

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden Fluororganoelementverbindungen ^{19}F -NMR spektroskopisch untersucht.

Das Vorzeichen der $^2\text{J}(^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung in $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ wird mit heteronuklearen $^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F}$ - und $^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$ -Korrelationen als unterschiedlich bestimmt. Wenn $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Lewisbasen wechselwirken, nimmt der Betrag dieser Kopplungskonstanten bei $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ zu und bei $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ab. Das unterschiedliche Vorzeichen der $^2\text{J}(^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F})$ Kopplungskonstanten in $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ erklärt dieses entgegengesetzte Verhalten.

Die ^{13}C und ^{19}F chemischen Verschiebungen von $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ werden mit Hilfe $^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$ heteronuklearer Korrelationen vollständig zugeordnet. Das HSQC Experiment liefert dabei bessere Ergebnisse als die HMQC Pulsfolge.

Homonukleare ^{19}F -NMR Experimente bieten eine unabhängige und schnellere Möglichkeit ^{19}F chemische Verschiebungen zuzuordnen. Bei der Analyse von Perfluoralkylverbindungen gelingt die Aufnahme von ^{19}F -COSY, ^{19}F -COSYlr und ^{19}F relayed COSY, doch können nicht immer alle Signale zugeordnet werden. Die TOCSY Pulsfolge versagt, wenn die spektrale Weite für den Spinlock zu groß wird. Der homonukleare ^{19}F -NOE, der bisher nur von einer MAS Messung bekannt war, wird zum ersten Mal bei kleinen Molekülen in Lösung nachgewiesen. Obwohl die Effekte schwach ausfallen, beweist der ^{19}F -NOE seine Nützlichkeit bei der Zuordnung der ^{19}F -Signale von Perfluoralkylverbindungen und liefert zusätzlich Informationen über die Struktur der Moleküle. ^{19}F NOESY Spektren werden aufgenommen und 1D Differenzspektroskopie, GOESY und DPFGENOE werden verglichen. Die DPFGENOE-Pulsfolge erweist sich als das leistungsfähigste der 1D-Experimente.

Am Beispiel von Trimethylsilyl-2,3,4,5-tetrafluorbenzol wird zum Abschluß gezeigt, daß ^{19}F -NOE Messungen nicht nur bei Perfluoralkylverbindungen, sondern auch bei fluorierten Aromaten mit Erfolg durchgeführt werden können.

English Abstract

This thesis deals with the analysis of compounds containing fluorinated groups by ^{19}F NMR spectroscopy.

The sign of the $^2J(^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F})$ coupling constant of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ and $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ determined by heteronuclear $^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F}$ and $^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$ correlations is found to be different. When $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ and $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ are interacting with Lewis bases the amount of this coupling constant increases for $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ and decreases for $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$. This opposite trend can be explained by the different sign of the $^2J(^{125}\text{Te}, ^{19}\text{F})$ coupling constant of $\text{Te}(\text{CF}_3)_2$ and $\text{Te}(\text{C}_2\text{F}_5)_2$.

Furthermore, $^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$ correlations are used for total assignment of the ^{13}C and ^{19}F chemical shifts of $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$. It is demonstrated that the HSQC experiment is superior to HMQC.

Homonuclear ^{19}F NMR experiments provide an independent and even faster way to assign ^{19}F chemical shifts. In the analysis of perfluoroalkyl compounds, ^{19}F COSY, ^{19}F COSYlr, and ^{19}F relayed COSY are successful but cannot solve all problems in signal assignment. The TOCSY sequence fails if the the spinlock does not cover the total spectral width. Homonuclear ^{19}F NOE which has only been reported from a MAS measurement so far, is detected at small molecules in solution for the first time. Although the effects are small ^{19}F NOE reveals its usefulness in the assignment of the ^{19}F signals of perfluoroalkyl compounds and additionally delivers constitutional information. ^{19}F NOESY is performed and 1D difference spectroscopy, GOESY, and DPFGENOE are compared. DPFGENOE shows the best performance in the 1D experiments.

Finally, it is proved that ^{19}F NOE measurements can successfully be used not only with perfluoroalkyl compounds but also with fluorinated benzenes. As an example trimethylsilyl-2,3,4,5-tetrafluorobenzene is investigated.