

Auswirkung der dipolaren $^{35,37}\text{Cl}$, ^{13}C -Restkopplung auf die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren fester, chlorierter Natriumacetate**

Sergio H. Alarcón, Alejandro C. Olivieri*, Stephen A. Carss und Robin K. Harris

Die Auswirkungen, die die Kombination aus dipolarer und skalarer Restkopplung zwischen Kernen mit Spin 1/2 und einer Vielzahl von Quadrupolkernen haben, wurden kürzlich zusammenfassend dargestellt^[1]. Das Interesse von Organikern an diesem Phänomen, das nach dem Einsatz von Hochfeld-NMR-Spektrometern kaum mehr in der Literatur erwähnt wird^[1], beschränkte sich gewöhnlich auf die Kopplung zwischen ^{14}N - und ^{13}C -Kernen^[2]. In jüngster Zeit zeigte sich jedoch, daß ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (CP = cross polarization, MAS = magic angle spinning) fester chlorierter organischer Verbindungen Aufspaltungen aufweisen, die aus der Restkopplung (die im wesentlichen dipolarer Natur ist) zwischen ^{13}C -Kernen ($S = 1/2$) und $^{35,37}\text{Cl}$ -Isotopen (jeweils $S = 3/2$) resultieren, falls eine C-Cl-Bindung besteht^[3]. Bisher wurden nur Verbindungen untersucht, die eine C-Cl-Bindung enthalten^[3]. Wir berichten hier über die Auswirkungen der dipolaren $^{35,37}\text{Cl}$, ^{13}C -Restkopplung in Verbindungen mit CH_2Cl -, CHCl_2 - oder CCl_3 -Gruppen, wobei sowohl Kopplungen zwischen benachbarten Kernen (mit C-Cl-Bindung) als auch im Molekül weiter voneinander entfernten Kernen (ohne C-Cl-Bindung) untersucht wurden.

Zu diesem Thema wurde eine Theorie entwickelt, die für die dipolare Kopplung zwischen Kernen mit Spin 1/2 und solchen mit Spin 3/2 unter MAS-Bedingungen eine vollständige rechnerische Lösung^[4, 5], eine Störungstheorie erster Ordnung (gültig für $|\chi/v_s| < 1$; χ ist die Quadrupolkopplungskonstante und v_s die Resonanzfrequenz der Quadrupolkerne)^[2, 5, 6] sowie eine polynome Entwicklung als Näherung der exakten Lösung (gültig für $1 < |\chi/v_s| < 3$)^[5] enthält. Gemäß der Störungstheorie erster Ordnung^[6] sollte das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Signal eines Kohlenstoffatoms, das durch einen einzelnen Chlorkern im Abstand r beeinflusst wird, ein symmetrisches Dublett mit der Aufspaltung $s = 6 D_\chi (3 \cos^2 \beta^D - 1) / 20 v_s$ ergeben [$D = (\mu_0 / 4\pi) \gamma_1 \gamma_s \hbar / 4 \pi^2 r^3$, β^D ist der Winkel zwischen dem Vektor r und der z_{EFG} -Achse des Quadrupoltensors am $^{35,37}\text{Cl}$ -Isotop sowie γ das gyromagnetische Verhältnis]. Da χ für das an den Kohlenstoffkern gebundene $^{35,37}\text{Cl}$ -Isotop eine wesentliche Größe ist, erwartet man selbst bei hohen Magnetfeldern Abweichungen von den Werten der Störungstheorie erster Ordnung. In diesem Fall kann Gleichung (a) verwendet werden (im Bereich $1 < |\chi/v_s|$

$$s = D [(3 \cos^2 \beta^D - 1)/2] \times (0.581 |\chi/v_s| + 0.033 |\chi/v_s|^2 - 0.021 |\chi/v_s|^3) \quad (\text{a})$$

[*] Prof. A. C. Olivieri, S. H. Alarcón
Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas
Universidad Nacional de Rosario
Suipacha 531, Rosario (2000) (Argentinien)
Telefax: Int. + 41/395980
S. A. Carss, Prof. R. K. Harris
Department of Chemistry
University of Durham
South Road, Durham DH1 3LE (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität von Rosario, dem Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentinien, der Fundación Antorchas (A.C.O., S.H.A.) sowie dem Science and Engineering Research Council, Großbritannien (Varian-VXR-300-Spektrometer, Chemagnetics-CMX-200-System, Grant GR/H96096), gefördert. R. Challoner, B. J. Say und D. C. Apperley danken wir für ihre Hilfe bei der Bedienung des Spektrometers. S. A. C. dankt der Universität von Durham für ein Forschungsstipendium.

$v_s| < 3$)^[5], wobei die Aufspaltung s auch hier symmetrisch ist. Zu beachten ist, daß die ^{35}Cl - und ^{37}Cl -Isotope ähnliche Kerneigenschaften haben, wodurch ihre Einzelwirkungen schwierig zu ermitteln sind. Dies hat zur Folge, daß die berechnete Auswirkung auf den Kohlenstoffkern dem gewichteten Mittelwert der Effekte entspricht, den die einzelnen Isotopen verursachen.

Die Werte für $\chi(^{35}\text{Cl})$ von chlorierten organischen Verbindungen betragen gewöhnlich ca. -70 MHz ^[7], so daß das Verhältnis $|\chi/v_s|$ ca. 2.4 bei 7.05 T (somit kann Gl. (a) verwendet werden) und ca. 3.6 bei 4.7 T ist. Deshalb muß man in diesem letztgenannten Fall auf exakte Berechnungen zurückgreifen, die ein breites Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:2 (in Richtung zunehmender Frequenz; die eigentliche Asymmetrie hängt vom Vorzeichen von χ ab) vorhersagen^[5]. Diese Ergebnisse wurden experimentell für die Kohlenstoffkerne organischer Verbindungen bestätigt, die ein Chloratom als Bindungspartner haben^[3]. Man erwartet, daß ein ^{13}C -NMR-Signal, das auf die Kopplung mit zwei oder drei äquivalenten Chloratomen zurückzuführen ist, zu einem 1:2:1-Triplett bzw. einem 1:3:3:1-Quartett bei einem hohen Magnetfeld führt ($|\chi/v_s| < 3$), wohingegen bei geringerer Magnetfeldstärke komplexere Signalmuster vorhergesagt werden. Abbildung 1 zeigt die für Na-

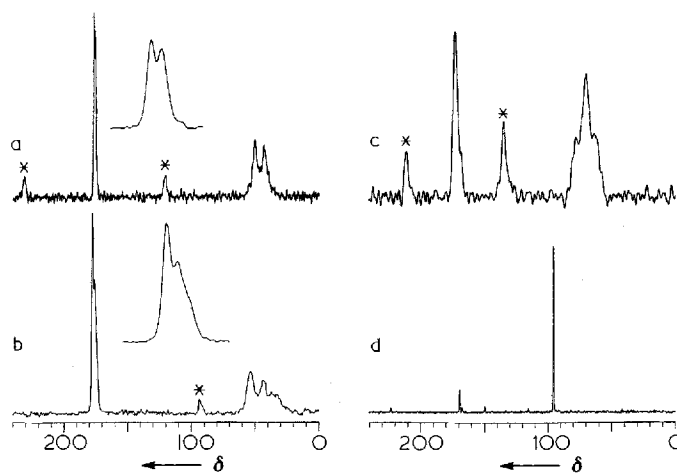


Abb. 1. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen 1–3. a) Spektrum von 1 bei Raumtemperatur; $B_0 = 7.05 \text{ T}$, $\nu(^{13}\text{C}) = 75.4 \text{ MHz}$. b) Spektrum von 1 bei Raumtemperatur; $B_0 = 4.7 \text{ T}$, $\nu(^{13}\text{C}) = 50.3 \text{ MHz}$. c) Spektrum von 2 bei 158 K (nominelle Temperatur); $B_0 = 7.05 \text{ T}$. d) Spektrum von 3 bei Raumtemperatur; $B_0 = 7.05 \text{ T}$. Die bei tieferen Temperaturen aufgenommenen Spektren (bis 163 K) von 3 gleichen im wesentlichen dem in dieser Abbildung dargestellten. Bei den Spektren a) und b) ist zusätzlich noch der Bereich der Signale der Carboxygruppe vergrößert dargestellt. Die Sterne markieren die Rotationsseitenbanden.

triummonochlor- 1, -dichlor- 2 und -trichloracetat 3 aufgenommenen Spektren; in Tabelle 1 sind die relevanten chemischen Verschiebungen aufgeführt.

Das bei Raumtemperatur erhaltene Spektrum von 1 weist sowohl für den Kohlenstoffkern der CH_2Cl -Gruppe als auch für den der Carboxygruppe die erwarteten 1:1-Dubletts bei 7.05 T und 1:1:2-Triplets bei 4.7 T auf. Setzt man die Werte $\chi(^{35}\text{Cl}) = -67.8 \text{ MHz}$ ^[8] [$\chi(^{37}\text{Cl}) = -53.4 \text{ MHz}$; $Q(^{37}\text{Cl})/Q(^{35}\text{Cl}) = 0.788$]^[9], $\nu_s(^{35}\text{Cl}) = 29.4 \text{ MHz}$ (24.5 MHz für ^{37}Cl) ein und nimmt typische Strukturparameter für die Chloracetatgruppe an ($r = 1.77 \text{ \AA}$, $\beta^D = 0$ für C2; $r = 2.74 \text{ \AA}$, $\beta^D = 30^\circ$ für C1, Abb. 2)^[10], ergibt die Störungstheorie erster Ordnung bei einem Magnetfeld von 7.05 T symmetrische Aufspaltungen s von 9.2 ppm für das Dublett von C2 und 1.6 ppm für das Dublett von C1 (in beiden Fällen gemittelt entsprechend dem natürlichen Vorkommen der Cl-Isotope ^{35}Cl (75.5%) und ^{37}Cl (24.5%)). Verwendet man hingegen Gleichung (a) zur Berech-

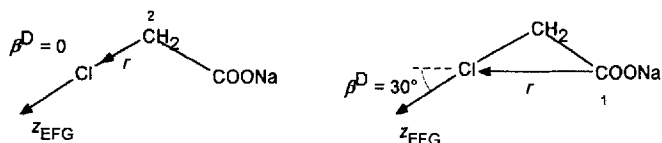


Abb. 2. Relative Ausrichtung des Vektors r und der $^{35,37}\text{Cl}$ - z_{EFG} -Achse für die Kohlenstoffatome C1 und C2 in 1. EFG = elektrisches Feldgradient.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen von 1–3 im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum.

Verbindung	T [K]	δ -Werte			
		7.05 T	7.05 T	4.7 T	4.7 T
		C1	C2	C1 [b]	C2 [b]
1	293	175.7 [a]	42.2 [a]	174.0 [c]	33.9
		176.7	50.0	175.7	43.3
2	163	172.3	61.8 [d]		53.2
		($w_{1/2} = 4.0$)	69.8		
			77.8		
3	163	168.0	95.4		
		($w_{1/2} = 0.4$)			

[a] 1:1-Dubletts. [b] 1:1:2-Triplets. [c] Schulter des Signals bei $\delta = 175.7$. [d] 1:2:1-Triplett.

nung der Aufspaltung ($|\chi/\nu_s| = 2.31$ für ^{35}Cl ; 2.18 für ^{37}Cl bei 7.05 T) ergeben sich für s die Werte 8.4 ppm für das C2- bzw. 1.4 ppm für das C1-Dublett, was mit den experimentell erhaltenen Daten besser übereinstimmt (Tabelle 1, $s = 7.8$ ppm für C2- und 1.0 ppm für C1 bei 7.05 T). Bei einem Magnetfeld der Stärke 4.7 T ist weder die Störungstheorie erster Ordnung noch Gleichung (a) zweckdienlich. In diesem Fall wird nach exakten Berechnungen ein breites 1:1:2-Triplett erwartet^[4, 5]. Setzt man die Quadrupoldaten für 1, $\nu_s = 19.6$ MHz für ^{35}Cl (16.3 MHz für ^{37}Cl) bei 4.7 T ein, ergibt die exakte Rechnung folgende Verschiebungen der Signale in bezug auf die isotrope ^{13}C -NMR-Frequenz: -12.9 , -2.8 , $+7.8$ ppm für das C2-Atom und -2.0 , -0.4 , $+1.2$ ppm für das C1-Atom. Diese Werte stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen überein, wobei als Referenzwert der Mittelpunkt der jeweiligen Dubletts des bei 7.05 T aufgenommenen Spektrums verwendet wurde: -12.2 , -2.8 , $+7.1$ ppm für das C2-Triplett und -2.2 , -0.5 , $+1.1$ ppm für das C1-Triplett (Abb. 1 und Tabelle 1).

Bei Verbindung 2 wird das erwartete 1:2:1-Triplett nur für das C2-Signal in dem bei 7.05 T und tiefer Temperatur aufgenommenen Spektrum beobachtet. Der Abstand zwischen benachbarten Peaks dieses C2-Triplets (8.0 ppm, Tabelle 1) ist ähnlich groß wie in dem entsprechenden Dublett für 1 bei gleicher Feldstärke. Die erwartete Auswirkung auf die C1,Cl-Kopplung (ein 1:2:1-Triplett mit Abständen von ungefähr 1 pm zwischen den Peaks) ist wahrscheinlich wegen der Linienbreite des Signals im Spektrum nicht nachweisbar (Tabelle 1). Für 2 sind keine Quadrupoldaten bekannt, wohl aber für die entsprechenden Säuren^[8]. Dabei zeigt sich, daß alle drei Verbindungen ähnliche $\chi(^{35}\text{Cl})$ -Werte haben. Damit lassen sich die in Abbildung 1 und Tabelle 1 aufgeführten ^{13}C -NMR-Daten für den C2-Kern in Verbindung 2 problemlos erklären. Interessanterweise verschmilzt das C2-Triplett bei Raumtemperatur zu einem breiten Singulett, was darauf hinweist, daß die Reorientierung der CHCl_2 -Einheit (oder die Bewegung des gesamten Moleküls) eine wirksame $^{35,37}\text{Cl}$ -longitudinale Relaxation induzieren könnte, die zu einer Eigenentkopplung der ^{13}C -Kerne führt^[11].

Dieser Effekt wurde schon beschrieben^[12] und ist bei Verbindung 3 stark ausgeprägt, so daß selbst bei tiefen Temperaturen (bis hinab zu 163 K) zwei scharfe Singuletts auftreten. Aufgrund

der leichteren Rotation der C_3 -symmetrischen CCl_3 -Gruppe im Festkörper erwartet man eine noch schnellere quadrupolare Relaxation als bei der CHCl_2 -Gruppe.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man bei ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren chlorierter organischer Verbindungen, die bei hohen Magnetfeldstärken aufgenommen wurden, komplexe Linienformen erwartet, wenn die molekularen Bewegungen langsam genug sind, um eine durch die schnelle quadrupolare Relaxation der Chlorkerne bedingte Eigenentkopplung zu verhindern. Die Effekte können jedoch problemlos mit der bestehenden Theorie erklärt werden.

Experimentelles

Die ^{13}C -NMR-Spektren bei 75.4 MHz wurden mit einem Varian-VXR-300-NMR-Spektrometer mit einer Doty-7 mm-Spule aufgenommen. Spektrale Breite: 30 kHz; Akquisitionszeit: 39.4 ms (1, 2), 59.7 ms (3); Wiederholzeit (relaxation delay): 30 s (1, 3), 300 s (2); Kontaktzeit: 3 ms (1), 1 ms (2); Speicherkapazität (memory): 8 K; Zahl der Akquisitionen: 1840 (1, 2), 84 (3); Rotationsfrequenz: 4200 Hz (1), 2850 Hz (2), 4050 Hz (3). Die Spektren von 1 und 2 wurden im CP-Modus aufgenommen, die von 3 mit einem Einzelpuls-Experiment. Das Spektrum von 2 wurde bei 50.3 MHz an einem Chemagnetics-CMX-200H-NMR-Spektrometer mit einer Bruker-7 mm-Spule aufgenommen. Spektrale Breite: 20 kHz; Akquisitionszeit: 20 ms; Wiederholzeit: 30 s; Kontaktzeit: 3.5 ms; Speicherkapazität: 8 K; Zahl der Akquisitionen: 2040; Rotationsfrequenz: 4200 Hz. Die Temperatur wurde durch Abkühlen des Treibergases mit flüssigem N_2 gesenkt.

Eingegangen am 11. März 1994 [Z 6750]

- [1] R. K. Harris, A. C. Olivieri, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1992**, 24, 435.
- [2] A. C. Olivieri, L. Frydman, L. E. Diaz, *J. Magn. Reson.* **1987**, 75, 50.
- [3] A. C. Olivieri, P. Cabildo, R. M. Claramunt, J. E. Elguero, *J. Phys. Chem.*, im Druck; R. K. Harris, M. Sünnetcioglu, K. S. Cameron, F. G. Riddell, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 963; R. M. Cravero, C. Fernandez, M. Gonzalez-Sierra, A. C. Olivieri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1253.
- [4] E. M. Menger, W. S. Veeman, *J. Magn. Reson.* **1982**, 46, 257.
- [5] S. H. Alarcón, A. C. Olivieri, R. K. Harris, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1993**, 2, 325.
- [6] A. C. Olivieri, *J. Magn. Reson.* **1989**, 81, 201; *ibid.* **1993**, 101 A, 313; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1992**, 1, 345.
- [7] E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, Academic Press, London, **1969**, S. 187.
- [8] H. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6074.
- [9] P. Pytko, *Z. Naturforsch. A* **1992**, 47, 189.
- [10] M. Ichikawa, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 651; D. Hadzi, I. Leban, B. Orel, M. Iwata, J. M. Williams, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1979**, 9, 117.
- [11] Die relevante Relaxationsgeschwindigkeit ist in diesem Fall diejenige, die die zwei ^{35}Cl -Zustände $|\pm 3/2\rangle$ und $|\pm 1/2\rangle$ kombiniert, da diese die bei hohem Magnetfeld beobachteten symmetrischen Dubletts bewirken.
- [12] A. C. Olivieri, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 85; H. W. Spiess, U. Haeblerlen, H. Zimmermann, *J. Magn. Reson.* **1977**, 25, 55; R. K. Harris, A. Root, *Mol. Phys.* **1989**, 66, 993; S. H. Alarcón, A. C. Olivieri, P. Jonsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1783.

Die Bildung und ungewöhnliche Dimerisierung von 2-Mesityl-1,1-bis(trimethylsilyl)silen**

Clemens Krempner, Helmut Reinke und Hartmut Oehme*

Durch Einwirkung von Tris(trimethylsilyl)silylmagnesiumbromid 1 auf Aldehyde und Ketone sind 1-Hydroxyalkyltris(trimethylsilyl)silane zugänglich, die sich als geeignete Vorstufen

* Prof. Dr. H. Oehme, Dipl.-Chem. C. Krempner, Dr. H. Reinke
Fachbereich Chemie der Universität
D-18051 Rostock
Telefax: Int. + 381/498-1763

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.