

BEITRÄGE ZUR PRÄZISIONSANALYSE VON KERN-
RESONANZSPEKTREN: ISOTOPOMERENANALYSE,
SYMMETRIEBETRACHTUNGEN UND KOMPLEXE
MEHRKOMONENTENSYSTEME

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Jobst Heimeran Kühn-Velten
aus Dortmund

Düsseldorf 2005

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. Gerhard Hägele

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Kläui

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2005

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 1999 bis März 2005 im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf unter wissenschaftlicher Leitung durch

Herrn Prof. Dr. Gerhard Hägele

angefertigt, dem ich an dieser Stelle für die interessante Themenstellung und intensive Betreuung sehr herzlich danke. Ferner danke ich dem Leiter des Instituts,

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kläui

für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Für vielfältige Anregungen danke ich auch Herrn Prof. Dr. Friedhelm Aubke, Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, Kanada, und Herrn Prof. Dr. Peter Hering, Institut für Lasermedizin, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der genannten Arbeitskreise danke ich für die engagierte Einweisung und Unterstützung in NMR– und EDV–Arbeiten sowie die ausgesprochen kollegiale Zusammenarbeit. Besonders gewürdigt sei der unermüdliche Einsatz der Kollegen des institutseigenen NMR–Service.

Dank gebührt auch der 3M Deutschland (Laboratories Europe) GmbH, Neuss für meine wenngleich themenfremde Beschäftigung als Werkstudent, die diese Arbeit erst ermöglichte und mir einen wertvollen Einblick in industrielle Forschungs– und Entwicklungsarbeit vermitteln konnte.

Meinen Eltern posthum und meinen Freunden bin ich für vielfältige, nicht zuletzt moralische Unterstützung zu tiefem Dank verpflichtet.

Publikationen, Poster und Vorträge

Tetrafluorethylen

[I] J.H. Kühn–Velten, G. Hägele, W. Fuß, P. Hering, M.M. Ivanenko, Carbon isotopomers of tetrafluoroethylene: laser-induced synthesis and NMR spectroscopic characterization, Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 77–80

[II] J.H. Kühn–Velten, G. Hägele, W. Fuß, P. Hering, M.M. Ivanenko, Carbon isotopomers of tetrafluoroethylene: synthesis and NMR-spectroscopic characterization, 16. International Symposium on Fluorine Chemistry, Durham 16.–21.07.2000, Poster und Vortrag

Fluoraromaten

[III] G. Hägele, J.H. Kühn–Velten, ^1H –, ^{13}C – and ^{19}F –NMR studies on fluoroaromatic compounds – simple and deceptively simple spectra, 18. International Symposium on Fluorine Chemistry, Shanghai 24.–29.07.2005, Vortrag eingereicht

Magic Acids II

[IV] J.H. Kühn–Velten, M. Bodenbinder, R. Bröchler, G. Hägele, F. Aubke, A ^{19}F nuclear magnetic resonance study of the conjugate Brønsted–Lewis superacid $\text{HSO}_3\text{F–SbF}_5$, part II, Can. J. Chem. 80 (2002) 1265–1277

[V] J.H. Kühn–Velten, G. Hägele, Magische Säuren: Fluorresonanzspektroskopische Messungen in Fluorpolymerröhrchen, 9. Deutscher Fluortag, Schmitten im Taunus 25.–27.09.2000, Vortrag

[VI] J.H. Kühn–Velten, M. Bodenbinder, G. Hägele, F. Aubke, Magic Acids: ^{19}F –NMR with fluoroplastic NMR–tubes, 16. International Symposium on Fluorine Chemistry, Durham 16.–21.07.2000, Poster und Vortrag

[VII] J.H. Kühn–Velten, G. Hägele, F. Aubke, A ^{19}F nuclear magnetic resonance study of the conjugate Brønsted–Lewis superacid $\text{HSO}_3\text{F–SbF}_5$, 17. International Symposium on Fluorine Chemistry, Vancouver 2002, Vortrag

Triflic Magic Acids (Magic Acids III)

J.H. Kühn–Velten, F. Aubke, G. Hägele, Triflic Magic Acids, 17. European Symposium on Fluorine Chemistry, Bremen 2006, Vortrag in Vorbereitung

AUSBILDUNG OHNE BILDUNG FÜHRT ZU WISSEN OHNE GEWISSEN.

Daniel Goeudevert [1]

KRALLETTA IM GUTEN GEDENKEN.

Inhalt

1	Einleitung.....	10
2	Messung und Bearbeitung der Spektren	12
3	Iteratoren	15
4	Isotopomerenanalyse des Tetrafluorethylens	16
4.1	Ergebnisse.....	18
4.2	Diskussion	48
4.3	Experimentelles	55
5	Spinanalyse an Fluoraromaten	57
5.1	Modellsubstanzen	62
5.1.1	Modellsubstanz 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure A1	72
5.1.1.1	Protonenspektrum der Modellsubstanz A1.....	72
5.1.1.2	Fluorspektrum der Modellsubstanz A1	79
5.1.1.3	Kohlenstoffspektrum der Modellsubstanz A1 und Analysenabschluß	85
5.1.2	Modellsubstanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1.....	89
5.1.2.1	Protonenspektrum der Modellsubstanz B1.....	89
5.1.2.2	Fluorspektrum der Modellsubstanz B1	95
5.1.2.3	Kohlenstoffspektrum der Modellsubstanz B1 und Analysenabschluß	105
5.1.3	Modellsubstanz 2–Brom–4,5–difluoranisol A2	110
5.1.3.1	Protonenspektrum der Modellsubstanz A2.....	111
5.1.3.2	Fluorspektrum der Modellsubstanz A2	121
5.1.3.3	Kohlenstoffspektrum der Modellsubstanz A2 und Analysenabschluß	128
5.1.4	Modellsubstanz 2–Brom–4,5–difluorphenol A3	132
5.1.4.1	Protonenspektrum der Modellsubstanz A3.....	133

5.1.4.2	Fluorspektrum der Modellsubstanz A3	139
5.1.4.3	Kohlenstoffspektrum der Modellsubstanz A3 und Analysenabschluß	145
5.1.5	Modellsubstanzen der Fluoraromaten im abschließenden Vergleich	148
5.2	Zielsubstanzen	152
5.2.1	Deceptively simple Spektren	157
5.2.2	Zielsubstanz 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A	164
5.2.2.1	Protonen- und Fluorspektrum des 1,2-Dibrom-4,5- difluorbenzols A	165
5.2.2.2	Kohlenstoffspektren des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A und ABX-Analyse	176
5.2.3	Zielsubstanz 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B	185
5.2.3.1	Protonen- und Fluorspektrum des 1,4-Dibrom-2,5- difluorbenzols B	185
5.2.3.2	Kohlenstoffspektren des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B	197
6	Komponentenanalyse im System Magic Acid (II)	202
6.1	Historie, Spezies und Strukturen	203
6.2	Situation und Entwicklung	211
6.3	Experimentelles	222
6.4	Ergebnisse	226
6.4.1	Analyse der Protonenresonanzspektren	226
6.4.2	Analyse der Fluorresonanzspektren	228
6.4.2.1	Betrachtung der Fluorsulfonatregion	233
6.4.2.2	Betrachtung der Fluoroantimonatregion	236
6.4.3	Spätmessungen	244
6.5	Diskussion und allgemeine Beobachtungen	249
6.6	Reaktionsmechanismen	253
6.7	Fazit	255
7	Das System Triflic Magic Acid (Magic Acid III)	259
7.1	Auswertung der Protonenresonanzspektren	270

7.2	Vorbemerkungen zu den F,F-COSY-Spektren	271
7.3	Analyse der Fluorresonanzspektren	272
7.3.1	Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,017$	273
7.3.1.1	Initialmessung nach 60 Tagen	273
7.3.1.2	Spätmessung nach 1348 Tagen	279
7.3.2	Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,051$	284
7.3.3	Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,132$	291
7.3.3.1	Initialmessung nach 60 Tagen	291
7.3.3.2	Spätmessung nach 1348 Tagen	299
7.3.4	Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,219$	306
7.3.4.1	Initialmessung nach 60 Tagen	306
7.3.4.2	Spätmessung nach 1348 Tagen	313
7.3.5	Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,395$	320
7.3.6	Versuch der Analyse der Trifluormethansulfonat-Teilspektren	326
7.4	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	329
8	Zusammenfassung	335
9	Literatur	336

1 Einleitung

Die Methode der expliziten Spinanalyse ist ein hervorragend geeignetes Mittel zur Auswertung komplexer Kernresonanzspektren, die sich einer einfachen, direkten Analyse aufgrund unterschiedlichster Effekte entziehen. Hochsymmetrische Substitutionsmuster oder überlagerte Mehrkomponentensysteme seien hier nur als Beispiele genannt. Zunehmend automatisierte Prozesse und schwindendes Grundlagenverständnis lassen jedoch dieses Wissen mehr und mehr in Vergessenheit geraten, selbst dann, wenn ohne ein elementares Verständnis der zugrundeliegenden Theorie und Arithmetik eine Spektralanalyse auch unter Anwendung noch so hilfreicher automatischer Funktionen nur bedingt sinnvoll erscheint. Insbesondere zur Berechnung von Struktur–Wirkungs–Beziehungen mittels Molekular–Modelling–Methoden ist die Kenntnis exakter Molekülparameter, z.B. eben der kernresonanzspektroskopischen Spinparameter, unverzichtbar. Die vorliegende Dissertationsschrift zeigt in sehr unterschiedlich gelagerten Problemfeldern anhand chemisch einfacher Beispiele auf, wie letztlich nur die Kombination traditioneller spinanalytischer Ansätze mit modernen rechnergestützten Verfahren zum Erfolg führt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier große Abschnitte, in deren ersten beiden komplexe Spinsysteme substituierter Olefine und Aromaten unter Zuhilfenahme iterativer Berechnungsmethoden analysiert werden, während die beiden letzteren diffizile Mehrkomponentensysteme am Beispiel von Magic Acids zum Gegenstand haben. Somit beschäftigt sich der erste Teil der Arbeit mit der kernresonanzspektroskopischen Analyse isotonenangereicherten Tetrafluorethylens, in deren Verlauf nicht nur die beteiligten Spinsysteme zu klassifizieren und sorgsam zu separieren sind, sondern schließlich auch Methoden auf Grundlage verschiedener Berechnungsalgorithmen zur Anwendung kommen. Im zweiten Teil der Arbeit werden die Spektren symmetrisch substituierter Fluoraromaten analysiert. Diese Problemstellung geht hervor aus einer früheren Wahlpflichtarbeit, in deren Rahmen aufgrund unerwarteter Komplikationen und mangels geeigneter technischer Hilfsmittel die Aufgabe nicht mit einem befriedigenden Ergebnis hatte abgeschlossen werden können. Erst die Aufnahme aufwendiger Präzisionsspektren an einem Hochfeldspektrometer kombiniert mit dem Ansatz einer expliziten Satellitenanalyse führt hier zur Lösung, die schließlich wiederum durch Simulation verifiziert wird. Der dritte Abschnitt der Arbeit beschäf-

tigt sich mit Magic Acids des Systems Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid, in dem eine Vielzahl verschiedener Spezies mit jedoch nicht immer eindeutigen spektralen Multiplettstrukturen vorkommt. Neuartig ist die Vermessung der Proben in Fluorpolymerröhrchen, um Fremdeinflüsse in Form von Wechselwirkungen mit dem Silikat aus Glas–NMR–Röhrchen zu eliminieren. Signifikante Unterschiede im Vergleich zu früheren Messungen in konventionellen NMR–Röhrchen werden aufgezeigt, und soweit möglich werden die beteiligten Spezies identifiziert, charakterisiert und nach Integration in molarprozentualen Anteilen quantifiziert. Im abschließenden Kapitel wird das Problem übertragen auf das modifizierte System Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid, um festzustellen, ob und in welchem Maße zuvor beobachtete Effekte ggf. auf einer denkbaren Fluor–Schwefel–Bindungsspaltung beruhen.

2 Messung und Bearbeitung der Spektren

Alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wurden auf einem Spektrometer des Typs DRX 500 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe gemessen. Die Meßfrequenz beträgt 500,13 MHz für Protonen, 470,59 MHz für Fluor- bzw. 125,78 MHz für Kohlenstoffkerne. Die spezifischen Einstellungen sind jeweils gesondert tabelliert oder im Vorspann zu den Spektren angegeben. Nach Übermittlung an einen Arbeitsplatzrechner wird der resultierende FID mit Hilfe des Programms 1D-WIN-NMR 5.1 Version 960901 (Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen) bzw. 1D-WIN-NMR 6.1.0.0 Version 990217 (Bruker Daltonik GmbH, Bremen) weiterbearbeitet. Erster Schritt ist das sog. Zero filling, mittels dessen der vollständig ausrelaxierte FID am Ende mit Nullen aufgefüllt und damit im betrachteten Spektrum die Dichte der Datenpunkte erhöht wird. Dieses Verfahren führt zu einer Verbesserung der spektralen Auflösung, ohne daß die Meßzeit je Spektrum verlängert werden muß. Meist werden die hier gezeigten Spektren einem vierfachen Zero filling unterworfen, d.h. daß für den Realteil ebenso wie für den Imaginärteil des Spektrums zwischen zwei experimentelle Datenpunkte jeweils ein weiterer hinzugefügt wird. Dies führt noch nicht zu einer Verfälschung der Originaldaten. Nach Bedarf wird in Einzelfällen abweichendes Zero filling angewendet.

Noch vor der Fouriertransformation vom FID zum gewohnten Spektrum, also aus der Zeit- in die Frequenzdomäne, ist zu entscheiden, ob eine künstliche Linienverbreiterung durchgeführt werden soll mit dem Ziel, das Verhältnis Signal zu Rauschen zu verbessern. Die Operation der künstlichen Linienverbreiterung wirkt derart, daß die Abklingkurve des FID optimal einer Exponentialfunktion angeglichen wird. Das Verfahren der künstlichen Linienverbreiterung wird für die Fluorresonanzspektren der Magic Acids angewandt werden, da dort viele signifikante Signale ein solch geringes Integral besitzen, daß sie beinahe im Grundrauschen verschwinden. Der Wert des gewählten Linienverbreiterungsfaktors (im folgenden als LB bezeichnet) in der Einheit Hertz (Hz) ist jeweils in den Tabellen der experimentellen Aufnahmeparameter mit angegeben. Nach der Fouriertransformation ist die Phasenkorrektur durchzuführen, gefolgt von einer Basislinienkorrektur, die u.a. Voraussetzung für eine erfolgreiche Integration ist und die im Falle der Fluorresonanzspektren der Magic Acids nicht mehr im automatischen Modus, sondern nur noch manuell einzelpunkt-

definiert erfolgen kann. Die Untersuchung der Magic Acids erfordert weitere spezielle Aufnahmetechniken, die im entsprechenden Kapitel näher beschrieben sind.

Die Referenzierung der Spektren erfolgt für Protonen- und Kohlenstoffverschiebungen wie gewohnt auf TMS. In der Fluorresonanzspektroskopie sind gerade wegen der typischerweise hohen spektralen Bandbreite vielerlei verschiedene Referenzsubstanzen in Gebrauch, und die Wahl der Referenz erfolgt meist anhand einer Resonanz nahe der Resonanz der zu untersuchenden Probensubstanz. Auf diese Problematik wird im Kapitel Tetrafluorethylen noch näher eingegangen werden. Am meisten verbreitet ist für Fluorverschiebungen Trichlorfluormethan CFCl_3 als experimenteller Standard. Die Spektren der Magic Acids werden wiederum aufgrund der besonderen Probeneigenschaften auf Trifluoressigsäure bzw. Trifluoressigsäure referenziert. Wie gesagt ist Trichlorfluormethan CFCl_3 als Referenzsubstanz wohl etabliert. Erst auf heutigen Hochfeldspektrometern jedoch zeigt das Spektrum des Trichlorfluormethans CFCl_3 eine Feinaufspaltung entsprechend der Isotopenverteilung des Chlors, die sich kombinatorisch errechnet zu $\text{CF}^{35}\text{Cl}_3$ mit 44 %, $\text{CF}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ mit 42 %, $\text{CF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ mit 13 % und $\text{CF}^{37}\text{Cl}_3$ mit 1 % [2]. Aufgrund des experimentellen Befundes einer Verteilung von 41 % zu 42 % zu 14 % zu 3 % [2] wird ohne weitere Erwähnung die intensivste zweite Linie zur Referenzierung herangezogen.

Im Falle des Tetrafluorethylens wird für nachfolgende Iterationen der kernresonanzspektroskopischen Spinparameter ein definiertes Intervall des Spektrums direkt an das Programm WIN-DAISY (Düsseldorfer Analyse- und Iterationssystem), Version 4.05 (Ser. Nr. 1722446785, ebenfalls Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen), Version 9606 überwiehen. Nach Eingabe der Art und Anzahl der betrachteten Kerne und der Symmetrieeigenschaften des Moleküls können die Ausgangswerte der Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten definiert werden. Der Ablauf des Verfahrens gestaltet sich derart, daß ausgehend von den Startwerten der einzelnen Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten zunächst jeweils obere und untere Schranken festgelegt werden. Anfangs, da die Startparameter noch aus Literaturvergleichsdaten oder eigenen Abschätzungen hervorgehen und nur geringe Übereinstimmung mit den zu bestimmenden Realwerten zu erwarten ist, kommt der sog. Advanced-Iterator bei mittlerem Glättungsfaktor zur Anwendung, später, wenn die Anpassung weiter fortgeschritten ist, wird zum Standard-Iterator gewechselt.

selt und der Glättungsfaktor reduziert. Erst dann wird auch der Parameter Halbwertsbreite zur Iteration freigegeben.

Das Simulations- und Iterationsprogramm WIN-DAISY arbeitet nach dem Prinzip eines Linienformanalysators, d.h. daß im Gegensatz zum Programm LAOCOON V nicht primär auf die Resonanzlagen der einzelnen Linien iteriert wird. Vor- und Nachteile dieses Verfahrens werden an späterer Stelle noch ausführlich diskutiert werden. Zudem bietet das Programm WIN-DAISY den Vorteil, daß in einem Arbeitsgang mehrere unabhängige Fragmente eines Systems simultan iteriert werden können. Das erlaubt entweder die Separation einzelner Gruppen in komplexen Molekülstrukturen oder auch eine Mehrkomponentenanalyse in Substanzgemischen unbekannter quantitativer Zusammensetzung. Möglichkeiten und Grenzen des Programmpaketes WIN-DAISY sind eingehend untersucht. Ausführliche Beschreibungen zur Arbeitsweise und Handhabung der Programme WIN-NMR und WIN-DAISY finden sich in der Literatur. Unter den Akquisitionsparametern, die das gemessene Spektrum direkt beeinflussen, seien hervorgehoben die Zahl der Datenpunkte (TD), Zahl der Pulse (NS), Breite des aufgenommenen spektralen Fensters (SW) sowie die aktuelle Meßfrequenz des Spektrometers (SF). Zu den bestimmenden Prozessierungsparametern zählen Größen wie SI, Zero filling (ZF) und künstliche Linienverbreiterungsfaktoren (LB).

3 Iteratoren

Das Simulations- und Iterationsprogramm DAISY [3][4][5] bzw. WIN-DAISY (Düsseldorfer Analyse- und Iterationssystem) [6] ist eine Weiterentwicklung aus den Bausteinen DSYMPLLOT [3] bzw. DCYMPLLOT [3], während LAOCOON V [7][8][9] auf dem früheren LAOCOON III [10][11][12] aufbaut. Das DAISY-Iterationssystem basiert auf einem quadratischen Minimierungsproblem mit Restriktionen [13][14] und nutzt einen Spiralalgorithmus nach Jones [15]. Die Iteration erfolgt anhand der Gestalt des Lorentzkurvenzuges unter maßgeblicher Berücksichtigung der Intensitäten und nicht auf diskrete Übergangsfrequenzen. Problemtypisch weist die Fehlerhyperfläche eine Vielzahl sehr schmaler lokaler Minima auf, da jede Überlappung zwischen experimenteller und theoretischer Lorentzkurve zu einem scharfen Trichter im Fehlerhyperraum führt [6]. Reine Gauß-Newton-Korrekturen oder Negative-Gradienten-Verfahren führen hier nicht mehr zum Erfolg [6]. Die vollkommen unterschiedlichen Systeme in DAISY und LAOCOON lassen sich somit grob charakterisieren als Intensitäteniteration versus Frequenziteration.

4 Isotopomeranalyse des Tetrafluorethylens

Die rechnerunterstützte Hochpräzisions-Spektralanalyse ist ein leistungsfähiges Werkzeug zur Strukturanalyse in der Fluorresonanzspektroskopie. Probleme bereiten oftmals jedoch größere oder symmetrische Spinsysteme sowie Spektren von Gemischen oder verschiedener Strukturfragmente mit überlappenden Resonanzlinien über einen weiten Frequenzbereich. In solch komplexen spektralen Situationen besteht ein experimenteller Ansatz in der Anwendung ^{13}C -isotopenangereicherter Modellsysteme. Im folgenden werden praktische Methoden zum Studium der ^{19}F - und ^{13}C -Kernresonanzspektren derart angereicherter Tetrafluorethylens [16] bzw. seiner korrespondierenden $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopomeren aufgezeigt. Isotopenselektive Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation (IRMPD) von Chlordifluormethan CHClF_2 [17][18][19][20] (Freon 22) durch kurze Pulse eines Kohlendioxid-Lasers induziert Dehydrochlorierung



unter Bildung von Difluorcarben :CF_2 , das in einem weniger raschen Folgeschritt zum Tetrafluorethylen dimerisiert



Unter geeigneten Bedingungen, definiert durch eine Laserwellenlänge von rund $9,6 \, \mu\text{m}$, absorbieren die von Natur aus in geringer Zahl (1,108 %) vorliegenden $^{13}\text{CHClF}_2$ -Moleküle das Kohlendioxid-Laserlicht sehr viel besser und dissoziieren mit etwa 100-fach höherer Wahrscheinlichkeit als das $^{12}\text{CHClF}_2$. Infolgedessen ist das resultierende Tetrafluorethylen rund 100-fach an ^{13}C angereichert und sollte idealisiert ein $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis von 1:1 aufweisen. Entsprechend ist das verbleibende, nicht umgesetzte CHClF_2 an ^{13}C abgereichert bzw. an ^{12}C angereichert. Zur Gewinnung des ^{13}C -angereicherten Tetrafluorethylens auf dem Wege der beschriebenen Dissoziationsreaktion kam ein industrieller Kohlendioxidlaser mit kontinuierlicher Dauerentladung, moduliert durch einen schnellen mechanischen Wandler als Q-Güteschalter des Laserresonators zur Anwendung.

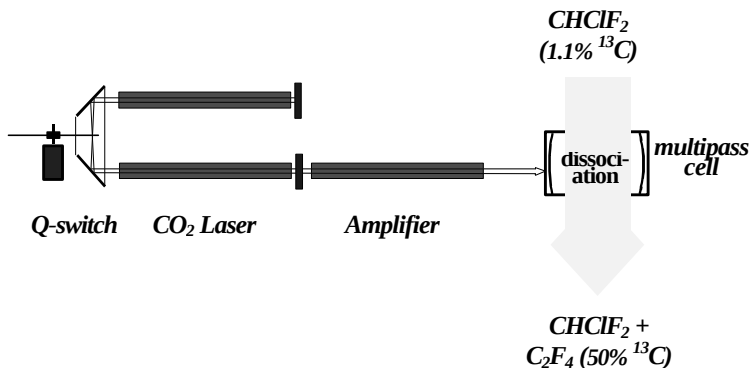


Abbildung 1: Prinzipskizze der laserinduzierten Multiphotonendissoziation

Das Laserverstärkersystem emittiert kurzwellige 200–ns–Pulse von 15–20 mJ Energie bei einer Puls wiederholungsfrequenz von 10 kHz. Es erzeugt mit hohem Gleichmäßigkeitsgrad ein nahezu gaußförmiges Strahlenprofil. Damit werden die für eine Kommerzialisierung des Prozesses maßgebenden Photonenkosten gering gehalten. Ein weiterer entscheidender Faktor ist die effiziente Nutzung der Photonen. Um eine lange Absorptionsweglänge bei hoher Intensität zu erreichen, wird eine Mehrfachreflexionszelle vom Herriott–Typ mit zwei refokussierenden Spiegeln verwendet. Die Demonstrationsanlage kann Tag und Nacht vollautomatisch betrieben werden. Ein PC zeichnet alle wichtigen Dissoziationsparameter, Gas– und Laserparameter auf und sendet Befehle an Durchflußregler, elektrische Ventile, gekühlte Gasfalle, den Laser und andere Bauteile. Zentrales Element des Kontrollsystems ist ein Isotopenverhältnis–Massenspektrometer (IRMS), das online die Konzentrationen der verschiedenen Isotopomeren in der Dissoziationszelle mißt.

Mit diesem Aufbau wurde eine makroskopische Anreicherung sowohl von ¹³C [18] als auch von ¹²C [19] gezeigt. Mehr als 1 mol ¹³C–angereicherten Tetrafluorethylens wurde nahezu kontinuierlich mit einer Rate von 5 mmol/h produziert. In einem anderen Experiment wurden 11 mol ¹²CHClF₂ vom natürlichen Gehalt von 98,892 % auf 99,993 % Isotopenreinheit angereichert mit einer Rate von 87 mmol/h. Dissoziationsausbeute und Anreicherungsrate steigen exponentiell mit der Laserpulsenergie. Es läßt sich vorausberechnen, daß entsprechend dem Stand der Technik ein stärkerer 5–kW–cw–Kohlendioxidlaser im

Q-switch-Modus bis zu 170 mJ geschätzter Pulsenergie bei 8 kHz erzeugen sollte. Mit diesem Laser und geeigneter Dimensionierung der Mehrfachreflexionszelle konnten bis zu 70 g/h ^{13}C entsprechend 1 kg/h Tetrafluorethylen mit einem 1:1- $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopomerenverhältnis produziert werden [20]. Wenn ein noch höherer Gehalt an ^{13}C gewünscht ist, kann das Tetrafluorethylen umgewandelt und wie CF_2O einem Prozeß, wie er für CO etabliert ist, unterworfen und durch traditionelle Tieftemperaturdestillation (erfordert jedoch ca. 30 m hohe Kolonnen) weiter angereichert werden. Die abschließende Anreicherung von 50 % auf z.B. 99 % erfordert mit derartigen konventionellen Methoden sehr viel weniger Aufwand als der erste Anreicherungsschritt von 1 % auf 50 %, da der Durchsatz an Kohlenmonoxid 50-fach geringer ist und in Korrelation damit Größe der Destillationskolonnen, Energieverbrauch und Kühlleistung in entsprechendem Maße reduziert werden können.

Diese interessanten Ergebnisse der Laserphysik lassen sich in Anwendungen der medizinischen Chemie nutzbar machen. Das Verfahren der Laserisotopentrennung findet Anwendung zur Erzeugung stabiler seltener Isotope speziell vor dem Hintergrund der Atemgasanalytik. Insbesondere kommt das Verfahren der Atemgasanalytik zur Detektion von *Helicobacter pylori* zur Anwendung, indem der ^{13}C -Isotopenanteil im Kohlendioxid der Atemluft aus verstoffwechseltem Harnstoff $(\text{NH}_2)_2^{13}\text{C}=\text{O}$ mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) oder nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie (NDIR) bestimmt wird. Mögliche weitere Anwendungen beziehen sich auf die Elemente D (^2H), T (^3H), B, C, Si, S. So ist Tetrafluorethylen ein nützliches Ausgangsmaterial zur Synthese einer Vielzahl potentiell biorelevanter Verbindungen. Beispielsweise führt die Addition von Ethanol an Tetrafluorethylen zu tetrafluoriertem Diethylether der Formel $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ [21]. Somit erschließt sich ausgehend von der beschriebenen Methode ein gangbarer Weg zur gezielten Synthese von ^{13}C -Isotopomeren derartiger Verbindungen.

4.1 Ergebnisse

Die Anwendung der isotopenselektiven Multiphotonendissoziation ergab als Grundlage dieser Studie ein Gasgemisch bestehend aus drei verschiedenen Isotopomeren des Tetra-

fluorethylens, deren Strukturen und Spinsysteme für die späteren kernresonanzspektroskopischen Betrachtungen wie folgt gekennzeichnet seien:



Spektrales Fragment Bis (25%), Spinsystem $[[\text{A}]_2\text{X}]_2$



Spektrales Fragment Mono (50%), Spinsystem $[\text{AB}]_2\text{X}$



Spektrales Fragment Zero (25%), Spinsystem $[\text{A}]_4$

Abbildung 2: Strukturen und Spinsysteme der Isotopomeren des Tetrafluorethylens

Das molare Verhältnis dieser drei Komponenten wurde zu 0,75 : 1,25 : 1 aus den weiter unten im Detail zu besprechenden ^{19}F -NMR-Spektren bestimmt. Hieraus läßt sich ein $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis von 55 : 45 errechnen. Diese Werte wurden als sog. statistisches Gewicht aus der eingehenden iterativen Spektralanalyse des Gasgemisches gewonnen, welches als Lösung zu 0,43 mol/l in Hexadeuterobenzol speziellen ^{19}F - und ^{13}C -Kernresonanztechniken unterworfen wurde.

Isotopomere des Tetrafluorethylens				
Anteil [%]	Isotopomer	Spezies	Symmetrie	Spinsystem
25	$^{13}\text{CF}_2=^{13}\text{CF}_2$	Bis	D_{2h}	$[[\text{A}]_2\text{X}]_2$
42	$^{13}\text{CF}_2=^{12}\text{CF}_2$	Mono	C_{2v}	$[\text{AB}]_2\text{X}$
33	$^{12}\text{CF}_2=^{12}\text{CF}_2$	Zero	D_{2h}	$[\text{A}]_4$

Tabelle 1: Strukturcharakteristika und Anteile der Isotopomeren des Tetrafluorethylens

Zunächst seien nachfolgend die experimentellen Fluor- und Kohlenstoffresonanzspektren dargestellt:

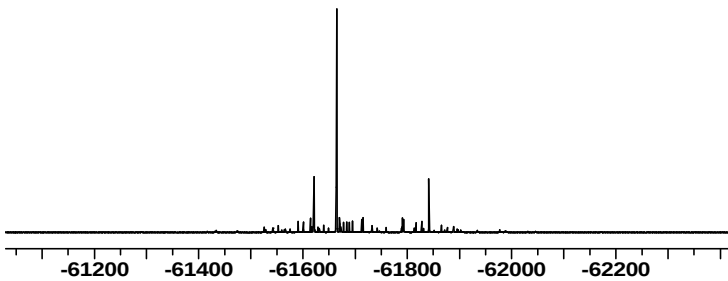


Abbildung 3: Experimentelles Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Gesamtansicht

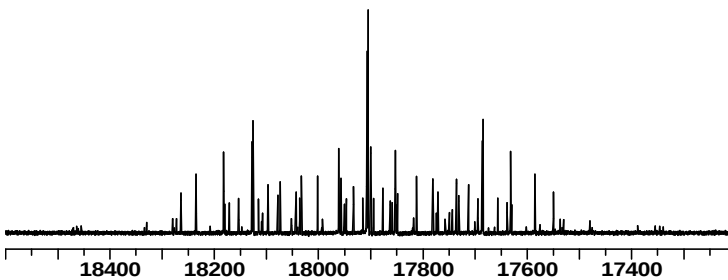


Abbildung 4: Experimentelles Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Gesamtansicht

Die Beschreibung des Moleküls zur Eingabe in WIN-DAISY für erste Simulationen erfolgt nicht in Gestalt des Spinsystems, sondern einfach über die Definition der Symmetrie-

gruppe und Angabe der Kernpositionen nach Ausführung der zugrunde liegenden Symmetrioperationen:

Symmetrietafel D_{2h} für Tetrafluorethylen, Fragment Bis						
Operation	Index Kern					
E	1	2	3	4	5	6
C_{2z}	4	3	2	1	6	5
C_{2y}	3	4	1	2	6	5
C_{2x}	2	1	4	3	5	6
i	4	3	2	1	6	5
σ_{xy}	1	2	3	4	5	6
σ_{xz}	2	1	4	3	5	6
σ_{yz}	3	4	1	2	6	5

Tabelle 2: Symmetrioperationen zur Eingabe in WIN-DAISY für Fragment Bis des Tetrafluorethylens

Symmetrietafel C_{2v} für Tetrafluorethylen, Fragment Mono					
Operation	Index Kern				
E	1	2	3	4	5
C_2	2	1	4	3	5
σ_{xy}	1	2	3	4	5
σ_{xz}	2	1	4	3	5

Tabelle 3: Symmetrioperationen zur Eingabe in WIN-DAISY für Fragment Mono des Tetrafluorethylens

Die experimentellen hochaufgelösten Kernresonanzspektren wurden mittels der im Ansatz ganz verschiedenen Programme WIN-DAISY [22][23][6][24][25] und LAO-PC [26][27] simuliert und iteriert. Während WIN-DAISY auf einer vollständigen Linienformanalyse unter maßgeblicher Berücksichtigung spektraler Intensitäten basiert, erfordert LAO-PC, eine weiterentwickelte PC-fähige Version von LAOCOON-V [7], die Eingabe der Signalscheitelfrequenzen und eine explizite Zuordnung quantentheoretischer Übergangszahlen,

was in überlagerten Spektren komplexer Gemische von vornherein Schwierigkeiten bereitet.

Zunächst mußten aus der Literatur mühsam Daten für ^{13}C - und ^{19}F -chemische Verschiebungen sowie Kopplungskonstanten für mehr als 50 Vergleichsverbindungen des Typs $\text{CF}_2=\text{CFR}$ extrahiert und zusammengestellt werden [16], um in einem ersten Schritt Startparameter für die drei beteiligten Spezies abschätzen zu können. Die recherchierten Werte werden an späterer Stelle (Diskussion, Kapitel 4.2) ausführlich dokumentiert und diskutiert. Erwartet werden insgesamt 133 Linien im Fluor- (3 Isotopomere) bzw. 108 Linien im Kohlenstoffresonanzspektrum (2 Isotopomere).

Das Kohlenstoffresonanzspektrum wurde als Ausgangspunkt der Auswertung gewählt, da dieses naturgemäß nicht drei, sondern nur zwei überlagerte Fragmente enthält und insgesamt einfacher strukturiert schien.

Mit dem Prinzip der Zerlegung in spektrale Fragmente zunächst des Kohlenstoffresonanzspektrums in WIN-DAISY, basierend auf einer Linienformanalyse, konnten erste Simulationen und iterative Berechnungen angestellt werden, die die notwendigen Eingangsparameter für genauere Folgeiterationen lieferten. Nach zunächst manueller Trennung der überlappenden spektralen Systeme anhand empirischer Symmetriekriterien und spezies-spezifischer Zuordnung der relevanten Übergänge ließen sich Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten für jedes Spinsystem einzeln verbessern. Diese Linienseparation durch sukzessive Resimulation mit iterierten Werten sei in nachfolgender Tabellenserie (Tabelle 4) dokumentiert:

Tetrafluorethylen, Kohlenstoffresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	012001			414999, 213999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
1				Bis	18.506,03	0,2
2	146,8709	18.470,15	2,2	Bis	18.470,18	2,2
3	146,8182	18.463,52	2,9	Bis	18.463,56	2,2
4	146,7927	18.460,31	2,0	Mono	18.460,40	2,1
5	146,7478	18.454,67	2,9	Bis	18.454,82	2,9
6	145,7873	18.333,88	2,2	Bis	18.333,95	2,3
7	145,7503	18.329,23	4,7	Bis	18.329,30	5,2
8	145,3542	18.279,42	6,3	Bis	18.279,46	6,3
9	145,3300	18.276,38	2,2	Bis	18.276,51	1,8
10	145,2988	18.272,45	6,2	Bis	18.272,50	7,0
11	145,2281	18.263,55	17,8	Mono	18.263,61	20,9
12	145,2065	18.260,84	0,5	Mono	18.260,94	0,8
13				Bis	18.245,11	0,1
14	144,9990	18.234,75	26,3	Mono	18.234,90	33,4
15				Bis	18.234,34	2,9
16	144,7836	18.207,66	2,8	Bis	18.207,70	2,8
17	144,5779	18.181,78	36,1	Mono	18.181,90	47,0
18	144,5616	18.179,74	12,8	Bis	18.179,78	12,1
19	144,4921	18.171,00	13,4	Bis	18.171,07	12,8
20	144,3488	18.152,98	15,4	Bis	18.153,04	15,3
21	144,2991	18.146,73	2,6	Bis	18.146,91	2,6
22	144,1440	18.127,22	40,9	Mono	18.127,30	49,5
23	144,1273	18.125,12	50,2	N (Bis)	18.125,20	49,9
24	144,0446	18.114,72	15,0	Bis	18.114,86	18,0
25	143,9971	18.108,75	5,0	Bis	18.108,80	5,2
26	143,9835	18.107,04	8,9	Mono	18.107,17	10,8

Forts. Tetrafluorethylen, Kohlenstoffresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	012001			414999, 213999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
27	143,9017	18.096,76	21,6	Bis	18.096,81	19,8
28				Mono	18.096,51	4,1
29	143,7597	18.078,90	1,6	Bis	18.078,93	1,7
30	143,7531	18.078,07	16,9	Bis	18.078,10	14,4
31	143,7158	18.073,37	22,7	Bis	18.073,44	22,0
32	143,5452	18.051,92	6,2	Bis	18.051,99	7,0
33	143,4740	18.042,96	18,2	Mono	18.043,04	20,9
34	143,4507	18.040,03	2,4	Mono	18.040,18	2,8
35				Bis	18.035,63	8,3
36	143,4137	18.035,39	15,6	Mono	18.035,44	13,5
37	143,3896	18.032,35	25,4	Mono	18.032,49	28,7
38	143,1447	18.001,55	25,4	Mono	18.001,51	28,7
39	143,0823	17.993,70	2,2	Mono	17.993,85	2,7
40	143,0700	17.992,16	6,1	Bis	17.992,20	6,7
41	142,8238	17.961,20	37,8	Mono	17.961,33	47,0
42	142,8203	17.960,75	21,2	Bis	17.960,80	16,5
43	142,8084	17.959,26	12,9	Bis	17.959,30	12,5
44	142,7855	17.956,39	24,4	Bis	17.956,44	22,1
45	142,7381	17.950,42	12,9	Bis	17.950,57	12,9
46	142,7231	17.948,54	2,7	Mono	17.948,64	3,3
47	142,7086	17.946,71	15,2	Bis	17.946,81	17,4
48	142,5996	17.933,00	20,7	Bis	17.933,09	19,8
49	142,4554	17.914,87	15,5	Bis	17.915,02	18,0
50	142,3978	17.907,62	20,8	Mono	17.907,69	27,4
51	142,3899	17.906,63	81,5	Mono	17.906,73	100,0
52	142,3741	17.904,64	100,0	R (Bis)	17.904,70	100,0

Forts. Tetrafluorethylen, Kohlenstoffresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	012001			414999, 213999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
53	142,3332	17.899,50	38,5	Mono	17.899,55	42,8
54	142,2918	17.894,30	15,4	Bis	17.894,38	18,0
55	142,1481	17.876,22	20,0	Bis	17.876,31	19,8
56	142,1050	17.870,80	0,3	Mono	17.871,01	0,6
57	142,0391	17.862,51	14,3	Bis	17.862,60	17,4
58	142,0092	17.858,75	13,5	Bis	17.858,84	12,9
59	141,9626	17.852,89	26,0	Bis	17.852,96	22,1
60	141,9560	17.852,06	36,9	Mono	17.852,13	46,8
61	141,9397	17.850,02	12,5	Bis	17.850,10	12,5
62	141,9278	17.848,52	17,6	Bis	17.848,60	16,5
63	141,6962	17.819,39	2,0	Mono	17.819,61	2,7
64	141,6781	17.817,12	6,7	Bis	17.817,20	6,7
65	141,6368	17.811,93	25,2	Mono	17.811,92	28,6
66	141,3889	17.780,74	24,0	Mono	17.780,95	28,7
67	141,3326	17.773,67	8,9	Bis	17.773,77	8,3
68				Mono	17.773,28	2,8
69	141,3062	17.770,35	18,3	Mono	17.770,42	20,9
70	141,2025	17.757,30	6,1	Bis	17.757,41	7,0
71	141,1374	17.749,12	9,0	Mono	17.749,16	11,3
72	141,0904	17.743,21	10,3	Mono	17.743,27	13,1
73	141,0319	17.735,85	23,9	Bis	17.735,96	22,0
74	140,9950	17.731,21	16,7	Bis	17.731,30	14,4
75	140,9879	17.730,32	1,6	Bis	17.730,47	1,7
76	140,8464	17.712,52	21,5	Bis	17.712,59	19,8
77	140,7501	17.700,41	4,8	Bis	17.700,61	5,2

Forts. Tetrafluorethylen, Kohlenstoffresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	012001			414999, 213999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
78	140,7026	17.694,44	15,2	Bis	17.694,54	18,0
79	140,6358	17.686,04	41,2	Mono	17.686,16	49,6
80	140,6204	17.684,11	50,8	N (Bis)	17.684,20	49,9
81	140,5395	17.673,93	2,1	Mono	17.674,05	2,3
82	140,4476	17.662,38	2,4	Bis	17.662,49	2,6
83	140,3993	17.656,30	15,5	Bis	17.656,36	15,3
84	140,2560	17.638,27	13,6	Bis	17.638,33	12,8
85	140,2019	17.631,47	36,4	Mono	17.631,56	46,9
86	140,1852	17.629,37	12,4	Bis	17.629,62	12,1
87	139,9641	17.601,56	2,7	Bis	17.601,70	2,8
88	139,8300	17.584,70	26,2	Mono	17.584,76	31,8
89	139,7526	17.574,97	3,5	Bis	17.575,06	2,9
90				Bis	17.564,29	0,1
91	139,5521	17.549,76	18,2	Mono	17.549,85	20,9
92	139,5231	17.546,11	1,4	Mono	17.546,33	1,5
93	139,4488	17.536,77	6,2	Bis	17.536,91	7,0
94	139,4163	17.532,68	2,2	Bis	17.532,89	1,8
95	139,3930	17.529,75	5,9	Bis	17.529,94	6,3
96	138,9973	17.479,99	5,3	Bis	17.480,10	5,2
97	138,9600	17.475,29	2,4	Bis	17.475,45	2,3
98	138,2636	17.387,72	3,2	Mono	17.387,80	3,2
99	137,9990	17.354,44	2,9	Bis	17.354,58	2,9
100	137,9295	17.345,70	2,7	Bis	17.345,84	2,2
101	137,8772	17.339,12	2,7	Bis	17.339,22	2,2
102				Bis	17.303,39	0,2

Tabelle 4: Separation der Linien und Zuordnung zu Isotopomeren im Kohlenstoffspektrum des Tetrafluorethylens; N (Bis) kennzeichnet die N-lines des Isotopomers Bis; R (Bis) die zugehörige Resonanzfrequenz; leere Zellen: Übergangsfrequenz nicht observabel

Die Iteration zunächst in WIN-DAISY bereitete trotz fortschreitender Optimierung der Eingabeparameter insgesamt einige Probleme. Im Fragment Mono der einfach isotope-markierten Spezies wurden insbesondere die Frequenzen 18032,35 Hz, 18001,55 Hz, 17811,93 Hz und 17780,63 Hz nicht getroffen. Die Frequenzdifferenzen in diesem Vierliniensystem betragen 30,80 Hz auf der einen und 31,30 Hz auf der anderen Seite. Es kann gezeigt werden, daß die Abweichung real und nicht etwa Resultat mangelnder spektraler Auflösung ist, hier somit also kein echtes (ab)-Subsystem vorliegt. Mögliche Ursachen des Problems sind der ausgeprägte Second-Order-Charakter des Liniensystems, die generelle Problematik der Bestimmung geminaler Kopplungskonstanten sowie das statistische Verhältnis der beteiligten Komponenten. Auch war ausgehend von 70 Hz aus Literaturvergleichswerten der Wert der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten $^1J_{C5C6}$ aufgrund unten genannter Effekte (Diskussion, Kapitel 4.2) zwar höher, aber dennoch nicht im Bereich des Dreifachen bei ca. 195 Hz erwartet worden.

Aufgrund der dargestellten Probleme wurde schließlich zur Iteration mit LAO-PC übergegangen. Das Verfahren wurde so lange wiederholt, bis eine größtmögliche Zahl von Spektrallinien eindeutig zugewiesen war und als qualitatives Abbruchkriterium eine minimale Fehlerquadratsumme resultierte. Unerwartet und bis heute unverständlich ließ sich die graphische Linienzuweisungsfunktion des Programms LAO-PC auf das Kohlenstoffspektrum nicht anwenden. Nach wiederholten Programmzusammenbrüchen gelang anhand der nummerierten theoretischen Übergänge schließlich mittels manueller Linienzuweisungsfunktion die Iteration auch für die beiden Segmente des Kohlenstoffspektrums. Hierbei wird das Bis-Isotopomer besser iteriert als das Mono-Isotopomer.

Die Güte der Übereinstimmung zwischen experimentellen und iterierten Spinparametern sei nachfolgend (Abbildung 5 bis Abbildung 8) graphisch durch skalenäquivalente Ausschnitte der resultierenden Spektren sowie am Ende dieses Abschnitts (Kapitel 4.1, Tabelle 7) tabellarisch dargestellt.

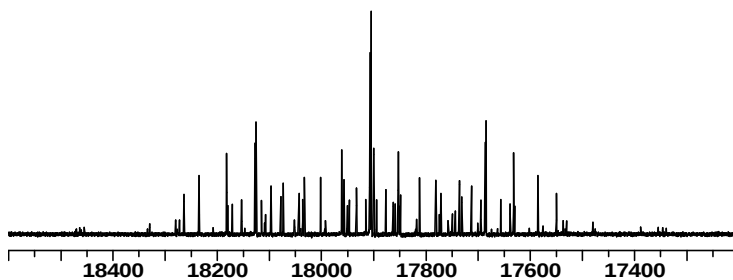


Abbildung 5: Experimentelles Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Gesamtansicht

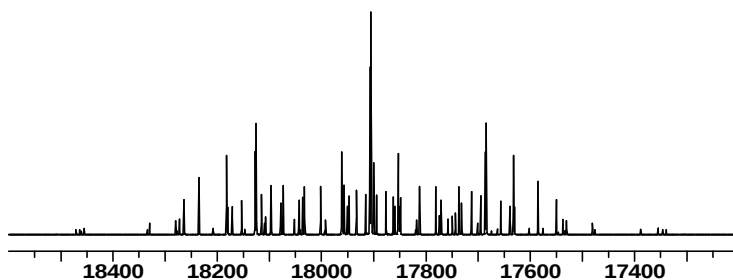


Abbildung 6: Simuliertes Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Gesamtspektrum

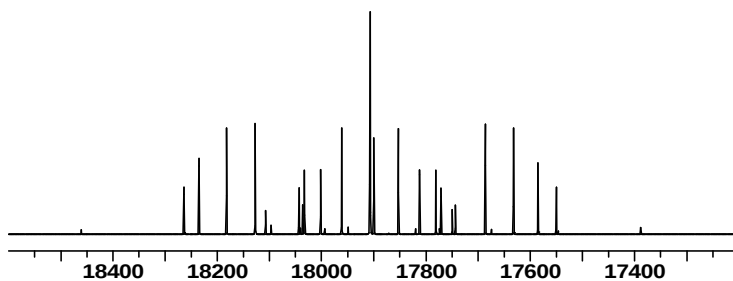


Abbildung 7: Simuliertes Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, separiertes Fragment
Mono

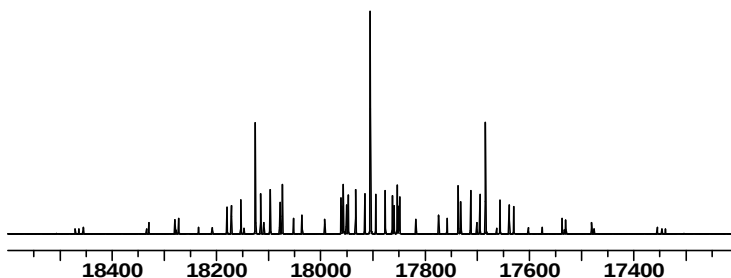


Abbildung 8: Simuliertes Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, separiertes Fragment
Bis

Analog wurde im nächsten Schritt das Fluorresonanzspektrum als Ganzes analysiert. Im Fluorresonanzspektrum wiederum des Mono-Fragmentes führten anfängliche Versuche zur Aufspürung von (ab)-Subsystemen nicht zum Erfolg, zudem waren, wie sich später zeigte, die Werte der betreffenden Fluorresonanzfrequenzen lange Zeit unbemerkt vertauscht worden. Wie im Kohlenstoff- kommt auch im Fluorresonanzspektrum die Problematik geminaler Kopplungen entscheidend zum Tragen. Zudem scheint die exakte Bestimmung des statistischen Verhältnisses der Fragmente unabdingbare Voraussetzung für eine erfolgreiche Spektralanalyse zu sein, jedoch ist diese Option in der verwendeten Version von WIN-DAISY nicht zur Iteration freigegeben. Erster Schritt ist wiederum die nachfolgend dokumentierte (Tabelle 5) Linienseparation.

Tetrafluorethylen, Fluorresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	003001			314999, 313999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
0	-129,8023	-61.083,95	0,02	Artefakt		
1	-129,8026	-61.084,08	0,02	Bis	-61.084,03	0,02
2				Bis	-61.168,65	0,02
3	-129,9870	-61.170,83	0,04	Bis	-61.170,80	0,03
4				Bis	-61.202,24	0,01
5	-130,1506	-61.247,85	0,03	Mono	-61.247,87	0,03
6				Bis	-61.274,75	0,01
7	-130,2433	-61.291,45	0,33	Bis	-61.291,48	0,31
8	-130,3206	-61.327,82	0,03	Mono	-61.327,88	0,03
9	-130,4409	-61.384,45	0,01	Mono	-61.384,37	0,01
10	-130,4513	-61.389,32	0,09	Bis	-61.389,33	0,08
11	-130,4517	-61.389,52	0,10	Mono	-61.389,65	0,08
12	-130,5101	-61.417,01	0,53	Bis	-61.416,99	0,54
13				Mono	-61.429,71	0,01
14	-130,5414	-61.431,74	0,41	Bis	-61.431,74	0,48
15	-130,5466	-61.434,18	0,80	Mono	-61.434,18	0,76
16		-61.473,39	0,14	Mono	-61.473,36	0,10
17	-130,6309	-61.473,84	0,71	Bis	-61.473,85	0,74
18	-130,6339	-61.475,28	0,64	Bis	-61.475,27	0,68
19	-130,6446	-61.480,28	0,17	Bis	-61.480,32	0,20
20	-130,7202	-61.515,86	0,23	Mono	-61.515,89	0,23
21	-130,7392	-61.524,81	0,12	Mono	-61.524,88	0,12
22	-130,7420	-61.526,12	2,20	Mono	-61.526,15	1,94
23	-130,7466	-61.528,29	0,82	Bis	-61.528,29	0,81
24	-130,7480	-61.528,95	1,21	Mono	-61.529,00	1,14
25	-130,7777	-61.542,96	1,94	Mono	-61.542,94	2,06
26	-130,7997	-61.553,29	2,98	Mono	-61.553,32	2,87

Forts. Tetrafluorethylen, Fluorresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	003001			314999, 313999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
27	-130,8134	-61.559,73	0,94	Bis	-61.559,74	0,99
28	-130,8244	-61.564,93	1,16	Bis	-61.564,94	1,16
29	-130,8278	-61.566,51	1,30	Bis	-61.566,55	1,29
30	-130,8465	-61.575,32	1,38	Bis	-61.575,34	1,34
0	-130,8588	-61.581,11	0,05	Artefakt		
31	-130,8792	-61.590,71	4,83	Mono	-61.590,75	4,95
32	-130,8805	-61.591,30	1,38	Bis	-61.591,31	1,16
33	-130,9013	-61.601,10	4,70	Mono	-61.601,12	4,75
34	-130,9311	-61.615,11	6,29	Mono	-61.615,11	6,72
35	-130,9365	-61.617,68	2,63	Mono	-61.617,72	2,44
36	-130,9425	-61.620,50	7,68	Mono	-61.620,53	7,08
37	-130,9439	-61.621,16	24,93	N (Bis)	-61.621,19	20,91
0	-130,9513	-61.624,65	0,21	Artefakt		
38	-130,9608	-61.629,12	2,23	Mono	-61.629,13	2,37
39	-130,9659	-61.631,49	1,71	Bis	-61.631,49	1,88
40	-130,9849	-61.640,43	3,22	Mono	-61.640,48	3,12
0	-130,9938	-61.644,64	0,09	Artefakt		
41	-131,0043	-61.649,57	1,83	Bis	-61.649,58	2,07
42	-131,0364	-61.664,70	100,00	Zero	-61.664,70	100,00
43	-131,0376	-61.665,23	11,42	Mono	-61.665,28	11,04
44	-131,0492	-61.670,69	6,59	Mono	-61.670,73	6,75
45		-61.670,96	2,32	Bis	-61.671,04	2,07
46	-131,0539	-61.672,92	2,53	Bis	-61.672,92	2,43
47	-131,0553	-61.673,58	2,06	Bis	-61.673,63	2,41
48	-131,0644	-61.677,86	4,45	Mono	-61.677,91	4,70
49	-131,0788	-61.684,63	4,70	Mono	-61.684,72	4,75

Forts. Tetrafluorethylen, Fluorresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	003001			314999, 313999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
50	-131,0886	-61.689,23	4,38	Mono	-61.689,26	4,54
51	-131,1009	-61.695,02	4,92	Mono	-61.695,09	4,96
0	-131,1214	-61.704,69	0,04	Artefakt		
52	-131,1387	-61.712,85	5,68	Mono	-61.712,87	6,00
53	-131,1439	-61.715,28	6,63	Mono	-61.715,36	6,69
54	-131,1455	-61.716,00	0,90	Bis	-61.716,04	0,55
55	-131,1804	-61.732,45	2,93	Mono	-61.732,52	2,87
56	-131,2025	-61.742,84	1,88	Mono	-61.742,90	2,06
57	-131,2109	-61.746,78	0,55	Bis	-61.746,83	0,55
58	-131,2381	-61.759,61	2,07	Mono	-61.759,69	1,93
59	-131,3010	-61.789,21	2,03	Bis	-61.789,23	2,41
60	-131,3025	-61.789,93	2,51	Bis	-61.789,94	2,43
61	-131,3049	-61.791,05	6,46	Mono	-61.791,07	6,70
62	-131,3065	-61.791,77	2,08	Bis	-61.791,82	2,04
63	-131,3101	-61.793,48	5,73	Mono	-61.793,53	6,01
0	-131,3276	-61.801,70	0,05	Artefakt		
64	-131,3503	-61.812,42	0,15	Mono	-61.812,48	0,11
65	-131,3522	-61.813,28	1,86	Bis	-61.813,28	2,08
66	-131,3603	-61.817,09	4,35	Mono	-61.817,14	4,53
67	-131,3844	-61.828,47	4,83	Mono	-61.828,49	4,69
68	-131,3906	-61.831,36	1,64	Bis	-61.831,35	1,88
69	-131,4125	-61.841,69	23,85	N (Bis)	-61.841,68	20,88
70	-131,4336	-61.851,62	0,82	Mono	-61.851,66	0,76
71	-131,4640	-61.865,89	3,19	Mono	-61.865,92	3,13
72	-131,4760	-61.871,55	0,98	Bis	-61.871,56	1,16
73	-131,4882	-61.877,27	2,18	Mono	-61.877,27	2,37

Forts. Tetrafluorethylen, Fluorresonanzspektrum: Linienseparation						
Modus	Experiment			Simulation		
Spektr.	003001			314999, 313999		
Pk. Nr.	δ [ppm]	ν [Hz]	Int. [%]	Spezies	ν [Hz]	Int. [%]
74	-131,5100	-61.887,53	1,38	Bis	-61.887,53	1,34
75	-131,5123	-61.888,65	2,65	Mono	-61.888,67	2,40
76				Mono	-61.896,19	0,09
77	-131,5285	-61.896,28	1,38	Bis	-61.896,32	1,29
78	-131,5319	-61.897,86	1,15	Bis	-61.897,93	1,15
79				Mono	-61.901,47	0,01
80	-131,5431	-61.903,12	0,95	Bis	-61.903,13	0,99
81	-131,6097	-61.934,49	0,74	Bis	-61.934,57	0,81
82	-131,7009	-61.977,38	1,19	Mono	-61.977,40	1,13
83	-131,7097	-61.981,52	0,10	Mono	-61.981,52	0,10
84	-131,7118	-61.982,51	0,18	Bis	-61.982,55	0,20
85	-131,7225	-61.987,57	0,65	Bis	-61.987,60	0,68
86	-131,7255	-61.988,95	0,72	Bis	-61.989,02	0,74
87	-131,7287	-61.990,46	0,25	Mono	-61.990,51	0,23
88	-131,8151	-62.031,11	0,41	Bis	-62.031,13	0,48
89	-131,8294	-62.037,88	0,02	Mono	-62.037,97	0,03
90	-131,8464	-62.045,84	0,52	Bis	-62.045,88	0,54
91	-131,9052	-62.073,53	0,07	Bis	-62.073,54	0,08
92				Mono	-62.076,69	0,01
93	-132,1130	-62.171,33	0,33	Bis	-62.171,39	0,31
94	-132,1283	-62.178,50	0,03	Mono	-62.178,52	0,03
95				Bis	-62.188,11	0,01
96				Bis	-62.260,63	0,01
97	-132,3695	-62.292,02	0,03	Bis	-62.292,07	0,03
98	-132,3740	-62.294,13	0,01	Bis	-62.294,22	0,02
99	-132,5540	-62.378,84	0,02	Bis	-62.378,84	0,02

Tabelle 5: Separation der Linien und Zuordnung zu Isotopomeren im Fluorspektrum des Tetrafluorethylens; N (Bis) kennzeichnet die N-lines des Isotopomers Bis; leere Zellen: Übergangsfrequenz nicht observabel

Schließlich wird wiederum zur Iteration mit LAO-PC übergegangen. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse aus WIN-DAISY und LAO-PC zeigt interessante Einflußfaktoren. Besonders empfindlich scheinen die geminale Kopplung $^2J_{F_1F_2}$ und die vicinale cis-Kopplung $^3J_{F_1F_3}$ zu reagieren. Mit WIN-DAISY wurden diese beiden Parameter nur in einem Falle erkennbar angenähert, jedoch unter signifikanter Verfälschung insbesondere der iterierten Fluorresonanzen sowie der FC-Kopplungen. Die Fluorspektren werden durch Variation der vicinalen trans-Kopplung $^3J_{F_1F_4}$ sowie der $^1J_{CC}$ -Kopplung nur geringfügig, sehr viel stärker durch die anderen Kopplungskonstanten beeinflusst. Ferner fällt auf, daß die Fluorresonanzfrequenzen einem starken Isotopeneffekt (siehe Diskussion, Ende Kapitel 4.2) unterliegen, der sich in den Kopplungskonstanten kaum (in der Größenordnung der HWB oder darunter) manifestiert.

Die hervorragende Kongruenz zwischen experimentellen und iterierten Spinparametern sei nachfolgend wiederum graphisch durch skalenäquivalente Ausschnitte der resimulierten Spektren (Abbildung 9 bis Abbildung 13) sowie am Ende dieses Abschnitts tabellarisch (Kapitel 4.1, Tabelle 6) dokumentiert.

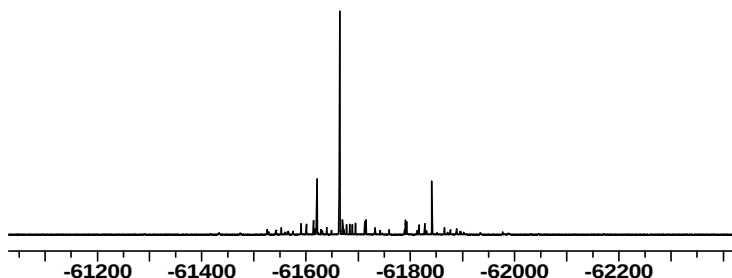


Abbildung 9: Experimentelles Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Gesamtansicht

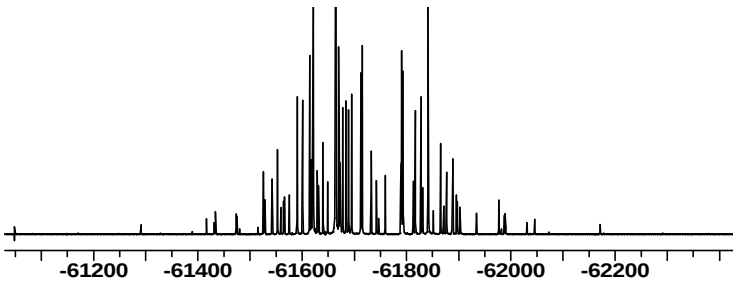


Abbildung 10: Experimentelles Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Expansion

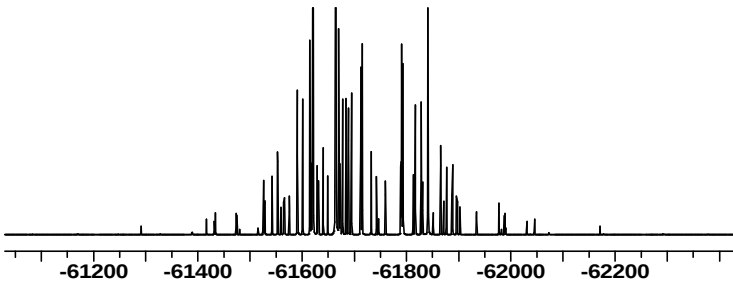


Abbildung 11: Simuliertes Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, expandiertes Gesamtspektrum

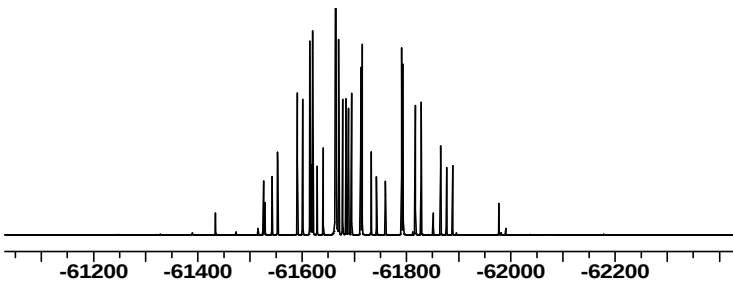


Abbildung 12: Simuliertes Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, separiertes Fragment Mono, Expansion

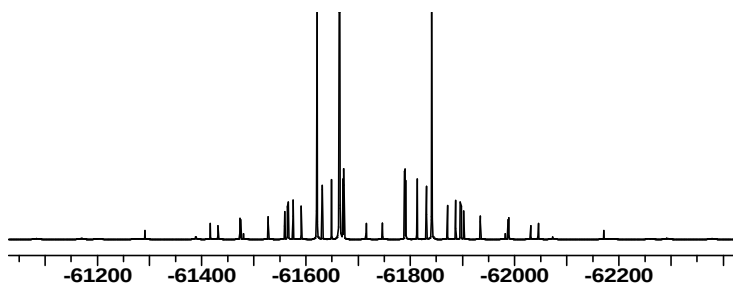


Abbildung 13: Simuliertes Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, separiertes Fragment Bis, Expansion

Die interaktive, ausgefeilte Anwendung beider Iterationsalgorithmen nebeneinander ist unbedingte Voraussetzung zur Lösung des dargestellten komplexen Tetrafluorethylen-Problems. Keines der beiden Programme vermag allein die Spinparameter zu bestimmen; während WIN-DAISY die Definition verschiedener spektraler Fragmente mit unabhängigen Startparametern und deren separate oder simultane Simulation und Iteration erlaubt, bietet LAO-PC vorteilhafterweise die Möglichkeit, zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum die einzelnen Linien graphisch oder anhand der numerierten quantentheoretischen Übergänge wechselseitig einander zuzuweisen. Andererseits erfordert LAO-PC zwingend die beschriebene Trennung der Systeme mit bereits hinreichend angenäherten Spinparametern. Derart gelang mit WIN-NMR und WIN-DAISY die exakte Trennung der spektralen Systeme, insbesondere aber scheiterte in WIN-DAISY auch nach Anpassung der Parameter von Hand die Iteration der geminalen Kopplungskonstanten. Für Spektralanalysen in ähnlich komplex gelagerten Fällen ist ein derart aufwendiger Zirkelprozeß unvermeidlich. Zur vollständigen Problemlösung genügt es nicht, nur entweder das Fluor- oder das Kohlenstoffresonanzspektrum zu betrachten, vielmehr muß mehrfach zwischen Kohlenstoff- und Fluorresonanzspektrum gewechselt werden, um die Spinparameter sukzessive anzunähern. Die gesuchten isotopomerenspezifischen chemischen Verschiebungen δ_C sowie die FC- und CC-Kopplungskonstanten werden aus den Kohlenstoffresonanzspektren zugänglich.

Ungenügende digitale Auflösung erschwert die Spektralanalyse. Im allgemeinen werden mindestens 15 Datenpunkte je Halbwertsbreite für eine sinnvolle Spektralanalyse auf Basis von Linienformiterationen empfohlen, hier mußten aus Gründen vertretbaren Meßzeitauf-

wandes 4 bis 7 Punkte je Halbwertsbreite ausreichen. Dennoch konnte das Tetrafluorethylen–Problem vollständig gelöst werden, die numerischen Daten finden sich in Tabellen am Ende dieses Abschnitts (Kapitel 4.1, Tabelle 6, Tabelle 7). Wie in der Kernresonanzspektroskopie üblich, unterscheiden sich dabei doppelt bestimmte Parameter geringfügig. Ferner werden experimentelle und resimierte Fluor– (Abbildung 14 bis Abbildung 21) und Kohlenstoffresonanzspektren (Abbildung 22 bis Abbildung 27) in gespreizter Darstellungsform nochmals einander gegenübergestellt.

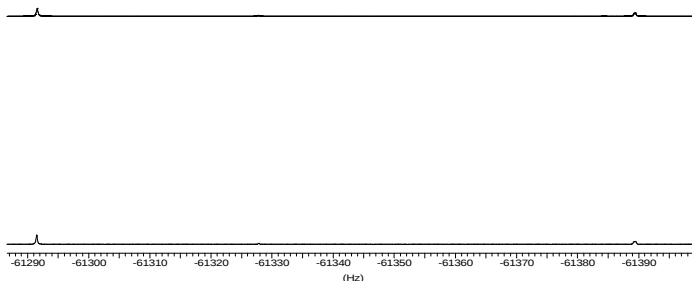


Abbildung 14: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur) vs. Experiment (untere Spur), Teil 1

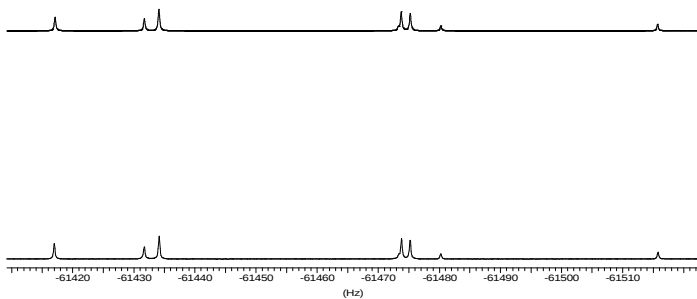


Abbildung 15: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur) vs. Experiment (untere Spur), Teil 2

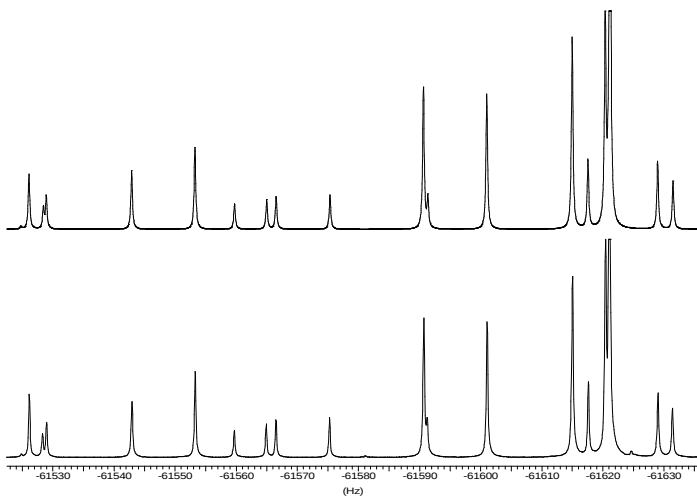


Abbildung 16: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur) vs. Experiment (untere Spur), Teil 3

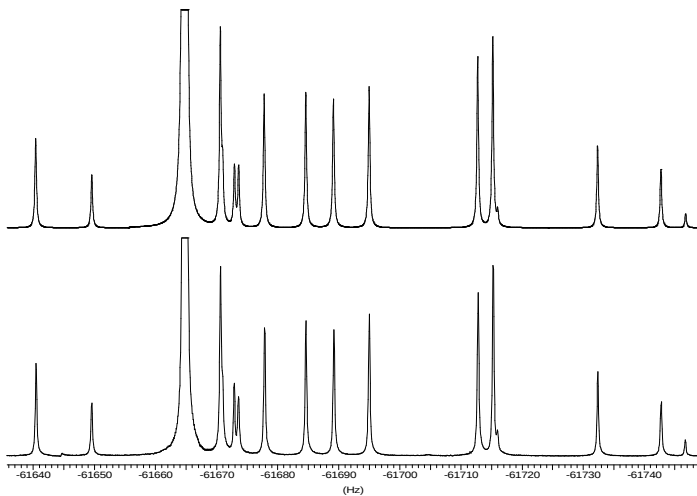


Abbildung 17: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur) vs. Experiment (untere Spur), Teil 4

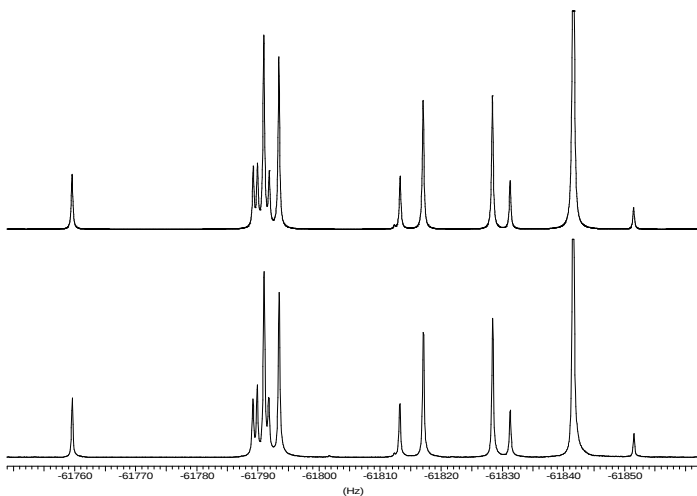


Abbildung 18: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur) vs. Experiment (untere Spur), Teil 5

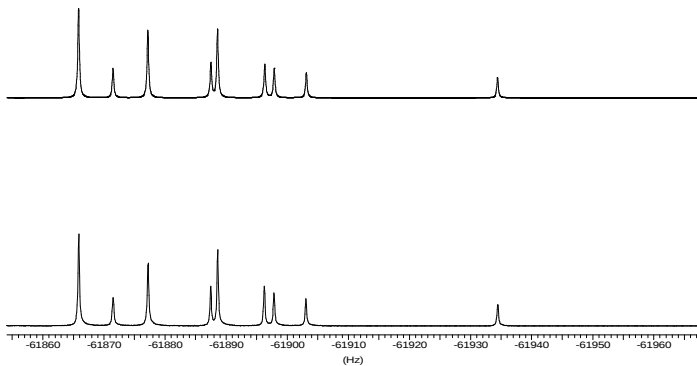


Abbildung 19: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur)
vs. Experiment (untere Spur), Teil 6

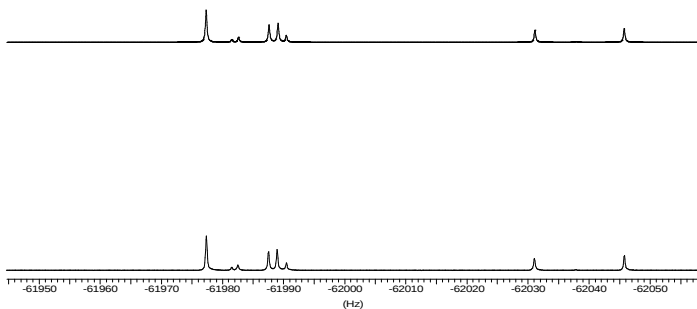
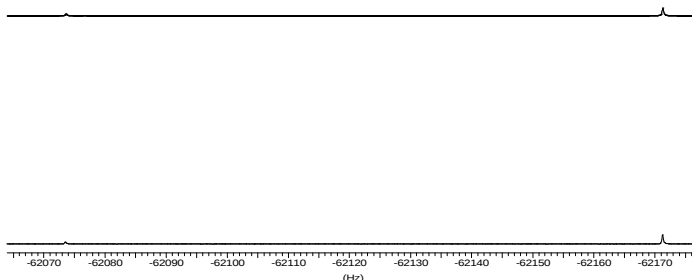


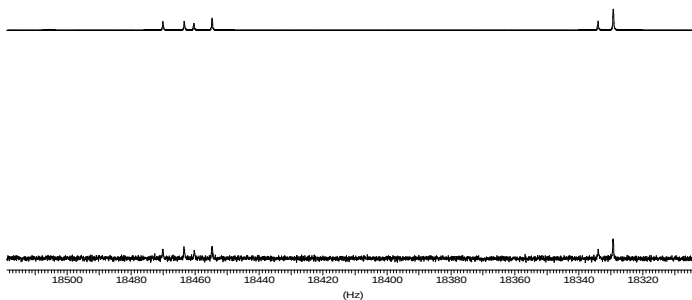
Abbildung 20: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur)
vs. Experiment (untere Spur), Teil 7



*Abbildung 21: Fluorspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur)
vs. Experiment (untere Spur), Teil 8*

Die Ergebnisse wurden verifiziert, indem mit den iterativ gewonnenen LAO-Parametern die einzelnen Fragmente in WIN-DAISY resimuliert, die resultierenden Datensätze vereinigt und schließlich das simulierte Gesamtspektrum mit dem experimentellen Spektrum überlagert und eingehend verglichen wurde. Bei optimaler Übereinstimmung war in einem letzten Schritt noch das statistische Gewicht der Fragmente anzupassen, welches sich schließlich für die Systeme Mono/Bis zu 1,25 : 0,75 ergab. Dieses Ergebnis ist deckungsgleich mit den Resultaten aus dem Fluorspektrum. Die Superposition zwischen simuliertem Spektrum in der oberen Spur und experimentellem Spektrum in der unteren Spur findet sich als Graphik für das Fluorresonanzspektrum vorangestellt (Abbildung 14 bis Abbildung 21) bzw. nachfolgend für das Kohlenstoffresonanzspektrum (Abbildung 22 bis Abbildung 27). Dabei wurde für jeden Ausschnitt in Intensität und Frequenzskala ein konstanter Maßstab gewählt, so daß die einzelnen Teile mit geringfügigen Unterbrechungen auf der Abszisse maßstabsgerecht zu einem Gesamtbild zusammengefügt werden können. Gerade durch die extreme Breitenspreizung wird die Übereinstimmung deutlich; zudem zeigt sich, daß tatsächlich auch noch so intensitätsschwache Signale interpretatorisch von signifikanter Bedeutung sind. Die dargestellten expandierten Fluor- (Abbildung 14 bis Ab-

bildung 21) und Kohlenstoffresonanzspektren (Abbildung 22 bis Abbildung 27) beweisen die spektralanalytische Güte. Auch hier ist es also gelungen, ein kompliziertes NMR-Spektrum ($133 + 108$ Linien) erfolgreich als Superposition einzelner Komponenten zu verstehen.



*Abbildung 22: Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur)
vs. Experiment (untere Spur), Teil 1*

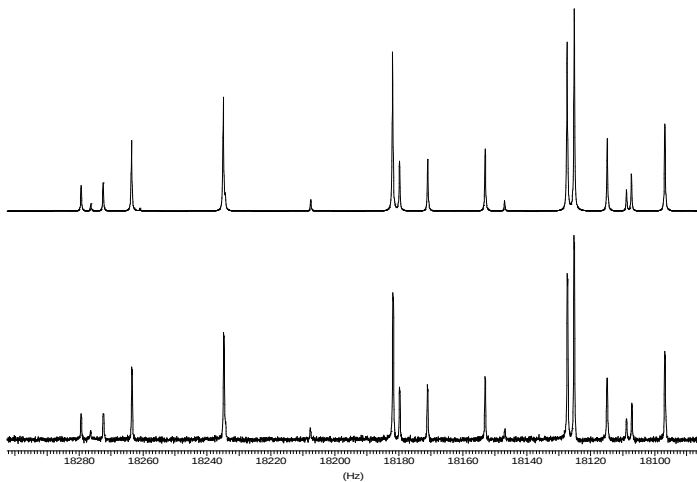


Abbildung 23: Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur)
vs. Experiment (untere Spur), Teil 2

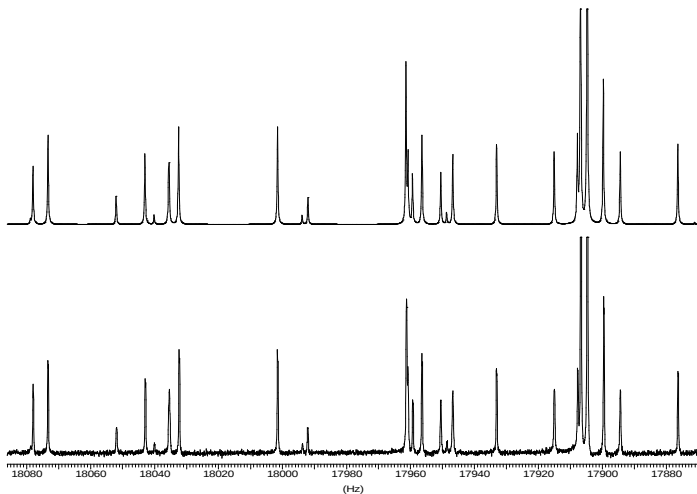


Abbildung 24: Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur)
vs. Experiment (untere Spur), Teil 3

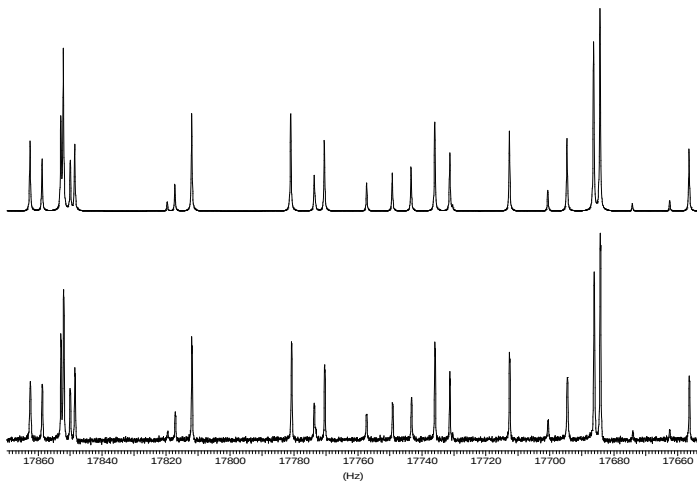


Abbildung 25: Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur) vs. Experiment (untere Spur), Teil 4

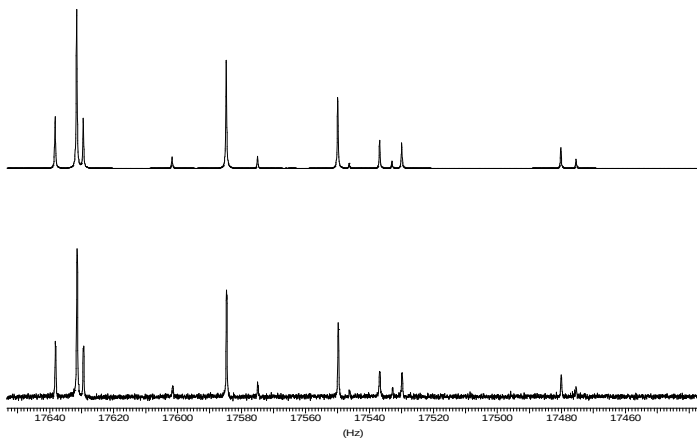
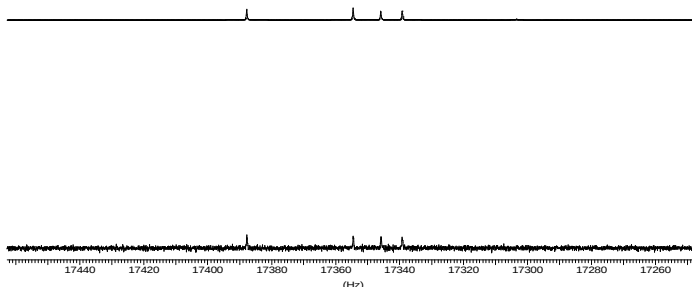


Abbildung 26: Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur) vs. Experiment (untere Spur), Teil 5



*Abbildung 27: Kohlenstoffspektrum von Tetrafluorethylen, Simulation (obere Spur)
vs. Experiment (untere Spur), Teil 6*

Bei der Resimulation der Spektren aus den gewonnenen Iterationsparametern zeigte sich ferner, daß die Spektren auf geringe Veränderungen der Kopplungskonstanten nur minimal, dagegen auf ungenaue Vorgaben der Resonanzfrequenzen äußerst empfindlich reagieren. Schon gerundete Eingabewerte der Fluorresonanzen bei der Simulation des Kohlenstoffspektrums führen zu einem Verlust jeglicher Ähnlichkeit im Habitus des Spektrums. Die Abweichung der Frequenzstartparameter sollte unter 0,1 Hz liegen. Insgesamt resultiert eine perfekte Übereinstimmung sowohl zwischen Experiment und Simulation als auch zwischen den Iterationsdatensätzen (Tabelle 6, Tabelle 7) für die beiden betrachteten Resonanzkerne untereinander.

Iterationsergebnisse Tetrafluorethylen: Resonanzen und Kopplungen					
Fragment		Mono (F)	Individ.	Bis (F)	Individ.
Spektrum		F–003014	Fehler	F–003013	Fehler
Parameter	Äquivalenz	Iteration Fluorresonanzspektrum			
δ_{F1} [ppm]		–131,150		–131,195	
δ_{F3} [ppm]		–131,099		–131,195	
HWB [Hz]		0,31		0,29	
Anteil [%]		42		25	
ν_{F1} [Hz]	ν_{F2} [Hz]	–61709,967	0,003	–61731,452	0,002
ν_{F3} [Hz]	ν_{F4} [Hz]	–61686,187	0,003	–61731,452	0,002
ν_{C5} [Hz]		17906,0	n. itr.	17904,0	n. itr.
ν_{C6} [Hz]				17904,0	n. itr.
$^2J_{F1F2}$ [Hz]		121,756	0,009	121,776	0,005
$^3J_{F1F3}$ [Hz]	$^3J_{F2F4}$ [Hz]	74,467	0,005	74,433	0,004
$^3J_{F1F4}$ [Hz]	$^3J_{F2F3}$ [Hz]	–111,877	0,004	–111,896	0,004
$^1J_{F1C5}$ [Hz]	$^1J_{F2C5}$ [Hz]	–270,783	0,006	–270,669	0,004
$^2J_{F1C6}$ [Hz]	$^2J_{F2C6}$ [Hz]			50,202	0,004
$^2J_{F3F4}$ [Hz]		121,756	0,009	121,776	0,005
$^2J_{F3C5}$ [Hz]	$^2J_{F4C5}$ [Hz]	50,214	0,006	50,202	0,004
$^1J_{F3C6}$ [Hz]	$^1J_{F4C6}$ [Hz]			–270,669	0,004
$^1J_{C5C6}$ [Hz]				195,116	0,004
zgw. Linien		45 (56)		63 (76)	
RMS		0,019		0,018	

Tabelle 6: Iterierte (LAO–PC) Fluorfrequenzen und Kopplungskonstanten der Isotopomeren des Tetrafluorethylens; n. itr. = nicht iteriert, zgw. = zugewiesene Linien

Iterationsergebnisse Tetrafluorethylen: Resonanzen und Kopplungen					
Fragment		Mono (C)	Individ.	Bis (C)	Individ.
Spektrum		C–012018	Fehler	C–012013	Fehler
Parameter	Äquivalenz	Iteration Kohlenstoffresonanzspektrum			
δ_F [ppm]					
δ_{C5} [ppm]		142,370		142,354	
HWB [Hz]		0,38		0,38	
Anteil [%]		42		25	
ν_{F1} [Hz]	ν_{F2} [Hz]	–61709,0	n. itr.	–61731,0	n. itr.
ν_{F3} [Hz]	ν_{F4} [Hz]	–61686,0	n. itr.	–61731,0	n. itr.
ν_{C5} [Hz]		17906,716	0,058	17904,685	0,003
ν_{C6} [Hz]				17904,685	0,003
$^2J_{F1F2}$ [Hz]		121,967	0,236	121,783	0,007
$^3J_{F1F3}$ [Hz]	$^3J_{F2F4}$ [Hz]	74,613	0,196	74,447	0,006
$^3J_{F1F4}$ [Hz]	$^3J_{F2F3}$ [Hz]	–111,502	0,309	–111,883	0,005
$^1J_{F1C5}$ [Hz]	$^1J_{F2C5}$ [Hz]	–270,922	0,195	–270,672	0,005
$^2J_{F1C6}$ [Hz]	$^2J_{F2C6}$ [Hz]			50,172	0,005
$^2J_{F3F4}$ [Hz]		122,117	0,236	121,783	0,007
$^2J_{F3C5}$ [Hz]	$^2J_{F4C5}$ [Hz]	50,340	0,195	50,172	0,005
$^1J_{F3C6}$ [Hz]	$^1J_{F4C6}$ [Hz]			–270,672	0,005
$^1J_{C5C6}$ [Hz]				195,059	0,007
zgw. Linien		33 (36)		69 (72)	
RMS		0,434		0,036	

Tabelle 7: Iterierte (LAOCOON–V) Kohlenstofffrequenzen und Kopplungskonstanten der Isotopomeren des Tetrafluorethylens; n. itr. = nicht iteriert, zgw. = zugewiesene Linien

4.2 Diskussion

Die gefundenen Kopplungskonstanten stehen im Einklang mit vergleichbaren Werten aus der Literatur [16]. Diese aus umfangreichen Literaturrecherchen extrahierten Vergleichswerte sind in nachfolgender Tabellenserie (Tabelle 9) ausführlich dokumentiert. Um die in der Literatur referierten Resonanzfrequenzen untereinander sowie später mit den selbst gemessenen Werten vergleichen zu können, ist es zunächst notwendig, auf eine einheitliche Referenz umzurechnen, indem anhand einschlägiger Übersichtstabellen [28] zunächst weniger gebräuchliche experimentelle Referenzsubstanzen auf CFCl_3 referenziert werden.

Für fluorresonanzspektroskopische Messungen bietet C_6F_6 als Bezugssubstanz den Vorteil, daß zumeist positive Werte für die chemischen Verschiebungen erhalten werden. Die Literaturwerte werden daher zusätzlich einheitlich auf C_6F_6 als experimentellen Standard rechnerisch referenziert. Insgesamt gilt:

$$\delta_{\text{F}}(\text{F}_2) = + 422,9 \text{ ppm vs. CFCl}_3, \quad (3)$$

$$\delta_{\text{F}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3) = - 63,9 \text{ ppm vs. CFCl}_3, \quad (4)$$

$$\delta_{\text{F}}(\text{C}_6\text{F}_6) = - 162,9 \text{ ppm vs. CFCl}_3, \quad (5)$$

$$\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3\text{COOH}) = - 78,5 \text{ ppm vs. CFCl}_3. \quad (6)$$

Chemische Verschiebungen werden in der Literatur für eine Vielzahl von Verbindungen der Substanzklasse $\text{C}_2\text{F}_3\text{X}$ mit verschiedensten Substituenten X angegeben. Für das Tetrafluorethylen C_2F_4 selbst, wenngleich nicht für die isotoopenmarkierte Form, werden folgende Werte der Fluorresonanz genannt:

Resonanz Tetrafluorethylen, Umrechnung zwischen div. exp. Standards				
δ_F	Referenz	Autor	δ_F vs. CFCl_3	δ_F vs. C_6F_6
[ppm]			[ppm]	[ppm]
−69,8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	Sergeev	−133,7	29,2
−564,0	F_2	Jallali–Heravi	−141,1	21,8
−56,7	CF_3COOH	Krause	−135,2	27,7

Tabelle 8: Chemische Verschiebung der Fluorresonanz des Tetrafluorethylens gegenüber verschiedenen Referenzsubstanzen, Quelle [29][31][32]

Fluor–Fluor–Kopplungskonstanten finden sich wiederum für eine Vielzahl von Verbindungen der Substanzklasse $\text{C}_2\text{F}_3\text{X}$, nachfolgende Tabelle (Tabelle 9) listet die zugehörigen Werte für verschiedene Substituenten X mit entsprechenden Quellverweisen auf. Dabei ist zu beachten, daß sich die Werte nach Sergeev et al. auf Trifluormethyl–Benzol, diejenigen nach Jallali–Heravi auf elementares Fluor als Referenz beziehen. Nur an einer Stelle finden sich auch Angaben zum Tetrafluorethylen selbst unter Berufung auf eine unveröffentlichte Mitteilung [30]. Die tabellierten Literaturvergleichswerte lassen zumindest in der Reihe der Halogene den Trend erkennen, daß die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{F}_1\text{F}_2}$ und $^3J_{\text{F}_1\text{F}_3}$ mit steigender Elektronegativität des Substituenten X in Verbindungen des Typs $\text{C}_2\text{F}_3\text{X}$ zunehmen. Insgesamt werden beide Kopplungen in Abhängigkeit vom Substituenten X sehr deutlich beeinflusst. Weiterhin ist aus diesen Vergleichsdaten ersichtlich, daß die vicinale trans–Kopplung $^3J_{\text{F}_2\text{F}_3}$ auf Variation des Substituenten X in 4–Position in $\text{C}_2\text{F}_3\text{X}$ nahezu unempfindlich reagiert.

Lit. Chem. Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonst. J [Hz] C_2F_3X							
Substituent X	δ_{F1}	δ_{F2}	δ_{F3}	$^2J_{F1F2}$	$^3J_{F1F3}$	$^3J_{F2F3}$	Lit.
H				87	33	119	[28,37,38]
	38,2	64,0	143,0	86	32,8	116	[31]
F	69,8	69,8	69,8				[31]
	564,0	564,0	564,0				[32]
	135,2	135,2	135,2				[36]
				124	73,3	111,4	[30]
Cl				78	58	115	[28,38,39]
	39,0	56,7	80,5	79	56	115	[31]
Br				75	57	124	[38]
	29,0	53,7	81,7	72,3	56,6	122,7	[31]
				73	57	123	[28]
J					52,3	129,2	[37]
				65,3	52,2	127	[39]
-CN				27	35	118	[28,37,38]
				28,4	35,2	117	[39]
MeCH=CH-	93,9	115,0	171,9	53,8	28,9	115,8	[34]
Me ₃ C-	106,3	121,7	178,3	85,0	45,0	110,0	[35]
octyl	43,6	62,4	110,3	95	35	120	[31]
tetrafluoropyridyl	93,8	124,1	175,6				[35]
-CH ₂ CH ₂ Br				84,8	32,9	113,7	[39]
-CF=O					35	114	[39]
-C(O)CF ₂ CF ₃				12	36	113	[37]
-CF ₂ CF=O				56,9	40,2	118,4	[37]
-CF(CF ₃)CF ₂ Cl				57,4	39,1	116,1	[37]
-CF(CF ₃) ₂				57,7	39,3	117,5	[37]
-CH(CF ₃) ₂				63,8	37,8	119,0	[37]

Forts. Lit. Chem. Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonst. J [Hz] C_2F_3X							
Substituent X	δ_{F1}	δ_{F2}	δ_{F3}	$^2J_{F1F2}$	$^3J_{F1F3}$	$^3J_{F2F3}$	Lit.
F_3C-				57	39	116	[38]
				60,0	40,3	120,2	[28, 37]
				57	40	120	[37]
				57,5	39,4	118	[39]
$-CF_2Cl$				56	39	118	[37]
				57,0	39,0	116	[39]
$-CF_2Br$				54,7	38,0	115	[39]
				55,0			[37]
$-CF_2J$				53,4	36,2	115	[39]
$-CF_2$ -oCarboran	93,2	106,3	193,5	16,9	29,8	111,6	[33]
$-CCl=CFCl$ cis				54,3	32,9	115,9	[37]
$-CCl=CFCl$ tr				52,1	32,2	115,5	[37]
$-CF=CHF$				49	30	111	[39]
$-CF=CF_2$	93,35	107,60	179,95	50	31	117,0	[36]
				50,74	31,91	118,58	[37]
				52,4	32,4	118,8	[37]
$-C(CF_3)=CF_2$				61,6	36,6	120,2	[37]
$-C(Ph)=CF_2$	98,5	113,9	168,4	65,9	32,0	117,8	[36]
$-C(OH)Me(CF_3)$				73,3	37,8	114	[39]
$-C(O)CF_3$				6,5	34,5	110	[37]
$-BF_2$				18		117	[37]
$-BCl_2$				7	19	114	[37]
Me_2B-				16,3	23	110,0	[28]
-mCarboran	97,6	111,9	158,5	69,5	43,5	117,0	[33]
Me_3Si-				71,6	25,9	116,8	[39]
$-SiMe_2H$				68,3	25,6	117,5	[39]
$-SiMe_2Cl$				60,5	25,5	117,8	[39]

Forts. Lit. Chem. Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonst. J [Hz] C_2F_3X							
Substituent X	δ_{F1}	δ_{F2}	δ_{F3}	$^2J_{F1F2}$	$^3J_{F1F3}$	$^3J_{F2F3}$	Lit.
$-SiMe_2(OEt)$				67,2	25,6	117	[39]
$Me_3Si(CH_2)_2-$				92,5	31,9	113,9	[39]
$Me_3Si(CH_2)_3-$				90,9	32,3	114,0	[39]
Et_3Si-				71	27	115	[37]
Me_3Sn-				75	34	116	[39]
Me_3Ge-				79,4	30,9	117,4	[37]
				72	32	118	[39]
$-N(CF_3)_2$					53,9	115,3	[37]
$-PF_2$				42,5	31,0	123,5	[37]
$-PF_2=O$	71,6	92,9	199,8	16,1	29,5	121,3	[35]
$-PCl_2$				39,1	32,0	123,4	[37]
Ph_2P-	85,45	108,46	178,70	46,40	29,92	125,05	[35]
$-OEt$	60,5	67,3	70,6	106	58,5	106	[31]
$-OCF_3$				87,5	65,1	111,0	[39]
$-OCH_2CF_3$				101,6	57,8	106,8	[39]
$-OCF_2CF_3$				88,0	65,8	111,1	[39]
$-O(CF_2)_2CF=O$	136,5	122,3	114,3	109,9	64,5	83,6	[34, 37]
$-O(CF_2)_2CF_2O^-$	116,0	123,7	133,3	83	60,0	103	[34]
$-SCF_3$				30,4	41,7	122,3	[39]
$-SO_2F$				15,3	42,4	121,5	[37]
$-SF_5$				52,5	57,2	117,6	[37]
$-Fe(CO)_2Cp$				107,1	46,8	122,4	[37]
$MeHg-$				81,2	36,5	107,1	[37]
				81,2	36,5	107,5	[28]
$-C(O)-Mn(CO)_5$				92,5	40,6	111,5	[37]
$-Re(CO)_5$				98,0	36,6	120,0	[37]

Tabelle 9: Literaturwerte für chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten substituierter Ethylene

Daten für die Kopplungen unter Beteiligung der Kohlenstoffkerne ließen sich zunächst schwieriger finden. Vor allem für die Kohlenstoff–Kohlenstoff–Kopplungskonstante $^1J_{C5C6}$ war anfangs nur bekannt, daß sie für Olefine in einem Bereich um 70 Hz liegen sollte [46]. Immerhin fanden sich Hinweise, daß diese Kopplung in hohem Maße vom s-Charakter der Bindung, d.h. vom Bindungsgrad der Valenzorbitale bzw. dem Hybridisierungszustand der Kohlenstoff–Atomorbitale abhängig ist, der wiederum entscheidend durch die Elektronegativität der Substituenten beeinflusst wird [40][41]. Zu diesem Phänomen werden an gleicher Stelle auch Berechnungsmodelle beschrieben. Für Verbindungen des Typs $C_2H_2Cl_2$, C_2Cl_3X und anderer C_2WXYZ finden sich schließlich auch experimentelle Werte [42]. J_{CF} -Kopplungskonstanten sind für Substanzen der Klassen $C_2F_2X_2$ und C_2F_3X ebenfalls referiert [40][43][44].

Die angegebenen Vorzeichen der verschiedenen Fluor–Fluor- und Fluor–Kohlenstoff–Kopplungskonstanten basieren auf Literaturergebnissen einer gründlichen Spektralanalyse von $CF_2=CF-CH_2CH_2Br$ als Vertreter der gemeinsamen Substanzklasse $CF_2=CFR$ mit $R = CH_2CH_2Br$ [44] sowie auf Übersichtstabellen in einschlägigen Lehrbüchern [45][46][28], da vielfach in der Literatur nur Betragswerte ohne Vorzeichen angegeben sind. Tetrafluorethylen zeigt die größten Kopplungskonstanten in dieser Reihe perhalogener Systeme des Typs $CF_2=CFR$. Die Versuchung ist groß, die Kopplungskonstanten in den Struktureinheiten $CF_2=CFR$ [16] mit der Elektronegativität des Substituenten R zu korrelieren, indem vom Jod zum Fluor die Werte der Kopplungen $^2J_{FF}$ (gem) und $^3J_{FF}$ (vic,cis) wachsen, während umgekehrt $^3J_{FF}$ (vic,trans) in dieser Reihe abfällt. Eine einfache lineare Beziehung läßt sich jedoch nicht aufstellen. Diejenigen Strukturen innerhalb der Substanzklasse C_2F_3X , deren Kopplungskonstanten denen des Tetrafluorethylens am nächsten kommen, sind nachfolgend (Tabelle 10) als Auszug aus der obigen Literaturvergleichstabelle (Tabelle 9) nochmals herausgestellt. Es sind dies nicht unerwartet Verbindungen mit Halogen- und verschiedenen (–OR)–Substituenten.

Auszug Spinparameter für diverse C ₂ F ₃ X, Literatur vs. Experiment							
Substituent X	δ [ppm]			J [Hz]			Lit.
	F1	F2	F3	F1F2	F1F3	F2F3	
F	69,8	69,8	69,8				[31]
	564,0	564,0	564,0				[32]
	135,2	135,2	135,2				[36]
				124	73,3	111,4	[30]
F (Mono) exp.	131,2	131,2	131,1	121,8	74,5	111,9	hier
F (Bis) exp.	131,2	131,2	131,2	121,8	74,4	111,9	hier
Cl				78	58	115	[28,38,39]
	39,0	56,7	80,5	79	56	115	[31]
–OEt	60,5	67,3	70,6	106	58,5	106	[31]
–OCF ₃				87,5	65,1	111,0	[39]
–OCH ₂ CF ₃				101,6	57,8	106,8	[39]
–OCF ₂ CF ₃				88,0	65,8	111,1	[39]
–O(CF ₂) ₂ CF=O	136,5	122,3	114,3	109,9	64,5	83,6	[34, 37]
–O(CF ₂) ₂ CF ₂ O [–]	116,0	123,7	133,3	83	60,0	103	[34]

Tabelle 10: Substitutionsmuster mit dem betrachteten Tetrafluorethylen besonders ähnlichen Kopplungskonstanten

Die fluor–chemischen Verschiebungen werden durch bemerkenswerte Isotopeneffekte beeinflusst, die über eine Bindung 0,096 ppm und über zwei Bindungen hinweg 0,046 ppm betragen. Ein Isotopeneffekt auf Kopplungskonstanten wird nicht beobachtet. Mithilfe der Fragmentierungstechnik, wie sie von WIN–DAISY unterstützt wird, werden die Anteile der Isotopomeren wie beschrieben bestimmt zu 25 % ¹³CF₂=¹³CF₂ (Bis), 42 % ¹³CF₂=¹²CF₂ (Mono) und 33 % ¹²CF₂=¹²CF₂ (Zero) entsprechend einem molaren Verhältnis von 0,75 : 1,25 : 1 und insgesamt einem ¹³C/¹²C–Isotopenverhältnis von 55 zu 45. Aus diesen Werten folgt ein berechneter Isotopenanreicherungsfaktor von 105, der somit geringfügig höher ausfällt als der theoretische Erwartungswert von 100.

4.3 Experimentelles

Die Herstellung der Isotopomeren erfolgte mittels des beschriebenen Laserprozesses [17][18][19][20]. Die Konfektionierung der Probe erfolgte am Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching als Lösung zu 0,43 mol/l Tetrafluorethylen in Hexadeuterobenzol, die unter Anwendung der Gefrier-Pump-Tau-Technik in einem Standard-5-mm-NMR-Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen wurde. In der Ampulle ist das Gas unter Zusatz von 0,5 ml Hexadeuterobenzol mit 12,5 cm³bar enthalten, der Restdruck im Probenröhrchen wird mit etwa 3,6 bar angegeben. Herrn Dr. Werner Fuß gilt mein Dank für die Bereitstellung der Probe.

Die Kernresonanzspektren wurden an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Bruker-Spektrometer des Typs Avance DRX 500 aufgenommen. Die Meßfrequenz beträgt 125,78 MHz für Kohlenstoff- und 470,59 MHz für Fluorkerne. Die Probe wurde auf 300 K temperiert. Weitere Aufnahme- und Bearbeitungsparameter wie Zahl der Datenpunkte, spektrale Fensterbreite, Zahl der Pulse, spektrale Auflösung sowie ggf. Nullverdichtungs- und künstliche Linienverbreiterungsfaktoren sind nachfolgend in einer gesonderten Tabelle (Tabelle 11) zusammengestellt. Die Referenzierung erfolgte extern mittels TMS bzw. CFCl₃ in C₆D₆. Zur Visualisierung, Bearbeitung, Auswertung, Analyse sowie Simulation und Iteration der Spektren kommen wie zuvor beschrieben die Programme WIN-NMR, WIN-DAISY, LAO-PC und LAOCOON V zur Anwendung.

Tetrafluorethylen: experimentelle und iterative Basisparameter		
Spektrum	^{19}F	^{13}C
Konzentration	0.43 mol/l in C_6D_6	0.43 mol/l in C_6D_6
Meßfrequenz [MHz]	470,593	125,758
T [K]	300	300
Referenzsubstanz	C_6F_6 extern vs. CFCl_3	C_6D_6 0,5 ml intern
NS	64	256
TD [pt] exp./sim.	65536 / 24576	65536 / 24576
SW [Hz] exp./sim.	4310 / 1400	3623 / 1400
LB [Hz]	0	0
Aufl. [Hz/pt] exp./sim.	0,066 / 0,057	0,055 / 0,057
Aufl. [pt/Hz] exp./sim.	15,21 / 17,55	18,09 / 17,55
Aufl. [pt/HW] exp./sim.	4,41 / 5,09	6,87 / 6,14
calc. Linien Lao Bis	76	72
calc. Linien Lao Mono	56	36
zgw. Linien Lao Bis	63	69
zgw. Linien Lao Mono	45	33

Tabelle 11: Tetrafluorethylen: spektrale Parameter

5 Spinanalyse an Fluoraromaten

Im zweiten, umfassendsten und vielleicht anspruchsvollsten Abschnitt der vorliegenden Dissertation soll nunmehr die schon lange in Aussicht genommene Spinanalyse symmetrisch substituierter Fluoraromaten $C_6H_2Br_2F_2$ beschrieben werden. Zumindest die beiden hier betrachteten Vertreter dieser interessanten Modellsysteme zeichnen sich nicht wie erwartet durch konventionelle $[AX]_2$ -Spektren aus, sondern völlig unerwartet durch Spektren des Deceptively-simple-Typus.

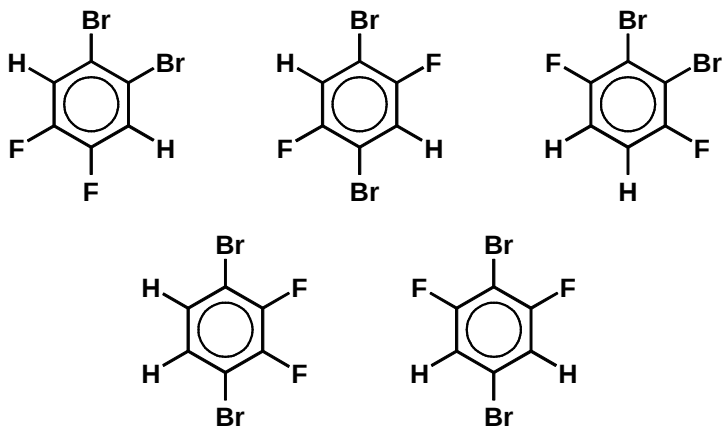
Ausgangspunkt war eine systematische Studie [16] zu Permutationsisomeren in der Substitutionsreihe $C_6H_xBr_yF_z$ ($x + y + z = 6$), deren Protonen- und Fluorresonanzspektren eine Fülle grundlagenrelevanter Ein- bis Sechsspinsysteme aufweisen. Dies sei in folgender Abbildung (Abbildung 28) und Tabelle (Tabelle 12) dargestellt:

C ₆ H ₆ 1							C ₆ H ₅ F 2							C ₆ H ₄ F ₂ 3							C ₆ H ₃ F ₃ 4							C ₆ H ₂ F ₄ 5							C ₆ HF ₅ 6							C ₆ F ₆ 7																																									
C ₆ H ₅ Br 8														C ₆ H ₄ BrF 9														C ₆ H ₃ BrF ₂ 10														C ₆ H ₂ BrF ₃ 11														C ₆ HBrF ₄ 12														C ₆ BrF ₅ 13													
C ₆ H ₄ Br ₂ 14														C ₆ H ₃ Br ₂ F 15														C ₆ H ₂ Br ₂ F ₂ 16														C ₆ HBr ₂ F ₃ 17														C ₆ Br ₂ F ₄ 18																											
C ₆ H ₃ Br ₃ 19														C ₆ H ₂ Br ₃ F 20														C ₆ HBr ₃ F ₂ 21														C ₆ Br ₃ F ₃ 22																																									
C ₆ H ₂ Br ₄ 23														C ₆ HBr ₄ F 24														C ₆ Br ₄ F ₂ 25																																																							
C ₆ HBr ₅ 26														C ₆ Br ₅ F 27																																																																					
C ₆ Br ₆ 28																																																																																			

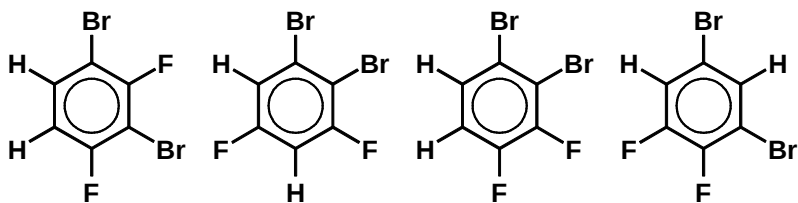
Abbildung 28: Systematik für Permutationsisomere bromfluorsubstituierter Benzole

Wie nachfolgende Tabelle (Tabelle 12) zeigt, gibt es unter diesen Permutationsisomeren elf Isomere der Formel $C_6H_2Br_2F_2$, von denen wiederum fünf das interessierende $[AX]_2$ -

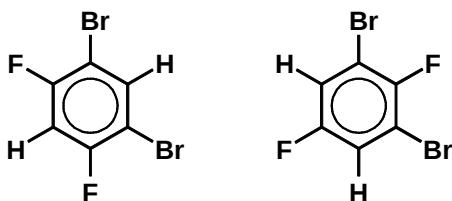
Spinsystem bilden (Abbildung 29). Die beiden erstgenannten dieser Verbindungen werden zur eingehenden Spinanalyse im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt. Ob auch die drei anderen, kommerziell nicht zugänglichen Isomere *deceptively simple* entartete $[AX]_2$ -Spektren zeigen, kann hier nicht gesagt werden, nachfolgend gewonnene Erkenntnisse lassen jedoch vermuten, daß nur eines der fehlenden Systeme (Isomer Nr. 16c, Abbildung 29) ebenfalls *deceptively simple* sein sollte.



Nr. 16a - 16e: Isomere mit $[AX]_2$ -Spinsystem



Nr. 16f - 16i: Isomere mit ABXY-Spinsystem



Nr. 16j - 16k: Isomere mit ABX_2 - bzw. A_2XY -Spinsystem

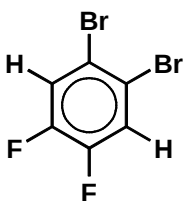
Abbildung 29: Permutationsisomere $C_6H_2Br_2F_2$

Permutationsisomere bromfluorsubstituierter Benzole								
Nr.	nH	nF	nBr	nHF	zIso	Spinsysteme aus H/F-Kernen		
1	6	0	0	6	1	A ₆		
2	5	1	0	6	1	[AB] ₂ CX		
3	4	2	0	6	3	[ABX] ₂	AB[MX] ₂	[[A] ₂ X] ₂
4	3	3	0	6	3	A[BX] ₂ Y	ABCXYZ	[AX] ₃
5	2	4	0	6	3	[AXY] ₂	[AM] ₂ XY	[A[X] ₂] ₂
6	1	5	0	6	1	A[XY] ₂ Z		
7	0	6	0	6	1	X ₆		
8	5	0	1	5	1	[AB] ₂ C		
9	4	1	1	5	3	ABCDX	ABCDX	[AB] ₂ X
10	3	2	1	5	6	A[BX] ₂	ABCXY	A[BX] ₂
						ABCXY	ABCXY	ABCXY
11	2	3	1	5	6	[AX] ₂ Y	ABXYZ	[AX] ₂ Y
						ABXYZ	ABXYZ	ABXYZ
12	1	4	1	5	3	AWXYZ	AWXYZ	A[XY] ₂
13	0	5	1	5	1	[XY] ₂ Z		
14	4	0	2	4	3	[AB] ₂	AB ₂ C	[[A] ₂] ₂
15	3	1	2	4	6	A ₂ BX	ABCX	A ₂ BX
						ABCX	ABCX	ABCX
16	2	2	2	4	11	[AX] ₂	[AX] ₂	[AX] ₂
						[AX] ₂	[AX] ₂	
						ABX ₂	A ₂ XY	ABXY
						ABXY	ABXY	ABXY
17	1	3	2	4	6	AXY ₂	AXYZ	AXY ₂
						AXYZ	AXYZ	AXYZ
18	0	4	2	4	3	[XY] ₂	X ₂ YZ	[[X] ₂] ₂

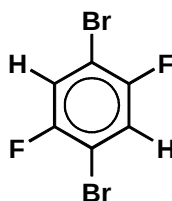
Forts. Permutationsisomere bromfluorsubstituierter Benzole								
Nr.	nH	nF	nBr	nHF	zIso	Spinsysteme aus H/F-Kernen		
19	3	0	3	3	3	A ₂ B	ABC	A ₃
20	2	1	3	3	6	A ₂ X	ABX	A ₂ X
						ABX	ABX	ABX
21	1	2	3	3	6	AX ₂	AXY	AX ₂
						AXY	AXY	AXY
22	0	3	3	3	3	X ₂ Y	XYZ	X ₃
23	2	0	4	2	3	A ₂	A ₂	A ₂
24	1	1	4	2	3	AX	AX	AX
25	0	2	4	2	3	X ₂	X ₂	X ₂
26	1	0	5	1	1	A ₁		
27	0	1	5	1	1	X ₁		
28	0	0	6	0	1			

Tabelle 12: Substitutionskennzahlen und Spinsysteme permutationsisomerer Bromfluorbenzole; n = Substituentenzahl, n_{HF} = Summe der Substituenten H/F, z = Isomerenzahl

Das folgende Molekülstrukturbild (Abbildung 30) zeigt die Zielverbindungen 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol (A) und 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol (B), denen die Symmetriegruppen C_{2v} bzw. C_{2h} zuzuordnen sind:



1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A
Symmetrie C_{2v}, Spinsystem [AX]₂
Aldrich 98% Nr. 26,423-7



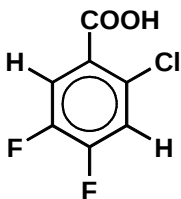
1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B
Symmetrie C_{2h}, Spinsystem [AX]₂
Aldrich 98% Nr. 26,424-5

Abbildung 30: Zielsubstanzen als Beispiel deceptively simple triplets erzeugender Systeme

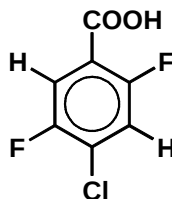
Zur Gewinnung brauchbarer Iterationsstartparameter erscheinen die nachfolgend dargestellten (Kapitel 5.1, Abbildung 31) symmetriereduzierten Verbindungen geeignet, da diese ebenfalls die gesuchten spezifischen Kopplungen $^3J_{F_4F_5}$, $^5J_{H_3H_6}$, $^3J_{F_4H_3}$, $^3J_{F_5H_6}$, $^4J_{F_5H_3}$, $^4J_{F_4H_6}$ (Typ A) bzw. $^5J_{F_2F_5}$, $^5J_{H_3H_6}$, $^3J_{F_2H_3}$, $^3J_{F_5H_6}$, $^4J_{F_5H_3}$, $^4J_{F_2H_6}$ (Typ B) der gesuchten Substitutionsmuster 4,5-difluorsubstituiert / 1,2-spininaktiv substituiert / 3,6-unsubstituiert (Typ A) bzw. 2,5-difluorsubstituiert / 1,4-spininaktiv substituiert / 3,6-unsubstituiert (Typ B), aber symmetriebedingt nicht den störenden Deceptively-simple-Effekt zeigen. Gegenüber den Zielverbindungen ist also jeweils einer der Substituenten in Position 1,2 bzw. 1,4 ungleichartig spininaktiv besetzt, so daß im Falle A die C_2 -Symmetrie bzw. im Falle B die C_i -Symmetrie verloren geht, das H,F-Substitutionsmuster jedoch erhalten bleibt. Dieser interessante Deceptively-simple-Effekt war schon im Rahmen einer früheren Wahlpflichtarbeit beobachtet worden, aber aus den gegebenen NMR-technologischen Gründen unaufklärbar geblieben. Die hier vorgestellte Problemlösung auf dem Wege einer expliziten ^{13}C -Satellitenanalyse stellt nun einen systematischen Beitrag zur NMR-Spinanalyse dar.

5.1 Modellsubstanzen

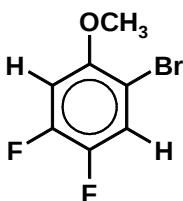
Die Substanzen 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure (A1), 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure (B1), 2-Brom-4,5-difluoranol (A2) und 2-Brom-4,5-difluorphenol (A3) wurden zudem gezielt daraufhin ausgewählt, daß der neu hinzutretende Substituent ($-Cl$, $-COOH$, $-OH$, $-OCH_3$) in allen Fällen übereinstimmend einen ($-I$)-Effekt zeigt.



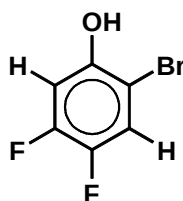
2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure
A1, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 99% Nr. PC 1756



4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure
B1, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 98% Nr. PC 1757



2-Brom-4,5-difluoranisol
A2, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 98% Nr. PC 5863



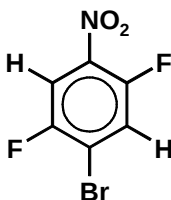
2-Brom-4,5-difluorphenol
A3, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 97% Nr. PC 1393 N

Abbildung 31: Modellsubstanzen zur Bestimmung kernresonanzspektroskopischer Strukturstartparameter

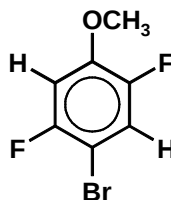
Der mesomere Substituenteneffekt übt, wie erwartet, einen größeren Einfluß auf die chemischen Verschiebungen aus. Dabei haben die Substituenten $-OH$ und $-OCH_3$ einen $(+M)-$, $-COOH$ hingegen einen $(-M)-$ Effekt. Wie im folgenden gezeigt wird, führt ein Austausch von $(+M)-$ gegen $(-M)-$ Substituenten in identischen Strukturtypen zu einer Vertauschung der chemischen Verschiebung jeweils der beiden Protonen und der Fluorkerne entsprechend.

Für den Mustertyp B standen außer B1 weitere Vergleichsverbindungen nicht zur Verfügung: die Substanz 4-Brom-2,5-difluoranisol wird nicht mehr hergestellt, und auch alternative Muster wie 4-Brom-2,5-difluornitrobenzol (Apollo Scientific PC 8153) oder 4-Chlor-2,5-difluoracetophenon (Apollo Scientific PC 1753C) ließen sich nicht beschaffen (Abbildung 32). Nitrogruppen führen qudropolmomentbedingt zudem oft zu unerwünsch-

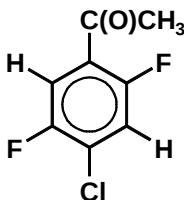
ten und hier störenden Linienverbreiterungen. Deshalb wurde auf einen Vergleich zugänglicher Nitroverbindungen verzichtet.



4-Brom-2,5-difluornitrobenzol
B2, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo Nr. PC 8153



4-Brom-2,5-difluoranisol
B3, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 99% Nr. PC 1380 D



4-Chlor-2,5-difluoroacetophenon
B4, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 97% Nr. PC 1753 C

Abbildung 32: Nicht lieferbare und daher nicht berücksichtigte weitere Modellsubstanzen

Aufwendige Synthesen der gesuchten Stoffe im Rahmen einer schwerpunktmäßig NMR-orientierten Arbeit wurden aus Zeitgründen ausgeschlossen. Es zeigte sich, daß die hier verwendete Sammlung von Vergleichssubstanzen vollständig zum Verständnis des untersuchten Problems ausreicht.

Eine tabellarische Übersicht der experimentellen Aufnahmeparameter ist unten eingefügt (Tabelle 13). Die Spektren der vier Vergleichsverbindungen wurden zunächst in der Automation aufgenommen; obwohl sie selbst eigentlich nicht zur Präzisionsspinanalyse, sondern lediglich zur Gewinnung von Simulations- und Iterationsstartparametern dienen, wurden zumindest Protonen- und gekoppelte Fluorspektren später dennoch von Hand

hochpräzisionsvermessen. Auf eine Wiederholung der protonenentkoppelten Fluor- und Kohlenstoffresonanzspektren wurde dagegen verzichtet, da sie keinen signifikanten Beitrag zur Lösung des Problems leisten. Als Lösungsmittel diente zunächst Deuterotrichlormethan (Deuterochloroform) CDCl_3 , aus Gründen verbesserter Linienformen und -breiten wurde in ausgewählten Fällen auf Hexadeuteroacetone gewechselt, in dem sich die Carbonsäuren zudem besser lösen ließen. In allen Fällen wurde Trichlorfluormethan CFCl_3 als Referenzsubstanz zugegeben.

Fluoraromaten: Spektroskopische Aufnahmeparameter												
Sub- stanz	Kern	Nr.	Sol- vens	Mo- dus	NS	TD	SI _{re}	LB	SI ₂	LB ₂	SW	SW
						[k]	[k]	[Hz]	[k]	[Hz]	[ppm]	[Hz]
Säure A1	H	41	Ac	M	16	32	64	0	256	0	4,01	2003
	F	43	Ac	M	128	128	256	0	512	0	60,04	28249
	F{H}	61	Chlf	A	32	128	256	1,0			159,79	75188
	C{H}	21	Chlf	A	1024	64	128	0,4			315,51	39683
Säure B1	H	31	Ac	M	16	32	64	0	256	0	4,01	2003
	F	33	Ac	M	128	128	256	0	512	0	60,03	28249
	F{H}	81	Chlf	A	32	128	256	1,0			159,79	75188
	C{H}	41	Chlf	A	1024	64	128	0,4			315,51	39683
Anisol A2	H	51	Ac	M	32	64	128	0	256	0	6,01	3005
	F	53	Ac	M	128	128	256	0	512	0	39,95	18797
	F{H}	71	Chlf	A	32	128	256	1,0			159,79	75188
	C{H}	31	Chlf	A	1024	64	128	0,4			315,51	39683
Phenol A3	H	61	Ac	M	32	64	128	0	256	0	4,01	2003
	F	63	Ac	M	128	128	256	0	512	0	39,95	18797
	F{H}	51	Chlf	A	32	128	256	1,0			159,79	75188
	C{H}	11	Chlf	A	1024	64	128	0,4			315,51	39683
Zielaromat A	H	11	Chlf	M	32	32	64	0,3	256	0,15	4,01	2003
	F	14	Chlf	M	128	128	64	0	512	0,2	19,97	9398
	F{H}	13	Chlf	M	32	128	128	0			19,97	9398
	C{H}	15	Chlf	M	4096	64	128	1,0			315,51	39683
	C	16	Chlf	M	4096	64	64	3,0	128	3,0	315,51	39683
Zielaromat B	H	21	Chlf	M	32	32	64	0	256	0,15	4,01	2003
	F	24	Chlf	M	128	128	64	0	512	0,2	19,97	9398
	F{H}	23	Chlf	M	32	128	128	0			19,97	9398
	C{H}	25	Chlf	M	4096	64	128	1,0			315,51	39683
	C	26	Chlf	M	4096	64	64	3,0	128	3,0	315,51	39683

Tabelle 13: kernresonanzspektroskopische Aufnahmeparameter substituierter Fluoraromaten; Solvens Ac = Hexadeuteroacetone, Chlf = Deuterotrichlormethan (Deuteriochloroform); Modus M = manuelle Präzisionsmessung, A = Automationspektrum; Nr. = Spektrennummer wie in nachfolgenden Tabellen

Wie bereits eingangs erwähnt, dient die Spektralanalyse der Modellverbindungen primär der Gewinnung von Erwartungswerten für die Spinparameter der nachfolgend zu betrachtenden Zielaromaten A und B. Dabei wird die Analyse der Kohlenstoffsatelliten besondere Berücksichtigung finden.

Resultate der Spektralanalyse sind in umfassenden Tabellen (Tabelle 16 bis Tabelle 46) nachfolgend zu finden, in denen zunächst die einzellinienspezifischen Resonanzfrequenzen sowie die signalgruppenspezifischen chemischen Verschiebungen mit den prozentualen relativen Intensitäten dargestellt sind. Zum Nachweis optimaler spektraler Auflösung wurden zunächst mittels Peak picking die Signalscheitelfrequenzen abgelesen, dieser Schritt nach Zero filling wiederholt sowie schließlich zum Vergleich eine Dekonvolution durchgeführt. An dieser Stelle sei angemerkt, daß Dekonvolutionen im Programm WIN-NMR (Bruker-Franzen) nicht immer fehlerfrei funktionieren und daher stets kritisch überprüft werden müssen. Die Daten wurden jeweils in einem Report gespeichert, ausgelesen, in MICROSOFT EXCEL importiert und dort in einer Tabelle vereinigt und einander gegenübergestellt (Tabelle 16, Tabelle 18 (A1); Tabelle 22, Tabelle 24 (B1); Tabelle 31, Tabelle 33 (A2); Tabelle 37, Tabelle 39 (A3); jeweils H- und F-NMR). Mit maximal 0,1 Hz sind die Abweichungen derart gering, daß die aufwendigere Dekonvolution an dieser Stelle keine signifikanten Vorteile bietet. Besondere Probleme bereitet die automatische Dekonvolution bei Resonanzlinien besonders hoher, wie später noch zu zeigen sein wird (Kapitel 6, System Magic Acid) , oder wie hier besonders geringer Halbwertsbreite. So werden im Dekonvolutionsprozeß oftmals neben dem Hauptsignal unerklärliche Artefakte generiert, die die berechnete Lorentzkurve unnachvollziehbar verschieben und damit das Ergebnis gegenüber dem einfachen Peak picking, also der Abtragung der Signalscheitelfrequenzen, sogar noch verschlechtern. In diesem Zusammenhang sei ferner angemerkt, daß diese Artefakte sich nur in seltenen, günstigen Fällen über die Zahl der zu erzeugenden Dekonvolutionslinien beeinflussen lassen. Der Verfahrensvergleich weist das Zero filling als optimale Maßnahme aus.

Die zweifelsfreie kernspezifische Zuordnung gelingt nur durch wechselseitige überkreuzweise Betrachtung der Fluor- und Protonenresonanzspektren nebeneinander, und gelegentlich helfen auch Inkrementmethoden aus der Standardlehrbuchliteratur zur Voraussage chemischer Verschiebungen [45][46][28]. Wie nachfolgende Tabelle (Tabelle 14) zeigt,

liefern diese Inkrementberechnungen hinreichend treffsichere Prognosen der fluor- (weniger der kohlenstoff-, vgl. Hinweis Ende Kapitel 5.1.2.2) chemischen Verschiebungen mit einer Abweichung von höchstens 3 ppm in der Summe, so daß auf dieser Grundlage zumindest die erstmalige kernspezifische Zuordnung im Protonen- bzw. Fluorresonanzspektrum getroffen werden kann. Darauf aufbauend ergeben sich die weiteren Zuordnungen zwangsläufig in logischer Konsequenz.

Fluoraromaten: Inkremente für Fluorverschiebungen					
Literatur: Berger, Braun, Kalinowski					
Substanz	Fluorkern		Substituenteneffekt		
Symbol	δ_e [ppm]	δ_c [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = -112,6$ ppm)		
2-Chlor- 4,5-difluor- benzoe- säure A1	F4	F4	ortho-F	meta-Cl	para-COOH
	-131,0	-129,1	-26,1	3,5	6,1
	F5	F5	ortho-F	para-Cl	meta-COOH
	-139,2	-140,9	-26,1	-2,6	0,4
4-Chlor- 2,5-difluor- benzoe- säure B1	F2	F2	para-F	meta-Cl	ortho-COOH
	-112,5	-112,8	-6,2	3,5	2,5
	F5	F5	para-F	ortho-Cl	meta-COOH
	-121,1	-121,6	-6,2	-3,2	0,4
2-Brom- 4,5-difluor- anisol A2	F4	F4	ortho-F	meta-Br	para-CH ₃ O
	-147,5	-147,5	-26,1	2,6	-11,4
	F5	F5	ortho-F	para-Br	meta-CH ₃ O
	-136,5	-139,5	-26,1	-2,1	1,3
2-Brom- 4,5-difluor- phenol A3	F4	F4	ortho-F	meta-Br	para-OH
	-148,3	-148,5	-26,1	2,6	-12,4
	F5	F5	ortho-F	para-Br	meta-OH
	-137,5	-140,3	-26,1	-2,1	0,5

Tabelle 14: Experimentelle (Index e) vs. berechnete (Index c) chemische Verschiebungen substituierter Fluoraromaten nach Inkrementsystem [28]

Gemäß folgender Systematik (Tabelle 15) wird erst im Protonen-, dann im Fluorresonanzspektrum jeder eine Kopplung repräsentierende Linienabstand nach der Regel der repeated spacings einzeln bestimmt und tabelliert, anschließend wird gemittelt und das Verfahren

mittels der in WIN-NMR angebotenen Funktion der Multipllettanalyse wiederholt (Tabelle 17, Tabelle 19 (A1); Tabelle 23, Tabelle 27 (B1); Tabelle 32, Tabelle 34 (A2); Tabelle 38, Tabelle 40 (A3); jeweils H- und F-NMR). Abschließend erfolgt noch zwischen Protonen- und Fluorresonanzspektrum eine Konsistenzprüfung, deren Ergebnisse am Ende jeweils in einer Übersichtstabelle zusammengefaßt werden (Tabelle 21 (A1); Tabelle 29, Tabelle 30 (B1); Tabelle 36 (A2); Tabelle 42 (A3)). Eine beliebige Kopplungskonstante wird im folgenden stets in der Form ${}^nJ_{ik}$ angegeben.

Schon hier sei angemerkt, daß zur Satellitenanalyse in den Protonen- und Fluorresonanzspektren jeweils nur diejenigen Signale herangezogen werden, die durch eine 1J -Kopplung hinreichend gespreizt werden. Es werden also für jedes Molekül nur zwei von insgesamt sechs zusätzlich denkbaren ${}^{13}C$ -isotopomeren Spezies betrachtet, d.h. die Analyse beschränkt sich auf die ipso-Satelliten. Von jeder, also jeweils einer dieser beiden ausgewählten Spezies (allgemein 1 und 2, beispielhaft zunächst Spezies 1) wird wiederum in den Satelliten nur einer (A bzw. X im Protonen- bzw. Fluorresonanzspektrum) der beiden relevanten Kerne (A/B bzw. X/Y) betrachtet, da das höhere Satellitensignal ($n > 1$) des jeweils anderen, benachbarten bzw. gegenüberliegenden Kerns (B bzw. Y) unter dem entsprechenden Hauptsignal dieses Kerns (B bzw. Y) der anderen Spezies (2 bzw. 1) verschwindet. In diesem allgemein formulierten Fall werden also lediglich die Satelliten 1A und 2B bzw. 1X und 2Y (im Protonen- bzw. Fluorresonanzspektrum) analysiert, während die Satelliten 2A/2X und 1B/1Y den entsprechenden Resonanzhauptsignalen wechselseitig unsichtbar unterlagert sind. Es sei ferner betont, daß somit die im Protonen- und im Fluorresonanzspektrum betrachteten Kohlenstoffsatelliten naturgemäß von verschiedenen Spezies herrühren. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes sei auf die spätere Spinanalyse der symmetrischen Zielsubstanzen verwiesen (Kapitel 5.2.2.1, Abbildung 142; Kapitel 5.2.3.1, Abbildung 169).

Ablesehilfe f. Einzelabstandsmessungen je Liniensystem/Satellitenhalbsystem									
Spez.	Mult.	J (H–NMR)		J (F–NMR)		kopplungsdarstellende			
Kern	m	n	i,k	n	i,k	Linien-einzelabstandspaare			
A2 F5	7			3	F,F	1–4	2–5	3–6	4–7
				3	F,H	1–3	2–4	4–6	5–7
				4	F,H	1–2	3–4	4–5	6–7
alle sonst.	8	3	H,F	3/5	F,F	1–5	2–6	3–7	4–8
		4	H,F	3	F,H	1–3	2–4	5–7	6–8
		5	H,H	4	F,H	1–2	3–4	5–6	7–8
A2 H6	12	3	H,F			1–7	2–8	3–9	4–10
						5–11	6–12		
		4	H,F			1–4	2–5	3–6	7–10
						8–11	9–12		
		5	H,H			1–2	2–3	4–5	5–6
						7–8	8–9	10–11	11–12
B1.1 F5	16			5	F,F	1–9	3–11	5–13	7–15
				3	F,H	1–5	3–7	9–13	11–15
				4	F,H	1–3	5–7	9–11	13–15
B1.2 F5	16			5	F,F	2–10	4–12	6–14	8–16
				3	F,H	2–6	4–8	10–14	12–16
				4	F,H	2–4	6–8	10–12	14–16
A2 H6*	20	3	H,F			1–11	2–12	3–13	4–14
						5–15	6–16	7–17	8–18
						9–19	10–20		
		4	H,F			1–6	2–7	3–8	4–9
						5–10	11–16	12–17	13–18
						14–19	15–20		
		5	H,H			1–2	2–3	3–4	4–5
						6–7	7–8	8–9	9–10
						11–12	12–13	13–14	14–15
						16–17	17–18	18–19	19–20

Tabelle 15: Systematik zur direkten Abtragung der Kopplungskonstanten aus den Einzel-linienabständen

Die erhaltenen Spektren sind für die betrachteten Vergleichsverbindungen sämtlich vom First-Order-Typ, so daß sich Resonanzfrequenzen und Kopplungskonstanten mit geringem Aufwand gewinnen lassen. Das jeweils erwartete ABXY-System degeneriert vorteilhaft zu einem AMRX-System: man sieht für jeden beteiligten Kern ein Achtliniensystem als Dublett von Dublett von Dublett mit $J_{AB} = {}^5J_{H3H6}$ nahe, aber nicht gleich Null. Sowohl in den Protonenspektren als auch in den Fluorspektren finden sich die ermittelten Parameter ansonsten in den Satellitensignalen vollständig bestätigt.

Bei den Fluorspektren wurde wegen des höheren Informationsgehaltes die Auswertung des gekoppelten der des protonenentkoppelten Spektrums vorangestellt. Die FF-Kopplungen zeigen sich im Vergleich der verschiedenen Verbindungen des gleichen Typs nahezu invariant, der Wert von ${}^3J_{FF}$ ergibt sich in allen Fällen des Verbindungstyps A zu ca. 21,4 Hz. Für den anderen Typ B resultiert ${}^5J_{FF}$ mit einem Wert von ca. 16,5 Hz. Die protonenentkoppelten Spektren bestätigen mit 21,2 Hz für den Typ A wiederum in guter Näherung diese Werte.

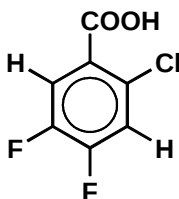
Die ${}^3J_{FH}$ -Kopplung zeigt eine Schwankungsbreite zwischen 12,5 und 9,2 Hz, die ${}^4J_{FH}$ -Kopplung liegt zwischen 8,6 und 5,9 Hz. Im einzelnen erreichen die FH-Kopplungskonstanten die abschließend tabellierten Werte (Tabelle 44). Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Musterverbindungen gleichen Typs, aber auch zwischen den jeweils beiden gleichartigen Kernpaaren einer Substanz fallen nicht unerwartet gering aus. Bemerkenswert sind die daraus zu bildenden und im Zusammenhang mit der Betrachtung des Deceptively-simple-Phänomens später ebenfalls tabellierten Linearkombinationsparameter (Kapitel 5.2.1, Tabelle 49 bis Tabelle 53). Darin manifestieren sich erste Anzeichen des später noch eingehender zu diskutierenden Deceptively-simple-Effektes (Kapitel 5.2.1). Ähnliches gilt für Typ B. Die Beispielverbindungen des Typs A zeigen gegenüber Typ B jedoch tendenziell höhere FH-Kopplungskonstanten.

Die Analyse der komplexeren (protonenentkoppelten) Kohlenstoffresonanzspektren erfolgt nicht vollständig, anhand von Inkrementwertetabellen aus der Standardlehrbuchliteratur [45][46] werden lediglich Zuordnungen kernspezifischer chemischer Verschiebungen getroffen (Tabelle 20 (A1); Tabelle 28 (B1); Tabelle 35 (A2); Tabelle 41 (A3)). Ohnehin wird im (protonenentkoppelten) Kohlenstoffspektrum jeweils nur der X-Teil des entsprechenden ABX-Spinsystems bzw. die X-Teile der verschiedenen ABX-Systeme der ver-

schiedenen isotopomeren Spezies abgebildet, weshalb auch der Versuch unterbleibt, fluor-entkoppelte $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -Kohlenstoffresonanzspektren zur Analyse heranzuziehen, wie dies zu Anfang der Untersuchungen beabsichtigt worden war. Alle Ergebnisse zu den aromatischen Modellsubstanzen werden am Ende dieses Abschnitts (Kapitel 5.1.5) in vergleichenden Übersichtstabellen nochmals zusammengestellt (Tabelle 43 bis Tabelle 46).

5.1.1 Modellsubstanz 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1

Folgendes Molekülstrukturbild zeigt die Modellverbindung A1, deren erwartetes Spinsystem ABXY nach AMRX entartet:



2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure
A1, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 99% Nr. PC 1756

Abbildung 33: Molekülstrukturformel der Modellsubstanz A1

5.1.1.1 Protonenspektrum der Modellsubstanz A1

Für die Protonen der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1 sind nachfolgend das experimentelle Übersichtsspektrum (Abbildung 34), eine y-Expansion (Abbildung 35) und Ausschnitte einzelner Signalgruppen (Abbildung 36 bis Abbildung 40) dargestellt. Es ist zu beachten, daß in den Protonenspektren die Satelliten der beiden betrachteten Kerne einander überkreuzen bedingt durch geringere Differenz der Resonanzfrequenzen. Die leichte Differenz in der Peakhöhe, wenngleich kaum sichtbar in der Halbwertsbreite (Differenz 0,01 Hz) beider Signalgruppen ist bedingt durch die Nähe eines der Protonen zum Chlor-Quadrupolkern in Ortho-Position. Die Präsentation der Tabellen folgt der eingangs dargestellten logischen Systematik, die auch für die Fluor- und Kohlenstoffresonanzspektren und entsprechend für die übrigen Modellverbindungen streng beibehalten wird.

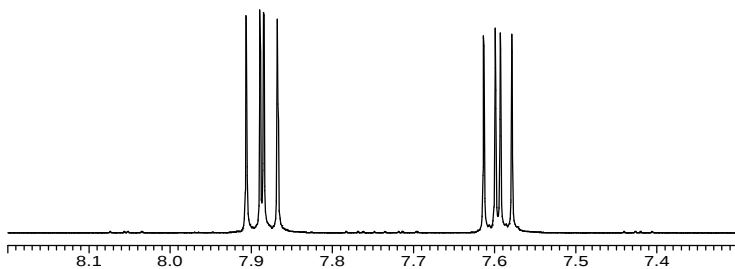


Abbildung 34: Protonenspektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Gesamtansicht

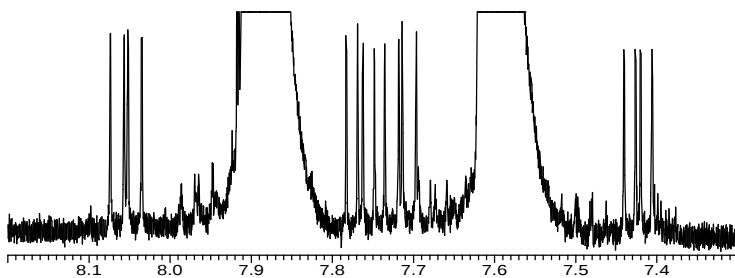


Abbildung 35: Protonenspektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, y-Expansion

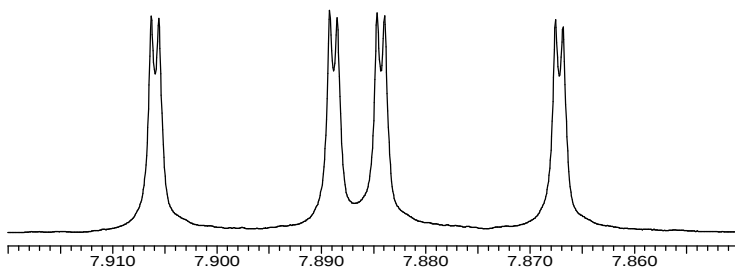


Abbildung 36: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Resonanz des Protons H6

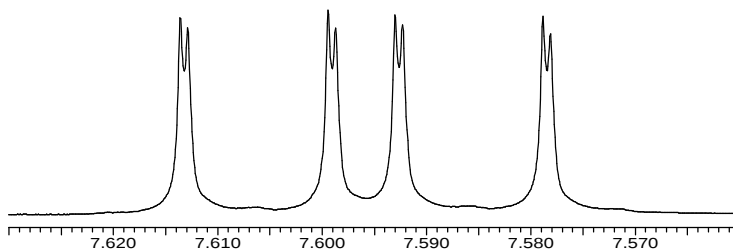


Abbildung 37: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Resonanz des Protons H3

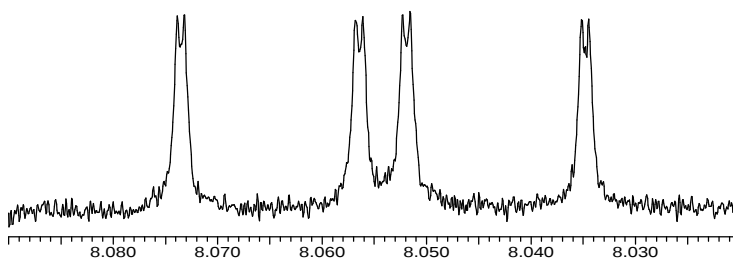


Abbildung 38: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Satellitensignal des Protons H6, Tieffeldteil

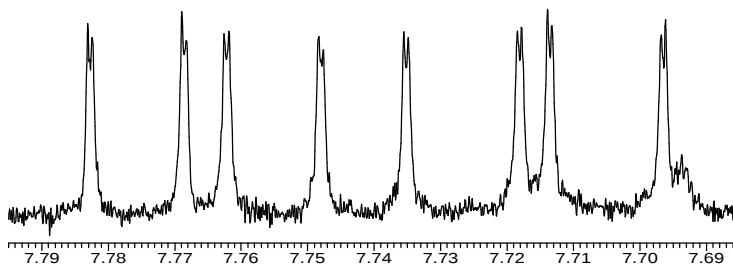


Abbildung 39: Protonenspektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, links Tieffeldsatelliten H3, rechts Hochfeldsatelliten H6

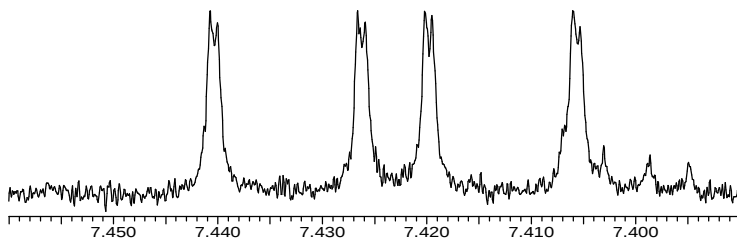


Abbildung 40: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Satellitensignal des Protons H3, Hochfeldteil

Substanz 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure (A1), Protonenspektrum (41)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 64k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
8,05415	4037,96	0,8	8,05418	4037,97	0,8	8,05416	4038,00	0,9
	4037,62	0,8		4037,65	0,8		4037,64	0,9
	4029,43	0,8		4029,46	0,8		4029,47	1,0
	4029,10	0,8		4029,10	0,8		4029,06	1,1
	4027,17	0,8		4027,19	0,8		4027,21	1,1
	4026,83	0,8		4026,83	0,9		4026,81	1,0
	4018,61	0,8		4018,60	0,8		4018,64	0,9
	4018,28	0,8		4018,28	0,8		4018,27	0,8
7,88658	3954,18	97,5	7,88658	3954,18	97,8	7,88658	3954,18	92,7
	3953,81	96,4		3953,82	96,3		3953,81	97,9
	3945,62	100,0		3945,63	100,0		3945,63	97,0
	3945,25	96,8		3945,27	97,0		3945,26	96,5
	3943,36	99,0		3943,36	99,1		3943,36	99,2
	3942,99	97,8		3943,00	97,7		3942,99	97,7
	3934,80	95,9		3934,81	95,8		3934,81	98,4
	3934,43	92,6		3934,45	92,8		3934,44	92,1
7,71581	3868,77	0,8	7,71586	3868,78	0,8	7,71581	3868,80	0,9
	3868,44	0,8		3868,45	0,8		3868,41	0,9
	3860,22	0,8		3860,23	0,8		3860,25	1,0
	3859,91	0,8		3859,90	0,8		3859,86	0,8
	3857,95	0,9		3857,95	0,9		3857,97	1,1
	3857,62	0,8		3857,64	0,8		3857,57	0,9
	3849,36	0,8		3849,38	0,8		3849,41	0,9
	3849,06	0,8		3849,07	0,8		3849,03	0,8

Substanz 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure (A1), Protonenspektrum (41)								
Forts. Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 64k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,76536	3892,56	0,8	7,76539	3892,56	0,8	7,76539	3892,57	0,7
	3892,22	0,8		3892,24	0,8		3892,20	0,9
	3885,46	0,9		3885,48	0,9		3885,49	0,9
	3885,13	0,8		3885,14	0,8		3885,11	0,9
	3882,29	0,8		3882,29	0,8		3882,29	0,9
	3881,92	0,8		3881,92	0,8		3881,89	1,0
	3875,13	0,8		3875,15	0,8		3875,20	0,9
	3874,83	0,7		3874,82	0,7		3874,80	0,7
7,59585	3807,79	88,4	7,59585	3807,79	88,9	7,59586	3807,79	75,4
	3807,43	84,1		3807,43	84,2		3807,42	96,8
	3800,70	92,0		3800,70	91,9		3800,71	79,6
	3800,34	84,0		3800,34	84,0		3800,34	94,5
	3797,49	89,8		3797,49	89,9		3797,50	78,0
	3797,13	85,4		3797,13	85,6		3797,13	100,0
	3790,40	89,2		3790,40	89,0		3790,41	79,1
	3790,04	81,4		3790,05	81,7		3790,04	93,8
7,42303	3721,32	0,8	7,42304	3721,35	0,8	7,42303	3721,35	0,9
	3720,99	0,7		3720,99	0,8		3720,96	0,9
	3714,26	0,8		3714,28	0,8		3714,24	0,6
	3713,89	0,7		3713,92	0,8		3713,89	1,0
	3711,05	0,8		3711,05	0,8		3711,07	0,8
	3710,72	0,8		3710,72	0,8		3710,68	0,9
	3703,96	0,8		3703,96	0,8		3704,00	0,8
	3703,62	0,7		3703,62	0,8		3703,63	1,0

Tabelle 16: Protonenfrequenzen von 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure A1,
PP = peak picking

Substanz 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure (A1), Protonenspektrum (41)									
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	H6		δ	7,8866					
3	H6	F5	J	10,82	10,82	10,82	10,82	10,82	10,82
4	H6	F4	J	8,55	8,56	8,56	8,56	8,56	8,56
5	H6	H3	J	0,36	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
	H6		δ^*	7,8850					
1	H6	C6	J*	169,21					
3	H6	F5	J*	10,82	10,79	10,79	10,82	10,82	
					10,82	10,82	10,86	10,85	10,82
4	H6	F4	J*	8,55	8,53	8,52	8,56	8,55	
					8,55	8,53	8,59	8,56	8,55
5	H6	H3	J*	0,33	0,34	0,33	0,34	0,33	
					0,33	0,31	0,33	0,30	0,33
	H3		δ	7,5959					
3	H3	F4	J	10,30	10,30	10,30	10,30	10,30	10,30
4	H3	F5	J	7,09	7,09	7,09	7,09	7,09	7,09
5	H3	H6	J	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
	H3		δ^*	7,5942					
1	H3	C3	J*	171,20					
3	H3	F4	J*	10,31	10,27	10,30	10,33	10,30	
					10,27	10,27	10,30	10,27	10,29
4	H3	F5	J*	7,09	7,10	7,09	7,16	7,09	
					7,06	7,10	7,09	7,10	7,10
5	H3	H6	J*	0,34	0,34	0,33	0,37	0,30	
					0,33	0,37	0,33	0,34	0,34

Tabelle 17: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Protonenspektrum der 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure A1, J* aus Satelliten

Die aus dem Protonenresonanzspektrum gewonnenen Spinparameter der 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure A1 (Tabelle 17) wurden exemplarisch durch Simulation mit WIN–DAISY verifiziert. Für das Proton H3 resultiert ein Hochfeld–Isotopenshift von –1,7 ppb,

für das Proton H6 von $-1,6$ ppb. Hier und im folgenden sei der berechnete Isotopenshift stets definiert für den Übergang vom ^{12}C - zum ^{13}C -Isotopomeren.

5.1.1.2 Fluorspektrum der Modells substanz A1

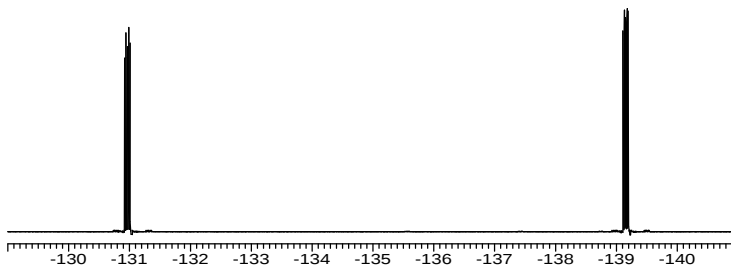


Abbildung 41: Fluorspektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Gesamtansicht

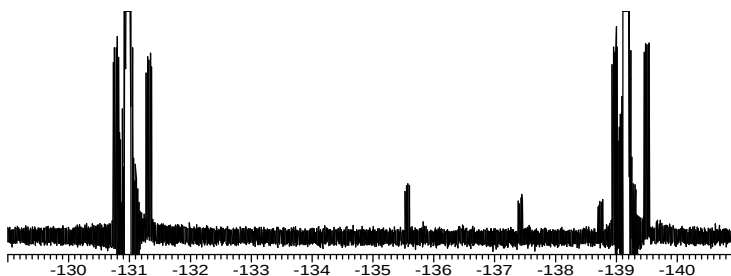


Abbildung 42: Fluorspektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, y-Expansion; die schwachen Nebensignale lassen auf eine geringfügige Verunreinigung vermutlich durch 2,4,5-Trifluorbenzoesäure schließen.

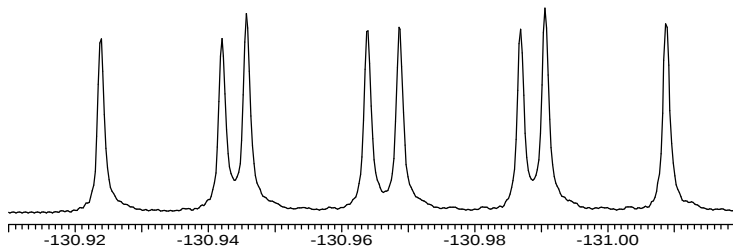


Abbildung 43: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Resonanz des Fluorkerns F4

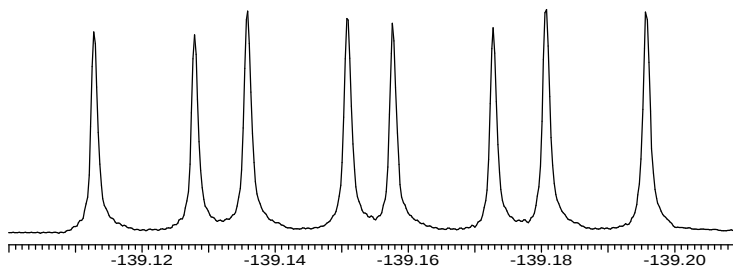


Abbildung 44: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Resonanz des Fluorkerns F5

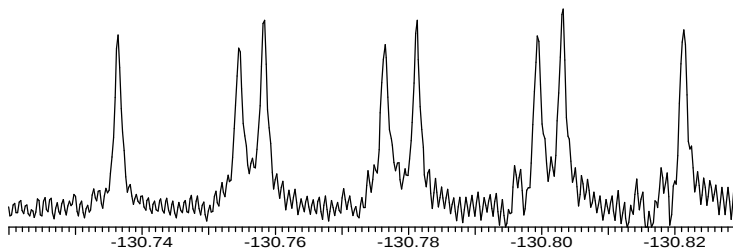


Abbildung 45: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Satellitensignal des Fluorkerns F4, Tieffeldteil

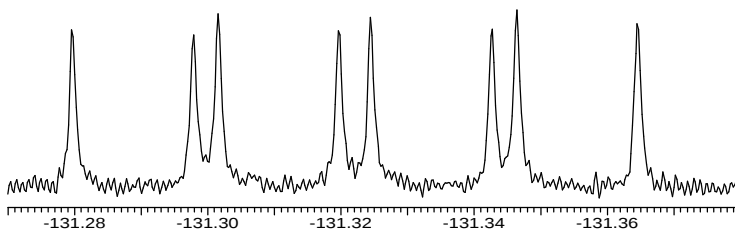


Abbildung 46: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Satellitensignal des Fluorkerns F4, Hochfeldteil

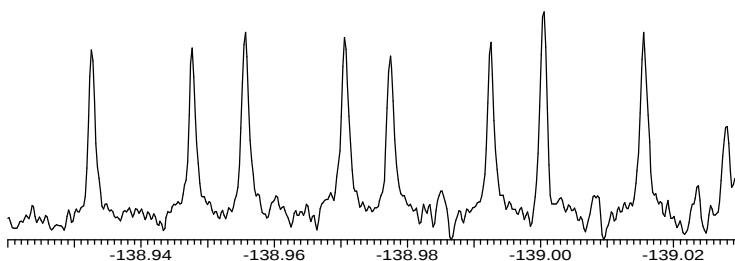


Abbildung 47: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Tieffeldteil

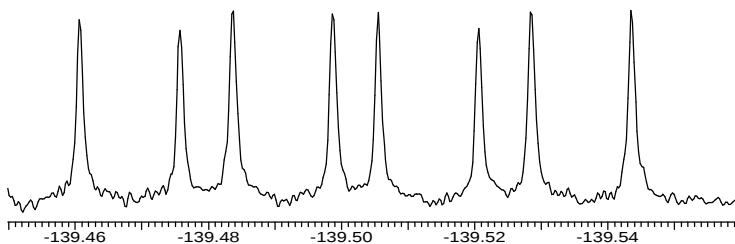


Abbildung 48: Spektrum der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Hochfeldteil

Wie eingangs erwähnt, werden wiederum nur die ipso-Satelliten betrachtet, da die höheren Satelliten ($n > 1$) dem Hauptsignal unterlagert sind. Im anschließend gezeigten protonen-entkoppelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Kohlenstoffresonanzspektrum (Abbildung 49 bis Abbildung 53) werden jedoch auch die $^n\text{J}_{\text{FC}}$ mit $n > 1$ der anderen Isotopomeren sichtbar.

Substanz 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure (A1), Fluorresonanzspektrum (43)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-130,77890	-61.523,49	0,4	-130,77889	-61.523,50	0,4	-130,77888	-61.523,48	0,3
	-61.532,01	0,4		-61.532,07	0,4		-61.532,04	0,3
	-61.533,84	0,5		-61.533,79	0,5		-61.533,79	0,4
	-61.542,35	0,4		-61.542,36	0,4		-61.542,34	0,4
	-61.544,62	0,5		-61.544,57	0,5		-61.544,59	0,4
	-61.553,13	0,4		-61.553,19	0,4		-61.553,15	0,4
	-61.554,96	0,5		-61.554,91	0,5		-61.554,90	0,4
	-61.563,47	0,4		-61.563,48	0,4		-61.563,45	0,4
-130,96631	-61.611,75	77,7	-130,96633	-61.611,70	77,8	-130,96635	-61.611,72	70,5
	-61.620,26	78,0		-61.620,27	76,6		-61.620,28	69,2
	-61.621,99	89,0		-61.621,99	87,4		-61.622,02	81,7
	-61.630,61	81,4		-61.630,56	82,1		-61.630,57	77,5
	-61.632,76	82,8		-61.632,82	83,3		-61.632,83	75,3
	-61.641,38	82,1		-61.641,39	80,6		-61.641,38	70,4
	-61.643,11	91,5		-61.643,11	89,7		-61.643,13	83,6
	-61.651,62	84,4		-61.651,68	84,4		-61.651,68	79,4
-131,32211	-61.779,10	0,4	-131,32216	-61.779,16	0,4	-131,32214	-61.779,16	0,3
	-61.787,72	0,4		-61.787,73	0,4		-61.787,71	0,3
	-61.789,45	0,4		-61.789,45	0,4		-61.789,46	0,3
	-61.797,96	0,4		-61.798,02	0,4		-61.798,00	0,3
	-61.800,22	0,4		-61.800,23	0,4		-61.800,25	0,3
	-61.808,84	0,4		-61.808,79	0,4		-61.808,80	0,3
	-61.810,57	0,4		-61.810,57	0,4		-61.810,57	0,3
	-61.819,08	0,4		-61.819,14	0,4		-61.819,11	0,3

Substanz 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure (A1), Fluorresonanzspektrum (43)								
Forts. Verfahrenvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-138,97410	-65.380,54	0,4	-138,97408	-65.380,55	0,4	-138,97409	-65.380,57	0,3
	-65.387,65	0,4		-65.387,66	0,4		-65.387,65	0,3
	-65.391,43	0,5		-65.391,43	0,5		-65.391,41	0,4
	-65.398,43	0,4		-65.398,43	0,4		-65.398,47	0,4
	-65.401,66	0,4		-65.401,67	0,4		-65.401,68	0,3
	-65.408,77	0,4		-65.408,72	0,4		-65.408,76	0,3
	-65.412,55	0,5		-65.412,50	0,5		-65.412,50	0,5
	-65.419,55	0,5		-65.419,55	0,5		-65.419,59	0,4
-139,15430	-65.465,35	89,8	-139,15430	-65.465,35	88,2	-139,15435	-65.465,39	81,8
	-65.472,46	88,6		-65.472,46	87,0		-65.472,48	79,7
	-65.476,23	99,3		-65.476,18	98,1		-65.476,22	98,3
	-65.483,24	96,0		-65.483,29	96,3		-65.483,30	96,2
	-65.486,47	93,7		-65.486,47	92,0		-65.486,50	83,8
	-65.493,58	91,7		-65.493,59	90,0		-65.493,59	81,1
	-65.497,35	100,0		-65.497,30	100,0		-65.497,33	100,0
	-65.504,36	98,9		-65.504,42	97,7		-65.504,41	96,9
-139,50209	-65.629,04	0,4	-139,50211	-65.629,09	0,4	-139,50214	-65.629,08	0,3
	-65.636,15	0,4		-65.636,15	0,4		-65.636,16	0,3
	-65.639,92	0,5		-65.639,87	0,5		-65.639,89	0,4
	-65.646,92	0,5		-65.646,98	0,5		-65.646,98	0,4
	-65.650,16	0,5		-65.650,16	0,5		-65.650,17	0,3
	-65.657,27	0,4		-65.657,27	0,4		-65.657,27	0,3
	-65.660,93	0,5		-65.660,99	0,5		-65.660,99	0,4
	-65.668,04	0,5		-65.668,05	0,5		-65.668,09	0,4

Tabelle 18: Fluorfrequenzen von 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure A1; PP = peak picking

Substanz 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure (A1), Fluorspektrum (43)									
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	F4		δ	-130,9663					
3	F4	F5	J	-21,12	-21,01	-21,12	-21,12	-21,01	-21,07
3	F4	H3	J	10,29	10,24	10,35	10,35	10,24	10,30
4	F4	H6	J	8,57	8,51	8,62	8,62	8,51	8,57
	F4		δ^*	-131,0505					
1	F4	C4	J*	-255,65					
3	F4	F5	J*	-21,10	-21,13	-21,12	-21,12	-21,12	
					-21,12	-21,12	-21,12	-21,12	-21,12
3	F4	H3	J*	10,31	10,35	10,34	10,34	10,34	
					10,35	10,24	10,35	10,24	10,32
4	F4	H6	J*	8,57	8,52	8,51	8,51	8,51	
					8,62	8,51	8,62	8,51	8,54
	F5		δ	-139,1543					
3	F5	F4	J	-21,12	-21,12	-21,12	-21,12	-21,12	-21,12
3	F5	H6	J	10,83	10,88	10,78	10,88	10,78	10,83
4	F5	H3	J	7,11	7,11	7,01	7,11	7,01	7,06
	F5		δ^*	-139,2381					
1	F5	C5	J*	-248,51					
3	F5	F4	J*	-21,09	-21,12	-21,12	-21,12	-21,12	
					-21,12	-21,12	-21,01	-21,12	-21,11
3	F5	H6	J*	10,82	10,89	10,78	10,89	10,78	
					10,88	10,77	10,77	10,77	10,82
4	F5	H3	J*	7,07	7,11	7,00	7,11	7,00	
					7,11	7,00	7,11	7,11	7,07

Tabelle 19: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Fluorspektrum der 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure A1, J* aus Satelliten

Auch für das Fluorresonanzspektrum der Modellverbindung A1 wurden die erhaltenen Spinparameter (Tabelle 19) durch WIN–DAISY–Simulation verifiziert. In den Satelliten erfährt der Kern F4 einen Hochfeld–Isotopenshift von –84,2 ppb, der Kern F5 einen sol-

chen von $-83,8$ ppb. Wiederum werden nur die ipso-Satelliten studiert, die höheren Fluor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten spiegeln sich im unten dargestellten protonenentkoppelten Kohlenstoffresonanzspektrum wider (Abbildung 49 bis Abbildung 53).

5.1.1.3 Kohlenstoffspektrum der Modells substanz A1 und Analysenabschluß

Das Signal bei $\delta = 169$ ppm stammt von der Carboxylgruppe und wird im folgenden nicht eingehender betrachtet. Die Werte der chemischen Verschiebungen und der ersichtlichen FC-Kopplungskonstanten sind für alle Modellverbindungen in einer gemeinsamen Tabelle (Tabelle 45) ganz am Ende des Kapitels (Kapitel 5.1.5) aufgelistet.

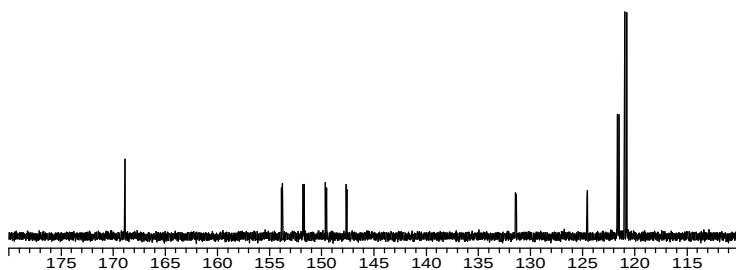


Abbildung 49: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Gesamtansicht; $d_C(-COOH) = 169$ ppm

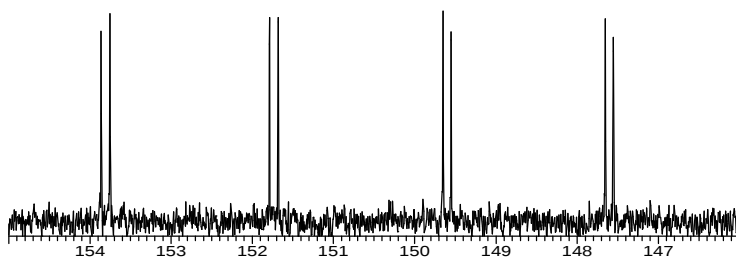


Abbildung 50: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Kerne C4 (links) und C5 (rechts)

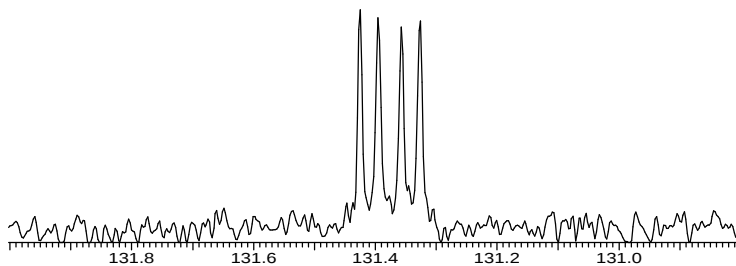


Abbildung 51: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Kern C2

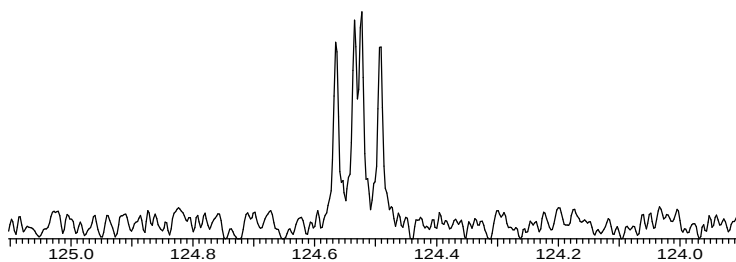


Abbildung 52: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Kern C1

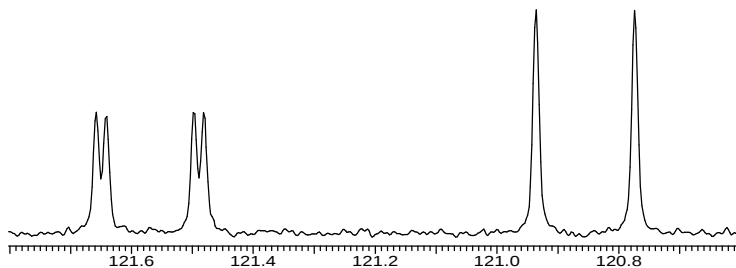


Abbildung 53: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, Kerne C6 (links) und C3 (rechts)

Fluoraromaten: Inkremente für Kohlenstoffverschiebungen						
Substanz 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure (A1)						
Kohlenstoffkern		Lit.	Substituenteneffekt			
δ_e [ppm]	δ_c [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = 128,5$ ppm)			
C1	C1		ipso-COOH	ortho-Cl	meta-F	para-F
124,5	127,6	HM	2,4	0,2	0,9	-4,4
	128,2	KB	2,1	0,4	1,6	-4,4
C2	C2		ipso-Cl	ortho-COOH	meta-F	para-F
131,4	133,0	HM	6,4	1,6	0,9	-4,4
	133,6	KB	6,3	1,6	1,6	-4,4
C3	C3		ortho-Cl	ortho-F	meta-F	meta-COOH
120,9	115,2	HM	0,2	-14,3	0,9	-0,1
	117,4	KB	0,4	-13,0	1,6	-0,1
C4	C4		ipso-F	ortho-F	meta-Cl	para-COOH
152,8	155,1	HM	35,1	-14,3	1,0	4,8
	156,9	KB	34,8	-13,0	1,4	5,2
C5	C5		ipso-F	ortho-F	meta-COOH	para-Cl
148,6	147,2	HM	35,1	-14,3	-0,1	-2,0
	148,3	KB	34,8	-13,0	-0,1	-1,9
C6	C6		ortho-COOH	ortho-F	meta-F	meta-Cl
121,6	117,7	HM	1,6	-14,3	0,9	1,0
	120,1	KB	1,6	-13,0	1,6	1,4

Tabelle 20: Experimentelle (Index e) vs. berechnete (Index c) Kohlenstoffverschiebungen (Quelle HM [45], KB [46]) für Modellsubstanz A1

Die experimentellen Kohlenstoffverschiebungen korrespondieren mit den Abschätzungen aus Substituenteninkrementen. Die maximale Abweichung beträgt in der Summe der Inkremente -5,7 ppm für den Kern C3.

Nachfolgende Tabelle (Tabelle 21) dient der Konsistenzprüfung zwischen Protonen- und Fluoresonanzspektrum einerseits sowie zwischen den unterschiedlichen Verfahren der automatischen Multipllettanalyse und der gemittelten manuellen Einzelabstandsbestimmungen andererseits. Es ist zu beachten, daß die homonuklearen Kopplungskonstanten naturgemäß nur aus einem der F/H-Spektren zu bestimmen sind. Der korrespondierende

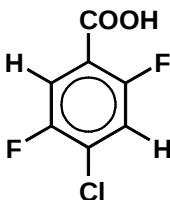
Wert stammt hier nicht aus dem anderen der H/F-Spektren, vielmehr lassen sich in diesem Falle nebeneinander die AB- und umgekehrt die BA-Kopplungskonstante ermitteln. Dieser in Zeile 4 der Tabelle bezeichnete Sachverhalt gilt für die anderen Modellsysteme entsprechend. Sowohl spektren- als auch verfahrensabhängig resultiert erwartungsgemäß eine exzellente Übereinstimmung.

2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure (A1), Kopplungskonstanten J [Hz]								
Konsistenz F- vs. H-NMR, Multiplettanalyse vs. Abstandsmessungen								
Quelle heteronukleare J				F	F	H	H	
Quelle homonukleare J				F/H-AB	F/H-AB	F/H-BA	F/H-BA	
n	i	k	par	Multipl.	Ez.Abst.	Multipl.	Ez.Abst.	Mittel
3	F4	F5	J	-21,12	-21,07	-21,12	-21,12	-21,11
3	F4	H3	J	10,29	10,30	10,30	10,30	10,30
4	F4	H6	J	8,57	8,57	8,55	8,56	8,56
5	H3	H6	J	0,36	0,37	0,36	0,36	0,36
1	F4	C4	J*	-255,65				-255,65
3	F4	F5	J*	-21,10	-21,12	-21,09	-21,11	-21,11
3	F4	H3	J*	10,31	10,32	10,31	10,29	10,31
4	F4	H6	J*	8,57	8,54	8,55	8,55	8,55
5	H3	H6	J*	0,33	0,33	0,34	0,34	0,34
3	F5	H6	J	10,83	10,83	10,82	10,82	10,83
4	F5	H3	J	7,11	7,06	7,09	7,09	7,09
1	F5	C5	J*	-248,51				-248,51
3	F5	H6	J*	10,82	10,82	10,82	10,82	10,82
4	F5	H3	J*	7,07	7,07	7,09	7,10	7,08
1	C3	H3	J*			171,20		171,20
1	C6	H6	J*			169,21		169,21

Tabelle 21: Konsistenzprüfung zwischen Protonen- und Fluorresonanzspektrum für die Kopplungskonstanten der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1, J* aus Satelliten; Ez.Abst. = Resultat aus Einzelabstandsmessungen

5.1.2 Modellsubstanz 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1

Folgendes Bild (Abbildung 54) zeigt die Strukturformel der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1. Wiederum entartet das erwartete ABXY-Spinsystem nach AMRX.



4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure
B1, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 98% Nr. PC 1757

Abbildung 54: Molekülstrukturformel der Modellsubstanz B1

5.1.2.1 Protonenspektrum der Modellsubstanz B1

Für das Protonenspektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1 (Abbildung 55 bis Abbildung 61) gelten die Aussagen wie für A1 entsprechend. In beiden Fällen wird die Satellitendurchkreuzung nur im Protonen-, nicht im Fluoresonanzspektrum beobachtet. Auch hier wird das Ungleichgewicht der Intensitäten durch Einfluß des benachbarten Chlor-Quadrupolkerns deutlich. Das Signal bei $\delta = 7,99$ ppm stammt von der Carboxylgruppe.

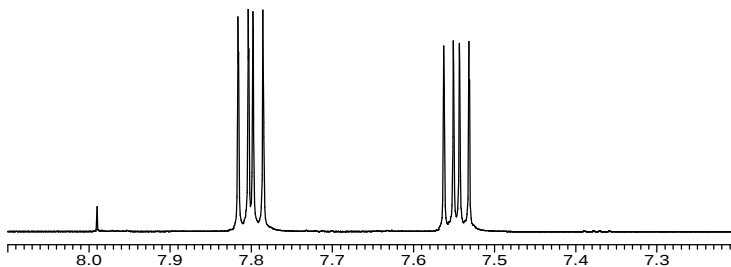


Abbildung 55: Protonenspektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Gesamtansicht

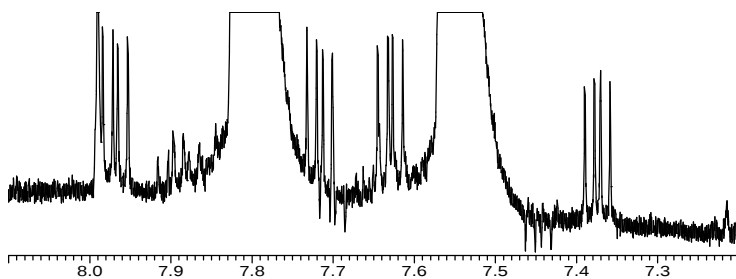


Abbildung 56: Protonenspektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, y-Expansion

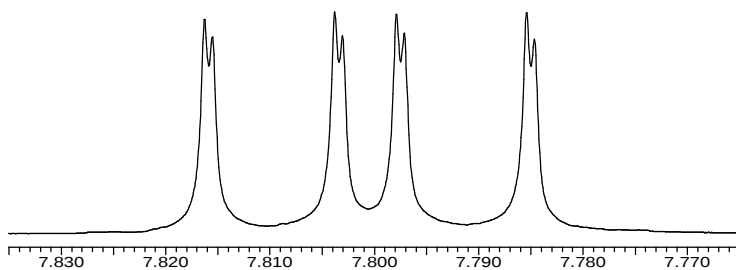


Abbildung 57: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Resonanz des Protons H6

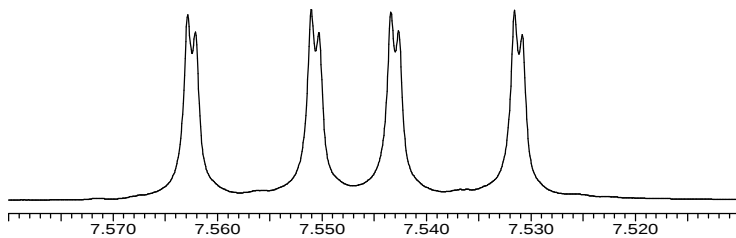


Abbildung 58: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Resonanz des Protons H3

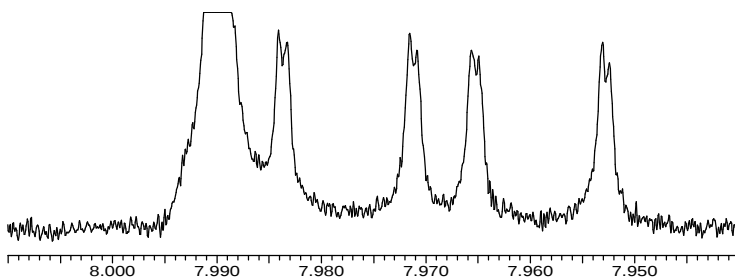


Abbildung 59: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Satellitensignal des Protons H6, Tieffeldteil

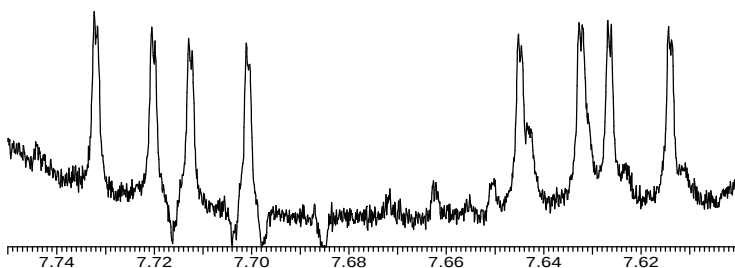


Abbildung 60: Protonenspektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, links Tieffeldsatelliten H3, rechts Hochfeldsatelliten H6

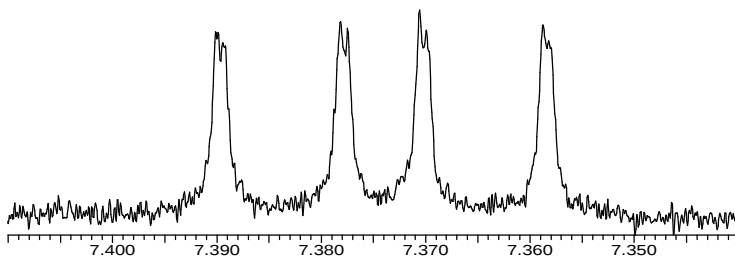


Abbildung 61: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Satellitensignal des Protons H3, Hochfeldteil

Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Protonenspektrum (31)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 64k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,96824	3993,10	1,0	7,96821	3993,10	1,0	7,96825	3993,09	1,2
	3992,67	0,9		3992,68	0,9		3992,61	0,7
	3986,80	1,0		3986,81	0,9		3986,92	0,8
	3986,46	0,9		3986,45	0,9		3986,52	0,8
	3983,87	0,9		3983,85	0,9		3983,86	1,3
	3983,50	0,9		3983,50	0,9		3983,38	0,5
	3977,57	0,9		3977,56	0,9		3977,65	0,9
	3977,23	0,9		3977,24	0,9		3977,17	0,7
7,80045	3909,16	96,9	7,80045	3909,15	96,7	7,80045	3909,16	81,5
	3908,76	88,2		3908,77	88,6		3908,75	64,7
	3902,90	100,0		3902,91	100,0		3902,91	94,0
	3902,53	88,5		3902,54	88,9		3902,51	57,1
	3899,96	98,9		3899,95	98,9		3899,96	86,9
	3899,56	89,3		3899,57	90,2		3899,55	64,9
	3893,73	99,5		3893,71	99,7		3893,71	100,0
	3893,33	86,4		3893,34	87,3		3893,30	50,5
7,62945	3823,58	0,9	7,62943	3823,58	0,9	7,62947	3823,57	1,1
	3823,27	0,9		3823,26	0,8			
	3817,34	0,9		3817,35	0,9		3817,42	1,4
	3817,03	0,9		3817,04	0,9		3816,96	0,4
	3814,41	1,0		3814,40	0,9		3814,51	0,6
	3814,04	0,9		3814,04	0,9		3814,10	1,0
	3808,17	1,0		3808,15	0,9		3808,12	1,0
	3807,86	0,9		3807,86	0,9		3807,83	0,1

Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Protonenspektrum (31)								
Forts. Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 64k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,71631	3867,13	0,9	7,71633	3867,13	0,9	7,71637	3867,25	0,7
	3866,80	0,8		3866,80	0,9		3866,84	0,9
	3861,20	0,8		3861,21	0,9		3861,29	1,5
	3860,90	0,8		3860,90	0,9		3860,81	0,5
	3857,44	0,8		3857,44	0,9		3857,51	0,5
	3857,08	0,8		3857,08	0,8		3857,13	0,8
	3851,51	0,8		3851,52	0,9		3851,49	1,0
	3851,18	0,7		3851,18	0,8			
7,54683	3782,40	84,0	7,54685	3782,41	83,2	7,54683	3782,42	70,2
	3782,04	75,1		3782,04	75,6		3782,02	56,3
	3776,50	86,4		3776,49	85,8		3776,50	78,2
	3776,14	74,6		3776,12	75,4		3776,10	52,8
	3772,68	84,8		3772,67	84,5		3772,68	79,9
	3772,32	75,1		3772,31	76,3		3772,28	51,2
	3766,75	85,1		3766,76	85,2		3766,77	81,7
	3766,39	72,8		3766,39	74,3		3766,36	45,5
7,37408	3696,02	0,6	7,37408	3696,01	0,7	7,37404	3696,00	0,7
	3695,69	0,6		3695,67	0,7		3695,63	0,2
	3690,03	0,7		3690,04	0,8		3690,09	0,7
	3689,69	0,6		3689,69	0,8		3689,65	0,5
	3686,24	0,7		3686,25	0,8		3686,24	0,9
	3685,90	0,6		3685,91	0,7		3685,84	0,3
	3680,34	0,7		3680,33	0,8		3680,32	0,8
	3680,07	0,6		3680,06	0,7		3680,00	0,1

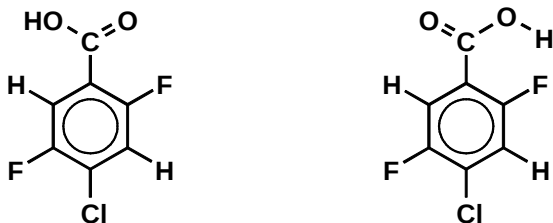
Tabelle 22: Protonenfrequenzen von 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1;
PP = peak picking

Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Protonenspektrum (31)									
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	H6		δ	7,8005					
3	H6	F5	J	9,20	9,20	9,20	9,17	9,20	9,19
4	H6	F2	J	6,24	6,26	6,23	6,23	6,23	6,24
5	H6	H3	J	0,38	0,40	0,37	0,40	0,40	0,39
	H6		δ^*	7,7988					
1	H6	C6	J*	169,44					
3	H6	F5	J*	9,20	9,23	9,17	9,23	9,23	
					9,17	9,23	9,17	9,17	9,20
4	H6	F2	J*	6,24	6,30	6,21	6,30	6,27	
					6,24	6,24	6,24	6,18	6,25
5	H6	H3	J*	0,35	0,43	0,34	0,37	0,34	
					0,31	0,31	0,37	0,31	0,35
	H3		δ	7,5468					
3	H3	F2	J	9,73	9,72	9,72	9,75	9,75	9,74
4	H3	F5	J	5,92	5,90	5,90	5,93	5,93	5,92
5	H3	H6	J	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
	H3		δ^*	7,5452					
1	H3	C3	J*	171,20					
3	H3	F2	J*	9,69	9,69	9,72	9,69	9,72	
					9,78	9,79	9,69	9,62	9,71
4	H3	F5	J*	5,90	5,93	5,90	5,93	5,90	
					5,99	6,00	5,90	5,83	5,92
5	H3	H6	J*	0,34	0,33	0,30	0,36	0,33	
					0,33	0,34	0,34	0,27	0,33

Tabelle 23: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Protonenspektrum der 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1, J aus Satelliten*

Das Protonenspektrum für 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure zeigt in den Satelliten einen Hochfeld–Isotopenshift für Kern H3 von –1,6 ppb und für Kern H6 in Höhe von –1,7 ppb.

5.1.2.2 Fluorspektrum der Modellschubstanz B1



4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1
Konformere ohne und mit Ausbildung einer intra-
molekularen Fluor-Wasserstoffbrückenbindung

Abbildung 62: Im Fluorspektrum unterscheidbare Konformere B1.1 und B1.2 der Modellschubstanz B1

Im Fluorresonanzspektrum (Abbildung 63 bis Abbildung 70) der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure (B1) als Modellverbindung des Typs B erscheint unerwartet eine weitere Aufspaltung (Abbildung 66). Auf Anhieb ist sichtbar, daß es sich nicht um ein echtes Dublettierungsmuster handelt, da die Intensitäten deutlich verschieden sind. Ursache ist somit nicht die Auflösung einer weiteren denkbaren Fernkopplung ${}^5J_{\text{F2H}(\text{COOH})}$ oder ${}^6J_{\text{F5H}(\text{COOH})}$, vielmehr muß die Differenzierung in verschiedene Konformere durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung angenommen werden. In diesem Falle sind also für beide Spezies separat die kernresonanzspektroskopischen Spinparameter zu bestimmen. Die Spezies werden benannt in B1.1 und B1.2, wobei unbestimmt bleibt, welche die offene und welche die wasserstoffverbrückte Form repräsentiert.

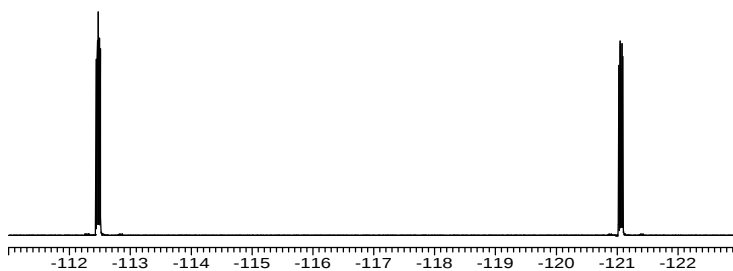


Abbildung 63: Fluorspektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Gesamtansicht

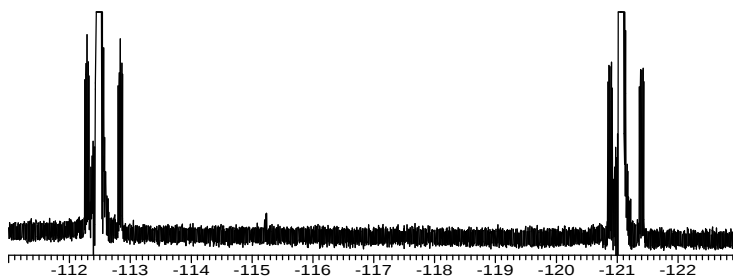


Abbildung 64: Fluorspektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, y-Expansion

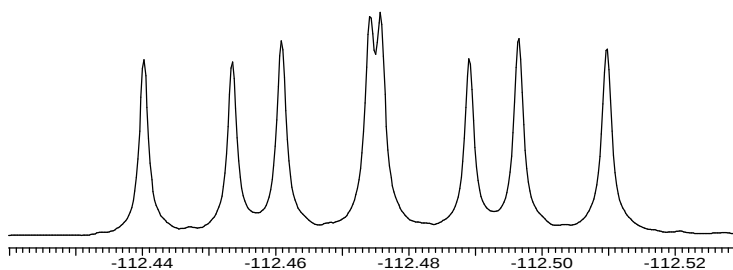


Abbildung 65: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Resonanz des Fluorkerns F2

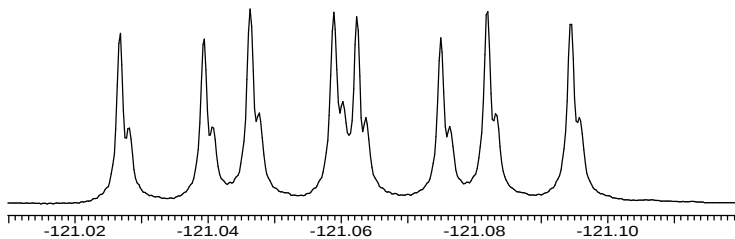


Abbildung 66: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Resonanz des Fluorkerns F5

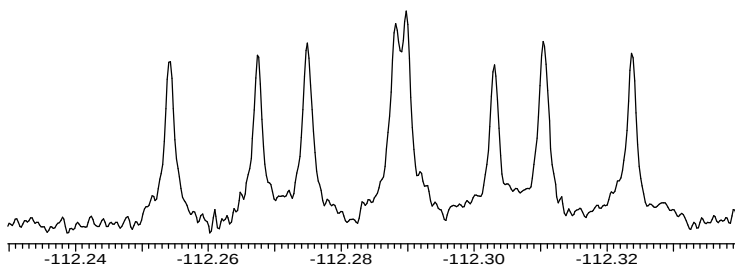


Abbildung 67: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Satellitensignal des Fluorkerns F2, Tieffeldteil

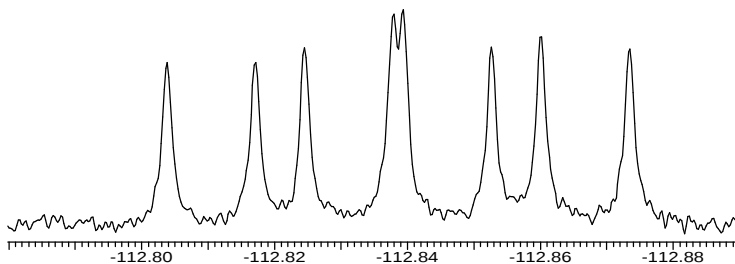


Abbildung 68: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Satellitensignal des Fluorkerns F2, Hochfeldteil

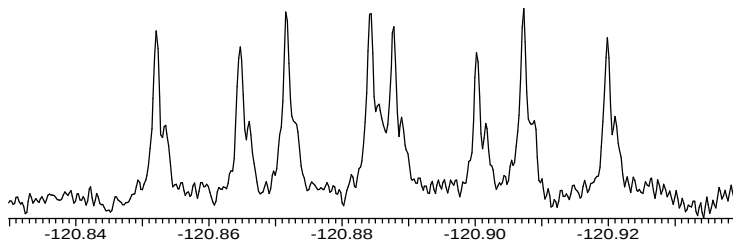


Abbildung 69: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Tieffeldteil

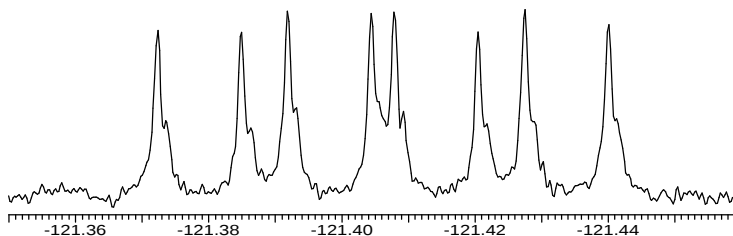


Abbildung 70: Spektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Hochfeldteil

Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Fluorresonanzspektrum (33)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-112,28898	-52.825,97	0,4	-112,28899	-52.825,90	0,4	-112,28896	-52.825,91	0,3
	-52.832,11	0,4		-52.832,15	0,4		-52.832,14	0,3
	-52.835,67	0,4		-52.835,66	0,4		-52.835,65	0,4
	-52.841,92	0,5		-52.841,91	0,4		-52.841,89	0,4
	-52.842,67	0,5		-52.842,66	0,5		-52.842,68	0,3
	-52.848,92	0,4		-52.848,91	0,3		-52.848,90	0,3
	-52.852,37	0,4		-52.852,36	0,4		-52.852,40	0,4
	-52.858,62	0,4		-52.858,66	0,4		-52.858,64	0,3
-112,47500	-52.913,47	78,9	-112,47495	-52.913,46	78,7	-112,47498	-52.913,45	80,6
	-52.919,72	77,9		-52.919,71	77,7		-52.919,69	81,4
	-52.923,17	87,3		-52.923,16	87,2		-52.923,18	97,0
	-52.929,42	98,3		-52.929,46	98,7		-52.929,40	89,5
	-52.930,17	100,0		-52.930,16	100,0		-52.930,19	94,2
	-52.936,42	79,4		-52.936,46	79,3		-52.936,44	85,4
	-52.939,98	88,3		-52.939,91	88,9		-52.939,93	99,8
	-52.946,23	83,5		-52.946,16	84,5		-52.946,17	100,0
-112,83868	-53.084,59	0,3	-112,83858	-53.084,58	0,4	-112,83860	-53.084,56	0,3
	-53.090,84	0,4		-53.090,78	0,4		-53.090,80	0,3
	-53.094,29	0,4		-53.094,28	0,4		-53.094,30	0,4
	-53.100,65	0,5		-53.100,58	0,5		-53.100,55	0,4
	-53.101,29	0,5		-53.101,23	0,5		-53.101,31	0,4
	-53.107,54	0,4		-53.107,53	0,4		-53.107,55	0,3
	-53.111,10	0,4		-53.111,04	0,4		-53.111,05	0,4
	-53.117,35	0,4		-53.117,29	0,4		-53.117,30	0,4

Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Fluorresonanzspektrum (33)								
Forts. Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
Auftrennung in Wasserstoffbrückenkonformere: Konformer B1.1								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-120,88600	-56.872,03	0,4	-120,88599	-56.872,01	0,4	-120,88599	-56.872,02	0,2
	-56.877,95	0,3		-56.877,94	0,3		-56.877,93	0,2
	-56.881,18	0,4		-56.881,23	0,4		-56.881,23	0,3
	-56.887,22	0,4		-56.887,15	0,4		-56.887,14	0,2
	-56.888,84	0,4		-56.888,77	0,4		-56.888,77	0,2
	-56.894,65	0,3		-56.894,64	0,3		-56.894,68	0,2
	-56.898,00	0,4		-56.897,98	0,4		-56.897,96	0,2
	-56.903,92	0,3		-56.903,91	0,3		-56.903,90	0,2
-121,06063	-56.954,25	76,0	-121,06060	-56.954,18	76,2	-121,06060	-56.954,19	48,3
	-56.960,17	73,6		-56.960,11	74,5		-56.960,11	50,2
	-56.963,41	87,1		-56.963,39	86,9		-56.963,38	57,7
	-56.969,33	85,6		-56.969,32	85,5		-56.969,32	64,6
	-56.970,95	83,5		-56.970,94	83,4		-56.970,94	45,1
	-56.976,88	74,1		-56.976,86	74,0		-56.976,86	51,3
	-56.980,22	85,9		-56.980,15	87,6		-56.980,14	55,1
	-56.986,03	80,2		-56.986,08	82,2		-56.986,05	53,0
-121,40623	-57.116,86	0,3	-121,40616	-57.116,84	0,3	-121,40616	-57.116,83	0,2
	-57.122,78	0,3		-57.122,72	0,3		-57.122,74	0,2
	-57.126,01	0,4		-57.126,06	0,4		-57.126,03	0,3
	-57.131,94	0,4		-57.131,93	0,4		-57.131,97	0,3
	-57.133,56	0,4		-57.133,60	0,4		-57.133,57	0,3
	-57.139,48	0,3		-57.139,47	0,3		-57.139,48	0,2
	-57.142,83	0,4		-57.142,76	0,4		-57.142,79	0,3
	-57.148,75	0,4		-57.148,69	0,4		-57.148,70	0,2

Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Fluorresonanzspektrum (33)								
Forts. Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
Auftrennung in Wasserstoffbrückenkonformere: Konformer B1.2								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-120,88735	-56.872,67	0,1	-120,88730	-56.872,61	0,1	-120,88730	-56.872,67	0,0
	-56.878,60	0,1		-56.878,59	0,1		-56.878,59	0,0
	-56.887,76	0,2		-56.887,69	0,2		-56.887,70	0,1
	-56.889,37	0,1		-56.889,36	0,1		-56.889,36	0,0
	-56.895,30	0,1		-56.895,34	0,1		-56.895,34	0,0
	-56.898,75	0,1		-56.898,74	0,1		-56.898,73	0,1
	-56.904,46	0,1		-56.904,45	0,1		-56.904,48	0,0
-121,06198	-56.954,89	33,8	-121,06196	-56.954,83	34,3	-121,06196	-56.954,85	23,6
	-56.960,71	34,1		-56.960,75	34,5		-56.960,79	21,1
	-56.964,05	40,4		-56.964,04	40,4		-56.964,04	31,5
	-56.969,98	45,5		-56.969,97	45,4		-56.970,01	21,1
	-56.971,60	38,5		-56.971,58	38,5		-56.971,59	32,4
	-56.977,52	34,5		-56.977,51	34,5		-56.977,54	20,8
	-56.980,75	40,1		-56.980,80	40,4		-56.980,80	36,1
	-56.986,68	38,4		-56.986,67	38,4		-56.986,67	35,9
-121,40745	-57.117,39	0,1	-121,40745	-57.117,44	0,1	-121,40745	-57.117,48	0,0
	-57.123,43	0,1		-57.123,42	0,1		-57.123,46	0,0
	-57.126,66	0,1		-57.126,60	0,1		-57.126,64	0,0
	-57.134,20	0,1		-57.134,19	0,1		-57.134,23	0,0
	-57.140,13	0,1		-57.140,12	0,1		-57.140,16	0,0
	-57.149,29	0,1		-57.149,28	0,1		-57.149,28	0,1

Tabelle 24: Fluorfrequenzen von 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1; PP = peak picking

Gewisse Verständnisschwierigkeiten bereitet die Beobachtung, daß durch die Wasserstoffbrücke zum Ortho–Fluorkern F2 einzig der metaständige, jenem gegenüber somit para-

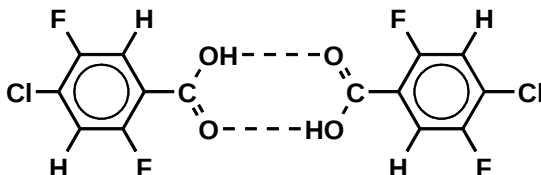
ständige Fluorkern F5 beeinflusst wird. Wie eingangs am Beispiel der 2-Chlor-4,5-difluorbenzoesäure A1 dargestellt, erfolgt die erstmalige Zuordnung, aus der die weiteren Zuordnungen in logischer Konsequenz folgen, anhand der oben beschriebenen Inkrementberechnungen (Tabelle 14), die eine Vorhersage der fluor-chemischen Verschiebungen mit befriedigender Genauigkeit (Abweichung maximal 3,0 ppm) erlauben und damit kaum anzuzweifeln sind (wie wir gesehen haben, gilt dies für die kohlenstoff-chemischen Verschiebungen nur sehr eingeschränkt). Zudem ist die getroffene Zuordnung konsistent mit Berechnungen nach einem vergleichbaren Inkrementensystem für Protonenverschiebungen:

4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure (B1): Inkremente für H/F-Verschiebungen						
Proton		Substituenteneffekt (Lit. HMZ)				
δ_e [ppm]	δ_c [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = 7,26$ ppm)				
H3	H3	ortho-F	m-F	ortho-Cl	p-H	meta-COOH
7,55	7,21	-0,26	0	0,03	0	0,18
H6	H6	ortho-F	m-F	meta-Cl	p-H	ortho-COOH
7,80	7,83	-0,26	0	-0,02	0	0,85
Fluorkern		Substituenteneffekt (Lit. BBK)				
δ_e [ppm]	δ_c [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = -112,6$ ppm)				
F2	F2	para-F	o-H	meta-Cl	m-H	ortho-COOH
-112,5	-112,8	-6,2	0	3,5	0	2,5
F5	F5	para-F	o-H	ortho-Cl	m-H	meta-COOH
-121,1	-121,6	-6,2	0	-3,2	0	0,4

Tabelle 25: Gegenüberstellung der experimentellen (Index e) vs. berechneten (Index c) chemischen Protonen- und Fluorverschiebungen nach Inkrementensystem für 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1 (Quelle HMZ [45], BBK [28])

Eine Erklärung mag darin zu finden sein, daß die Ausbildung der Wasserstoffbrücke sicherlich den mesomeren Effekt des Fluorsubstituenten entscheidend beeinflusst, der wiederum in Para-Position stärker zum Tragen kommen könnte als in der Ortho-Position. Neben der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke kann auch die Möglichkeit der Dimerenbildung nicht ausgeschlossen werden, weitergehende Untersuchungen und Berechnungen zu diesem Thema wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht

angestellt. Es zeigt sich jedenfalls wieder einmal, daß Fluorresonanzen sehr sensitiv auf Änderungen der Elektronendichteverteilung im Molekül ansprechen.



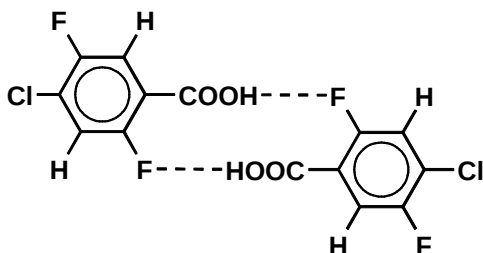
Dimeres der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1
durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung

Abbildung 71: Dimerenbildung der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1 durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung als mögliche Erklärung des kernresonanzspektroskopischen Befundes

Substanz 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure (B1), Fluorspektrum (33)									
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	F2		δ	-112,4750					
5	F2	F5	J	16,73	16,70	16,70	16,81	16,81	16,76
3	F2	H3	J	9,73	9,70	9,70	9,81	9,81	9,76
4	F2	H6	J	6,28	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25
	F2		δ^*	-112,5638					
1	F2	C2	J*	-258,64					
5	F2	F5	J*	16,73	16,70	16,81	16,70	16,70	
					16,70	16,70	16,81	16,70	16,73
3	F2	H3	J*	9,75	9,70	9,81	9,70	9,70	
					9,70	9,81	9,81	9,81	9,76
4	F2	H6	J*	6,26	6,14	6,25	6,25	6,25	
					6,25	6,36	6,25	6,25	6,25

Tabelle 26: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Fluorspektrum der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Kern F2, J* aus Satelliten

Eine Dimerenbildung über eine Ortho-Fluor-Carboxyl-Wasserstoffbrückenbindung kann hingegen aus geometrischen Gründen ziemlich sicher ausgeschlossen werden.



Dimeres der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1
durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung

Abbildung 72: Dimerenbildung der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1 durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung als unwahrscheinliche Erklärung des kernresonanzspektroskopischen Befundes

Substanz 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure (B1), Fluorspektrum (33)									
Forts. Chem. Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
Auftrennung in Wasserstoffbrückenkonformere: Konformer B1.1									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	F5		δ	-121,0606					
5	F5	F2	J	16,76	16,70	16,71	16,81	16,70	16,73
3	F5	H6	J	9,21	9,16	9,16	9,27	9,15	9,19
4	F5	H3	J	5,93	5,92	5,92	5,93	5,81	5,90
	F5		δ^*	-121,1461					
1	F5	C5	J*	-244,80					
5	F5	F2	J*	16,74	16,81	16,70	16,82	16,70	
					16,70	16,70	16,82	16,81	16,76
3	F5	H6	J*	9,21	9,15	9,27	9,16	9,27	
					9,15	9,16	9,27	9,27	9,21
4	F5	H3	J*	5,90	5,92	6,04	5,81	5,92	
					5,92	5,93	5,92	5,92	5,92

Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Fluorspektrum (33)									
Forts. Chem. Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
Auftrennung in Wasserstoffbrückenkonformere: Konformer B1.2									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	F5		δ	-121,0620					
5	F5	F2	J	16,74	16,71	16,81	16,70	16,70	16,73
3	F5	H6	J	9,20	9,16	9,27	9,15	9,16	9,19
4	F5	H3	J	5,91	5,82	5,93	5,92	5,93	5,90
	F5		δ^*	-121,1474					
1	F5	C5	J*	-244,76					
5	F5	F2	J*	16,76	16,70	16,70	–	16,70	
					16,81	16,70	–	–	16,72
3	F5	H6	J*	9,18	–	9,16	9,38	9,16	
					9,27	–	–	9,16	9,23
4	F5	H3	J*	5,93	5,93	–	5,93	5,71	
					6,04	–	5,93	–	5,91

Tabelle 27: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Fluorspektrum der 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1, Kern F5, J aus Satelliten*

Die Fluorkerne F2 und F5 unterliegen einem Hochfeld–Isotopenshift von –88,8 ppb bzw. –85,5 und –85,4 ppb für die beiden beobachteten Konformere. In den Kopplungskonstanten unter Beteiligung des beeinflussten Kerns F5 zeigt sich zwischen beiden Konformeren kein Unterschied. Die chemischen Verschiebungen des Kerns F5 beider Konformere differieren um maximal 0,0014 ppm.

5.1.2.3 Kohlenstoffspektrum der Modellsubstanz B1 und Analysenabschluß

Während in den Protonen– und Fluorresonanzspektren wie zuvor und auch in allen nachfolgenden Fällen nur die ipso–Satelliten studiert wurden, lassen sich in den protonenentkoppelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –Kohlenstoffresonanzspektren die weiteren Isotopomeren identifizieren. Deren chemische Verschiebungen und FC–Kopplungskonstanten finden sich wie erwähnt für alle Modellverbindungen gemeinsam am Ende dieses Kapitels (Kapitel 5.1.5, Tabelle 45).

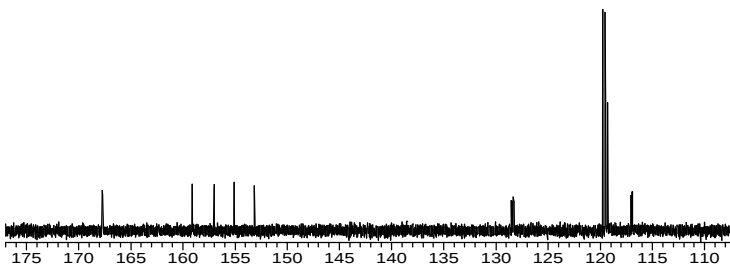


Abbildung 73: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Gesamtansicht; $d_C(-COOH) = 168$ ppm

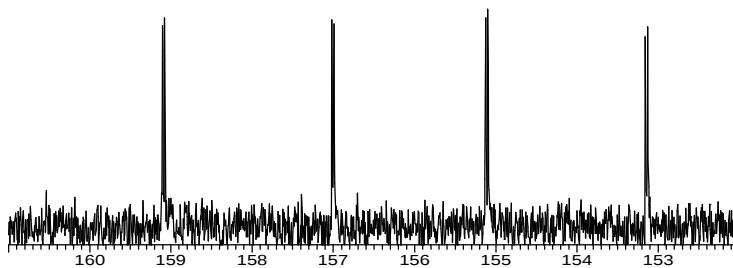


Abbildung 74: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Kerne C2 (links) und C5 (rechts)

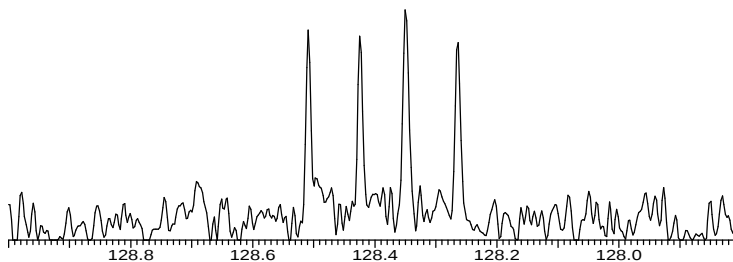


Abbildung 75: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Kern C4

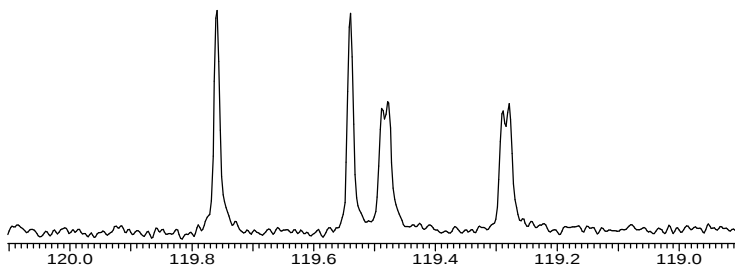


Abbildung 76: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Kerne C6 (links) und C3 (rechts)

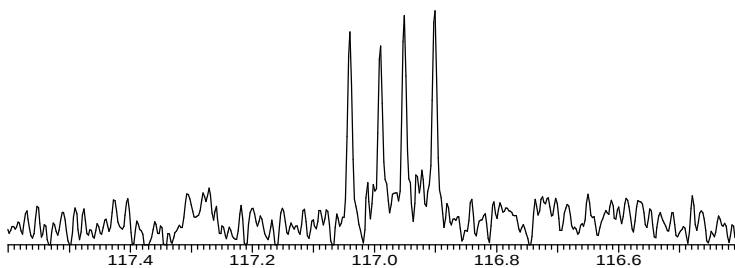


Abbildung 77: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) der 4-Chlor-2,5-difluorbenzoesäure B1, Kern C1

Fluoraromaten: Inkremente für Kohlenstoffverschiebungen						
Substanz 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1)						
Kohlenstoffkern		Lit.	Substituenteneffekt			
δ_e [ppm]	δ_c [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = 128,5$ ppm)			
C1	C1		ipso-COOH	ortho-F	meta-F	para-Cl
117,0	115,5	HM	2,4	–14,3	0,9	–2,0
	117,3	KB	2,1	–13,0	1,6	–1,9
C2	C2		ipso-F	ortho-COOH	meta-Cl	para-F
158,0	161,8	HM	35,1	1,6	1,0	–4,4
	161,9	KB	34,8	1,6	1,4	–4,4
C3	C3		ortho-Cl	ortho-F	meta-F	meta-COOH
119,4	115,2	HM	0,2	–14,3	0,9	–0,1
	117,4	KB	0,4	–13,0	1,6	–0,1
C4	C4		ipso-Cl	ortho-F	meta-F	para-COOH
128,4	126,3	HM	6,4	–14,3	0,9	4,8
	128,6	KB	6,3	–13,0	1,6	5,2
C5	C5		ipso-F	ortho-Cl	meta-COOH	para-F
154,1	159,3	HM	35,1	0,2	–0,1	–4,4
	159,2	KB	34,8	0,4	–0,1	–4,4
C6	C6		ortho-COOH	ortho-F	meta-F	meta-Cl
119,6	117,7	HM	1,6	–14,3	0,9	1,0
	120,1	KB	1,6	–13,0	1,6	1,4

Tabelle 28: Experimentelle (Index e) vs. berechnete (Index c) Kohlenstoffverschiebungen (Quelle HM [45], KB [46]) für Modellsubstanz B1

Die Abschätzungen nach Inkrementensystem führen auch hier zu brauchbaren Vorhersagen der chemischen Verschiebungen. Für den Kern C5 resultiert mit +5,2 ppm die größte Abweichung. Problematisch ist jedoch in diesem Substitutionsmuster, daß die chemischen Verschiebungen der Kerne C1, C3 und C6 sehr ähnliche Werte annehmen und es zumindest für die Kerne C3 und C1 zwischen Experiment und Vorhersage zu einer Vertauschung der Resonanzlagen kommt. Wie im vorhergehenden Fall der 2–Chlor–4,5–difluorbenzoesäure A1 ergeben die Inkrementberechnungen nach Kalinowski, Berger, Braun (KB) [46]

in der Summe (der Einzelinkremente) die besseren Übereinstimmungen mit dem experimentellen Befund.

4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Kopplungskonstanten J [Hz]								
Konsistenz F– vs. H–NMR, Multipl. Analyse vs. Abstandsmessungen								
Auftrennung in Wasserstoffbrückenkonformere: Konformer B1.1								
Quelle heteronukleare J				F	F	H	H	
Quelle homonukleare J				F/H–AB	F/H–AB	F/H–BA	F/H–BA	
n	i	k	par	Multipl.	Ez.Abst.	Multipl.	Ez.Abst.	Mittel
5	F2	F5	J	16,73	16,76	16,76	16,73	16,75
3	F2	H3	J	9,73	9,76	9,73	9,74	9,74
4	F2	H6	J	6,28	6,25	6,24	6,24	6,25
5	H3	H6	J	0,38	0,39	0,37	0,36	0,38
1	F2	C2	J*	-258,64				-258,64
5	F2	F5	J*	16,73	16,73	16,74	16,76	16,74
3	F2	H3	J*	9,75	9,76	9,69	9,71	9,73
4	F2	H6	J*	6,26	6,25	6,24	6,25	6,25
5	H3	H6	J*	0,35	0,35	0,34	0,33	0,34
3	F5	H6	J	9,21	9,19	9,20	9,19	9,20
4	F5	H3	J	5,93	5,90	5,92	5,92	5,92
1	F5	C5	J*	-244,80				-244,80
3	F5	H6	J*	9,21	9,21	9,20	9,20	9,21
4	F5	H3	J*	5,90	5,92	5,90	5,92	5,91
1	C3	H3	J*			171,20		171,20
1	C6	H6	J*			169,44		169,44

Tabelle 29: Konsistenzprüfung zwischen Protonen– und Fluorresonanzspektrum für die Kopplungskonstanten der 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1, Konformer B1.1, J aus Satelliten; Ez.Abst. = Resultat aus Einzelabstandsmessungen*

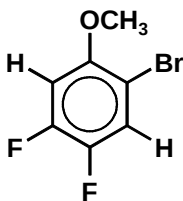
4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure (B1), Kopplungskonstanten J [Hz]								
Konsistenz F– vs. H–NMR, Multipl. Analyse vs. Abstandsmessungen								
Auftrennung in Wasserstoffbrückenkonformere: Konformer B1.2								
Quelle heteronukleare J				F	F	H	H	
Quelle homonukleare J				F/H–AB	F/H–AB	F/H–BA	F/H–BA	
n	i	k	par	Multipl.	Ez.Abst.	Multipl.	Ez.Abst.	Mittel
5	F2	F5	J	16,73	16,76	16,74	16,73	16,74
3	F2	H3	J	9,73	9,76	9,73	9,74	9,74
4	F2	H6	J	6,28	6,25	6,24	6,24	6,25
5	H3	H6	J	0,38	0,39	0,37	0,36	0,38
1	F2	C2	J*	-258,64				-258,64
5	F2	F5	J*	16,73	16,73	16,76	16,72	16,74
3	F2	H3	J*	9,75	9,76	9,69	9,71	9,73
4	F2	H6	J*	6,26	6,25	6,24	6,25	6,25
5	H3	H6	J*	0,35	0,35	0,34	0,33	0,34
3	F5	H6	J	9,20	9,19	9,20	9,19	9,20
4	F5	H3	J	5,91	5,90	5,92	5,92	5,91
1	F5	C5	J*	-244,76				-244,76
3	F5	H6	J*	9,18	9,23	9,20	9,20	9,20
4	F5	H3	J*	5,93	5,91	5,90	5,92	5,92
1	C3	H3	J*			171,20		171,20
1	C6	H6	J*			169,44		169,44

Tabelle 30: Konsistenzprüfung zwischen Protonen– und Fluorresonanzspektrum für die Kopplungskonstanten der 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1, Konformer B1.2, J aus Satelliten; Ez.Abst. = Resultat aus Einzelabstandsmessungen*

Bis auf maximal 0,04 Hz zeigen die beiden Konformere der 4–Chlor–2,5–difluorbenzoesäure B1 identische Spinparameter bei ansonsten spektralen– und verfahrensabhängig wiederum vollständiger Konsistenz.

5.1.3 Modellsubstanz 2–Brom–4,5–difluoranisol A2

Nachfolgend sei zunächst wieder die Struktur der Modellverbindung A2 dargestellt, deren angenommenes Spinsystem ABXY sich ebenfalls zu AMRX vereinfacht.



2-Brom-4,5-difluoranisol
A2, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 98% Nr. PC 5863

Abbildung 78: Molekülstrukturformel der Modellschubstanz A2

5.1.3.1 Protonenspektrum der Modellschubstanz A2

Interessante Effekte zeigt im Protonenspektrum (Abbildung 79 bis Abbildung 88) auch das 2-Brom-4,5-difluoranisol (A2). Hier wird eine Überlagerung der Kopplungen zwischen den Ringprotonen H3 und H6 einerseits und zwischen dem Ringproton H6 mit den Methoxygruppenprotonen (Index M) andererseits deutlich, die prinzipiell zu der Feinstruktur eines Dublett von Quartett führen sollte, bedingt durch Betragsgleichheit beider Kopplungskonstanten jedoch zu einem scheinbaren Quintett führt, von dem meist nur die drei inneren Linien noch hinreichend aufgetrennt werden (Abbildung 83).

Die Methoxygruppe und die Carbonsäurefunktion zeigen entgegengesetzte mesomere Effekte. Der eingangs diskutierte mesomere Effekt des symmetriereduzierenden Substituenten in 1-Position hat nunmehr zur Folge, daß die Resonanzlagen der beiden Protonen und entsprechend der beiden Fluorkerne einander vertauscht sind.

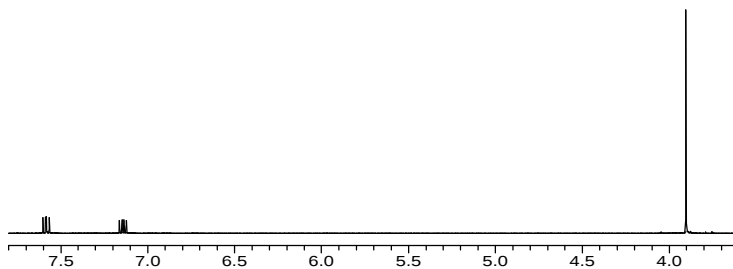


Abbildung 79: Protonenspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Gesamtansicht

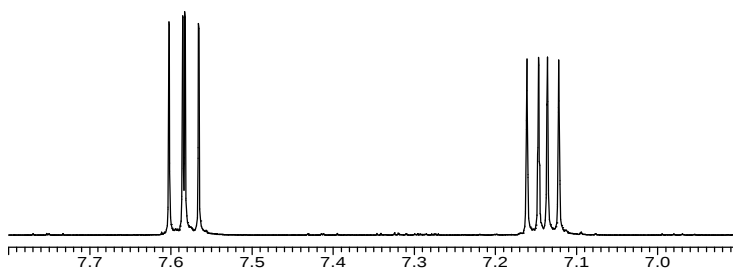


Abbildung 80: Protonenspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Ausschnitt des aromatischen Teilspektrums

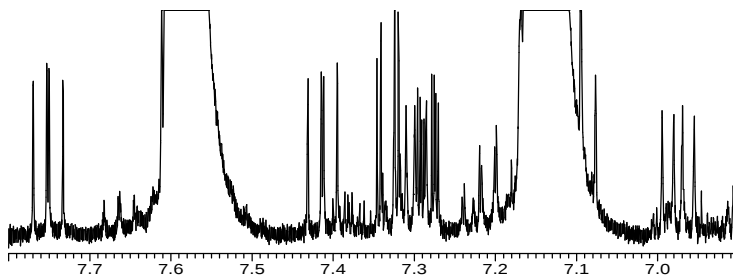


Abbildung 81: Protonenspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, y-Expansion des aromatischen Teilspektrums

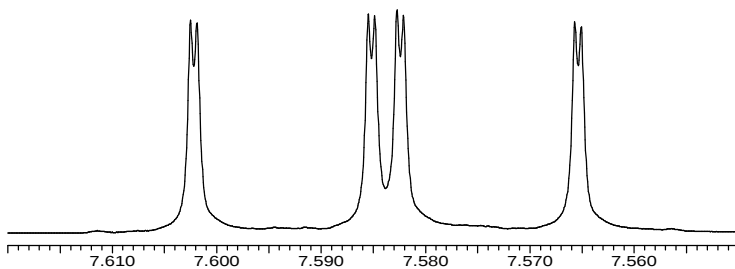


Abbildung 82: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Resonanz des Protons H3

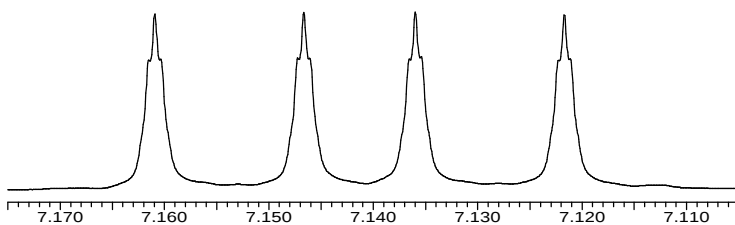


Abbildung 83: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Resonanz des Protons H6

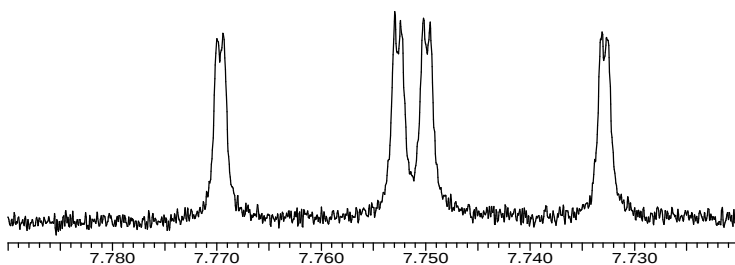


Abbildung 84: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Satellitensignal des Protons H3, Tieffeldteil

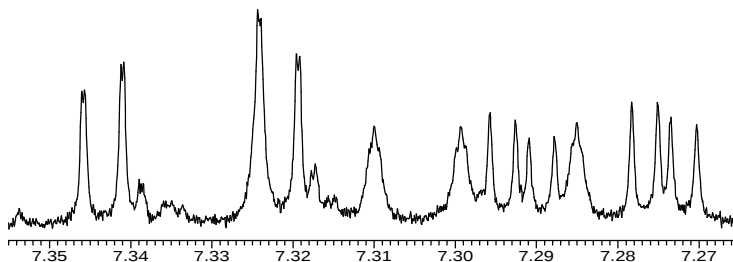


Abbildung 85: Protonenspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Ausschnitt der Tieffeldsatelliten des Protons H6

In vorangehend abgebildetem Spektrenausschnitt gehören, wie am Aufspaltungsmuster deutlich zu erkennen, von rechts gezählt nur die Signale Nr. 5, 10, 11 und 14 bei 7,285 ppm, 7,299 ppm, 7,310 ppm und 7,324 ppm chemischer Verschiebung zur betrachteten Modellverbindung. Die anderen Signale stammen von systemfremden Komponenten.

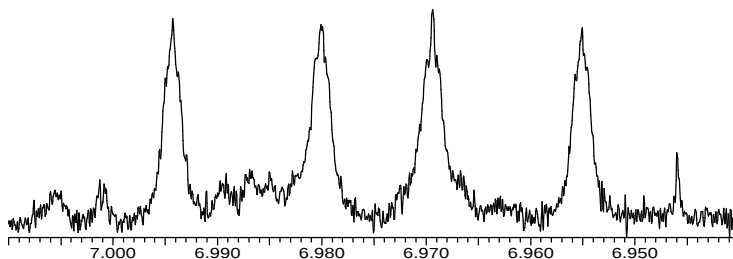


Abbildung 86: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Satellitensignal des Protons H6, Hochfeldteil

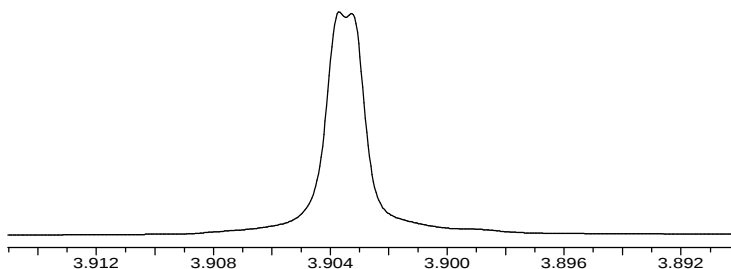


Abbildung 87: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Resonanz der Methoxyprotonen

Auch im Signal der Methoxygruppe bei 3,9 ppm chemischer Verschiebung (Abbildung 87) ist die erwartete Dublettstruktur ersichtlich, die aus der $^5J_{\text{HH}}$ -Fernkopplung zwischen den Methoxyprotonen (Index M) und dem Kern H6 resultiert. Damit ist die Fernkopplung $^5J_{\text{H6HM}}$ bewiesen.

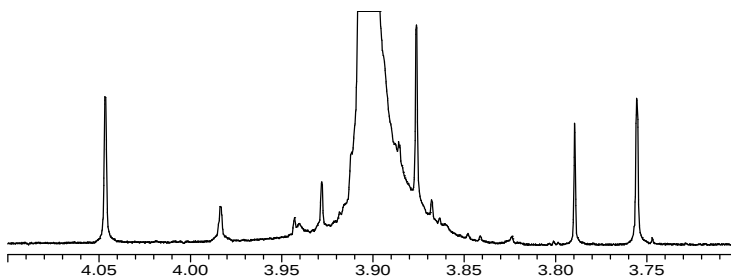


Abbildung 88: Protonenspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, y-Expansion des Methoxyprotonensignals mit Satelliten und Randsignalen

Die y-Expansion des Resonanzsignals der Methoxyprotonen lässt bei 4,05 ppm und 3,75 ppm chemischer Verschiebung auch die zugehörigen $^{13}\text{CH}_3\text{O}$ -Kohlenstoffsatelliten erkennen.

Substanz 2–Brom–4,5–difluoranisol (A2), Protonenresonanzspektrum (51)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 128k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,75126	3886,01	0,5	7,75128	3885,99	0,0	7,75126	3886,00	0,4
	3885,71	0,6		3885,70	0,0		3885,67	0,4
	3877,48	0,6		3877,48	0,0		3877,49	0,4
	3877,20	0,6		3877,21	0,0		3877,17	0,5
	3876,10	0,6		3876,10	0,0		3876,11	0,5
	3875,78	0,6		3875,78	0,0		3875,78	0,4
	3867,55	0,6		3867,54	0,0		3867,62	0,3
	3867,32	0,5		3867,33	0,0		3867,32	0,2
7,58380	3802,24	96,5	7,58380	3802,24	7,0	7,58378	3802,25	68,9
	3801,92	93,4		3801,93	6,9		3801,92	82,4
	3793,73	99,5		3793,72	7,3		3793,73	75,9
	3793,41	97,1		3793,41	7,1		3793,40	79,1
	3792,33	100,0		3792,35	7,4		3792,35	70,9
	3792,04	96,2		3792,04	7,1		3792,03	87,1
	3783,83	95,2		3783,83	7,0		3783,83	75,0
	3783,51	91,0		3783,52	6,8		3783,51	78,7
7,41299	3716,80	0,5	7,41298	3716,81	0,0	7,41296	3716,82	0,3
	3716,48	0,5		3716,49	0,0		3716,48	0,4
	3708,29	0,5		3708,30	0,0		3708,29	0,3
	3707,99	0,5		3707,99	0,0		3707,97	0,4
	3706,89	0,5		3706,89	0,0		3706,92	0,4
	3706,60	0,5		3706,60	0,0		3706,59	0,2
	3698,41	0,6		3698,41	0,0		3698,41	0,5
	3698,09	0,5		3698,08	0,0		3698,08	0,3
			3,90	1952,35	100,0			
			3,90	1952,13	99,3			

Substanz 2–Brom–4,5–difluoranol (A2), Protonenresonanzspektrum (51)								
Forts. Verfahrenvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 128k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,30465			7,30466			7,30462		
	3663,36						3663,35	0,3
	3663,11	1,0		3663,11	0,1			
	3662,92	0,9		3662,91	0,1			
	3656,55							
	3656,25	0,3		3656,25	0,0		3656,28	0,1
	3655,93	0,4		3655,93	0,0		3655,93	0,4
	3655,63	0,3		3655,63	0,0		3655,60	0,1
	3655,38							
	3651,16							
	3650,87	0,3		3650,85	0,0		3650,84	0,2
	3650,61	0,4		3650,61	0,0		3650,58	0,3
	3650,34	0,3		3650,35	0,0		3650,27	0,2
	3649,99							
	3643,99							
	3643,71	0,4		3643,71	0,0		3643,70	0,1
	3643,44	0,5		3643,44	0,0		3643,39	0,7
	3643,16							
	3642,89							
7,14132	3581,68	59,3	7,14130	3581,68	4,3	7,14132	3581,69	66,1
	3581,40	78,9		3581,39	5,8		3581,40	20,4
	3581,11	57,9		3581,11	4,3		3581,12	98,0
	3574,55	60,0		3574,55	4,3		3574,54	71,4
	3574,25	79,4		3574,25	5,8		3574,26	16,6
	3573,98	58,1		3573,98	4,3		3573,98	99,8

Substanz 2–Brom–4,5–difluoranol (A2), Protonenresonanzspektrum (51)								
Forts. Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 128k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,14132	3569,21	59,3	7,14130	3569,20	4,3	7,14132	3569,18	79,8
	3568,91	79,3		3568,91	5,8		3568,91	11,7
	3568,63	58,5		3568,62	4,4		3568,66	100,0
	3562,05	58,6		3562,05	4,3		3562,04	83,3
	3561,78	78,0		3561,77	5,8		3561,77	14,6
	3561,50	57,4		3561,49	4,3		3561,49	90,8
6,97472	3498,67		6,97473			6,97470		
	3498,39	0,2		3498,39	0,0		3498,30	0,1
	3498,03	0,3		3498,03	0,0		3498,05	0,4
	3497,77	0,2		3497,76	0,0		3497,75	0,1
	3497,38							
	3491,47							
	3491,22						3491,15	0,2
	3490,94	0,3		3490,94	0,0		3490,97	0,1
	3490,74	0,2		3490,72	0,0		3490,72	0,2
	3486,20							
	3485,88	0,2		3485,86	0,0		3485,93	0,2
	3485,60	0,3		3485,60	0,0		3485,58	0,3
	3485,39	0,2		3485,38	0,0		3485,24	0,1
	3485,07							
	3479,07							
	3478,77	0,2		3478,77	0,0		3478,76	0,1
	3478,42	0,3		3478,44	0,0		3478,45	0,3
	3478,20	0,2		3478,20	0,0		3478,20	0,1
	3477,90							

Tabelle 31: Protonenfrequenzen von 2–Brom–4,5–difluoranol A2; PP = peak picking

In den Protonenverschiebungen dokumentiert sich ein Hochfeld–Isotopenshift von -1,7 ppb bzw. -1,6 ppb für die Kerne H3 und H6. Die Kopplungen $^5J_{\text{H3H6}}$ und die 5J –Fernkopplung des Kerns H6 in die Methoxygruppe nehmen dem charakteristischen Aufspaltungsmuster entsprechend identische Werte an.

In nachfolgender Tabelle (Tabelle 32) zur Bestimmung der Spinparameter aus den voranstehend aufgelisteten (Tabelle 31) Resonanzlinien des Protonenspektrums ist der homonukleare Kopplungspartner des Protons H6 gekennzeichnet als H3/M, da die Kopplungskonstanten zum Ringproton H3 und zu den Methoxygruppenprotonen (Index M) betragsgleich und somit nicht unterscheidbar sind.

Substanz 2–Brom–4,5–difluoranol (A2), Protonenspektrum (51)										
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]										
n	i	k	par	Multiplett-A.	M	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	H3		δ	7,5838						
3	H3	F4	J	9,89	2	9,91	9,88	9,90	9,90	9,90
4	H3	F5	J	8,52	2	8,51	8,51	8,50	8,53	8,51
5	H3	H6	J	0,31	2	0,32	0,32	0,29	0,32	0,31
	H3		δ^*	7,5821						
1	H3	C3	J*	169,22	2					
3	H3	F4	J*	9,89	2	9,91	9,93	9,93	9,88	
						9,91	9,88	9,88	9,90	9,90
4	H3	F5	J*	8,48	2	8,53	8,51	8,55	8,46	
						8,51	8,49	8,48	8,51	8,51
5	H3	H6	J*	0,30	2	0,30	0,28	0,32	0,23	
						0,32	0,30	0,29	0,32	0,30

Substanz 2–Brom–4,5–difluoranisol (A2), Protonenspektrum (51)										
Forts. Chem. Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]										
n	i	k	par	Multiplett-A.	M	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	H6		δ	7,1413						
3	H6	F5	J	12,49	2	12,47	12,49	12,48		
						12,50	12,47	12,48		12,48
4	H6	F4	J	7,13	2	7,13	7,15	7,13		
						7,16	7,13	7,13		7,14
5	H6	H3/M	J	0,30	5	0,28	0,29	0,30	0,27	
						0,30	0,28	0,27	0,28	0,28
	H6		δ^*	7,1397						
1	H6	C6	J*	165,03	2					
3	H6	F5	J*	12,50	2	–	12,49	12,50	12,58	
						–	12,56	12,54	12,49	
						12,47	12,49	12,47	12,51	
						12,43	12,38	12,31	12,40	
						12,45	12,52	12,54	–	12,48
4	H6	F4	J*	7,15	2	–	7,11	7,18	7,29	
						–	7,17	7,16	7,17	
						7,18	7,10	7,20	7,17	
						7,09	7,03	–	7,13	
						7,11	7,18	7,19	7,17	7,15
5	H6	H3/M	J*	0,28	5	–	0,25	0,19	–	
						0,30	0,32	0,30	0,25	
						0,29	0,26	0,27	0,35	
						0,28	0,27	0,28	0,27	
						0,28	0,36	0,26	0,39	
						0,25	0,28	0,20	–	
						0,32	0,28	0,21	0,32	
						0,30	0,35	0,22	0,30	0,28

Tabelle 32: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Protonenspektrum des 2–Brom–4,5–difluoranisols A2, J* aus Satelliten, Index M steht für die Methoxyprotonen

5.1.3.2 Fluorspektrum der Modells substanz A2

Das Fluorspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2 (Abbildung 89 bis Abbildung 98) zeigt wieder den erwarteten Habitus. Wie unter den entsprechenden Spektrenausschnitten vermerkt, lassen systemfremde Nebensignale auf geringfügige Verunreinigungen schließen.

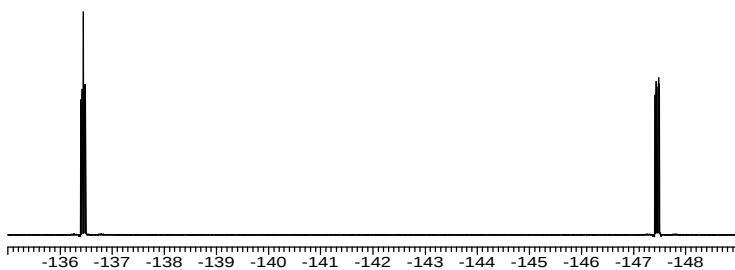


Abbildung 89: Fluorspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Gesamtansicht, Kerne F5 und F4

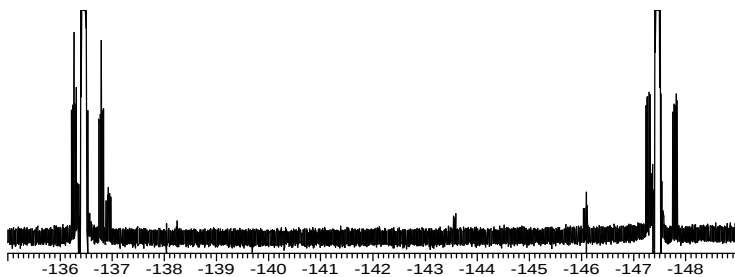


Abbildung 90: Fluorspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, y-Expansion; die beobachtete Verunreinigung deutet auf Spuren wahrscheinlich von Trifluoranisol

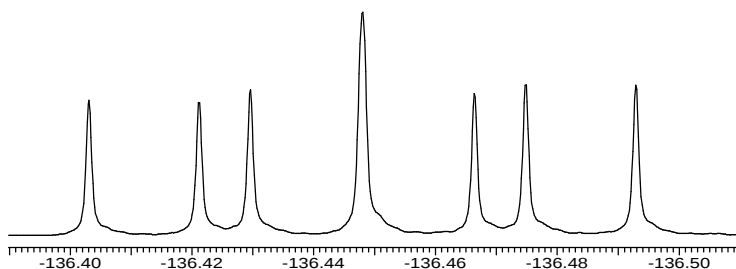


Abbildung 91: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Resonanz des Fluorkerns F5

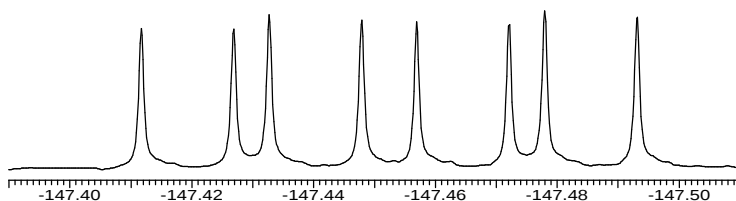


Abbildung 92: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Resonanz des Fluorkerns F4

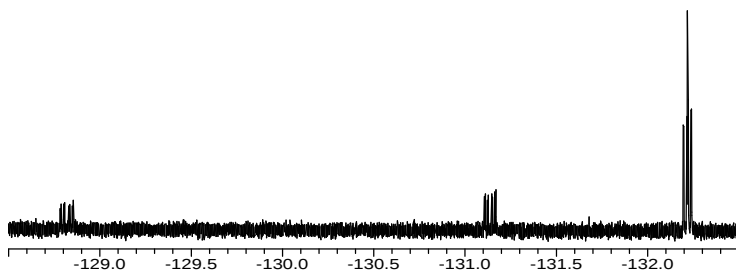


Abbildung 93: Ausschnitt aus dem Fluorspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2 mit Spuren von Trifluoranisol als Verunreinigung

Zuvor abgebildeter Spektrenausschnitt (Abbildung 93) zeigt in geringen Anteilen Signale einer Verunreinigung. Der Habitus dieser Signalgruppe gleicht einem AMX-Spinsystem

mit zwei betragsgleichen Kopplungskonstanten. Wahrscheinlich handelt es sich also um 2,4,5-Trifluoranisol $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{OCH}_3$.

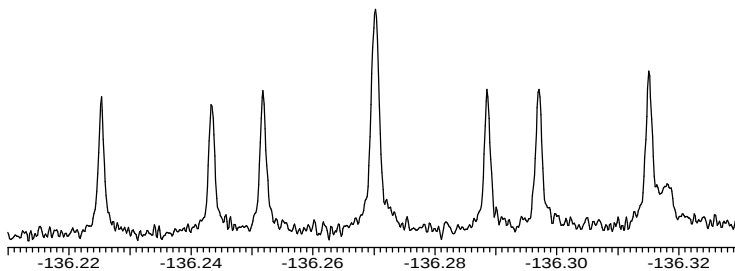


Abbildung 94: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Tieffeldteil

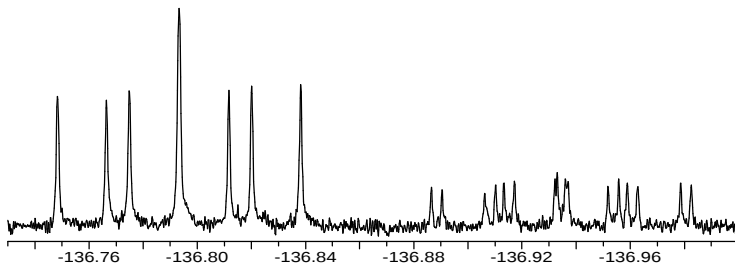


Abbildung 95: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Hochfeldteil, mit Nebensignalen unbestimmter Herkunft (evtl. $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{OCH}_3$)

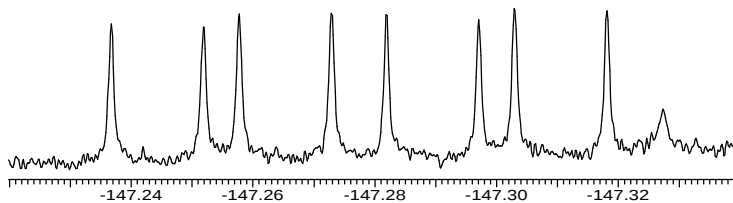


Abbildung 96: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Satellitensignal des Fluorkerns F4, Tiefeldteil

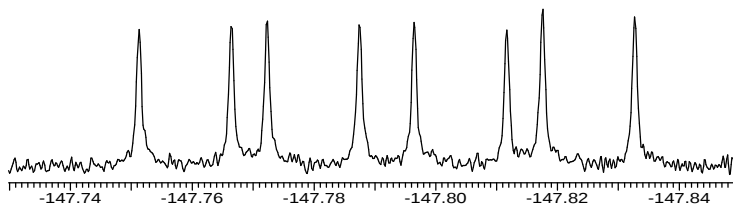


Abbildung 97: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Satellitensignal des Fluorkerns F4, Hochfeldteil

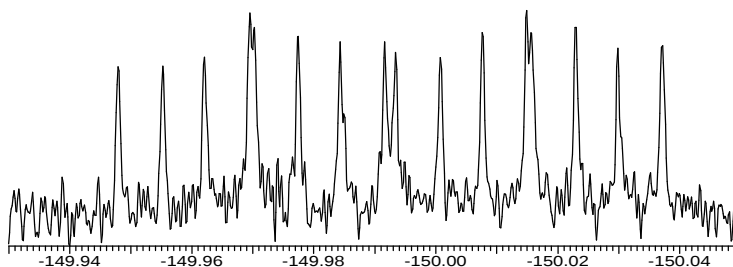


Abbildung 98: Fluorspektrum des 2-Brom-4,5-difluoranisols A2, Randsignale unbestimmter Zuordnung (evtl. $C_6H_2F_3OCH_3$)

Substanz 2–Brom–4,5–difluoranisol (A2), Fluorresonanzspektrum (53)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-136,27021	-64.106,54	0,3	-136,27024	-64.106,53	0,3	-136,27023	-64.106,52	0,2
	-64.115,00	0,3		-64.115,03	0,3		-64.115,03	0,2
	-64.119,01	0,3		-64.119,01	0,3		-64.119,00	0,2
	-64.127,69	0,5		-64.127,69	0,5		-64.127,66	0,5
	-64.136,29	0,3		-64.136,29	0,3		-64.136,31	0,2
	-64.140,31	0,3		-64.140,31	0,3		-64.140,29	0,2
	-64.148,77	0,4		-64.148,80	0,4		-64.148,80	0,3
-136,44804	-64.190,22	60,4	-136,44803	-64.190,18	60,4	-136,44801	-64.190,19	43,0
	-64.198,68	59,5		-64.198,71	60,2		-64.198,71	43,4
	-64.202,69	65,3		-64.202,65	65,3		-64.202,67	48,8
	-64.211,37	100,0		-64.211,33	100,0		-64.211,33	100,0
	-64.219,97	63,5		-64.220,01	63,5		-64.219,99	45,8
	-64.223,99	67,3		-64.223,95	68,2		-64.223,95	50,8
	-64.232,45	67,1		-64.232,48	67,1		-64.232,47	50,5
-136,79337	-64.352,70	0,3	-136,79340	-64.352,73	0,3	-136,79340	-64.352,71	0,2
	-64.361,23	0,3		-64.361,23	0,3		-64.361,23	0,1
	-64.365,18	0,3		-64.365,21	0,3		-64.365,21	0,2
	-64.373,85	0,5		-64.373,85	0,5		-64.373,86	0,4
	-64.382,53	0,3		-64.382,52	0,3		-64.382,52	0,2
	-64.386,47	0,3		-64.386,47	0,3		-64.386,48	0,2
	-64.395,00	0,3		-64.395,00	0,3		-64.395,00	0,2

Substanz 2-Brom-4,5-difluoranol (A2), Fluorresonanzspektrum (53)								
Forts. Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-147,27743	-69.288,43	0,3	-147,27744	-69.288,43	0,3	-147,27741	-69.288,41	0,2
	-69.295,53	0,3		-69.295,56	0,3		-69.295,54	0,2
	-69.298,32	0,3		-69.298,29	0,3		-69.298,30	0,2
	-69.305,42	0,3		-69.305,46	0,3		-69.305,45	0,2
	-69.309,65	0,3		-69.309,69	0,3		-69.309,68	0,2
	-69.316,82	0,3		-69.316,82	0,3		-69.316,81	0,2
	-69.319,55	0,3		-69.319,58	0,4		-69.319,58	0,2
	-69.326,72	0,3		-69.326,72	0,3		-69.326,72	0,2
-147,45246	-69.370,75	62,5	-147,45241	-69.370,74	62,4	-147,45241	-69.370,76	41,1
	-69.377,92	62,2		-69.377,88	62,3		-69.377,89	41,7
	-69.380,64	68,6		-69.380,64	68,5		-69.380,65	48,4
	-69.387,81	66,2		-69.387,77	66,3		-69.387,79	46,4
	-69.392,04	65,6		-69.392,04	65,5		-69.392,04	43,6
	-69.399,21	64,2		-69.399,17	65,1		-69.399,18	43,4
	-69.401,94	70,5		-69.401,93	70,4		-69.401,93	49,4
	-69.409,11	67,6		-69.409,07	68,5		-69.409,07	47,7
-147,79199	-69.530,58	0,3	-147,79199	-69.530,57	0,3	-147,79200	-69.530,55	0,2
	-69.537,68	0,3		-69.537,71	0,3		-69.537,69	0,2
	-69.540,47	0,3		-69.540,43	0,3		-69.540,45	0,2
	-69.547,57	0,3		-69.547,60	0,3		-69.547,59	0,2
	-69.551,80	0,3		-69.551,80	0,3		-69.551,82	0,2
	-69.558,97	0,3		-69.558,97	0,3		-69.558,97	0,2
	-69.561,77	0,3		-69.561,73	0,3		-69.561,74	0,2
	-69.568,87	0,3		-69.568,86	0,3		-69.568,87	0,2

Tabelle 33: Fluorfrequenzen von 2-Brom-4,5-difluoranol A2; PP = peak picking

Substanz 2–Brom–4,5–difluoranol (A2), Fluorspektrum (53)									
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
n	i	k	par	Multipllett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	F5		δ	-136,4480					
3	F5	F4	J	-21,22	-21,15	-21,29	-21,30	-21,08	-21,21
3	F5	H6	J	12,56	12,47	12,69	12,62	12,48	12,57
4	F5	H3	J	8,60	8,46	8,68	8,60	8,46	8,55
	F5		δ^*	-136,5318					
1	F5	C5	J*	-246,18					
3	F5	F4	J*	-21,20	-21,15	-21,29	-21,30	-21,08	
					-21,15	-21,30	-21,29	-21,15	-21,21
3	F5	H6	J*	12,57	12,47	12,69	12,62	12,48	
					12,48	12,62	12,62	12,47	12,56
4	F5	H3	J*	8,57	8,46	8,68	8,60	8,46	
					8,53	8,67	8,68	8,53	8,58
	F4		δ	-147,4524					
3	F4	F5	J	-21,30	-21,29	-21,29	-21,30	-21,30	-21,30
3	F4	H3	J	9,90	9,89	9,89	9,90	9,90	9,90
4	F4	H6	J	7,13	7,17	7,17	7,17	7,17	7,17
	F4		δ^*	-147,5347					
1	F4	C4	J*	-242,14					
3	F4	F5	J*	-21,27	-21,22	-21,29	-21,23	-21,30	
					-21,22	-21,29	-21,30	-21,30	-21,27
3	F4	H3	J*	9,89	9,89	9,89	9,90	9,90	
					9,89	9,89	9,97	9,90	9,90
4	F4	H6	J*	7,15	7,10	7,10	7,17	7,17	
					7,10	7,10	7,17	7,10	7,13

Tabelle 34: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Fluorspektrum des 2–Brom–4,5–difluoranolis A2, J* aus Satelliten

Aus dem Fluorresonanzspektrum des 2–Brom–4,5–difluoranolis A2 ergibt sich ein Hochfeld–Isotopenshift von –82,3 ppb bzw. –83,8 ppb für die Kerne F4 und F5.

5.1.3.3 Kohlenstoffspektrum der Modells substanz A2 und Analysenabschluß

Wie zuvor für die anderen Modellverbindungen, sind nachfolgend die protonenentkoppelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Kohlenstoffresonanzspektren (Abbildung 99 bis Abbildung 104) dargestellt, aus denen sich wieder die höheren FC-Kopplungskonstanten ($n > 1$) gewinnen lassen, die aus den Protonen- und Fluorspektren wegen der Beschränkung auf die ipso-Satellitenanalyse nicht erhältlich waren. Auch für diese Verbindung sind die zugehörigen Parameter in der erwähnten Tabelle am Ende dieses Kapitels (Kapitel 5.1.5, Tabelle 45) zusammengefaßt.

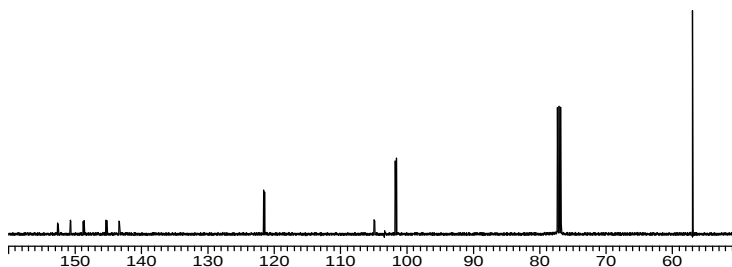


Abbildung 99: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluor-anisols A2, Gesamtansicht; $d_{\text{C}}(\text{CDCl}_3) = 77 \text{ ppm}$, $d_{\text{C}}(-\text{OCH}_3) = 57 \text{ ppm}$

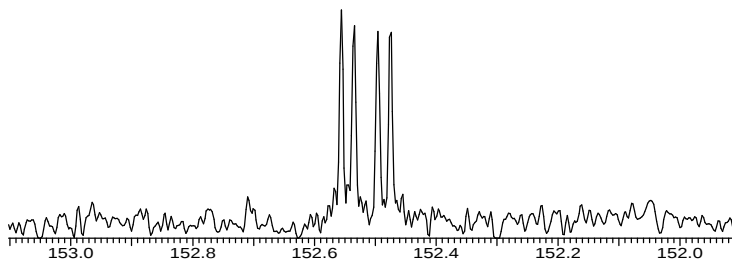


Abbildung 100: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluor-anisols A2, Kern C1

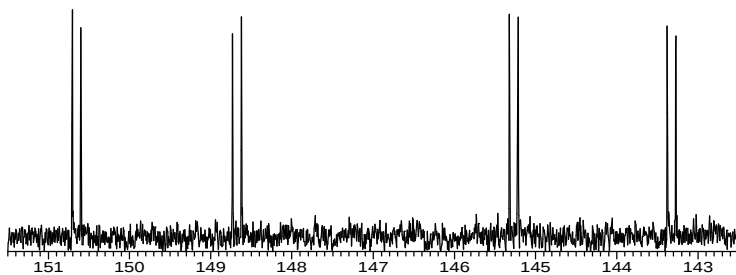


Abbildung 101: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluor-anisols A2, Kerne C5 und C4

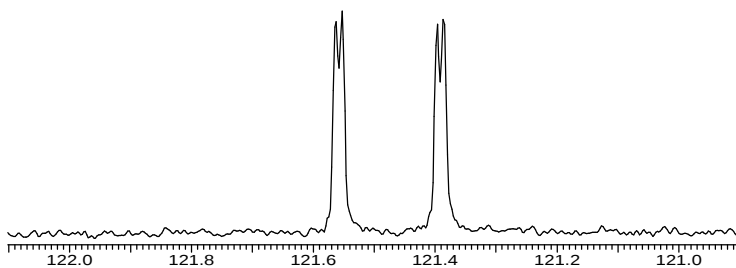


Abbildung 102: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluor-anisols A2, Kern C3

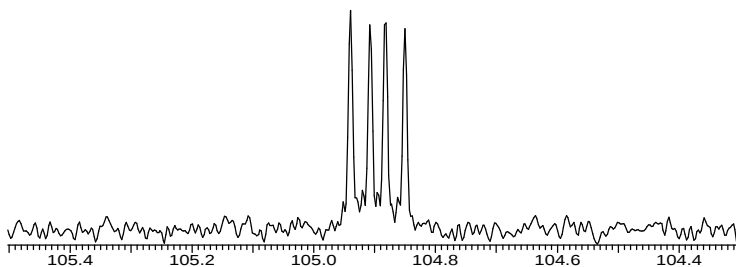


Abbildung 103: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluor-anisols A2, Kern C2

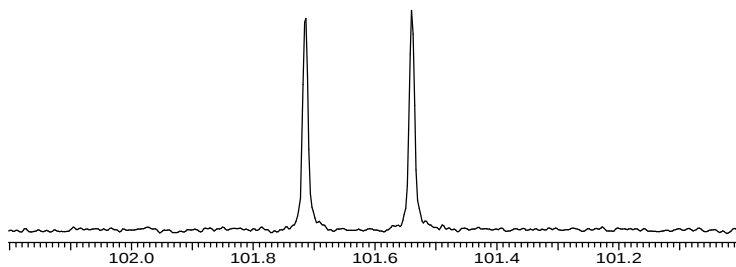


Abbildung 104: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluor-anisols A2, Kern C6

Fluoraromaten: Inkremente für Kohlenstoffverschiebungen						
Substanz 2-Brom-4,5-difluoranisol (A2)						
Kohlenstoffkern		Lit.	Substituenteneffekt			
δ_e [ppm]	δ_c [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = 128,5$ ppm)			
C1	C1		ipso-CH ₃ O	ortho-Br	meta-F	para-F
152,5	159,6	HM	31,3	3,3	0,9	-4,4
	160,3	KB	31,4	3,2	1,6	-4,4
C2	C2		ipso-Br	ortho-CH ₃ O	meta-F	para-F
104,9	104,6	HM	-5,4	-15,0	0,9	-4,4
	105,5	KB	-5,8	-14,4	1,6	-4,4
C3	C3		ortho-Br	ortho-F	meta-F	meta-CH ₃ O
121,5	119,3	HM	3,3	-14,3	0,9	0,9
	121,3	KB	3,2	-13,0	1,6	1,0
C4	C4		ipso-F	ortho-F	meta-Br	para-CH ₃ O
144,3	143,4	HM	35,1	-14,3	2,2	-8,1
	144,2	KB	34,8	-13,0	1,6	-7,7
C5	C5		ipso-F	ortho-F	meta-CH ₃ O	para-Br
149,7	149,2	HM	35,1	-14,3	0,9	-1,0
	149,7	KB	34,8	-13,0	1,0	-1,6
C6	C6		ortho-CH ₃ O	ortho-F	meta-F	meta-Br
101,6	102,3	HM	-15,0	-14,3	0,9	2,2
	104,3	KB	-14,4	-13,0	1,6	1,6

Tabelle 35: Experimentelle (Index e) vs. berechnete (Index c) Kohlenstoffverschiebungen (Quelle HM [45], KB [46]) für Modellsubstanz A2

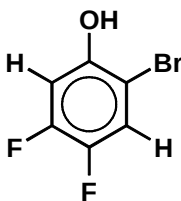
Für das 2-Brom-4,5-difluoranisol A2 ergeben sich in den Kohlenstoffresonanzspektren wieder recht gute Übereinstimmungen zwischen Berechnung und Experiment, einzig die Abweichung für die chemische Verschiebung des Kerns C1 von bis zu 7,8 ppm ist auffallend hoch. Der Fehler ist wohl im Substituenteninkrement der Methoxygruppe in ipso-Position zu suchen.

2-Brom-4,5-difluoranol (A2), Kopplungskonstanten J [Hz]								
Konsistenz F- vs. H-NMR, Multipl. Analyse vs. Abstandsmessungen								
Quelle heteronukleare J				F	F	H	H	
Quelle homonukleare J				F/H-AB	F/H-AB	F/H-BA	F/H-BA	
n	i	k	par	Multipl.	Ez.Abst.	Multipl.	Ez.Abst.	Mittel
3	F4	F5	J	-21,22	-21,21	-21,30	-21,30	-21,26
3	F4	H3	J	9,90	9,90	9,89	9,90	9,90
4	F4	H6	J	7,13	7,17	7,13	7,14	7,14
5	H3/M	H6	J	0,31	0,31	0,30	0,28	0,30
1	F4	C4	J*	-242,14				-242,14
3	F4	F5	J*	-21,20	-21,21	-21,27	-21,27	-21,24
3	F4	H3	J*	9,89	9,90	9,89	9,90	9,90
4	F4	H6	J*	7,15	7,13	7,15	7,15	7,15
5	H3/M	H6	J*	0,30	0,30	0,28	0,28	0,29
3	F5	H6	J	12,56	12,57	12,49	12,48	12,53
4	F5	H3	J	8,60	8,55	8,52	8,51	8,55
1	F5	C5	J*	-246,18				-246,18
3	F5	H6	J*	12,57	12,56	12,50	12,48	12,53
4	F5	H3	J*	8,57	8,58	8,48	8,51	8,54
1	C3	H3	J*			169,22		169,22
1	C6	H6	J*			165,03		165,03

Tabelle 36: Konsistenzprüfung zwischen Protonen- und Fluoresonanzspektrum für die Kopplungskonstanten des 2-Brom-4,5-difluoranol A2, J aus Satelliten; Ez.Abst. = Resultat aus Einzelabstandsmessungen, Index M steht für die Methoxyprotonen*

5.1.4 Modellsubstanz 2-Brom-4,5-difluorphenol A3

Wie nachfolgend veranschaulicht, wird innerhalb der untersuchten Reihe hin zum unten dargestellten 2-Brom-4,5-difluorphenol der Übergang vom ABXY- zum AMRX-Spinsystem immer deutlicher, bedingt durch zunehmende Spreizung der chemischen Verschiebungen beider betrachteter Kerne.



2-Brom-4,5-difluorphenol
A3, Spinsystem ABXY -> AMRX
Apollo 97% Nr. PC 1393 N

Abbildung 105: Molekülstrukturformel der Modellsubstanz A3

5.1.4.1 Protonenspektrum der Modellsubstanz A3

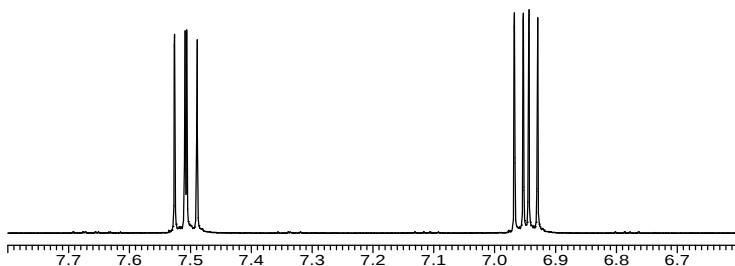


Abbildung 106: Protonenspektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Gesamtansicht

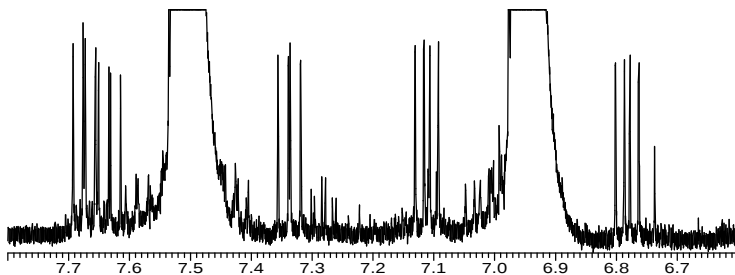


Abbildung 107: Protonenspektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, γ -Expansion

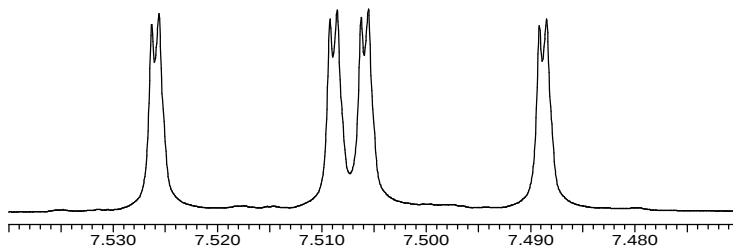


Abbildung 108: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Resonanz des Protons H3

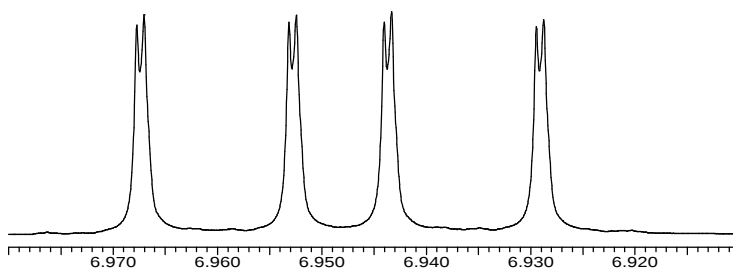


Abbildung 109: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Resonanz des Protons H6

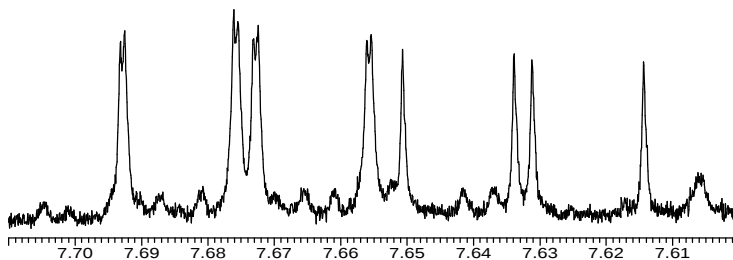


Abbildung 110: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Protons H3, Tieffeldteil

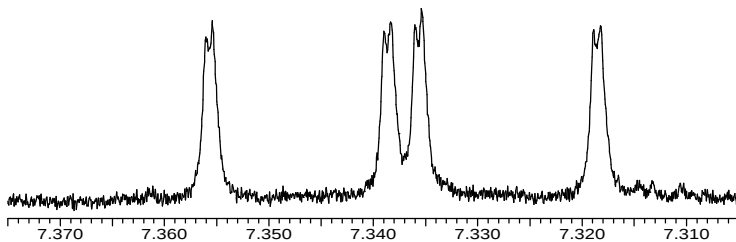


Abbildung 111: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Protons H3, Hochfeldteil

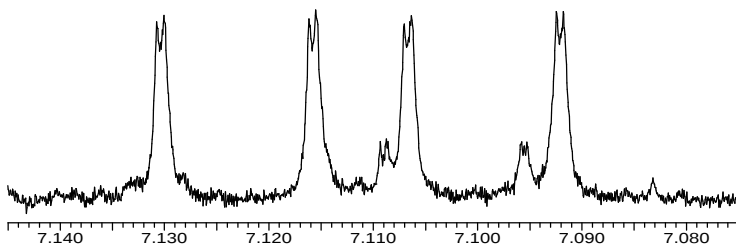


Abbildung 112: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Protons H6, Tieffeldteil, mit Spuren unbestimmter Verunreinigungen

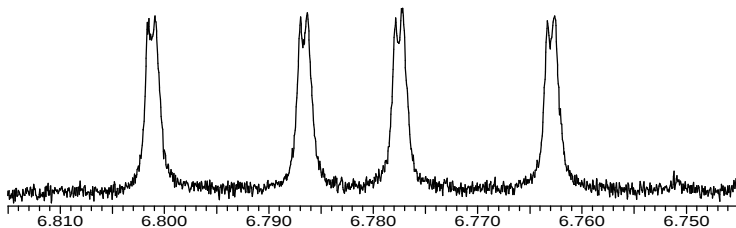


Abbildung 113: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Protons H6, Hochfeldteil

Substanz 2–Brom–4,5–difluorphenol (A3), Protonenresonanzspektrum (61)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 128k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,67428	3847,58	0,5	7,67426	3847,58	0,5	7,67426	3847,57	0,2
	3847,27	0,6		3847,26	0,5		3847,28	0,4
	3839,05	0,6		3839,05	0,6		3839,04	0,3
	3838,74	0,6		3838,73	0,6		3838,69	0,3
	3837,54	0,5		3837,53	0,5		3837,59	0,2
	3837,21	0,6		3837,21	0,5		3837,22	0,0
	3829,01	0,5		3829,00	0,5		3828,98	0,3
	3828,67	0,6		3828,66	0,5		3828,66	0,3
7,50735	3764,13	85,5	7,50735	3764,12	84,1	7,50736	3764,14	40,3
	3763,78	89,2		3763,78	88,6		3763,78	91,3
	3755,59	88,1		3755,58	86,6		3755,59	42,8
	3755,24	91,1		3755,23	90,3		3755,23	88,2
	3754,09	88,2		3754,09	87,1		3754,10	41,0
	3753,74	90,7		3753,73	90,7		3753,74	95,0
	3745,55	84,5		3745,54	83,3		3745,56	42,6
	3745,19	86,5		3745,19	86,3		3745,20	90,0
7,33714	3678,97	0,4	7,33714	3678,97	0,4	7,33710	3678,97	0,2
	3678,67	0,5		3678,66	0,5		3678,61	0,2
	3670,43	0,4		3670,43	0,5		3670,43	0,3
	3670,12	0,5		3670,12	0,5		3670,06	0,3
	3668,96	0,5		3668,95	0,5		3668,95	0,2
	3668,64	0,5		3668,63	0,5		3668,61	0,5
	3660,39	0,5		3660,38	0,5		3660,40	0,3
	3660,05	0,5		3660,05	0,5		3660,05	0,4

Substanz 2–Brom–4,5–difluorphenol (A3), Protonenresonanzspektrum (61)								
Forts. Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 128k			PP zero filled SI = 256k			Deconvolution SI = 256k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
7,11125	3566,30	0,5	7,11125	3566,30	0,5	7,11123	3566,30	0,2
	3565,97	0,5		3565,96	0,5		3565,97	0,3
	3559,00	0,5		3559,00	0,5		3559,00	0,1
	3558,68	0,5		3558,67	0,5		3558,65	0,4
	3554,44	0,5		3554,44	0,5		3554,43	0,3
	3554,09	0,5		3554,08	0,5		3554,10	0,3
	3547,14	0,6		3547,14	0,5		3547,11	0,4
	3546,82	0,5		3546,81	0,5		3546,80	0,1
6,94820	3484,77	95,5	6,94820	3484,76	93,5	6,94823	3484,77	45,8
	3484,42	99,0		3484,41	98,7		3484,41	98,4
	3477,48	96,7		3477,47	94,9		3477,48	45,9
	3477,13	98,6		3477,12	98,4		3477,12	100,0
	3472,91	96,4		3472,91	94,8		3472,92	47,6
	3472,56	100,0		3472,55	100,0		3472,56	98,2
	3465,62	94,3		3465,61	92,7		3465,63	48,4
	3465,27	96,3		3465,26	96,5		3465,27	97,5
6,78208	3401,63	0,4	6,78205	3401,63	0,5	6,78209	3401,63	0,1
	3401,34	0,4		3401,33	0,5		3401,33	0,5
	3394,35	0,4		3394,36	0,5		3394,37	0,3
	3394,03	0,4		3394,03	0,5		3394,03	0,4
	3389,80	0,4		3389,79	0,5		3389,81	0,3
	3389,52	0,5		3389,45	0,5		3389,46	0,3
	3382,52	0,4		3382,52	0,5		3382,53	0,3
	3382,19	0,4		3382,18	0,5		3382,17	0,4

Tabelle 37: Protonenfrequenzen von 2–Brom–4,5–difluorphenol A3; PP = peak picking

Substanz 2–Brom–4,5–difluorphenol (A3), Protonenspektrum (61)									
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	H3		δ	7,5074					
3	H3	F4	J	10,04	10,04	10,04	10,04	10,05	10,04
4	H3	F5	J	8,55	8,54	8,54	8,54	8,55	8,54
5	H3	H6	J	0,35	0,35	0,35	0,35	0,36	0,35
	H3		δ^*	7,5057					
1	H3	C3	J*	168,62					
3	H3	F4	J*	10,06	10,04	10,06	10,04	10,07	
					10,01	10,03	10,04	10,07	10,05
4	H3	F5	J*	8,54	8,53	8,53	8,53	8,54	
					8,54	8,55	8,57	8,59	8,55
5	H3	H6	J*	0,32	0,31	0,31	0,33	0,34	
					0,30	0,31	0,32	0,34	0,32
	H6		δ	6,9482					
3	H6	F5	J	11,85	11,86	11,86	11,86	11,86	11,86
4	H6	F4	J	7,29	7,29	7,29	7,29	7,29	7,29
5	H6	H3	J	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
	H6		δ^*	6,9467					
1	H6	C6	J*	164,63					
3	H6	F5	J*	11,86	11,86	11,88	11,86	11,86	
					11,83	11,82	11,83	11,84	11,85
4	H6	F4	J*	7,29	7,30	7,29	7,30	7,27	
					7,28	7,31	7,28	7,33	7,30
5	H6	H3	J*	0,34	0,33	0,32	0,35	0,32	
					0,29	0,32	0,28	0,33	0,32

Tabelle 38: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Protonenspektrum des 2–Brom–4,5–difluorphenols A3, J* aus Satelliten

Aus den Satelliten des Protonenspektrums des 2–Brom–difluorphenols A3 lässt sich wiederum ein Hochfeld–Isotopenshift von $-1,7$ ppb bzw. $-1,5$ ppb für die Kerne H3 und H6 ablesen.

5.1.4.2 Fluorspektrum der Modellsubstanz A3

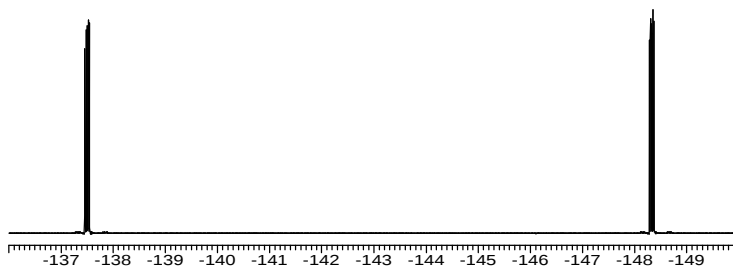


Abbildung 114: Fluorspektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Gesamtansicht

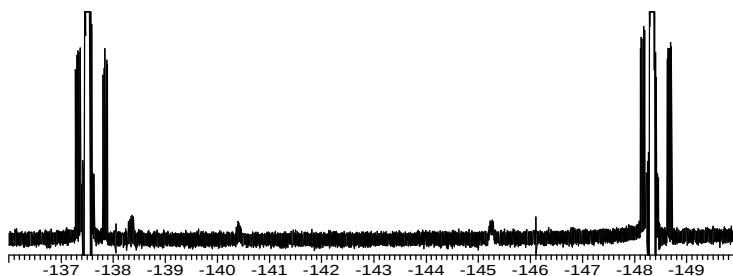


Abbildung 115: Fluorspektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, y-Expansion, mit Spuren von Trifluorphenol als Verunreinigung

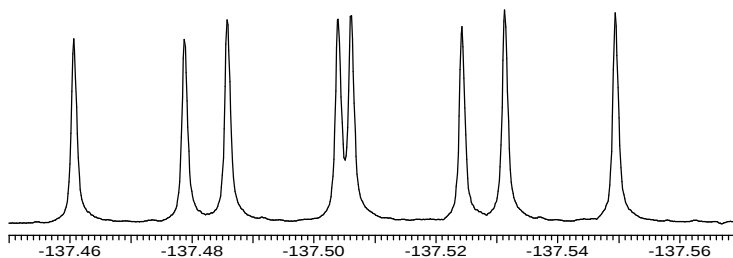


Abbildung 116: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Resonanz des Fluorkerns F5

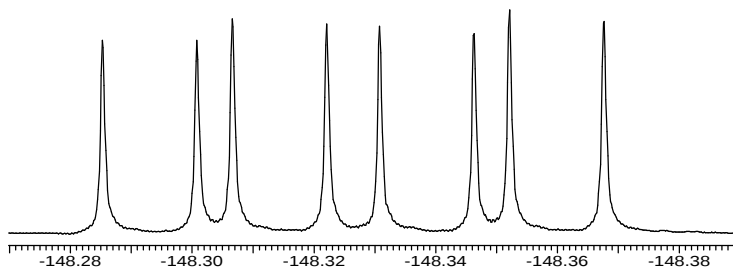


Abbildung 117: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Resonanz des Fluorkerns F4

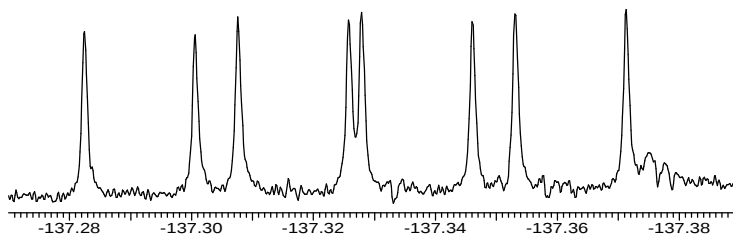


Abbildung 118: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Tieffeldteil

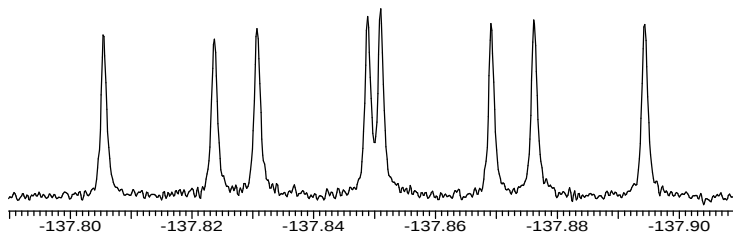


Abbildung 119: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Fluorkerns F5, Hochfeldteil

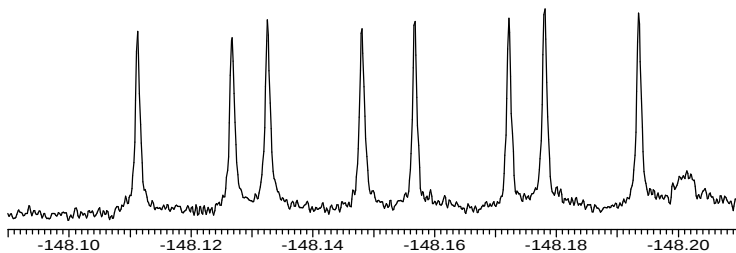


Abbildung 120: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Fluorkerns F4, Tieffeldteil

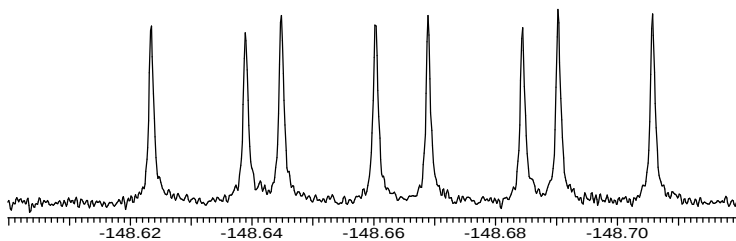


Abbildung 121: Spektrum des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Satellitensignal des Fluorkerns F4, Hochfeldteil

Substanz 2–Brom–4,5–difluorphenol (A3), Fluoresonanzspektrum (63)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-137,32684	-64.604,03	0,4	-137,32683	-64.603,98	0,4	-137,32686	-64.604,01	0,4
	-64.612,56	0,4		-64.612,51	0,4		-64.612,54	0,3
	-64.615,86	0,5		-64.615,85	0,5		-64.615,86	0,4
	-64.624,39	0,5		-64.624,42	0,4		-64.624,42	0,4
	-64.625,39	0,5		-64.625,38	0,5		-64.625,41	0,4
	-64.633,93	0,4		-64.633,95	0,4		-64.633,96	0,4
	-64.637,23	0,5		-64.637,25	0,5		-64.637,27	0,5
	-64.645,83	0,5		-64.645,78	0,5		-64.645,82	0,4
-137,50504	-64.687,85	82,6	-137,50500	-64.687,84	82,5	-137,50505	-64.687,86	82,0
	-64.696,38	82,3		-64.696,37	82,2		-64.696,41	83,1
	-64.699,68	91,0		-64.699,71	91,4		-64.699,71	95,8
	-64.708,29	91,3		-64.708,24	92,7		-64.708,26	89,7
	-64.709,29	92,9		-64.709,24	94,5		-64.709,27	93,8
	-64.717,82	88,1		-64.717,78	88,3		-64.717,82	87,2
	-64.721,12	95,5		-64.721,11	95,6		-64.721,13	100,0
	-64.729,65	94,3		-64.729,64	94,2		-64.729,67	99,2
-137,84991	-64.850,12	0,4	-137,84991	-64.850,14	0,4	-137,84995	-64.850,16	0,4
	-64.858,72	0,4		-64.858,71	0,4		-64.858,71	0,4
	-64.862,02	0,4		-64.862,01	0,4		-64.862,02	0,4
	-64.870,55	0,5		-64.870,54	0,5		-64.870,56	0,4
	-64.871,56	0,5		-64.871,55	0,5		-64.871,55	0,4
	-64.880,09	0,4		-64.880,08	0,4		-64.880,11	0,4
	-64.883,39	0,4		-64.883,41	0,5		-64.883,43	0,4
	-64.891,99	0,4		-64.891,95	0,4		-64.891,97	0,4

Substanz 2–Brom–4,5–difluorphenol (A3), Fluorresonanzspektrum (63)								
Forts. Verfahrenvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 256k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-148,15241	-69.699,95	0,5	-148,15235	-69.699,94	0,5	-148,15239	-69.699,95	0,3
	-69.707,26	0,5		-69.707,21	0,5		-69.707,23	0,4
	-69.709,98	0,5		-69.709,97	0,5		-69.709,99	0,4
	-69.717,30	0,5		-69.717,25	0,5		-69.717,28	0,4
	-69.721,39	0,5		-69.721,34	0,5		-69.721,36	0,4
	-69.728,63	0,5		-69.728,62	0,5		-69.728,64	0,4
	-69.731,42	0,5		-69.731,38	0,5		-69.731,40	0,4
	-69.738,67	0,5		-69.738,66	0,5		-69.738,68	0,4
-148,32645	-69.781,83	86,5	-148,32644	-69.781,86	87,2	-148,32645	-69.781,87	73,7
	-69.789,15	86,4		-69.789,14	86,4		-69.789,16	74,4
	-69.791,87	96,2		-69.791,90	96,8		-69.791,90	85,3
	-69.799,19	93,7		-69.799,17	93,7		-69.799,20	84,6
	-69.803,27	92,8		-69.803,26	92,8		-69.803,27	77,8
	-69.810,59	89,5		-69.810,54	91,7		-69.810,56	77,0
	-69.813,31	100,0		-69.813,30	100,0		-69.813,30	87,9
	-69.820,63	95,0		-69.820,58	97,3		-69.820,60	85,8
-148,66461	-69.941,02	0,5	-148,66458	-69.940,97	0,5	-148,66461	-69.940,99	0,3
	-69.948,26	0,4		-69.948,25	0,4		-69.948,28	0,3
	-69.951,06	0,5		-69.951,01	0,5		-69.951,05	0,4
	-69.958,30	0,5		-69.958,32	0,5		-69.958,34	0,4
	-69.962,39	0,5		-69.962,37	0,5		-69.962,39	0,3
	-69.969,70	0,4		-69.969,69	0,4		-69.969,69	0,3
	-69.972,42	0,5		-69.972,41	0,5		-69.972,44	0,4
	-69.979,74	0,5		-69.979,73	0,5		-69.979,73	0,4

Tabelle 39: Fluorfrequenzen von 2–Brom–4,5–difluorphenol A3; PP = peak picking

Substanz 2–Brom–4,5–difluorphenol (A3), Fluorspektrum (63)									
Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]									
n	i	k	par	Multiplett-A.	Einzelabstandsmessungen				Mittel
	F5		δ	-137,5050					
3	F5	F4	J	-21,40	-21,44	-21,44	-21,44	-21,36	-21,42
3	F5	H6	J	11,87	11,83	11,91	11,83	11,83	11,85
4	F5	H3	J	8,53	8,53	8,61	8,53	8,53	8,55
	F5		δ^*	-137,5884					
1	F5	C5	J*	-246,16					
3	F5	F4	J*	-21,40	-21,36	-21,37	-21,37	-21,44	
					-21,44	-21,37	-21,37	-21,44	-21,40
3	F5	H6	J*	11,86	11,83	11,83	11,84	11,90	
					11,90	11,83	11,83	11,90	11,86
4	F5	H3	J*	8,55	8,53	8,53	8,54	8,60	
					8,60	8,53	8,53	8,60	8,56
	F4		δ	-148,3264					
3	F4	F5	J	-21,40	-21,44	-21,44	-21,44	-21,44	-21,44
3	F4	H3	J	10,04	10,04	10,04	10,04	10,04	10,04
4	F4	H6	J	7,28	7,32	7,32	7,32	7,32	7,32
	F4		δ^*	-148,4085					
1	F4	C4	J*	-241,05					
3	F4	F5	J*	-21,41	-21,44	-21,37	-21,44	-21,37	
					-21,37	-21,44	-21,36	-21,44	-21,40
3	F4	H3	J*	10,04	10,03	10,04	10,03	10,04	
					10,04	10,04	10,03	10,04	10,04
4	F4	H6	J*	7,29	7,31	7,32	7,24	7,25	
					7,24	7,24	7,31	7,32	7,28

Tabelle 40: Bestimmung und Zuordnung der Kopplungen aus dem Fluorspektrum des 2–Brom–4,5–difluorphenols A3, J* aus Satelliten

Der Hochfeld–Isotopenshift für die beiden Fluorkerne F4 und F5 wird bestimmt zu –82,1 ppb bzw. –83,4 ppb.

5.1.4.3 Kohlenstoffspektrum der Modells substanz A3 und Analysenabschluß

Die aus dem nachfolgend dargestellten protonenentkoppelten Kohlenstoffresonanzspektrum (Abbildung 122 bis Abbildung 126) gewonnenen Spinparameter sind wie erwähnt für alle betrachteten Modellverbindungen zusammen am Ende dieses Kapitels in einer gemeinsamen Übersichtstabelle (Tabelle 45) aufgelistet.

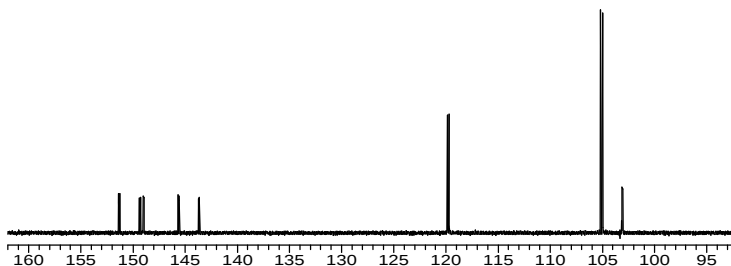


Abbildung 122: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Gesamtansicht

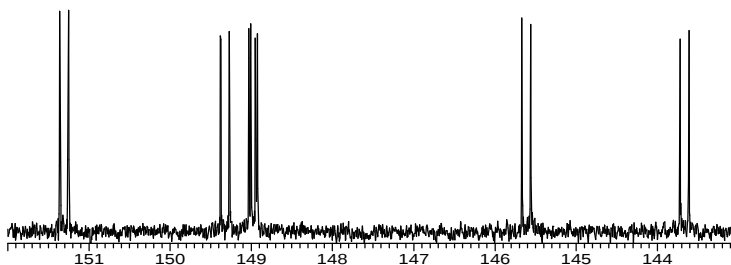


Abbildung 123: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Kerne C5 (links), C1(mitten), C4 (rechts)

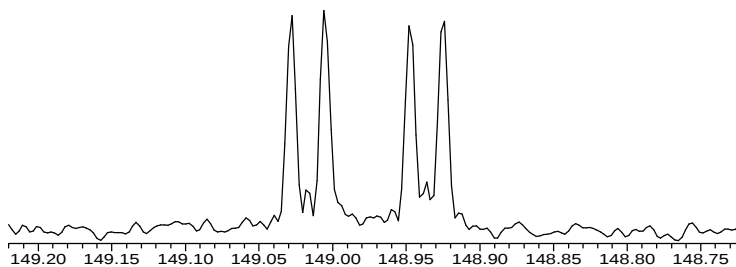


Abbildung 124: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Kern C1

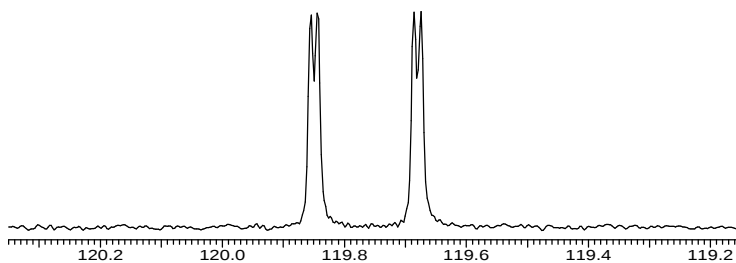


Abbildung 125: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Kern C3

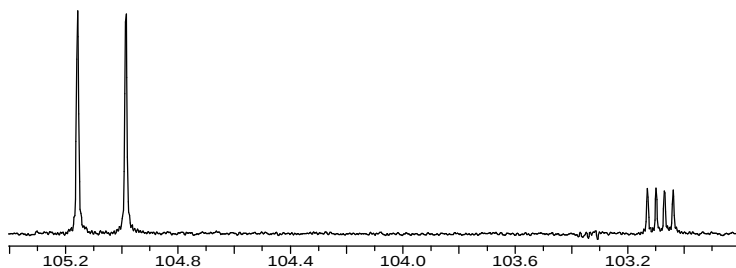


Abbildung 126: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, Kerne C6 (links) und C2 (rechts)

Fluoraromaten: Inkremente für Kohlenstoffverschiebungen						
Substanz 2-Brom-4,5-difluorphenol (A3)						
Kohlenstoffkern		Lit.	Substituenteneffekt			
δ_e [ppm]	δ_c [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = 128,5$ ppm)			
C1	C1		ipso-OH	ortho-Br	meta-F	para-F
149,0	155,2	HM	26,9	3,3	0,9	-4,4
	155,8	KB	26,9	3,2	1,6	-4,4
C2	C2		ipso-Br	ortho-OH	meta-F	para-F
103,1	107,0	HM	-5,4	-12,6	0,9	-4,4
	107,1	KB	-5,8	-12,8	1,6	-4,4
C3	C3		ortho-Br	ortho-F	meta-F	meta-OH
119,8	120,0	HM	3,3	-14,3	0,9	1,6
	121,7	KB	3,2	-13,0	1,6	1,4
C4	C4		ipso-F	ortho-F	meta-Br	para-OH
144,6	143,9	HM	35,1	-14,3	2,2	-7,6
	144,5	KB	34,8	-13,0	1,6	-7,4
C5	C5		ipso-F	ortho-F	meta-OH	para-Br
150,3	149,9	HM	35,1	-14,3	1,6	-1,0
	150,1	KB	34,8	-13,0	1,4	-1,6
C6	C6		ortho-OH	ortho-F	meta-F	meta-Br
105,1	104,7	HM	-12,6	-14,3	0,9	2,2
	105,9	KB	-12,8	-13,0	1,6	1,6

Tabelle 41: Experimentelle (Index *e*) vs. berechnete (Index *c*) Kohlenstoffverschiebungen (Quelle HM [45], KB [46]) für Modellsubstanz A3

Größere Abweichungen ergeben sich für die Kohlenstoffverschiebungen des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3 vor allem für die Kerne C1 und C2 mit bis zu +6,8 ppm. Für die Kerne C2 und C6 ergeben die Inkrementberechnungen sogar eine Vertauschung der zugehörigen chemischen Verschiebungen. Hier zeigen sich deutlich die Grenzen der Berechnungsmodelle nach Inkrementsystemen.

2-Brom-4,5-difluorphenol (A3), Kopplungskonstanten J [Hz]								
Konsistenz F- vs. H-NMR, Multipl. Analyse vs. Abstandsmessungen								
Quelle heteronukleare J				F	F	H	H	
Quelle homonukleare J				F/H-AB	F/H-AB	F/H-BA	F/H-BA	
n	i	k	par	Multipl.	Ez.Abst.	Multipl.	Ez.Abst.	Mittel
3	F4	F5	J	-21,40	-21,42	-21,40	-21,44	-21,42
3	F4	H3	J	10,04	10,04	10,04	10,04	10,04
4	F4	H6	J	7,28	7,32	7,29	7,29	7,30
5	H3	H6	J	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
1	F4	C4	J*	-241,05				-241,05
3	F4	F5	J*	-21,40	-21,40	-21,41	-21,40	-21,40
3	F4	H3	J*	10,04	10,04	10,06	10,05	10,05
4	F4	H6	J*	7,29	7,28	7,29	7,30	7,29
5	H3	H6	J*	0,32	0,32	0,34	0,32	0,33
3	F5	H6	J	11,87	11,85	11,85	11,86	11,86
4	F5	H3	J	8,53	8,55	8,55	8,54	8,54
1	F5	C5	J*	-246,16				-246,16
3	F5	H6	J*	11,86	11,86	11,86	11,85	11,86
4	F5	H3	J*	8,55	8,56	8,54	8,55	8,55
1	C3	H3	J*			168,62		168,62
1	C6	H6	J*			164,63		164,63

Tabelle 42: Konsistenzprüfung zwischen Protonen- und Fluorresonanzspektrum für die Kopplungskonstanten des 2-Brom-4,5-difluorphenols A3, J aus Satelliten; Ez.Abst. = Resultat aus Einzelabstandsmessungen*

5.1.5 Modellsubstanzen der Fluoraromaten im abschließenden Vergleich

Zum Abschluß der vergleichenden Untersuchungen an aromatischen Modellsubstanzen als Vorbereitung zur Deceptively-simple-Spektralanalyse der Zielverbindungen A und B seien die Ergebnisse nachfolgend in Übersichtstabellen zusammengestellt (Tabelle 43 bis Tabelle 46). Verzeichnet sind chemische Verschiebungen, Resonanzfrequenzen, Halbwertsbreiten und alle bestimmbar Kopplungskonstanten sowohl aus Resonanz- als auch aus ^{13}C -Satellitensignalen. Die Diskussion der Ergebnisse wurde bereits am Anfang des Kapitels (einleitende Worte zu Kapitel 5.1) vorweggenommen.

Übersicht Fluoraromaten Vergleichsverbindungen						
Kern-/Spektralparameter δ [ppm], ν [Hz], Hwb [Hz]; $\delta^*/\nu^*/\text{Hwb}^*$ aus Satelliten						
Kern	par	A1	B1.1	B1.2	A2	A3
H3	δ	7,596	7,547	7,547	7,584	7,507
H3	δ^*	7,594	7,545	7,545	7,582	7,506
H6	δ	7,887	7,800	7,800	7,141	6,948
H6	δ^*	7,885	7,799	7,799	7,140	6,947
F4/2	δ	-130,966	-112,475	-112,475	-147,452	-148,326
F4/2	δ^*	-131,051	-112,564	-112,564	-147,535	-148,408
F5	δ	-139,154	-121,061	-121,062	-136,448	-137,505
F5	δ^*	-139,238	-121,146	-121,147	-136,532	-137,588
H3	ν	3.798,9	3.774,4	3.774,4	3.792,9	3.754,7
H3	ν^*	3.798,1	3.773,6	3.773,6	3.792,0	3.753,8
H6	ν	3.944,3	3.901,2	3.901,2	3.571,6	3.475,0
H6	ν^*	3.943,5	3.900,5	3.900,5	3.570,8	3.474,2
F4/2	ν	-61.631,7	-52.929,8	-52.929,8	-69.389,9	-69.801,2
F4/2	ν^*	-61.671,3	-52.971,6	-52.971,6	-69.428,6	-69.839,8
F5	ν	-65.484,9	-56.970,1	-56.970,8	-64.211,3	-64.708,7
F5	ν^*	-65.524,3	-57.010,4	-57.011,0	-64.250,8	-64.748,0
H3	Hwb	0,7	0,8	0,8	0,6	0,7
H3	Hwb*	0,9	1,4	1,4	0,6	0,7
H6	Hwb	0,7	0,8	0,8	0,9	0,7
H6	Hwb*	0,9	1,9	1,9	0,9	0,8
F4/2	Hwb	0,6	0,8	0,8	0,5	0,4
F4/2	Hwb*	0,5	0,7	0,7	0,4	0,4
F5	Hwb	0,6	0,6	–	0,5	0,5
F5	Hwb*	0,5	0,5	–	0,5	0,5

Tabelle 43: Experimentalparameter und Resonanzen der Modellschubstanzen im Vergleich

Ergebnisübersicht Spektralanalyse Fluoraromaten Vergleichssubstanzen								
Chem. Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonst. J [Hz]; δ^*/J^* aus Satelliten								
n	i	k	par	A1	B1.1	B1.2	A2	A3
	F4/2		δ	-130,966	-112,475	-112,475	-147,452	-148,326
	F4/2		δ^*	-131,051	-112,564	-112,564	-147,535	-148,408
	F5		δ	-139,154	-121,061	-121,062	-136,448	-137,505
	F5		δ^*	-139,238	-121,146	-121,147	-136,532	-137,588
	H3		δ	7,596	7,547	7,547	7,584	7,507
	H3		δ^*	7,594	7,545	7,545	7,582	7,506
	H6		δ	7,887	7,800	7,800	7,141	6,948
	H6		δ^*	7,885	7,799	7,799	7,140	6,947
3	F4	F5	J	-21,11			-21,26	-21,42
5	F2	F5	J		16,75	16,74		
3	F4/2	H3	J	10,30	9,74	9,74	9,90	10,04
4	F4/2	H6	J	8,56	6,25	6,25	7,14	7,30
5	H3	H6	J	0,36	0,38	0,38	0,30	0,35
1	F4/2	C4/2	J*	-255,65	-258,64	-258,64	-242,14	-241,05
1	C3	H3	J*	171,20	171,20	171,20	169,22	168,62
1	C6	H6	J*	169,21	169,44	169,44	165,03	164,63
3	F4	F5	J*	-21,11			-21,24	-21,40
5	F2	F5	J*		16,74	16,74		
3	F4/2	H3	J*	10,31	9,73	9,73	9,90	10,05
4	F4/2	H6	J*	8,55	6,25	6,25	7,15	7,29
5	H3	H6	J*	0,34	0,34	0,34	0,29	0,33
3	F5	H6	J	10,83	9,20	9,20	12,53	11,86
4	F5	H3	J	7,09	5,92	5,91	8,55	8,54
1	F5	C5	J*	-248,51	-244,80	-244,76	-246,18	-246,16
3	F5	H6	J*	10,82	9,21	9,20	12,53	11,86
4	F5	H3	J*	7,08	5,91	5,92	8,54	8,55

Tabelle 44: Kernresonanzspektroskopische Spinparameter der Modellsubstanzen im Vergleich

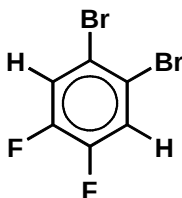
Fluoraromaten, Multipliettanalyse der C{H}–Kohlenstoffresonanzspektren									
Substanz						A1	B1	A2	A3
Spektrum						021002	041002	031003	011003
n_A	n_B	i_A	i_B	k	par	Verschieb. δ [ppm], Kopplungen J [Hz]			
		C1	C1		δ	124,528	116,970	152,515	148,976
3	2	F5	F2	C1	J	5,45	11,20	7,57	10,14
4	3	F4	F5	C1	J	3,94	6,36	2,72	2,88
		C2	C2		δ	131,376	158,046	104,894	103,084
3	1	F4	F2	C2	J	8,63	−262,79	7,27	7,57
4	4	F5	F5	C2	J	3,78	3,03	3,94	3,94
		C3	C3		δ	120,855	119,384	121,474	119,765
2	2	F4	F2	C3	J	20,28	25,13	20,89	21,34
3	3	F5	F5	C3	J		1,21	1,21	1,36
		C4	C4		δ	152,770	128,387	144,295	144,637
1	2	F4	F5	C4	J	−260,82	20,13	−244,63	−245,08
2	3	F5	F2	C4	J	13,47	10,75	13,62	13,78
		C5	C5		δ	148,600	154,123	149,664	150,314
1	1	F5	F5	C5	J	−251,44	−247,50	−248,41	−248,86
2	4	F4	F2	C5	J	12,56	3,48	13,47	13,62
		C6	C6		δ	121,570	119,648	101,626	105,070
2	2	F5	F5	C6	J	19,98	27,55	21,80	21,80
3	3	F4	F2	C6	J	2,12			

Tabelle 45: Spinparameter aus den Kohlenstoffresonanzspektren der Modellsubstanzen im Vergleich; Kopplungskonstanten ${}^nJ_{ik}$, Indizes A/B je nach Substitutionsmuster

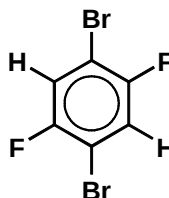
Erwartungsbereiche der Fluor–Kohlenstoff–Kopplungen ${}^nJ_{FC}$ [Hz]				
n	1	2	3	4
Literatur	245	20	8	3
Experiment	244 – 263	11 – 28	1 – 11	2 – 4

Tabelle 46: Experimentelle Erwartungsbereiche der FC–Kopplungskonstanten im Vergleich mit Lehrbuchdaten, [45][28][46]

5.2 Zielsubstanzen



1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A
Symmetrie C_{2v} , Spinsystem $[AX]_2$
Aldrich 98% Nr. 26,423-7



1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B
Symmetrie C_{2h} , Spinsystem $[AX]_2$
Aldrich 98% Nr. 26,424-5

Abbildung 127: Zielsubstanzen als Beispiel deceptively simple triplets erzeugender Systeme

Für die beiden eigentlichen Zielverbindungen 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A und 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B (beide Spinsystem $[AX]_2$) wurden direkt von Hand Hochpräzisionsspektren aufgenommen. Abbildungen der Protonen- (Abbildung 129 bis Abbildung 133 (A); Abbildung 153 bis Abbildung 157 (B)), Fluor- (Abbildung 134 bis Abbildung 139 (A); Abbildung 158 bis Abbildung 163 (B)), der protonenentkoppelten Fluor- (Abbildung 140, Abbildung 141 (A); Abbildung 164, Abbildung 165 (B)) sowie der protonenentkoppelten (Abbildung 143 bis Abbildung 146 (A); Abbildung 170 bis Abbildung 173 (B)) und -gekoppelten (Abbildung 148 bis Abbildung 151 (A); Abbildung 174 bis Abbildung 177 (B)) Kohlenstoffspektren beider Substanzen finden sich zur Orientierung wiederum nachfolgend. Im Rahmen der erwähnten Wahlpflichtarbeit war nach fehlgeschlagenen Iterationsversuchen mittels der Programme SPIN-A-AT [47] und LAOCOON V versucht worden, einen Zugang über das Kohlenstoffresonanzspektrum zu finden. Dieses erlaubt jedoch nicht, Kopplungskonstanten direkt abzulesen, vielmehr spiegeln sich in den Linienabständen lediglich Linearkombinationen verschiedener Kopplungen wider. Einzig gelang es, die beobachteten Resonanzsignale den symmetriebedingt nur noch drei verbleibenden möglichen Isotopenpositionen zuzuordnen, indem die charakteristischen, hohen Erwartungswerte der $^1J_{CH}$ - und $^1J_{FC}$ -Kopplungskonstanten zur Analyse her-

angezogen wurden. Dieser Befund ließ sich dann durch Berechnung der hypothetischen chemischen Verschiebungen gemäß Inkrementsystem verifizieren.

FF–, FH–, HH–Kopplungskonstanten J [Hz] substituierter Fluorbenzole als Erwartungswerte aus der Literatur, Position 6 = H										
Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3	Pos. 4	Pos. 5	Lit.	$ ^3J_{FF} $	$^5J_{FF}$	$^3J_{FH}$	$^4J_{FH}$	$^5J_{HH}$
Cl	F	Cl	Cl	F	[48]		12,0	8,4	6,3	
Cl	Cl	H	OH	F	[48]			10,1	8,3	0,4
Br	Br	NO ₂	F	F	[48]	20,2		8,7	6,8	
Cl	F	Cl	NO ₂	F	[48]		14,4	8,2	6,3	
NO ₂	Cl	H	F	F	[48]	20,8		9,5	7,1	<1
NO ₂	F	H	Cl	NO ₂	[49]			9,90	7,02	0,48
NO ₂	F	H	Br	NO ₂	[49]			9,68	6,99	0,43
H	F	MeS	MeS	F	[50]		14,65	8,70	4,49	
Cl	Cl	Cl	F	F	[51]	21,6		10,0	7,8	
Br	Cl	H	F	F	[52]	20,63		10,23 (4–3) 9,90 (5–6)	7,59 (5–3) 7,91 (4–6)	0,31
H	H	H	F	F	[53]	20,5				
H	H	H	F	F	[54]	20,82		10,85	8,06 (4–6) 4,53 (4–2)	
H	F	H	H	F	[53]		17,8			
H	F	H	H	F	[54]		17,65	8,09	4,16	
SO ₂ F	F	H	H	F	[55]		17,57	8,75 (2–3) 6,99 (5–6)	3,89 (5–3) 5,02 (2–6)	0,33
MeS	F	NH ₂	MeS	F	[56]		14,2	9,1	5,9	

Forts. FF–, FH–, HH–Kopplungskonstanten J [Hz] substituierter Fluorbenzole als Erwartungswerte aus der Literatur, Position 6 = H										
Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3	Pos. 4	Pos. 5	Lit.	$^3J_{FF}$	$^5J_{FF}$	$^3J_{FH}$	$^4J_{FH}$	$^5J_{HH}$
H	F	H	F	F	[57]	20,42	15,09	10,65 (4–3) 8,38 (2–3) 10,09 (5–6) 7,86 (1–2)	6,35 (5–3) 3,31 (5–1) 8,98 (4–6) 5,09 (2–6)	0,34
F	F	H	F	F	[57]	20,74	13,33	10,06	7,45	0,53
Cl	H	H	F	F	[58]	20,6				
Br	F	H	H	F	[59]		15,3			
COOH	F	H	H	F	[59]		18,2			
MeS	F	H	NO ₂	F	[60]		15,4	9,1 11,0	6,2 6,2	
MeS	F	MeS	NO ₂	F	[60]		14,3	9,5	6,2	

Tabelle 47: Literaturwerte für Kopplungskonstanten substituierter Fluoraromaten ähnlicher Substitutionsmuster; die Ortho–F,F–Kopplung ist negativ (oft nicht so angegeben)

Wieder bezogen auf die Analyse der Fluorspektren, ließen sich Erwartungswerte der übrigen Kopplungskonstanten zunächst nur durch Literaturstudium und Extraktion dort nicht sehr zahlreich verzeichneter Daten gewinnen. Aus diesem Mangel heraus waren schließlich die beschriebenen eigenen Untersuchungen an ausgewählten Modellsystemen vorgenommen worden. Immerhin fanden sich aber Veröffentlichungen, in denen zumindest den gesuchten verwandte Substitutionsmuster mit abweichenden Substituenten beschrieben sind.

Das Hauptproblem besteht darin, daß in den (protonenentkoppelten) Kohlenstoffresonanzspektren nur jeweils der X–Teil des ABX–Spinsystems abgebildet wird, während Protonen– und Fluorspektren eben den Deceptively–simple–Effekt zeigen. Dennoch wird zum Ende hin auch auf die explizite ABX–Analyse eingegangen werden.

FC–Kopplungskonstanten J [Hz] substituierter Fluorbenzole als Erwartungswerte aus der Literatur, Position 6 = H									
Pos. 1	Pos. 2	Pos. 3	Pos. 4	Pos. 5	Lit.	$ ^1J_{FC} $	$^2J_{FC}$	$^3J_{FC}$	$^4J_{FC}$
H	H	H	F	F	[53]	247,1	12,5 (5–4)		
H	H	H	F	F	[54]	246,64	12,50 (5–4) 17,02 (3–4)	0,53 (4–6)	
H	F	H	H	F	[53]	241,2			2,5
H	F	H	H	F	[54]	240,89	24,36	8,52	2,42
H	F	H	F	F	[57]	244,4 (2) 250,0 (4) 243,1 (5)	23,95 (1) 27,83 (3) 21,00 (3) 14,45 (4) 12,51 (5) 19,69 (6)	6,42 (1) 9,59 (2) 0,53 (3) 12,53 (4) 9,88 (6) 1,39 (6)	4,00 (1) 2,71 (2) 3,91 (5)
F	F	H	F	F	[57]	247,00	14,10 (1) 22,98 (3)	9,57 (1) 1,05 (3)	3,89

Tabelle 48: Literaturwerte für Fluor–Kohlenstoff–Kopplungskonstanten substituierter Fluoraromaten ähnlicher Substitutionsmuster; die *Ipso*–F,C–Kopplung ist negativ

Bezüglich der Fluor–Kohlenstoff–Kopplungskonstanten ist in Zahlenwerten nachzulesen, daß im Substitutionsmuster A die Kopplung $^2J_{FC}$ via FC–*CF vom einen Fluorkern zum den anderen Fluorsubstituenten tragenden, benachbarten Kohlenstoffkern vergleichsweise klein wird. Gleiches gilt für die generell äußerst sensitive Kopplung $^3J_{FC}$ via FC–CF–*CH über den jeweils anderen, unbeteiligten Fluorsubstituenten hinweg (resultierende Werte nahe Null). Längs des Weges FC–CH–*CF wird die Kopplung $^3J_{FC}$ dagegen besonders groß. Diese Erkenntnisse sind von Bedeutung für die nachfolgenden Simulationen und stehen im Einklang mit den Ergebnissen für die zuvor betrachteten Modellsysteme. Ähnliche Abschätzungen lassen sich analog aus den Literaturvergleichsdaten für die CH–Kopplungskonstanten ableiten. Daraus erhellt, daß die Kopplung $^2J_{CH}$ via HC–*CF besonders klein wird, teils sogar stark negative Werte annimmt. Die Kopplung $^3J_{CH}$ wird als HC–CF–*CH besonders klein, als HC–CH–*CF hingegen besonders groß. Sowohl die FC– als auch

die CH-Kopplungskonstanten reagieren als ein- und vierbindige Typen weitgehend invariant.

Als einfaches, wenngleich vom Gegenstand dieser Arbeit weit entferntes Beispiel eines $[AX]_2$ -Spinsystems sei auf die Analyse des Difluordiazins N_2F_2 verwiesen [61]. Das Interesse an fluorierten aromatischen Systemen dokumentiert sich bereits in der frühen Analyse komplexer $[AC]_2B$ - und $[AX]_2M$ -Spinsysteme perfluorierter aromatischer Silane [62]. Genau betrachtet sind die Spektren der beiden symmetrischen Zielverbindungen A und B jedoch gar nicht wirklich von der Gestalt eines *deceptively simple triplet*, vielmehr zeigt die Simulation, daß zu beiden Seiten des Resonanzhauptsignals je zwei sog. *weak outer lines* zu berücksichtigen sind, die in den präzisionsvermessenen experimentellen Spektren auch beobachtet werden, in früheren Untersuchungen aufgrund verschlechterten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses jedoch stets unentdeckt geblieben waren.

So erscheint als Ausweg die explizite Satellitenanalyse, wie sie aus diesem Grunde auch schon an den Vergleichsverbindungen vorgenommen worden war. Das bedeutet, daß aus den Kohlenstoffsatelliten die jeweils beiden (ab)-Subspektren mühsam zu extrahieren sind, deren äußeres im Fluorspektrum durch die $^1J_{FC}$ -Kopplung bzw. die $^1J_{CH}$ -Kopplung im Protonenspektrum hinreichend gespreizt wird, während zumindest das innere dieser (ab)-Subspektren aufgrund der geringeren Werte der zugehörigen $^2J_{FC}$ - und $^4J_{CH}$ - (A) bzw. $^4J_{FC}$ - und $^4J_{CH}$ - (B) Kopplungskonstanten nur unvollständig erscheint. Die in Kapitel 5.1 einleitend getroffenen Aussagen gelten entsprechend, die Analyse hat sich auf die einzig observablen ipso-Satelliten zu beschränken, da die höheren Satellitensysteme ($n > 1$) dem Resonanzhauptsignal unsichtbar unterlagert sind. So gelingt die Analyse überhaupt erst auf dem Wege aufwendiger Simulationen.

Immerhin zeigt die Satellitenanalyse den Erfolg, daß, wenn auch nicht im Protonenspektrum, sondern einzig im Fluorresonanzspektrum, durch die Isotopenposition die Symmetrie des Moleküls und seines Spinsystems und somit der *Deceptively-simple-Effekt* hinreichend aufgehoben werden, um eine auswertbare Multiplettstruktur zu erhalten und so die interessierenden Kopplungskonstanten zunächst zumindest näherungsweise abzulesen. Für die Zielsubstanz B, das 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol gelingt per Simulation visuell sogar die partielle Bestimmung des inneren (ab)-Subspektrums, da dessen Satelliten aus der rechten Flanke des Hauptsignals nach höherem Feld zumindest partiell heraustreten. Da die

betrachteten Spektren der Zielverbindungen A und B nicht mehr vom First-Order-Typ sind, sondern deutliche Second-Order-Elemente zeigen, muß allerdings der direkte Abtrag der Fluor-Kohlenstoff-Kopplung auf diesem Wege insofern scheitern, als daß die richtige der beiden konjugierten Lösungen nicht zweifelsfrei identifiziert werden kann. Das asymmetrische Erscheinungsbild der Satelliten in den Protonenspektren hingegen kann selbst auf dem Simulationswege erst nach sorgfältiger Anpassung der Fluor-Resonanzdifferenzen nachvollzogen werden. Überlegungen dazu werden an späterer Stelle (Kapitel 5.2.2.1) angestellt.

5.2.1 Deceptively simple Spektren

Das Phänomen von deceptively simple Second-Order-Spektren ist in der Literatur vielfach beschrieben. Besonders für AB-, ABX-, ABMX- und ABXY-Spinsysteme mit entsprechendem Verhalten finden sich zahlreiche Beispiele, oft im Rahmen von lösungsmittelabhängigen Untersuchungen. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang zunächst auf das ABMX-System der Protonen der Ascorbinsäure in D₂O [63] sowie das Protonenspektrum von 2,3-Dibrom-3-phenylpropionsäureethylester beim Übergang von CDCl₃ nach d₆-DMSO als Solvens [64]. Auch manche trisubstituierten Benzole neigen zur Ausbildung von Deceptively-simple-Spektren [65]. Eingehendere Untersuchungen und theoretische Abhandlungen finden sich am Beispiel der ABMX-Spektren von Dibenzothiophen und 9,9'-Dicarbazyl [66]. Erwähnenswert ist vor allem der Umstand, daß die Verwendung eines artverwandten (aromatischen, apolaren, aprotischen) Lösungsmittels, hier d₆-Benzol, den Deceptively-simple-Charakter des resultierenden Spektrums aufzuheben vermag, der in d₆-Aceton und erst recht in CDCl₃ sehr deutlich beobachtet wird [66]. In dieser wie einer weiteren Veröffentlichung zur Spektralanalyse von [AX_n]₂-Spinsystemen am Beispiel des [AX₆]₂-Systems des Tetramethyldiphosphins ((CH₃)₂P)₂ werden sehr detailliert Kriterien angegeben, die zum Erscheinungsbild eines Deceptively-simple-Spektrums führen [67]. Um diese näher zu betrachten, sei zunächst die Definition der relevanten Linearkombinationsparameter wiedergegeben:

$$K = J_{AA'} + J_{XX'} \text{ (System } [AX]_2 \text{) bzw. } K = J_{AB} + J_{XY} \text{ (System ABXY)} \quad (7)$$

$$L = J_{AX} - J_{AX'} \text{ (System } [AX]_2 \text{) bzw. } L = J_{AX} - J_{AY} \text{ (System ABXY)} \quad (8)$$

$$M = J_{AA'} - J_{XX'} \text{ (System } [AX]_2 \text{) bzw. } M = J_{AB} - J_{XY} \text{ (System ABXY)} \quad (9)$$

$$N = J_{AX} + J_{AX'} \text{ (System } [AX]_2 \text{) bzw. } N = J_{AX} + J_{AY} \text{ (System ABXY)} \quad (10)$$

Das erwähnte Spektrum sollte sich nun erwartungsgemäß darstellen als Dublett der Spreizung N zuzüglich n Sätzen zu je vier weiteren Linien, erscheint jedoch als *deceptively simple triplet*, indem die inneren Linien alle einander überlappen und gleichzeitig die äußeren Linien einen extremen Intensitätsverlust erleiden [67]. Eines der notwendigen Kriterien besteht demnach in $|J_{AA'}| \gg |L|$, und der Zusammenfall der inneren Linien zu einem Singulettpeak impliziert entsprechend, daß $L^2 / J_{AA'}^2$ einen sehr geringen Wert annimmt, so daß gilt: $L^2 / 2 |J_{AA'}| < \text{HWB}$ [67]. Das Erscheinungsbild eines *Deceptively-simple-Spektrums* beruht also auf einer zufälligen Kombination der Spinparameter nach Maßgabe der Linearkombinationsparameter. Je kleiner $L^2 / J_{AA'}^2$ wird, desto geringere Intensität nehmen die äußeren Linien an, bis sie im äußersten Fall nahezu vollständig verschwinden [67]. Entscheidende apparative Größen in diesem Zusammenhang sind das Auflösungsvermögen und die Empfindlichkeit des Spektrometers. Daraus lassen sich ein Frequenz- und ein Intensitätskriterium ableiten, auf die weiter unten näher eingegangen wird. Desweiteren werden spezielle Methoden beschrieben, um aus den sog. *weak outer lines* Informationen über die Kopplungskonstante $J_{AA'}$ zu gewinnen [67]. Als weiteres Beispiel für das Auftreten von *Deceptively-simple-Spektren* wird das 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$ beschrieben, dessen Methylenprotonen wiederum der Bedingung genügen, daß $L^2 / 2 |J_{AA'}|$ von geringem Wert ist, und entsprechend ein *deceptively simple triplet* erzeugen [68]. Allgemeinere, mehr theoretische und quantenmechanische Betrachtungen speziell bezogen auf die Spinfälle AXX_2' [69] sowie ABX , A_2X_2 und $ABXY$ [65] werden an anderer Stelle angestellt. Dort werden folgende, prinzipiell analoge Bedingungen aufgestellt:

$$\{\delta_{AB} + 1/2 (J_{AX} - J_{BX})\}^2 / 2 J_{AB} < \text{HWB} \quad (11)$$

$$\{\delta_{XY} + 1/2 (J_{AX} - J_{AY} + J_{BX} - J_{BY})\}^2 / 2 J_{XY} < \text{HWB} \quad (12)$$

$$\{\delta_{AB} + 1/2 (J_{AX} - J_{BX} + J_{AY} - J_{BY})\}^2 / 2 J_{AB} < \text{HWB} \quad (13)$$

Für den Grenzfall der hier betrachteten Modellsysteme mit $[AX]_2$ -Spinsystemen bedeutet das folgendes. Oben erwähntes Frequenzkriterium bezieht sich auf die Frequenzlagen der Resonanzlinien ν_6 , ν_7 , ν_{10} und ν_{11} . Es gilt:

$$\nu_6 = 1/2 (E - K) \text{ und } \nu_7 = 1/2 (K - E) \quad (14)$$

$$\nu_{10} = 1/2 (D - M) \text{ und } \nu_{11} = 1/2 (M - D) \quad (15)$$

mit K und M als den bekannten Linearkombinationsparametern und E und D als Hilfsparametern, in denen L als weiterer Linearkombinationsparameter enthalten ist.

Wenn die paarweisen Differenzen

$$\nu_6 - \nu_7 = E - K \text{ und } \nu_{10} - \nu_{11} = D - M \quad (16)$$

die observable Halbwertsbreite HWB unterschreiten, gelangt man nach Substitution der Größen E und D zu den Frequenzkriterien

$$K^2 + L^2 < K^2 + 2 K (HWB) + (HWB)^2 \quad (17)$$

$$M^2 + L^2 < M^2 + 2 M (HWB) + (HWB)^2 \quad (18)$$

In Näherung führt das zu:

$$L^2 < 2 K (HWB) \text{ und } L^2 < 2 M (HWB), \quad (19)$$

woraus in weiterer Näherung schließlich folgt:

$$L / K \ll HWB \text{ und } L / M \ll HWB. \quad (20)$$

Im Extremfall führt das zu der Beziehung

$$J_{AX} = J_{AX'} \quad (21)$$

als Kriterium für das Auftreten von Deceptively-simple-Spektren. Nach den zuvor erhaltenen Ergebnissen wird

$$L = J_{AX} - J_{AX'} = 0 \text{ wenn } J_{AX} = {}^3J_{FH} \text{ und } J_{AX'} = {}^4J_{FH} \quad (22)$$

Aus diesem Grunde war auch eingangs postuliert worden, daß wahrscheinlich nur eines der verbleibenden $[AX]_2$ -Modellsysteme (Permutationsisomer Nr. 16c, siehe Abbildung 29) ebenfalls deceptively simple entarten wird.

Nachfolgende Tabellenserie (Tabelle 49 bis Tabelle 53) gibt für die vorangehend betrachteten Modellsubstanzen eine orientierende Übersicht über die zu berechnenden Linearkombinationsparameter. Diese können für die folgenden Spinanalysen an den Zielaromaten 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A und 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B als Erwartungsgrenzen betrachtet werden.

Substanz 2-Chlor-4,5-Difluorbenzoesäure (A1)										
Spinsystematik, Kopplungskonstanten und Linearkombinationsparameter										
Distz.	Kern		Spinsymbol		par	J	Linearkombinationspar.			
n	i	k	i	k	J/J*	[Hz]	K	L	M	N
5	H3	H6	A	B	J	0,36	21,47	3,21	20,75	17,39
3	F4	F5	X	Y	J	21,11				
3	F4	H3	A	X	J	10,30				
3	F5	H6	B	Y	J	10,83				
4	F5	H3	A	Y	J	7,09				
4	F4	H6	B	X	J	8,56				
5	H3	H6	A	B	J*	0,34	21,45	3,23	20,77	17,39
3	F4	F5	X	Y	J*	21,11				
3	F4	H3	A	X	J*	10,31				
3	F5	H6	B	Y	J*	10,82				
4	F5	H3	A	Y	J*	7,08				
4	F4	H6	B	X	J*	8,55				

Tabelle 49: Berechnung der Linearkombinationsparameter für Modellsubstanz A1, J* aus Satelliten

Substanz 4–Chlor–2,5–Difluorbenzoesäure (B1), Konformer B1.1										
Spinsystematik, Kopplungskonstanten und Linearkombinationsparameter										
Distz.	Kern		Spinsymbol		par	J	Linearkombinationspar.			
n	i	k	i	k	J/J*	[Hz]	K	L	M	N
5	H3	H6	A	B	J	0,38	17,13	3,82	16,37	15,66
5	F2	F5	X	Y	J	16,75				
3	F2	H3	A	X	J	9,74				
3	F5	H6	B	Y	J	9,20				
4	F5	H3	A	Y	J	5,92				
4	F2	H6	B	X	J	6,25				
5	H3	H6	A	B	J*	0,34	17,08	3,82	16,40	15,64
5	F2	F5	X	Y	J*	16,74				
3	F2	H3	A	X	J*	9,73				
3	F5	H6	B	Y	J*	9,21				
4	F5	H3	A	Y	J*	5,91				
4	F2	H6	B	X	J*	6,25				

Tabelle 50: Berechnung der Linearkombinationsparameter für Modellsubstanz B1, Konformer B1.1, J aus Satelliten*

Substanz 4–Chlor–2,5–Difluorbenzoesäure (B1), Konformer B1.2										
Spinsystematik, Kopplungskonstanten und Linearkombinationsparameter										
Distz.	Kern		Spinsymbol		par	J	Linearkombinationspar.			
n	i	k	i	k	J/J*	[Hz]	K	L	M	N
5	H3	H6	A	B	J	0,38	17,12	3,83	16,36	15,65
5	F2	F5	X	Y	J	16,74				
3	F2	H3	A	X	J	9,74				
3	F5	H6	B	Y	J	9,20				
4	F5	H3	A	Y	J	5,91				
4	F2	H6	B	X	J	6,25				
5	H3	H6	A	B	J*	0,34	17,08	3,81	16,40	15,65
5	F2	F5	X	Y	J*	16,74				
3	F2	H3	A	X	J*	9,73				
3	F5	H6	B	Y	J*	9,20				
4	F5	H3	A	Y	J*	5,92				
4	F2	H6	B	X	J*	6,25				

Tabelle 51: Berechnung der Linearkombinationsparameter für Modellsubstanz B1,Konformer B1.2, J aus Satelliten*

Substanz 2–Brom–4,5–Difluoranol (A2)										
Spinsystematik, Kopplungskonstanten und Linearkombinationsparameter										
Distz.	Kern		Spinsymbol		par	J	Linearkombinationspar.			
n	i	k	i	k	J/J*	[Hz]	K	L	M	N
5	H3	H6	A	B	J	0,30	21,56	1,35	20,96	18,45
3	F4	F5	X	Y	J	21,26				
3	F4	H3	A	X	J	9,90				
3	F5	H6	B	Y	J	12,53				
4	F5	H3	A	Y	J	8,55				
4	F4	H6	B	X	J	7,14				
5	H3	H6	A	B	J*	0,29	21,53	1,36	20,95	18,44
3	F4	F5	X	Y	J*	21,24				
3	F4	H3	A	X	J*	9,90				
3	F5	H6	B	Y	J*	12,53				
4	F5	H3	A	Y	J*	8,54				
4	F4	H6	B	X	J*	7,15				

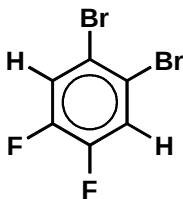
Tabelle 52: Berechnung der Linearkombinationsparameter für Modellsubstanz A2, J* aus Satelliten

Substanz 2-Brom-4,5-Difluorphenol (A3)										
Spinsystematik, Kopplungskonstanten und Linearkombinationsparameter										
Distz.	Kern		Spinsymbol		par	J	Linearkombinationspar.			
n	i	k	i	k	J/J*	[Hz]	K	L	M	N
5	H3	H6	A	B	J	0,35	21,77	1,50	21,07	18,58
3	F4	F5	X	Y	J	21,42				
3	F4	H3	A	X	J	10,04				
3	F5	H6	B	Y	J	11,86				
4	F5	H3	A	Y	J	8,54				
4	F4	H6	B	X	J	7,30				
5	H3	H6	A	B	J*	0,33	21,73	1,50	21,07	18,60
3	F4	F5	X	Y	J*	21,40				
3	F4	H3	A	X	J*	10,05				
3	F5	H6	B	Y	J*	11,86				
4	F5	H3	A	Y	J*	8,55				
4	F4	H6	B	X	J*	7,29				

Tabelle 53: Berechnung der Linearkombinationsparameter für Modellsbstanz A3, J* aus Satelliten

5.2.2 Zielsbstanz 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A

Nachfolgend findet sich das Formelbild des ersten der beiden zu untersuchenden Zielaromaten. Das Molekül des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A hat eine C_{2v} -Symmetrie mit den Symmetrieelementen C_2 , σ_v und $\sigma_{v'}$.



1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A
 Symmetrie C_{2v} , Spinsystem $[AX]_2$
 Aldrich 98% Nr. 26,423-7

Abbildung 128: Molekülstrukturformel der Zielsubstanz A

5.2.2.1 Protonen- und Fluorspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A

Nachfolgend dargestellt sind für den Zielaromaten A in gewohnter Weise die Protonen- (Abbildung 129 bis Abbildung 133) und Fluorresonanzspektren (Abbildung 134 bis Abbildung 141). Während in den Satellitensignalen des Fluorspektrums wie erwähnt der Deceptively-simple-Effekt aufgehoben wird, läßt sich das asymmetrische Erscheinungsbild der Satelliten im Protonenspektrum nur dadurch erklären, daß die Isochronie der Protonen aufgehoben wird. Der Isotopeneffekt erzeugt so aus dem ursprünglich symmetrischen $[AX]_2$ -Spinsystem ein symmetriereduziertes $ABXX'$ -Spinsystem bzw. unter Kohlenstoffbeteiligung aus einem hypothetischen $[AX]_2M$ - ein $ABXX'M$ -Spinsystem (so bezeichnet, da stets invariant in v_M).

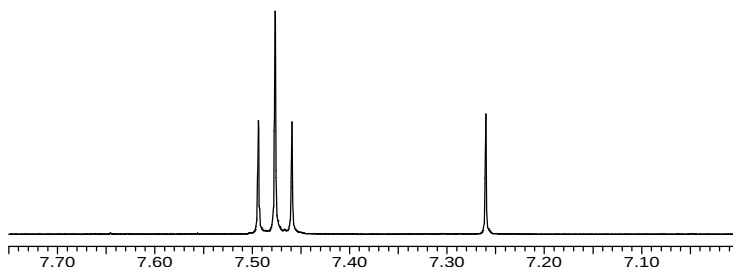


Abbildung 129: Protonenspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Gesamtansicht;
 $d = 7,26 \text{ ppm}$ entspricht $CHCl_3$ in $CDCl_3$

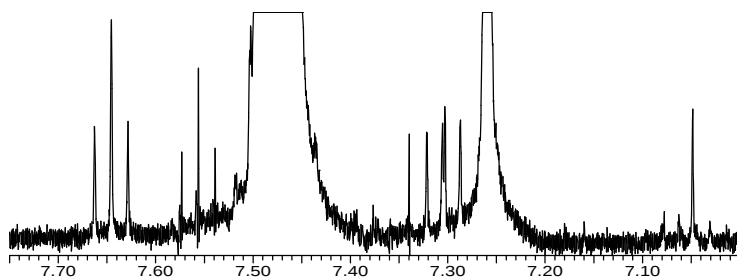


Abbildung 130: Protonenspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, y -Expansion

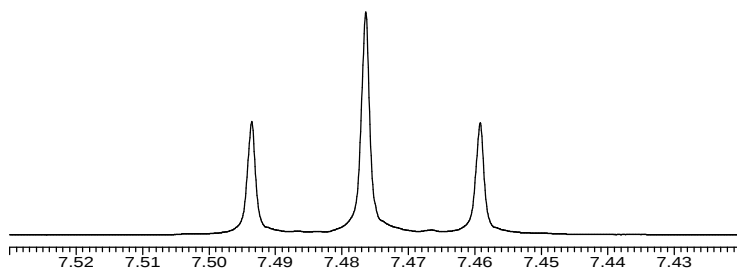


Abbildung 131: Protonenspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Resonanzsignal;
Halbwertsbreite HWB = 0,80 Hz

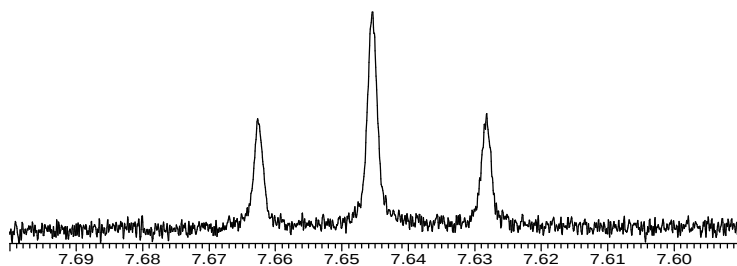


Abbildung 132: Protonenspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A,
Tiefeldsatelliten

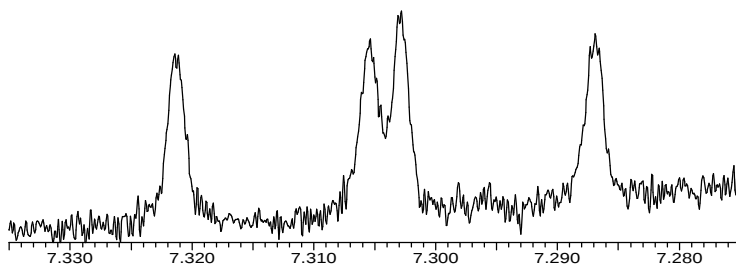


Abbildung 133: Protonenspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Hochfeld-satelliten

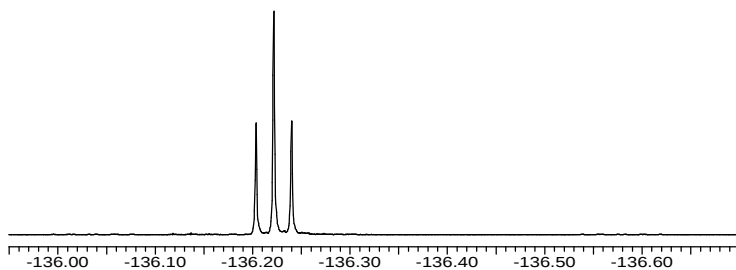


Abbildung 134: Fluorspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Gesamtansicht

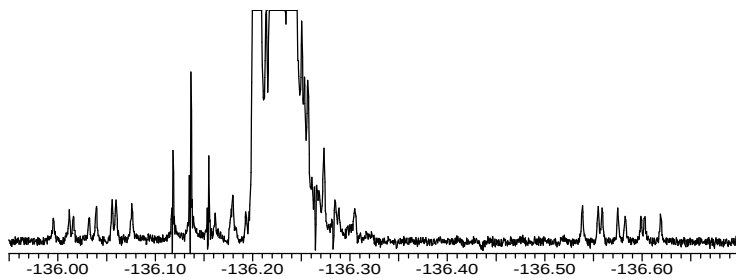


Abbildung 135: Fluorspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, γ -Expansion

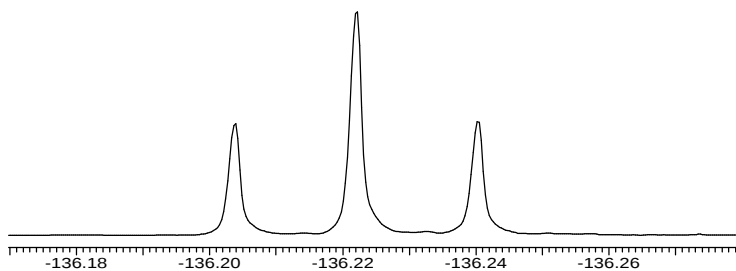


Abbildung 136: Fluorspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Resonanzsignal;
Halbwertsbreite HWB = 1,05 Hz

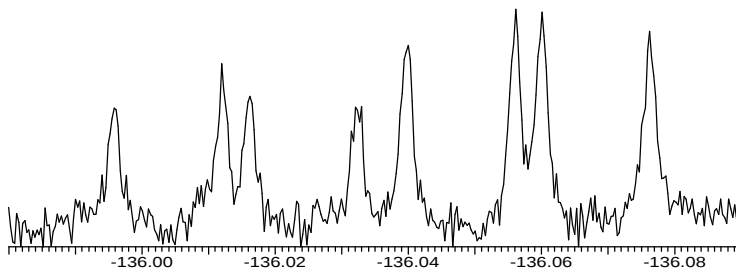


Abbildung 137: Fluorspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Tieffeldteil des Subsystems der ipso-Satelliten

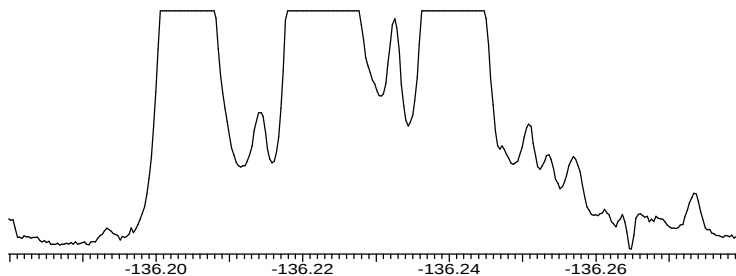


Abbildung 138: Fluorspektrum (Ausschnitt) des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Subsystem der höheren Satelliten ($n = 2$) und überlagerte Satelliten der anderen Isotopomeren

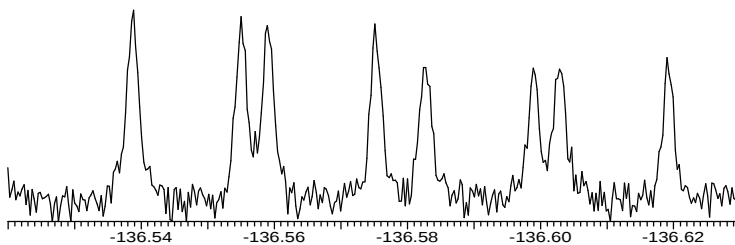


Abbildung 139: Fluorspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Hochfeldteil des Subsystems der ipso-Satelliten

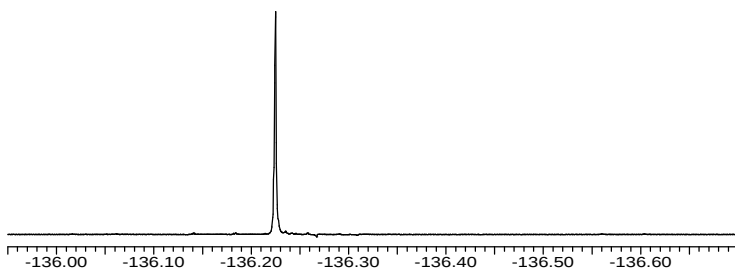


Abbildung 140: Fluorspektrum (protonenentkoppelt) des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Gesamtansicht

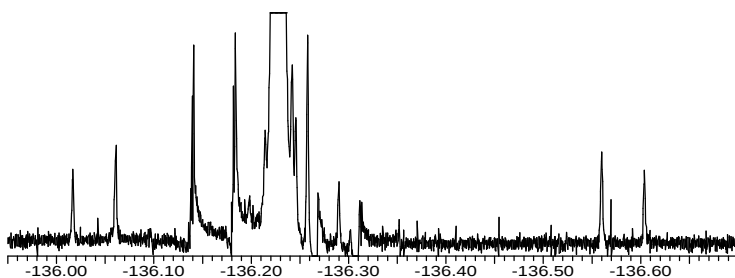


Abbildung 141: Fluorspektrum (protonenentkoppelt) des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, γ -Expansion

Aus dem charakteristischen AB-System der Satelliten im zuletzt gezeigten (Abbildung 140, Abbildung 141) protonenentkoppelten Fluorresonanzspektrum des Zielaromaten 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A lässt sich die homonukleare Kopplungskonstante $^3J_{F_4F_5}$ direkt ablesen zu -20,72 Hz.

Substanz 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol (A), Fluorresonanzspektrum (14)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 64k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-136,03605	-63.998,62	0,1	-136,03613	-63.998,64	0,1	-136,03615	-63.998,68	0,0
	-64.006,22	0,1		-64.006,28	0,1		-64.006,32	0,1
	-64.008,23	0,1		-64.008,20	0,1		-64.008,21	0,0
	-64.015,68	0,1		-64.015,80	0,1		-64.015,81	0,0
	-64.019,41	0,1		-64.019,38	0,1		-64.019,36	0,1
	-64.027,01	0,2		-64.027,06	0,1		-64.027,03	0,1
	-64.028,88	0,1		-64.028,88	0,1		-64.028,89	0,1
	-64.036,48	0,1		-64.036,50	0,1		-64.036,55	0,1
-136,22210	-64.096,57	50,1	-136,22213	-64.096,54	49,7	-136,22207	-64.096,52	47,7
	-64.105,17	100,0		-64.105,13	100,0		-64.105,11	100,0
	-64.113,63	50,7		-64.113,73	51,1		-64.113,70	51,7
-136,57891	-64.254,17	0,1	-136,57905	-64.254,22	0,1	-136,57905	-64.254,17	0,1
	-64.261,77	0,1		-64.261,84	0,1		-64.261,84	0,1
	-64.263,64	0,1		-64.263,70	0,1		-64.263,71	0,1
	-64.271,24	0,1		-64.271,32	0,1		-64.271,35	0,1
	-64.274,83	0,1		-64.274,89	0,1		-64.274,86	0,1
	-64.282,43	0,1		-64.282,52	0,1		-64.282,51	0,0
	-64.284,29	0,1		-64.284,28	0,1		-64.284,32	0,1
	-64.291,89	0,1		-64.291,99	0,1		-64.292,05	0,0

Tabelle 54: Fluorfrequenzen von 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A

Vorstehende Tabelle (Tabelle 54) der im Verfahrensvergleich ermittelten Fluorfrequenzen und Fluorverschiebungen entstand auf gleichem Wege in gleichem Aufbau wie für die Modellsubstanzen beschrieben (Kapitel 5.1 sowie Tabelle 18 (A1), Tabelle 24 (B1), Tabelle 33 (A2), Tabelle 39 (A3)). Zur Betrachtung des Protonenspektrums mögen die gezeigten Abbildungen (Abbildung 129 bis Abbildung 133) genügen, da der Habitus dort auch in den ipso-Satelliten vom Deceptively-simple-Typ bleibt.

In Second-Order-Spektren wie dem hier betrachteten Fluorspektrum ist es ansonsten nicht mehr möglich, Kopplungskonstanten direkt abzutragen. Die Standard-Multiplettanalyse liefert zwangsläufig verfälschte Werte. Diese sind allein aus Simulationen zu gewinnen, jedoch kann wiederum nur das $^1J_{FC}$ -ipso-Satellitensystem ausgewertet werden. Das bedeutet, daß für die höheren FC-Kopplungskonstanten ($n > 1$) einschließlich der zugehörigen Resonanzfrequenzen nur hypothetische Werte eingegeben werden können, die sich nicht verifizieren lassen. Das gleiche gilt sinngemäß für das Protonenspektrum. Hier gestaltet sich die Situation noch schwieriger, da der Isotopeneffekt den Deceptively-simple-Habitus des Spektrums nicht aufzuheben vermag. Simulation, die, wie unter Spektrenbearbeitung (Kapitel 2) und beim Tetrafluorethylen (Kapitel 4.1) beschrieben, mit dem Programm WIN-DAISY durchgeführt wird, führt zu nachfolgend tabellierten Werten (Tabelle 56). Dabei stammen die Eingabewerte zumindest zum Teil aus vorstehender Tabelle der im Verfahrensvergleich ermittelten Fluorfrequenzen und Fluorverschiebungen (Tabelle 54). Dort ist jedoch einzig die fluor-chemische Verschiebung des Kerns F4 exakt ablesbar, die FH-Kopplungskonstanten lassen sich höchstens näherungsweise bestimmen ähnlich der Kopplung J_{AB} in einem echten AB-Spektrum, während eben dieserart die FF-Kopplung aus dem protonenentkoppelten Fluorspektrum wiederum mit exaktem Wert hervorgeht. Besonders die $^1J_{FC}$ -Kopplungskonstante läßt sich nur simulativ anpassen, da sie sonst als zu groß bestimmt werden würde, während die $^2J_{FC}$ -Kopplungskonstante nebst zugehöriger Resonanzfrequenz des Kerns F5, die höheren CH-Kopplungskonstanten ($n > 1$) sowie die homonukleare HH-Fernkopplung nur mit unkontrollierbaren hypothetischen Werten Eingang in die Simulation finden können. Im Zusammenhang mit der Literaturrecherche eingangs des Kapitels 5.2 (Tabelle 48) war bereits kurz auf relative Erwartungsbereiche der FC-Kopplungskonstanten hingewiesen worden. Konkretisiert auf das vorliegende System seien die relevanten Kopplungen mit Bindungswegen und Erwar-

tungswerten nachfolgend tabelliert. Die Protonenverschiebungen wurden mit gerundeten Werten eingegeben, während die chemische Verschiebung des Kohlenstoffkerns C4 (symmetrieäquivalent zu C5) aus nachfolgend dargestellten ent– (Abbildung 143 bis Abbildung 146) und gekoppelten (Abbildung 148 bis Abbildung 151) Spektren als Mittelwert übernommen wurde. Das Beispiel des anderen Zielaromaten B wird etwas eingehender analysiert werden (Kapitel 5.2.3).

1,2–Dibrom–4,5–difluorbenzol (A), Fluorresonanzspektrum (14)					
Resultate aus Einzelabstandsmessungen					
$^3J_{F4F5}$ [Hz]		$^3J_{F4H3} = ^3J_{F5H6}$ [Hz]		$^4J_{F4H6} = ^4J_{F5H3}$ [Hz]	
Original	Zero filled	Original	Zero filled	Original	Zero filled
-20,79	-20,74	9,61	9,56	7,60	7,64
-20,79	-20,78	9,46	9,52	7,45	7,60
-20,65	-20,68	9,47	9,50	7,60	7,68
-20,80	-20,70	9,47	9,44	7,60	7,62
-20,66	-20,67	9,47	9,48	7,60	7,62
-20,66	-20,68	9,47	9,48	7,60	7,62
-20,65	-20,58	9,46	9,39	7,60	7,63
-20,65	-20,67	9,46	9,47	7,60	7,71
Mittelwerte					
-20,71	-20,69	9,48	9,48	7,58	7,64
Linearkombinationsparameter					
K		L		M	
21,1		1,9		20,3	

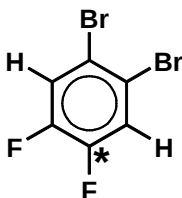
Tabelle 55: Kopplungskonstanten und Linearkombinationsparameter für 1,2–Dibrom–4,5–difluorbenzol A durch Abtragen von Frequenzabständen

Substanz 1,2-Dibrom-4,5-Difluorbenzol (A), Fluorspektrum						
Simulation Resonanzfrequenzen ν und Kopplungskonstanten J						
Nr.	n	i	k	par	δ [ppm]	ν bzw. J [Hz]
1		H3		δ^*	7,498	3.750,01
2		F4		δ^*	-136,309	-64.113,02
3		F5		δ^*	-136,235	-64.078,00
4		H6		δ^*	7,498	3.750,01
5		C4		δ^*	149,500	18.804,11
12	3	F4	H3	J^*		9,50
13	4	F5	H3	J^*		7,60
14	5	H3	H6	J^*		0,30
15	2	C4	H3	J^*		-1,00
23	3	F4	F5	J^*		-20,70
24	4	F4	H6	J^*		7,60
25	1	F4	C4	J^*		-253,50
34	3	F5	H6	J^*		9,50
35	2	F5	C4	J^*		14,00
45	3	C4	H6	J^*		7,00
1		H3		δ	7,498	3.750,01
2		F4		δ	-136,224	-64.072,78
3		F5		δ	-136,224	-64.072,78
4		H6		δ	7,498	3.750,01
12	3	F4	H3	J		9,50
13	4	F5	H3	J		7,60
14	5	H3	H6	J		0,30
23	3	F4	F5	J		-20,70
24	4	F4	H6	J		7,60
34	3	F5	H6	J		9,50

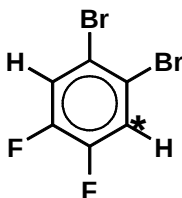
Tabelle 56: Spinparameter durch Simulation des Fluorspektrums mittels WIN-DAISY für Zielaromat A; d^ und J^* aus Satelliten*

Vice versa wird für das Protonenspektrum verfahren. Die chemische Verschiebung des Protons H3 ist exakt bestimmt, die Werte der heteronuklearen FH-Kopplungen entspre-

chen denen aus der Simulation des Fluorspektrums, und die $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung lässt sich simulativ anpassen. Die homonukleare HH-Kopplung ist aufgrund des verbleibenden Deceptively-simple-Habitus nicht zugänglich, ebenso unbestimmt bleiben die höheren ($n > 1$) CH- und FC-Kopplungen, deren Eingabewerte auf Abschätzungen basieren. Für die Kohlenstoffresonanz ist ein abweichender Wert zu berücksichtigen, da die betrachteten ipso-Isotopomeren im Fluor- und Protonenspektrum naturgemäß nicht identisch sind (vgl. Kapitel 5.1).



1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A
Isotopomer in ipso-Satelliten (F)



1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A
Isotopomer in ipso-Satelliten (H)

Abbildung 142: Betrachtete Isotopomere des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A in den Satelliten des Fluor- bzw. Protonenresonanzspektrums

Erwartungswerte höherer FC- und CH-Kopplungen J [Hz] für System A							
Spekt.	Isotpm.	n	i	k	Bindungsweg	Größenordn.	Wert
F	*C4	2	F5	C4	FC-*CF-	klein	14
F	*C4	2	C4	H3	HC-*CF-	klein	-7
F	*C4	3	C4	H6	HC-CF-*CF-	mittel	9
H	*C3	2	F4	C3	FC-*CH-	mittel	21
H	*C3	3	F5	C3	FC-CF-*CH-	klein	0
H	*C3	4	C3	H6		invariant	-1

Tabelle 57: Relative Erwartungswerte der FC- und CH-Kopplungskonstanten für 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A aus Literaturvergleichsdaten

Substanz 1,2–Dibrom–4,5–Difluorbenzol (A), Protonenspektrum						
Simulation Resonanzfrequenzen ν und Kopplungskonstanten J						
Nr.	n	i	k	par	δ [ppm]	ν bzw. J [Hz]
1		H3		δ^*	7,475	3.738,42
2		F4		δ^*	-136,231	-64.076,44
3		F5		δ^*	-136,210	-64.066,44
4		H6		δ^*	7,475	3.738,42
5		C3		δ^*	122,500	15.408,05
12	3	F4	H3	J^*		9,50
13	4	F5	H3	J^*		7,60
14	5	H3	H6	J^*		0,30
15	1	C3	H3	J^*		170,70
23	3	F4	F5	J^*		-20,70
24	4	F4	H6	J^*		7,60
25	2	F4	C3	J^*		19,90
34	3	F5	H6	J^*		9,50
35	3	F5	C3	J^*		1,00
45	4	C3	H6	J^*		-1,00
1		H3		δ	7,476	3.739,15
2		F4		δ	-136,210	-64.066,44
3		F5		δ	-136,210	-64.066,44
4		H6		δ	7,476	3.739,15
12	3	F4	H3	J		9,50
13	4	F5	H3	J		7,60
14	5	H3	H6	J		0,30
23	3	F4	F5	J		-20,70
24	4	F4	H6	J		7,60
34	3	F5	H6	J		9,50

Tabelle 58: Spinparameter durch Simulation des Protonenspektrums mittels WIN–DAISY für Zielaromat A; d^* und J^* aus Satelliten

5.2.2.2 Kohlenstoffspektren des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A und ABX-Analyse

Das protonenentkoppelte Kohlenstoffresonanzspektrum (Abbildung 143 bis Abbildung 146) bildet für jede der isotopomeren Spezies den X-Teil eines ABX-Spinsystems ab mit dem protonenentkoppelten Fluorresonanzspektrum (Abbildung 140, Abbildung 141) als Abbild des zugehörigen AB-Teils. Ein ABX-Spinsystem ist grundsätzlich gekennzeichnet durch acht Linien zweier (ab)-Subspektren im AB-Teil sowie sechs Linien im X-Teil, die jedoch nicht immer vollständig sichtbar sind. Aus den Frequenzen im X-Teil allein lassen sich einzelne Kopplungskonstanten nicht direkt gewinnen. Von besonderer Bedeutung sind im X-Teil des ABX-Systems die Linienintensitäten sowie die sog. N-lines. Deren Abstand N sei im folgenden für alle drei Isotopomeren bestimmt. Am exemplarisch ausgewählten Beispiel des Kerns C3, der einzig das geforderte Sechsliniensystem vollständig erkennen läßt, sei zunächst jedoch der Gang einer expliziten Analyse des X-Teils eines ABX-Systems formalistisch beschrieben. Die Kerne C1 und C4 zeigen nur ein Drei- bzw. Vierliniensystem, die sich mit den bekannten Methoden nicht analysieren lassen.

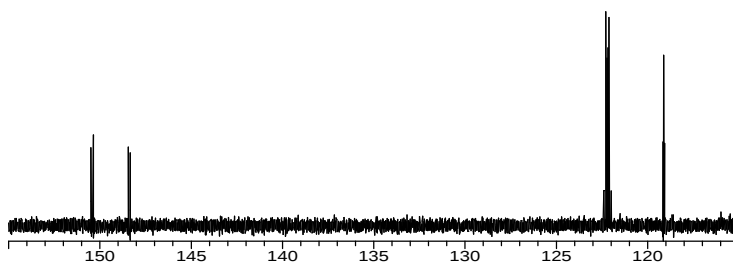


Abbildung 143: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Gesamtansicht

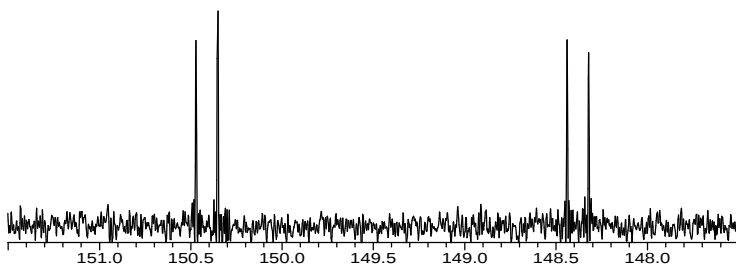


Abbildung 144: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Kern C4

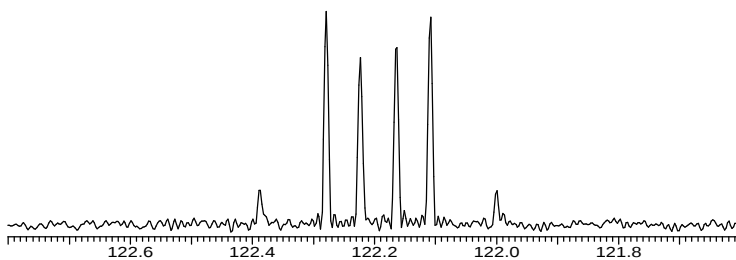


Abbildung 145: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Kern C3

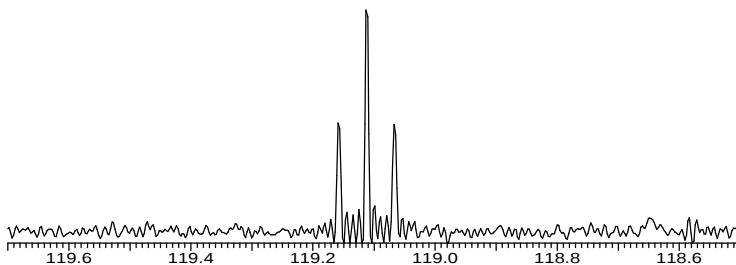


Abbildung 146: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Kern C1

Die Analyse des X-Teils eines ABX-Spinsystems setzt im allgemeinen die Kenntnis der Signalintensitäten voraus. Zunächst sind also durch Integration oder besser Dekonvolution die Summenintegrale I des inneren (Index i), äußeren (Index o) und des intensitätsstärksten (Index N) Linienpaares zu bestimmen. Benötigt werden ferner die korrespondierenden Linienabstände S_i , S_o und N (Indizes entsprechend, zur Definition folgendes Bild), die sich als Frequenzdifferenzen direkt ablesen lassen.

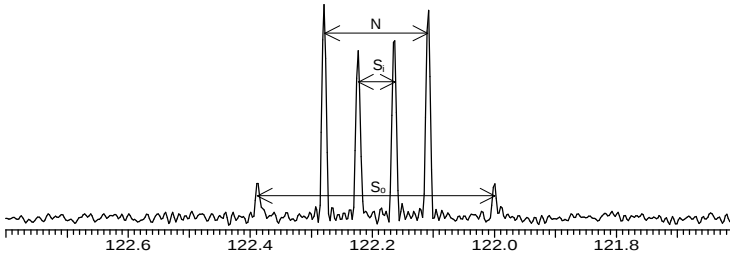


Abbildung 147: Zur Definition der Linienabstände für folgende Berechnungen

Setzt man das Integral des inneren zu dem des äußeren Linienpaares ins Verhältnis, erhält man die später benötigte Größe I_i / I_o bzw. reziprok den Intensitätsquotienten $Q_i = I_o / I_i$. Analog wird das Abstandsprodukt bestimmt

$$P_S = S_o \cdot S_i \quad (23)$$

das darüber hinaus der Beziehung

$$P_S = 2 \cdot \Delta \cdot L = S_o \cdot S_i \text{ mit } \Delta = |\nu_A - \nu_B| \text{ und } L = |J_{AX} - J_{BX}| \quad (24)$$

genügt, worin Δ Ausdruck der Differenz der Resonanzfrequenzen ist und L einem der bekannten Linearkombinationsparameter entspricht. Wir definieren nun als Gleichungssystem:

$$D_1 - D_2 = S_i \quad (25)$$

$$D_1 + D_2 = S_o \quad (26)$$

und berechnen durch additive bzw. subtraktive Behandlung dieses Gleichungssystems den Parameter D. Wir definieren als neue Hilfsparameter

$$A = \frac{I_1 \cdot I_2}{D_1 \cdot D_2} \text{ und } B = \frac{J_{AB}^2}{D_1 \cdot D_2} \quad (27)$$

mit denen sich das eingangs gebildete Intensitätenverhältnis beschreiben läßt:

$$\frac{I_i}{I_o} = \frac{1+A+B}{1-A-B} \left(\text{bzw. konjugiert } \frac{I_i}{I_o} = \frac{1-A+B}{1+A-B} \right) \quad (28)$$

Umformen, Ausmultiplizieren, erneutes Umformen und Ausklammern führt schließlich zu:

$$B \cdot \left(1 + \frac{I_i}{I_o} \right) = \frac{I_i}{I_o} - A \cdot \left(1 + \frac{I_i}{I_o} \right) - 1 \quad (29)$$

Durch Einsetzen des Zahlenwertes für das oben definierte Intensitätenverhältnis I_i / I_o lassen sich daraus die Größen A und B berechnen.

Im vorliegenden Falle werden für den betrachteten Kern C3 die Intensitäten (durch Dekonvolution) und die Linienabstände (durch Peak picking) wie folgt berechnet:

$$I_i = 41,65 \text{ und } I_o = 8,03 \text{ und } I_N = 50,32 \quad (30)$$

$$S_o = 49,05 \text{ Hz und } S_i = 7,57 \text{ Hz und } N = 21,50 \text{ Hz} \quad (31)$$

Erst unter Einbeziehung der Intensitäten im X-Teil lassen sich so die Kopplungskonstanten bestimmen. Die resultierende Beziehung zwischen den Hilfsparametern A und B führt jedoch hier zunächst nicht weiter. Zudem ist dieses Verfahren, auf dem auch das erwähnte Programm SPIN-A-AT basiert, oft mit hohen Meßungenauigkeiten behaftet. Auf das ebenfalls etablierte Verfahren der ABX-Analyse über die trigonometrischen Funktionen soll hier nicht eingegangen werden. Einfacher stellt sich die Situation dar, wenn ein weiterer Parameter, in unserem Falle die Kopplungskonstante J_{AB} aus dem (protonenentkoppelten) Fluorresonanzspektrum bekannt ist. Dann können allein aus den Frequenzen des X-Teils die Linearkombinationsparameter N und L und daraus wiederum die Größen J_{AX} und J_{BX} bestimmt werden. Auf diese Weise wird schließlich auch $\Delta\nu_{AB}$ zugänglich. Die explizite Ableitung sei nachfolgend vollständig wiedergegeben [70]:

$$N = J_{AX} + J_{BX} \text{ und } L = J_{AX} - J_{BX} \text{ und } J = J_{AB} \text{ und } ? = ?_A - ?_B \quad (32)$$

$$C_1 = \sqrt{\left(? + \frac{L}{2}\right)^2 + J^2} \text{ und } C_2 = \sqrt{\left(? - \frac{L}{2}\right)^2 + J^2} \quad (33)$$

$$C_1^2 = \left(? + \frac{L}{2}\right)^2 + J^2 \text{ und } C_2^2 = \left(? - \frac{L}{2}\right)^2 + J^2 \quad (34)$$

$$C_1^2 - C_2^2 = \left(? + \frac{L}{2}\right)^2 + J^2 - \left(? - \frac{L}{2}\right)^2 - J^2 \quad (35)$$

$$C_1^2 - C_2^2 = (C_1 + C_2) \cdot (C_1 - C_2) = \left(? + \frac{L}{2}\right)^2 - \left(? - \frac{L}{2}\right)^2 \quad (36)$$

$$S_o = C_1 + C_2 \text{ und } S_i = C_1 - C_2 \quad (37)$$

$$S_o \cdot S_i = \left(? + \frac{L}{2}\right)^2 - \left(? - \frac{L}{2}\right)^2 \quad (38)$$

$$S_o \cdot S_i = ?^2 + ? \cdot L + \left(\frac{L}{2}\right)^2 - ?^2 + ? \cdot L - \left(\frac{L}{2}\right)^2 = 2 \cdot ? \cdot L \quad (39)$$

$$S_o \cdot S_i = 2 \cdot ? \cdot L \rightarrow L = \frac{S_o \cdot S_i}{2 \cdot ?} \quad (40)$$

$$S_o + S_i = 2 \cdot C_1 = 2 \cdot \sqrt{\left(? + \frac{L}{2}\right)^2 + J^2} \quad (41)$$

$$\left(\frac{S_o + S_i}{2}\right)^2 = \left(? + \frac{L}{2}\right)^2 + J^2 \quad (42)$$

$$\sqrt{\left(\frac{S_o + S_i}{2}\right)^2 - J^2} = ? + \frac{L}{2} \quad (43)$$

$$2 \cdot \sqrt{\left(\frac{S_o + S_i}{2}\right)^2 - J^2} = 2 \cdot ? + L \quad (44)$$

Wir definieren folgende Hilfsvariablen:

$$A = S_o \cdot S_i = 2 \cdot ? \cdot L \text{ und } B = 2 \cdot \sqrt{\left(\frac{S_o + S_i}{2}\right)^2 - J^2} - J^2 = 2 \cdot ? + L \quad (45)$$

$$B = 2 \cdot ? + L \rightarrow L = B - 2 \cdot ? \quad (46)$$

$$A = 2 \cdot ? \cdot L = 2 \cdot ? \cdot (B - 2 \cdot ?) = 2 \cdot B \cdot ? - 4 \cdot ?^2 \quad (47)$$

$$4 \cdot ?^2 - 2 \cdot B \cdot ? + A = 0 \quad (48)$$

Nach der bekannten Standardformel löst sich diese quadratische Gleichung auf zu:

$$? = \frac{2 \cdot B \pm \sqrt{4 \cdot B^2 - 16 \cdot A}}{8} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4 \cdot A}}{4} \quad (49)$$

Resubstitution ergibt:

$$? = \frac{2 \cdot \sqrt{\left(\frac{S_o + S_i}{2}\right)^2 - J^2} \pm \sqrt{4 \cdot \left(\left(\frac{S_o + S_i}{2}\right)^2 - J^2\right) - 4 \cdot S_o \cdot S_i}}{4} \quad (50)$$

$$? = \frac{\sqrt{(S_o + S_i)^2 - 4 \cdot J^2} \pm \sqrt{(S_o + S_i)^2 - 4 \cdot J^2 - 4 \cdot S_o \cdot S_i}}{4} \quad (51)$$

$$? = \frac{\sqrt{(S_o + S_i)^2 - 4 \cdot J^2} \pm \sqrt{S_o^2 + 2 \cdot S_o \cdot S_i + S_i^2 - 4 \cdot S_o \cdot S_i - 4 \cdot J^2}}{4} \quad (52)$$

$$? = \frac{\sqrt{(S_o + S_i)^2 - 4 \cdot J^2} \pm \sqrt{(S_o - S_i)^2 - 4 \cdot J^2}}{4} \quad (53)$$

Die entscheidende Ergebnisformel lautet also:

$$L = \frac{S_o \cdot S_i}{2 \cdot ?} = \frac{2 \cdot S_o \cdot S_i}{\sqrt{(S_o + S_i)^2 - 4 \cdot J^2} + \sqrt{(S_o - S_i)^2 - 4 \cdot J^2}} \quad (54)$$

Ferner gilt:

$$J_{AX} = \frac{N + L}{2} \text{ und } J_{BX} = \frac{N - L}{2} \quad (55)$$

Die Analyse der N-lines (alle bestimmt durch Peak picking) auch für die übrigen Isotopomeren basiert auf nachfolgend tabellarisch dargestellter Zuordnung (Tabelle 59) der Kohlenstoffkerne anhand der bekannten Inkrementsysteme:

$$|N_{C4}| = {}^1J_{F4C4} + {}^2J_{F5C4} = 240,69 \text{ Hz} \quad (56)$$

$$|N_{C3}| = {}^2J_{F4C3} + {}^3J_{F5C3} = 21,50 \text{ Hz} \quad (57)$$

$$|N_{C1}| = {}^4J_{F4C1} + {}^3J_{F5C1} = 11,50 \text{ Hz} \quad (58)$$

Anhand der zuvor Schritt für Schritt abgeleiteten Formeln kehren wir nun zur gezielten Spinanalyse des Kerns C3 zurück und erhalten:

$$S_o = 49,05 \text{ Hz und } S_i = 7,57 \text{ Hz} \quad (59)$$

(bestimmt durch Peak picking)

$$(S_o + S_i)^2 = 3205,82 \text{ und } (S_o - S_i)^2 = 1720,59 \quad (60)$$

$$2 S_o S_i = 742,62 \quad (61)$$

$$J = J_{AB} = -20,72 \text{ Hz und } 4 J^2 = 1717,27 \quad (62)$$

$$L = 18,38 \text{ Hz} \quad (63)$$

$$J_{AX} = 1/2 (N + L) = 19,94 \text{ Hz und } J_{BX} = 1/2 (N - L) = 1,56 \text{ Hz} \quad (64)$$

Eine frühere Analyse mittels des Programms SPIN-A-AT hatte ergeben:

$$S_o = 46,29 \text{ Hz und } S_i = 3,22 \text{ Hz und } N = 21,44 \text{ Hz} \quad (65)$$

$$L = 18,755 \text{ Hz} \quad (66)$$

$${}^2J_{FC} = 20,10 \text{ Hz und } {}^3J_{FC} = 1,34 \text{ Hz} \quad (67)$$

Diese Ergebnisse stimmen mit den neuen Berechnungen gut überein.

Fluoraromaten: Inkremente für Kohlenstoffverschiebungen							
Substanz 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol (A)							
Exp.	Kohlenstoffkern		Lit.	Substituenteneffekt			
	δ_e [ppm]	δ_c [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = 128,5$ ppm)			
	C1	C1		ipso-Br	ortho-Br	meta-F	para-F
C{H}	119,1	122,9	HM	-5,4	3,3	0,9	-4,4
C	119,5	123,1	KB	-5,8	3,2	1,6	-4,4
	C3	C3		ortho-Br	ortho-F	meta-F	meta-Br
C{H}	122,2	120,6	HM	3,3	-14,3	0,9	2,2
C	122,6	121,9	KB	3,2	-13,0	1,6	1,6
	C4	C4		ipso-F	ortho-F	meta-Br	para-Br
C{H}	149,4	150,5	HM	35,1	-14,3	2,2	-1,0
C	149,8	150,3	KB	34,8	-13,0	1,6	-1,6

Tabelle 59: Experimentelle (Index e) vs. berechnete (Index c) Kohlenstoffverschiebungen (Quelle HM [45], KB [46]) für Zielsubstanz A

Beide referierte Inkrementsysteme [45][46] treffen in diesem Falle die experimentellen Kohlenstoffverschiebungen nur sehr ungenau. Die Vertauschung zwischen den Kernen C3 und C1 beruht nicht etwa auf einer fehlerhaften experimentellen Zuordnung, vielmehr rechtfertigt die sichtbare $^1J_{CH}$ -Kopplung (Abbildung 150) im protonengekoppelten Kohlenstoffspektrum (Abbildung 148 bis Abbildung 151) gerade diese.

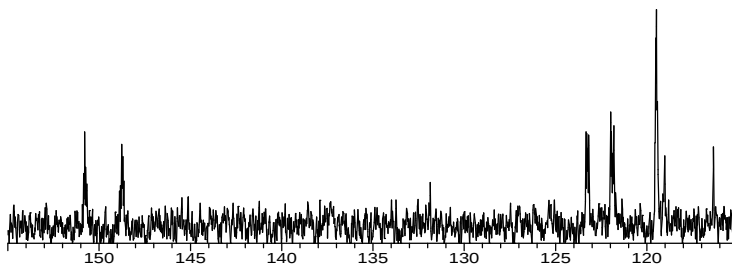


Abbildung 148: Kohlenstoffspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Gesamtansicht

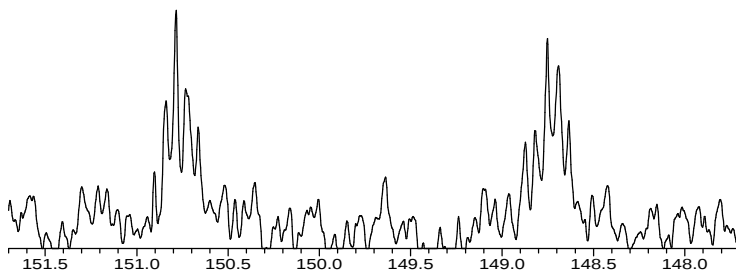


Abbildung 149: Kohlenstoffspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Kern C4

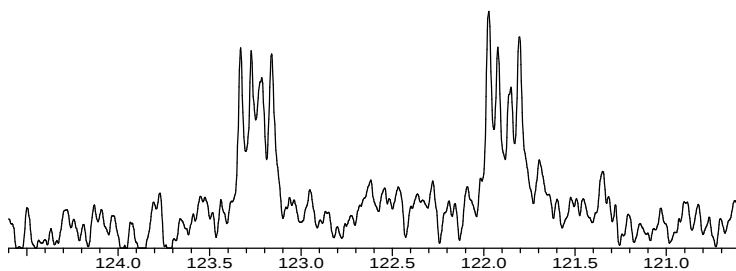


Abbildung 150: Kohlenstoffspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Kern C3

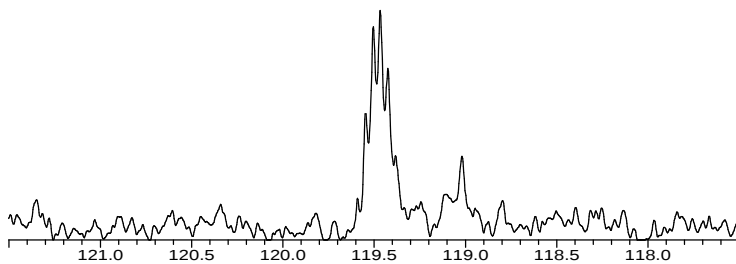
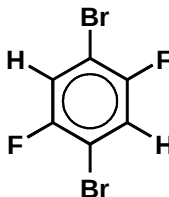


Abbildung 151: Kohlenstoffspektrum des 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzols A, Kern C1

5.2.3 Zielsubstanz 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B

Nachfolgend findet sich das Formelbild des zweiten der beiden zu untersuchenden Zielaromaten. Das Molekül des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B hat eine C_{2h} -Symmetrie mit den Symmetrieelementen C_2 , σ_h und i .



1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B
Symmetrie C_{2h} , Spinsystem $[AX]_2$
Aldrich 98% Nr. 26,424-5

Abbildung 152: Molekülstrukturformel der Zielsubstanz B

5.2.3.1 Protonen- und Fluorspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B

In den Protonen- (Abbildung 153 bis Abbildung 157) und Fluorresonanzspektren (Abbildung 158 bis Abbildung 165) des Zielaromaten B 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol treten die gleichen Phänomene auf wie zuvor (Kapitel 5.2.2.1) beschrieben: im Protonenresonanzspektrum finden wir wieder die asymmetrischen Satelliten bei ansonsten verbleibendem Deceptively-simple-Effekt, der erst in den Kohlenstoffsatelliten des Fluorresonanzspektrums aufgehoben wird. Spektren und Spektrenausschnitte sind wiederum nachfolgend dargestellt.

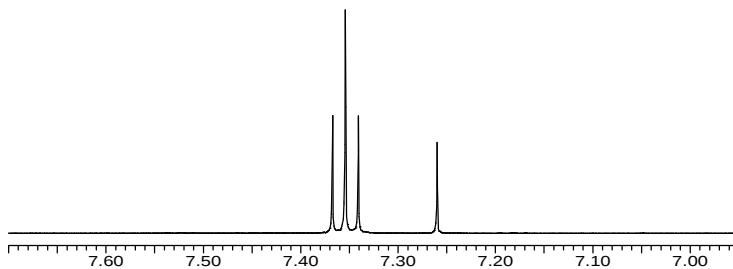


Abbildung 153: Protonenspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Gesamtansicht;
 $\delta = 7,26$ ppm entspricht CDCl_3

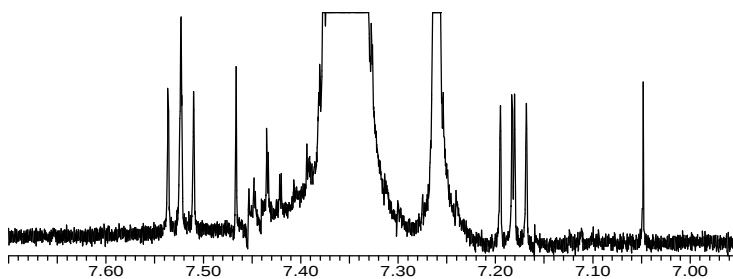


Abbildung 154: Protonenspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, γ -Expansion

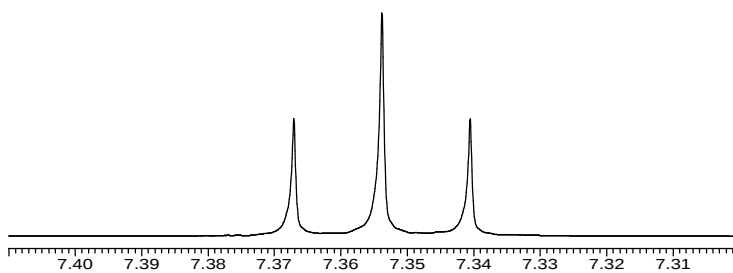


Abbildung 155: Protonenspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Resonanzsignal;
 Halbwertsbreite HWB = 0,56 Hz

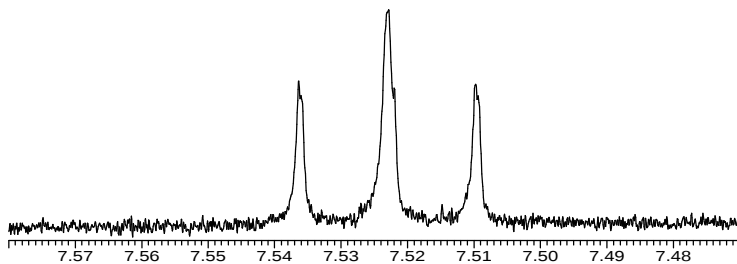


Abbildung 156: Protonenspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Tieffeldsatelliten

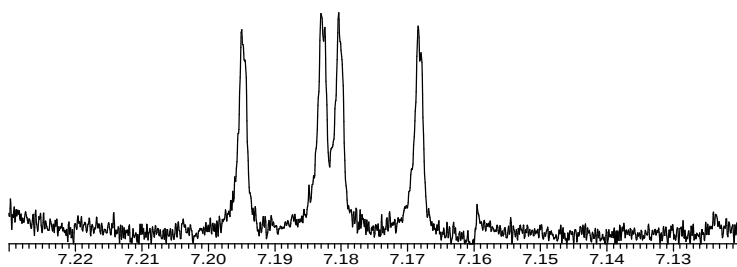


Abbildung 157: Protonenspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Hochfeldsatelliten

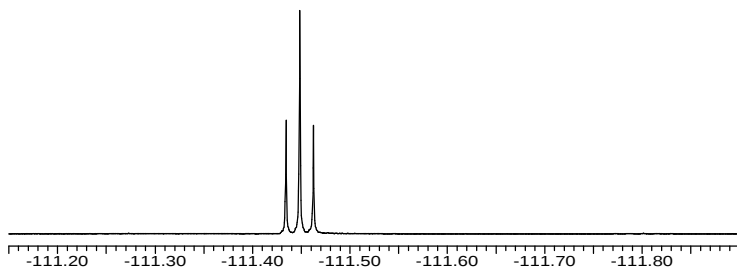


Abbildung 158: Fluorspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Gesamtansicht

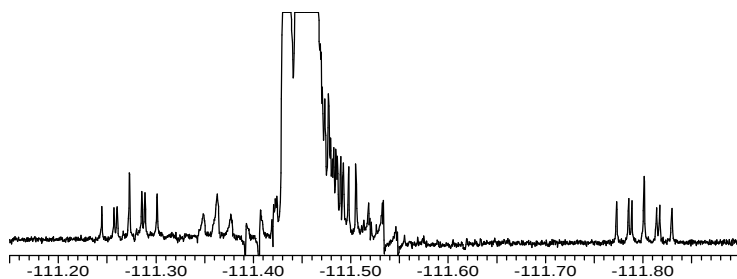


Abbildung 159: Fluorspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, γ -Expansion

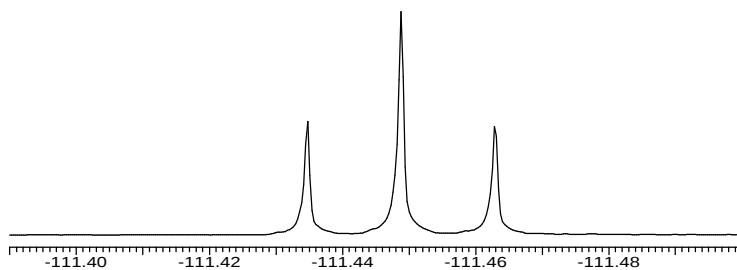


Abbildung 160: Fluorspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Resonanzsignal;
Halbwertsbreite HWB = 0,64 Hz

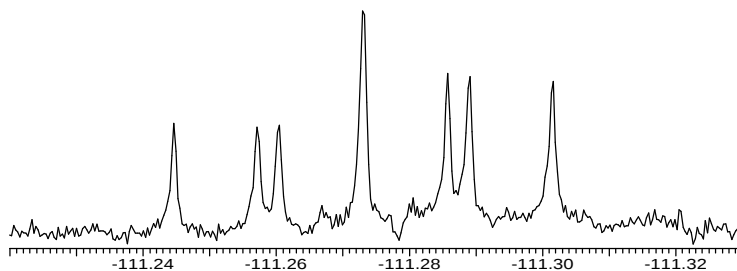


Abbildung 161: Fluorspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Tieffeldteil des Subsystems der ipso-Satelliten

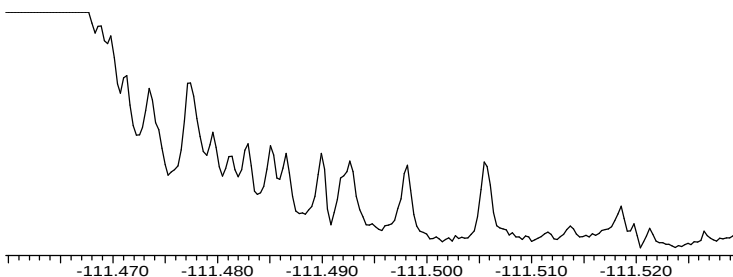


Abbildung 162: Fluorspektrum (Ausschnitt) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Subsystem der höheren Satelliten ($n = 4$)

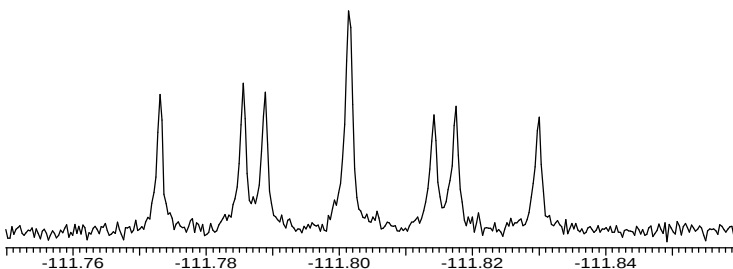


Abbildung 163: Fluorspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Hochfeldteil des Subsystems der ipso-Satelliten

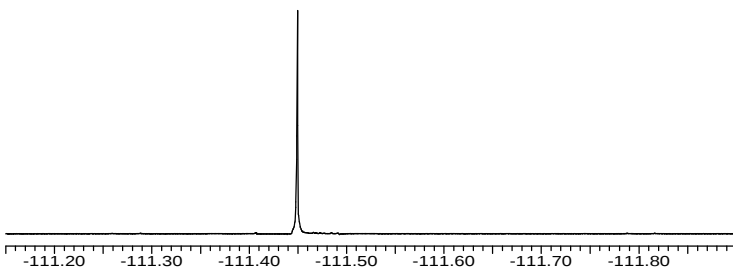


Abbildung 164: Fluorspektrum (protonenentkoppelt) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Gesamtansicht

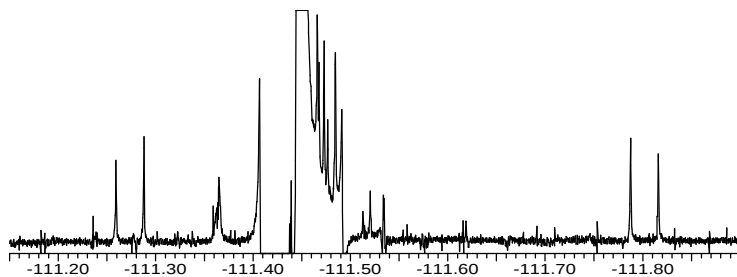


Abbildung 165: Fluorspektrum (protonenentkoppelt) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, γ -Expansion

Aus dem protonenentkoppelten Fluoresonanzspektrum (Abbildung 164 bis Abbildung 165) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B lässt sich direkt die Kopplungskonstante $^5J_{\text{F}_2\text{F}_5}$ zu 13,48 Hz bestimmen.

Substanz 1,4–Dibrom–2,5–difluorbenzol (B), Fluorresonanzspektrum (24)								
Verfahrensvergleich peak picking (PP) vs. Deconvolution								
PP original SI = 64k			PP zero filled SI = 512k			Deconvolution SI = 512k		
δ	ν	int	δ	ν	int	δ	ν	int
[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]	[ppm]	[Hz]	[%]
-111,27310	-52.350,90	0,1	-111,27310	-52.350,91	0,1	-111,27300	-52.350,89	0,1
	-52.356,78	0,1		-52.356,79	0,1		-52.356,78	0,1
	-52.358,35	0,1		-52.358,30	0,1		-52.358,29	0,1
	-52.364,23	0,2		-52.364,29	0,2		-52.364,26	0,2
	-52.370,26	0,2		-52.370,26	0,2		-52.370,23	0,2
	-52.371,83	0,1		-52.371,78	0,2		-52.371,75	0,2
	-52.377,71	0,1		-52.377,66	0,1		-52.377,63	0,2
-111,44880	-52.440,38	50,8	-111,44880	-52.440,35	50,5	-111,44873	-52.440,32	48,1
	-52.446,98	100,0		-52.446,98	100,0		-52.446,96	100,0
	-52.453,58	48,5		-52.453,63	51,6		-52.453,60	52,5
-111,80150	-52.599,57	0,1	-111,80150	-52.599,57	0,1	-111,80144	-52.599,55	0,1
	-52.605,45	0,1		-52.605,47	0,1		-52.605,44	0,1
	-52.607,03	0,1		-52.606,99	0,1		-52.606,97	0,1
	-52.612,91	0,2		-52.612,94	0,2		-52.612,93	0,2
	-52.618,93	0,1		-52.618,93	0,1		-52.618,90	0,1
	-52.620,51	0,1		-52.620,47	0,1		-52.620,44	0,1
	-52.626,39	0,1		-52.626,33	0,1		-52.626,31	0,1

Tabelle 60: Fluorfrequenzen von 1,4–Dibrom–2,5–difluorbenzol B

Wie im vorgenannten Beispiel werden mit WIN–DAISY wiederum Simulationen durchgeführt. Die Anmerkungen aus dem vorigen Fall gelten entsprechend. Zumindest für das äußere ipso–Satellitensubsystem wird bereits eine hervorragende Übereinstimmung erzielt. Wenigstens teilweise sind jetzt auch Linien des inneren Subsystems der höheren Satelliten erkennbar, die somit in die nachfolgende graphische Darstellung des Simulationsergebnisses (Abbildung 166 bis Abbildung 168) einbezogen werden können. Die Schwierigkeit besteht jedoch weiterhin darin, daß nur die ipso–Satelliten wirklich zu analysieren sind und die wenngleich immerhin teilweise sichtbaren inneren, höheren Satelliten noch durch Si-

gnale der anderen isotopomeren Spezies überlagert sind. Im Anschluß folgt wiederum die numerische Darstellung der simulierten Spinparameter (Tabelle 63, Tabelle 64).

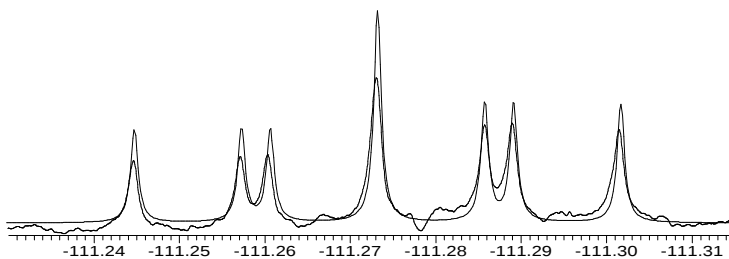


Abbildung 166: Fluoreszenzspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Subsystem der ipso-Satelliten, Tieffeldteil, simuliertes vs. experimentelles Spektrum

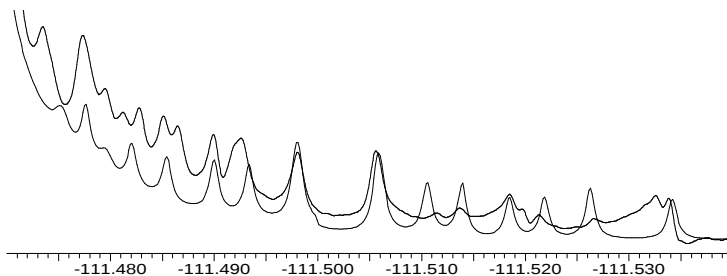


Abbildung 167: Fluoreszenzspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, inneres Subsystem der höheren Satelliten, simuliertes vs. experimentelles Spektrum

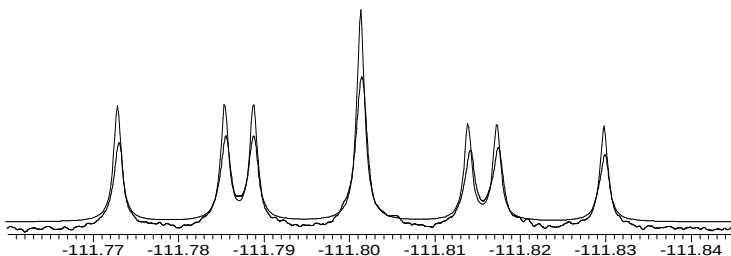
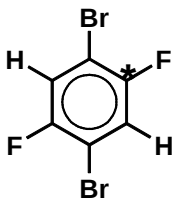


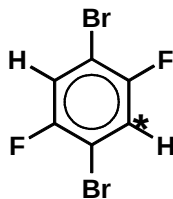
Abbildung 168: Fluoreszenzspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Subsystem der ipso-Satelliten, Hochfeldteil, simuliertes vs. experimentelles Spektrum

1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol (B), Fluoreszenzspektrum (24)					
Resultate aus Einzelabstandsmessungen					
$^5J_{F_2F_5}$ [Hz]		$^3J_{F_2H_3} = ^3J_{F_5H_6}$ [Hz]		$^4J_{F_2H_6} = ^4J_{F_5H_3}$ [Hz]	
Original	ZF	Original	ZF	Original	ZF
13,33	13,38	7,45	7,39	5,88	5,88
13,48	13,47	7,45	7,50	5,88	5,99
13,48	13,48	7,60	7,49	6,03	5,97
13,48	13,37	7,45	7,40	5,88	5,88
13,34	13,37	7,46	7,42	5,88	5,90
13,48	13,46	7,46	7,47	5,88	5,95
13,48	13,48	7,60	7,53	6,02	5,99
13,48	13,39	7,46	7,40	5,88	5,86
Mittelwerte					
13,44	13,43	7,49	7,45	5,92	5,93
Linearkombinationsparameter					
K		L		M	
13,8		1,6		13,0	

Tabelle 61: Kopplungskonstanten und Linearkombinationsparameter für 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B durch Abtragen von Frequenzabständen



1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B
Isotopomer in ipso-Satelliten (F)



1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B
Isotopomer in ipso-Satelliten (H)

Abbildung 169: Betrachtete Isotopomere des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B in den Satelliten des Fluor- bzw. Protonenresonanzspektrums

Erwartungswerte höherer FC- und CH-Kopplungen J [Hz] für System B							
Spekt.	Isotpm.	n	i	k	Bindungsweg	Größenordn.	Wert
F	*C2	4	F5	C2		invariant	3
F	*C2	2	C2	H3	HC-*CF-	klein	-7
F	*C2	3	C2	H6	HC-CBr-*CF-	mittel / groß	9
H	*C3	2	F2	C3	FC-*CH-	hier: groß	24
H	*C3	3	F5	C3	FC-CBr-*CH-	mittel / klein	5
H	*C3	4	C3	H6		invariant	-1

Tabelle 62: Relative Erwartungswerte der FC- und CH-Kopplungskonstanten für 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol B aus Literaturvergleichsdaten

Substanz 1,4-Dibrom-2,5-Difluorbenzol (B), Fluorspektrum						
Simulation Resonanzfrequenzen ν und Kopplungskonstanten J						
Nr.	n	i	k	par	δ [ppm]	ν bzw. J [Hz]
1		F2		δ^*	-111,522	-52.454,41
2		H3		δ^*	7,348	3.675,03
3		F5		δ^*	-111,458	-52.424,30
4		H6		δ^*	7,348	3.675,03
5		C2		δ^*	155,000	19.495,90
12	3	F2	H3	J^*		7,50
13	5	F2	F5	J^*		13,40
14	4	F2	H6	J^*		5,90
15	1	F2	C2	J^*		-247,80
23	4	F5	H3	J^*		5,90
24	5	H3	H6	J^*		0,30
25	2	C2	H3	J^*		-1,00
34	3	F5	H6	J^*		7,50
35	4	F5	C2	J^*		3,00
45	3	C2	H6	J^*		7,00
1		F2		δ	-111,434	-52.412,81
2		H3		δ	7,348	3.675,03
3		F5		δ	-111,434	-52.412,81
4		H6		δ	7,348	3.675,03
12	3	F2	H3	J		7,50
13	5	F2	F5	J		13,40
14	4	F2	H6	J		5,90
23	4	F5	H3	J		5,90
24	5	H3	H6	J		0,30
34	3	F5	H6	J		7,50

Tabelle 63: Spinparameter durch Simulation des Fluorspektrums mittels WIN-DAISY für Zielaromat B; d^ und J^* aus Satelliten*

Substanz 1,4-Dibrom-2,5-Difluorbenzol (B), Protonenspektrum						
Simulation Resonanzfrequenzen ν und Kopplungskonstanten J						
Nr.	n	i	k	par	δ [ppm]	ν bzw. J [Hz]
1		F2		δ^*	-111,464	-52.453,93
2		H3		δ^*	7,351	3.676,51
3		F5		δ^*	-111,451	-52.447,92
4		H6		δ^*	7,352	3.677,01
5		C3		δ^*	120,350	15.137,62
12	3	F2	H3	J*		7,50
13	5	F2	F5	J*		13,40
14	4	F2	H6	J*		5,90
15	2	F2	C3	J*		24,00
23	4	F5	H3	J*		5,90
24	5	H3	H6	J*		0,30
25	1	C3	H3	J*		170,80
34	3	F5	H6	J*		7,50
35	3	F5	C3	J*		5,00
45	4	C3	H6	J*		-1,00
1		F2		δ	-111,451	-52.447,92
2		H3		δ	7,354	3.677,81
3		F5		δ	-111,451	-52.447,92
4		H6		δ	7,354	3.677,81
12	3	F2	H3	J		7,50
13	5	F2	F5	J		13,40
14	4	F2	H6	J		5,90
23	4	F5	H3	J		5,90
24	5	H3	H6	J		0,30
34	3	F5	H6	J		7,50

Tabelle 64: Spinparameter durch Simulation des Protonenspektrums mittels WIN-DAISY für Zielaromat B; δ^* und J* aus Satelliten

5.2.3.2 Kohlenstoffspektren des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B

Im nachfolgend dargestellten protonenentkoppelten Kohlenstoffresonanzspektrum (Abbildung 170 bis Abbildung 173) lassen sich für die drei unterscheidbaren isotopomeren Spezies zumindest aus dem Abstand der N-lines (alle bestimmt durch Peak picking) Kombinationen von Kopplungskonstanten bestimmen.

$$|N_{C2}| = {}^1J_{F2C2} + {}^4J_{F5C2} = 252,80 \text{ Hz} \quad (68)$$

$$|N_{C3}| = {}^2J_{F2C3} + {}^3J_{F5C3} = 27,85 \text{ Hz} \quad (69)$$

$$|N_{C1}| = {}^2J_{F2C1} + {}^3J_{F5C1} = 32,09 \text{ Hz} \quad (70)$$

Die am Beispiel der vorgenannten Substanz 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol A erklärte explizite ABX-Analyse soll hier, gleichfalls am Beispiel des Kerns C3, nur kurz weiter verfolgt werden, und zwar nur auf dem neuen Wege der Frequenzanalyse [70] ohne Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse:

$$S_o = 39,97 \text{ Hz und } S_i = 11,51 \text{ Hz und } N = 27,85 \text{ Hz} \quad (71)$$

(bestimmt durch Peak picking)

$$(S_o + S_i)^2 = 2650,19 \text{ und } (S_o - S_i)^2 = 809,97 \quad (72)$$

$$2 S_o S_i = 920,11 \quad (73)$$

$$J = J_{AB} = 13,48 \text{ Hz und } 4 J^2 = 726,84 \quad (74)$$

$$L = 17,37 \text{ Hz} \quad (75)$$

$$J_{AX} = 1/2 (N + L) = 22,61 \text{ Hz und } J_{BX} = 1/2 (N - L) = 5,24 \text{ Hz} \quad (76)$$

Frühere Iterationen mit LAOCOON V und SPIN-A-AT hatten folgende Lösungen für Kern C3

$$S_o = 37,86 \text{ Hz und } S_i = 4,81 \text{ Hz und } N = 28,09 \text{ Hz} \quad (77)$$

$$L = 26,270 \text{ Hz} \quad (78)$$

$${}^2J_{FC} = 27,18 \text{ Hz und } {}^3J_{FC} = 0,91 \text{ Hz} \quad (79)$$

und für Kern C2

$$^1J_{\text{FC}} = -247,85 \text{ Hz und } ^4J_{\text{FC}} = 3,37 \text{ Hz} \quad (80)$$

und für Kern C1

$$S_0 = 31,04 \text{ Hz und } S_1 = 2,19 \text{ Hz und } N = 31,99 \text{ Hz} \quad (81)$$

$$L = 15,222 \quad (82)$$

$$^2J_{\text{FC}} = 23,61 \text{ Hz und } ^3J_{\text{FC}} = 8,38 \text{ Hz} \quad (83)$$

erbracht.

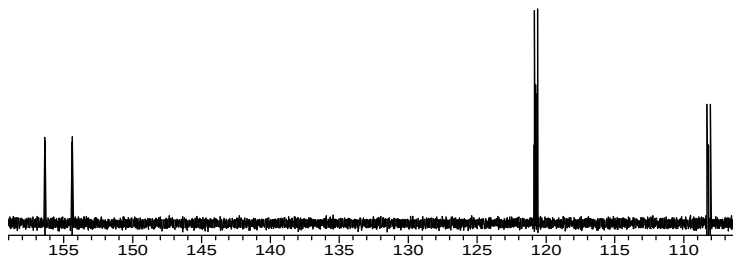


Abbildung 170: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Gesamtansicht

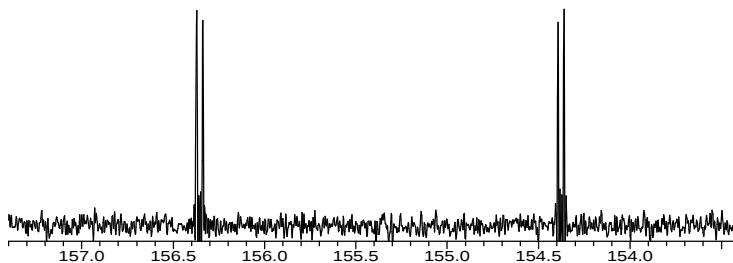


Abbildung 171: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Kern C2

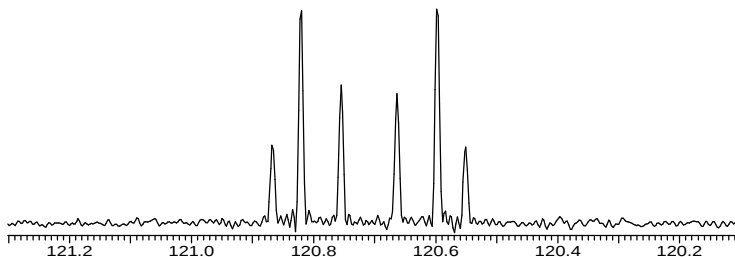


Abbildung 172: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Kern C3

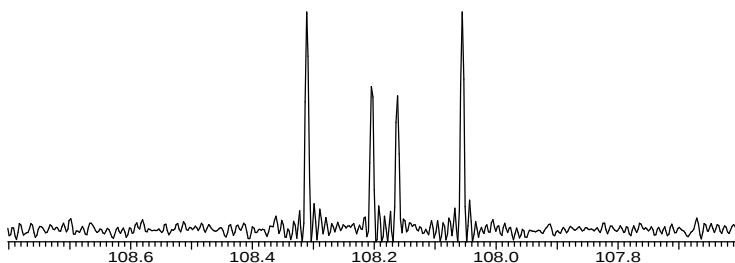


Abbildung 173: Kohlenstoffspektrum (protonenentkoppelt) des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Kern C1

Eventuell finden sich bei 108,70 ppm und 107,67 ppm chemischer Verschiebung die gesuchten weak outer lines des X-Teils des ABX-Systems für den Kern C1. In der erwähnten früheren Wahlpflichtarbeit war deren Lage allerdings kaum separiert an den Innenflanken der N-lines gefunden worden.

Fluoraromaten: Inkremente für Kohlenstoffverschiebungen							
Substanz 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol (B)							
Exp.	Kohlenstoffkern		Lit.	Substituenteneffekt			
	δ_e [ppm]	δ_c [ppm]		$\Delta\delta$ [ppm] (Basis $\delta = 128,5$ ppm)			
	C1	C1		ipso-Br	ortho-F	meta-F	para-Br
C{H}	108,2	108,7	HM	-5,4	-14,3	0,9	-1,0
C	107,5	109,7	KB	-5,8	-13,0	1,6	-1,6
	C2	C2		ipso-F	ortho-Br	meta-Br	para-F
C{H}	155,4	164,7	HM	35,1	3,3	2,2	-4,4
C	154,7	163,7	KB	34,8	3,2	1,6	-4,4
	C3	C3		ortho-Br	ortho-F	meta-F	meta-Br
C{H}	120,7	120,6	HM	3,3	-14,3	0,9	2,2
C	120,0	121,9	KB	3,2	-13,0	1,6	1,6

Tabelle 65: Experimentelle (Index e) vs. berechnete (Index c) Kohlenstoffverschiebungen (Quelle HM [45], KB [46]) für Zielsubstanz B

Im Kohlenstoffresonanzspektrum (Abbildung 174 bis Abbildung 177) des Zielaromaten B 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol gestaltet sich die Zuordnung der Kerne eindeutig. Zwischen Berechnung nach Inkrementsystem und Experiment wird für die Kerne C1 und C3 eine beinahe perfekte Übereinstimmung erreicht, während die chemische Verschiebung des Kerns C2 mit einer Abweichung von rund 10 ppm nur schlecht vorausberechnet werden kann.

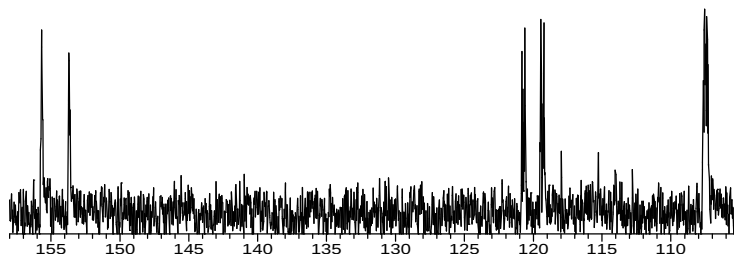


Abbildung 174: Kohlenstoffspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Gesamtansicht

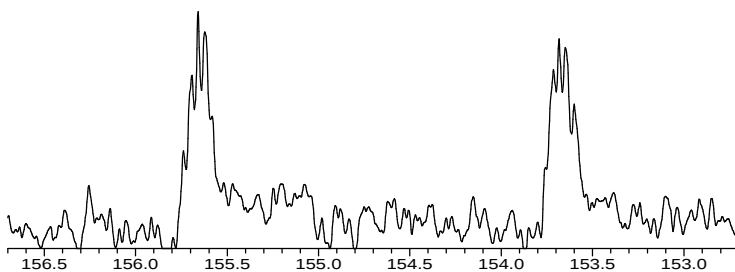


Abbildung 175: Kohlenstoffspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Kern C2

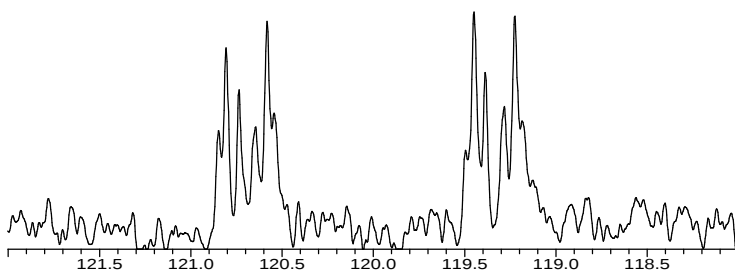


Abbildung 176: Kohlenstoffspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Kern C3

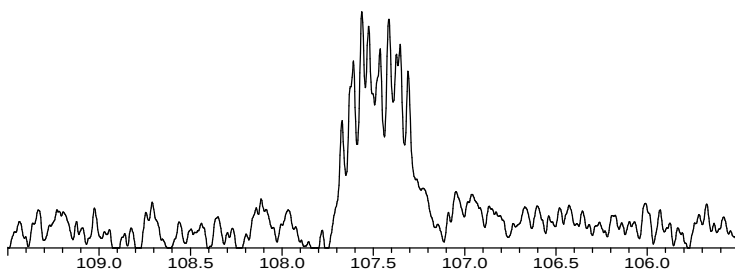
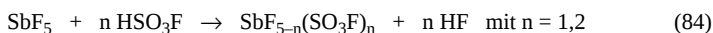


Abbildung 177: Kohlenstoffspektrum des 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzols B, Kern C1

6 Komponentenanalyse im System Magic Acid (II)

Lösungen der Lewis–Supersäure Antimonpentafluorid SbF_5 in der Brønsted–Supersäure Fluorsulfonsäure HSO_3F werden wegen ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften als Magic Acid(s) bezeichnet. Diese Lösungen haben äußerst komplexe, artenreiche Zusammensetzungen, wie an mehreren Stellen berichtet ist [71]. Der aktuelle Abschnitt der vorliegenden Dissertationsschrift steht in Zusammenhang mit früheren und nachfolgenden (Kapitel 7) Untersuchungen auf dem Gebiet der Magic Acids. Daraus entwickelte sich eine Reihe in sich geschlossener Bausteine, deren jeder einen neuen methodischen Ansatz verfolgt. Entsprechend dem Stand der Arbeiten sei das betrachtete System hier und nachfolgend indiziert als Magic Acid(s) I [71], Magic Acid(s) II und Magic Acid(s) III. Im folgenden werden Magic Acids aus SbF_5 – HSO_3F studiert, die einen Molenbruch an SbF_5 von 0,012 bis 0,405 aufweisen. Der probenspezifische Molenbruch x sei künftig stets als $x(\text{SbF}_5)$ auf Antimonpentafluorid bezogen und wird im folgenden vereinfacht nur mit x gekennzeichnet.

Die Studie gründet sich auf 471–MHz–Fluorresonanzmessungen bei Temperaturen zwischen –probenbedingt (vgl. Ende Kapitel 6.2, Kapitel 6.3)– 213 K und 250 K sowie 500–MHz–Protonenresonanzspektren bei 299 K Raumtemperatur in Innenröhrchen aus FEP (Tetrafluorethylen–Perfluorpropylen–Copolymer). Am Anfang des Mischungsprozesses steht dabei die rasche Solvolyse des monomeren Antimonpentafluorids in Fluorsulfonsäure



Die nahezu vollständige Abwesenheit eines Hydroniumionensignals H_3O^+ im Protonenresonanzspektrum sowie das Fehlen eines Signals solvatisierten Siliziumtetrafluorids SiF_4 im Fluorspektrum macht offensichtlich, daß im Verlauf des Solvolyseprozesses gebildetes HF nunmehr im System verbleibt im Unterschied zu früheren Messungen, in denen HF durch Reaktion mit Glasbestandteilen eliminiert wurde. Neben der Teilnahme an schnellen Bildungsreaktionen gemischter Fluoro–fluorsulfonato–antimonat–Anionen $[\text{SbF}_{6-n}(\text{SO}_3\text{F})_n]^-$ ($n = 0, 1, 2$) und der Acidiumgegenionen H_2F^+ , $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ ist HF eingebunden in langsame Ligandenaustauschreaktionen, die zuvor nicht hatten beobachtet werden können:



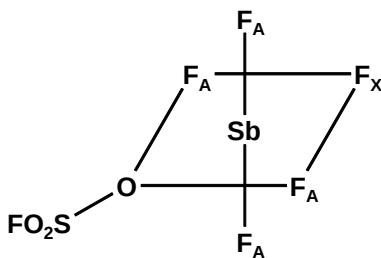
Wiederholte Messungen nach unterschiedlichen, monatelangen Gleichgewichtseinstellungszeiten machen diesen Befund möglich. Gegenüber früheren Untersuchungen ergeben sich einige signifikante Unterschiede. Während $[\text{SbF}_6]^-$ (34,7 bis 76,1 %) in verdünnten Lösungen nun in deutlich höheren Konzentrationen auftritt und $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (bis zu 5,8 %) zumindest bei höheren Anteilen an Antimonpentafluorid immerhin eindeutig nachzuweisen ist, geht der Anteil gemischter cis/trans-Bis(floursulfonato)-tetrafluoro-antimonat-Ionen $[\text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{F})_2]^-$ zumal mit zunehmender Gleichgewichtseinstellungszeit zurück. Die Konzentration höherer Tris(floursulfonato)-trifluoro-antimonat-Ionen $[\text{SbF}_3(\text{SO}_3\text{F})_3]^-$ sinkt gar bis zum vollständigen Verschwinden dieser Spezies. Verringerte Anteile höher fluorsulfonierter Anionen vor allem in verdünnten Lösungen sind auch verantwortlich für abnehmende Anteile μ -fluorsulfonat-verbrückter Oligomere. Dies gilt um so mehr, je mehr Antimonpentafluorid dem System hinzugefügt wird. Insgesamt resultiert für das System Fluorsulfonsäure-Antimonpentafluorid $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ in Fluorpolymerröhrchen (System Magic Acids II) nun eine geringfügig weniger komplexe Zusammensetzung, deren Aufklärung dadurch nicht einfacher, aber größtenteils exakter gelingt.

6.1 Historie, Spezies und Strukturen

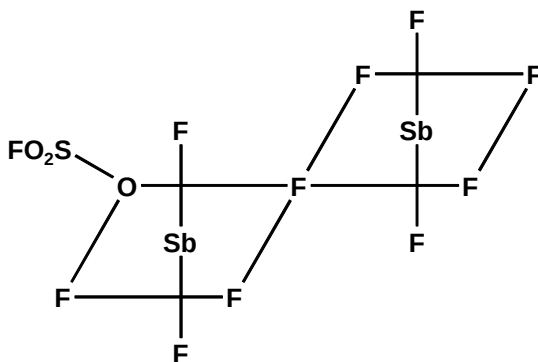
Der Begriff Supersäure wird erstmals 1927 erwähnt. Als Orientierung diente zunächst die Säurestärke der H_2SO_4 , bis Olah fand, daß konjugierte Lewissäure-Brønstedsäure-Paare die stärksten Säuren überhaupt darstellen. Im Antimonpentafluorid finden sich polymere Strukturen cis-eckenverknüpfter Oktaeder, die sich entsprechend in Magic Acids als substituierte monomere und oligomere Bausteine wiederfinden. Magic Acids sind insgesamt komplexe Systeme, deren Speziesverteilung in hohem Maße von der molaren Probenzusammensetzung abhängt. Frühere Studien differieren jedoch in Konzentrationen, Lösungsmitteln, Meßparametern sowie Aussehen und Qualität der Spektren. Wie zu zeigen sein wird, kam es gelegentlich zu Verfälschungen der Spektren bei Messungen in Standardglasröhrchen, während die Methode der Messung in Fluorpolymerröhrchen unerwünschte Nebenreaktionen erfolgreich zu unterdrücken vermag.

Strukturen, Geometrien und Substitutionsmuster der verschiedenen Spezies in Magic Acid sind nachfolgend anschaulich dargestellt (Abbildung 178 bis Abbildung 184). Der Über-

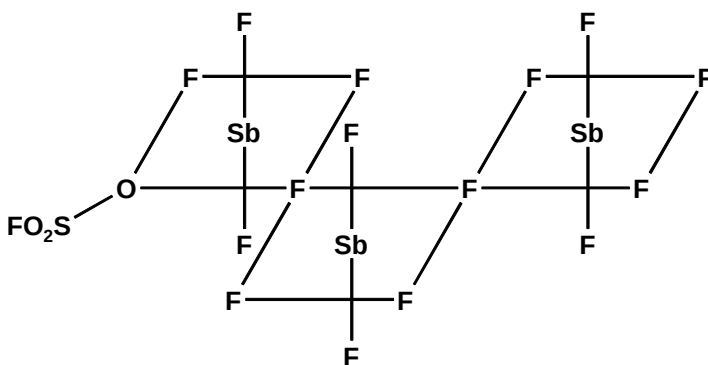
sichtlichkeit halber wird bewußt auf die Zeichnung aller Bindungen verzichtet, stattdessen ist diesen gleichberechtigt der Umriß der äquatorialen Oktaederebene markiert, der natürlich nicht durch chemische Bindungen gebildet wird. Diese Art der Wiedergabe erleichtert das räumliche Vorstellungsvermögen, auch wenn sie streng chemisch betrachtet nicht eindeutig ist. Die nicht immer logische, aber etablierte und einprägsame Nomenklatur der einzelnen Spezies wurde einer der ersten grundlegenden Arbeiten [72] zur NMR–Analyse der Speziesverteilung in Magic Acid entnommen, deren Ergebnisse nachfolgend (Tabelle 66) auch tabelliert sind.



Spezies B1 Spinsystem A_4X



Spezies B2



Spezies B3

Abbildung 178: Molekülstrukturen der Spezies B1, B2, B3 in Magic Acid Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid

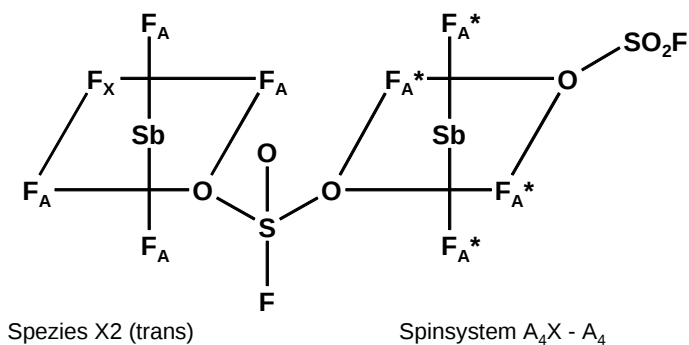
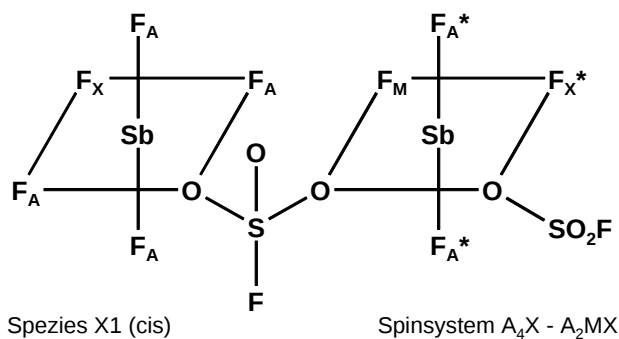
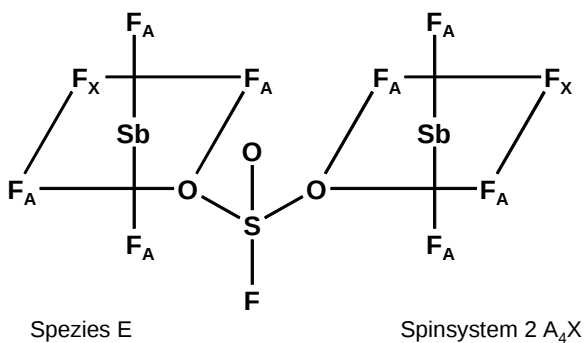


Abbildung 179: Molekülstrukturen der Spezies E, X1, X2 in Magic Acid Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid

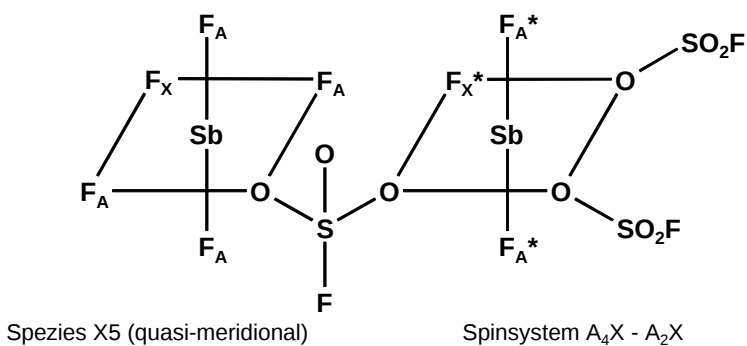
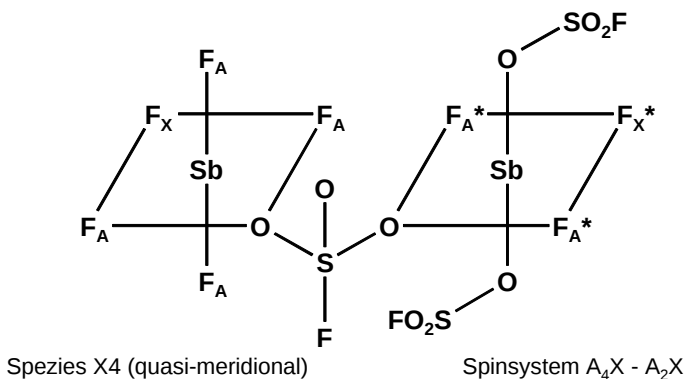
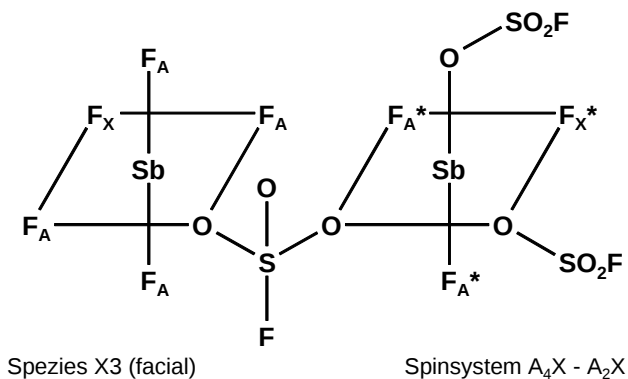


Abbildung 180: Molekülstrukturen der Spezies X3, X4, X5 in Magic Acid Fluorsulfon-säure-Antimonpentafluorid

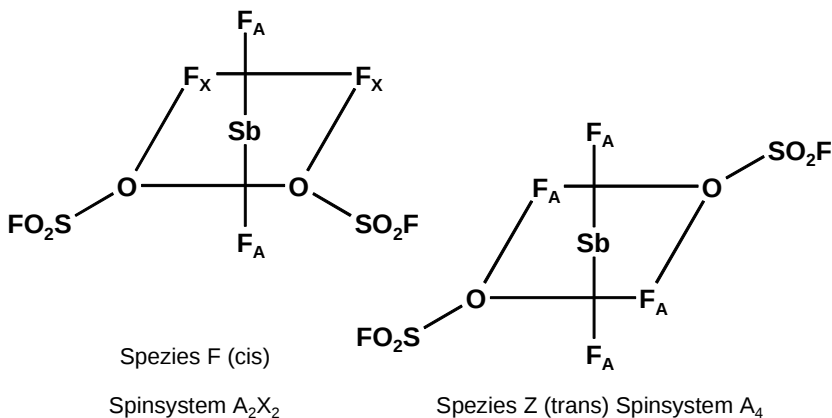


Abbildung 181: Molekülstrukturen der Spezies F, Z in Magic Acid Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid

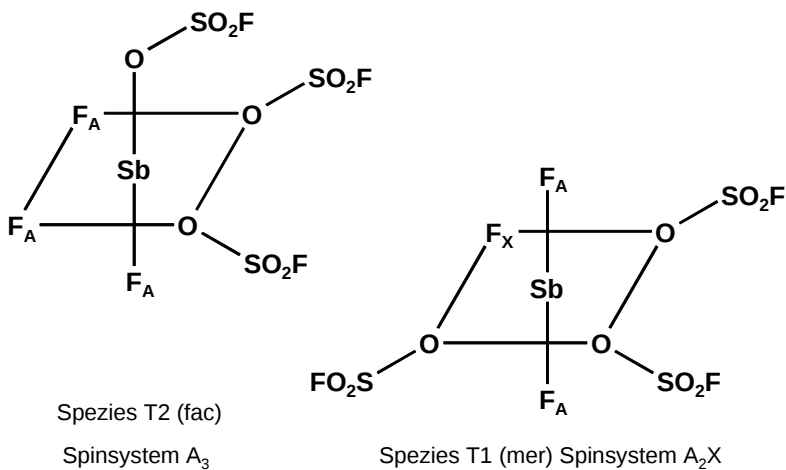
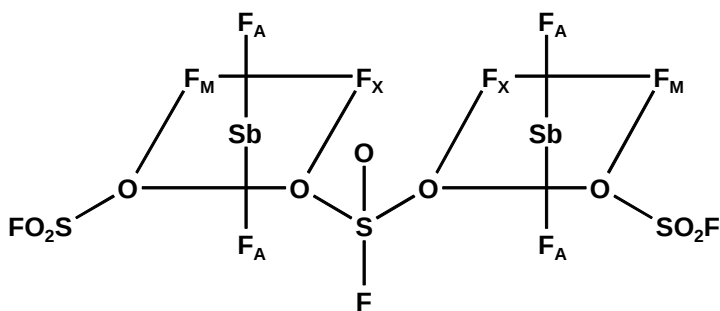
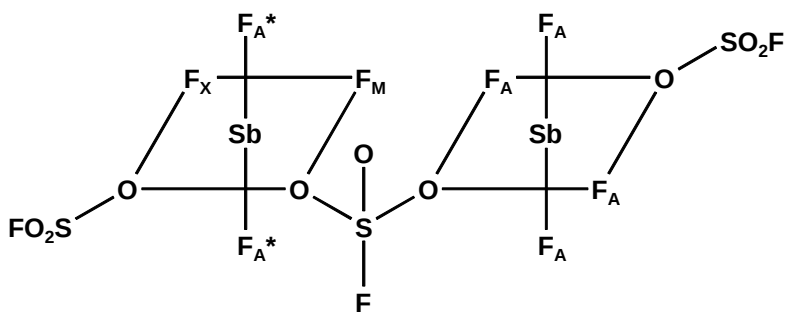


Abbildung 182: Molekülstrukturen der Spezies T1, T2 in Magic Acid Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid



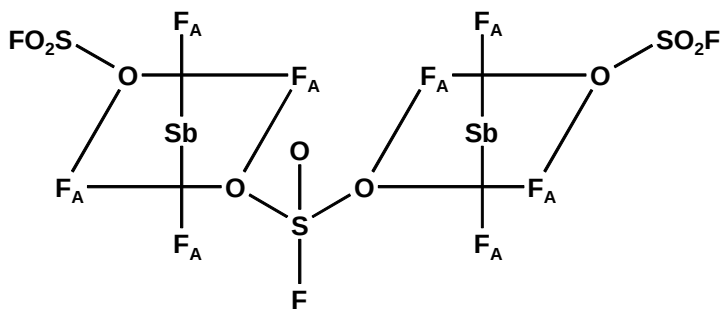
Spezies G (all-cis)

Spinsystem 2 A₂MX



Spezies H1 (cis - trans)

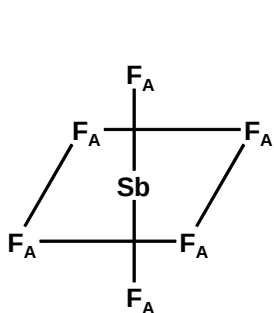
Spinsystem A₂MX - A₄



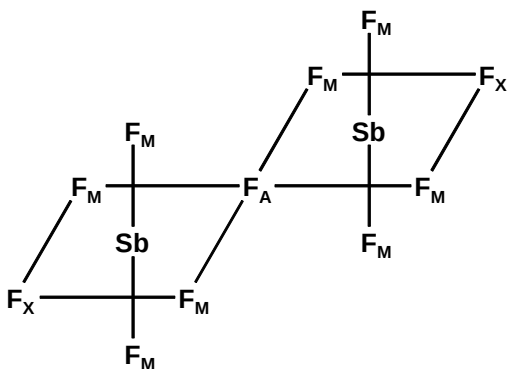
Spezies H2 (all-trans)

Spinsystem A₈

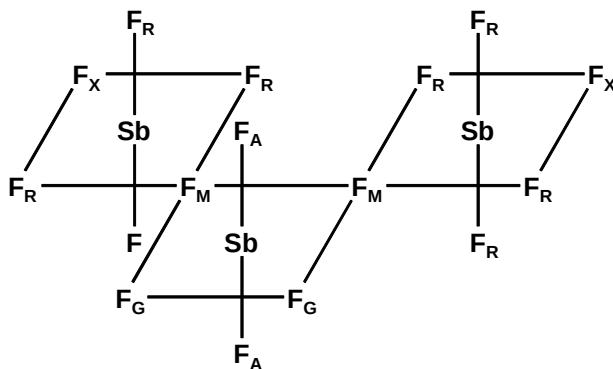
Abbildung 183: Molekülstrukturen der Spezies G, H1, H2 in Magic Acid Fluorsulfonsäure-Antimonpentafluorid



Spezies J Spinsystem A_6



Spezies I Spinsystem $A[M_4X]_2$



Spezies K Spinsystem $A_2[GMR_4X]_2$

Abbildung 184: Molekülstrukturen der Spezies J, I, K in Magic Acid Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid

Magic Acid, NMR-Parameter [Brunel, Germain, Commeyras]						
Spezies	System	δ_1 [ppm]	δ_3 [ppm]	δ_4 [ppm]	δ_5 [ppm]	J [Hz]
B1	A_4X	46,5	-104,6	-136,0		105
E	$2 A_4X$	45,6	-106,0	-132,1		105
X	A_4X		-105,5			
F	A_2X_2	37,0	-85,0	-118,8		135
Z	A_4		-91,9			
G	$2 A_2MX$	38,2	-88,6	-120,3		135
J	A_6		-115,8			
I	$A[M_4X]_2$		-83,8	-111,4	-135,8	

Tabelle 66: Magic Acid, Auswahl speziesspezifischer NMR-Parameter aus der frühen Literatur [72]

6.2 Situation und Entwicklung

Im Streben nach stark elektrophilen oder superelektrophilen Kationen [73] spielen konjugierte Brønsted-Lewis-Supersäuren [74][75] eine bedeutende Rolle als Reaktionsmedien oder Lösungsmittel, so daß ihre Anwendungsbandbreite von der Erzeugung zahlreicher Typen von Carbokationen [76] bis hin zu neuesten Mechanismen wie der Bildung superelektrophiler Metallcarbonylkationen [77][78] reicht, die überhaupt nur in Supersäuren darzustellen sind. Die Strukturen vieler ihrer Salze und Derivate wurden jüngst durch Methoden der Einkristallröntgenbeugung und Schwingungsspektroskopie charakterisiert [78].

Magic Acid $x = 0,01$: NMR–Parameter [Diplomarbeit Heubes]								
Spez.	System	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J	Anteil
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[%]
A	2 A	41,93	41,65					99,02
X	A_4X	43,42		–110,55	–135,24		100	0,30
F	A_2X_2	43,42		–101,89	–120,36		120	0,37
Z	A_4	43,23		–104,95				0,09
H1	A_2MX			–116,55			101	0,04
H2	A_2MX			–115,04			106	0,04
J	A_6			–125,64				0,04
T1	A_2X	44,45	44,23	–96,65	–109,44		127	0,07

Tabelle 67: Magic Acid I, Ergebnisse einer vorgehenden umfassenden NMR–Studie in Abhängigkeit von der Konzentration an Antimonpentafluorid im System, Probe $x = 0,01$ [89]

Zwar zeigt das einfachere konjugierte Supersäuresystem $HF-SbF_5$ [74][75] bei hohem Gehalt an Antimonpentafluorid höhere Brønsted–Säurestärken [79][80] und damit eine größere Vielseitigkeit in synthetischen Anwendungen [77][78], auch da in diesen Lösungen naturgemäß Anionen nur in geringerer Zahl und einfacherer Zusammensetzung wie $[SbF_6]^-$, $[Sb_2F_{11}]^-$ und $[Sb_3F_{16}]^-$ gebildet werden [81][82]. Jedoch hat das System Magic Acid HSO_3F-SbF_5 aufgrund praktischer Erwägungen dennoch in weiterem Rahmen Anwendungen gefunden [74][76], da Fluorsulfonsäure als verträglich mit Glas bei Raumtemperatur gilt [83][84][85] und leicht gehandhabt und gereinigt werden kann [83][84][85], im Gegensatz zu wasserfreier HF [86], die aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit zudem als hochgiftig (T+) einzustufen ist. Die Reinigung, insbesondere die Entfernung letzter Spuren von Wasser, erfordert nicht den Zusatz hochreaktiven Wismut– oder Antimonpentafluorids, sondern kann einfach mittels destillativer Methoden [83][84][85] mit HF und H_2SO_4 als Abfallprodukten erfolgen. Obwohl HF [87] und Fluorsulfonsäure HSO_3F [74][75] im Widerspruch zu früheren Aussagen [74] identische Hammettkonstanten $-H_0$ [88] zeigen, resultieren für die beiden konjugierten Supersäuresysteme auch bei vergleichbaren Konzentrationen an Antimonpentafluorid mitnichten identische Brønsted–Säurestärken [79][80].

So ist das System Magic Acid $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ trotz seiner geringeren Brønsted-Säurestärke ein bevorzugtes Medium zur Erzeugung zahlreicher stabiler Carbokationen [73][74][76].

Magic Acid $x = 0,05$: NMR-Parameter [Diplomarbeit Heubes]								
Spez.	System	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J	Anteil
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]		
A	2 A	41,84	41,79					90,21
B1	A_4X	42,92		-109,51	-137,97		100	1,62
E	2 A_4X	42,78		-110,64	-135,59		98	0,42
X	A_4X	42,54		-110,11	-136,79		100	0,52
F	A_2X_2	42,69		-99,84	-120,87		122	0,81
Z	A_4	42,62		-103,69				0,15
H1	A_2MX			-99,35	-117,36	-125,00	118/108	0,81
H2	A_2MX			-99,06	-116,15	-126,35	114/98	0,48
J	A_6			-125,84				0,07
T1	A_2X	44,45	44,23	-95,32			125	0,04

Tabelle 68: Magic Acid I, Ergebnisse einer vorgehenden umfassenden NMR-Studie in Abhängigkeit von der Konzentration an Antimonpentafluorid im System, Probe $x = 0,05$ [89]

Um die Zusammensetzung des Systems Magic Acid und die Artenbildung innerhalb dieses Systems weitergehend aufzuklären und vollständiger zu verstehen, waren zuletzt mit variablen Konzentrationen an Antimonpentafluorid neue Untersuchungen auf Basis moderner kernresonanzspektroskopischer Methoden (System Magic Acids I) [71] durchgeführt worden, die wie stets zuvor in Standardglasröhrchen [74][90][91][72] erfolgten und schließlich zu den dargestellten Ergebnissen führten (Tabelle 67 bis Tabelle 72 [89], Tabelle 73 bis Tabelle 75 [71]):

Magic Acid x = 0,10: NMR-Parameter [Diplomarbeit Heubes]								
Spez.	System	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J	Anteil
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[%]
A	2 A	41,74	41,58					78,32
B1	A ₄ X	42,93		-109,47	-138,32		100	2,88
E	2 A ₄ X	42,64		-110,73	-135,64		98	0,74
X	A ₄ X	42,43		-110,08	-136,95		100	0,70
F	A ₂ X ₂	43,00		-99,06	-121,11		122	2,36
Z	A ₄			-103,10				0,19
G	2A ₂ MX	42,64		-98,69	-121,59		124	1,41
H1	A ₂ MX			-98,34	-118,17	-124,46	115/102	0,91
H2	A ₂ MX			-98,14	-116,68	-126,08	114/100	0,42
J	A ₆			-126,09				0,25
T1	A ₂ X	44,35	44,20	-95,75			130	0,12

Tabelle 69: Magic Acid I, Ergebnisse einer vorgehenden umfassenden NMR-Studie in Abhängigkeit von der Konzentration an Antimonpentafluorid im System, Probe x = 0,10 [89]

Magic Acid $x = 0,19$: NMR-Parameter [Diplomarbeit Heubes]								
Spez.	System	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J	Anteil
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[%]
A	2 A	41,67	41,47					61,12
B1	A ₄ X	42,99		-109,55	-138,36		99	17,13
E	2 A ₄ X	43,42		-110,86	-135,58		101	6,85
X	A ₄ X	42,38		-110,20	-137,03		100	3,78
F	A ₂ X ₂	43,06		-98,18	-121,32		123	2,11
Z	A ₄	43,25		-102,42				0,54
G	2A ₂ MX	42,86		-97,77	-121,71		124	2,77
H1	A ₂ MX			-97,53	-119,61	-123,34	122/100	1,67
H2	A ₂ MX				-117,76	-125,24	123/99	1,34
J	A ₆			-126,44				0,16
T1	A ₂ X	44,49	44,36	-95,90			127	0,45

Tabelle 70: Magic Acid I, Ergebnisse einer vorgehenden umfassenden NMR-Studie in Abhängigkeit von der Konzentration an Antimonpentafluorid im System, Probe $x = 0,19$ [89]

Magic Acid $x = 0,36$: NMR–Parameter [Diplomarbeit Heubes]								
Spez.	System	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J	Anteil
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[%]
A	2 A	41,06	40,61					48,32
B1	A_4X	42,36		–109,90	–138,73		99	21,18
E	2 A_4X	41,77		–111,48	–135,76		101	11,35
X	A_4X	42,13		–110,62	–137,36		100	9,53
F	A_2X_2	42,74		–96,50	–122,16		126	3,16
Z	A_4	43,13		–102,57				0,52
G	$2A_2MX$	42,99		–96,14	–122,46		126	1,77
G2		43,33		–96,32	–122,34		128	0,43
H1	A_2MX			–95,83	–119,92	–123,84	129/103	1,09
H2	A_2MX				–120,61	–124,49	103/94	0,48
J	A_6			–127,67				0,24
I	$A[M_4X]_2$			–91,31	–116,39	–137,21	101/53	0,14

Tabelle 71: Magic Acid I, Ergebnisse einer vorgehenden umfassenden NMR–Studie in Abhängigkeit von der Konzentration an Antimonpentafluorid im System, Probe $x = 0,36$ [89]

Magic Acid x = 0,49: NMR-Parameter [Diplomarbeit Heubes]								
Spez.	System	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J	Anteil
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[Hz]	[%]
A	2 A	41,02						21,08
B1	A ₄ X	42,42		-109,85	-138,77		105	28,60
B2	AD ₂ G-			-97,00	-101,14	-110,00		
	-MR ₄ X			-114,52	-122,00	-137,00		2,78
E	2 A ₄ X	41,78		-111,27	-135,47		100	7,72
X	A ₄ X			-110,45	-136,56		100	8,40
F	A ₂ X ₂	43,03		-94,38	-122,68		126	11,02
Z	A ₄			-99,90				1,56
G	2A ₂ MX	43,33		-94,22	-122,91		127	5,30
G2		43,49		-94,31	-122,83			3,45
H1	A ₂ MX				-120,50	-125,26	107	3,62
J	A ₆			-128,11				2,06
I	A[M ₄ X] ₂			-91,16	-116,30	-136,80	92/86	3,50

Tabelle 72: Magic Acid I, Ergebnisse einer vorgehenden umfassenden NMR-Studie in Abhängigkeit von der Konzentration an Antimonpentafluorid im System, Probe x = 0,49 [89]

Das System Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid ist komplexer zusammengesetzt als zunächst angenommen [74][90][91][72]. Bei geringen Anteilen an Antimonpentafluorid überwiegen monomere anionische Spezies $[\text{SbF}_{6-n}(\text{SO}_3\text{F})_n]^-$ mit $n = 1, 2, 3$, während mit höheren Antimonpentafluoridanteilen in größeren Mengen oligomere Spezies gebildet werden. Diese sind stets über eine Fluorsulfonatgruppe verbrückt mit Ausnahme des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, das einen Fluoridverknüpfungspunkt enthält.

Magic Acid x = 0,01: Monomere Spezies, NMR-Parameter [Zhang et al.]						
Spezies	System	δ_3 [ppm]	δ_4 [ppm]	δ_5 [ppm]	J_1 [Hz]	J_2 [Hz]
B1	A_4X	-110,55	-135,24		100	
F	A_2X_2	-101,89	-120,36		120	
Z	A_4	-104,95				
J	A_6	-125,64				
T1	A_2X	-96,65	-109,44		127	

Tabelle 73: Magic Acid I, spezifische Literaturparameter der monomeren Spezies aus früheren NMR-Untersuchungen in Standardglasröhrchen [71]

Magic Acid x = 0,10: Oligomere Spezies, NMR-Parameter [Zhang et al.]						
Spezies	System	δ_3 [ppm]	δ_4 [ppm]	δ_5 [ppm]	J_1 [Hz]	J_2 [Hz]
E, X1/2	A_4X	-109,8	-137,8		100	
	A_4X	-110,1	-137,0		100	
	A_4X	-110,7	-135,6		100	
X1,G,H1	A_2MX	-98,1	-116,7	-126,1	100	114
	A_2MX	-98,3	-118,2	-124,5	102	115
G2	A_2X_2	-98,7	-121,6		124	
X2,H1/2	A_4	-102,1				
	A_4	-102,4				
	A_4	-102,7				
I	$A[M_4X]_2$	-91,0	-116,4		60	102

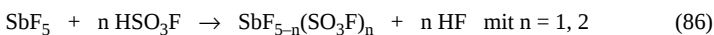
Tabelle 74: Magic Acid I, spezifische Literaturparameter der oligomeren Spezies aus früheren NMR-Untersuchungen in Standardglasröhrchen [71]

Magic Acid, speziesspezifische Anteile [mol %] [Zhang et al.]						
Spezies	System	x = 0,01	x = 0,05	x = 0,10	x = 0,19	x = 0,34
X1/X2	A ₄ X–R	14	17	20	15	11
F	A ₂ X ₂	39	20	12	9	7
Z	A ₄	13	5	3	1	< 1
J	A ₆	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
B1	A ₄ X	20	36	42	45	37
E	2 A ₄ X	3	7	12	15	17
G/H1	A ₂ MX–R	7	12	7	6	3
I	A[M ₄ X] ₂	0	0	0	0	< 1
Andere	div.	4	2	4	10	24

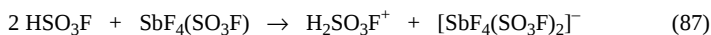
Tabelle 75: Magic Acid I, molarprozentuale speziesspezifische Anteile aus früheren NMR–Untersuchungen in Standardglasröhrchen [71]

Die Bildung des Hydroniumions H_3O^+ erhellt aus den Protonenspektren der Proben verschiedener Antimonpentafluoridkonzentrationen [71] und konnte einst durch Isolierung des Salzes $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ aus Magic Acid und dessen Strukturanalyse durch Einkristallröntgenbeugungsmethoden [92] verifiziert werden. Das Anion dieses Salzes, die Gegenwart von $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ auch in Lösung als Gegenion [92], auch wenn es im Fluorresonanzspektrum kaum nachzuweisen ist [71], deutet auf langsame Gleichgewichtsschritte, die zuvor nicht beschrieben und erforscht wurden.

Die Bildung des monomeren $[\text{SbF}_6]^-$ kann zunächst nicht erklärt werden; Elimination von Schwefeltrioxid nach einem Vorschlag von Olah et al. [75][76] oder einfache Ligandenumlagerung nach dem Postulat von Dean, Gillespie et al. [91] sind keine hinreichenden Erklärungen. Unter Berücksichtigung der beobachteten Gegenwart des Hydroniumions H_3O^+ liegt die Vermutung nahe [71], daß in einem Anfangsschritt eine rasche Solvolyse monomeren Antimonpentafluorids in Fluorsulfonsäure erfolgt unter Freisetzung von HF,



die dann zum Teil oder überwiegend mit Glasbestandteilen zu Siliziumtetrafluorid SiF_4 und Wasser H_2O abreagiert, welches wiederum zum Hydroniumion H_3O^+ protoniert wird und derart als Base fungierend die Säurestärke des Supersäuresystems Magic Acid im Verhältnis insgesamt reduziert. Dies könnte die Differenz zum System HF-SbF_5 [93] erklären und zeigt sich auch in der Existenz des Acidiumions $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ als zweites Kation, stammend aus einer augenblicklichen lewissäurekatalysierten Eigendissoziation der Fluorsulfonsäure [83][84][85],



und des Hydroniumions im Protonenresonanzspektrum [71] nebeneinander, wobei die Konzentrationen beider Kationen mit steigendem Gehalt an Antimonpentafluorid in der Probe zunehmen.

In diesem Zusammenhang wurde das System Magic Acid unter Anwendung modifizierter Technologien nunmehr abermals analysiert (Magic Acids II). Standardglasröhrchen wurden durch Röhrchen aus FEP (Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen-Copolymer) ersetzt, um unerwünschte Nebenreaktionen zum Hydroniumion in größeren Mengen zu unterdrücken, und es wurde die Meßfrequenz eines Hochfeldspektrometers genutzt, wodurch eine verbesserte Trennung der Signale erreicht werden sollte. Ferner wurde die Zahl der Proben reduziert und auf geringe bis mittlere Anteile, d.h. bis 0,4 Molenbruchteile an Antimonpentafluorid konzentriert (Tabelle 76), da in höheren Konzentrationsbereichen $x > 0,6$ einst nur Spektren mit breiten Linien geringer Auflösung erhalten worden waren [71]. Demzufolge erscheinen manche höhersubstituierte oligomere Spezies, die einst ausschließlich bei hohen Konzentrationen an Antimonpentafluorid identifiziert werden konnten [71], jetzt nur noch in verschwindenden Anteilen, wenn sie nicht gar vollständig fehlen.

Magic Acid II: Zusammensetzung der Proben					
Probe	Probe	n (HSO ₃ F)	n (SbF ₅)	c _{rel} (HSO ₃ F)	c _{rel} (SbF ₅)
x (SbF ₅)	Nr.	[mmol]	[mmol]	[mol %]	[mol %]
0,012	1	109,70	1,28	98,85	1,15
0,064	2	100,01	6,87	93,57	6,43
0,100	3	92,06	10,19	90,03	9,97
0,202	4	86,38	21,80	79,85	20,15
0,405	5	78,43	53,43	59,48	40,52

Tabelle 76: Magic Acid II, molare und molarprozentuale Zusammensetzung der nun in Fluorpolymerröhrchen vermessenen Proben

Alle Messungen wurden in der Fluoroantimonatregion nach verschiedenen, bis zu mehrere Monate langen Gleichgewichtseinstellungszeiten zum Teil mehrfach wiederholt, um Veränderungen durch erwartete, zuvor nicht beschriebene [90][91][72], langsame Gleichgewichtsprozesse verfolgen zu können. Da die Proben im Rahmen eines Gemeinschaftsprojektes in Vancouver (UBC) hergestellt wurden und erst nach Düsseldorf überführt werden mußten, bleibt die exakte Anfangszusammensetzung unmittelbar nach Präparation unbekannt. Jedoch erlauben die erwähnten Wiederholungsmessungen einen hinreichenden Nachweis der erwarteten [92] wenngleich bisher nie bewiesenen [90][91][72] langsamen Fluorid–Fluorsulfonat–Ligandenaustauschreaktionen. Ziel ist es also, einen tieferen Einblick in das System Magic Acid zu gewinnen, sowohl in die Solvolyse der Lewissupersäure Antimonpentafluorid [74][75][93] in der Brønstedsupersäure Fluorsulfonsäure [74][75][83][84][85] als auch in die Gleichgewichtsprozesse, welche die Zusammensetzung der Lösungen über einen ausgedehnten Beobachtungszeitraum beeinflussen.

Wie zuvor [71] wurden wiederum Verdünnungsmittel wie SO₂ClF, SO₂F₂ oder SO₂, die in der Vergangenheit gern benutzt wurden [90][91][72], um die Viskosität des Systems herabzusetzen, die Aufnahme von Tieftemperaturspektren zu ermöglichen [90][91][72] und auch aufgrund praktischer Überlegungen [73][74][76], weil sie in späteren Synthesen die Lösung von Kohlenwasserstoff–Ausgangsstoffen zur Erzeugung von Carbokationen in Supersäuren erleichtern [76], vermieden, weil sie gerade in einer Studie dieser Art die Natur

der Lösungsmittel–Lösungsgut–Wechselwirkung im System Magic Acid maßgeblich beeinflussen, wie noch zu diskutieren sein wird.

Proben bis hin zu einem Molenbruchanteil an Antimonpentafluorid von 0,202 werden am Ende bei 213 K als minimaler Temperatur gemessen. Um die Temperaturabhängigkeit der Speziesverteilung und der spektralen Auflösung zu beobachten, werden alle Proben anfangs auch bei höherer Temperatur von 250, 243 bzw. 233 K gemessen in Abhängigkeit von der enthaltenen Antimonpentafluoridkonzentration. Die Temperaturkonstanz beträgt im Rahmen der Meßgenauigkeit $\pm 0,05$ K. Wiederholungsmessungen erfolgen nach verschiedenen langen Gleichgewichtseinstellungszeiten, d.h. nach drei und nach sechs Monaten sowie in Einzelfällen nach einer Langzeitperiode von 44 Monaten, um Natur und Richtung langsamer Gleichgewichtsreaktionen unter Beteiligung anfänglich gebildeter oktahedral koordinierter Fluoro–fluorsulfonato–antimonat–Anionen $[\text{SbF}_{6-n}(\text{SO}_3\text{F})_n]^-$ ($n = 1, 2$) und intermediärer wasserfreier Fluorwasserstoff– oder Fluorsulfonsäure zu verfolgen. In diesem Zusammenhang lassen sich sowohl homotope Fluorid–Fluorid– bzw. Fluorsulfonat–Fluorsulfonat– als auch heterotope Fluorid–Fluorsulfonat– bzw. Fluorsulfonat–Fluorid–Ligandenaustauschmechanismen formulieren



Während erstere ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der Komplexanionen und damit im NMR unbeobachtet bleiben und nur in Isotopenmarkierungsexperimenten verfolgt werden könnten, verändern zweitere das Bild maßgeblich und lassen sich somit kernresonanzspektroskopisch verfolgen. Wie erwähnt, werden diese Austauschreaktionen an oktahedral koordinierten Anionen der Lewissäurekomponente als gelöstem Stoff als langsam erwartet.

6.3 Experimentelles

Reinigung der Fluorsulfonsäure [83][84][85] und des Antimonpentafluorids erfolgten wie an früherer Stelle beschrieben [71]. Ebenso in identischer Weise wurden die Proben bereit durch Mischen der Komponenten innerhalb einer Trockenkammer [71] (Vacuum Atmosphere Corporation Dry–Lab Modell DI 001–SG mit trockenem Stickstoff gefüllt und bestückt mit einer HE 493–Trockenkolonne) mittels eines Magnetrührers in Fluorpolymer-

behältnissen. Die Zusammensetzung der fünf Proben (Tabelle 76) wurde erreicht durch Einwaage auf einer überschaligen Mettler–Waage innerhalb der Trockenkammer.

Die Fluorpolymerröhrchen von 4,1 mm äußerem und 3,5 mm innerem Durchmesser aus FEP (Tetrafluorethylen–Perfluorpropylen–Copolymer, Du Pont de Nemours, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Prof. H. J. Frohn, Mercator–Universität–Gesamthochschule Duisburg und kommerziell erhältlich bei Bemü Fluorkunststoffe GmbH, Krefeld) wurden in Standard–NMR–Glasröhrchen von 5 mm äußerem Durchmesser als formstabilisierende Hülle verbracht. Zuvor wurden die Innenröhrchen mit Teflonhähnen verschlossen, innerhalb der Trockenkammer mit Epoxyharz verschweißt und schließlich außerhalb der Trockenkammer bei 95 bis 100 Grad C evakuiert. Eine Aufstellung der Probenzusammensetzungen findet sich voranstehend (Tabelle 76).

Aufgrund der besonderen Probenbeschaffenheit erfolgte die Aufnahme der Kernresonanzspektren ohne Rotation und ohne Lock. Das Feld wurde nur zu Beginn der Messung auf D₂O (nach dem Kriterium vergleichbarer Suszeptibilität / Dielektrizitätskonstante) gelockt, dann wurden nach Entnahme der Lockprobe und Konstanz der eingestellten Zieltemperatur direkt die Magic–Acid–Mischungen vermessen. Ab diesem Zeitpunkt unterliegt die effektive Feldstärke am Ort des betrachteten Kerns und damit dessen chemische Verschiebung ggf. Störungen der Feldhomogenität [2]. In einem Vorversuch war die Feldstabilität überprüft und bei einer Drift von maximal 0,017 ppm oder 8 Hz in 6 Stunden [2] für hinreichend befunden worden, um dieses Verfahren mit hinreichender Genauigkeit anzuwenden. Der Shim wurde auf die Signalform, d.h. auf die Gestalt der Lorentzkurve optimiert.

Magic Acid II: Spektroskopische Aufnahmeparameter										
Spek- trum	Nr.	x	t	T	NS	TD	Sl _{re}	LB	SW	SW
		SbF ₅	[d]	[K]		[k]	[k]	[Hz]	[ppm]	[Hz]
H	1	0,012	69	299	64	64	64	0,3	6,01	3005
H	2	0,064	69	299	64	16	32	0,3	6,01	3005
H	3	0,100	69	299	64	32	64	0,3	6,01	3005
H	4	0,202	69	299	64	32	64	0,3	6,01	3005
H	5	0,405	69	299	64	32	64	0,3	6,01	3005
F (FSO)	1	0,012	123	213	256	64	128	0	88,54	41667
F (FSO)	2	0,064	123	213	256	64	128	0	88,54	41667
F (FSO)	3	0,100	123	213	256	64	128	1	88,54	41667
F (FSO)	4	0,202	123	243	256	64	128	1	88,54	41667
F (FSO)	4	0,202	123	213	256	64	128	1	88,54	41667
F (FSO)	5	0,405	54	250	64	64	128	2	19,97	9398
F (FSO)	5	0,405	54	233	64	64	128	2	19,97	9398
F (SbF)	1	0,012	123	213	256	128	256	4	212,53	100000
F (SbF)	1	0,012	233	213	128	128	256	4	90,05	42373
F (SbF)	2	0,064	123	213	256	128	256	4	212,53	100000
F (SbF)	2	0,064	233	213	128	128	256	4	90,05	42373
F (SbF)	3	0,100	123	213	256	128	256	4	212,53	100000
F (SbF)	3	0,100	233	233	128	128	256	4	90,05	42373
F (SbF)	3	0,100	1442	233	256	128	128	4	90,05	42373
F (SbF)	3	0,100	1442	213	256	128	128	4	90,05	42373
F (SbF)	4	0,202	123	243	256	128	256	4	212,53	100000
F (SbF)	4	0,202	123	213	256	128	256	4	212,53	100000
F (SbF)	4	0,202	233	233	128	128	256	4	90,05	42373
F (SbF)	5	0,405	54	250	256	128	256	4	64,99	30581
F (SbF)	5	0,405	54	233	256	128	256	4	79,90	37594
F (SbF)	5	0,405	233	233	128	128	256	4	90,05	42373

Tabelle 77: Magic Acid II, experimentelle NMR–Aufnahmeparameter der nun in Fluor-polymerröhrchen vermessenen Proben

Spezifische Aufnahme- und Prozessierungsparameter sind voranstehend tabellarisch aufgelistet (Tabelle 77). Der FID wird zunächst einem Zero filling unterworfen, um die Zahl der Datenpunkte, bezogen auf den Realteil des Spektrums in der Regel auf das Doppelte und damit die digitale Auflösung zu erhöhen, und noch vor der Fouriertransformation kommen ggf. entsprechend angepasste Linienverbreiterungsfaktoren LB [Hz] zur Anwendung. Nach manueller Phasenkorrektur erfolgt eine Basislinienkorrektur, die hier gleichfalls nur manuell und einzelpunktdefiniert durchgeführt werden kann. Bearbeitung und Analyse der Spektren erfolgen mittels des Programms 1D-WIN-NMR 5.1 Version 960901 (Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen).

Die Referenzierung kann hier nur extern erfolgen, Protonenverschiebungen werden wie gewohnt auf TMS, Fluorverschiebungen auf eine Lösung von Trifluoressigsäure CF_3COOH in D_2O referenziert. Aus der Standardlehrbuchliteratur [45][28] wurde für Trifluoressigsäure zunächst ein Wert $\delta = -78,50$ ppm vs. CFCl_3 zugrundegelegt. Wie eine spätere eigene Kontrollmessung ergab, beträgt der tatsächliche Wert hier aber $-76,04$ ppm vs. CFCl_3 , so daß alle erhaltenen Fluorverschiebungen um $+2,46$ ppm nachzukalibrieren, d.h. in der Fluoroantimonatregion dem Betrag nach zu vermindern sind. Im Nachhinein ist sofort ersichtlich, daß diese Differenz der Dissoziation zum Trifluoracetat in wäßriger Lösung zuzurechnen ist.

Aufgrund dynamischer, d.h. temperaturabhängiger speziesspezifischer Linienformen und -breiten, primär in den Fluorspektren der Fluoroantimonatregion, sind wie tabellarisch gelistet (Tabelle 77) die geeigneten Bedingungen für optimale Spektrenqualität zu ermitteln. Die Erkennung zusammengehöriger Signalgruppen und deren Zuordnung zu bestimmten Spezies erfolgt anhand zweidimensionaler homonuklearer F,F-COSY-Spektren mit den Parametern TD = 4096, NS = 8, SW = 70,14 ppm, SWH = 33.003 Hz, die mit dem Programm 2D-WIN-NMR (32) Version 6.1 visualisiert und ausgewertet werden (Kapitel 6.4.2.2, Tabelle 81 bis Tabelle 85).

Auch wenn die Integration (Kapitel 6.4.2.2, Kapitel 6.4.3, Tabelle 88 bis Tabelle 93) wegen überlappender und sich durchdringender spektraler Elemente nur eingeschränkt möglich ist, erfolgt zum Vergleich die Bestimmung der molarprozentualen Anteile der Hauptkomponenten (Fazit Kapitel 6.7, Tabelle 95). In diesen Viellinienspektren komplexer Stoffgemische kann die Komponentenanalyse nur mit bestmöglich angenäherten, also pra-

xisnahen Integralen durchgeführt werden. Ideal wäre ein freies Integrationsintervall über 30 Halbwertsbreiten (HWB), das kann aber nur bei isolierten Linien erreicht werden. Die nachfolgenden Superpositionen der Spektren und Spektrenausschnitte (Abbildung 185 bis Abbildung 191) verdeutlichen diesen Sachverhalt. Aufgrund der Vielzahl der Spektren und Spezies wird davon Abstand genommen, die Komponentenanalyse durch anschließende Simulationen zu untermauern. Wegen der besonderen Eigenschaften der Spektren, d.h. zahlreicher Signalüberlappungen und –durchdringungen sowie der meßtechnisch bedingten großen Halbwertsbreiten schlagen auch Dekonvolutionsversuche fehl (vgl. Kapitel 5.1, Fluoraromaten Modellschubstanzen). Soweit möglich, wurden die identifizierbaren und separierbaren Signale der einzelnen Spezies unter Berücksichtigung der Anzahl spinaktiver Kerne quantifiziert (Kapitel 6.4.2.2, Kapitel 6.4.3, Tabelle 88 bis Tabelle 93) und die Integrale in prozentuale Speziesverteilungen umgerechnet (Fazit Kapitel 6.7, Tabelle 95).

6.4 Ergebnisse

Die Einzelergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Messungen werden nachfolgend ausführlich dargestellt. Die Analyse der Protonenspektren hat primär zum Ziel, anhand reduzierter Anteile des unerwünschten Hydroniumions die Vorteile der neuen Meßtechnik in Fluorpolymerröhrchen aufzuzeigen. In den Fluorspektren folgt einer kurzen Betrachtung der informationsarmen Fluorsulfonatregion die eingehende Analyse der Fluoroantimonat-Teilspektren, aus denen die entscheidenden Strukturinformationen zu gewinnen sind.

6.4.1 Analyse der Protonenresonanzspektren

Die Ergebnisse der Protonenspektren sind im folgenden wiederum tabellarisch aufgeführt und werden zum Vergleich den früheren Ergebnissen [71] aus Messungen in Standardglasröhrchen (Magic Acids I) gegenübergestellt (Tabelle 78).

Magic Acid II: Protonen–NMR–Parameter						
Probe	Probe	Methode	Acidiumion	H ₃ O [®]	Differenz	Integral
x (SbF ₅)	Nr.	Material	δ [ppm]	δ [ppm]	Δδ [ppm]	H ₃ O [®] :100
0,01		a / Glas	9,455			0
0,01	1	b / FEP	9,684	9,502	0,182	0
0,05		a / Glas	9,513	9,050	0,463	2,48
0,06	2	b / FEP	9,787	9,379	0,408	2,02
0,10		a / Glas	9,582	9,255	0,327	3,65
0,10	3	b / FEP	9,840	9,292	0,548	2,91
0,20		a / Glas	9,758	8,964	0,794	11,02
0,20	4	b / FEP	10,114	9,069	1,045	1,93
0,36		a / Glas	10,064	8,663	1,401	31,68
0,41	5	b / FEP	10,583	8,515	2,068	4,39
0,49		a / Glas	10,244	8,263	1,981	53,26

Tabelle 78: Magic Acid II, Parameter und Anteile der Kationen aus den Protonenspektren der nun in Fluorpolymerröhrchen vermessenen Proben im Vergleich mit früheren Resultaten ([89], a)

Vorherrschendes Signal ist in allen Fällen der mittleren Protonenresonanz des Acidiumions $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$, H_2F^+ zuzuordnen, während ein weiteres Signal geringer Intensität entsprechend früheren Beobachtungen [71][90] das Hydroniumion H_3O^+ repräsentiert. Dessen Anteil ist durch Anwendung der Fluorpolymerröhrchen gegenüber den Messungen in Standardglasröhrchen (Magic Acids I) [71] erwartungsgemäß weiter verringert.

Diese Abnahme im Anteil des Hydroniumions durch Verwendung der Fluorpolymerröhrchen ist für Proben hohen Gehaltes an Antimonpentafluorid besonders signifikant zu beobachten. Insgesamt ist das Signal des Hydroniumions nur noch von verschwindender Intensität.

Die Differenz der chemischen Verschiebungen für die beiden Spezies Acidiumion und Hydroniumion wächst im untersuchten Bereich streng linear mit zunehmendem Gehalt an

Antimonpentafluorid in der Probe an gemäß der Beziehung $\Delta\delta = 4,74 \times + 0,11$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,999.

6.4.2 Analyse der Fluorresonanzspektren

Die 471-MHz-Fluorresonanzspektren weisen zwei strukturtypische Bereiche auf: zum einen die Fluorsulfonatregion und zum anderen die Fluoroantimonatregion. Beide sind deutlich getrennt, alle Signale in der Fluorsulfonatregion sind Singulets, es werden also keine Fernkopplungen F–S–O–Sb–F des einen in den anderen Teil beobachtet, und somit erfolgt die Analyse hauptsächlich anhand der Fluoroantimonat-Teilspektren. Hier werden auch die Zuordnungen weniger anhand der chemischen Verschiebungen, sondern vielmehr anhand der signifikanteren Multiplettstrukturen und Kopplungskonstanten getroffen. Vorangegangene ^{121}Sb -NMR-Studien [89] waren nicht erfolgreich: die Antimonsignale (^{121}Sb : Spin 5/2, ^{123}Sb : Spin 7/2) sind breit, intensitätsschwach und nicht diagnostisch nützlich. Nur aufwendige Spektren der Kerne ^{17}O (Spin 5/2) oder ^{33}S (Spin 3/2) würden die erwähnten Fernkopplungen sichtbar machen und ließen dann – unter günstigen Bedingungen – eine eingehende Analyse auch der Fluorsulfonat-Teilspektren zu. So können nur in Einzelfällen Trends in chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten für eine Zuordnung zumindest der Hauptbestandteile HSO_3F (A), $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]^-$ (B1) und $[(\text{SbF}_5)_2-\mu-\text{SO}_3\text{F}]^-$ (E) in den Fluorsulfonat-Teilspektren genutzt werden. Die Nomenklatur der Spezies folgt der etablierten [72], wie sie auch zuvor [71] beibehalten worden war. Sie ist wie eingangs erwähnt zusammen mit der Bezeichnung der Spinsysteme in obigen Abbildungen der Molekülstrukturen (Abbildung 178 bis Abbildung 184) angegeben.

Nachfolgende Serie von Abbildungen zeigt verschiedene Superpositionen der experimentellen Spektren (Abbildung 185 bis Abbildung 191). Die Darstellungen wurden aus WIN-NMR im Multiple-Display-Modus erzeugt. Die realen Intensitätsverhältnisse wurden beibehalten. Für die Gesamtansichten (Abbildung 185, Abbildung 186, Abbildung 189) wurden durch Ziehen mit der Maus im Mouse-Grid-Modus Spurenanstand und Koordinatenwinkel so angepaßt, das eine möglichst übersichtliche Darstellung resultierte. Selbstverständlich spiegeln die Differenzen auf der Verschiebungsachse nicht die realen Verhältnisse wider. Zu diesem Zwecke sind zusätzlich Ausschnitte der relevanten Signalgruppen in streng achsenparalleler Darstellung wiedergegeben (Abbildung 187, Abbildung 188, Ab-

bildung 190, Abbildung 191). Im Anschluß an die graphische Wiedergabe der Spektren folgt eine Tabelle (Tabelle 79), welche aus Spinsystemen und Geometrien der verschiedenen Spezies Art und Anzahl der zu erwartenden Multipletts erkennen läßt.

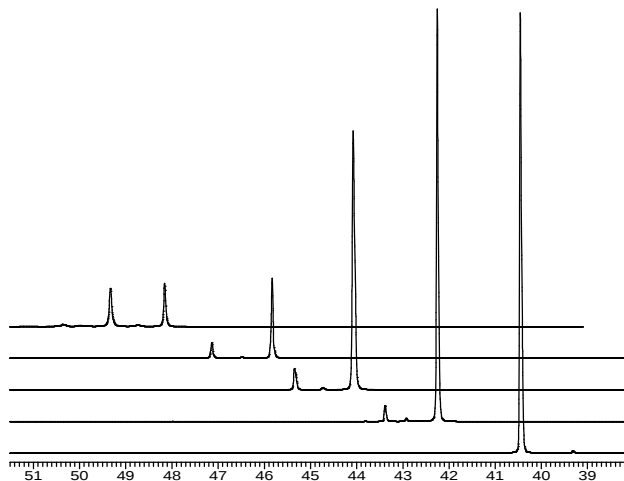


Abbildung 185: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids II, Fluorsulfonatregion, Superposition $x = 0,012$ (unterste Spur) bis $x = 0,405$ (oberste Spur), $t = 123$ d

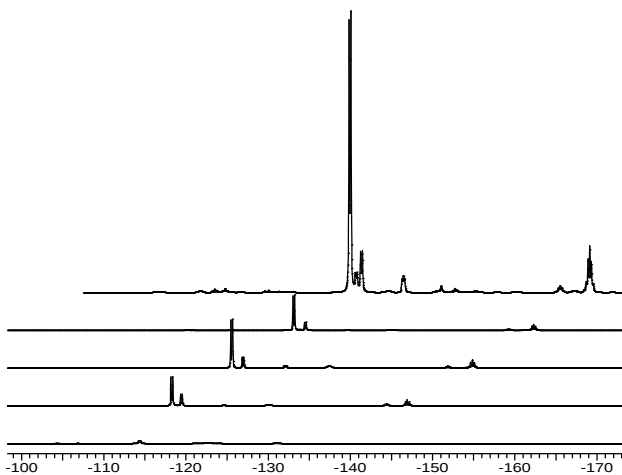


Abbildung 186: Fluorresonanzspektrum von Magic Acids II, Fluoroantimonatregion, Gesamtansicht, Superposition $x = 0,012$ (unterste Spur) bis $x = 0,405$ (oberste Spur), $t = 123$ d

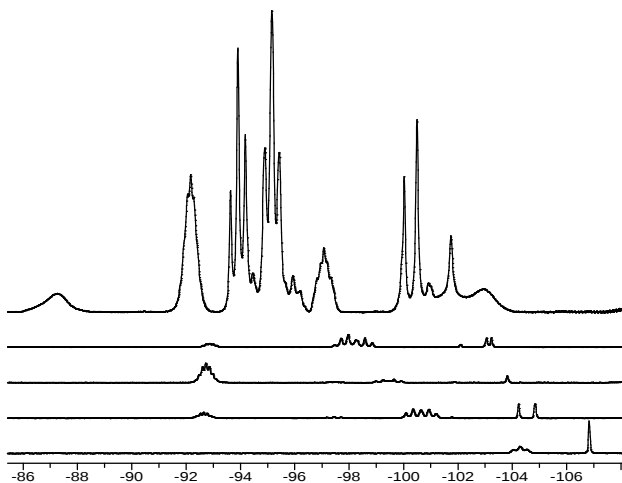


Abbildung 187: Fluorresonanzspektrum von Magic Acids II, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt Tripletregion, Superposition $x = 0,012$ (unterste Spur) bis $x = 0,405$ (oberste Spur), $t = 123$ d

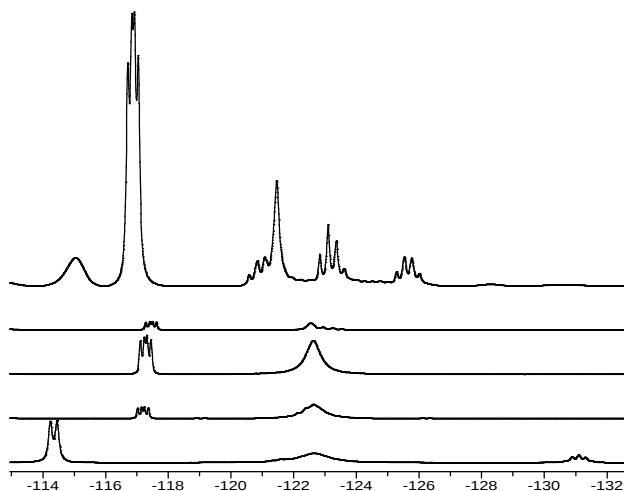


Abbildung 188: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids II, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt DD/DT-Muster, Superposition $x = 0,012$ (unterste Spur) bis $x = 0,405$ (oberste Spur), $t = 123$ d

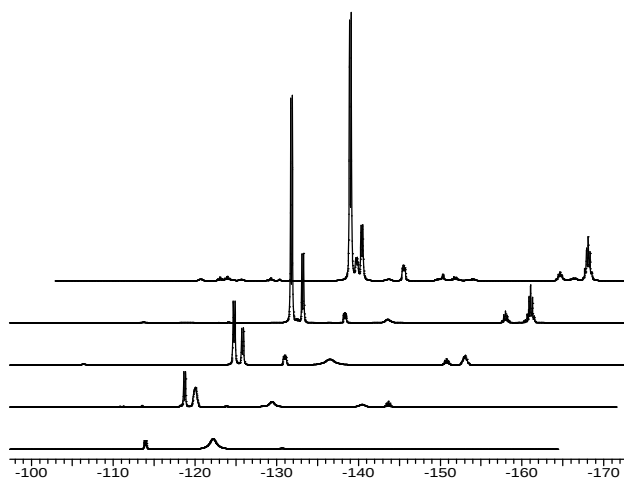


Abbildung 189: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids II, Fluoroantimonatregion, Gesamtansicht, Superposition $x = 0,012$ (unterste Spur) bis $x = 0,405$ (oberste Spur), $t = 233$ d, Wiederholungsmessung nach Probenverweilzeit

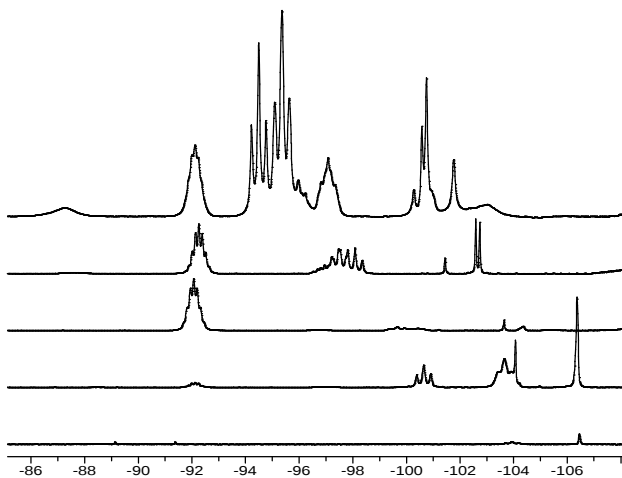


Abbildung 190: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids II, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt Tripletregion, Superposition $x = 0,012$ (unterste Spur) bis $x = 0,405$ (oberste Spur), $t = 233$ d, Wiederholungsmessung nach Probenverweilzeit

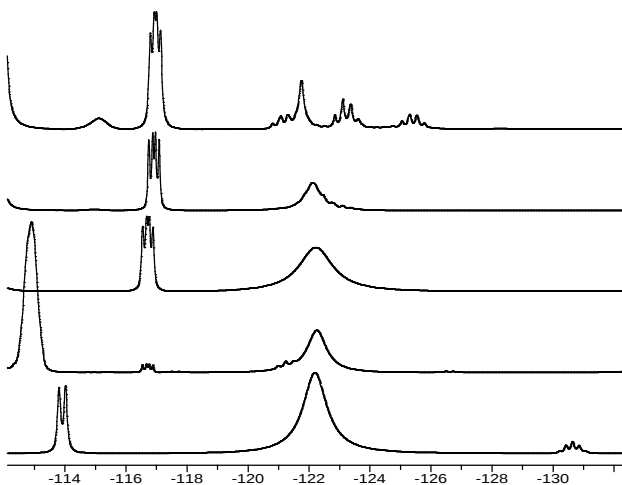


Abbildung 191: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids II, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt DD/DT-Muster, Superposition $x = 0,012$ (unterste Spur) bis $x = 0,405$ (oberste Spur), $t = 233$ d, Wiederholungsmessung nach Probenverweilzeit

Magic Acid Spezies: Geometrie, Spinsysteme, Multipletts								
Spezies	System	Geometr.	D	DD	T	DT	Q	N
B1	A ₄ X		1				1	
E	A ₄ X		1				1	
X1	A ₄ X	cis	1				1	
X1	A ₂ MX	cis		1		2		
X2	A ₄ X	trans	1				1	
X3	A ₄ X	fac	1				1	
X3	A ₂ X	fac	1		1			
X4	A ₄ X	mer	1				1	
X4	A ₂ X	mer	1		1			
X5	A ₄ X	mer	1				1	
X5	A ₂ X	mer	1		1			
F	A ₂ X ₂	cis			2			
G	A ₂ MX	all-cis		1		2		
G2	A ₂ MX	all-cis		1		2		
G2	A ₂ X ₂	all-cis			2			
H1	A ₂ MX	cis-trans		1		2		
I	A[M ₄ X] ₂			1			1	1
T1	A ₂ X	mer	1		1			
Σ			11	5	8	8	8	1

Tabelle 79: Magic Acid, Zahl und Art erwarteter Multipletts als Charakteristika der verschiedenen Spezies mit ihren spezifischen Konfigurationsmustern und Spinsystemen

6.4.2.1 Betrachtung der Fluorsulfonatregion

Da ein Protonentransfer rasch erfolgt im Verhältnis zur Zeitskala des NMR-Experiments, erhalten wir für die dominierende Fluorsulfonsäure lediglich ein dynamisch gemittelt Signal [94][95][96] $\langle \delta_F \rangle = \sum x_i \delta_i$ der drei Dissoziationsstufen SO_3F^- , HSO_3F und $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$, aus dem sich die ionenspezifischen chemischen Verschiebungen δ_i nicht extrahieren las-

sen, da weder die zugehörigen pK_S -Werte bekannt sind noch diese sich überhaupt in dem vorliegenden Medium als Bestimmungsgröße eignen. Unter Berücksichtigung des wie unten erwähnt (Kapitel 6.6, Reaktionsmechanismen) geringen Wertes der Autoprotolysekonstanten der Fluorsulfonsäure kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die ionenspezifische chemische Verschiebung der Neutralspezies dominiert. Die Teilspektren der Fluorsulfonatregion erlauben so höchstens im Ansatz eine Unterscheidung (Tabelle 80) zwischen μ -verbrückenden (Spezies E) und terminalen (Spezies B1) Fluorsulfonatgruppen, dies auch erst sicher nach vorausgehenden Zuordnungen innerhalb der Fluoroantimonatregion (Tabelle 81 bis Tabelle 85).

In der Fluorsulfonatregion zeigen alle Proben zumindest für die Hauptkomponenten $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]^-$ (B1) und $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})\text{SbF}_5]^-$ (E) sehr ähnliche Werte in der chemischen Verschiebungsdifferenz gegenüber der mit A bezeichneten Spezies des freien Acidiumions. Im Vergleich zu früheren Messungen ist dieser Abstand für Spezies B1 nahezu unverändert, während für die μ -fluorsulfonatverbrückte Spezies E deutliche Abweichungen gefunden werden. So waren in der früheren Untersuchung für Spezies E in Abhängigkeit von der Probenkonzentration stark variierende Verschiebungswerte aufgeführt worden. Für jede Probe wird nun das Verhältnis zwischen den Hauptbestandteilen A, B1 und E bestimmt (Tabelle 80). Ein gegenüber früheren Messungen erhöhtes Verhältnis B1/E mag begründet sein in der verstrichenen Zeit vor erster Aufnahme der Spektren. Die Integrale ergeben in der aktuellen Studie insgesamt eher höhere Anteile der Spezies B1 und E gegenüber dem freien Acidiumion A, was auf einen höheren Umsetzungsgrad hin zu substituierten, monomeren und oligomeren gemischten Verbindungen zwischen Fluorsulfonsäure und Antimonpentafluorid schließen läßt. Dieses Phänomen tritt besonders in Proben geringer Konzentration an Antimonpentafluorid auf.

Magic Acid II: Analyse der Teilspektren in der Fluorsulfonatregion (FSO)									
Spektrale Parameter und Anteile der Hauptkomponenten im Vergleich									
Kenndaten				Spe-	δ	$\Delta\delta$ vs.A	Integral	Integral	$\Delta\delta$ [a]
Probe				zies	[ppm]	[ppm]	FSO	SbF	[ppm]
									[a]
x = 0,012	T = 213 K	t = 123 d		B1	39,32	-1,14	1		1,49
				A _{add}	40,46	0	147,96		0
x = 0,064	T = 213 K	t = 123 d	x=0,05 [a]	B1	41,51	1,13	4,05	4,97	1,08
				E _{add}	41,06	0,68	1	1	0,94
				A	40,38	0	84,13		0
x = 0,100	T = 213 K	t = 123 d		B1 _{add}	41,60	1,27	7,25	8,14	1,19
				E	40,99	0,66	1	1	0,90
				A	40,33	0	79,14		0
x = 0,202	T = 213 K	t = 123 d	x=0,19 [a]	B1	41,51	1,31	7,18	7,47	1,32
				E	40,86	0,66	1	1	1,75
				A	40,20	0	30,16		0
x = 0,202	T = 243 K	t = 123 d	x=0,19 [a]	B1	41,36	1,15	7,59	8,28	1,32
				E	40,84	0,63	1	1	1,75
				A _{add}	40,21	0	32,01		0
x = 0,405	T = 233 K	t = 54 d	x=0,36 [a]	B1	41,83	1,17	9,67	10,90	1,30
				E	41,24	0,58	1	1	0,71
				A	40,66	0	8,47		0
x = 0,405	T = 250 K	t = 54 d	x=0,49 [a]	B1	41,78	1,10	9,10		1,40
				E	41,32	0,64	1		0,76
				A	40,68	0	8,28		0

Tabelle 80: Magic Acid II, Parameter und Anteile der Hauptkomponenten aus den Fluorspektren in der Fluorsulfonatregion der nun in Fluorpolymerröhrchen vermessenen Proben im Vergleich mit früheren Resultaten ([89], a)

6.4.2.2 Betrachtung der Fluoroantimonatregion

Die Ergebnisse aus den Fluoroantimonat-Teilspektren sind im folgenden wiederum tabellarisch verzeichnet (Tabelle 81 bis Tabelle 85). Wie betont, basiert die Analyse auf charakteristischen Merkmalen und Analogien in Multipllettstrukturen und Kopplungskonstanten, weniger auf absoluten chemischen Verschiebungen. Hier sei also darauf hingewiesen, daß stoffspezifische chemische Verschiebungen in komplexen Gemischen keine Konstanten sind, sondern z.T. auch abhängig von der Zusammensetzung dieser Gemische. Identifikationen erfolgen hier also auch über Ähnlichkeitsbetrachtungen an spektralen Mustern. Die in einer Reihe steigender bzw. fallender Antimonpentafluorid-Konzentrationen stehenden Fluorsignale lassen signifikante Lösungsmittelleffekte erkennen. Dieser Solvenseffekt ist in der Spezies $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]^-$ (B1) für die apikalen Fluorkerne ausgeprägter als für diejenigen in äquatorialer Position. Der Lösungsmittelangriff erfolgt vorzugsweise an den apikalen Fluorsubstituenten, die eine höhere Partialladung tragen.

Magic Acid II, Probe x = 0,012: Fluoroantimonatsystem	
Zuordnung der Spezies nach FF-cosy-Daten, T = 213 K, t = 233 d	
Spezies	B1
δ_A [ppm]	−113,91
J [Hz]	100
Habitus	D
δ_M [ppm]	
J [Hz]	
Habitus	
δ_X [ppm]	−130,64
J [Hz]	99
Habitus	Q

Tabelle 81: Magic Acid II, speziesspezifische Signalzuordnungen anhand ein- und zweidimensionaler Fluorspektren in der Fluoroantimonatregion, Probe x = 0,012

In den gezeigten Tabellen (Tabelle 81 bis Tabelle 85) sind die gewohnten Symbole der Multipllettmuster mit speziellen Indizes versehen. Dabei stehen p für partiell überlappend, x für wechselseitig durchkreuzend und tan für tangential angrenzend. Die Symbole S, D, DD, T, DT, Q und N kennzeichnen den Habitus Singulett, Dublett, Dublett von Dublett, Triplett, Dublett von Triplett, Quintett (nicht Quartett) und Nonett. Wie eingangs erwähnt, ist der Molenbruch x stets auf Antimonpentafluorid bezogen.

Magic Acid II, Probe x = 0,064: Fluoroantimonatsystem							
Zuordnung der Spezies nach FF-cosy-Daten, T = 213 K, t = 233 d							
Spezies	I	G	F	n. id.	n. id.	B1	E
δ_A [ppm]	-92,12	-100,65	-103,65	-111,16	-111,09	-111,60	-112,89
J [Hz]	58	122	115	102	102	101	n. det.
Habitus	N _p	T	T	D _x	D _x	D	breit
δ_M [ppm]	-116,72	-117,61					
J [Hz]	100/60	125/109					
Habitus	DD	DT					
δ_X [ppm]	-138,77	-126,60	-121,23	-134,41	-137,54	-136,52	-133,29
J [Hz]	102	109	120	102	100	100	n. det.
Habitus	Q	(DT) _p	T	Q _p	Q _x	Q	breit

Tabelle 82: Magic Acid II, speziesspezifische Signalzuordnungen anhand ein- und zweidimensionaler Fluorspektren in der Fluoroantimonatregion, Probe x = 0,064; n. id. = nicht identifiziert, n. det. = nicht detektiert

Magic Acid II, Probe x = 0,100: Fluoroantimonatsystem			
Zuordnung der Spezies nach FF-cosy-Daten, T = 233 K, t = 233 d			
Spezies	I	B1	E
δ_A [ppm]	−92,07	−110,52	−111,55
J [Hz]	57	99	100
Habitus	N	D	D
δ_M [ppm]	−116,72		
J [Hz]	98/60		
Habitus	DD		
δ_X [ppm]	−137,92	−138,81	−136,50
J [Hz]	102	97	100
Habitus	Q_p	Q_p	Q

Tabelle 83: Magic Acid II, speziesspezifische Signalzuordnungen anhand ein- und zweidimensionaler Fluorspektren in der Fluoroantimonatregion, Probe x = 0,100

Magic Acid II, Probe x = 0,202: Fluoroantimonatsystem						
Zuordnung der Spezies nach FF-cosy-Daten, T = 233 K, t = 233 d						
Spezies	I	n. id.	n. id.	B1	n. id.	E
δ_A [ppm]	-92,26	-97,24	-98,09	-110,38	-111,06	-111,76
J [Hz]	59	125	126	99	100	101
Habitus	N	2 T _{px}	T _{tan}	D	D _x	D
δ_M [ppm]	-116,92					
J [Hz]	100/59					
Habitus	DD					
δ_X [ppm]	-139,02	-123,04	-122,04	-139,66	-138,27	-136,57
J [Hz]	101	n. det.	n. det.	99	100	101
Habitus	Q _{px}	mult.	mult.	Q	Q _x	Q

Tabelle 84: Magic Acid II, speziesspezifische Signalzuordnungen anhand ein- und zweidimensionaler Fluorspektren in der Fluoroantimonatregion, Probe x = 0,202; n. id. = nicht identifiziert, n. det. = nicht detektiert, mult. = Multiplett unbestimmter Feinstruktur

Magic Acid II, Probe x = 0,405: Fluoroantimonatsystem							
Zuordnung der Spezies nach FF-cosy-Daten, T = 233 K, t = 233 d							
Spezies	I	F	G	n. id.	B1	n. id.	E
δ_A [ppm]	–92,12	–94,50	–95,36	–96,99	–110,47	–111,24	–111,88
J [Hz]	56	128	127	n. det.	99	n. det.	100
Habitus	N_p	T	T, breit	T_{px}	D	2 D_x	D
δ_M [ppm]	–116,97		–121,19				
J [Hz]	96/60		128/105				
Habitus	DD		(DT) $_p$				
δ_X [ppm]	–139,14	–123,11	–125,42	–123,34	–139,55	–137,64	–136,09
J [Hz]	n. det.	126	118/104	n. det.	98	n. det.	99
Habitus	Q_p	T	DT	T_p	Q	2 Q_{px}	Q

Tabelle 85: Magic Acid II, speziesspezifische Signalzuordnungen anhand ein- und zweidimensionaler Fluorspektren in der Fluoroantimonatregion, Probe x = 0,405; n. id. = nicht identifiziert, n. det. = nicht detektiert

Alle der zunächst hypothetisch formulierten Spezies sind Kombinationen aus wenigen strukturellen Grundbausteinen, mit denen sich die beobachteten Kopplungen gut in Übereinstimmung bringen lassen. Fünfspinsysteme und –teilsysteme des Typs A_4X aus fluor-sulfonat–monosubstituierten $[SbF_5(SO_3F)]$ –Einheiten zeigen stets Kopplungskonstanten um 100 Hz, monomeres cis–disubstituiertes $[SbF_4(SO_3F)_2]^-$ (Spezies F) erzeugt ein Vier-spinsystem vom Typ A_2X_2 mit einer Kopplung um 120 Hz, und inäquivalent substituierte oligomere Fragmente mit terminalen und verbrückenden Fluorsulfonatgruppen nebeneinander in Konfiguration all–cis (Spezies X1/G) oder cis–trans (Spezies H1) erzeugen ein A_2MX –Vierspinsystem mit drei verschiedenen Kopplungen, die in den entsprechenden Dublett–von–Dublett– und Dublett–von–Triplett–Signalen nur schlecht aufgelöst werden und etwa zu der Kombination 130 / 120 / 110 Hz führen. Für $[Sb_2F_{11}]^-$ (Spezies I) mit dem System $A[M_4X]_2$ ergibt sich wiederum eine Kopplung von rund 100 Hz für den M_4X –Teil neben einer weiteren um 60 Hz für den M_8A –Teil. Verschiedene singulettzeugende Spezies werden ebenfalls gefunden und nachfolgend tabelliert (Tabelle 86), sollen mangels signifikanter Effekte hier jedoch nicht weiter diskutiert werden.

Magic Acid II, chem. Verschiebungen singulettzeugender Spezies					
Probe	Probe	T	t	Z [A ₄]	J [A ₆]
x(SbF ₅)	Nr.	[K]	[d]	δ [ppm]	δ [ppm]
0,012	1	213	123	−106,83	−122,65
0,012	1	213	233	−106,45	−122,19
0,064	2	213	123	−104,84	−122,63
0,064	2	213	233	−106,37	−122,25
0,100	3	213	123	−103,82	−122,63
0,100	3	233	233	−103,65	−122,21
0,202	4	213	123	−103,24	−122,53
0,202	4	243	123	−102,70	−122,36
0,202	4	233	233	−102,74	−122,10
0,405	5	233	54		−121,46
0,405	5	233	233		−121,75

Tabelle 86: Magic Acid II, beobachtete Singulettsignale

Die geringe Signifikanz der absoluten chemischen Verschiebungen ist Ausdruck spezifischer Lösungsmittelleffekte, aufgrund derer hier kein Versuch unternommen wird, eine Suszeptibilitätskorrektur durchzuführen. Diese Effekte scheinen aus dem Konzentrationsverhältnis zwischen freigesetzter HF und Fluorsulfonsäure als Lösungsmittel zu resultieren, wobei der Gehalt an HF offensichtlich mit zunehmendem Gehalt an Antimonpentafluorid in der Probe abnimmt. Einzig aus einer veränderten Suszeptibilität der Proben infolge dieses erhöhten Anteils antimonhaltiger Spezies lassen sich die topospezifischen chemischen Verschiebungen erklären.

Nachfolgende Tabellen (Tabelle 88, Tabelle 89, Tabelle 95) dokumentieren den Weg von der Identifikation der verschiedenen Spezies zur Bestimmung ihrer spezifischen prozentualen Anteile in jeder Probe für jede Messung (experimentelle Kenndaten siehe Tabelle 87). Dabei werden zunächst Gesamtintegrale bestimmt (Tabelle 88), die dann nach der Anzahl der erzeugenden observablen Kerne umzurechnen sind (Tabelle 89). Die Schlußberechnung der speziesspezifischen Anteile (Tabelle 95) folgt erst an späterer Stelle im ab-

schließenden Fazit (Kapitel 6.7), nachdem auch die exemplarische Auswertung neuerlicher Langzeitmessungen nach fast vier Jahren für $x = 0,100$ eingearbeitet ist.

Magic Acid II, Probenkenndaten			
Gehalt $x(\text{SbF}_5)$	Messung Nr.	T [K]	t [d]
0,012	1	213	123
0,012	1a	213	233
0,064	2	213	123
0,064	2a	213	233
0,100	3	213	123
0,100	3a	233	233
0,100	3b	233	1442
0,100	3c	213	1442
0,202	4	213	123
0,202	4a	243	123
0,202	4b	233	233
0,405	5	233	54
0,405	5a	233	233

Tabelle 87: Kennzeichnung der fluorresonanzspektroskopischen Messungen an Magic Acids II

Magic Acid II, Fluoroantimonatregion, gemessene Gesamtintegrale auf Anzahl observable Kerne je Spezies und Probe								
Probe	Spezieskennzeichen, Kernanzahl, Spinsystem							
Mes-	F	Z	J	B1	E	X1/G/H1	I	Andere
sung	2	4	6	5	10	var.	9	var.
Nr.	A ₂ X ₂	A ₄	A ₆	A ₄ X	2 A ₄ X	A ₂ MX–	A[M ₄ X] ₂	div.
1	1,2	1,0	27,5	37,0				
1a	1,1	1,0	727,0	186,2				
2	n. int.		59,6	546,3	216,0	2,2 / 2	18,3	ca. 8
2a	8,8		148,0	(229,9)	(311,3)	6,4 / 4	9,1	ca. 4
3			209,4	1667,2	410,3	n. int.	119,3	
3a			677,1	1629,3	825,2	n. int.	290,6	
4			n. int.	2544,4	675,5		59,3	ca. 8
4a			58,3	1690,0	410,6		56,8	ca. 4
4b			148,8	2597,0	848,1		173,0	ca. 2
5	n. int.		n. int.	227,9	42,8	6,3 / 3	20,1	ca. 6
5a	1,7		n. int.	127,1	33,0	4,7 / 3	10,9	ca. 10

Tabelle 88: Gemessene ungewichtete Gesamtintegrale je Spezies aus der Fluoroantimonatregion für Magic Acids II; var. = Zahl der eingerechneten observablen Kerne variabel und gesondert mit angegeben, n. int. = nicht integriert, in Klammern: Signal breit und Integral zweifelhaft

Magic Acid II, Fluoroantimonatregion, speziesspezifische kernnormierte Integrale								
Mess.	F	Z	J	B1	E	X1/G/H1	I	Andere
Nr.	A ₂ X ₂	A ₄	A ₆	A ₄ X	2 A ₄ X	A ₂ MX–	A[M ₄ X] ₂	div.
1	2,4	1,0	17,5	29,6				
1a	2,2	1,0	484,7	149,0				
2	n. int.		ca. 9	99,3	19,6	1,0	1,8	ca. 8
2a	ca. 4		ca. 23	(46,0)	(31,1)	1,6	1,0	ca. 4
3			2,6	25,2	3,1	n. int.	1,0	
3a			3,5	10,1	2,6	n. int.	1,0	
4			ca. 1	77,2	10,3		1,0	ca. 8
4a			ca. 1	53,6	6,5		1,0	ca. 4
4b			ca. 1	27,0	4,4		1,0	ca. 2
5	n. int.		ca. 0,3	21,7	2,0	1,0	1,1	ca. 6
5a	1,0		ca. 0,5	29,9	3,9	2,0	1,4	ca. 10

Tabelle 89: Kernnormierte Integrale je Spezies aus der Fluoroantimonatregion für Magic Acids II; n. int. = nicht integriert, in Klammern: Signal breit und Integral zweifelhaft

6.4.3 Spätmessungen

Die analytische Vorgehensweise lässt sich am Beispiel der Probe mit $x = 0,100$ für den Gehalt an Antimonpentafluorid besonders gut darstellen. Diese Probe, die die beschriebenen dynamischen Effekte besonders deutlich zeigte, wurde erneut vermessen, und zwar aus Gründen der Vergleichbarkeit wiederum bei beiden Temperaturen von 233 K und 213 K. Im Vergleich mit den früheren Messungen zeigen sich erneut signifikante Intensitätsverschiebungen, die dynamischen Austauschprozesse sind also innerhalb des betrachteten Beobachtungszeitraums noch immer keinesfalls abgeschlossen. Insbesondere ist das Undecafluorodiantimonat (Spezies I) offensichtlich vollständig verschwunden, und auch zwischen den Hauptkomponenten B1 und E zeigen sich weitere Gleichgewichtsverschiebungen, während das Singulett bei $-137,2$ ppm chemischer Verschiebung neu hinzugetreten ist und zunächst nicht erklärt werden kann. Dies ist insgesamt wiederum ein prägnanter Beweis für die langsamen, dynamischen Austauschprozesse.

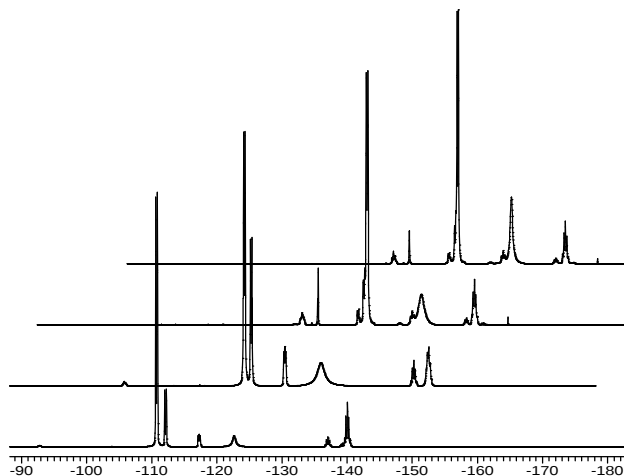


Abbildung 192: Fluoreszenzspektren von Magic Acids II, $x = 0,100$, Fluoroantimonatregion, Superposition (von unten nach oben: Spur 1: $t = 123$ d, $T = 213$ K; Spur 2: $t = 233$ d, $T = 233$ K; Spur 3: $t = 1442$ d, $T = 233$ K; Spur 4: $t = 1442$ d, $T = 213$ K)

Am Beispiel $x = 0,100$ sei in obiger Spektrensuperposition die Entwicklung der Probenzusammensetzung mit Zeit und Temperatur graphisch dargestellt. Neuerliche exemplarische Spätmessungen nach fast vier Jahren Probenverweilzeit, deren Ergebnisse in nachfolgenden Tabellen (Tabelle 90 bis Tabelle 93) wiedergegeben sind, sind darin ebenfalls berücksichtigt. Zur Kennzeichnung des spektralen Habitus in diesen Tabellen sei auf Kapitel 7.3 (Triflic Magic Acid, Magic Acids III) verwiesen.

Magic Acid II $x = 0,100$, Nr. [002], T = 233 K, $t_3 = 1442$ d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
1	wwD	-98,22	129	100	1,09	4	0,27
2	wT	-104,35	118	100	17,98	2	8,99
3	T	-105,59	113	70	220,74	2	77,26
4	T	-105,70	119	30	220,74	2	33,11
5	wS	-107,12		100	5,86	(4)	1,47
6	wS	-107,83		3	182,20	(4)	1,37
7	mS	-108,02		30	182,20	(4)	13,67
8/4/12	S	-108,09		67	182,20	4	30,52
9	wwS	-108,69		100	0,22	(4)	0,06
10	wwT	-111,92	127	100	2,52	2	1,26
11	wwD	-113,10	102	100	0,21	4	0,05
12/4	wD	-114,20	101	90	166,41	4	37,44
13	wwD	-114,56	100	20	166,41	4	8,32
14	mD	-115,13	102	14	3398,58	8	59,48
15	sD	-115,59	100	85	3398,58	4	722,20
16	wwD	-116,48	102	0,5	3398,58	4	4,25
17	wwDT	-119,25	108	100	3,07	1	3,07
4	wDT	-120,62	108	100	33,96	1	33,96
3	T	-122,51	116	10	1511,02	2	75,55
18	S	-123,89		90	1511,02	6	226,65
14	mQ	-130,81	100	100	94,62	2	47,31
15	sQ	-132,07	100	100	682,74	1	682,74
12/4	wQ	-133,42	101	100	22,80	1	22,80
19	wS	-133,90				(4)	
13/16	wwQ	-135,08	100	100	6,74	1	6,74
20	mS	-137,22				(4)	

Tabelle 90: Magic Acid II, $x = 0,100$, Wiederholungsmessung nach Probenverweilzeit, spektroskopische Multiplettstrukturparameter

Magic Acid II $x = 0,100$, Nr. [002], $T = 233\text{ K}$, $t_3 = 1442\text{ d}$: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	$\delta_{M/X}$ [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	15	-115,59	-132,07	100	3571,53	714,31	58,4
E	14	-115,13	-130,81	101	570,42	57,04	4,7
X1/X2	12	-114,20	-133,42	101	172,57	34,51	2,8
X1/G/H1	4	-105,70	-120,62	119/108	100,18	33,39	2,7
F	3	-105,59	-122,51	115	305,62	76,41	6,3
Z/X2/H1	8	-108,09			122,07	30,52	2,5
J	18	-123,89			1359,92	226,65	18,5
Andere						49,52	4,1
Summe						1222,35	100,0

Tabelle 91: Magic Acid II, $x = 0,100$, Wiederholungsmessung nach Probenverweilzeit, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

Magic Acid II $x = 0,100$, Nr. [003], $T = 213\text{ K}$, $t_3 = 1442\text{ d}$: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
1	wwD	-98,66	128	100	2,24	4	0,56
2	wwT	-103,88	124			2	
3	wT	-104,68	117	100	15,97	2	7,99
4	T	-105,86	116	65	236,36	2	76,82
5	mT	-106,04	116	35	236,36	2	41,36
6	wS	-107,41		100	10,96	(4)	2,74
7/5/10	S	-108,33		100	189,65	4	47,41
8	wwT	-112,11	128	0,1	201,81	2	0,10
9	wwD	-113,27	102	0,1	201,81	4	0,05
10/5	wD	-114,37	101	90	201,81	4	45,41
11	wwD	-114,70	101	20	201,81	4	10,09
12	mD	-115,36	104	14	3524,95	8	61,69
13	sD	-115,75	101	85	3524,95	4	749,05
14	wwD	-116,63	102	0,5	3524,95	4	4,41
15	wwDT	-119,39	110			1	
5	wDT	-120,71	110	100	49,64	1	49,64
16	wwDT	-121,52	109	0,1	2123,61	1	2,12
4	T	-122,70	117	7	2123,61	2	74,33
17	S	-123,98		93	2123,61	6	329,16
12	mQ	-130,79	100	100	127,13	2	63,57
13	sQ	-132,27	100	100	742,91	1	742,91
10/5	wQ	-133,54	101	100	39,19	1	39,19
18	wS	-134,04				(4)	
11/14	wwQ	-135,04	100	100	3,50	1	3,50
19	S	-137,22		100	14,34	(4)	3,59

Tabelle 92: Magic Acid II, $x = 0,100$, Wiederholungsmessung nach Probenverweilzeit, spektroskopische Multiplettstrukturparameter

Magic Acid II $x = 0,100$, Nr. [003], $T = 213\text{ K}$, $t_3 = 1442\text{ d}$: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	δ_{MX} [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	13	-115,75	-132,27	101	3739,12	747,82	54,0
E	12	-115,36	-130,79	102	620,62	62,06	4,5
X1/X2	10	-114,37	-133,54	101	220,82	44,16	3,2
X1/G/H1	5	-106,04	-120,71	116/110	132,37	44,12	3,2
F	4	-105,86	-122,70	117	302,29	75,57	5,5
Z/X2/H1	7	-108,33			189,65	47,41	3,4
J	17	-123,98			1974,96	329,16	23,8
Andere						35,15	2,5
Summe						1385,47	100,0

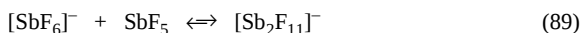
Tabelle 93: Magic Acid II, $x = 0,100$, Wiederholungsmessung nach Probenverweilzeit, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

6.5 Diskussion und allgemeine Beobachtungen

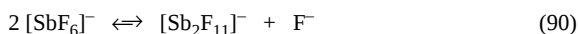
Die grundlegenden Unterschiede gegenüber früheren Messungen in Standardglasröhrchen (Magic Acids I) [71] lassen sich nun wie folgt charakterisieren: in den Protonenspektren tritt die Resonanz des Hydroniumions H_3O^+ im Bereich um 9 ppm chemischer Verschiebung nur in verschwindender Intensität in Erscheinung. Es scheint aus Verunreinigungen an HF zu resultieren, die im Verlauf der während der Reinigung vorübergehend erfolgten Handhabung in Standardglasapparaturen sowohl der Lösungsmittel- als auch der Lösungsgut-Komponente in Spuren eingeschleppt wurden. Daß ein Fluorresonanzsignal für Siliziumtetrafluorid SiF_4 oder Hexafluorosilikat SiF_6^{2-} um -162 ppm nicht mehr beobachtet wird, ist wiederum ein klares Zeichen der erfolgreichen Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen. Aufgrund der Fokussierung auf Proben geringerer Konzentration an Antimonpentafluorid und infolge verbesserter experimenteller Methoden erscheint der Habitus der Spektren insgesamt einfacher, was die Analyse der Speziesverteilung kaum einfacher, aber mit höherer Präzision möglich macht.

Der Fluoroantimonatteil erstreckt sich ca. von –90 bis –150 ppm und ist damit vollständig separiert vom Fluorsulfonatteil, der von 45 bis 40 ppm reicht. Tris(fac/mer)- und Bis(cis/trans)-fluorsulfonatsubstituierte (Spezies F/Z) monomere Fluoroantimonat-Anionen werden gar nicht mehr oder nur noch in geringen Konzentrationen, primär in Proben geringer Molenbruchanteile an Antimonpentafluorid, gefunden. Sie sind als monomere Grundbausteine μ -fluorsulfonatverbrückter oligomerer Spezies zu betrachten. Das reine Hexafluoroantimonat-Anion $[\text{SbF}_6]^-$ (Spezies J), früher zu höchstens 1 % enthalten, wird nun nicht nur klar erfasst, sondern ist vor allem in höherverdünnten Lösungen sogar die dominierende Spezies, deren Anteil über den gesamten Beobachtungszeitraum nach längeren Gleichgewichtseinstellungszeiten von 34,7 % bis 76,1 % noch bis auf mehr als das Doppelte zunimmt. Dieser Zuwachs von 41,4 Prozentpunkten geht signifikant und vollständig zu Lasten der Spezies B1, F und Z, die in dieser Dreimonatsperiode gemeinsam den gleichen Anteil (41,5 Prozentpunkte) verlieren.

Auch das dimere Undecafluorodiantimonat $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (Spezies I) lässt sich nun direkt nachweisen. Dies war in früheren Untersuchungen [71] nicht gelungen, auch wenn Isolierung und Kristallstrukturanalyse des Hydroniumsalzes $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ aus Magic Acid [92] die Existenz in Lösung zuvor hinreichend belegt hatten. Die Bildung des Undecafluorodiantimonats $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (Spezies I) und möglicher höherer Analoga mit μ -Fluoridverknüpfungspunkten erfolgt in einem Gleichgewichtsschritt durch Aggregation des Hexafluoroantimonats J mit Antimonpentafluorid-Einheiten unter Freisetzung von HF



beziehungsweise



bis bei höchstem Gehalt an Antimonpentafluorid in der Probe ($x = 0,405$) der Anteil des Undecafluorodiantimonats $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (I) den des Hexafluoroantimonats $[\text{SbF}_6]^-$ (J) sogar übersteigt.

Zudem scheint bei hohen Probengehalten an Antimonpentafluorid ($x = 0,202$ und $x = 0,405$) dieses als Monomer die Bildung oligomerer Komponenten wie der Spezies I, E, der nicht unterscheidbaren Spezies X1/G/H1 und ggf. anderer nicht näher identifizierbarer

Spezies zu begünstigen. Daraus folgt eine verringerte Wahrscheinlichkeit der Solvolyse, die Bildung freier Fluorwasserstoffsäure wird unterdrückt, und die monomere Spezies $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]^-$ (B1) wird zum bestimmenden Anion, dessen Konzentration nur unwesentlich durch Umwandlung in Spezies E aufgrund Komplexbildung verringert wird.

Insgesamt werden gegenüber früheren Messungen in Standardglasröhrchen (Magic Acids I) [71] bei vergleichbarem Gehalt an Antimonpentafluorid μ -fluorsulfonatverbrückte oligomere Spezies nur noch in sehr viel geringeren Anteilen gebildet. Die Zahl der insgesamt beobachteten Spezies fällt zumindest scheinbar geringer aus. Tatsächlich gilt dies höchstens oberhalb eines bestimmten Konzentrationsgrenzwertes, jedoch bleibt die Zuordnung in einigen Fällen ungeklärt, so daß darauf verzichtet wird, hier eine bestimmte aus einer Auswahl spektroskopisch wenngleich nicht strukturell äquivalenter Spezies zu postulieren. Dies gilt besonders für die verwandten Strukturmuster X1/G/H1.

In jedem Falle entfallen in der vorliegenden Untersuchungsreihe solche Spezies, die zuvor [71] ohnehin nur bei noch höheren Anteilen an Antimonpentafluorid hatten beobachtet werden können. Neben den monomeren Spezies konzentriert sich die Betrachtung somit auf die oligomeren Spezies I und E, die insofern als Analoga aufzufassen sind, als daß zwischen beiden eine Fluorid- gegen eine Fluorsulfonat-Brücke ausgetauscht wird. Das geringe Vorkommen μ -fluorsulfonatverbrückter oligomerer Spezies erklärt sich aus der beschriebenen vollständigen bis weitgehenden Abwesenheit höher substituierter monomerer Grundbausteine, die die Bildung μ -verbrückter Komponenten durch Addition weiteren Antimonpentafluorids initiieren könnten



Eine besondere Gemeinsamkeit der vorliegenden wie der früheren [71] Studie besteht darin, daß es jeweils nicht gelingt, solche oligomeren Spezies zu erfassen, die eine Fluoridbrücke bei gleichzeitiger Substitution mit endständigen Fluorsulfonatgruppen enthalten. Solche Komponenten waren immer wieder postuliert worden [74][90][91][72], allerdings reichen derartige Untersuchungen [90][91][72] in eine Zeit früher kernresonanzspektroskopischer Anwendungen (1969–1978) zurück mit gelegentlich entsprechend zweifelhaften Zuordnungen aufgrund oft unzureichend aufgelöster Multipllettfeinstrukturen. Insbe-

sondere standen weder Hochfeldspektrometer heutiger Art zur Verfügung, noch waren die zweidimensionalen Aufnahmetechniken hinreichend entwickelt.

Desweiteren waren die Ergebnisse dieser Arbeiten sicherlich beeinflusst durch den Einsatz von Verdünnungsmitteln wie SO_2ClF [72], SO_2F_2 oder SO_2 [90], um auch bei hohen Gehalten an Antimonpentafluorid mit verringerter Viskosität mit vertretbaren Halbwertsbreiten bei tiefen Temperaturen messen zu können. Nicht nur wird jedoch durch solche Lösungsmittel die Wasserstoffbindung in den Supersäuren unterbrochen, was einen Bruch der Struktur insgesamt bewirkt, sondern wie erwähnt werden auch Ionisierungs- und Solvolysepotential der Supersäure empfindlich reduziert. Dieser Effekt wird bestens veranschaulicht durch die Beobachtung oligomerer μ -fluoridverbrückter Spezies in den genannten Lösungsmitteln. Die Anwendung solcher Verdünnungsmittel bedeutet im Kern die Addition substantieller Mengen eines aprotischen Lösungsmittels zu einer protonischen Brønstedsäure, ein subtiler Prozeß, der zu einem gemischten Lösungsmittelsystem führt (und als solcher zuvor nicht erkannt worden war [74][90][72]).

Aus diesem Grund sind die früheren Studien an HSO_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$) mit SbF_5 in SO_2ClF [72] mit jetzigen (Magic Acids II) und früheren (Magic Acids I) [71] Untersuchungen des binären Systems Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid unter Ausschluß von Lösungsmitteln überhaupt nicht vergleichbar. Diese Einschränkung gilt auch für eine sehr neue Studie des Systems HF – SbF_5 in SO_2ClF [82] sowie für kernresonanzspektroskopisch basierte Messungen der Brønstedsäurestärken [79][80], deren gelistete Rangfolgen [79][80] deshalb (ebenso wie die ermittelten Daten zur Zusammensetzung von Magic Acid in der Literatur [74]) in Frage zu stellen sind.

Es ist also denkbar, daß die kettenförmige Struktur eckenverknüpfter oktaedrischer Bausteine über cis-konfigurierte Fluoridbrücken, wie sie in flüssigem Antimonpentafluorid gefunden wird, in dem gemischten Lösungsmittelsystem HSO_3F – SO_2ClF zumindest zum Teil erhalten bleibt, so daß zusammenhängende Ketten oligomerer Antimonpentafluorideinheiten $(\text{SbF}_5)_n$ ($n = 2, 3, 4$) mit den Anionbasen SO_3F^- [72] bzw. F^- [94][95][96] zu fluoridverbrückten oligomeren Spezies reagieren, die dann tatsächlich an den freien Ecken terminale Fluorsulfonatsubstituenten [72] tragen. Die Beobachtung zeigt jedoch, daß in Fluorsulfonsäure mit ihrem starken Ionisierungs- und Solvolysepotential [83][84][85] die dimeren bis tetrameren Antimonpentafluorideinheiten selbst bei hohen Konzentrationen an

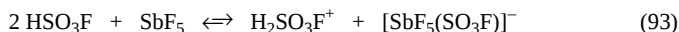
Antimonpentafluorid in Monomere gespalten werden, so daß mit Ausnahme des Undecafluorodiantimonations $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (I) keine fluoridverbrückten Oligomere nachgewiesen werden können. Somit erfolgen alle Reaktionen innerhalb des Systems Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid wie beschrieben [71] ausgehend von monomerem Antimonpentafluorid. Schließlich wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch die Temperaturabhängigkeit der Spektren in einem Bereich zwischen 250 und 213 K untersucht mit dem Ergebnis signifikanter speziesspezifischer Auflösungs- und Linienbreiteneffekte (vgl. Ende Kapitel 6.2, Kapitel 6.3).

6.6 Reaktionsmechanismen

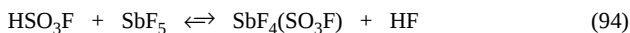
Ein einfacher Weg zur Bildung der Hauptkomponente B1 des Systems Magic Acid, d.h. des Mono(fluorsulfonato)–pentafluoro–antimonat–Ions $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{F})]^-$, wäre die direkte Reaktion des monomeren Antimonpentafluorids mit dem Fluorsulfonat–Anion SO_3F^- als Autoprotolyseprodukt der Fluorsulfonsäure



Aus dem einfachen Grunde, daß jedoch die Autoprotolysekonstante der Fluorsulfonsäure mit einem Wert von $K = 3,8 \times 10^{-8}$ [83][84][85] bei 25 Grad C nur eine sehr geringe Konzentration des freien Fluorsulfonat–Anions erwarten läßt, scheint es wahrscheinlicher, daß dieser Eigendissoziationsschritt erst unter Beteiligung des Antimonpentafluorids in Reaktion mit zwei Teilen Fluorsulfonsäure ausgelöst wird

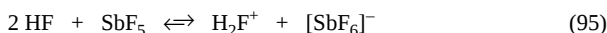


und auf diesem Wege zur Bildung der Hauptkomponente B1 führt. Gleichzeitig kann die rasche Solvolyse von Antimonpentafluorid in Fluorsulfonsäure in einem allerersten Reaktionsschritt

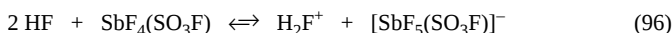


als Hauptquelle für die Bildung von HF betrachtet werden, die nun nicht mehr in Abfangreaktionen mit Bestandteilen der Standardglasröhrchen unter Bildung des Hydroniumions

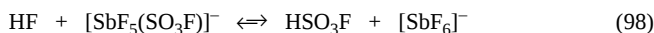
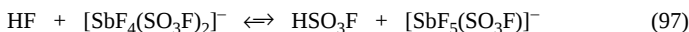
H_3O^+ [71] verloren geht, sondern im System verbleibt und in verschiedene Bildungsreaktionsmechanismen eingebunden werden kann. So ließe sich die hohe Anfangskonzentration des Hexafluoroantimonations $[\text{SbF}_6]^-$ (J) in Proben mit geringeren Anteilen an Antimonpentafluorid ($x = 0,012$; $x = 0,064$) erklären aus einer schnellen Reaktion mit der Lewisäure Antimonpentafluorid



bzw. analog mit der substituierten Lewissäure als Produkt des zuvor erwähnten vorgelagerten Solvolyseschlittes



Die gleichen Reaktionen in Fluorsulfonsäure HSO_3F anstelle von HF führen entsprechend zu einem höheren Substitutionsgrad an Fluorsulfonatgruppen in den gebildeten Anionen, wie tatsächlich in früheren Untersuchungen [71] beobachtet wurde. Schließlich lassen sich noch langsame heterotope Ligandenaustauschreaktionen



formulieren, wie sie vor allem in verdünnten Lösungen, d.h. in Proben geringerer Konzentration an Antimonpentafluorid beobachtet werden. Diese Effekte spiegeln sich wider in nachfolgend tabellierten Speziesverteilungen (Fazit Kapitel 6.7, Tabelle 95), die für Probe 1–3 über einen längeren Gleichgewichtseinstellungszeitraum die partielle Umwandlung mit der Zeit von Spezies B1 in Spezies J sowie für Probe 2 und 3 mit steigendem Anteil an Antimonpentafluorid insgesamt steigende Anteile der oligomeren Spezies E $[(\text{SbF}_5)_2-\mu-(\text{SO}_3\text{F})]^-$ zeigen. Diesem experimentellen Befund entsprechend lassen sich die gebildeten Spezies in Gruppen nach ihrem Auftreten in höheren oder niedrigeren Konzentrationen einteilen.

6.7 Fazit

Ein System konzentrierter, langsamer Reaktionen innerhalb des Systems Magic Acid aus Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid führt zu Gleichgewichtsmechanismen gemäß folgender Darstellung:

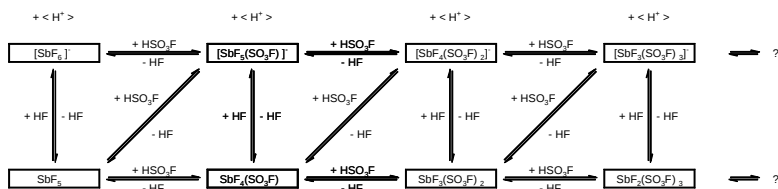
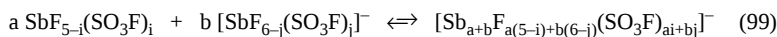


Abbildung 193: Reaktionsschema zur wechselseitigen Umwandlung der Spezies in Magic Acid II

Längs des waagerechten Pfades erfolgt Solvolyse, während in senkrechter und diagonaler Richtung Fluorsulfonsäure bzw. HF an Lewissäuren des Typs $\text{SbF}_{5-i}(\text{SO}_3\text{F})_i$ addiert wird. Diese Addition liefert monomere Komplexanionen der Struktur $[\text{SbF}_{6-j}(\text{SO}_3\text{F})_j]^-$, zu denen Acidiumkationen des Typs $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ bzw. H_2F^+ , symbolisiert durch ein allgemeines $\langle \text{H}^+ \rangle$, das ausgleichende Gegengewicht bilden. Experimentell eindeutig bestätigt wird die Bildung solcher monomerer Spezies obiger Zusammensetzung bis hin zu $j = 2$ in nennenswerten Konzentrationen $> 1\%$. Monomere Hauptkomponenten mit einem Anteil $> 5\%$ sind die Spezies B1 und J neben cis- und trans- $[\text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{F})_2]^-$ (Spezies F und Z) in bereits deutlich geringeren Mengen (1–5 mol %).

Freie Lewissäuren als substituierte Derivate des Antimonpentafluorids $\text{SbF}_{5-i}(\text{SO}_3\text{F})_i$ werden in den Fluoreszenzspektren nicht gefunden, ein Zeichen der hohen Reaktivität solcher Spezies und Ausdruck des Bestrebens, komplexe Anionen oktaedrischer Geometrie wie beschrieben zu bilden. Oligomere Spezies könnten somit als sekundäre Additionsprodukte aus solchen substituierten Lewissäuren und primären Komplexanionen gemäß folgendem Formalismus gebildet werden



Offenbar in Abhängigkeit von den stöchiometrischen Koeffizienten a und b existieren für diese oligomeren Anionen mehrere Stereoisomere, die zum einen durch Fluorid– (Spezies I) bzw. μ –Fluorsulfonatbrücken $–O–S(O)(F)–O–$ zwischen den Kernbausteinen sowie zum anderen durch terminale Fluorid– und Fluorsulfonatgruppen in wechselnden Positionen kombiniert zu verschiedenen Substitutionsmustern am oktaedralen Antimongerüst charakterisiert sind [71]. In der vorliegenden Arbeit unter Verwendung von Fluoropolymer-röhrchen (Magic Acids II) werden im Unterschied zu früheren Messungen in Standardglas-röhrchen (Magic Acids I) [71] an oligomeren Spezies nach diesem Formalismus hauptsächlich noch die Spezies $[Sb_2F_{11}]^-$ (I), $[(SbF_5)_2-\mu-(SO_3F)]^-$ (E) und $[SbF_5-\mu-(SO_3F)SbF_4(SO_3F)]^-$ bzw. $[SbF_4(SO_3F)-\mu-(SO_3F)SbF_4(SO_3F)]^-$ (X1/G/H1) in nennenswerten Anteilen > 1 % gefunden, die alle definiert sind durch $a = b = 1$.

Oligomere Spezies: Kombinationen stöchiometrischer Substitutionsindizes							
Index	I	E	B2	X1/2	X1/2	G/H	X3/4/5
a	1	1	1	1	1	1	1
b	1	1	1	1	1	1	1
i	0	0	1	1	0	1	2
j	0	1	0	1	2	2	1

Tabelle 94: Magic Acids II: oligomere Additionsprodukte in Abhängigkeit von stöchiometrischen Parametern

Gewisse Verständnisschwierigkeiten bereitete anfangs das Spektrum der Probe geringsten Antimonpentafluoridgehaltes (Probe 1, $x = 0,012$), denn eine hohe Konzentration der Spezies J bei nur geringem Anteil an Spezies B1 und weitgehender Abwesenheit der Spezies F/Z zeigt einen Überschuß von HF/F^- im System an, der mit dem dargestellten Reaktionsschema nicht in Einklang zu bringen ist. Dieser Fluoridüberschuß kann nur mit den Ausgangsmaterialien eingeschleppt worden sein, so daß selbst nach sorgfältiger Reinigung mittels konventioneller destillativer Methoden [84] der Verbleib von Spuren von HF nicht ausgeschlossen werden kann. Es ist nicht zu erwarten, daß ein solcher Überschuß in größerem Maße aus einer Spaltung der Fluorsulfonsäure in HF unter Freisetzung von Schwefeltrioxid [83][84][85] herrührt,



da die zugehörige Gleichgewichtskonstante lediglich einen Wert von 3×10^{-7} erreicht [83][84][85]. Um diese Vermutung experimentell zu erhärten, wurde schließlich eine vergleichbare Serie, im folgenden bezeichnet als Magic Acids III, ausgehend von Triflic Acid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, insgesamt also Proben des supersauren Systems Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid, hergestellt und vermessen, in dem diese HF–Abspaltung unter S–F–Bindungsbruch sichtlich unmöglich ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in nachfolgendem Kapitel (Kapitel 7) zusammengefaßt.

In Anbetracht der vorliegenden Ergebnisse erscheint es notwendig, frühere Literaturangaben zu überdenken. Schlüssige Studien an Magic Acids erfordern zukünftig zwingend den Einsatz von Fluorpolymerröhrchen. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß frühere Messungen von Gillespie et al., d.h. unverzügliche Kernresonanzmessungen frisch hergestellter Proben in Standardglasröhrchen und unter Verwendung von Verdünnungsmitteln [84] gerade in dieser Kombination sehr ähnliche Ergebnisse zeigen. Daß Magic Acids in Glas in unverdünntem Zustand vor allem bei hohen Konzentrationen an Antimonpentafluorid eine Umwandlung in komplexere Mischungen unter Beteiligung einer Vielzahl oligomerer Spezies erfahren [71], liegt in den beschriebenen langsamen Austauschreaktionen in Glas begründet.

Die Verteilung der monomeren Spezies, wie sie schon früher [71] in verdünnten Lösungen, d.h. Lösungen geringer Antimonpentafluoridkonzentration beobachtet wurde, kann also als repräsentativ angesehen werden für die Zusammensetzung des supersauren Systems, d.h. die darin gebildeten Anionen in Abwesenheit von HF. Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit in der dargestellten Konzentrationsbandbreite sind jedoch beeinflusst durch HF, so daß die Proben langsamen Fluorid–Fluorsulfonat–Austauschreaktionen unterliegen. Dies zeigt die folgende Tabelle (Tabelle 95) deutlich.

Abschließend muß man zu folgender Erkenntnis gelangen. Daß die Bildung von Wasser, die durch Wechselwirkung von HF mit Glas eingeleitet und nach anschließender Protonierung als Hydroniumsignal sichtbar wird, wie hier gezeigt erfolgreich unterdrückt wird, impliziert, daß Magic Acid, wenn sie in Fluorpolymerröhrchen eingeschlossen ist, höhere Brønstedsäurestärken zeigt, als wenn sie in Standardglasröhrchen gehandhabt wird. Es

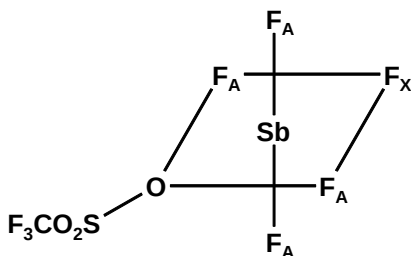
scheint jedoch schwierig, diese Säurestärken zumal bei hohen Konzentrationen an Antimonpentafluorid über eine zuverlässige Bestimmung von $(-H_0)$ -Werten [88] zu messen. Ebenso erscheint der Gebrauch von Indikatorbasen [97][98] unterhalb $(-H_0)$ -Werten von 24 als nahezu unlösbare experimentelle Herausforderung [99][100]. Die Nutzung des H_2O selbst als Indikator [101][102] erscheint erst recht ungeeignet [99][100]. Kernresonanzspektroskopische Methoden [79][80], wie sie hier mehrfach erwähnt wurden, bei Anwendung auf Lösungen in Verdünnungsmitteln sind wiederum aus den dargestellten Gründen problematisch. So gilt es für die Zukunft, einen innovativen Ansatz zu finden, um die exakte Messung von $(-H_0)$ -Werten auch bei derart hohen Säurestärken zu ermöglichen.

Magic Acid II, Fluoroantimonatregion, speziesspezifische Anteile [mol %] bezogen auf Ausgangsgehalt an SbF_5								
Mess.	F	Z	J	B1	E	X1/G/H1	I	Andere
Nr.	A_2X_2	A_4	A_6	A_4X	$2 A_4X$	A_2MX-	$A[M_4X]_2$	div.
1	4,8	2,0	34,7	58,6				
1a	0,3	0,2	76,1	23,4				
2	n. int.		6,5	71,6	14,1	0,7	1,3	5,8
2a	3,6		20,8	41,6	28,1	1,4	0,9	3,6
3			8,2	79,0	9,7	n. int.	3,1	
3a			20,3	58,7	15,1	n. int.	5,8	
3b	6,3	(2,5)	18,5	58,4	4,7	2,8		4,1
3c	5,5	(3,4)	23,8	54,0	4,5	3,2		2,5
4			1,0	79,2	10,6		1,0	8,2
4a			1,5	81,1	9,8		1,5	6,1
4b			2,8	76,3	12,4		2,8	5,6
5	n. int.		0,9	67,6	6,2	3,1	3,4	18,7
5a	2,1		1,0	61,4	8,0	4,1	2,9	20,5

Tabelle 95: Schlußberechnung der molarprozentualen Speziesanteile in Magic Acid II unter Einschluß der Langzeit-Wiederholungsmessungen Nr. 3b/3c für $x = 0,100$; n. int. = nicht integriert

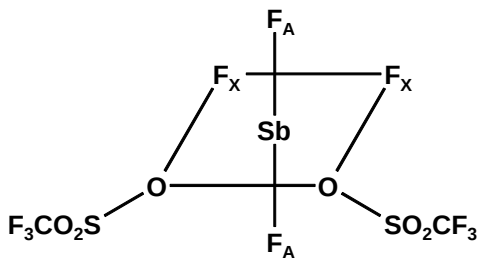
7 Das System Triflic Magic Acid (Magic Acid III)

Die eingehende kernresonanzspektroskopische Analyse des Systems Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid in Fluorpolymerröhrchen (Magic Acid II) hatte als wesentliches Ergebnis gezeigt, daß mit zunehmender Zeit die monomere Spezies B1 abgebaut wird und neben einer Konzentrationszunahme der verbrückten Spezies E primär Umsetzung zum freien Hexafluoroantimonat–Anion J stattfindet. Dieser Effekt trat am deutlichsten in den verdünnten, d.h. den Proben geringerer Anteile an Antimonpentafluorid hervor, während die höherkonzentrierten Proben ($x = 0,202$ und $x = 0,405$) sowohl in der Lage der Signale als auch in den speziesspezifischen Anteilen eine bemerkenswerte Konstanz zeigten. Allgemein wurde desweiteren deutlich, daß freie Fluorwasserstoffsäure HF im System dessen Zusammensetzung empfindlich beeinflußt, wenngleich deren Herkunft und Auswirkungsweise nicht abschließend geklärt werden konnten. Zwar schien die Abspaltung aus Fluorsulfonsäure oder Fluorsulfonatresten extrem unwahrscheinlich, doch blieben die dargestellten Ergebnisse mit letzten Zweifeln behaftet aufgrund noch immer möglicher Nebenreaktionen in Form von Fluor–Schwefel–Bindungsspaltung im Fluorsulfonsäurerest. Um diese auszuräumen, wurde zuletzt schließlich noch eine neue Serie von Proben (bezeichnet als Triflic Magic Acid, Magic Acid(s) III) vermessen, in denen Trifluormethansulfonsäure die einfache Fluorsulfonsäure ersetzt. Der Vereinfachung halber wird die Nomenklatur der einzelnen Spezies unverändert übernommen, die resultierenden Strukturen sind entsprechend modifiziert jedoch nochmals dargestellt (Abbildung 194 bis Abbildung 199). Mit A ist im folgenden die freie Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bzw. deren Kation $\text{H}_2\text{SO}_3\text{CF}_3^+$ bezeichnet, die zugehörigen Satelliten der ^{13}C –isotopomeren Spezies sind mit A* gekennzeichnet. Alle Angaben des Molenbruchs x sind wiederum bezogen auf den Ausgangsgehalt an Antimonpentafluorid.

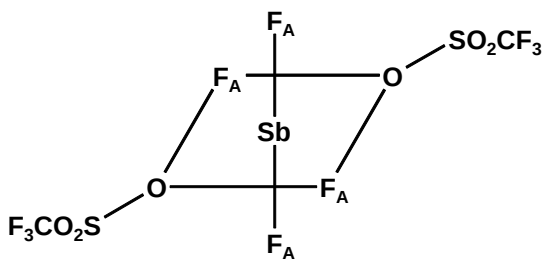


Spezies B1 Spinsystem A_4X

Abbildung 194: Molekülstruktur der Spezies B1 in Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid (Triflic Magic Acid, Magic Acid III)



Spezies F (cis) Spinsystem A_2X_2



Spezies Z (trans) Spinsystem A_4

Abbildung 195: Molekülstrukturen der Spezies F, Z in Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid (Triflic Magic Acid, Magic Acid III)

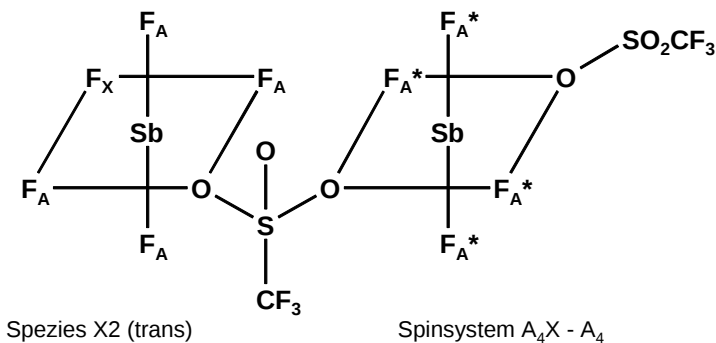
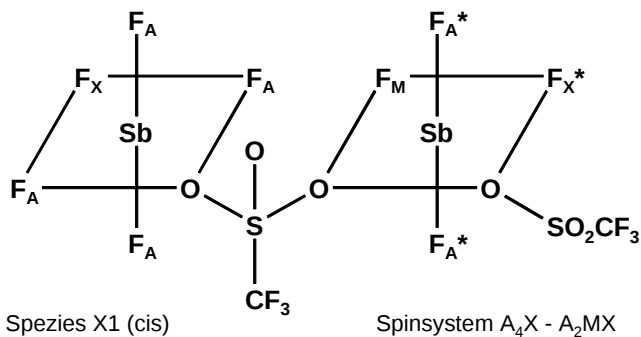
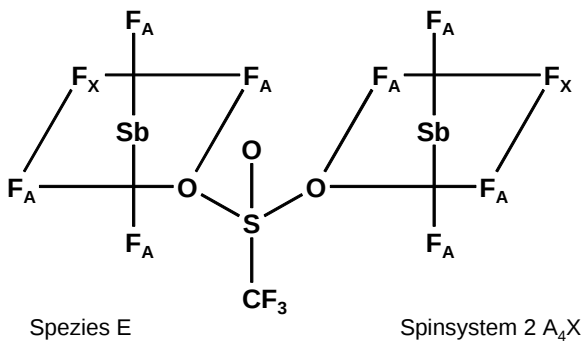


Abbildung 196: Molekülstrukturen der Spezies E, X1, X2 in Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid (Triflic Magic Acid, Magic Acid III)

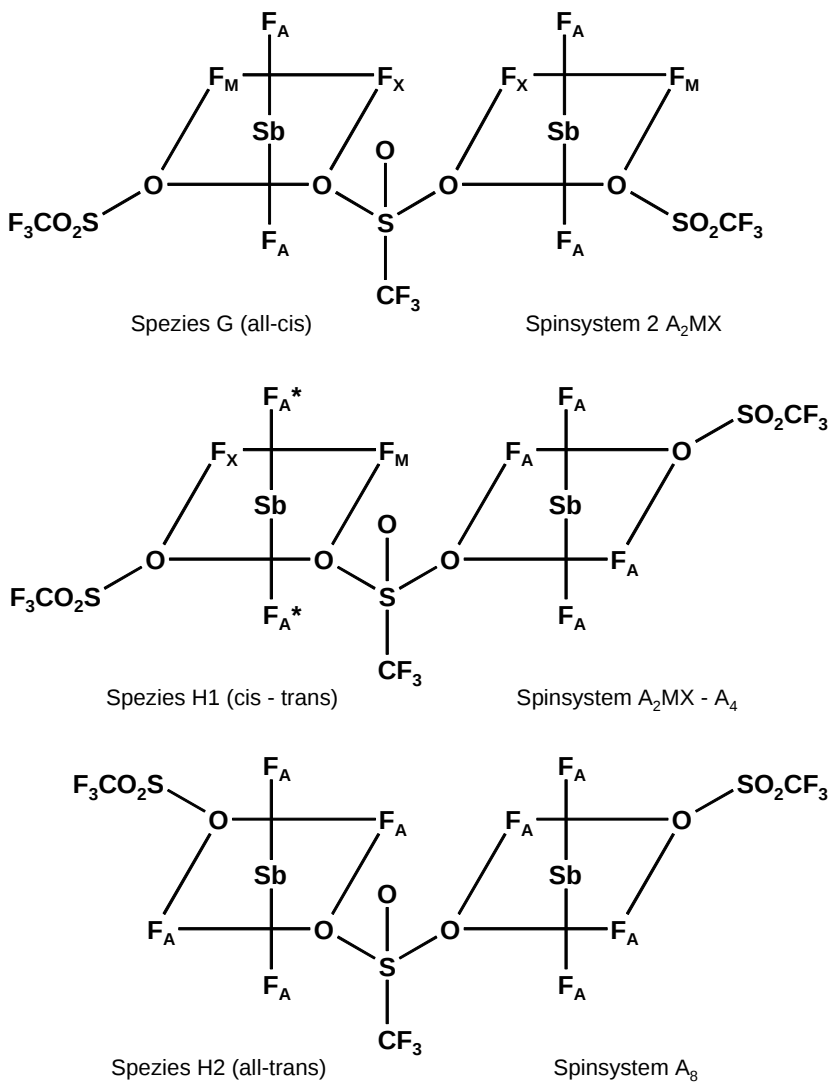


Abbildung 197: Molekülstrukturen der Spezies G, H1, H2 in Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid (Triflic Magic Acid, Magic Acid III)

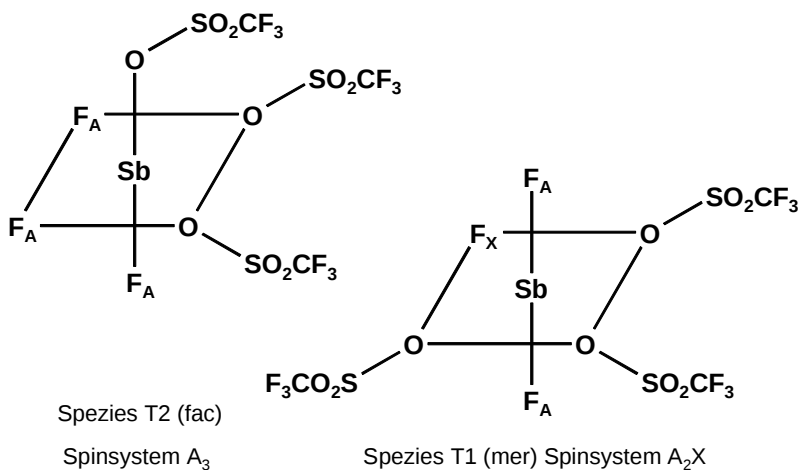


Abbildung 198: Molekülstrukturen der Spezies T1, T2 in Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid (Triflic Magic Acid, Magic Acid III)

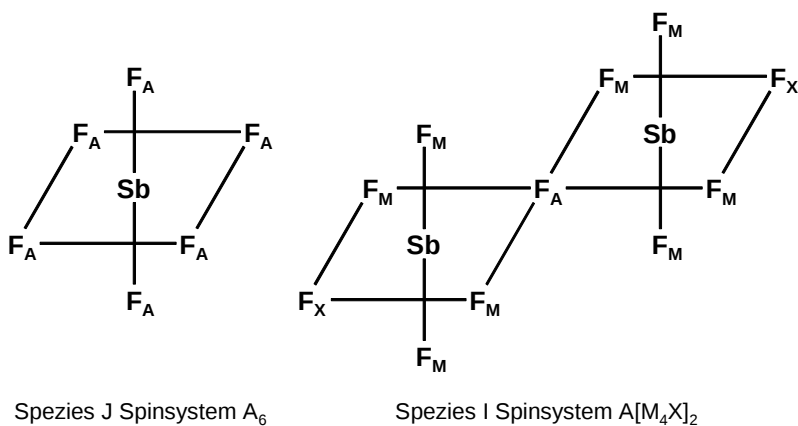


Abbildung 199: Molekülstrukturen der Spezies J, I in Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid (Triflic Magic Acid, Magic Acid III)

Im Habitus gleichen die Spektren denen von Magic Acid II auf den ersten Blick auffallend, viele der bekannten Speziesmuster sind sofort eindeutig wiedererkennbar. Weitgehend ana-

log ist auch die Tendenz der Speziesverteilung in Abhängigkeit von der molaren Probenzusammensetzung. Mit steigendem Gehalt an Antimonpentafluorid in der Probe ist ein signifikanter Wandel von Spezies B1 zu Spezies E zu beobachten, bei geringerer Antimonpentafluorid-Konzentration überwiegen die Spezies B1, F, Z, J, mit höherer Antimonpentafluorid-Konzentration sind Spezies E, X1/X2, H1/G/X1 die dominierenden Komponenten. Wiederum werden signifikante dynamische Effekte mit Temperatur und Zeit beobachtet, und unter Berücksichtigung der notwendigen Einschränkungen lassen sich die speziesspezifischen Anteile näherungsweise quantifizieren. Probleme bereiten jedoch auch hier die ungenügenden Integrationsbedingungen, die Vielzahl der verschiedenen Spezies mit Linienüberlappungen und Liniendurchdringungen sowie eine der Dynamik nur schwer anzupassende Temperaturwahl.

Die experimentellen Spektren seien zunächst wiederum als Superpositionen dargestellt (Abbildung 200 bis Abbildung 205). Die Projektion folgt obiger Beschreibung (Beginn Kapitel 6.4.2). In allen folgenden Abbildungen nimmt der Molenbruch x an Antimonpentafluorid von der untersten zur obersten dargestellten Spur von 0,017 über 0,051, 0,132 und 0,219 bis 0,395 hin zu. In den Abbildungsunterschriften ist dann nur noch die Richtung des Molenbruchverlaufs angegeben.

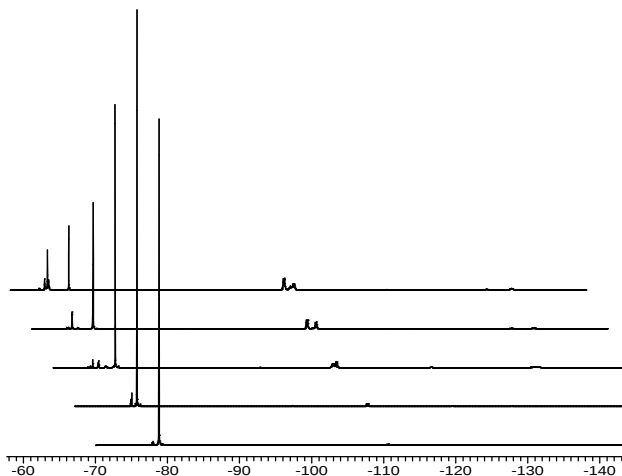


Abbildung 200: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids III, Gesamtansicht, Superposition $x = 0,017$ (unterste Spur) bis $x = 0,395$ (oberste Spur), $t_1 = 60$ d

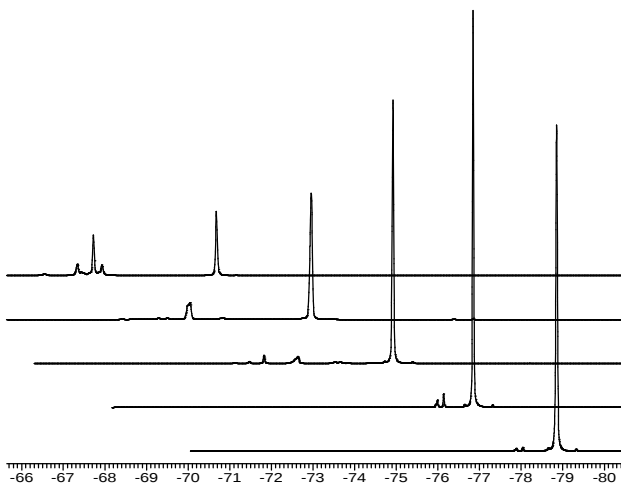


Abbildung 201: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids III, Trifluormethansulfonatregion, Superposition $x = 0,017$ (unterste Spur) bis $x = 0,395$ (oberste Spur), $t_1 = 60$ d

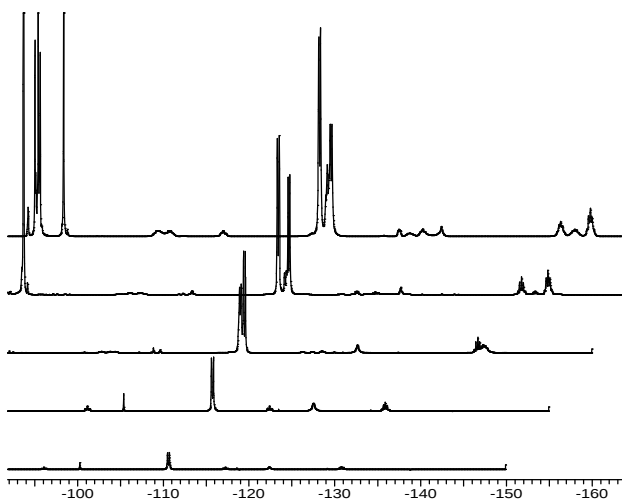


Abbildung 202: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids III, Fluoroantimonatregion, Superposition $x = 0,017$ (unterste Spur) bis $x = 0,395$ (oberste Spur), $t_1 = 60$ d

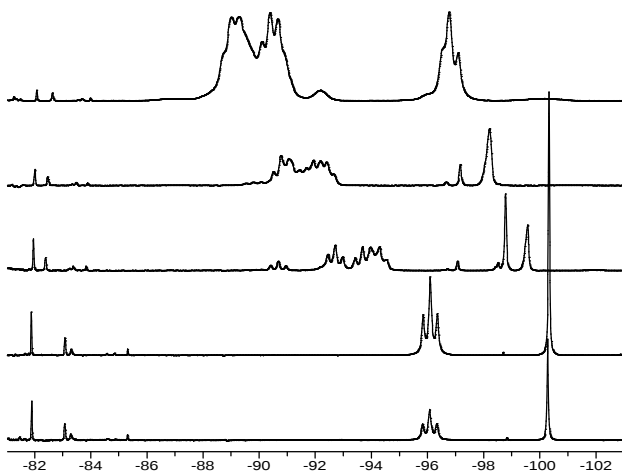


Abbildung 203: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids III, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt Tripletregion, Superposition $x = 0,017$ (unterste Spur) bis $x = 0,395$ (oberste Spur), $t_1 = 60$ d

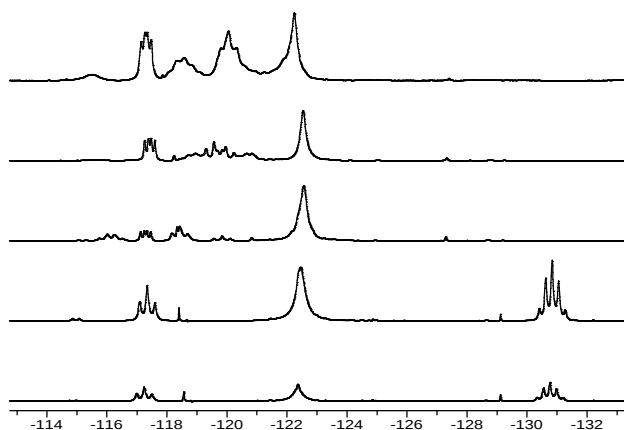


Abbildung 204: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids III, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt DD/DT-Muster, Superposition $x = 0,017$ (unterste Spur) bis $x = 0,395$ (oberste Spur), $t_1 = 60$ d

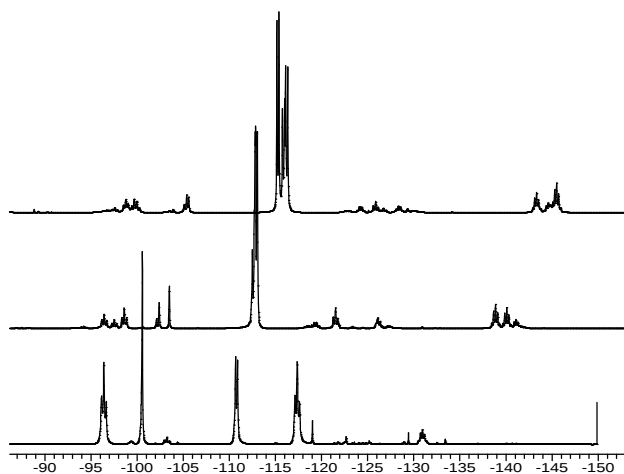


Abbildung 205: Fluoreszenzspektrum von Magic Acids III, Fluoroantimonatregion, Superposition (von unten nach oben: $x = 0,017$, $x = 0,132$, $x = 0,219$, jeweils $t_2 = 1348$ d), Wiederholungsmessungen nach Probenverweilzeit

Probenzusammensetzungen (Tabelle 96) und spektroskopische Aufnahmeparameter (Tabelle 97) sind nachfolgend dokumentiert. Spektren wurden einmal zeitnah nach Präparation und Überführung aufgenommen (Initialmessung, $t_1 = 60$ d), zum zweiten erfolgten Spätmessungen ausgewählter Proben nach $t_2 = 1348$ d, um Veränderungen durch die zuvor beschriebenen langsamen Gleichgewichts–Austauschprozesse zu beobachten. Nach kurzer Betrachtung der Protonenspektren (Kapitel 7.1) folgt die eingehende Darstellung und Analyse der Fluorresonanzspektren (Kapitel 7.3). Gegliedert nach steigender Antimonpentafluorid–Konzentration wird jedes Spektrum in Ausschnitte der einzelnen Signalgruppen zerlegt. Auf der Intensitätsachse sind diese einander nun nicht mehr maßstabsäquivalent. Abschließend werden jeweils Multipllettparameter, Integrale und molarprozentuale Speziesanteile tabelliert. Die Zuordnung erfolgt wiederum auf Basis homonuklearer F,F–COSY–Spektren, zu denen jedoch einige spezielle Vorbemerkungen zu treffen sind (Kapitel 7.2).

Magic Acid III: Zusammensetzung der Proben					
Probe	Probe	n (CF ₃ SO ₃ H)	n (SbF ₅)	c _{rel} (CF ₃ SO ₃ H)	c _{rel} (SbF ₅)
x (SbF ₅)	Nr.	[mmol]	[mmol]	[mol %]	[mol %]
0,017	1	69,39	1,20	98,31	1,69
0,051	2	65,52	3,50	94,93	5,07
0,132	3	61,86	9,37	86,85	13,15
0,219	4	57,87	16,19	78,13	21,87
0,395	5	54,13	35,37	60,48	39,52

Tabelle 96: Zusammensetzung der Proben in der Meßreihe Magic Acid III

Magic Acid III: Spektroskopische Aufnahmeparameter										
Spek-	Nr.	x	t	T	NS	TD	SI _{re}	LB	SW	SW
trum		SbF ₅	[d]	[K]		[k]	[k]	[Hz]	[ppm]	[Hz]
H	1	0,017	1269	300	8	64	64	1	15,01	7508
H	2	0,051	1268	300	8	64	64	1	15,01	7508
H	3	0,132	1268	300	8	64	64	0	15,01	7508
H	4	0,219	1268	300	8	64	64	0	15,01	7508
H	5	0,395								
F	1	0,017	60	240	256	64	128	4	79,90	37594
F	1	0,017	1348	240	256	128	256	4	79,90	37594
F	2	0,051	60	240	256	64	128	4	79,90	37594
F	3	0,132	60	240	256	64	128	4	79,90	37594
F	3	0,132	1348	240	256	128	256	4	79,90	37594
F	4	0,219	60	240	256	64	128	4	79,90	37594
F	4	0,219	1348	240	256	128	256	4	79,90	37594
F	5	0,395	60	240	256	64	128	4	79,90	37594

Tabelle 97: Magic Acid III, experimentelle NMR–Aufnahmeparameter der modifizierten, wiederum in Fluorpolymerröhrchen vermessenen Proben

Die genauere Betrachtung der ermittelten speziesspezifischen Anteile zu den beiden Beobachtungszeitpunkten einerseits (Kapitel 7.4, Tabelle 120) als auch im direkten Vergleich mit Magic Acid II (Kapitel 7.4, Tabelle 121) läßt dennoch interessante Effekte und auch signifikante Unterschiede erkennen. So kommt es sowohl von $t_1 = 60$ d nach $t_2 = 1348$ d als auch beim Übergang von Magic Acid II nach Magic Acid III für alle Proben zu einem starken Konzentrationsabfall an Spezies B1 und, zunächst überraschend, Spezies J, der durch eine beinahe ebenso deutliche Zunahme der cis- bzw. trans-konfigurierten terminal trifluormethansulfonat-disubstituierten Spezies F/Z ausgeglichen wird. Der begleitende Anstieg der Konzentration an Spezies E mit längerer Zeit fällt weniger deutlich aus, und auch die Konstanz in der Probenzusammensetzung bei höheren Gehalten an Antimonpentafluorid ist weniger ausgeprägt, auch wenn die beschriebenen Effekte in den verdünnten

Proben wieder besonders deutlich hervortreten. Einzelabbildungen der Spektren finden sich, zerlegt in Ausschnitte der relevanten speziesspezifischen Signalgruppen, im folgenden an entsprechender Stelle. Diese Darstellungsform erscheint trotz des Umfangs einzig geeignet, um die beschriebenen Effekte anschaulich zu machen, zumal manche Signale das Niveau des Grundrauschens kaum überschreiten. Für Magic Acid II war auf diese aufwendige Darstellung verzichtet worden, da die analogen Einzelabbildungen bereits Bestandteil der vorgehenden Diplomarbeit [16] sind.

7.1 Auswertung der Protonenresonanzspektren

Die Auswertung der Protonenspektren gestaltet sich schwierig. Die Resonanzsignale des Acidiumions und des Hydroniumions sind kaum mehr getrennt, meist erscheint das Hydroniumion nur als Signalschulter. Beide Signale haben sehr hohe Halbwertsbreiten. Da eine einfache Integration aufgrund dieser Effekte ausgeschlossen ist, erfolgt auf verschiedenen Wegen Dekonvolution. Das Programm WIN-NMR erlaubt zweierlei Art der Dekonvolution, deren erstere noch unterschieden in einen automatischen und einen manuellen, interaktiven Modus. Teilweise werden zum Vergleich verschiedene dieser Verfahren nebeneinander angewendet. Es zeigt sich, daß, in welchem Modus auch immer, beinahe jedes beliebige Ergebnis erzeugt werden kann. Halbwertsbreiten und applizierte Gaußfaktoren beeinflussen das Resultat in besonderem Maße. Für die an Antimonpentafluorid höchstkonzentrierte Probe ($x = 0,395$) kann ein Protonenspektrum nicht sinnvoll aufgenommen werden, da die beträchtlichen Feststoffanteile in der Lösung stören.

Magic Acid III, Protonenresonanzparameter, Acidiumion vs. Hydroniumion							
Probe Nr.	1		2		3		4
x (SbF ₅)	0,017		0,051		0,132		0,219
Spektrum Nr.	400		430		420		410
Material	FEP		FEP		FEP		FEP
Deconvolution	D2	D1	D2	D1	D2	D1	D2
Modus		Interakt.		Interakt.		Autom.	
δ [ppm] Acid.	10,788	10,788	10,435	10,435	10,217	10,215	10,354
δ [ppm] H ₃ O [⊕]	10,803	10,801	10,442	10,441	10,095	10,095	9,875
Δδ [ppm]	−0,015	−0,013	−0,007	−0,006	0,122	0,120	0,479
HWB [Hz] Acid.	4,35	4,40	5,27	4,26	20,00	19,61	11,91
HWB [Hz] H ₃ O [⊕]	10,00	6,64	8,00	4,35	65,00	30,36	32,76
Gaussfaktor	0,500		0,600		0,400		0,000
Anteil [%] Acid.	72,16	84,93	74,54	75,68	80,88	90,83	79,00
Anteil [%] H ₃ O [⊕]	27,84	15,07	25,46	24,32	19,12	9,17	21,00

Tabelle 98: Magic Acid III, Parameter und Anteile der Kationen aus den Protonenspektren via verschiedener Bestimmungsmethoden

7.2 Vorbemerkungen zu den F,F–COSY–Spektren

Wie zuvor für das System Fluorsulfonsäure–Antimonpentafluorid (Magic Acid II) beschrieben, erfolgt die Zuordnung der Spezies anhand der charakteristischen Kreuzsignale korrelierender Multipletts in den F,F–COSY–Spektren. Dies gelingt innerhalb der Fluoroantimonatregion mit hoher Präzision. Die zugrundeliegenden AM–, AX– und MX–Kopplungen sind stets zweibindiger Natur, erscheinen (verglichen mit den zu diskutierenden, fraglichen Fernkopplungen) entsprechend früh im FID und sind von entsprechend hohem Wert.

Vielfach werden jedoch auch Korrelationen mit Trifluormethylsubstituenten in terminalen oder verbrückenden Trifluormethansulfonat–Gruppen angezeigt. Dies würde fünfbindige

Fernkopplungen aus der Fluoroantimonat- in die Trifluormethansulfonatregion bedeuten. Letztere zeigt in ihren Signalen jedoch keinerlei Aufspaltungsmuster. Bei den experimentell bedingt hohen Halbwertsbreiten (um 50 Hz im Fluoroantimonat-Teil, um 20 Hz im Trifluormethansulfonat-Teil) ließen sich solche Fernkopplungen allerdings ohnehin nicht mehr erkennen, so daß ihre Existenz weder bestätigt noch ausgeschlossen werden kann. Bei exemplarischer Betrachtung einzelner Spuren (Nr. 220–230) jeweils eines CO-SY-Spektrums fällt auf, daß innerhalb einer einzelnen Spur stets alle Signale des Gesamtspektrums wiederzufinden sind. So zeigt auch das Singulett des Hexafluoroantimonations J eine scheinbare Korrelation in den Trifluormethansulfonat-Teil, was chemisch-physikalisch natürlich keinerlei Sinn ergibt. Zumindest einige der scheinbaren Korrelationspeaks sind also sicher Artefakte. Die experimentellen Spektren zeigen generell starkes T1-Rauschen. Zudem führt das Quadrupolmoment des benachbarten Sb-Kerns (^{121}Sb : Spin 5/2, ^{123}Sb : Spin 7/2) zu beschleunigter Relaxation, was die Erkennung und Charakterisierung weitreichender Fernkopplungen erschwert. Nur ganz spezielle Aufnahmetechniken wie die des Gradienten-COSY oder die Anwendung spezieller Pulsfolgen, hier insbesondere die Einfügung entsprechend angepaßter Delay-Zeiten vor und nach dem zweiten, dem 90-Grad-Puls folgenden 45-Grad-Puls, könnten eventuell Abhilfe schaffen. Aufgrund der dargestellten Probleme und Unsicherheiten wird hier auf die nähere Betrachtung echter oder scheinbarer Fernkopplungen verzichtet, zumal sie im Hinblick auf das Ziel der Speziesverteilungsanalyse auch nicht zwingend notwendig erscheint.

7.3 Analyse der Fluoreszenzspektren

In den auf die jeweiligen Spektrenausschnitte nachfolgenden Tabellen ist der Habitus des betrachteten Signals dergestalt durch eine besondere Symbolik gekennzeichnet, daß dem üblichen Zeichen für das Aufspaltungsmuster, wie sonst in der Infrarot-Spektroskopie üblich, Kleinbuchstaben für die Signalintensität vorangestellt werden. Dabei stehen die Vorsätze s für hohe, m für mittlere, w für schwache und ww für sehr schwache Signalintensitäten. Als br sind Signale ungewöhnlich hoher Halbwertsbreite gekennzeichnet, die temperaturbedingt nur die Envelope-Funktion unter Verlust des typischen Aufspaltungsmusters zeigen (vgl. Hinweis Kapitel 6.4.3). Ansonsten stehen die Bezeichnungen S, D, DD, T,

DT, Q und N wiederum für die Multiplettmuster Singulett, Dublett, Dublett von Dublett, Triplett, Dublett von Triplett, Quintett (nicht Quartett) und Nonett. Bei allen nachfolgend dargestellten Einzelspektren und Spektrenausschnitten handelt es sich auch ohne besonderen Hinweis um Fluorresonanzspektren.

7.3.1 Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,017$

Nachfolgend dargestellt sind zunächst die eindimensionalen Fluorresonanzspektren in Ausschnitten zum Start- (Abbildung 206 bis Abbildung 214) und zum Wiederholungszeitpunkt (Abbildung 217 bis Abbildung 225), deren Auswertung in den zugehörigen Tabellen (Tabelle 99 bis Tabelle 102) dokumentiert ist. Die F,F-COSY-Spektren demonstrieren die bedeutendsten Korrelationen (Abbildung 215, Abbildung 216).

7.3.1.1 Initialmessung nach 60 Tagen

Das Spektrum der geringstkonzentrierten Probe ist bestimmt durch das Hauptsignal des freien Acidiumions mit seinen CF_3 -Kohlenstoffsatelliten (Abbildung 207) im Trifluormethansulfonat-Teil sowie die charakteristischen Multiplettmuster des A_4X -Systems der Spezies B1 und des A_2X_2 -Systems der Spezies F im Fluoroantimonat-Teil. Abbildung 209 zeigt nebeneinander eines der Triplets und das Singulett der cis/trans-isomeren Bis(trifluormethansulfonato)-tetrafluoro-antimonat-Anionen (Spezies F/Z). Überraschenderweise ist das Singulett des Hexafluoroantimonats (Spezies J, Abbildung 212) deutlich nicht mehr von einfacher Lorentz-Linienform. Ursache ist der Spin von 5/2 des benachbarten ^{121}Sb -Kerns, der in eingefrorenem Zustand Aufspaltung in ein Sechsliniensystem erwarten ließe. Das beobachtete scharfe Signal ist also wiederum ein Beweis der postulierten langsamen Austauschmechanismen. Das COSY-Spektrum (Abbildung 215, Abbildung 216) läßt im Ausschnitt der Fluoroantimonatregion deutlich die Hauptkomponenten B1 und F erkennen, die durch die eingezeichneten Korrelationsquadrate gekennzeichnet sind (Abbildung 216).

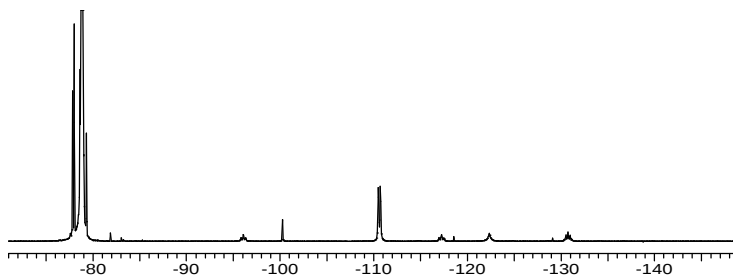


Abbildung 206: Gesamtansicht des initialen Fluorresonanzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,017$, Zeitpunkt $t = 60$ d

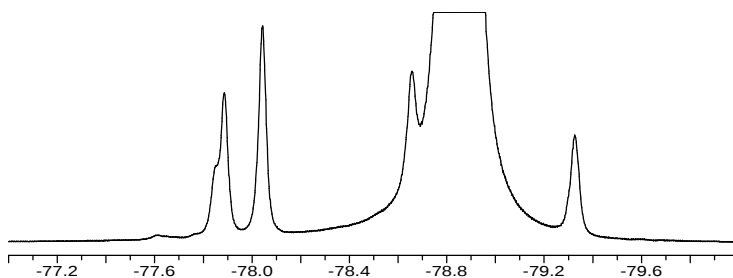


Abbildung 207: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion; von rechts: Spezies A mit Satelliten A*, B1, F (cis), Z (trans, als Signalschulter)

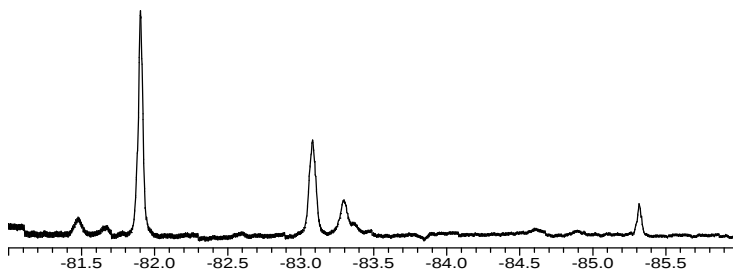


Abbildung 208: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Expansion unbestimmter Nebensignale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion

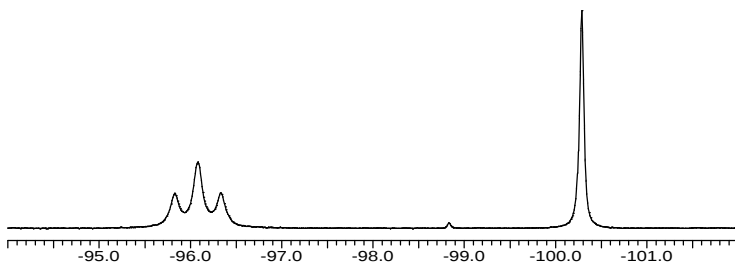


Abbildung 209: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt von links: A-Teil der Spezies F (cis); Spezies Z

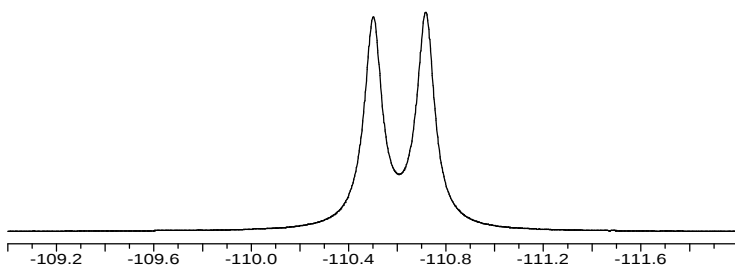


Abbildung 210: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt des A-Teils der Spezies B1

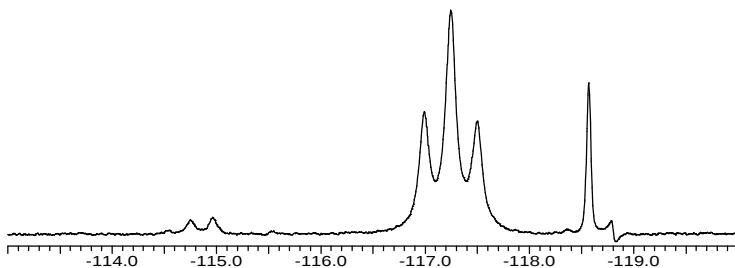


Abbildung 211: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Triplet als X-Teil der Spezies F (cis)

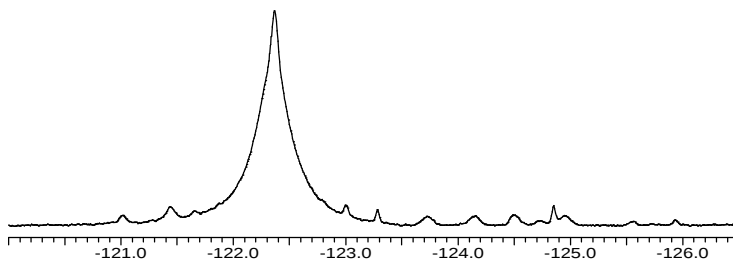


Abbildung 212: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt: Spezies J (vgl. Hinweis in voranstehendem Text)

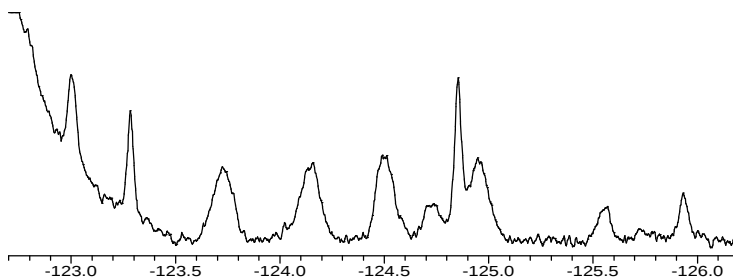


Abbildung 213: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Expansion unbestimmter Nebensignale in der Fluoroantimonatregion

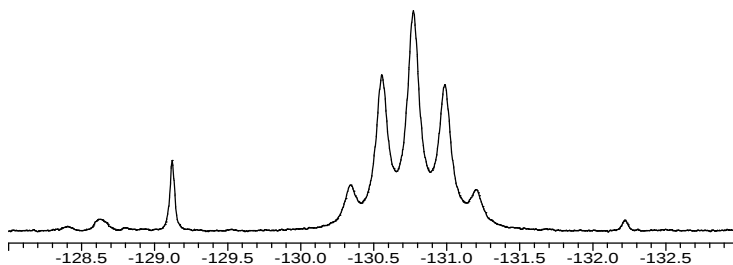


Abbildung 214: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt des X-Teils der Spezies B1

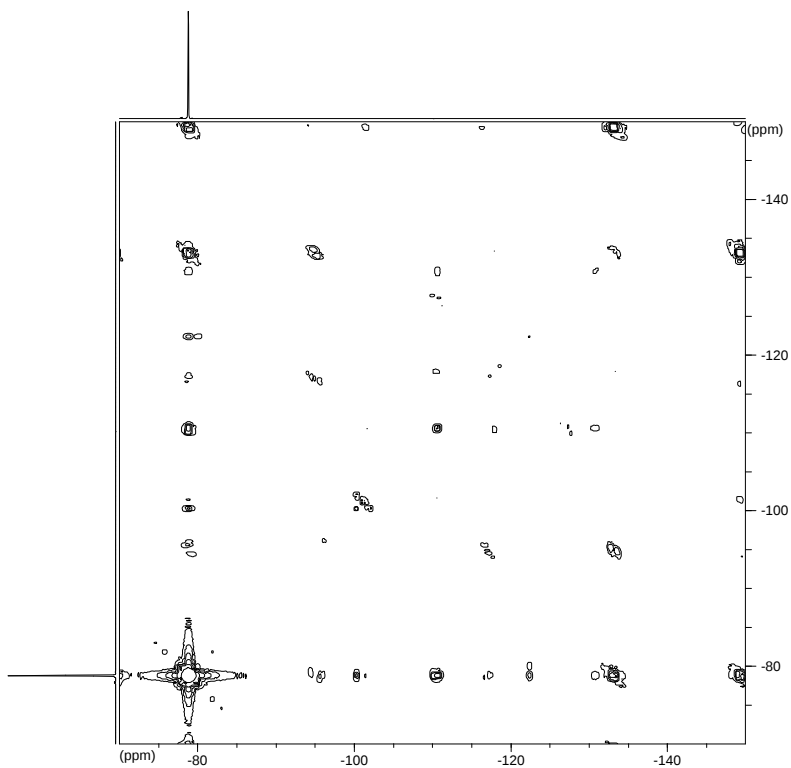


Abbildung 215: F,F -COSY Gesamtansicht, Magic Acid III, $x = 0,017$ Initialmessung

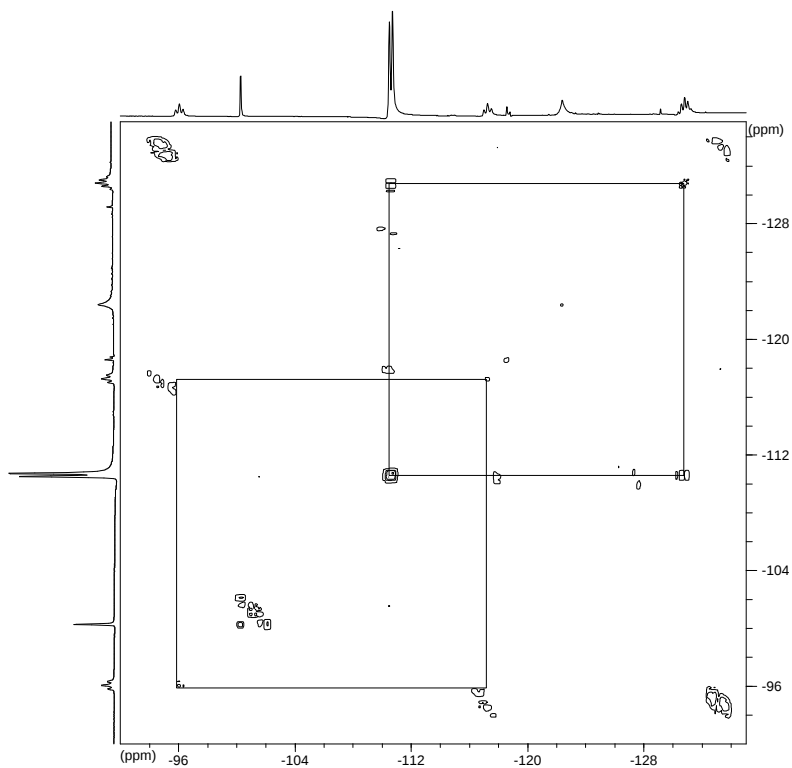


Abbildung 216: F,F -COSY von Magic Acid III, $x = 0,017$, $t = 60$ d, Ausschnitt der Fluoro-antimonatregion mit Darstellung der wichtigsten Korrelationsquadrate

Magic Acid III $x = 0,017$, Nr. [300], $t_1 = 60$ d: Multipllettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
1	T	-96,08	119	100	20,59	2	10,30
2	wS	-98,83		100	0,24	(4)	0,06
3	S	-100,29		100	15,64	4	3,91
4	D	-110,61	102	100	129,26	4	32,32
5	wD	-114,86	102	100	1,00	4	0,25
1	T	-117,25	119	100	20,17	2	10,09
6	mS	-118,57		100	2,72	(4)	0,68
7	S	-122,37		100	32,73	6	5,46
8	mS	-129,12		100	1,38	(4)	0,35
4	Q	-130,77	102	100	30,42	1	30,42
9	wS	-132,22		100	0,25	(4)	0,06

Tabelle 99: Triflic Magic Acid, $x = 0,017$ Initialmessung, spektroskopische Multipllettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,017$, Nr. [300], $t_1 = 60$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	δ_X [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	4	-110,61	-130,77	102	159,68	31,94	60,4
F	1	-96,08	-117,25	119	40,76	10,19	19,3
Z	3	-100,29			15,64	3,91	7,4
J	7	-122,37			32,73	5,46	10,3
Andere						1,40	2,6
Summe						52,90	100,0

Tabelle 100: Triflic Magic Acid, $x = 0,017$ Initialmessung, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

7.3.1.2 Spätmessung nach 1348 Tagen

Nach 1288 d Probenverweilzeit ab dem Zeitpunkt der Initialmessung, insgesamt also 1348 d, hat sich das Bild deutlich gewandelt. Zugunsten der cis/trans-isomeren disubstitu-

ierten Spezies F/Z (Abbildung 220, Abbildung 223) ist der Anteil der einst dominierenden Basis-Spezies B1 (Abbildung 222, Abbildung 225) signifikant zurückgegangen. Das unsubstituierte Hexafluoroantimonat J (Abbildung 224) ist beinahe vollständig verschwunden.

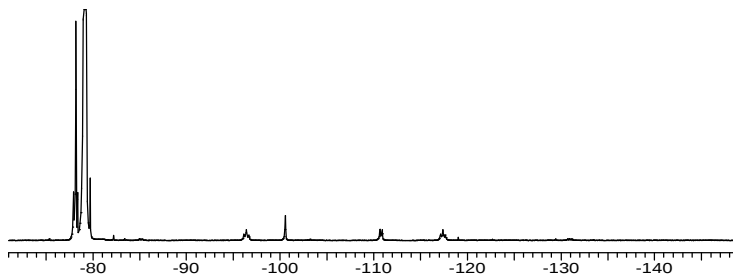


Abbildung 217: Gesamtansicht des Folge-Fluoreszenzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,017$, Zeitpunkt $t = 1348$ d

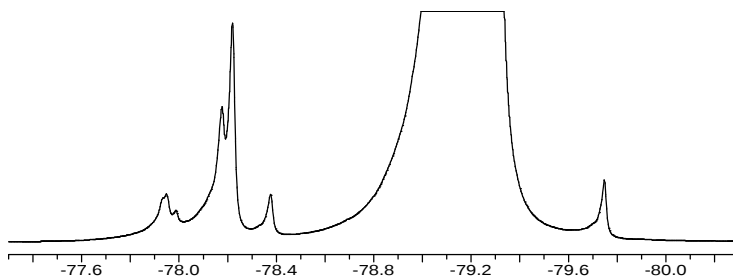


Abbildung 218: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion, von rechts: Spezies A mit einem der Satelliten A*, B1, F (cis), Z (trans), T2 (fac), T1 (mer, mit Aufspaltung in axiale und äquatoriale Position)

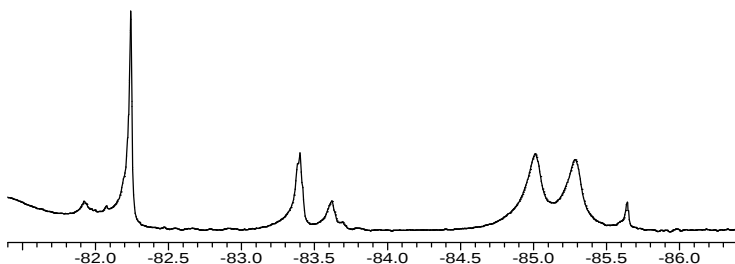


Abbildung 219: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Expansion verschiedener Signale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion, Dublett rechts als A-Teil der Spezies T1 (mer)

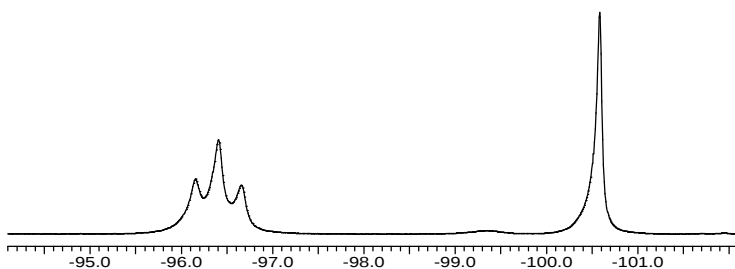


Abbildung 220: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt von links: A-Teil der Spezies F (cis); Spezies Z (trans)

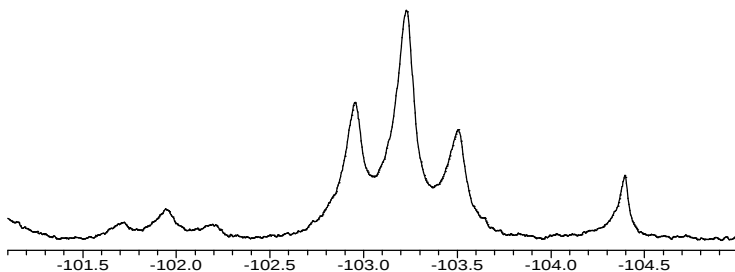


Abbildung 221: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Tripletts als X-Teil der Spezies T1 (mer)

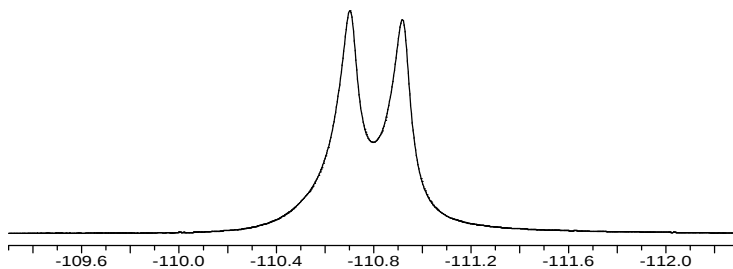


Abbildung 222: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt des A-Teils der Spezies B1

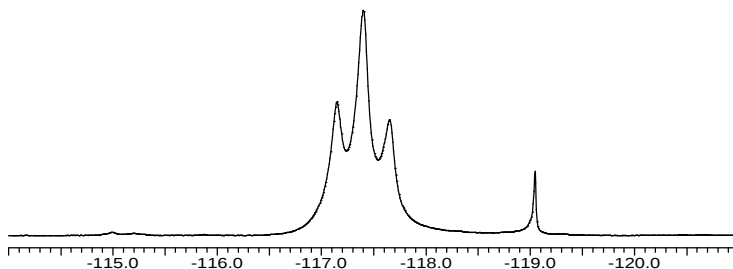


Abbildung 223: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt des X-Teils der Spezies F (cis)

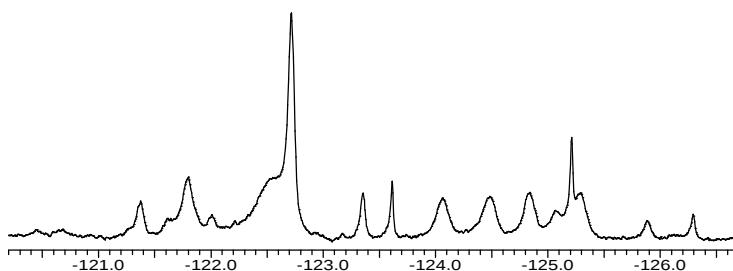


Abbildung 224: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Signal der Spezies J mit diversen Nebensignalen unbestimmter Herkunft

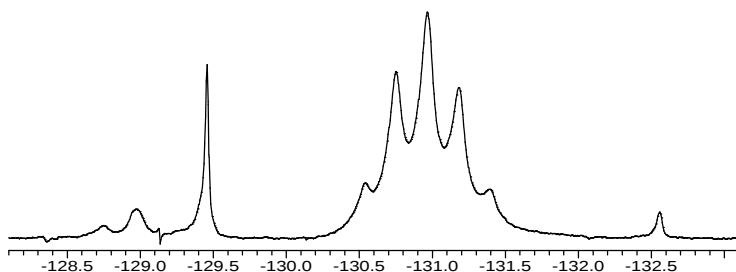


Abbildung 225: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Fluoroantimonatregion, Quintett als X-Teil der Spezies B1

Magic Acid III $x = 0,017$, Nr. [011], $t_2 = 1348$ d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
5	wD	-85,14	132	100	22,71	2	11,36
1	T	-96,41	118	100	156,09	2	78,05
2	wbr	-99,35		100	6,14	(4)	1,54
3	S	-100,59		100	114,82	4	28,71
4	wwT	-101,95	113	100	1,21	2	0,61
5	wT	-103,23	130	100	10,94	1	10,94
6	wS	-104,40		100	1,00	(4)	0,25
7	D	-110,81	101	100	129,90	4	32,48
8	wD	-115,10	99	100	1,37	4	0,34
1	T	-117,40	118	100	158,38	2	79,19
9	mS	-119,05		100	8,19	(4)	2,05
10	mS	-122,72		25	15,01	6	0,63
11	mS	-129,46		100	3,21	(4)	0,80
7	Q	-130,97	101	100	31,41	1	31,41
12	wS	-132,56		100	0,62	(4)	0,16
13	wS	-133,46		100	1,87	(4)	0,47

Tabelle 101: Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Spätmessung nach 1348 d, spektroskopische Multiplettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,017$, Nr. [011], $t_2 = 1348$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	δ_x [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	7	-110,81	-130,97	101	161,31	32,26	20,5
F	1	-96,41	-117,40	118	314,47	78,62	49,9
Z	3	-100,59			114,82	28,71	18,2
J	10	-122,72			3,75	0,63	0,4
T1	5	-85,14	-103,23	131	33,65	11,22	7,1
Andere						6,22	3,9
Summe						157,66	100,0

Tabelle 102: Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Spätmessung, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

7.3.2 Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,051$

Die Probe der Konzentration $x = 0,051$ wird nur zum Startzeitpunkt vermessen. Spektrum und Speziesverteilung sind denen der Initialmessung für $x = 0,017$ weitgehend äquivalent. Der graphischen Darstellung der ein- (Abbildung 226 bis Abbildung 235) und zweidimensionalen (Abbildung 236, Abbildung 237) Spektren folgt die tabellarische Wiedergabe der numerischen Daten (Tabelle 103, Tabelle 104). Im COSY-Ausschnitt der Fluoroantimonatregion (Abbildung 237) sind wieder die Korrelationsquadrate der Hauptkomponenten B1 und F markiert.

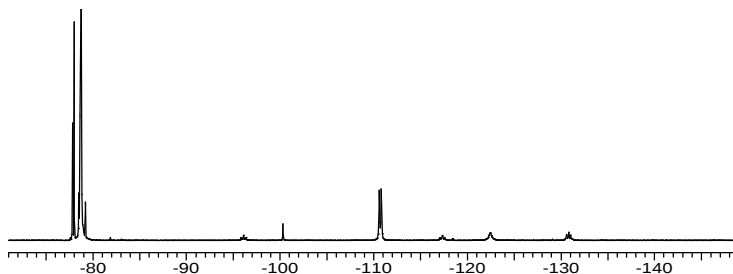


Abbildung 226: Gesamtansicht des Fluorresonanzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure-Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,051$, Zeitpunkt $t = 60$ d

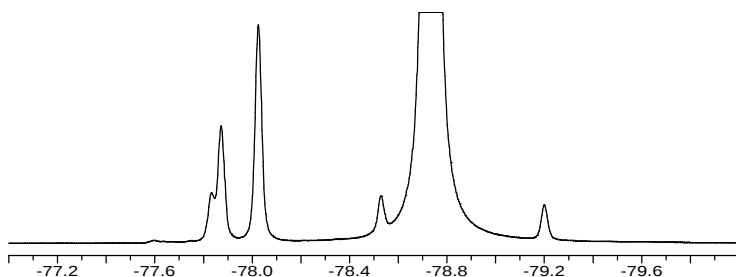


Abbildung 227: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion, von rechts: Spezies A mit Satelliten A*, B1, F (cis), Z (trans)

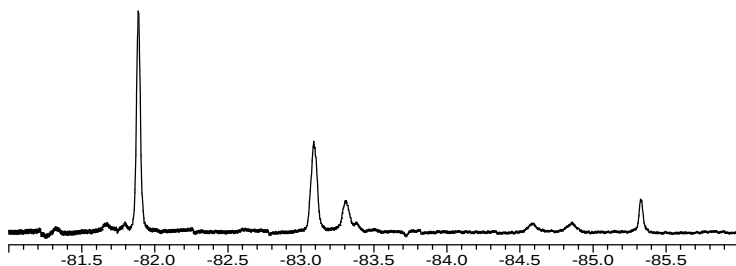


Abbildung 228: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Expansion unbestimmter Nebensignale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion, Dublett als A-Teil der Spezies T1 (mer)

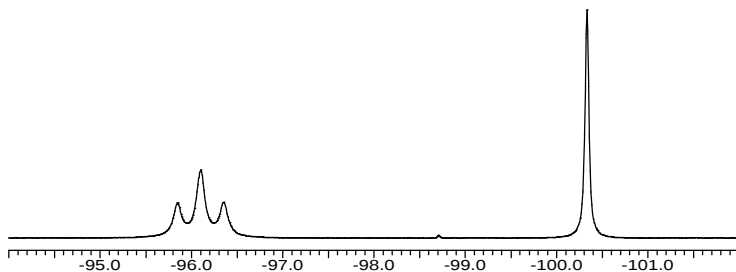


Abbildung 229: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt von links: A-Teil der Spezies F (cis); Spezies Z (trans)

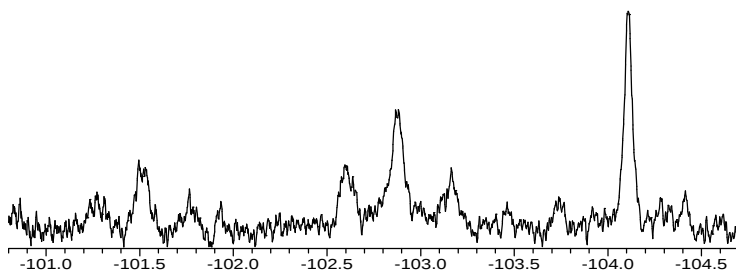


Abbildung 230: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Fluoroantimonat-region, expandierter Ausschnitt, mitten der X-Teil der Spezies T1 (mer)

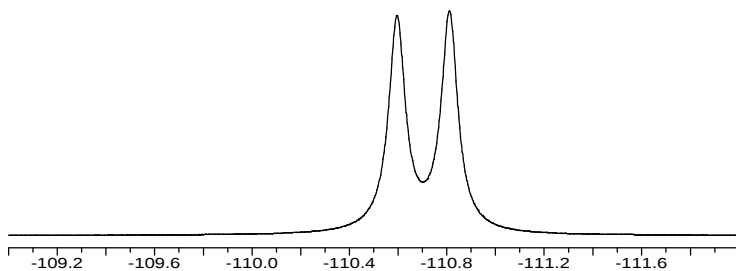


Abbildung 231: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Fluoroantimonat-region, Ausschnitt des A-Teils der Spezies B1

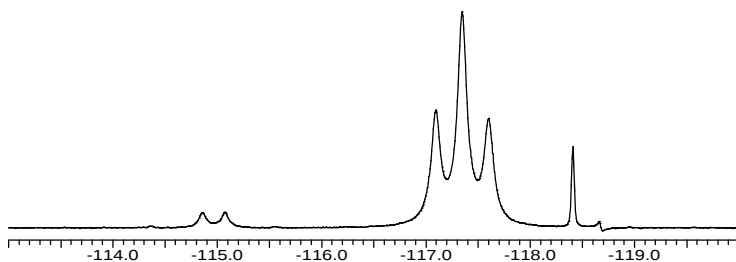


Abbildung 232: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Fluoroantimonat-region, Triplet als X-Teil der Spezies F (cis)

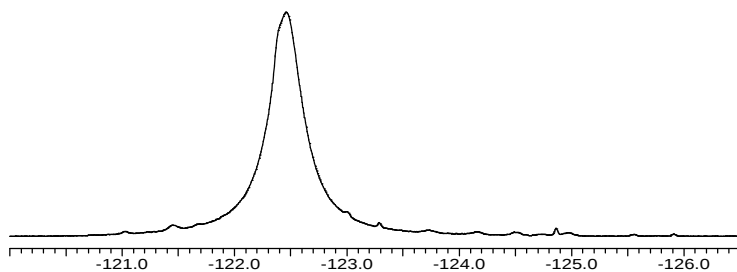


Abbildung 233: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Fluoroantimonat-region, Signal der Spezies J

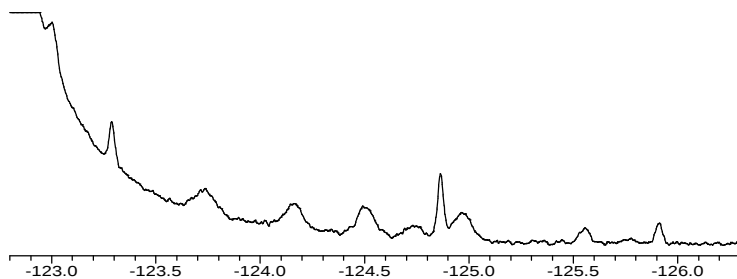


Abbildung 234: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Expansion unbestimmter Nebensignale in der Fluoroantimonatregion

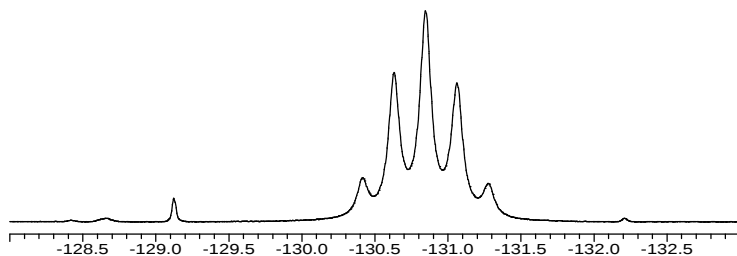


Abbildung 235: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,051$, Fluoroantimonat-region, Ausschnitt des X-Teils der Spezies B1

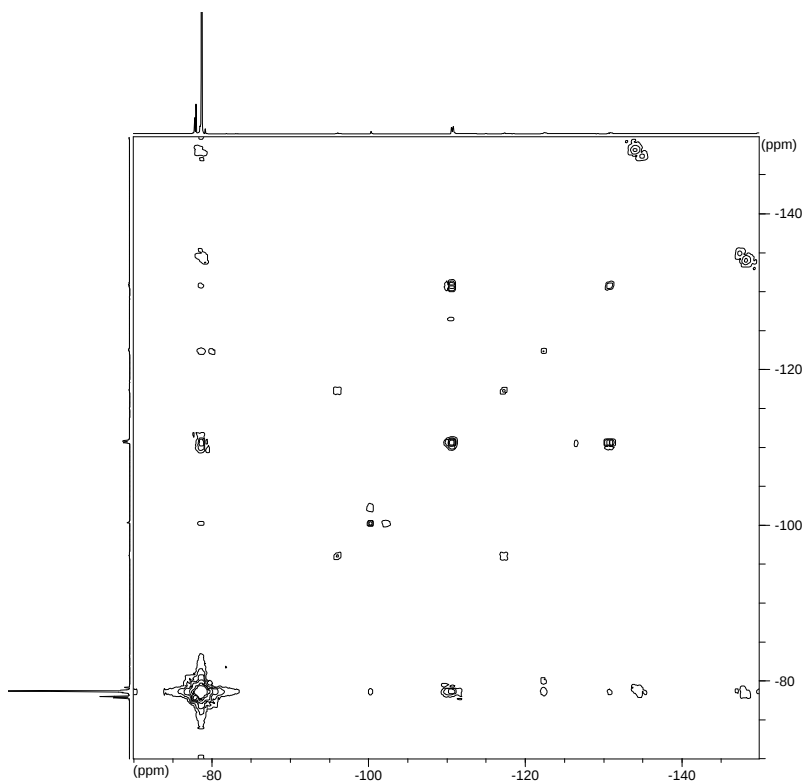


Abbildung 236: F,F -COSY Gesamtansicht, Magic Acid III, $x = 0,051$, $t = 60$ d

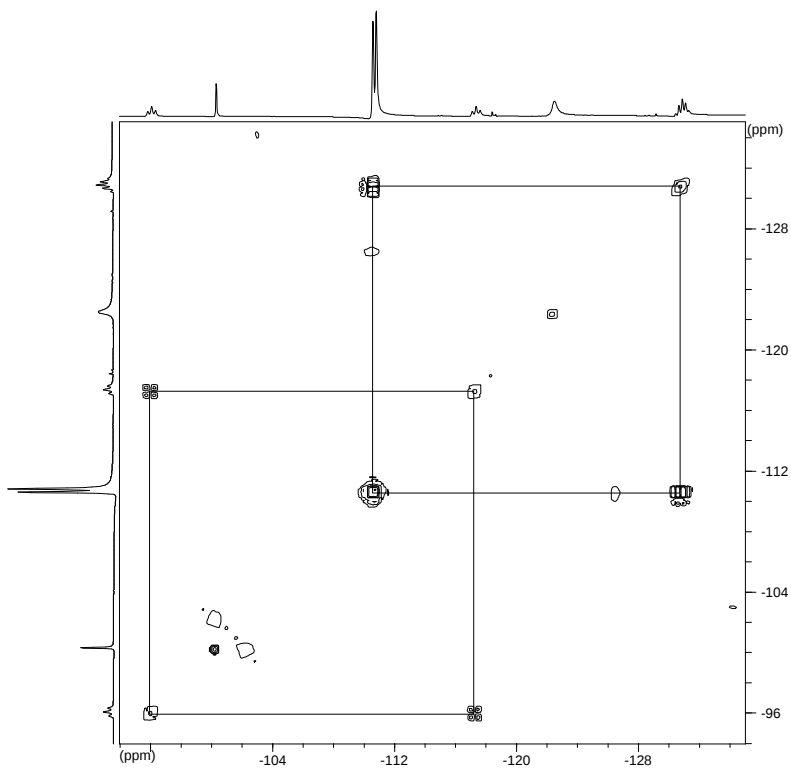


Abbildung 237: F_2F -COSY von Magic Acid III, $x = 0,051$, $t = 60$ d, Ausschnitt der Fluoro-antimonatregion mit Darstellung der wichtigsten Korrelationsquadrate

Magic Acid III $x = 0,051$, Nr. [310], $t_1 = 60$ d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
5	wwD	-84,72				2	
1	T	-96,10	119	100	244,50	2	122,25
2	wS	-98,71		100	1,00	(4)	0,25
3	S	-100,34		100	187,04	4	46,76
4	wwT	-101,52	117	100	0,66	2	0,33
5	wwT	-102,88	134	100	1,97	1	1,97
6	wS	-104,11		100	1,25	(4)	0,31
7 (+5)	D	-110,70	102	100	1951,91	4	487,98
8	wD	-114,97	101	100	13,72	4	3,43
1	T	-117,35	119	100	244,81	2	122,41
9	mS	-118,41		100	12,25	(4)	3,06
10	S	-122,46		100	623,67	6	103,95
11	mS	-129,13		100	5,86	(4)	1,47
7	Q	-130,85	101	100	460,34	1	460,34
12	wS	-132,21		100	0,98	(4)	0,25
13	wwQ	-134,50	103	100	2,74	1	2,74

Tabelle 103: Magic Acid III, $x = 0,051$, spektroskopische Multiplettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,051$, Nr. [310], $t_1 = 60$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	δ_X [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	7	-110,70	-130,85	102	2412,25	482,45	62,7
F	1	-96,10	-117,35	119	489,31	122,33	15,9
Z	3	-100,34			187,04	46,76	6,1
J	10	-122,46			623,67	103,95	13,5
T1	5	-84,72	-102,88	134	1,97	1,97	0,3
Andere						11,84	1,5
Summe						769,30	100,0

Tabelle 104: Magic Acid III, $x = 0,051$, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

7.3.3 Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,132$

Nachfolgend dargestellt sind zunächst wieder die eindimensionalen Fluorresonanzspektren in Ausschnitten zum Start– (Abbildung 238 bis Abbildung 247) und zum Wiederholungszeitpunkt (Abbildung 250 bis Abbildung 260), deren Auswertung in den zugehörigen Tabellen (Tabelle 105 bis Tabelle 108) dokumentiert ist. Die F,F-COSY-Spektren (Abbildung 248, Abbildung 249) demonstrieren die bedeutendsten Korrelationen.

7.3.3.1 Initialmessung nach 60 Tagen

Das Spektrum der Probe für $x = 0,132$ stellt sich bereits sehr viel komplexer dar. Vor allem im Bereich der verschiedenen überlappenden Triplets (Abbildung 242) sowie der DD-/DT-Muster (Abbildung 245) gestalten sich die Zuordnungen schwieriger. Gerade letztere Muster der Spezies I und der spektral nicht unterscheidbaren Spezies X1/G/H1 sind jedoch sehr klar erkennbar, auch wenn darin nur die M-Teile der zugehörigen Spinsysteme $A[M_4X]_2$ und A_2MX abgebildet sind. So wird das zugehörige zweite DT als X-Teil des Systems A_2MX der Spezies X1/G/H1 hier nicht beobachtet, da es wahrscheinlich dem Singulett des Hexafluoroantimonats J (Abbildung 244) unterlagert ist. Im COSY-Ausschnitt der Fluoroantimonatregion (Abbildung 249) ist beispielhaft das Korrelationsquadrat der Spezies B1 besonders markiert. Es rahmt gleichsam das innere Korrelationsquadrat der Spezies E ein.

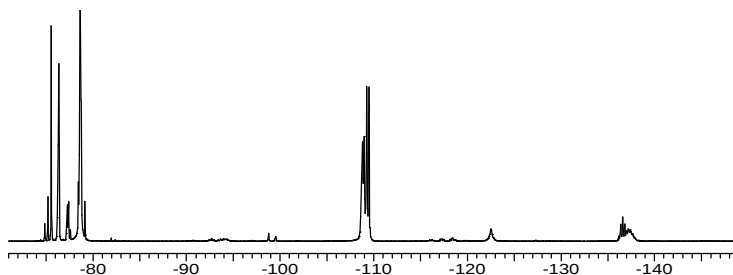


Abbildung 238: Gesamtansicht des initialen Fluorresonanzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,132$, Zeitpunkt $t = 60$ d

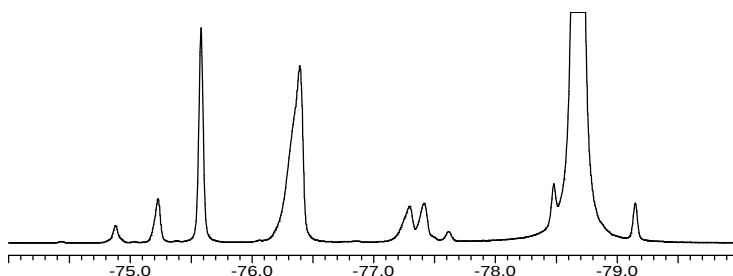


Abbildung 239: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion, von rechts: Spezies A mit Satelliten A*, Spezies Z (trans), X/G, F (cis), B1, E, X, G

Obiger Spektrenausschnitt zeigt in den intensivsten Signalen die Spezies A (mit Satelliten A*), B1 und E. Die Zuordnung der übrigen Signale ist noch nicht abschließend gesichert. Die wahrscheinlichste Zuordnung ist in der Abbildungsunterschrift angegeben. Spezies B1 zeichnet sich hier aus durch Signale charakteristischer Linienform und –breite, die entsprechend auch in der Fluoroantimonatregion auftreten. Dies ist wieder ein Beispiel der erwähnten speziesspezifischen Temperatureffekte.

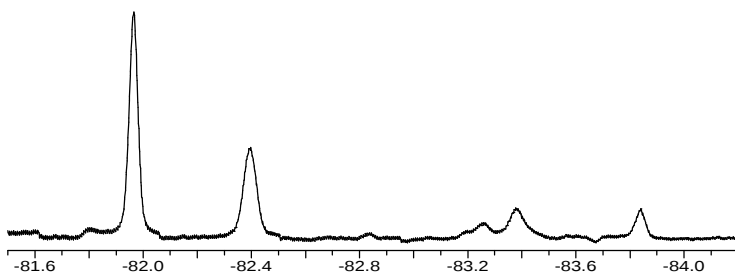


Abbildung 240: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Expansion unbestimmter Nebensignale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion

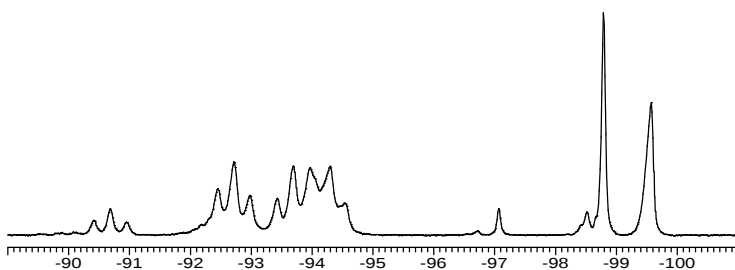


Abbildung 241: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, in den Hauptsignalen links die A-Teile der Spezies X1/G/H1 und F (cis), rechts unter anderem Spezies Z (trans)

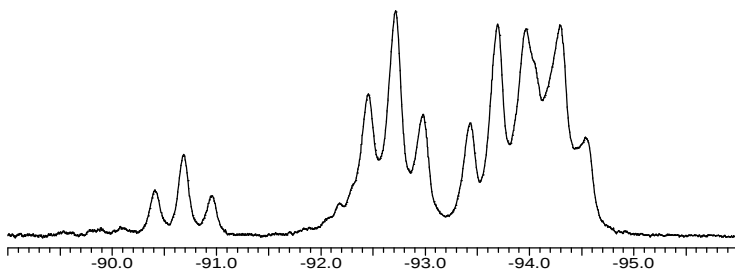


Abbildung 242: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, mitten der A-Teil des A2MX-Systems der Spezies X1/G/H1, rechts der A-Teil der Spezies F (cis)

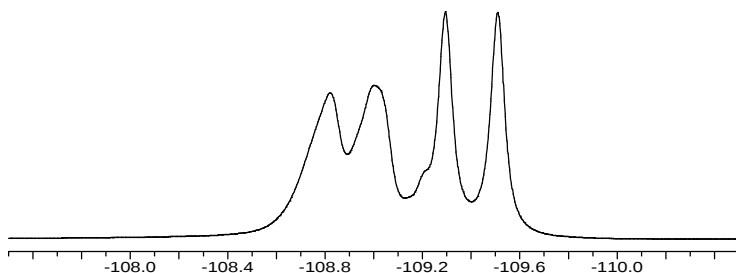


Abbildung 243: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, von links die überlappenden A-Teile der Spezies B1, X1/X2 und E

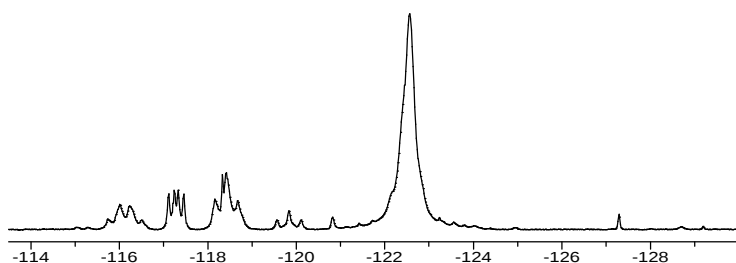


Abbildung 244: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, Hauptsignale von links: Spezies X1/G/H1 (M-Teil), I (M-Teil), F (cis, X-Teil), J (mit unterlagertem X-Teil der Spezies X1/G/H1)

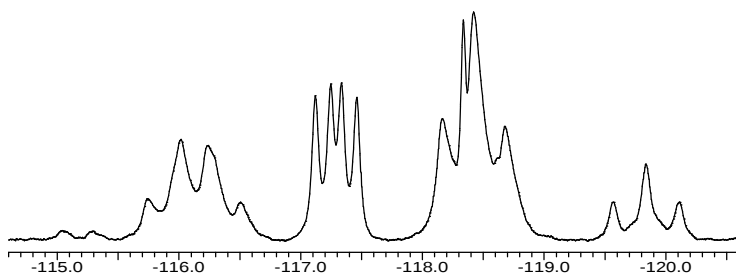


Abbildung 245: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, von links der M-Teil der Spezies X1/G/H1, M-Teil der Spezies I, X-Teil der Spezies F (cis)

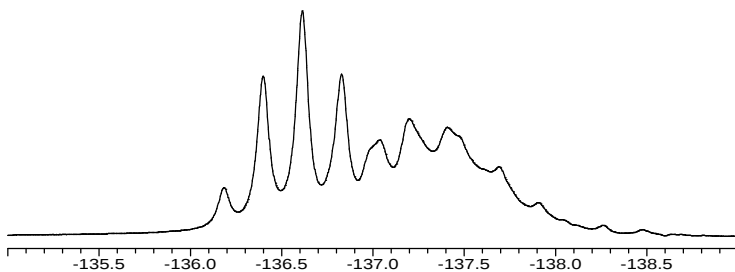


Abbildung 246: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, von links die überlappenden X-Teile der Spezies E, B1, X1/X2

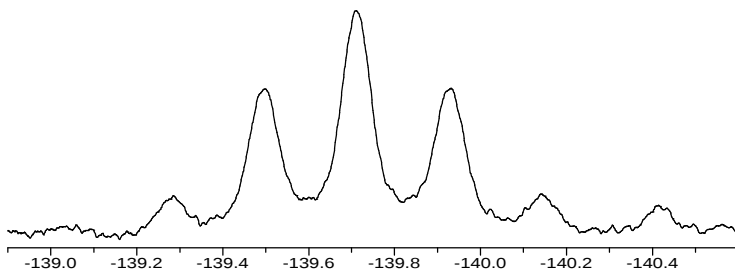


Abbildung 247: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt des X-Teils der Spezies I

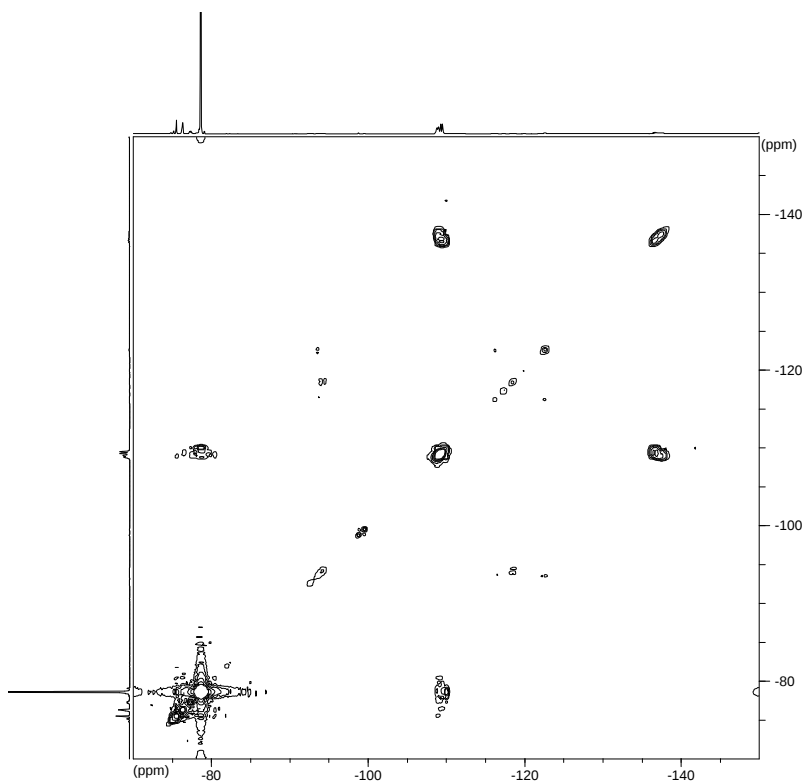


Abbildung 248: F,F -COSY Gesamtansicht, Magic Acid III, $x = 0,132$ Initialmessung

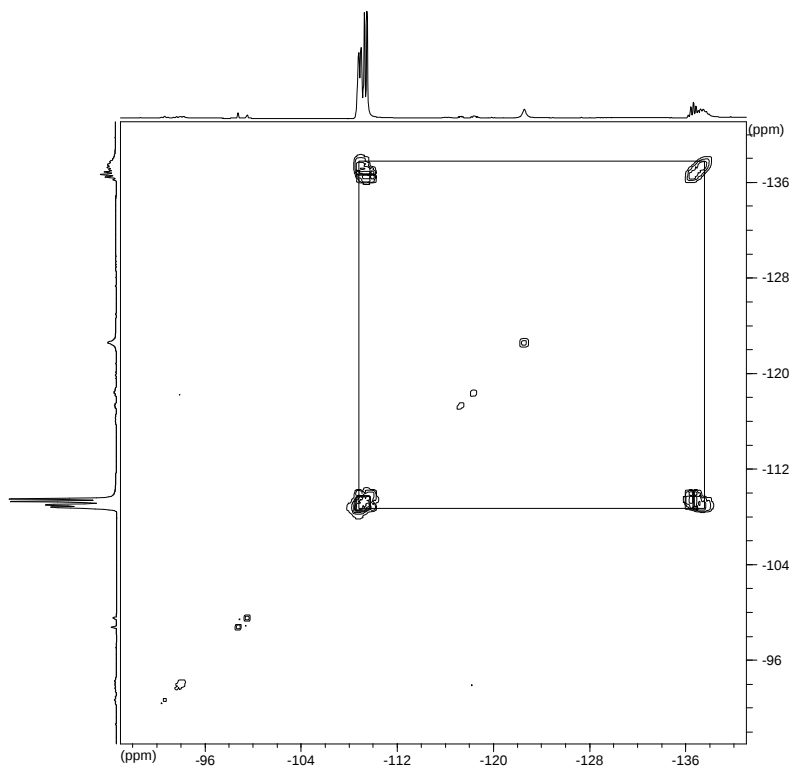


Abbildung 249: F_2-F_1 -COSY von Magic Acid III, $x = 0,132$, $t = 60d$, Ausschnitt der Fluoro-antimonatregion mit Darstellung des wichtigsten Korrelationsquadrates

Magic Acid III $x = 0,132$, Nr. [320], $t_1 = 60$ d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
1	wT	−90,68	129	100	1,88	2	0,94
2	T	−92,72	124	100	7,39	2	3,70
3	T	−93,70	127	50	13,37	2	3,34
4	T	−94,29	122	50	13,37	2	3,34
5	wS	−97,07		100	0,68	(4)	0,17
6	wS	−98,52		10	5,74	(4)	0,14
7	S	−98,79		90	5,74	(4)	1,29
8	mS	−99,58		100	4,92	(4)	1,23
9	mD	−108,93	98	85	254,00	4	53,98
10	wD	−109,11	102	30	254,00	4	19,05
11	sD	−109,40	101	100	215,57	8	26,95
2	DT	−116,13	127/106	100	4,74	1	4,74
12	DD	−117,29	101/60	100	4,56	8	0,57
13	mS	−118,34		20	8,43	(4)	0,42
4	T	−118,42	122	80	8,43	2	3,37
1	wT	−119,84	129	100	1,82	2	0,91
14	wS	−120,83		100	0,53	(4)	0,13
15 (+2)	sbrS	−122,56		100	37,72	6	6,29
16	wS	−127,30		100	0,37	(4)	0,09
11	sQ	−136,61	101	100	54,48	2	27,24
9	mQ	−137,20	98	75	55,38	1	41,54
10	wQ	−137,69	102	20	55,38	1	11,08
17	wwQ	−138,26	101	5	55,38	1	2,77
12	wwQ	−139,71	101	100	1,00	2	0,50

Tabelle 105: Triflic Magic Acid, $x = 0,132$ Initialmessung, spektroskopische Multiplettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,132$, Nr. [320], $t_1 = 60$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	$\delta_{A/M}$ [ppm]	$\delta_{M/X}$ [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	9	-108,93	-137,20	98	257,44	51,49	42,3
X1/X2	10	-109,11	-137,69	102	87,28	17,46	14,4
E	11	-109,40	-136,61	101	270,05	27,01	22,2
H1/G/X1	2	-92,72	-116,13	127/106	12,13	4,04	3,3
F	4	-94,29	-118,42	122	13,43	3,36	2,8
Z	7	-98,79			5,17	1,29	1,1
J	15	-122,56			37,72	6,29	5,2
I	12	-117,29	-139,71	101/60	5,56	0,56	0,5
Andere						10,14	8,3
Summe						121,64	100,0

Tabelle 106: Triflic Magic Acid, $x = 0,132$ Initialmessung, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multiplettparameter

7.3.3.2 Spätmessung nach 1348 Tagen

Nach zusätzlicher Probenverweilzeit von 1288 d, insgesamt also wiederum 1348 d, wird das Bild nochmals komplexer. Auffallend ist die insgesamt steigende Zahl klar erkennbarer A_4X -Systeme, die jedoch nicht mehr alle zweifelsfrei zugeordnet werden können. Gleiches gilt für eine zunehmende Vielfalt von A_2MX -Systemen. Wie zuvor geht der Anteil der monomeren Spezies B1 deutlich zurück. Die A_2MX -Systeme unbestimmbarer Zuordnung gewinnen an Anteil ebenso wie wiederum die cis/trans-isomeren disubstituierten Spezies F/Z, während Spezies J beinahe und Spezies I vollständig verschwinden.

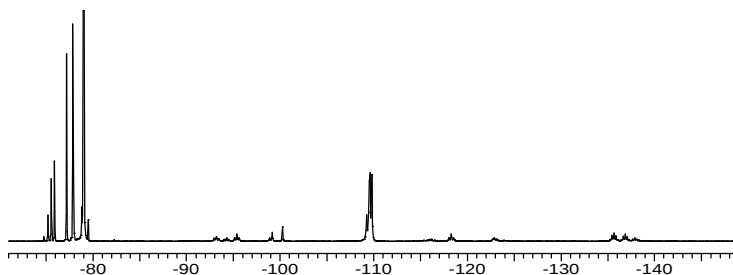


Abbildung 250: Gesamtansicht des Folge-Fluorresonanzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure-Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,132$, Zeitpunkt $t = 1348$ d

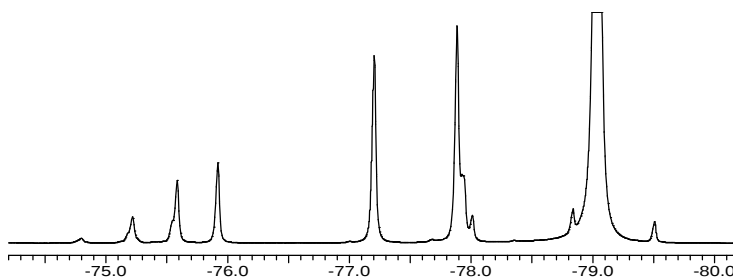


Abbildung 251: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion, von rechts: Spezies A mit Satelliten A*, Z (trans), X/G und F (cis), B1, E, X, G (Zuordnung nicht abschließend gesichert)

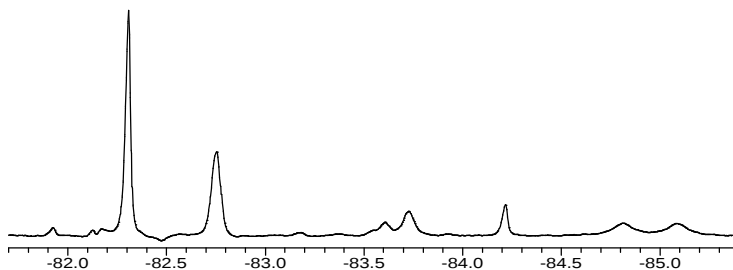


Abbildung 252: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Expansion unbestimmter Nebensignale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion, Dublett rechts als A-Teil der Spezies T1 (mer)

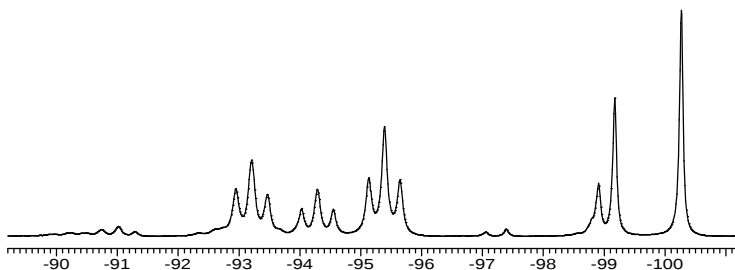


Abbildung 253: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, Hauptsignale von links: A-Teile der Spezies X1/G/H1 und F (cis), Singulettis unbestimmter Herkunft, Spezies Z (trans)

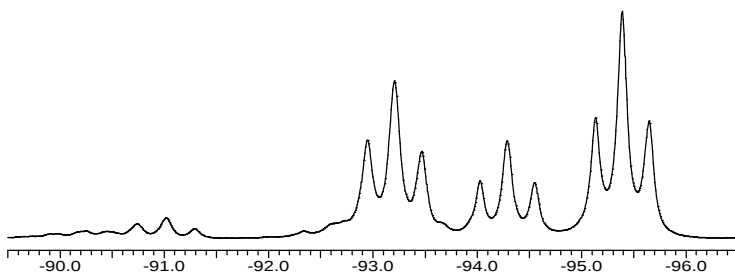


Abbildung 254: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, mitten zwei scheinbare Triplets als A-Teile zweier A2MX-Systeme der Spezies X1/G/H1, rechts echtes Triplett als A-Teil der Spezies F (cis)

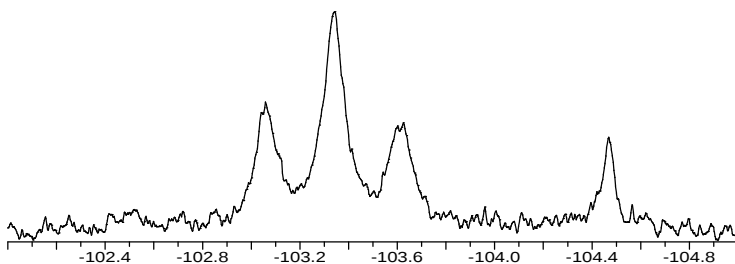


Abbildung 255: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt des X-Teils der Spezies T1 (mer)

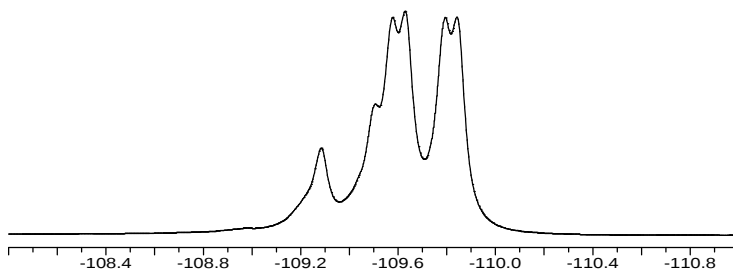


Abbildung 256: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, von links die überkreuzenden A-Teile der Spezies X1/X2, B1 und E

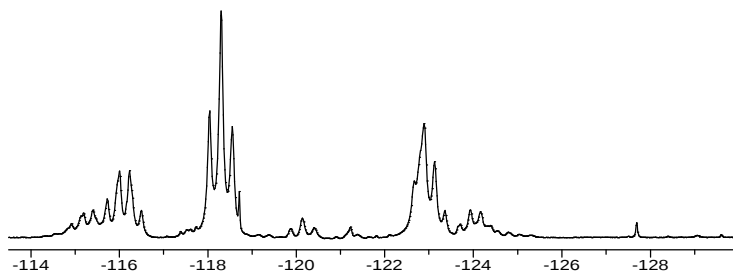


Abbildung 257: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, Hauptkomponenten von links: zwei der Spezies X1/G/H1 (M-Teile), Spezies F (cis, X-Teil), J, X1/G/H1 (X-Teile)

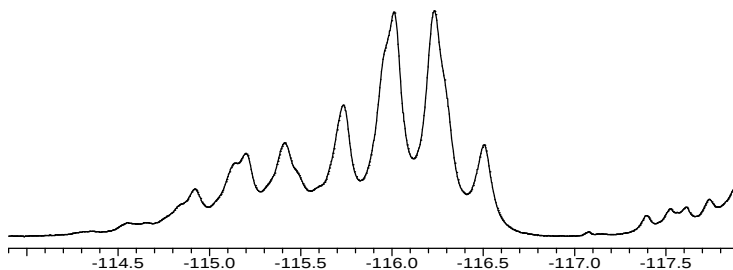


Abbildung 258: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, M-Teile (mindestens) zweier A2MX-Systeme der Spezies X1/G/H1, rechts M-Teil der Spezies I

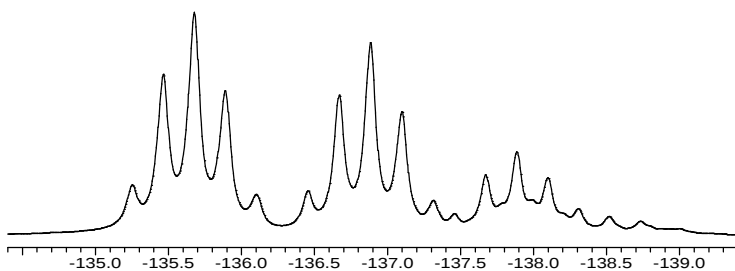


Abbildung 259: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, von links zwei separierte Quintetts als X-Teile der Spezies E, B1; X-Teil der Spezies X1/X2, weitere überlappende Quintetts unbestimmter Herkunft

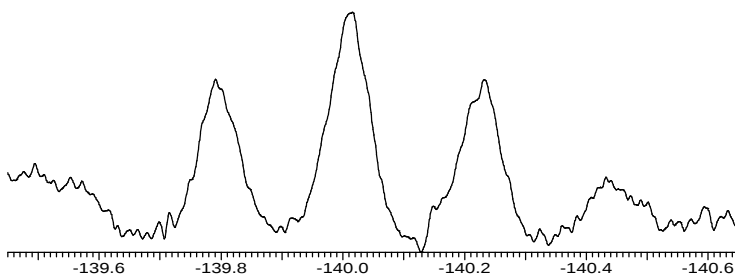


Abbildung 260: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt des X-Teils der Spezies I

Magic Acid III x = 0,132, Nr. [020], t ₂ = 1348 d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
11	wD	−84,94				2	
1	wT	−91,02	129	100	14,65	2	7,33
2	T	−93,21	123	100	129,65	2	64,83
3	mT	−94,29	124	100	66,14	2	33,07
4	T	−95,39	120	100	143,95	2	71,98
5	wS	−97,06		35	6,22	(4)	0,54
6	wS	−97,40		65	6,22	(4)	1,01
7	mS	−98,91		30	101,14	(4)	7,59
8	mS	−99,18		70	101,14	(4)	17,70
9	mS	−100,27		100	102,13	(4)	25,53
10	wwT	−101,77	114			2	
11	wT	−103,34	133	100	1,00	1	1,00
12	wD	−109,08	98			4	
13	mD	−109,40	104	20	1622,76	4	81,14
14	D	−109,69	101	45	1622,76	4	182,56
15	D	−109,74	100	45	1622,76	8	91,28
3	wDT	−115,31	130/103	100	28,87	1	28,87
2	DT	−116,12	130/105	100	67,46	1	67,46
16	wDD	−117,57	101/61			8	
4	T	−118,30	120	95	146,44	2	69,56
17	wS	−118,72		5	146,44	(4)	1,83
1	wT	−120,14	127	100	10,54	2	5,27
18	wS	−121,23				(4)	
19	S	−122,89		25	102,11	6	4,25
2	DT	−123,02	110/106	75	102,11	1	76,58
3	wDT	−124,05	112/106	90	32,56	1	29,30
20	wS	−127,70		100	2,05	(4)	0,51

Forts. Magic Acid III $x = 0,132$, Nr. [020], $t_2 = 1348$ d: Multipllettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
15	Q	-135,68	100	100	201,52	2	100,76
14	Q	-136,89	101	100	162,64	1	162,64
13	mQ	-137,89	100	100	82,12	1	82,12
12/21	wQ	-137,99	98			1	
21/12	wQ	-138,52	99	145	15,62	1	22,65
16	wQ	-140,01	102	100	0,46	2	0,23

Tabelle 107: Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Spätmessung nach 1348 d, spektroskopische Multipllettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,132$, Nr. [020], $t_2 = 1348$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	$\delta_{A/M}$ [ppm]	$\delta_{M/X}$ [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	14	-109,69	-136,89	101	892,88	178,58	28,9
X1/X2	13	-109,40	-137,89	102	406,67	81,33	13,1
E	15	-109,74	-135,68	100	931,76	93,18	15,1
H1/G/X1	2	-93,21	-116,12	130/105			
			-123,02	110/106	273,69	68,42	11,1
H1/G/X1	3	-94,29	-115,31	130/103			
			-124,05	112/106	124,31	31,08	5,0
F	4	-95,39	-118,30	120	283,07	70,77	11,4
Z	9	-100,27			102,13	25,53	4,1
J	19	-122,89			25,53	4,25	0,7
I	16	-117,57	-140,01	102/61	0,46	0,23	0,04
T1	11	-84,94	-103,34	133	1,00	1,00	0,2
Andere						64,43	10,4
Summe						618,80	100,0

Tabelle 108: Triflic Magic Acid, $x = 0,132$ Spätmessung, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

7.3.4 Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,219$

Nachfolgend dargestellt sind zunächst wieder die eindimensionalen Fluorresonanzspektren in Ausschnitten zum Start- (Abbildung 261 bis Abbildung 269) und zum Wiederholungszeitpunkt (Abbildung 272 bis Abbildung 283), deren Auswertung in den zugehörigen Tabellen (Tabelle 109 bis Tabelle 112) dokumentiert ist. Die F,F-COSY-Spektren (Abbildung 270, Abbildung 271) demonstrieren die bedeutendsten Korrelationen.

7.3.4.1 Initialmessung nach 60 Tagen

Mit höherem Gehalt x an Antimonpentafluorid werden die Spektren zunehmend unübersichtlicher. Die aus den Integralen berechnete Speziesverteilung ist der der vorangehend untersuchten Probe ($x = 0,132$) sehr ähnlich bei insgesamt höherem Anteil der Grundkomponente B1. Schon für das System Magic Acid II war beobachtet worden, daß die Abhängigkeit der Speziesverteilung von der Ausgangskonzentration primär in den Spektren der gering konzentrierten Proben zum Ausdruck kommt. Da auch die Proben mit Ausgangsgehalten von $x = 0,017$ und $x = 0,051$ einander sehr ähnlich zusammengesetzt waren, scheinen die entscheidenden Veränderungen im Konzentrationsbereich zwischen $x = 0,051$ und $x = 0,132$ stattzufinden. Davon unberührt bleibt die Erkenntnis, daß alle Proben sehr deutlichen Veränderungen mit der Zeit unterliegen. Im COSY-Ausschnitt der Fluoroantimonatregion (Abbildung 271) sind die beiden verschachtelten A_4X -Korrelationen der Spezies B1 und E markiert. Mitten dazwischen hat man sich zusätzlich das Korrelationsquadrat der Spezies $X1/X2$ vorzustellen. Spätestens ab dieser Probenkonzentration ist eine sinnvolle Zuordnung innerhalb der Trifluormethansulfonatregion nicht mehr möglich, die daher an dieser Stelle und im folgenden unterbleibt.

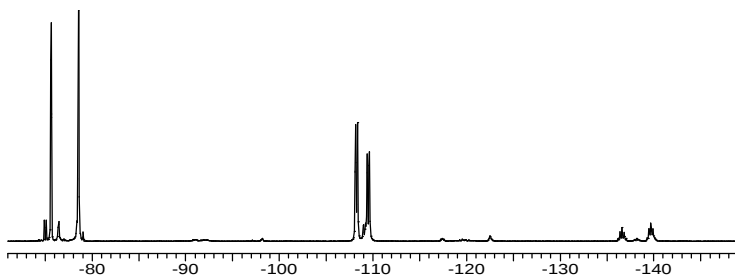


Abbildung 261: Gesamtansicht des initialen Fluoreszenzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,219$, Zeitpunkt $t = 60$ d

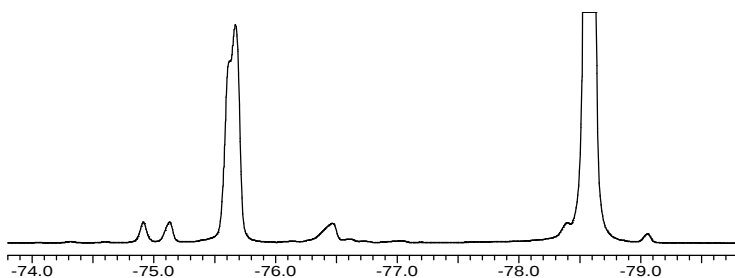


Abbildung 262: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion, Hauptsignale von rechts: Spezies A mit Satelliten A*, B1 und (als Signalschulter) E

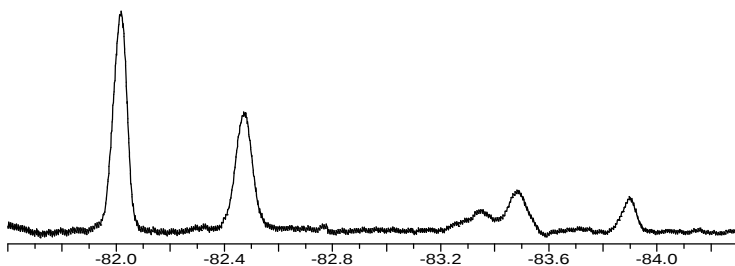


Abbildung 263: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Expansion unbestimmter Nebensignale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion

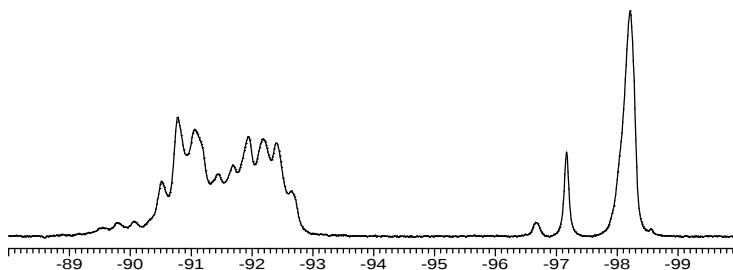


Abbildung 264: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, Hauptkomponenten von links: Spezies X1/G/H1, F (cis), I, Z (trans)

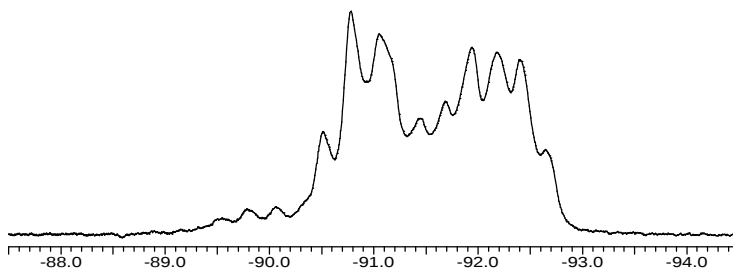


Abbildung 265: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, unter anderem die mehrfach überlagerten A-Teile zweier A2MX-Systeme der Spezies X1/G/H1, A-Teile der Spezies F (cis) und der Spezies I

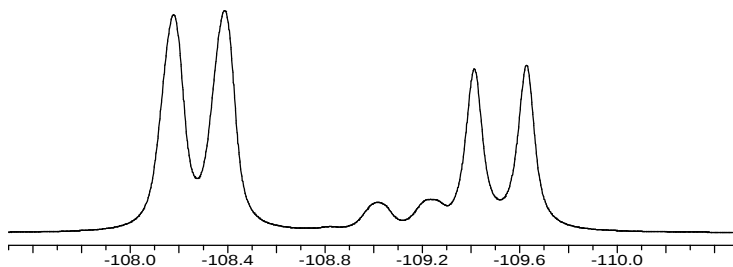


Abbildung 266: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, Ausschnitt der A-Teile der Spezies B1, X1/X2 und E

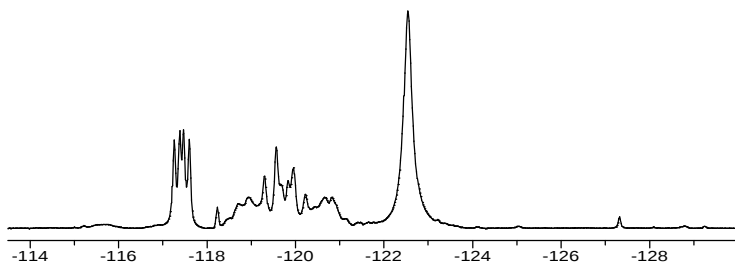


Abbildung 267: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, von links: Spezies I, X1/G/H1, F (cis) und J

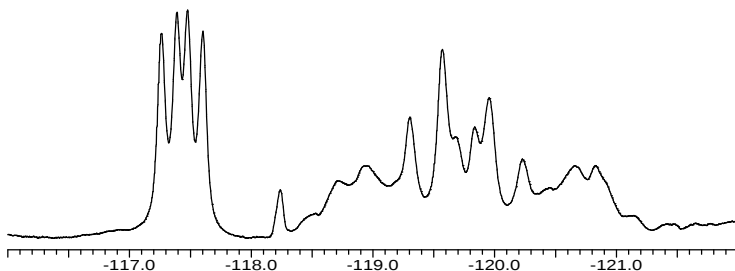


Abbildung 268: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, von links: M-Teil der Spezies I, M/X-Teile der Spezies X1/G/H1, X-Teil der Spezies F (cis)

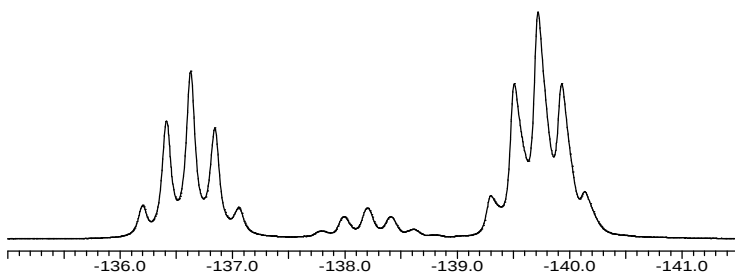


Abbildung 269: Initialspektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, von links: X-Teile der Spezies E, X1/X2 und B1 (darunter wahrscheinlich Spezies I unterlagert)

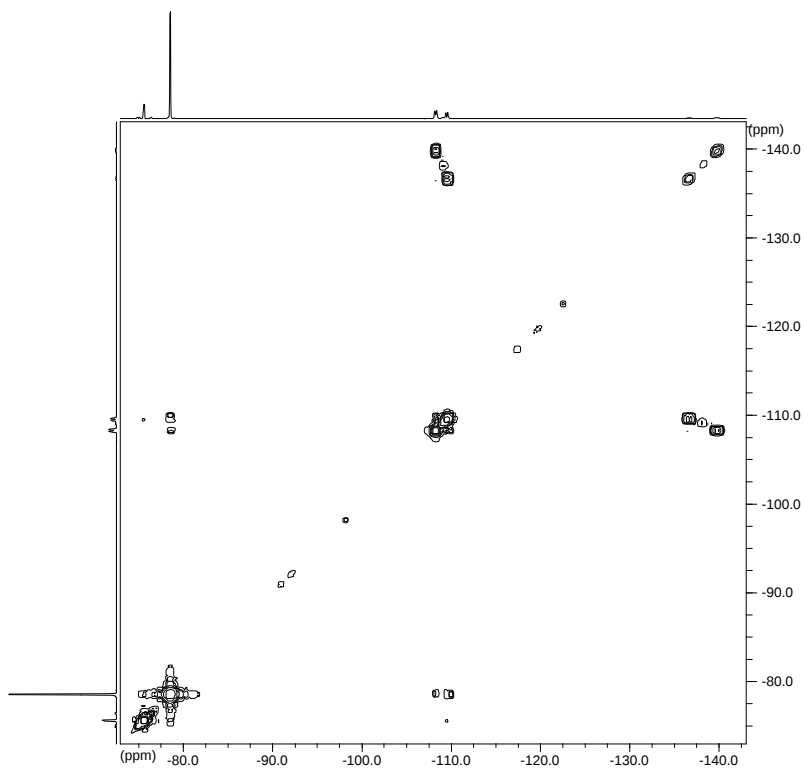


Abbildung 270: F,F -COSY Gesamtansicht, Magic Acid III, $\chi = 0,219$, Initialmessung

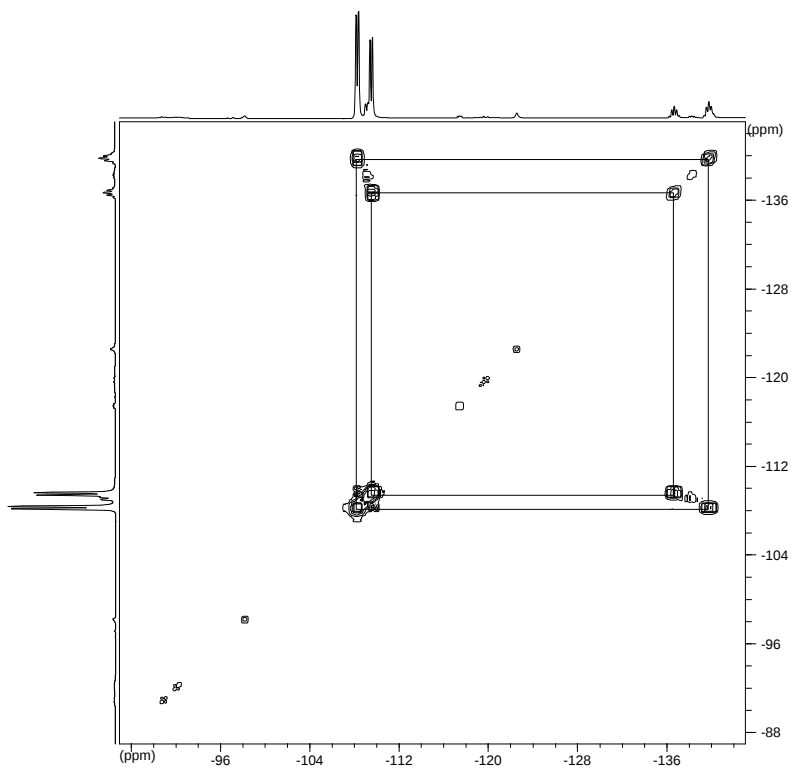


Abbildung 271: F,F -COSY von Magic Acid III, $x = 0,219$, $t = 60$ d, Ausschnitt der Fluoro-antimonatregion mit Darstellung der wichtigsten Korrelationsquadrate

Magic Acid III x = 0,219, Nr. [330], t ₁ = 60 d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
1	wT	−89,80	122	4	91,83	2	1,84
2	T	−90,78	127	24	91,83	2	11,02
3	T	−91,17		24	91,83	2	11,02
4	T	−91,94	117	24	91,83	2	11,02
5	wbrN	−92,40		24	91,83	1	
6	wbrS	−96,66		100	1,05	(4)	0,26
7	mS	−97,17		100	4,73	(4)	1,18
8	mS	−98,22		100	28,05	(4)	7,01
9	sD	−108,28	99	100	1226,42	4	306,61
10	mD	−109,12	102	20	992,63	4	49,63
11	sD	−109,52	101	80	992,63	8	99,26
5	DD	−117,43	101/60	100	34,22	8	4,28
12	wS	−118,24		100	1,58	(4)	0,40
3	DT	−118,82	124/105	20	77,20	1	15,44
4	T	−119,57	125	35	77,20	2	13,51
2	T	−119,96	130	25	77,20	2	9,65
13	S	−122,54		100	72,97	6	12,16
14	wS	−127,33		100	1,00	(4)	0,25
11	sQ	−136,63	101	100	183,05	2	91,53
10	mQ	−138,20	98	100	44,67	1	44,67
9 (+5)	sQ	−139,72	99	100	296,69	1	296,69

Tabelle 109: Triflic Magic Acid, x = 0,219 Initialmessung, spektroskopische Multiplettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,219$, Nr. [330], $t_1 = 60$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	$\delta_{M/X}$ [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	9	-108,28	-139,72	99	1523,11	304,62	58,1
X1/X2	10	-109,12	-138,20	100	243,20	48,64	9,3
E	11	-109,52	-136,63	101	977,15	97,72	18,6
H1/G/X1	3	-91,17	-118,82	124/105	37,48	12,49	2,4
F	4	-91,94	-119,57	121	49,06	12,26	2,3
n. id.	2	-90,78	-119,96	129	41,34	10,33	2,0
Z	8	-98,22			28,05	7,01	1,3
J	13	-122,54			72,97	12,16	2,3
I	5	-92,40	-117,43	101/60	34,22	4,28	0,8
Andere						14,95	2,9
Summe						524,46	100,0

Tabelle 110: Triflic Magic Acid, $x = 0,219$ Initialmessung, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

7.3.4.2 Spätmessung nach 1348 Tagen

Die Aussagen für die vorige Probe gelten entsprechend. Auch hier werden mit zunehmender Zeit zahlreiche neue Spezies gebildet, die sich jedoch nicht mehr vollständig charakterisieren lassen, da oft nur noch ein Signal der zugehörigen komplexeren Spinsysteme mit hinreichender Separation abgebildet wird. Die Bildung dieser neuen Spezies ist wiederum verbunden mit einem Verlust an Spezies B1, deren Anteil fast bis auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes zurückgeht. Die cis-disubstituierte Spezies F erscheint erneut in steigendem Anteil, während Spezies J und I bedeutungslos werden.

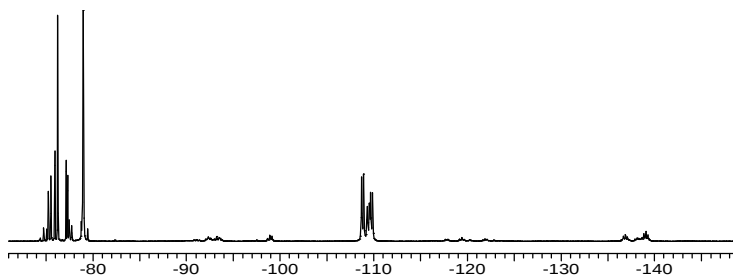


Abbildung 272: Gesamtansicht des Folge-Fluorresonanzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,219$, Zeitpunkt $t = 1348$ d

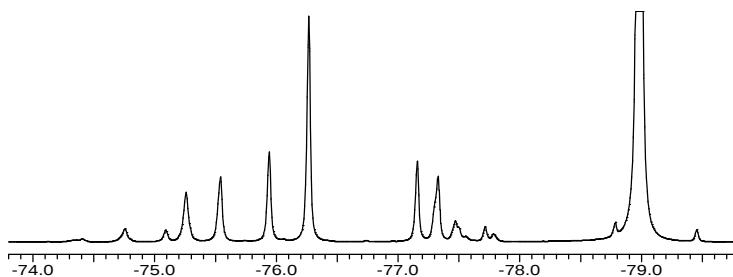


Abbildung 273: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion

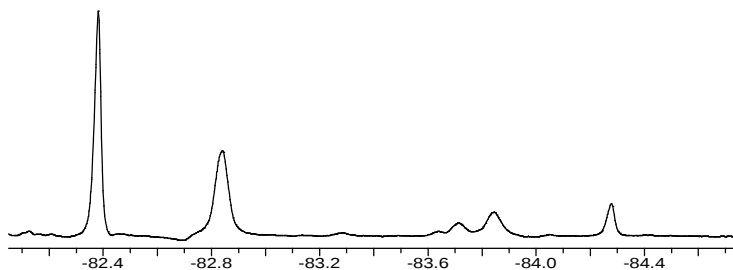


Abbildung 274: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Expansion unbestimmter Nebensignale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion

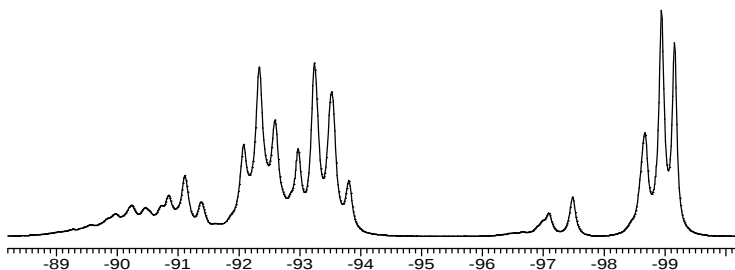


Abbildung 275: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, Hauptkomponenten von links: H1/G/X1, F (cis), G/H1/X1, Z (trans)

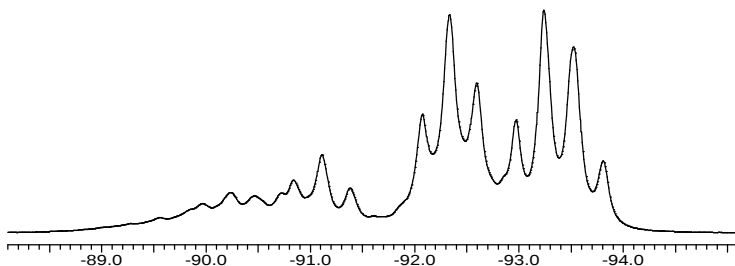


Abbildung 276: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, ab -92 ppm nach rechts: A-Teile der Hauptkomponenten H1/G/X1, F (cis), G/H1/X1 (genaue Zuordnung unsicher)

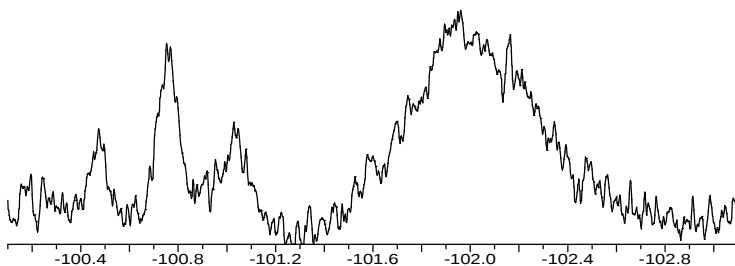


Abbildung 277: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Expansion unbestimmter Nebensignale in der Fluoroantimonatregion

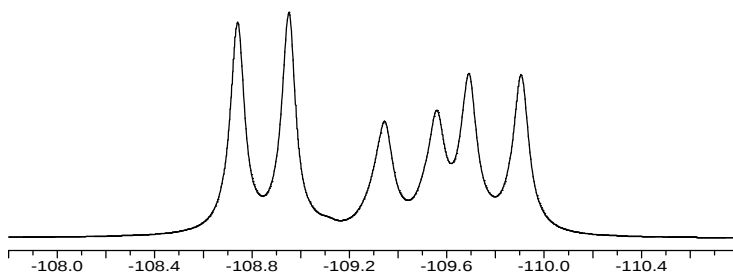


Abbildung 278: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, von links: A-Teile der Spezies B1, X1/X2 und E

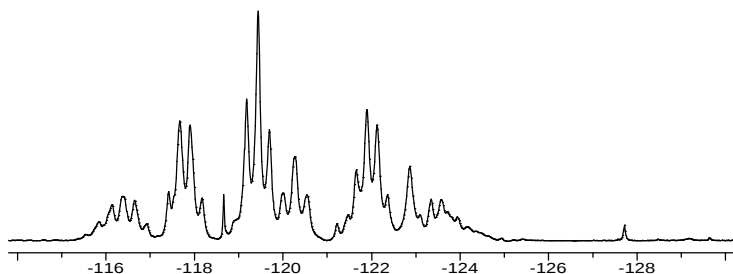


Abbildung 279: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, Spezies X1/G/H1, F (cis) und J

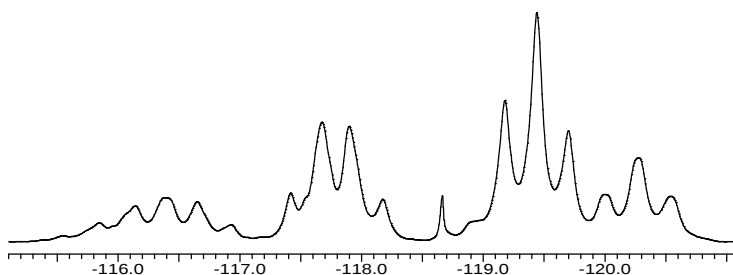


Abbildung 280: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, von links: M-Teile der drei A2MX-Systeme der Spezies X1/G/H1, X-Teil der Spezies F (cis)

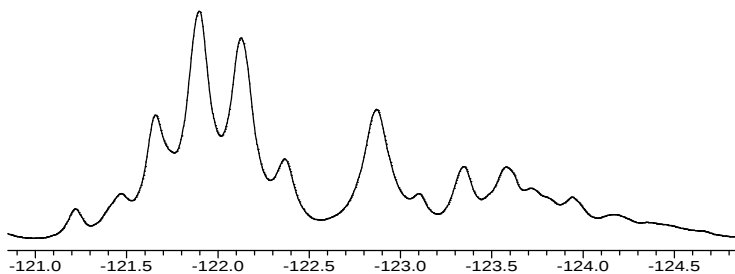


Abbildung 281: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, X-Teile der drei A2MX-Systeme der Spezies X1/G/H1, mitten das Singulett der Spezies J

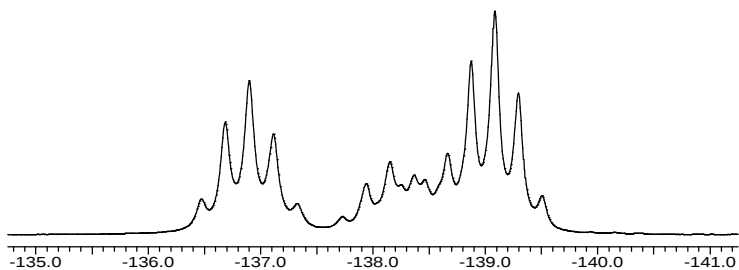


Abbildung 282: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, Hauptsignale von links: X-Teile der Spezies E, X1/X2 und B1

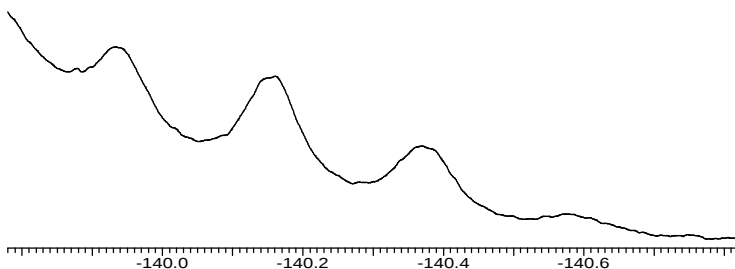


Abbildung 283: Folgespektrum von Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Fluoroantimonatregion, Quintett unbestimmter Zuordnung (evtl. Spezies I oder eine andere Komponente der X-Reihe)

Magic Acid III x = 0,219, Nr. [030], t ₂ = 1348 d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
1	wT	−89,56	130			2	
2	mT	−90,24	125	60	331,73	2	99,52
3	mT	−90,46	123	40	331,73	2	66,35
4	mT	−91,11	127	80	473,02	2	189,21
5	T	−92,34	122	100	1183,44	2	591,72
6	T	−93,24	124	60	1321,08	2	396,32
7	T	−93,52	133	40	1321,08	2	264,22
8	wS	−97,09		40	213,92	(4)	21,39
9	wS	−97,49		60	213,92	(4)	32,09
10	mS	−98,67		25	1184,22	(4)	74,01
11	mS	−98,94		40	1184,22	(4)	118,42
12	mS	−99,16		35	1184,22	(4)	103,62
13	wT	−100,75	130	100	1,00	2	0,50
14	D	−108,85	100	100	8273,55	4	2068,39
15	mD	−109,45	101	40	11812,42	4	1181,24
16	D	−109,80	101	60	11812,42	8	885,93
2	wwDT	−115,96	141/107	35	317,58	1	111,15
7	wDT	−116,54	131/108	65	317,58	1	206,43
5	DT	−117,79	124/107	100	551,02	1	551,02
17	wS	−118,66		100	26,94	(4)	6,74
6	T	−119,44	123	100	753,10	2	376,55
4	T	−120,27	127	100	337,03	2	168,52
18	wT	−121,47	117	10	653,49	2	32,67
5	DT	−122,01	113/107	90	653,49	1	588,14
19	S	−122,87		40	447,23	6	29,82
7	wDT	−123,46	116/108	40	447,23	1	178,89
2	wwDT	−123,83	112/105	20	447,23	1	89,45

Forts. Magic Acid III $x = 0,219$, Nr. [030], $t_2 = 1348$ d: Multiplletanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
20	wS	-127,72		100	10,51	(4)	2,63
16	Q	-136,90	101	100	1646,59	2	823,30
15	mQ	-138,15	100	90	942,19	1	847,97
21	wQ	-138,46	100	10	942,19	1	94,22
14	Q	-139,09	99	100	2301,40	1	2301,40
22	wwQ	-140,15	101	100	22,28	2	11,14

Tabelle 111: Triflic Magic Acid, $x = 0,219$, Spätmessung nach 1348 d, spektroskopische Multipllettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,219$, Nr. [030], $t_2 = 1348$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	$\delta_{M/X}$ [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	14	-108,85	-139,09	100	10574,95	2114,99	34,3
X1/X2	15	-109,45	-138,15	101	5572,94	1114,59	18,1
E	16	-109,80	-136,90	101	8734,04	873,40	14,2
H1/G/X1	5	-92,34	-117,79	124/107			
			-122,01	113/107	2322,60	580,65	9,4
H1/G/X1	7	-93,52	-116,54	131/108			
			-123,46	116/108	913,75	228,44	3,7
H1/G/X1	2	-90,24	-115,96	141/107			
			-123,83	112/105	399,64	99,91	1,6
F	6	-93,24	-119,44	124	1545,75	386,44	6,3
n. id.	4	-91,11	-120,27	127	715,45	178,86	2,9
Z	11	-98,94			473,69	118,42	1,9
J	19	-122,87			178,89	29,82	0,5
Andere						445,36	7,2
Summe						6170,88	100,0

Tabelle 112: Triflic Magic Acid, $x = 0,219$ Spätmessung, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter

7.3.5 Probe der Antimonpentafluorid-Konzentration $x = 0,395$

Die an Antimonpentafluorid höchstkonzentrierte Probe wird wiederum nur zum Startzeitpunkt vermessen. Die graphische Darstellung der ein- (Abbildung 284 bis Abbildung 290) und zweidimensionalen (Abbildung 291, Abbildung 292) Spektren schließt ab mit der tabellarischen Wiedergabe der numerischen Daten (Tabelle 113, Tabelle 114). Der Habitus des Spektrums zeigt sich nochmals komplexer. Der Anteil der Grundkomponente B1 ist weiter signifikant zurückgegangen, während immer neue Spezies verbrückter Strukturmuster hinzutreten. Insbesondere solche dimeren Spezies mit verbrückenden und endständigen Trifluormethansulfonat-Substituenten nebeneinander gewinnen nun deutlich an Anteil, wobei zwischen den Spezies X1/X2 einerseits sowie X1/G/H1 andererseits anhand der Spektren nicht mehr differenziert werden kann. Auch im Ausschnitt der Fluoroantimonatregion des F,F-COSY-Spektrums (Abbildung 292) wird die Überlagerung der zahlreichen Korrelationen ähnlicher Strukturbauusteine nun sehr deutlich, eingezeichnet sind die A_4X -Korrelationen der Spezies B1 und E sowie die Korrelationen der A_2MX - und A_2X_2 -Systeme der Spezies X1/G/H1 und F.

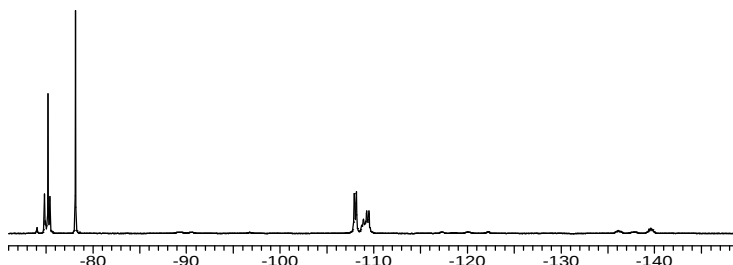


Abbildung 284: Gesamtansicht des Fluorresonanzspektrums von Magic Acid III (Trifluormethansulfonsäure-Antimonpentafluorid), Anteil an Antimonpentafluorid $x = 0,395$, Zeitpunkt $t = 60$ d

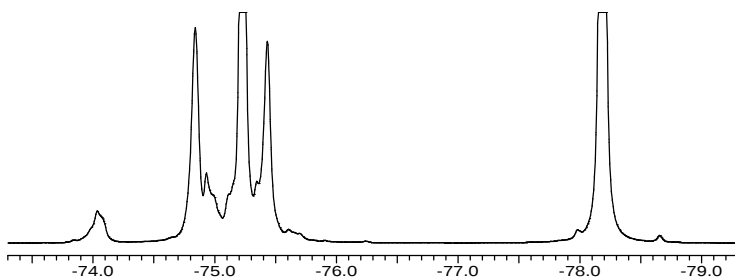


Abbildung 285: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,395$, Ausschnitt der Trifluormethansulfonatregion, Hauptbestandteile von rechts: Spezies A mit Satelliten A*, X, B1, E

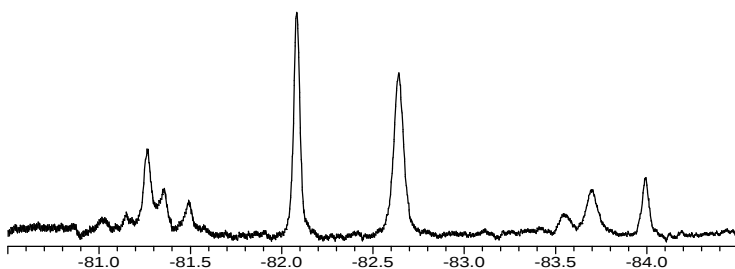


Abbildung 286: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,395$, Expansion unbestimmter Nebensignale im Grenzbereich zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion

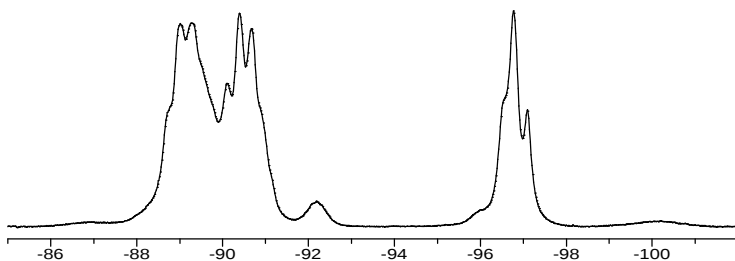


Abbildung 287: Fluoreszenzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,395$, Fluoroantimonatregion, A-Teile der Spezies X1/G/H1 und F (cis) mit zahlreichen überlagernden Nebensignalen, mitten bei ca. -92 ppm das separierte Nonett als A-Teil der Spezies I

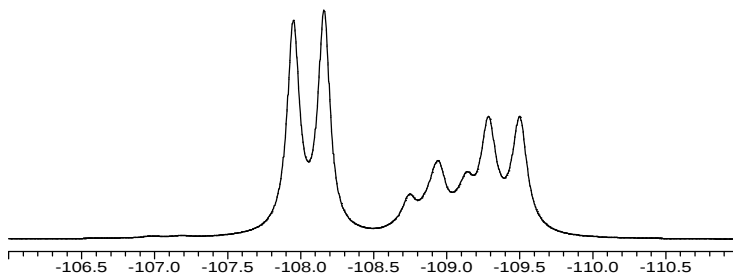


Abbildung 288: Fluorresonanzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,395$, Fluoroantimodatregion, von links die A-Teile der Spezies B1, X1/X2, X2/X1 (d.h. beider der genannten Spezies mit unbestimmter Zuordnung) und E

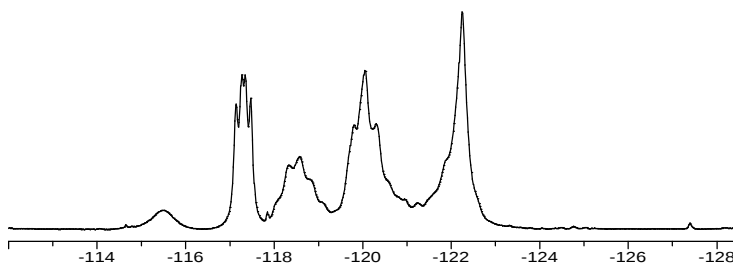


Abbildung 289: Fluorresonanzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,395$, Fluoroantimodatregion, von links: Spezies I, H1/G/X1, F (cis) und J

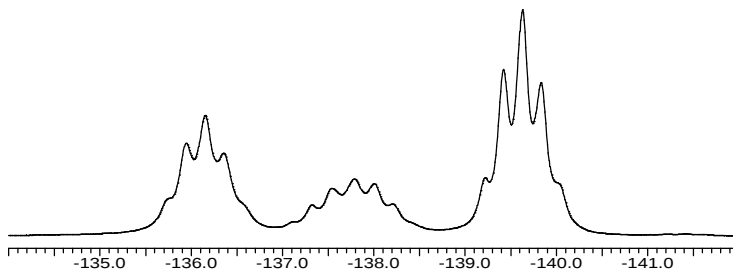


Abbildung 290: Fluorresonanzspektrum von Magic Acid III, $x = 0,395$, Fluoroantimodatregion, von links: X-Teile der Spezies E, X2/X1, X1/X2 (d.h. wieder beider der genannten Spezies mit unbestimmter Zuordnung) und B1

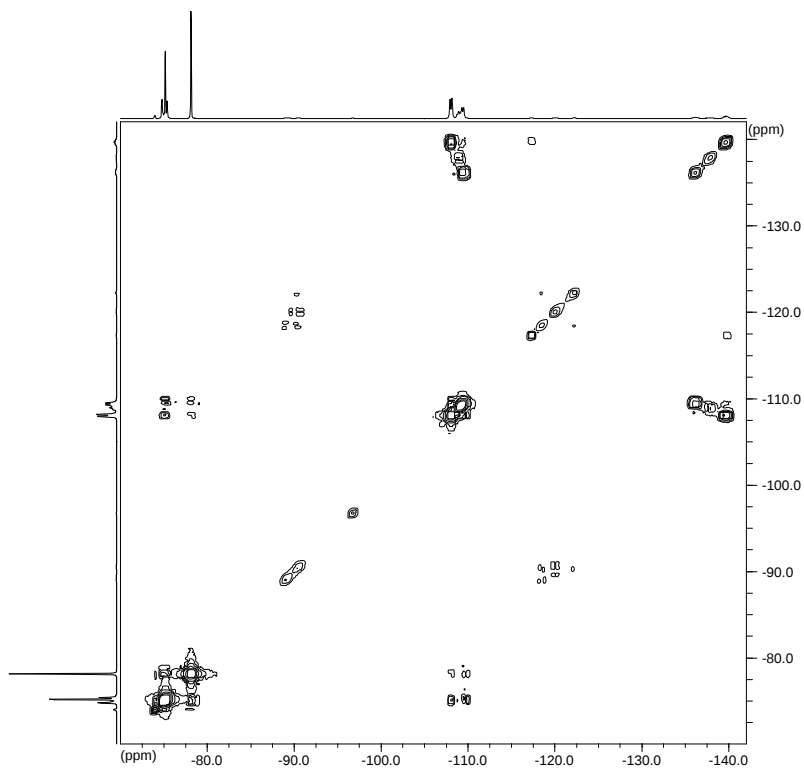


Abbildung 291: F,F -COSY Gesamtansicht, Magic Acid III, $x = 0,395$, $t = 60$ d

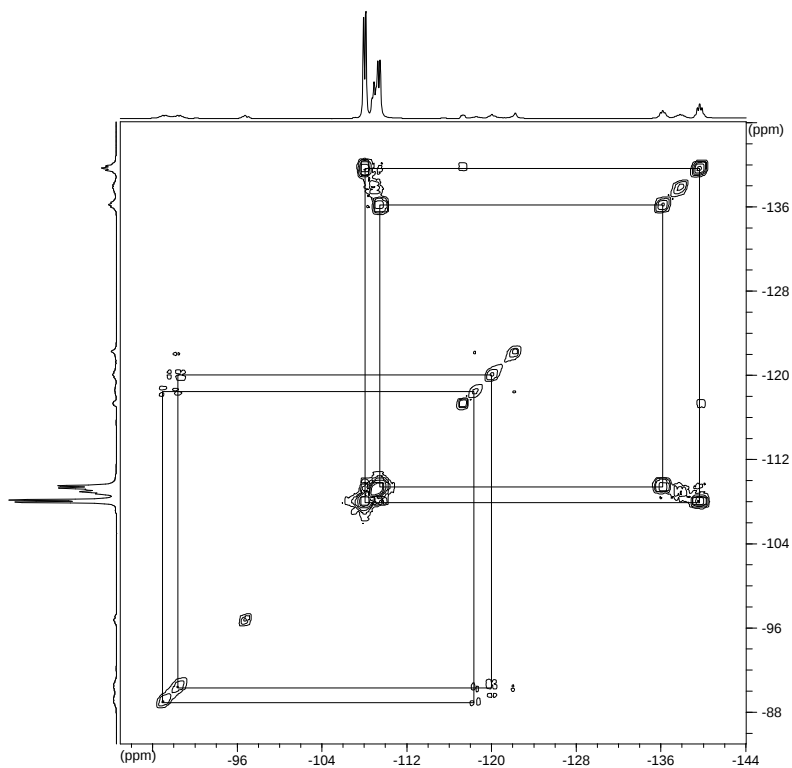


Abbildung 292: F,F -COSY von Magic Acid III, $x = 0,395$, $t = 60$ d, Ausschnitt der Fluoro-antimonatregion mit Darstellung der wichtigsten Korrelationsquadrate

Magic Acid III $x = 0,395$, Nr. [340], $t_1 = 60$ d: Multiplettanalyse							
Spezies	Habitus	δ [ppm]	J [Hz]	Anteil %	Integral	Kerne	Int/Nuc
1	T	-89,02	121	24	452,08	2	54,25
2	T	-89,31		24	452,08	2	54,25
3	T	-90,39	132	24	452,08	2	54,25
4	T	-90,67	129	24	452,08	2	54,25
5	br	-92,19		4	452,08	1	18,08
6	mS	-96,77		50	136,64	4	17,08
7	mS	-97,10		25	136,64	4	8,54
8	br	-100,19					
9	wwD	-106,13	98	1	2321,71	4	5,80
10	wD	-107,09	98	4	2321,71	4	23,22
11	sD	-108,06	98	95	2321,71	4	551,41
12	mD	-108,85	97	20	2481,18	4	124,06
13	mD	-109,04	100	20	2481,18	4	124,06
14	D	-109,39	100	60	2481,18	8	186,09
15	br	-115,50		100	22,20	(4)	5,55
5	DD	-117,31	97/59	100	114,32	8	14,29
1+3	2 DT	-118,45	124/107	100	105,55	2	52,78
2+4	2 T	-120,06	118	100	210,29	4	52,57
16(+1+3)	S	-122,25		100	195,07	6	32,51
17	wT	-124,76	129	100	1,53	2	0,77
18	wS	-127,40		100	1,00	(4)	0,25
14	Q	-136,15	98	100	355,39	2	177,70
13	mQ	-137,54	102	50	242,05	1	121,03
12	mQ	-138,01	98	50	242,05	1	121,03
11 (+5)	sQ	-139,63	97	100	544,55	1	544,55
19	wQ	-141,42	101	100	6,18	1	6,18

Tabelle 113: Magic Acid III, $x = 0,395$, spektroskopische Multiplettstrukturparameter

Magic Acid III $x = 0,395$, Nr. [340], $t_1 = 60$ d: Speziesanteile							
Spezies	Nr.	δ_A [ppm]	δ_{MX} [ppm]	J [Hz]	Integral	Int/Nuc	Anteil %
B1	11	-108,06	-139,63	98	2750,17	550,03	45,7
X1/X2	12	-108,85	-138,01	98	617,26	123,45	10,3
X2/X1	13	-109,04	-137,54	101	617,26	123,45	10,3
E	14	-109,39	-136,15	99	1844,10	184,41	15,3
H1/G/X1	1+3	-89,02					
		-90,39	-118,45	124/107	322,55	53,76	4,5
F/n.id.	2+4	-89,31					
		-90,67	-120,06	123	427,29	53,41	4,4
J	16	-122,25			195,07	32,51	2,7
I	5	-92,19	-117,31	97/59	132,40	14,71	1,2
Andere						67,39	5,6
Summe						1203,12	100,0

Tabelle 114: Magic Acid III, $x = 0,395$, Bestimmung der Spezies und Berechnung ihrer Anteile durch Interpretation der observablen Multipllettparameter; n. id. = Spezies nicht eindeutig identifiziert

7.3.6 Versuch der Analyse der Trifluormethansulfonat-Teilspektren

Auch wenn die Analyse der Trifluormethansulfonat-Teilspektren mangels eindeutiger Korrelationen schwer fällt, soll für ausgewählte Fälle primär geringerer Ausgangskonzentrationen an Antimonpentafluorid der Versuch unternommen werden, die beobachteten Signale den zuvor identifizierten Spezies zuzuordnen. Dazu werden auf dem Wege der Dekonvolution [70] sowohl die Peakhöhen als Intensitäten als auch die Peakflächen als Integrale bestimmt und zueinander ins Verhältnis gesetzt. Den daraus berechneten molarprozentualen Speziesanteilen, der Vergleichbarkeit wegen wiederum bezogen auf Antimonpentafluorid, werden die Ergebnisse aus der Betrachtung der Fluoroantimonatregion gegenübergestellt. Zur Kontrolle werden die Spektren mithilfe der Fragmentierungstechnik in WIN-DAISY resimuliert [70]. Schon zwischen intensitäten- und flächenbezogener Auswertung zeigen sich erhebliche Abweichungen, die erneut die Mängel der Dekonvolutionsfunktion bestätigen. Zwischen Trifluormethansulfonat- und Fluoroantimonatregion

zeigt sich zumindest für die Hauptkomponenten gute Übereinstimmung, für die komplexeren Systeme (beispielhaft im Wiederholungsspektrum der Probe $x = 0,132$) ergeben sich jedoch größere Differenzen, die die Probleme dieser Art der Mehrkomponentenanalyse deutlich machen und zeigen, daß die getroffene Zuordnung als nicht abschließend gesichert zu bewerten ist.

Triflic Magic Acid, $x = 0,017$, Folgespektrum, Trifluormethansulfonat–Teil								
Speziesverteilungsanalyse im Vergleich bezogen auf Antimonpentafluorid								
Spezies	δ [ppm]	δ [ppm]	Intensit.	Integral	Kerne	Ant. [%]	Ant. [%]	Ant. [%]
		vs. A	Dekon.	Dekon.		Intensit.	Integral	SbF
T1	-77,92	1,35	0,31	1,19	3	7,2	9,1	7,1
T1	-77,94	1,33	0,46	1,39	6			
T2	-77,99	1,28	0,22	0,73	9	2,1	2,6	
Z	-78,17	1,10	1,62	7,91	6	22,8	42,0	18,2
F	-78,22	1,05	3,44	6,90	6	48,4	36,7	49,9
B1	-78,37	0,90	0,54	0,50	3	15,2	5,3	20,5
A*	-79,08	0,19	10,21	331,61				
A	-79,27	0,00	184,79	456,56	3			
A*	-79,74	-0,47	0,74	0,49				
Andere						4,3	4,3	4,3
Σ /Kern			3,40	9,01				

Tabelle 115: Speziesverteilungsanalyse anhand des Trifluormethansulfonat–Teilspektrums in Triflic Magic Acid, $x = 0,017$

Triflic Magic Acid, $x = 0,051$, Trifluormethansulfonat–Teil								
Speziesverteilungsanalyse im Vergleich bezogen auf Antimonpentafluorid								
Spezies	δ [ppm]	δ [ppm]	Intensit.	Integral	Kerne	Ant. [%]	Ant. [%]	Ant. [%]
		vs. A	Dekon.	Dekon.		Intensit.	Integral	SbF
T1	-77,60	1,13	0,09	0,31	9	0,3	0,3	0,3
Z	-77,83	0,90	1,28	4,47	6	5,7	5,6	6,1
F	-77,87	0,86	3,66	13,21	6	16,2	16,4	15,9
B1	-78,03	0,70	7,12	25,26	3	62,9	62,8	62,7
A*	-78,53	0,20	0,94	1,29				
A	-78,73	0,00	210,81	735,80	3			
A*	-79,20	-0,47	1,10	2,58				
Andere						15,0	15,0	15,0
Σ /Kern			9,62	34,20				

Tabelle 116: Speziesverteilungsanalyse anhand des Trifluormethansulfonat–Teilspektrums in Triflic Magic Acid, $x = 0,051$

Triflic Magic Acid, $x = 0,132$, Folgespektrum, Trifluormethansulfonat–Teil								
Speziesverteilungsanalyse im Vergleich bezogen auf Antimonpentafluorid								
Spezies	δ [ppm]	δ [ppm]	Intensit.	Integral	Kerne	Ant. [%]	Ant. [%]	Ant. [%]
		vs. A	Dekon.	Dekon.		Intensit.	Integral	SbF
T1								0,2
G / H	-75,22	3,82	1,15	4,89	3	3,9	5,5	8,1
X	-75,59	3,45	2,97	8,79	3	10,0	10,0	6,6
E	-75,92	3,12	3,93	11,62	3	13,2	13,2	15,1
B1	-77,21	1,83	9,08	27,64	3	30,6	31,4	28,9
F	-77,89	1,15	10,07	33,58	6	17,0	19,0	11,4
G/H/X	-77,93	1,11	1,44	2,73	3	4,9	3,1	8,0
X/G/H	-77,95	1,09	2,21	4,57	3	7,4	5,2	6,5
Z	-78,01	1,03	1,13	2,69	6	1,9	1,5	4,1
A*	-78,84	0,20	0,93	0,73				
A	-79,04	0,00	193,69	508,05	3			
A*	-79,51	-0,47	1,05	2,27				
Andere						11,1	11,1	11,1
Σ /Kern			26,38	78,38				

Tabelle 117: Speziesverteilungsanalyse anhand des Trifluormethansulfonat–Teilspektrums in Triflic Magic Acid, $x = 0,132$

7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Zunächst seien in einer Übersichtstabelle nochmals die Strukturen der wichtigsten Spezies mit ihren durchschnittlichen Spinparametern dargestellt. Eine konzentrationsabhängige Wanderung der chemischen Verschiebungen, die in den angegebenen Standardabweichungen zum Ausdruck kommt, ist in besonderem Maße für die Spezies B1 und F (cis) zu beobachten, und zwar primär beim Übergang von $x = 0,051$ nach $x = 0,132$. Dieser Konzentrationsprung erweist sich auch hinsichtlich anderer Effekte als besonders signifikant.

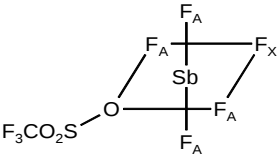
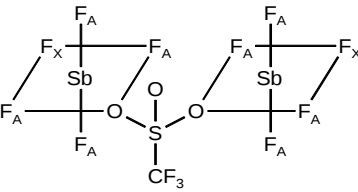
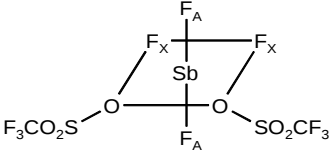
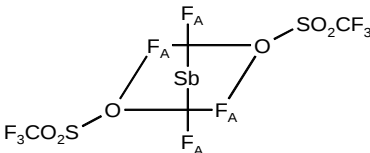
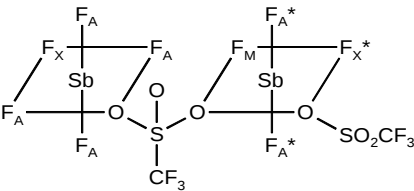
Triflic Magic Acid, Strukturen und Spinparameter δ [ppm], J [Hz] der Spezies					
Mittelwerte über alle Proben und Messungen mit Standardabweichungen					
Molekülstruktur mit Spinbezeichnung	Sp.	δ_A	δ_M	δ_X	J
	B1	$-109,49 \pm 1,12$		$-135,64 \pm 4,09$	100
	E	$-109,57 \pm 0,19$		$-136,39 \pm 0,48$	100
	F	$-94,27 \pm 2,14$		$-118,47 \pm 1,11$	121
	Z	$-99,63 \pm 0,95$			
	X1	$-109,22 \pm 0,19$		$-137,89 \pm 0,29$	101

Tabelle 118: Strukturen und Spinparameter der wichtigsten Spezies in Triflic Magic Acid; bei den nicht näher bezeichneten Kopplungen handelt es sich um die AX-Kopplungen

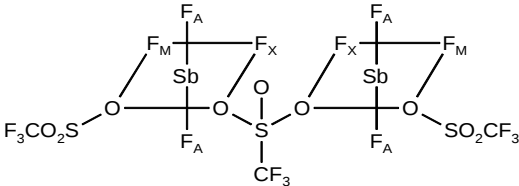
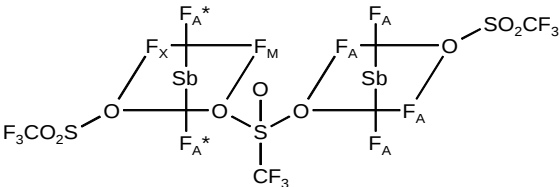
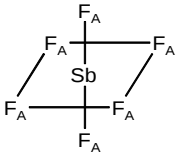
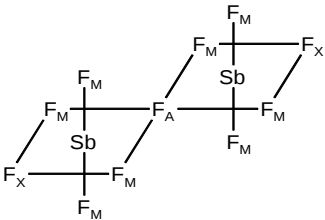
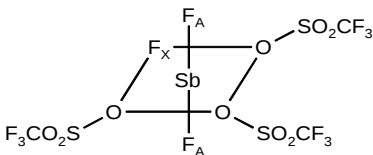
Forts. Triflic Magic Acid, Strukturen und Spinparameter δ [ppm], J [Hz]					
Mittelwerte über alle Proben und Messungen mit Standardabweichungen					
Molekülstruktur mit Spinbezeichnung	Sp.	δ_A	δ_M	δ_X	J
	G	$-91,97 \pm 1,16$	$-117,46 \pm 1,28$	$-122,52 \pm 0,71$	$126 / 112 / 106$
	H1	$-93,91 \pm 0,54$	$-115,93 \pm 0,87$	$-123,76 \pm 0,42$	$131 / 114 / 107$
	J	$-122,58 \pm 0,23$			
	I	$-92,30 \pm 0,15$	$-117,40 \pm 0,13$	$-139,86 \pm 0,21$	$100 / 60$
	T1	$-84,93 \pm 0,21$		$-103,15 \pm 0,24$	133

Tabelle 119: Strukturen und Spinparameter der wichtigsten Spezies in Triflic Magic Acid; Kopplungen in der Reihenfolge AM, AX, MX (Spezies G/H), MX, AM (Spezies I)

Die Speziesverteilungsanalyse im System Trifluormethansulfonsäure–Antimonpentafluorid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H–SbF}_5$ (Triflic Magic Acid, Magic Acid III) zeigt wiederum sehr signifikante Effekte. In den Proben geringeren Ausgangsgehaltes x an SbF_5 mit $x = 0,017$ und $x = 0,051$ erscheint lediglich eine überschaubare Anzahl ausschließlich monomerer Spezies. Hauptkomponente ist das einfachste Substitutionsprodukt $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{CF}_3)]^-$ (B1). Beide Proben sind zum Startzeitpunkt $t_1 = 60$ d nahezu identisch zusammengesetzt. Mit längerer Probenverweilzeit finden innerhalb des Systems jedoch drastische Veränderungen statt, der Anteil der Spezies $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{CF}_3)]^-$ (B1) nimmt ab auf rund ein Drittel des Startwertes, während die cis/trans–isomeren Spezies F und Z $[\text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]^-$ in gleichem Maße zunehmen. Es erfolgt also eine langsame Zunahme des Substitutionsgrades. Spezies J verschwindet dabei nahezu vollständig. Für die Proben höheren Ausgangsgehaltes an SbF_5 mit $x = 0,132$, $x = 0,219$ und $x = 0,395$ ergibt sich ein differenzierteres Bild. In jedem Falle erweist sich der Einfluß der Probenverweilzeit als sehr viel stärker im Vergleich zur Abhängigkeit der Speziesverteilung vom Ausgangsgehalt an SbF_5 . Dies bestätigt wiederum den Befund langsamer Gleichgewichtsreaktionen wie zuvor eingehend beschrieben. In den an Antimonpentafluorid höher konzentrierten Proben verlieren generell die monomeren Spezies an Gewicht. Dies zeigt sich zum einen wiederum am Beispiel der Hauptkomponente $[\text{SbF}_5(\text{SO}_3\text{CF}_3)]^-$ (B1), die sich über den Beobachtungszeitraum relativ betrachtet zu einem weiteren Drittel abbaut, gilt ganz besonders aber für die Disubstitutionsprodukte $[\text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]^-$ (F/Z), auch wenn deren Anteil mit zunehmender Probenverweilzeit geringfügig wieder ansteigt. Erst in diesem höheren Konzentrationsbereich bilden sich stattdessen die trifluormethansulfonat–verbrückten Spezies aus, und zwar von Beginn an in beachtlichen Anteilen. Innerhalb dieser Gruppe von Spezies gestaltet sich eine Zuordnung schwierig. Es lassen sich nur die charakteristischen A_4X – und A_2MX –Aufspaltungsmuster verifizieren, die jeweils korrespondierenden Gegensysteme lassen sich nicht erkennen bzw. nicht zweifelsfrei zuordnen. Vor allem macht auch die Vielzahl von Singulettsignalen unbekannter Herkunft eine solche Zuordnung schier unmöglich, zumal auch in den COSY–Spektren keine Kopplung über die Brücke hinweg angezeigt wird. Das intensivste Dublett–Quintett–Paar läßt sich noch mit hinreichender Berechtigung dem Spinsystem $2 \text{A}_4\text{X}$ der Spezies E zuordnen, ansonsten kann günstigstenfalls zwischen X1/X2 einerseits und H1/G/X1 andererseits unterschieden werden. Dies ist so auch in den vorangehenden Tabel-

len dargestellt. Mit zunehmender Probenverweilzeit steigt auch in diesen Proben der Substitutionsgrad noch an. Die unsubstituierte dimere Spezies $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (I) wird nur in geringsten Anteilen gefunden. Sie überhaupt zu detektieren, gelingt nur aufgrund der exponierten Resonanzlage und des besonders charakteristischen DD–Aufspaltungsmusters. Nachfolgende Tabelle (Tabelle 120) gibt abschließend einen Gesamtüberblick über die beobachteten Speziesverteilungen in Abhängigkeit von Probenzusammensetzung und Zeit. Zum Vergleich sei nochmals die entsprechende Aufstellung für das System Magic Acid II wiedergegeben (Tabelle 121).

Magic Acid III, Fluoroantimonatregion, speziesspezifische Anteile [mol %] bezogen auf Ausgangsgehalt an SbF_5								
x	0,017		0,051	0,132		0,219		0,395
t [d]	60	1348	60	60	1348	60	1348	60
B1	60,4	20,5	62,7	42,3	28,9	58,1	34,3	45,7
X1/X2				14,4	13,1	9,3	18,1	20,6
E				22,2	15,1	18,6	14,2	15,3
H1/G/X1				3,3	16,1	2,4	14,7	4,5
F (cis)	19,3	49,9	15,9	2,8	11,4	2,3	6,3	4,4
Z (trans)	7,4	18,2	6,1	1,1	4,1	1,3	1,9	
J	10,3	0,4	13,5	5,2	0,7	2,3	0,5	2,7
I				0,5	0,04	0,8		1,2
T1 (mer)		7,1	0,3		0,2			
Andere	2,6	3,9	1,5	8,3	10,4	4,9	10,1	5,6

Tabelle 120: Schlußberechnung der molarprozentualen Speziesanteile in Magic Acid III

Magic Acid II, Fluoroantimonatregion, speziesspezifische Anteile [mol %] bezogen auf Ausgangsgehalt an SbF ₅									
x	Mess.	F	Z	J	B1	E	X1/G/H1	I	Andere
0,012	1	4,8	2,0	34,7	58,6				
0,012	1a	0,3	0,2	76,1	23,4				
0,064	2	n. int.		6,5	71,6	14,1	0,7	1,3	5,8
0,064	2a	3,6		20,8	41,6	28,1	1,4	0,9	3,6
0,100	3			8,2	79,0	9,7	n. int.	3,1	
0,100	3a			20,3	58,7	15,1	n. int.	5,8	
0,100	3b	6,3	(2,5)	18,5	58,4	4,7	2,8		4,1
0,100	3c	5,5	(3,4)	23,8	54,0	4,5	3,2		2,5
0,202	4			1,0	79,2	10,6		1,0	8,2
0,202	4a			1,5	81,1	9,8		1,5	6,1
0,202	4b			2,8	76,3	12,4		2,8	5,6
0,405	5	n. int.		0,9	67,6	6,2	3,1	3,4	18,7
0,405	5a	2,1		1,0	61,4	8,0	4,1	2,9	20,5

*Tabelle 121: Schlußberechnung der molarprozentualen Speziesanteile in Magic Acid II
zum Vergleich, n. int. = nicht integriert*

8 Zusammenfassung

Der erste Abschnitt der vorliegenden Dissertationsschrift behandelt die kernresonanzspektroskopische Charakterisierung der Isotopomeren des Tetrafluorethylens in einer ^{13}C -isotopenangereicherten Probe. Die Analyse gelingt erst durch Kombination und Vergleich im Ansatz sehr verschiedener Simulations- und Iterationsprogramme vom DAISY- bzw. LAOCOON-Typus. Sowohl für das Fluor- wie für das Kohlenstoffresonanzspektrum lassen sich schließlich die Spinparameter mit hoher Präzision bestimmen. Darauf aufbauend erfolgt die Spektralanalyse verschiedener Fluoraromaten, zunächst solcher niederer Symmetrie als Modellsysteme, dann der beiden Zielverbindungen 1,2-Dibrom-4,5-difluorbenzol und 1,4-Dibrom-2,5-difluorbenzol, deren Spinanalyse bisher aufgrund des Phänomens des *deceptively simple triplet* im Spektrum nicht möglich war. Lösungsansatz ist nunmehr die eingehende Betrachtung der ^{13}C -Satellitensignale, für die in den Fluorresonanzspektren der *Deceptively-simple-Effekt* hinreichend aufgehoben wird. In den Protonenspektren gelingt dies nicht. Mit den gewonnenen Parametern lassen sich dennoch die Resonanzsignale und zumindest die *ipso*-Satelliten sowohl der Fluor- als auch der Protonenspektren erfolgreich resimulieren. Für die asymmetrischen Satelliten in beiden Protonenspektren ist dabei die Differenz der Fluorresonanzfrequenzen von entscheidender Bedeutung. Grundsätzlich ist für die überlagerten Systeme aller anderen Isotopomeren, deren Kohlenstoffkopplung keine hinreichende Spreizung der Satelliten erlaubt, eine befriedigende Lösung nicht zu erzielen. Die schon im Rahmen der Diplomarbeit begonnenen Untersuchungen an Magic Acids des Systems Fluorsulfonsäure-Antimonpentafluorid $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ in Fluorpolymerröhrchen werden mit ergänzenden Messungen nach nochmals längeren Probenverweilzeiten erfolgreich abgeschlossen. Nach Charakterisierung der einzelnen Spezies und Bestimmung ihrer molarprozentualen Anteile werden die gewonnenen Erkenntnisse übertragen auf das analoge System Trifluormethansulfonsäure-Antimonpentafluorid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$ (Triflic Magic Acid), dessen konzentrations- und zeitabhängige Zusammensetzung ebenfalls erfolgreich aufgeklärt werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse sind Gegenstand der im Vorspann erwähnten Publikationen, Poster und Vorträge.

9 Literatur

- [1] D. Goeudevert, Der Horizont hat Flügel, Die Zukunft der Bildung, Econ, München 2001
- [2] C. Uhlemann, Konformationsanalytische und titrationsabhängige Untersuchungen an Aminocarbonsäuren und Carbonsäuren – Referenzierungsproblematik in der modernen Fluor-NMR-Spektroskopie, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2002
- [3] G. Hägele, M. Engelhardt, W. Boenigk, Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren, VCH, Weinheim 1987
- [4] G. Hägele, M. Engelhardt, W. Boenigk, QCPE-Programm Nr. 518
- [5] G. Hägele, P. Reinemer, M. Grzonka, Software-Entwicklung in der Chemie, Springer Verlag Berlin, Heidelberg 2 (1988) 241
- [6] U. Weber, Neuere Beiträge zur Entwicklung effizienter PC-Programme: Systeme zur automatisierten Analyse und Simulation von hochaufgelösten Kernresonanzspektren: Spinsysteme in isotropen und anisotropen Medien, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1994
- [7] M. Attimonelli, O. Sciacovelli, Org. Magn. Res. 13 (1980) 277
- [8] L. Cassidei, O. Sciacovelli, QCPE Bull. 2 (1982) 64
- [9] L. Cassidei, O. Sciacovelli, QCPE-Programm Nr. 458
- [10] S. Castellano, A.A. Bothner-By, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3863
- [11] S. Castellano, LAOCN-3, in: D.F. de Tar (Ed.), Computer Programs for Chemistry, Benjamin, New York 1 (1968), 10
- [12] S. Castellano, A.A. Bothner-By, QCPE-Programm Nr. 111
- [13] D.S. Stephenson, G. Binsch, J. Magn. Reson. 37 (1980) 395

- [14] H. Schwetlick, Numerische Lösung nichtlinearer Gleichungen, R. Oldenbourg Verlag, München 1979
- [15] A. Jones, The Computer Journal 13 (1970) 301
- [16] J.H. Kühn–Velten, Strukturanalytische Untersuchungen durch ^{19}F –NMR–Spektroskopie, Diplomarbeit, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 1998
- [17] W. Fuß, J. Göthel, M.M. Ivanenko, K.L. Kompa, W.E. Schmid, Isotope Selective Dissociation of CHClF_2 by one– and two–Wavelength Q–switched Laser, Z. Phys. D 24 (1992) 47
- [18] W. Fuß, J. Göthel, M.M. Ivanenko, W.E. Schmid, P. Hering, K.L. Kompa, K. Witte, Isotopenpraxis Environ. Health Stud. 30 (1994) 199
- [19] J. Göthel, M.M. Ivanenko, P. Hering, W. Fuß, K.L. Kompa, Appl. Phys. B 62 (1996) 329
- [20] M.M. Ivanenko, P. Hering, U. Bielesch, J. Schäfer, J. Uhlenbusch, W. Fuß, K.L. Kompa, in: Proceedings of 12 th International Conference LASERS, New Orleans, 15.–19.12.1997, J.J. Carroll, T.A. Goldman (eds.), STS Press, Mc Lean VA 1998, 664–669
- [21] R.E. Banks, Fluorocarbons and Their Derivatives, Oldbourne Press, London 1964
- [22] U. Weber, R. Spiske, H.W. Höffken, G. Hägele, H. Thiele, Win–DAISY: A Novel Program System for Simulation and Iteration of High Resolution NMR–Spectra, Bruker Manual, Bruker Karlsruhe 1993
- [23] U. Weber, H. Thiele, NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis, Wiley–VCH Weinheim 1998
- [24] H.W. Höffken, Neue Iteratoren zur automatisierten Analyse von hochaufgelösten Kernresonanzspektren, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 1994

- [25] R. Spiske, Automatisierte Analyse großer Spinsysteme durch fragmentierte Simulation, Dissertation, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 1996
- [26] G. Hägele, R. Spiske, H.W. Höffken, T. Lenzen, U. Weber, S. Goudetsidis, NMR–Simulation Tools for PCs, Phosphorus, Sulfur, and Silicon 77 (1993) 226
- [27] R. Spiske, Neue Programmsysteme zur Simulation und Analyse von NMR–Systemen, Diplomarbeit, Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf, 1991
- [28] S. Berger, S. Braun, H.–O. Kalinowski, NMR–Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. IV ^{19}F –NMR–Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1994, 171
- [29] L.J. Krause, J.A. Morrison, Trifluoromethyl Group 2B Compounds: Bis(trifluoromethyl)cadmium Base: New More Powerful Ligand–Exchange Reagents and Low–Temperature Difluorocarbene Sources, J. Amer. Chem. Soc. 103 (1981) 2995
- [30] D.W. Ovenal, F.J. Weigert, persönliche Mitteilung, in: S. Berger, S. Braun, H.–O. Kalinowski, NMR–Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. IV ^{19}F –NMR–Spektroskopie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1994
- [31] N.M. Sergeev, N.N. Shapetko, Chemical Shifts of ^{19}F –NMR in Spectra of Trifluorovinyl Compounds, Theor. Exper. Chem. Faraday Trans. 2 (1966) 585
- [32] M. Jallali–Heravi, G.A. Webb, The Use of MINDO/3 Parameters in the Calculation of Boron and Fluorine Chemical Shifts, J. Mol. Struct. 55 (1979) 113
- [33] R. Fields, Fluorine–19 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Annual Reports on NMR Spectroscopy 5A (1972) 99
- [34] L. Cavalli, Fluorine–19 NMR Spectroscopy, Annual Reports on NMR Spectroscopy 6B (1976) 43
- [35] V. Wray, Fluorine–19 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; Annual Reports on NMR Spectroscopy 10B (1980) 205

- [36] V. Wray, Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; Annual Reports on NMR Spectroscopy 14 (1983) 179
- [37] J.W. Emsley, L. Phillips, V. Wray, Fluorine Coupling Constants, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 10 II (1978) 421
- [38] H.M. McConnell, C.A. Reilly, A.D. McLean, Nuclear Spin Coupling Constants in Halogenated Olefines, J. Chem. Phys. 24 (1956) 479
- [39] Ch.G. Moreland, W.S. Brey, Substituent Effects on Chemical Shifts and Spin-spin Coupling Constants in Trifluorovinyl Derivatives, J. Chem. Phys. 45 (1966) 803
- [40] L.B. Krivdin, G.A. Kalabin, Structural Applications of One-Bond Carbon-Carbon Spin-Spin Coupling Constants, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 21 (1989) 298
- [41] K. Frei, H.J. Bernstein, Carbon-Carbon Spin-Coupling Constants in Characteristic CC-Bond Types, J. Chem. Phys. 38 (1963) 1216
- [42] H. Bauer, J. Buddrus, W. Auf der Heyde, W. Kimpenhaus, Konstitutionsermittlung hochchlorierter organischer Verbindungen durch INADEQUATE-¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Chem. Ber. 119 (1986) 1890
- [43] J. Reuben, A. Demiel, Fluorine-Carbon-13 Spin-Spin Carbon Coupling Constants of Some Bromofluoroethylenes, J. Chem. Phys. 44 (1966) 2216
- [44] J.F. Hinton, L.W. Jaques, ¹⁹F, ¹³C and ¹H NMR Investigations of Alkanes and Alkenes: 1-Bromo-3,3,4-Trifluorobutene-4 J. Magn. Reson. 11 (1973) 229
- [45] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979
- [46] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1984

- [47] R. Fuhler, T. Lenzen, G. Hägele, SpinA-AT and DNMR-SIM – Two New PC-Programs for Analysis and Simulation of NMR Spectra, *Computers in Chemistry* 19(3) (1995) 277
- [48] H.S. Gutowsky, C.H. Holm, A. Saika, G.A. Williams, Electron Coupling of Nuclear Spins: I. Proton and Fluorine Magnetic Resonance Spectra of Some Substituted Benzenes, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4596
- [49] H.M. Hutton, B. Richardson, T. Schaefer, Solvent and Substituent Effects on the H-¹⁹F Coupling Constants of some Substituted Fluorobenzenes, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 1795
- [50] G. Hägele, J. Richter, M. Peach, Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an C₆H₂(SCH₃)₂-Isomeren: Das [AMX₃]₂-Spinsystem, *Org. Magn. Reson.* 6 (1974) 374
- [51] R. Bolton, S.M. Kazeroonian, J.P.B. Sandall, Nucleophilic Displacement in Polyhalogenoaromatic Compounds, Part IV, Fluoride Ion Attack Upon Hexachloro-, Pentachloro-, Fluoro-2,3,5,6-tetrachloro-, and Nitro-2,3,5,6-tetrachloro-Benzene, *J. Fluor. Chem.* 8 (1976) 471
- [52] E. Lustig, D.N. Lincoln, V. Wray, The Signs of the Coupling Constants between Protons and Fluorine Nuclei in Substituted Benzenes, *J. Magn. Reson.* 21 (1976) 509
- [53] S.L. Manatt, M.A. Cooper, Fluorine-19 NMR Studies of Fluoroaromatic Systems with Complete Proton Decoupling, The Signs and Magnitudes of Certain F-F and ¹³C-F Spin-Spin Couplings, *J. Amer. Chem. Soc.* 99 (1977) 4561
- [54] L. Ernst, D.N. Lincoln, V. Wray, *J. Magn. Reson.* 21 (1976) 115
- [55] W.J.E. Parr, T. Schaefer, Through-Space or Proximate ¹⁹F, ¹⁹F and ¹⁹F, ¹H Spin-Spin Coupling Constants in Some Benzenesulfonyl Fluoride Derivatives, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3564

- [56] W.J. Frazee, M.E. Peach, J.R. Sweet, The Thiolate Anion as a Nucleophile, Part VII, Reactions of Some Fluorinated Anilines and Phenylhydrazines, *J. Fluor. Chem.* 9 (1977) 377
- [57] V. Wray, L. Ernst, E. Lustig, The Complete ^{13}C , ^{19}F , and ^1H Spectral Analysis of the Fluorobenzenes $\text{C}_6\text{H}_n\text{F}_{6-n}$, III. The Remaining Members of the Series; INDO MO Calculations of J_{FH} , J_{FF} , J_{CH} , and J_{CF} , *J. Magn. Reson.* 27 (1977) 1
- [58] A. Zweig, R.G. Fischer, J.E. Lancaster, New Method for Selective Monofluorination of Aromatics Using Silver Difluoride, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3597
- [59] C.A. Kerr, K.J. Quinn, I.D. Rae, Fluorine Magnetic Resonance Studies, V. Fluorine–Fluorine Coupling in 1,4–Difluorobenzenes, *Aust. J. Chem.* 33 (1980) 2627
- [60] M.E. Leblanc, M.E. Peach, H.M. Winter, The Thiolate Anion as a Nucleophile, Part X. Reactions of Some Nitrofluoroaromatics, *J. Fluor. Chem.* 17 (1981) 233
- [61] F. Aubke, G. Hägele, H. Willner, The ^{15}N –Isotopomers of cis– and trans–Difluorodiazine; a ^{19}F NMR Investigation of the Two $[\text{AX}]_2$ Spin Systems of $^{15}\text{N}_2\text{F}_2$, *Magn. Reson. Chem.* 33 (1995) 817
- [62] G. Hägele, M. Weidenbruch, Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Pentafluorphenylsubstituierten Silanen, II. Fernkopplungen und Through Space Effekte, *Org. Magn. Res.* 6 (1974) 66
- [63] R.S. Reid, The Proton NMR Spectrum of Ascorbic Acid, A Relevant Example of Deceptively Simple Second–Order Behaviour, *J. Chem. Educ.* 66 (1989) 344
- [64] J.E. Gurst, C.M. Dellinger, J. Jacobus, Proton NMR Spectra, Deceptively Simple and Deceptively Complex Examples, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 871
- [65] R.J. Abraham, H.J. Bernstein, The Analysis of Nuclear Magnetic Resonance Spectra, V. The Analysis of Deceptively Simple Spectra, *Can. J. Chem.* 39 (1961) 216

- [66] F. Balkau, M.W. Fuller, M.L. Heffernan, Deceptive Simplicity in ABMX N.M.R Spectra, I. Dibenzothiophen and 9,9'-Dicarbazyl, Aust. J. Chem. 24 (1971) 2293
- [67] E.G. Finer, R.K. Harris, N.M.R. Spectra of the $X_nAA'X_n'$ Type, Part III. The Case of Deceptive Simplicity: The Spectrum of Tetramethyldiphosphine, Molec. Phys. 12 (1967) 457
- [68] A.J. Carty, R.K. Harris, The N.M.R. Spectra of Substituted Diphosphines and Their Derivatives, Deceptively Simple Spectra, Chem. Commun. 1967, 234
- [69] H. Dolhaine, R. Fuhler, G. Hägele, W. Kläui, Z. Naturforsch. 50b (1995) 1665
- [70] G. Hägele, persönliche Mitteilung, 2005
- [71] D. Zhang, M. Heubes, G. Hägele, F. Aubke, Can. J. Chem. 77 (1999) 1869
- [72] D. Brunel, A. Germain, A. Commeyras, Les acides perfluorosulfoniques: structure des superacides $HSO_3R_F-SbF_5$: evolution aux fortes proportions en SbF_5 Nouv. J. Chim. 2 (1978) 275
- [73] G.A. Olah, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 767
- [74] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J. Sommer, Superacids, Wiley, New York 1985 + refs.
- [75] T.A. O'Donnell, Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media, VCH Weinheim 1993
- [76] G.A. Olah, P. von R. Schleyer (eds.), Carbonium Ions, Vol. 1-5, Wiley Interscience, New York, 1968, 1970, 1972, 1973, 1976
- [77] H. Willner, F. Aubke, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 109 (1997) 2506
- [78] H. Willner, F. Aubke, in: Inorganic Chemistry Highlights, G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (eds.), Wiley-VCH, Weinheim 2002, 195-212
- [79] J. Sommer, P. Canivet, S. Schwartz, P. Rimmelin, J. Amer. Chem. Soc. 100 (1978) 2576

- [80] J. Sommer, P. Canivet, S. Schwartz, P. Rimmelin, Acidity Measurements in Super-acid Media Using NMR Techniques: The Relative Acidity of the HF-SbF_5 and $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ Systems, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 45
- [81] J. Bacon, P.A.W. Dean, R.J. Gillespie, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3413
- [82] J.-C. Culman, M. Fauconet, R. Jost, J. Sommer, *New J. Chem.* 23 (1999) 863
- [83] R.C. Thompson, in: *Inorganic Sulphur Chemistry*, G. Nickless (ed.), Elsevier, Amsterdam 1968, 587
- [84] R.C. Thompson, J. Barr, R.J. Gillespie, J.B. Milne, R.A. Rothenbury, The Fluorosulfuric Acid Solvent System: II. Solutions of Antimony Pentafluoride, Antimony Tetrafluoride Monofluorosulfate and Antimony Pentafluoride–Sulfur Trioxide Mixtures, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1641
- [85] R.J. Gillespie, J.B. Milne, R.C. Thompson, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 468
- [86] M.F.A. Dove, A.F. Clifford, in: *Chemistry in Non-Aqueous Ionizing Solvents*, J. Jander, H. Spandau, C.C. Addison (eds.), Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden 1971 + refs.
- [87] R.J. Gillespie, J. Liang, *J. Amer. Chem. Soc.* 110 (1988) 6037
- [88] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 2721
- [89] M. Heubes, NMR-spektroskopische Untersuchungen am System $\text{SbF}_5\text{-HSO}_3\text{F}$, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1994
- [90] A. Commeyras, G.A. Olah, Chemistry in Superacids: II. Nuclear Magnetic Resonance and Laser Raman Spectroscopy Study of the Antimony Pentafluoride–Fluoro-sulfuric Acid (Sulfur Dioxide) Solvent System („Magic Acid“): The Effect of Added Halides, Water, Alcohols and Carboxylic Acids: Study of the Hydronium Ion, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 2929
- [91] P.A.W. Dean, R.J. Gillespie, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7264

- [92] D. Zhang, S.J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6113
- [93] P.L. Fabré, J. Devynk, B. Tremillon, *Chem. Rev.* 82 (1982) 591
- [94] G. Hägele, in: *Phosphorus-31P-NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*, L. D. Quin, J. G. Verkade (eds.), VCH Weinheim 1994, 395–409
- [95] G. Hägele, U. Holzgrabe, in: *NMR Spectroscopy in Drug Development and Analysis*, U. Holzgrabe, I. Wawer, B. Diehl (eds.), Wiley-VCH Weinheim 1999, 61–76
- [96] G. Hägele, Z. Szakács, J. Ollig, S. Hermens, C. Pfaff, *Heteroat. Chem.* 11 (2000) 562
- [97] R.J. Gillespie, P.E. Peel, The Hammett Acidity Function for some Superacid Systems: II, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 5173
- [98] R.J. Gillespie, P.E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* 9 (1972) 1
- [99] D. Tonti, R. Jost, J. Sommer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1986) 1793
- [100] R. Jost, J. Sommer, *Rev. Chem. Intermed.* 9 (1988) 171
- [101] V. Gold, K. Laali, K.P. Morris, L.Z. Zdunek, A Dynamic NMR Study of the Acidity of Super-acid Media (Mixtures of HSO_3F and SbF_5 from 0 to 90 mol % of SbF_5), *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1981, 769
- [102] V. Gold, K. Laali, K.P. Morris, L.Z. Zdunek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1985) 859

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Jobst Heimeran Kühn-Velten, daß die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt wurde und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Die bearbeitete Literatur ist vollständig und lückenlos angegeben. Zitate sind eindeutig gekennzeichnet. Die Originaldaten der spektroskopischen Messungen, Daten für Simulationen, Iterationen und quantitative Auswertungen sowie Text- und Graphikdateien wurden auf Speichermedien gesichert und dem Arbeitsgruppenleiter übergeben.

Düsseldorf, den 04.04.2005



J. H. Kühn-Velten



5.4.2005

Prof. Dr. G. Hägele (bestätigt)