

Bestimmung kernresonanzspektroskopischer Parameter durch Lorentz-Kurven-Form-Analyse: I $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$

Gerhard Hägele und Volker Lueg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. **30 a**, 175–179 [1975]; eingegangen am 14. November 1974)

Determination of NMR Parameters by Lorentzian-Line-Shape-Analysis I: $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$

The set-up of digital-out-put for HR-CW-NMR-spectrometers and computer-programs suitable for Lorentzian-line-shape-analysis is reported. The values for $^5J_{\text{HF}}$ and $^6J_{\text{HF}}$ in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ are determined.

Einleitung

In manchen Fällen der hochauflösenden CW-Kernresonanzspektroskopie wäre es wünschenswert, Spektren in digitaler Form zu erhalten. Zum einen lassen sich durch nichtaufwendige EDV-Programme rasch Frequenzen und Intensitäten aus den HR-NMR-Spektren gewinnen, die z. B. Eingang in iterative Spektrenberechnungen finden können. Zum anderen können Studien der Halbwertsbreiten und des gesamten Kurvenverlaufes von NMR-Spektren Kenntnisse über Relaxationsprozesse und dynamische Austauschvorgänge vermitteln.

Im Zusammenhang mit spektralanalytischen Arbeiten^{1–3} interessierten wir uns für die Komponentenanalyse breiter, überlappender Lorentz-Kurven, deren relative Extrema keinen direkten Zugriff auf die konstituierenden Parameter ν_i und J_{ik} der betreffenden Spinsysteme gestatten.

Wir nehmen hier Untersuchungen an 1,2-Bis-pentafluorphenyl-1,1,2,2-tetramethyl-disilan $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ zum Anlaß, über die nachträgliche Einrichtung einer Digital-Daten-Erfassung auf Lochstreifen zu berichten⁴. Die zu beschreibende Einrichtung wurde auf die Bedingungen eines BRUKER-HX-60 Multikern-Spektrometers abgestimmt. Sie kann on-line- und off-line- (optische Vorlagen) Daten erzeugen.

Ein von uns entwickeltes Soft-Ware-Paket⁴ verarbeitet die digitalisierten experimentellen Spektren nach der Methode kleinster Fehlerquadrate, bis die problem-spezifisch optimierten Kernresonanzparameter des untersuchten Spin-Systems erhalten werden.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Hägele und Diplomchemiker V. Lueg, Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf, Universitätsstraße 1.

Spektralanalyse von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$

Spin-System, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren der hier untersuchten Modells substanz sind in Abb. 1–3 wiedergegeben.

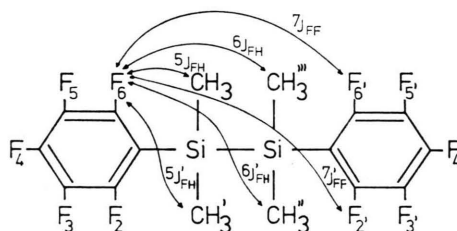


Abb. 1. Das Spinsystem des $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Im Bereich der meta- und para-Fluoratome erkennt man den typischen Habitus der $[\text{AC}]_2\text{B}$ - bis $[\text{AX}]_2\text{M}$ -Spin-Systeme pentafluorphenylsubstituierter Silane^{1–3}. In den Spektren der ortho-Fluoratome und der Methylprotonen treten charakteristisch verbreiterte Signale auf. Ursache der Verbreiterung sind long-range-Kopplungen des Typs $^5J_{\text{HF}}$ und $^6J_{\text{HF}}$, wie wir an anderer Stelle durch $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -Doppelresonanz beweisen konnten^{1–3}.

Alle interanularen Kopplungen des Typs $^nJ_{\text{HF}}$ dürften hier vernachlässigbar klein oder gleich Null sein, ebenso die long-range-Kopplungen $^5J_{\text{HH}}$ und $^6J_{\text{HH}}$ zwischen den einzelnen Methylgruppen. Darüber hinaus zeigen unsere Untersuchungen an $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$, daß die Differenzgrößen $|^5J_{\text{HF}} - ^5J'_{\text{HF}}|$ und $|^6J_{\text{HF}} - ^6J'_{\text{HF}}|$ ebenfalls vernachlässigbar klein sein sollten.

Mit der Annahme freier Rotation um die C-Si- und Si-Si-Achsen des butanähnlichen Rotators $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ genügt nun eine $\text{A}_2\text{A}_2'\text{X}_6$ -Näherung an Stelle des vollständigen $[[\text{AC}]_2\text{B}[\text{X}_3]_2]_2$ -Spin-Systems zur Beschreibung des Protonen-Reso-

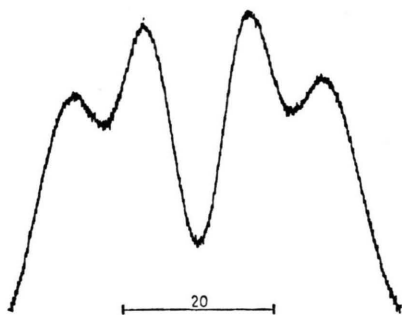
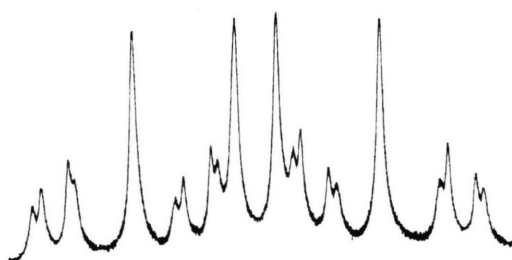
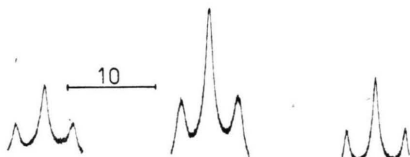
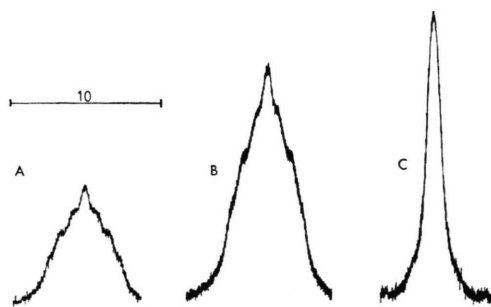


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Abb. 2 a. 94 MHz ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$, ortho-Fluor-Bereich.Abb. 2 b. 94 MHz ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$, meta-Fluor-Bereich.Abb. 2 c. 94 MHz ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$, para-Fluor-Bereich.Abb. 3. 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$. A und B: Aufnahmen mit verschiedenen Y-Dehnungsfaktoren. Digitalisiert wird im folgenden A. C.: ortho-Fluor-entkoppeltes Protonenspektrum.

nanz-Spektrums (X-Teil). Somit reduziert sich das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ auf die Struktur eines Triplets von Triplets, das durch die Resonanzfrequenz $\nu_X = \nu_H [\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$, die Kopp-

lungskonstanten $^5J_{AX} = ^5J_{HF} = ^5J'_{HF}$ und $^6J_{A'X} = ^6J_{HF} = ^6J'_{HF}$ sowie die mittlere Halbwertsbreite HW der Lorentz-Linien bestimmt wird.

Durch die im folgenden beschriebene Lorentz-Kurven-Analyse ermittelten wir die drei Größen $^5J_{HF}$, $^6J_{HF}$ und HW in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$. Die Resonanzfrequenz ν_H wird durch die Mitte des symmetrischen Spektrums (Abb. 3) bestimmt.

Meßvorrichtung zur digitalen Erfassung von HR-NMR-Spektren

Die Elektronik eines HR-CW-NMR-Spektrometers sorgt in geeigneter Weise für die Realisierung des Lorentz-Spektrums gemäß

$$L(\nu) = k \cdot \sum_i \frac{I_i}{\pi \text{HW} [1 + \{(\nu_i - \nu) / (\text{HW}/2)\}^2]}$$

Am Spektrometer-Ausgang fällt in analoger Form die Intensität eines Lorentz-Spektrums als Funktion der Variablen ν (Field-locked frequency-sweep-System) an. In allgemeiner Form registrieren wir ein $y(t) = f[x(t)]$ -Diagramm.

Der uns zur Verfügung stehende Digital-Schreiber HX 60 erzeugt $2^{13} = 8192$ äquidistante $x(t)$ -Werte für den gesamten Meßbereich der X-Achse (60 cm). Pro Meßwert wird ein Triggerimpuls abgegeben, den wir zur Ansteuerung eines Analog-Digital-Wandlers benutzen.

Steuert man nun den Y-Eingang des Schreibers nicht vom NMR-Spektrometer heran, sondern durch eine frei wählbare Spannung $U_y(t)$, so erhält man die entsprechende digitale $y(t)$ -Funktion. Legt man also ein beliebiges Spektrum unter den Schreiberstift, schaltet den automatischen X-Vorschub ein und führt die Y-Position durch Variation von $U_y(t)$ der vorgelegten Kurvenform nach, so gelingt es, die optische Vorlage in die digitale Form umzusetzen.

Wir sind somit in der Lage, on-line- und off-line-Digital-NMR-Spektren zu erzeugen.

Durch eine von uns entwickelte Hard-ware-Kombination* gelingt es, die digitalen NMR-Spektren in Lochstreifen umzusetzen. Ein geeignetes Software-Paket* in Verbindung mit einer EDV-Anlage analysiert dann den so erhaltenen Datensatz. Es enthält u. a. ein nach der Methode Powells⁵ arbeitendes Optimierungsprogramm, das Spektren erzeugende Parameter (Kopplungskonstanten, Halbwertsbreiten, Phasenmischung, Basislinienkorrektur) so

* Details werden auf Anfrage gerne mitgeteilt.

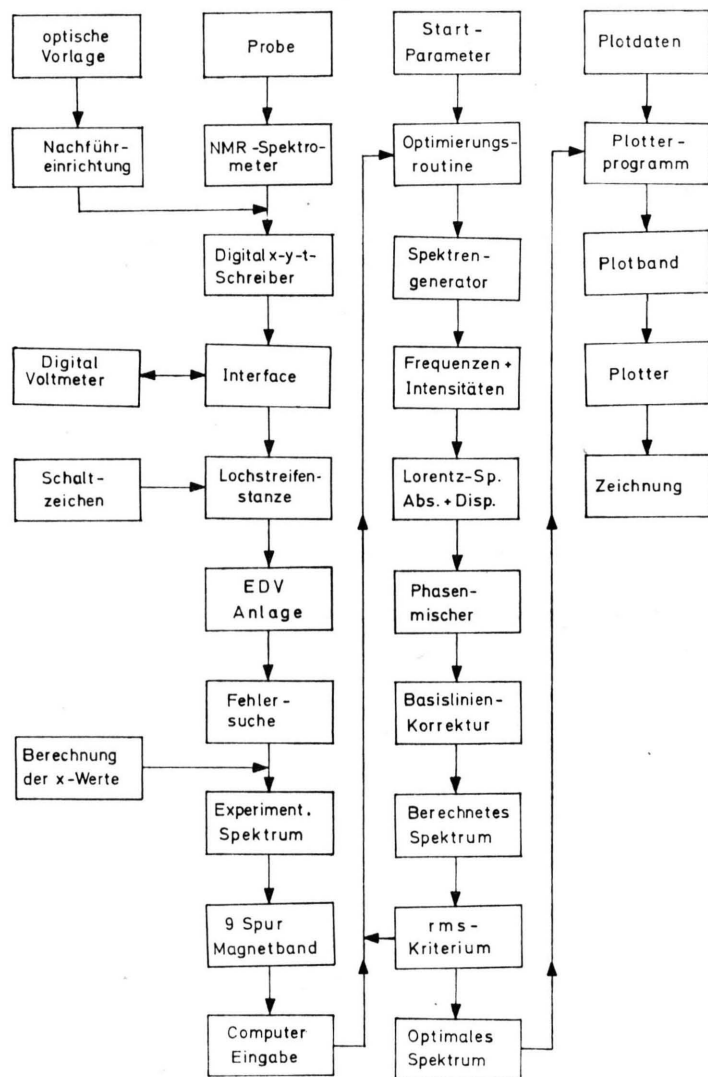


Abb. 4. Fluß-Diagramm der Prozesse bei Lorentz-Kurven-Formanalysen.

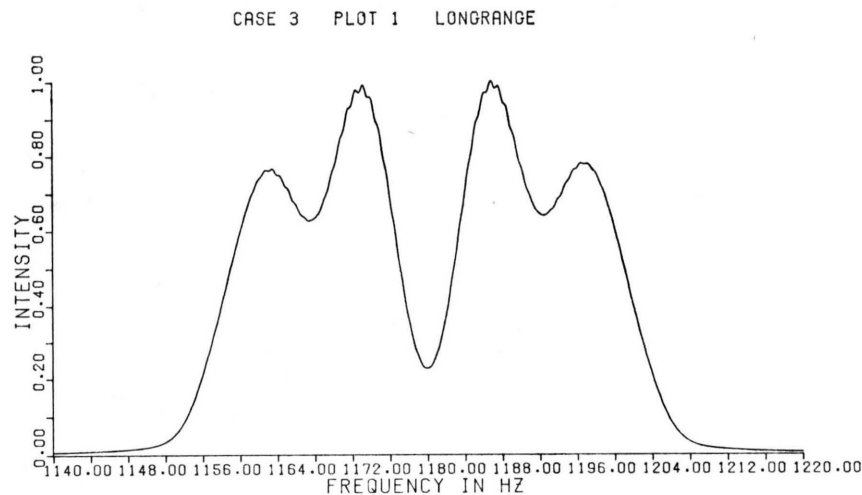


Abb. 6. Simuliertes F-NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$, ortho-Fluor-Bereich.

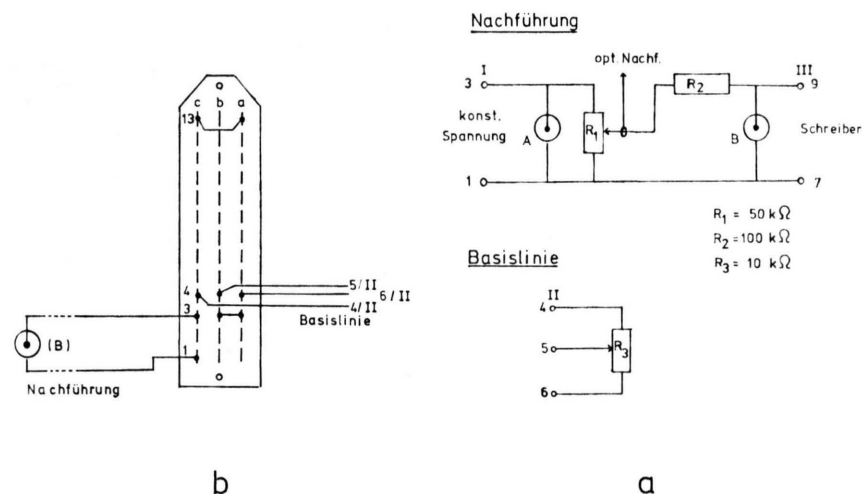


Abb. 7. a) Schaltskizze der Nachführeinrichtung zur off-line-Digitalisierung. b) Schaltskizze des Zwischensteckers zur Anpassung der Digitalisierungsanlage an ein BRUKER HX 60-Spektrometer.

lange variiert, bis durch Vergleich von experimentellem und simuliertem Spektrum ein minimaler r.m.s.-Wert resultiert:

$$\text{r.m.s.} = \sqrt{\frac{\sum_n (Y_{\text{ber}} - Y_{\text{exp}})^2}{n}}$$

Hierzu müssen abgeschätzte Startparameter und deren Schrittweite bei der Variation eingegeben werden. Bei Erreichen des r.m.s.-Kriteriums werden die optimalen Parameter der Simulation auf einem Schnelldrucker und einem Plotter ausgegeben.

Abbildung 4 stellt übersichtlich den Fluß einer vollständigen Lorentz-Kurven-Analyse in der von uns beschriebenen Weise dar.

Ergebnisse der Untersuchungen an $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$

Die Größe der optimalen Parameter, die Güte der Annäherung von experimentellem und simuliertem Spektrum (r.m.s.) sind eng verknüpft mit der Qualität der Digitalisierung und der Anzahl X-Y-Wertepaare pro Kurvenzug. Die Wahl der voraus abgeschätzten Startparameter und deren Variationsbreiten bestimmen ebenfalls die Güte der Simulation. Startparameter dürfen nicht identisch sein mit der optimalen Lösung und sollen dennoch nicht allzuweit vom absoluten Minimum unseres n -dimensionalen Optimierungsproblems liegen. Mit der Zahl der

Stützstellen pro Lorentz-Kurve wächst erwartungsgemäß der Rechenzeitbedarf. Für den hier behandelten Fall von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ erhielten wir die Ergebnisse der Tabelle 1.

Die durch Lorentz-Kurven-Analyse ermittelten Werte $^5\text{J}_{\text{HF}}$ und $^6\text{J}_{\text{HF}}$ bewegen sich in dem Erwartungsbereich der von uns an anderer Stelle untersuchten Silane $(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$ ^{1, 3} (Tabelle 2).

Tab. 2. Long-range-Kopplungen $^5\text{J}_{\text{HF}}$ und $^6\text{J}_{\text{HF}}$ in pentafluorphenyl-substituierten Methylsilanen.

	$^5\text{J}_{\text{HF}}$ [Hz]	$^6\text{J}_{\text{HF}}$ [Hz]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SiCH}_3$	1.75	—
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	1.66	—
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.58	—
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.68	0.65
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$	1.67–1.75	0.71–0.73 ^a
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$	1.75	0.73 ^b
$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$	1.72	0.70 ^c

^a Werte der Tabelle 1. — ^b Optimale Werte. — ^c Frühere Berechnungen nach Lit.¹ und ³.

Das simulierte Protonen-Resonanz-Spektrum (Abb. 5) stimmt vernünftig mit dem experimentell ermittelten (Abb. 3) überein. Letztlich gelingt es überzeugend, das ^{19}F -NMR-Spektrum der ortho-Fluor-Atome in $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ als A-Teil einer $[\text{AC}]_2\text{BX}_6\text{X}'_6$ -Näherung zu simulieren. Die ermittelten Größen $^5\text{J}_{\text{HF}}$ und $^6\text{J}_{\text{HF}}$ können als J_{AX} bzw. $\text{J}_{\text{AX}'}$ einer Simulation gemäß loc. cit.^{1, 3} dienen.

Tab. 1. Übersicht der berechneten Parameter für $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$.

	$^5\text{J}_{\text{HF}}$ [Hz]	$^6\text{J}_{\text{HF}}$ [Hz]	HW ^a [Hz]	Φ ^b	BLK ^c	Zahl der Stütz- stellen	Iterations- dauer [sec]	r.m.s. Wert
Startwerte	1.90	0.85	1.20	0.9000	0.000			
A Schrittweite	0.05	0.05	0.05	0.0300	0.008	363	301	$0.665 \cdot 10^{-2}$
Endwerte	1.71	0.71	1.01	−0.0323	0.11			
Startwerte	1.60	0.65	0.80	0.9000	0.000			
B Schrittweite	0.125	0.125	0.125	0.0650	0.008	363	243	$0.834 \cdot 10^{-2}$
Endwerte	1.67	0.70	0.95	−0.0125	0.13			
Startwerte	1.60	0.65	0.80	0.9000	0.000			
C Schrittweite	0.05	0.05	0.05	0.0300	0.008	363	234	$0.705 \cdot 10^{-2}$
Endwerte	1.70	0.71	0.99	−0.0175	0.12			
Startwerte	1.60	0.90	0.90	0.9000	0.000			
D Schrittweite	0.075	0.075	0.075	0.4000	0.008	1087	859	$0.716 \cdot 10^{-2}$
Endwerte	1.67	0.71	0.98	−0.0220	0.13			
Startwerte	1.90	0.85	1.20	0.9000	0.000			
E Schrittweite	0.08	0.08	0.08	0.0100	0.008	219	122	$0.575 \cdot 10^{-2}$
Endwerte	1.75	0.73	1.06	−0.0286	0.19			

^a Halbwertsbreite; ^b Phasenfehler; ^c Basislinienkorrektur.

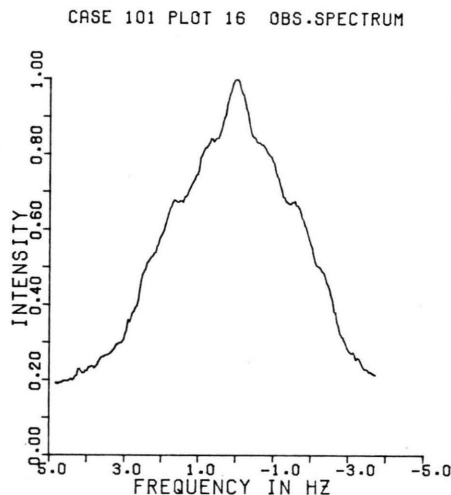


Abb. 5 a. Das nach Abb. 3(A) digitalisierte 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$.

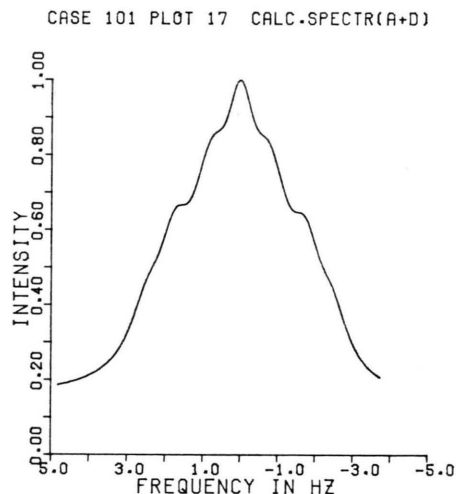


Abb. 5 b. Simuliertes ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$. Parameter nach Tabelle 1 (E).

Experimenteller Teil

$[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁶ wurde uns freundlicherweise von Prof. Dr. M. Weidenbruch, TH Aachen, überlassen. Die Modellsubstanz wurde in CDCl_3 gelöst, mit C_6H_6 als Lock-Substanz versetzt, filtriert, im Vakuum entgast und im 5 mm ϕ NMR-Röhrchen abgeschmolzen.

100 MHz- ^1H -NMR-Spektren wurden im field-locked-frequency-sweep-Verfahren mit einem Varian HA 100 aufgenommen. Maßstab: 1 Hz/cm, Vorschub: 0,05 Hz/sec. Alle Frequenzen wurden elektronisch gezählt, so daß eine Genauigkeit von $\pm 0,05$ Hz resultierte.

Zur Lorentz-Kurven-Analyse wurde das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ als optische Vorlage digitalisiert.

Abbildung 7 gibt die Schaltbilder Nachführein-schaltung zur optischen Digitalisierung wieder.

Anerkennung

Dem Direktor des Institutes für Anorganische Chemie an der Universität Düsseldorf, Herrn Prof. Dr. W. Kuchen, danken wir für Unterstützung bei der Beschaffung der Digitalanlage.

Herrn Dr. R. K. Harris in Verbindung mit der Royal-Society und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Benutzung des HA 100 gedankt.

Dank gebührt auch dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

¹ G. Hägele, Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf 1973.

² G. Hägele u. M. Weidenbruch, Chem. Ber. **106**, 460 [1973].

³ G. Hägele u. M. Weidenbruch, Org. Magn. Res. **6**, 66 [1974].

⁴ V. Lueg, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1974.

⁵ M. J. D. Powell, Computer J. **7**, 155 [1964].

⁶ M. Weidenbruch, G. Abrotat u. K. John, Chem. Ber. **104**, 2124 [1971].