–C28.
- [144] R.E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, „Lewis base-free phenyllithium: Determination of the solid-state structure by synchrotron powder diffraction“, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(7), 1430–1433.
- [145] C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, „Preparation and Crystal Structure of the Tetrahydrofuran Adduct of Lithium Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]cuprate,  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cu}\{\text{CSiMe}_3\}_2]$ . The First Structural Characterization of a Gilman Reagent“, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, C23–C25.
- [146] A. Sebald, „MAS and CP/MAS NMR of Less Common Spin-1/2 Nuclei“, in: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig (Hrsg.), *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 31, Springer, Berlin/Heidelberg, **1994**, S. 94.
- [147] G. Engelhardt, D. Zeigan, D. Hoebbel, A. Samoson, E. Lippmaa, „Detection of structural deformation in solid organosilicon cage compounds using high-resolution silicon-29 NMR“, *Z. Chem.* **1982**, *22*(8), 314–315.
- [148] DISMSL, Version 911101.1, © Bruker Analytische Messtechnik GmbH.
- [149] WINNMR, Version 930630, © Bruker-Franzen Analytik GmbH.
- [150] XWINNMR, Version 1.1 für IRIX 5.3, Version 3.1 $\alpha$  für Linux, © Bruker Analytische Messtechnik GmbH.

- [151] XWINNMR, Version 3.0 für Windows NT, © *Bruker Analytische Meßtechnik GmbH*.
- [152] A.L. van Geet, „Calibration of the Methanol and Glycol Nuclear Magnetic Resonance Thermometers with a static Thermistor Probe“, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 2227.
- [153] H. Grondey, „Struktur und Dynamik in Organometallkomplexen — eine Untersuchung mittels  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Spektroskopie“, *Dissertation*, Universität Siegen, **1988**.
- [154] O. Eppers, „Neue NMR-Verfahren zur Strukturaufklärung von Organolithium-Verbindungen“, *Dissertation*, Universität Siegen, **1991**.
- [155] a) A.D. Bain, G.J. Duns, „A New Approach to the Calculation of NMR Lineshapes of Exchanging Systems“, *J. Magn. Reson.* **1995**, *A 112*, 258-260.  
b) A.D. Bain, G.J. Duns, „A unified approach to dynamic NMR based on a physical interpretation of the transition probability“, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 819-824.

## Anhang A: Parameter der NMR-Experimente

Die Parameter der abgebildeten NMR-Spektren sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Dabei sind:

SW = spektrale Breite (*sweep width*) in  $F2/F1$

TD = Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte (*time domain*) in  $F2/F1$

AQ = Dauer der Datenakquisition

RD = Repetitionsintervall

NS = Anzahl der akkumulierten Spektren (*number of scans*) in  $F2/F1$

T = Messtemperatur

$\nu_R$  = Rotationsfrequenz im MAS-NMR-Experiment

Verb.	Kern	Abb.-Nr.	SW (kHz)	TD	AQ (ms)	RD (s)	NS	T (K)	$\nu_R$ (kHz)
1	$^{23}\text{Na}$	3.5 a, S. 32	60	512	4	2	27105	293	6.5
1	$^{23}\text{Na}$	3.4, S. 31	60/30	512/128	16	2	256/128	293	6.5
1	$^{13}\text{C}$	3.6, S. 33	20	1024	25	5	512	293	4.0
2	$^{23}\text{Na}$	3.9 a, S. 36	200	512	4	2	491	293	8.0
2	$^{23}\text{Na}$	3.8, S. 35	40/20	512/128	16	2	256/128	293	8.0
2	$^{13}\text{C}$	3.10, S. 37	20	1024	25	5	512	293	4.0
3	$^{23}\text{Na}$	3.12 a, S. 38	200	4096	10	10	512	293	8.0
3	$^{13}\text{C}$	3.13, S. 39	20	4096	102	5	512	293	4.0
4	$^{23}\text{Na}$	3.18 a, S. 42	200	4096	10	10	512	293	12.0
4	$^{23}\text{Na}$	3.16, S. 41	63/32	512/128	16	5	512/128	293	10.0
4	$^{13}\text{C}$	3.20, S. 44	20	2048	57	5	969	293	4.0
5	$^{23}\text{Na}$	3.22 a, S. 46	200	2048	20	15	1976	293	15.0
5	$^{13}\text{C}$	3.23, S. 46	20	2048	51	6	512	293	4.0

Verb.	Kern	Abb.-Nr.	SW (kHz)	TD	AQ (ms)	RD (s)	NS	T (K)	$\nu_R$ (kHz)
<b>6</b>	$^{23}\text{Na}$	3.25, S. 48	68	1024	8	2	128	293	8.0/12.0
<b>6</b>	$^{23}\text{Na}$	3.26 a, S. 49	68	1024	8	2	512	293	15.0
<b>6</b>	$^{13}\text{C}$	3.27, S. 49	20	4096	102	5	1024	293	4.0
<b>7</b>	$^7\text{Li}$	4.2 a, S. 56	60	8192	68	15	128	293	1.0
<b>7</b>	$^7\text{Li}$	4.3 a, S. 56	100	1024	5	10	326	293	0
<b>7</b>	$^6\text{Li}$	4.4, S. 57	20	4096	102	5	10496	293	0.5
<b>7</b>	$^{13}\text{C}$	4.5, S. 57	20	4096	102	5	128	293	4.0
<b>8</b>	$^7\text{Li}$	4.7 a, S. 59	50	4096	5	10	128	293	2.5
<b>8</b>	$^7\text{Li}$	4.8 a, S. 59	100	1024	5	10	801	293	0
<b>8</b>	$^6\text{Li}$	4.9, S. 60	15	4096	39	5	128	293	4.0
<b>8</b>	$^{13}\text{C}$	4.10, S. 60	20	4096	102	5	256	293	4.0
<b>9</b>	$^7\text{Li}$	4.12 a, S. 62	151	32768	158	10	392	293	2.06
<b>9</b>	$^7\text{Li}$	4.13 a, S. 62	357	4096	5	10	96	293	0
<b>9</b>	$^6\text{Li}$	4.14, S. 63	15	4096	136	5	128	293	4.0
<b>9</b>	$^{13}\text{C}$	4.15, S. 63	20	4096	102	5	256	293	4.0
<b>9</b>	$^{29}\text{Si}$	4.16, S. 64	50	16384	163	5	64	293	4.0
<b>10</b>	$^7\text{Li}$	5.5 a, S. 78	250	8192	10	10	256	293	4.0
<b>10</b>	$^{13}\text{C}$	5.6, S. 79	20	4096	102	5	512	293	4.0
<b>10</b>	$^{13}\text{C}$	5.7, S. 81	20	1024	25	5	256	293	4.0
<b>10</b>	$^{13}\text{C}$	5.9, S. 84	20	512	12	5	128	173–258	4.0

## Anhang B: Parameter der QUASAR-Simulationen

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

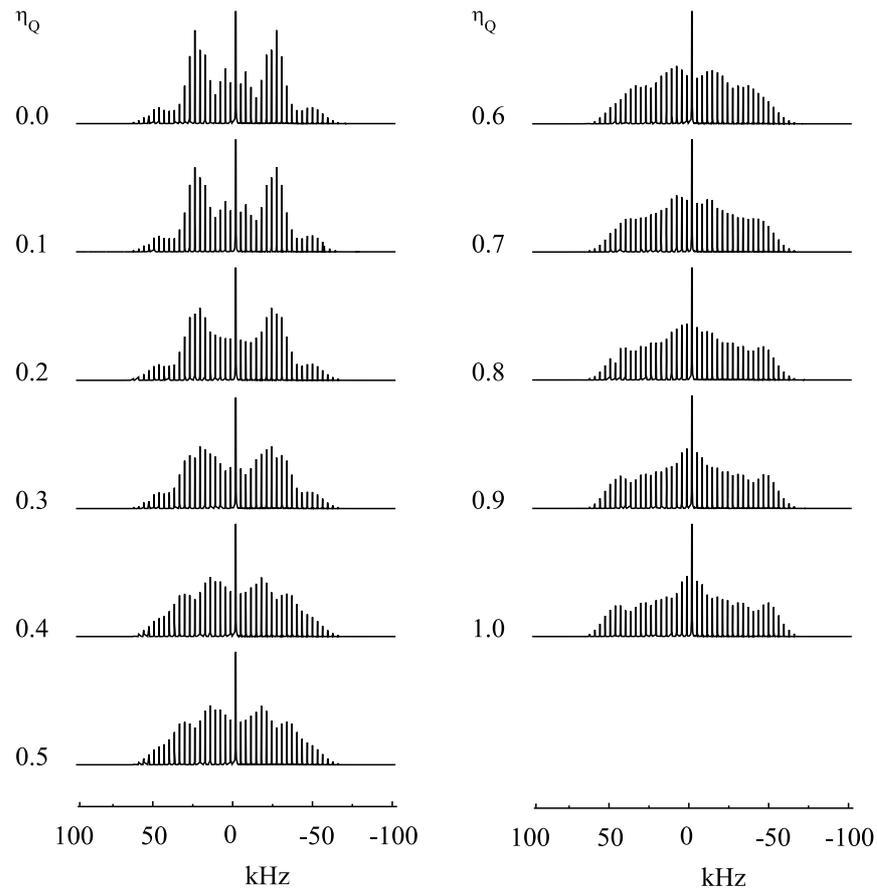
- $x_i$  = Molenbruch der simulierten Spezies  
 $\nu_R$  = Rotationsfrequenz im MAS-NMR-Experiment  
 $\chi$  = Quadrupolkopplungskonstante der Isotope  $^7\text{Li}$  bzw.  $^{23}\text{Na}$   
 $\eta_Q$  = Asymmetrieparameter der Quadrupolwechselwirkung  
 CSA = Anisotropie der chemischen Verschiebung  
 $\eta_{CSA}$  = Asymmetrieparameter der Anisotropie der chemischen Verschiebung  
 $D^{eff}$  = dipolare Kopplungskonstante  
 LB = Lorentzanteil der Resonanzlinie  
 GB = Gaußanteil der Resonanzlinie

Verb.	Abb.-Nr.	$x_i$	$\nu_R$ (kHz)	$\chi(^{23}\text{Na})$ (MHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{CSA}$	$D_{\text{Na}}^{eff}$ (Hz)	LB (Hz)	GB (Hz)
<b>1</b>	3.5 b, S. 32	1.0	6.5	2.35	0.85	-180	0.00	0	300	0
<b>1</b>	3.5 d, S. 32	1.0	6.5	2.22	0.90	-200	1.00	0	250	0
<b>2</b>	3.9 b, S. 36	1.0	8.0	2.80	0.50	0	0.00	0	500	0
<b>2</b>	3.9 d, S. 36	1.0	8.0	2.70	0.60	350	1.00	0	300	0
<b>3</b>	3.12 b, S. 38	1.0	8.0	2.04	0.05	-220	0.65	0	0	150
<b>4</b>	3.19 1), S. 43	1.0	12.0	2.38	0.00	0	0.00	0	150	0
<b>4</b>	3.19 2), S. 43	1.0	12.0	1.34	0.40	0	0.00	0	70	0
<b>4</b>	3.19 3), S. 43	1.0	12.0	2.80	0.30	0	0.00	0	150	0
<b>5</b>	3.22 b, S. 46	1.0	15.0	2.97	0.95	20	0.00	0	200	0
<b>6</b>	3.26 b, S. 49	1.0	15.0	2.95	0.75	0	0.00	0	200	0

Verb.	Abb.-Nr.	$x_i$	$\nu_R$ (kHz)	$\chi(^7\text{Li})$ (kHz)	$\eta_Q$	CSA (ppm)	$\eta_{CSA}$	$D_{\text{Li}}^{\text{eff}}$ (Hz)	LB (Hz)	GB (Hz)
<b>7</b>	4.2 b, S. 56	1.0	1.0	23	0.50	-20	0.0	300	40	30
<b>7</b>	4.3 b, S. 56	1.0	0.0	24	0.50	0	0.0	300	540	30
<b>8</b>	4.7 b, S. 59	1.0	2.5	30	0.45	0	0.0	0	80	0
<b>8</b>	4.8 b, S. 59	0.7	0.0	33	0.35	0	0.0	200	90	0
<b>9</b>	4.12 b, S. 62	1.0	2.06	18	0.0	0	0.0	0	10	30
<b>9</b>	4.13 b, S. 62	1.0	0.0	88	0.30	0.0	0.0	400	1400	500
Sim.	1.3 a, S. 10	1.0	0.0	150	0.0	0	0.0	0	100	0
Sim.	1.3 b, S. 10	1.0	0.0	2000	0.0	0	0.0	0	50	0
Sim.	1.4 a, S. 11	1.0	4.0	150	0.0	0	0.0	0	100	0
Sim.	1.4 b, S. 11	1.0	10.0	2000	0.0	0	0.0	0	50	0
Sim.	C.1, S. 125	1.0	4.0	150	var.	0	0.0	0	100	0
Sim.	C.2, S. 126	1.0	12.0	1000	var.	0	0.0	0	1400	500

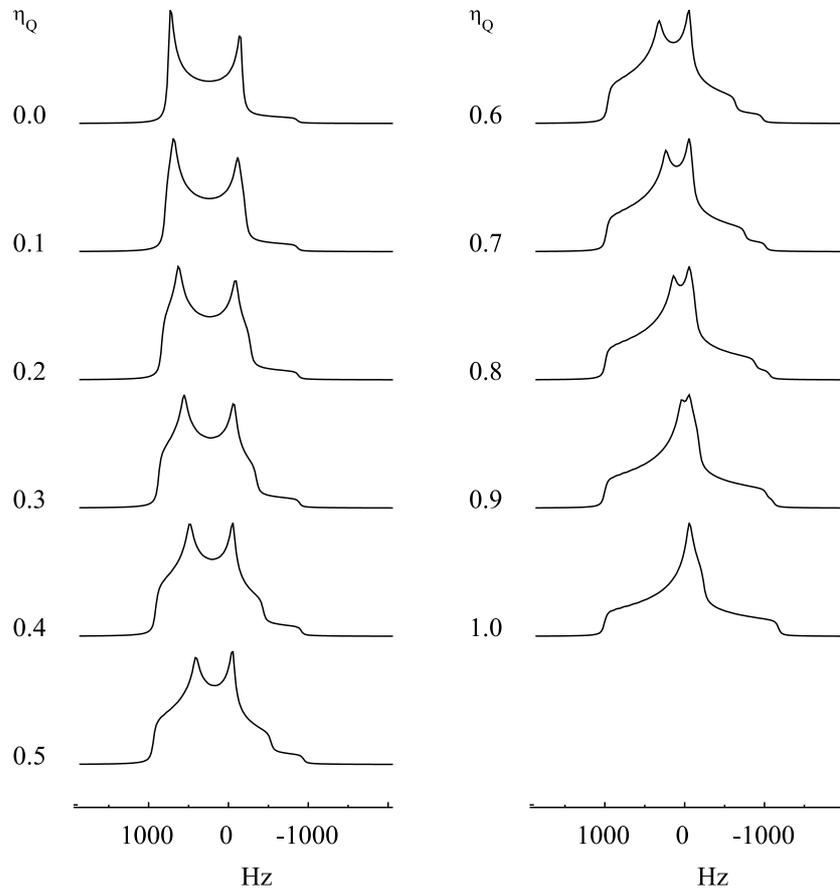
## Anhang C: Simulierte Festkörper-MAS-NMR-Spektren

### C.1



QUASAR-Simulation der MAS-NMR-Spektren von Atomkernen mit  $I = 3/2$  mit  $\chi_Q = 150$  kHz als Funktion des Asymmetrieparameters  $\eta_Q$

## C.2



QUASAR-Simulation der MAS-NMR-Spektren von Atomkernen mit  $I = 3/2$  mit  $\chi_Q = 1$  MHz als Funktion des Asymmetrieparameters  $\eta_Q$

## Anhang D: Ausgewählte Pulsprogramme

### D.1 3Q-MQMAS

Zur Messung der 2D-MQMAS-NMR-Spektren<sup>[67]</sup> wurde das folgende Pulsprogramm am MSL verwendet. Es gestattet die gleichzeitige Entkopplung auf dem Protonenkanal:

```
; MP3QTPDP
; PROGRAMM FUER 2D-MQMAS
; BENOETIGT DIGITALEN PHASENSCHIEBER
PROT NONE
START, 10U [PH1 @PLS1]
  D1 [F1 @PLS3 F2 +X RGATE]
  D4 [PH1 @PLS2 F2 +X RGATE]
  D2 [F1 +X F2 +X RGATE]
  D3 [PH1 0 STA F2 +X RGATE]
  D7 [F2 +X]
  D0
  ++PLS1
  ++PLS2
  ++PLS3
GOTO START
;
BEGIN LISTS
PLS1, K1 K2 K3
PLS3, 6(+X) 6(+Y) 6(-X) 6(-Y)
PLS2, 0 180 0 180 0 180
      90 270 90 270 90 270
      180 0 180 0 180 0
      270 90 270 90 270 90
RLS, +X +X +X +X +X +X
      +Y +Y +Y +Y +Y +Y
      -X -X -X -X -X -X
      -Y -Y -Y -Y -Y -Y
END LISTS
;
; D1 = 450 DEG PULSE
; D2 = 135 DEG PULSE
```

```

; D4 = 3U IN = 20U
; REDF = N, REV = N, MC2 = W
; SET SI=2*TD, SI1= SI, NE = TD = TD1
; ND4 = 2, SW1 = SW/2
; USE TPPI.AUM TO GENERATE SERIAL FILE

```

## D.2 Messung von $T_{1\rho}$

Pulssequenz für  $T_{1\rho}$ -Messungen unter Einbeziehung der SELTICS-Pulsfolge<sup>[80]</sup> zur Unterdrückung von Rotationsseitenbanden

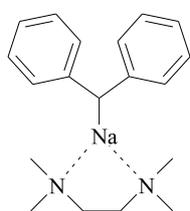
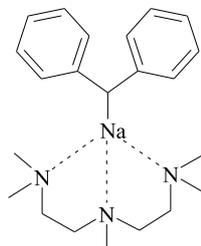
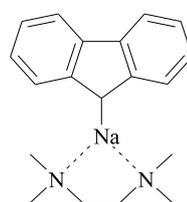
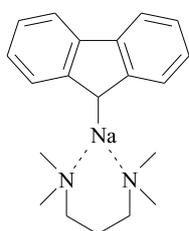
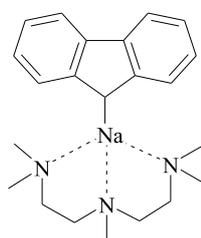
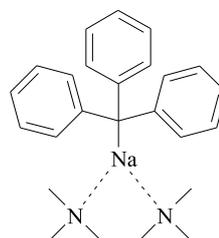
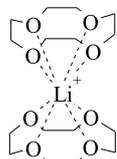
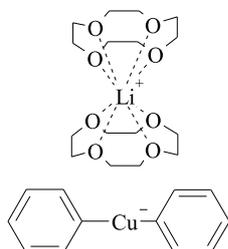
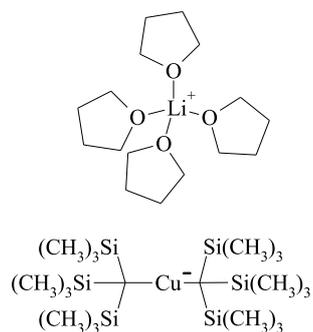
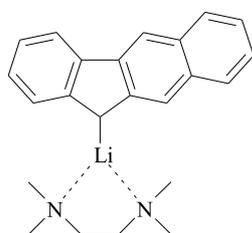
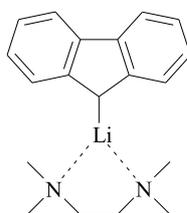
```

;EVSELTR.PC
;CROSS POLARIZATION PULSE SEQUENCE WITH PHASE ALTERNATION
;DE=DW*3/4
PROT XT
START, D11
      D11      [F2 @PLS1]                ;PROTON 90 DEGREE
      D5       [F2 -Y F1 @PLS2 RGATE]    ;CONTACT PULSE
      VD       [F1 +X]
      D2       [F2 -Y RGATE]
      D4       [F1 +X RGATE]
      D4       [F1 -X RGATE]
      D8       [F2 -Y RGATE]
      D6       [F1 +X]
      D6       [F1 -X]
      D3       [F2 -Y STA RGATE]         ; DEAD TIME DELAY
      D7       [F2 -Y]                  ;USE NT FOR ACQUISITION
      D0                          ;RECYCLE DELAY
      ++PLS1
      ++PLS2
GOTO START
BEGIN LISTS
PLS1,  +X -X
PLS2,  +X +X -X -X +Y +Y -Y -Y
RLS,   +X -X -X +X +Y -Y -Y +Y
END LISTS
;RECEIVER MODE:      RPN
;TRIGGER MODE:       NT
;DECOUPLER MODE:    DO
;NS=8*N

```

```
;SET K1=ROTORFREQUENZ IN HZ  
;D2=D4=1/(12*K1)  
;D6=1/(24*K1)  
;D8=1/(6*K1)
```

## E. Formelverzeichnis

**1****2****3****4****5****6**Me-Cu<sup>-</sup>-Me**7****8****9****10****11**