

# MASENSPEKTROSKOPIE

## Tabelle der wichtigsten Elemente in der organischen Chemie und ihre stabilen Isotope

dont learn those numbers, just get an intuition for them, but no need to learn them by heart.

also, I think, we can bring this pdf to the exam

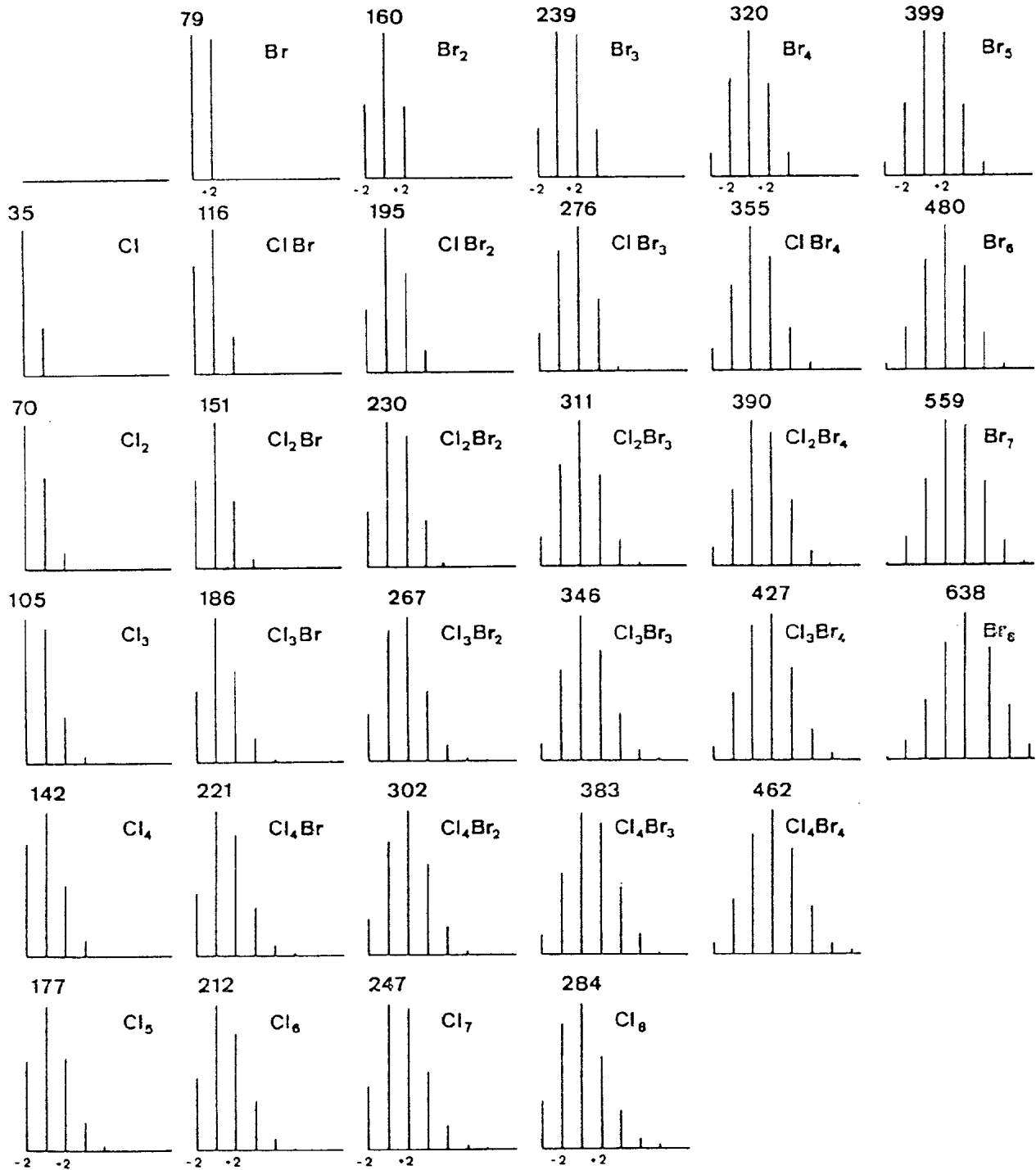
(Massen bezogen auf  $^{12}\text{C} = 12.000000$  ; rel. Häufigkeit in % bezogen auf die Häufigkeit des leichtesten Isotops von 100% )

the most frequent isotope is normalized to 100% and all other isotopes are relative to it.  
so totally, the sum will exceed 100% (which is no problem due to our normalization of the most frequent one.)

Isotop	Masse	Relative Häufigkeit bei $\text{M}^{+}$	Masse	Relative Häufigkeit bei $\text{M}^{+}+1$	Masse	Relative Häufigkeit bei $\text{M}^{+}+2$
$^1\text{H}$	1.007825	100.00				
$^2\text{H}$			2.014102	0.015		
$^{12}\text{C}$	12.000000	100.00				
$^{13}\text{C}$			13.003354	1.120		
$^{14}\text{N}$	14.003074	100.00				
$^{15}\text{N}$			15.000108	0.366		
$^{16}\text{O}$	15.994915	100.00				
$^{17}\text{O}$			16.999133	0.037		
$^{18}\text{O}$					17.999160	0.20
$^{19}\text{F}$	18.998405	100.00				
$^{28}\text{Si}$	27.976927	100.00				
$^{29}\text{Si}$			28.976491	5.098		
$^{30}\text{Si}$					29.973761	3.351
$^{31}\text{P}$	30.973763	100.00				
$^{32}\text{S}$	31.972074	100.00				
$^{33}\text{S}$			32.971460	0.789		
$^{34}\text{S}$					33.967864	4.433
$^{35}\text{Cl}$	34.968854	100.00				
$^{37}\text{Cl}$					36.965896	32.399
$^{79}\text{Br}$	78.918348	100.00				
$^{81}\text{Br}$					80.916344	97.94
$^{127}\text{I}$	126.904352	100.00				

# Isotopenverteilungsbilder verschiedener Kombinationen der Halogene Cl und Br

Achtung! Die Signale liegen jeweils 2 Masseneinheiten auseinander.



## Massenkorrelationstabelle

(Zu beachten: In den Summenformeln der 2.Kolonne kann - soweit chemisch sinnvoll - immer  $\text{CH}_2$  durch N,  $\text{CH}_4$  durch O,  $\text{CH}_3\text{O}$  durch P und  $\text{O}_2$  durch S ersetzt werden. )

Masse	Ion	Produkt-Ion und Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils. $M^{+} = \text{Molekülion}$	Strukturelement oder Verbindungsklasse
12	$\text{C}^{+}$		
13	$\text{CH}^{+}$		
14	$\text{CH}_2^{+}, \text{N}^{+}, \text{N}_2^{++}, \text{CO}^{++}$		
15	$\text{CH}_3^{+}$	$M^{+} - 15$ ( $\text{CH}_3$ )	unspezifisch; intensiv: Methyl, N-Ethylamine
16	$\text{O}^{+}, \text{NH}_2^{+}, \text{O}_2^{++}$	$M^{+} - 16$ ( $\text{CH}_4$ ) (O) ( $\text{NH}_2$ )	Methyl (selten) Nitroverbindungen, Sulfone, Epoxide, N-Oxide primäre Amine
17	$\text{OH}^{+}, \text{NH}_3^{+}$	$M^{+} - 17$ (OH)  ( $\text{NH}_3$ )	Säuren (besonders aromatische), Hydroxylamine, N-Oxide, Nitroverbindungen, Sulfoxide, tertiäre Alkohole primäre Amine
18	$\text{H}_2\text{O}^{+}, \text{NH}_4^{+}$	$M^{+} - 18$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	unspezifisch, <u>O-Indikator</u> intensiv: Alkohole, manche Säuren, Aldehyde, Ketone, Lactone, cyclische Ether
19	$\text{H}_3\text{O}^{+}, \text{F}^{+}$	$M^{+} - 19$ (F)	Fluoride
20	$\text{HF}^{+}, \text{Ar}^{++}, \text{CH}_2\text{CN}^{++}$	$M^{+} - 20$ (HF)	Fluoride <u>F-Indikator</u>
21	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{++}$		
22	$\text{CO}_2^{++}$		
23	$\text{Na}^{+}$		
24	$\text{C}_2^{+}$		
25	$\text{C}_2\text{H}^{+}$	$M^{+} - 25$ ( $\text{C}_2\text{H}$ )	terminales Acetylenyl
26	$\text{C}_2\text{H}_2^{+}, \text{CN}^{+}$	$M^{+} - 26$ ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) (CN)	Aromaten Nitrile
27	$\text{C}_2\text{H}_3^{+}, \text{HCN}^{+}$	$M^{+} - 27$ ( $\text{C}_2\text{H}_3$ )  (HCN)	terminales Vinyl, manche Ethylester und N-Ethylamide, Ethylphosphate aromatisch gebundener N, Nitrile

28	$C_2H_4^+$ , $CO^+$ , $N_2^+$ , $HCNH^+$	$M^+$ - 28	$(C_2H_4)$  $(CO)$  $(N_2)$	unspezifisch; intensiv: Cyclohexene, Ethylester, Propylketone, Propylaromaten aromatisch gebundener O, Chinone, Lactone, Lactame, ungesättigte cyclische Ketone, Allylaldehyde Diazoverbindungen
29	$C_2H_5^+$ , $CHO^+$	$M^+$ - 29	$(C_2H_5)$ $(CHO)$	unspezifisch, intensiv: Ethyl Phenole, Furane, Aldehyde
30	$CH_2O^+$ , $CH_2NH_2^+$ , $NO^+$ , $C_2H_6^+$ , $BF^+$ , $N_2H_2^+$ <u>N-Indikator</u>	$M^+$ - 30	$(C_2H_6)$  $(CH_2O)$  $(NO)$	Ethylalkane, Polymethylverbindungen cyclische Ether, Lactone primäre Alkohole Nitro- und Nitrosoverbindungen
31	$CH_3O^+$ , $CH_3NH_2^+$ , $CF^+$ , $N_2H_3^+$ <u>O-Indikator</u>	$M^+$ - 31	$(CH_3O)$  $(CH_3NH_2)$ $(N_2H_3)$	Methylester, Methylether, prim. Alkohole N-Methylamine Hydrazide
32	$O_2^+$ , $CH_3OH^+$ , $S^+$ , $N_2H_4^+$ <u>O-Indikator</u>	$M^+$ - 32	$(CH_3OH)$  $(S)$ $(O_2)$	Methylester, Methylether Sulfide cyclische Peroxide
33	$CH_3OH_2^+$ , $SH^+$ , $CH_2F^+$	$M^+$ - 33	$(CH_3 + H_2O)$ $(SH)$ $(CH_2F)$	unspezifisch <u>O-Indikator</u> unspezifisch <u>S-Indikator</u> Fluormethyl
34	$SH_2^+$	$M^+$ - 34	$(SH_2)$ $(OH + OH)$	unspezifisch <u>S-Indikator</u> Nitroverbindungen
35	$SH_3^+$ , $Cl^+$	$M^+$ - 35	$(Cl)$ $(OH + H_2O)$	Chloride Nitroverbindungen <u>2 x O-Indikator</u>
36	$HCl^+$ , $C_3^+$	$M^+$ - 36	$(HCl)$ $(H_2O + H_2O)$	Chloride <u>2 x O-Indikator</u>
37	$C_3H^+$			
38	$C_3H_2^+$			
39	$C_3H_3^+$	$M^+$ - 39	$(C_3H_3)$	Aromaten
40	$C_3H_4^+$ , $CH_2CN^+$ , $Ar^+$	$M^+$ - 40	$(CH_2CN)$	Cyanmethyl
41	$C_3H_5^+$ , $CH_3CN^+$	$M^+$ - 41	$(C_3H_5)$  $(CH_3CN)$	Alicyclen (besonders polycyclische), Alkene 2-Methyl-N-Aromaten N-Methylaniline

42	$C_3H_6^+$ , $C_2H_2O^+$ , $CON^+$ $C_2H_4N^+$	$M^+$ - 42	$(C_3H_6)$  $(C_2H_2O)$	unspezifisch; intensiv: Propylester, Butylketone, Butylaromaten, Methylcyclo- hexene Acetate (besonders Enol- acetate), Acetamide, Cyclo- hexenone, a,b-ungesättigte Ketone
43	$C_3H_7^+$ , $C_2H_3O^+$ , $CONH^+$	$M^+$ - 43	$(C_3H_7)$  $(CH_3CO)$	unspezifisch; intensiv: Propyl, Cycloalkane, Cyclo- alkanone, Cycloalkylamine, Cycloalkanole, Butylaromaten Methylketone, Acetate, aromatische Methylether
44	$CO_2^+$ , $C_2H_6N^+$ , $C_2H_4O^+$ , $C_3H_8^+$ , $CH_4Si^+$	$M^+$ - 44	$(C_3H_8)$ $(C_2H_6N)$  $(C_2H_4O)$ $(CO_2)$	Propylalkane N,N -Dimethylamine, N-Ethylamine Cycloalkanole, cyclische Ether, Ethylenketale Anhydride, Lactone, Carbon- säuren
45	$C_2H_5O^+$ , $CHS^+$ , $C_2H_7N^+$ <u>O-Indikator</u> <u>S-Indikator</u>	$M^+$ - 45	$(C_2H_5O)$  $(CHO_2)$ $(C_2H_7N)$	Ethylester, Ethylether, Lactone, Ethylsulfonate, Ethylsulfone Carbonsäuren N,N-Dimethylamine N-Ethylamine
46	$C_2H_5OH^+$ , $NO_2^+$	$M^+$ - 46	$(C_2H_6O)$  $(H_2O + C_2H_4)$ $(H_2O + CO)$ $(NO_2)$	Ethylester, Ethylether, Ethylsulfonate primäre Alkohole Carbonsäuren Nitroverbindungen
47	$CH_3S^+$ , $CCl^+$ , $C_2H_5OH_2^+$ $CH(OH)_2^+$ , $PO^+$ <u>P-Indikator</u> <u>S-Indikator</u> <u>2 x O-Indikator</u>	$M^+$ - 47	$(CH_3S)$	Methylsulfide
48	$CH_3SH^+$ , $CHCl^+$ , $SO^+$	$M^+$ - 48	$(CH_4S)$ $(SO)$	Methylsulfide Sulfoxide, Sulfone, Sulfonate
49	$CH_2Cl^+$ , $CH_3SH_2^+$	$M^+$ - 49	$(CH_2Cl)$	Chlormethyl
50	$C_4H_2^+$ , $CH_3Cl^+$ , $CF_2^+$	$M^+$ - 50	$(CF_2)$	Trifluormethylaromaten, perfluorierte Alicyclen
51	$C_4H_3^+$ , $CHF_2^+$			
52	$C_4H_4^+$			

53	$C_4H_5^+$		
54	$C_4H_6^+$ , $C_2H_4CN^+$	$M^{+} - 54$ $(C_4H_6)$ $(C_2H_4CN)$	Cyclohexene Cyanethyl
55	$C_4H_7^+$ , $C_3H_3O^+$	$M^{+} - 55$ $(C_4H_7)$	unspezifisch; intensiv: Cycloalkane, Butylester, N-Butylamide
56	$C_4H_8^+$ , $C_3H_4O^+$	$M^{+} - 56$ $(C_4H_8)$  $(C_3H_4O)$	Butylester, N-Butylamide, Pentylketone, Cyclohexene, Tetraline, Pentylaromaten Methylcyclohexenone, b-Tetralone
57	$C_4H_9^+$ , $C_3H_5O^+$ , $C_3H_2F^+$	$M^{+} - 57$ $(C_4H_9)$ $(C_3H_5O)$	unspezifisch Ethylketone
58	$C_3H_6O^+$ , $C_3H_8N^+$ <u>N-Indikator</u> , <u>O-Indikator</u>	$M^{+} - 58$ $(C_4H_{10})$ $(C_3H_6O)$	Alkane a-Methylalkanale, Methyl- ketone, Isopropylidenglykole
59	$C_3H_7O^+$ , $C_2H_5NO^+$ <u>O-Indikator</u>	$M^{+} - 59$ $(C_3H_7O)$ $(C_2H_3O_2)$ $(C_3H_9N)$	Propylester, Propylether Methylester Amine, Amide
60	$C_2H_4O_2^+$ , $CH_2NO_2^+$ , $C_2H_6NO^+$ <u>O-Indikator</u>	$M^{+} - 60$ $(C_3H_8O)$ $(C_2H_4O_2)$ $(CH_3OH + CO)$	Propylester, Propylether Acetate Methylester
61	$C_2H_5O_2^+$ , $C_2H_5S^+$ <u>S-Indikator</u> <u>2 x O-Indikator</u>	$M^{+} - 61$ $(C_2H_5O_2)$ $(C_2H_5S)$	Glykole, Ethylenketale Ethylsulfide
62	$C_2H_6O_2^+$ , $C_2H_3Cl^+$	$M^{+} - 62$ $(C_2H_6O_2)$  $(C_2H_6S)$	Methoxymethylether, Ethylen- glykole, Ethylenketale Ethylsulfide
63	$C_5H_3^+$ , $C_2H_4Cl^+$ , $COCl^+$	$M^{+} - 63$ $(C_2H_4Cl)$ $(CO + Cl)$	Chlorethyl Säurechloride
64	$C_5H_4^+$ , $SO_2^+$ , $S_2^+$	$M^{+} - 64$ $(SO_2)$ $(S_2)$	Sulfone, Sulfonate Disulfide
65	$C_5H_5^+$ , $H_2PO_2^+$	$M^{+} - 65$ $(S_2H)$	Disulfide
66	$C_5H_6^+$	$M^{+} - 66$ $(C_5H_6)$	Cyclopentene
67	$C_5H_7^+$ , $C_4H_3O^+$	$M^{+} - 67$ $(C_4H_3O)$	Furylketone
68	$C_5H_8^+$ , $C_4H_4O^+$ , $C_3H_6CN^+$	$M^{+} - 68$ $(C_5H_8)$ $(C_4H_4O)$	Cyclohexene, Tetraline Cyclohexenone, b-Tetralone
69	$C_5H_9^+$ , $C_4H_5O^+$ , $C_3HO_2^+$ $CF_3^+$	$M^{+} - 69$ $(C_5H_9)$ $(CF_3)$	Alicyclen, Alkene Trifluormethyl

Masse	Ion	Verbindungsklasse
70	$C_5H_{10}^{+}$ $C_4H_6O^{+}$ $C_4H_8N^{+}$	Alkane, Alkene, Cycloalkane Cycloalkanone Pyrrolidine
71	$C_5H_{11}^{+}$ $C_4H_7O^{+}$	Alkane, grössere Alkylreste Alkanone, Alkanale, Tetrahydrofurane
72	$C_4H_8O^{+}$ $C_4H_{10}N^{+}$ $C_6^{+}$	Alkanone, Alkanale <u>O-Indikator</u> aliphatische Amine <u>N-Indikator</u> perhalogenierte Benzole
73	$C_4H_9O^{+}$ $C_3H_5O_2^{+}$ $C_3H_9Si^{+}$	Alkohole, Ether, Ester <u>O-Indikator</u> Säuren, Ester, Lactone Trimethylsilylverbindungen
74	$C_4H_{10}O^{+}$ $C_3H_6O_2^{+}$	Ether Carbonsäuremethylester, $\alpha$ -Methylcarbonsäuren
75	$C_3H_7O_2^{+}$ $C_3H_7S^{+}$ $C_2H_7SiO^{+}$	Methylacetale, Glykole <u>2 x O-Indikator</u> Sulfide, Thiole <u>S-Indikator</u> Trimethylsiloxylverbindungen
76	$C_6H_4^{+}$	Aromaten
77	$C_6H_5^{+}$ $C_3H_6Cl^{+}$	Aromaten Chloride
78	$C_6H_6^{+}$ $C_5H_4N^{+}$ $C_3H_7Cl^{+}$	Aromaten Pyridine Chloride
79	$C_6H_7^{+}$ $C_5H_5N^{+}$ $Br^{+}$	Aromaten mit H-tragenden Substituenten Pyridine, Pyrrole Bromide
80	$C_6H_8^{+}$ $C_5H_4O^{+}$ $HBr^{+}$ $C_5H_6N^{+}$	Cyclohexene, polycyclische Alicyclen Cyclopentenone Bromide Pyrrole, Pyridine
81	$C_6H_9^{+}$ $C_5H_5O^{+}$	Cyclohexane, Cyclohexenyle, Diene Furane, Pyrane

82	$C_6H_{10}^{+ \cdot}$ $C_5H_6O^{+ \cdot}$ $C_5H_8N^+$ $C_4H_6N_2^{+ \cdot}$	Cyclohexane Cyclopentenone, Dihydropyrane Tetrahydropyridine Pyrazole, Imidazole
83	$C_6H_{11}^+$ $C_5H_7O^+$	Alkene, Cycloalkane, monosubstituierte Alkane Cycloalkanone
84	$C_5H_{10}N^+$	Piperidine, N-Methylpyrrolidine
85	$C_6H_{13}^+$ $C_5H_9O^+$	Alkane Alkanone, Alkanale, Tetrahydropyrane, Fettsäurederivate
86	$C_5H_{10}O^{+ \cdot}$ $C_5H_{12}N^+$	Alkanone, Alkanale aliphatische Amine <u>N-Indikator</u>
87	$C_5H_{11}O^+$ $C_4H_7O_2^+$	Alkohole, Ether, Ester <u>O-Indikator</u> Ester, Säuren
88	$C_4H_8O_2^{+ \cdot}$	Fettsäureethylester, $\alpha$ -Methyl-methylester, $\alpha$ -C <sub>2</sub> -Carbonsäuren
89	$C_4H_9O_2^+$ $C_4H_9S^+$	Diole, Glykoether <u>2 x O-Indikator</u> Sulfide
90	$C_7H_6^{+ \cdot}$	disubstituierte Aromaten
91	$C_7H_7^+$	Aromaten
92	$C_7H_8^{+ \cdot}$ $C_6H_6N^+$	Alkylbenzole Alkylpyridine
93	$C_6H_5O^+$ $C_6H_7N^{+ \cdot}$ $CH_2Br^+$	Phenole, Phenolderivate Aniline Bromide
94	$C_6H_6O^{+ \cdot}$ $C_5H_4NO^+$	Phenolester, Phenoether Pyrrylketone, Pyridonderivate
95	$C_5H_3O_2^+$	Furylketone
96	$C_7H_{12}^{+ \cdot}$	Alicyclen
97	$C_7H_{13}^+$ $C_6H_9O^+$ $C_5H_5S^+$	Cyclohexane, Alkene Cycloalkanone Alkylthiophene
98	$C_6H_{12}N^+$	N-Alkylpiperidine
99	$C_7H_{15}^+$ $C_6H_{11}O^+$ $C_5H_7O_2^+$ $H_4PO_4^+$	Alkane Alkanone Ethylenketale Alkylphosphate



104	$C_8H_8^{+}$	Tetralinderivate, Phenylethylderivate
	$C_7H_4O^{+}$	disubstituierte $\alpha$ -Ketobenzole
105	$C_8H_9^{+}$	Alkylaromaten
	$C_7H_5O^{+}$	Benzoylderivate
	$C_6H_5N_2^{+}$	Diazophenyllderivate
111	$C_5H_3OS^{+}$	Thiophenoylderivate
115	$C_9H_7^{+}$	Aromaten
	$C_6H_{11}O_2^{+}$	Ester
	$C_5H_7O_3^{+}$	Diester
119	$C_9H_{11}^{+}$	Alkylaromaten
	$C_8H_7O^{+}$	Tolylketone
	$C_2F_5^{+}$	Perfluorethylderivate
	$C_7H_5NO^{+}$	Phenylcarbamate
120	$C_7H_4O_2^{+}$	g-Benzpyrone, Salicylsäurederivate
	$C_8H_{10}N^{+}$	Pyridine, Aniline
121	$C_8H_9O^{+}$ und $C_7H_5O_2^{+}$	Hydroxybenzolderivate
127	$C_{10}H_7^{+}$	Naphthaline
	$C_6H_7O_3^{+}$	ungesättigte Diester
	$C_6H_6NCl^{+}$	chlorierte N-Aromaten
	$I^{+}$	Iodide
128	$C_{10}H_8^{+}$	Naphthaline
	$C_6H_5OCl^{+}$	chlorierte Hydroxybenzolderivate
	$HI^{+}$	Iodide
130	$C_9H_8N^{+}$	Chinoline, Indole
	$C_9H_6O^{+}$	Naphthochinone
131	$C_{10}H_{11}^{+}$	Tetraline
	$C_5H_7S_2^{+}$	Thioethylenketale
	$C_3F_5^{+}$	Perfluoralkylderivate
135	$C_4H_8Br^{+}$	Alkylbromide
141	$C_{11}H_9^{+}$	Naphthaline
142	$C_{10}H_8N^{+}$	Chinoline
149	$C_8H_5O_3^{+}$	Phthalate
152	$C_{12}H_8^{+}$	Diphenylaromaten
165	$C_{13}H_9^{+}$	Diphenylmethanderivate (Fluorenylkation)
167	$C_8H_7O_4^{+}$	Phthalate

## Berechnung der Anzahl Doppelbindungsäquivalente (DBÄ)

### Erste Möglichkeit: auf Kohlenwasserstoffe zurückführen

$C_nH_{2n+2}$	gesättigt	
$C_nH_{2n}$	1 DBÄ	(-2H für 1 DBÄ)
$C_nH_{2n-2}$	2 DBÄ	
...		

z. B.  $C_{10}H_{10}$        $C_{10}H_{22}$  wäre gesättigt, 12 H weniger entsprechen 6 DBÄ

Einwertige Atome (Halogene) sind H-Äquivalente, d. h.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  haben die gleiche Anzahl DBÄ.

Zweiwertige Atome (O,S) können weggelassen werden, d. h.  $C_3H_6O$  und  $C_3H_6$  haben die gleiche Anzahl DBÄ.

Zusätzlich: S kann auch 4- oder 6-bindig auftreten. Für jedes 4-wertige S ist die Anzahl DBÄ um 1 zu erhöhen, für jedes 6-wertige S um 2.

Dreiwertige Atome (N,P) können durch ein CH ersetzt werden, d. h.  $C_3H_7N$  und  $C_4H_8$  haben die gleiche Anzahl DBÄ.

Zusätzlich: N und P können auch formal 5-bindig auftreten (N fast nur in der Nitrogruppe). Für jedes 5-bindige Atom ist die Anzahl DBÄ um 1 zu erhöhen.

## Zweite Möglichkeit: allgemeine Berechnungsformel

$$\text{Anzahl DBÄ} = \frac{1}{2} \left[ 2 + \sum_i n_i (v_i - 2) \right]$$

dabei bedeuten:  $n_i$ : Anzahl Atome des i-ten Elementes  
 $v_i$ : formale Valenz des i-ten Elementes

### Dritte Möglichkeit: vereinfachte Berechnungsformel

$I_y I_n I_z I_x$  mit I: H, F, Cl, ...  
II: O, S, ...  
III: N, P, ...  
IV: C, Si, ...

$$\text{Anzahl DBÄ} = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1$$

Wenn die Anzahl Doppelbindungsäquivalente nicht ganzzahlig ist, korrespondiert die Summenformel nicht zu einem Molekül, sondern zu einem Radikal oder Ion.

# INFRAROTSPEKTROSKOPIE

LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN
Verbindungstyp: Alkan C - C		
2960 - 2850 cm <sup>-1</sup> s.	CH st.  <div style="text-align: center;"> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <math>\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{X} \end{array}</math> : ~ 3050 cm<sup>-1</sup>      X = C,O,N            H-C-Hal. : ~ 3010 cm<sup>-1</sup>            CH<sub>3</sub>O- : ~ 2830 - 2815 cm<sup>-1</sup>            CH<sub>3</sub>-N- : ~ 2800 cm<sup>-1</sup>                                         für (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N- oft zwei Banden         </div> <div>~2880 - 2650 cm<sup>-1</sup> meist 2 Banden</div> </div>
~ 1460 cm <sup>-1</sup> m.	CH <sub>3</sub> def. as.	zu C = C oder C = O benachbart : 1440-1400 cm <sup>-1</sup>
~ 1380 cm <sup>-1</sup> m.	und CH <sub>2</sub> def. CH <sub>3</sub> def. sy.	Dublett bei gem. Methylgruppen in Me-ketonen und Acetaten : 1360 - 1340 cm <sup>-1</sup> in CH <sub>3</sub> O- und CH <sub>3</sub> -C(=O)- : 1460 - 1410 cm <sup>-1</sup>
~ 720 cm <sup>-1</sup> v.	skel.	Rocking bei -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n≥4</sub> . Für n<4 bei höherer Frequenz
Verbindungstyp: Alken C = C		
3100 - 2975 cm <sup>-1</sup> m.	=CH st.	oft mehrere Banden, fehlt bei tetrasubstituierten Doppelbindungen
1690 - 1640 cm <sup>-1</sup> v.	C=C st.	fehlt bei hoher Symetrie konjugierte C=C : 1650 - 1600 cm <sup>-1</sup>
990 - 675 cm <sup>-1</sup> s.	=CH def. (out of plane)	R-CH=CH <sub>2</sub> : ~ 990 cm <sup>-1</sup> , ~ 910 cm <sup>-1</sup> (Oberton: 1850 -1800 cm <sup>-1</sup> ) R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> : ~ 890 cm <sup>-1</sup> (Oberton: ~1800 cm <sup>-1</sup> ) RHC=CRH (cis) : 730 - 675 cm <sup>-1</sup> RHC=CHR (trans): ~ 965 cm <sup>-1</sup> R <sub>2</sub> C=CHR : 840 - 800 cm <sup>-1</sup> (Korrelation von =CH def. nur gültig für isolierte Doppelbindungen ohne stark polare Substituenten)

## T12

LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN
Verbindungstyp: $X \equiv Y$ , $X = Y = Z$		
$\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ m. $2275 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ v.	$\equiv \text{CH}$ st. $X=Y$ st.  $X=Y=Z$ st.	scharf, fehlt bei disubstituierten $\text{C} \equiv \text{C}$ $\text{C} \equiv \text{C}$ $2260 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ , fehlt bei hoher Symmetrie $-\text{C} \equiv \text{N}$ : $2260 - 2210 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{C} = \text{C} = \text{C}$ : $1950 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{N} = \text{C} = \text{O}$ : $2275 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{N} = \text{N} = \text{N}$ : $2160 - 2120 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$ : $2140 \text{ cm}^{-1}$ aliphatisch $2175 - 2160 \text{ cm}^{-1}$ aromatisch ( $\text{CO}_2$ : $2349 \text{ cm}^{-1}$ )
<div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{OH} \end{array}</math>           Verbindungstyp: Carbonsäure         </div>		
$3550 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ m.  $1760 - 1690 \text{ cm}^{-1}$ s.     $920 \text{ cm}^{-1}$ v.	$\text{OH}$ st.  $\text{C}=\text{O}$ st.      $\text{OH}$ def. (out of plane)	Assoz.: Breite Banden, charakteristische Form Frei : $3550 \text{ cm}^{-1}$ $1720 - 1690 \text{ cm}^{-1}$ : Dimer $\sim 1760 \text{ cm}^{-1}$ : Monomer (Konjug.: $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) $1620 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ : st. as } $1520 - 1370 \text{ cm}^{-1}$ : st. sy. } Carboxylat $1870 - 1780 \text{ cm}^{-1}$ : } $1790 - 1725 \text{ cm}^{-1}$ : } Anhydrid $1820 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ : Säurehalogenid breit

T13

LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN
Verbindungstyp: Alkohol, Phenol, Carbonsäure C - OH		
3670 - 2500 cm <sup>-1</sup> v.	O-H st.	3670 - 3500 cm <sup>-1</sup> : freies OH, scharfe Bande in sog. unpolaren Lsm. (CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> ) ~ 3640 cm <sup>-1</sup> : prim. Alkohole ~ 3630 cm <sup>-1</sup> : sec. Alkohole ~ 3620 cm <sup>-1</sup> : tert. Alkohole ~ 3610 cm <sup>-1</sup> : Phenol ~ 3550 cm <sup>-1</sup> : Carbonsäure ~ 3600 - 2500 cm <sup>-1</sup> : intermolekulare und intra- molekulare assoz. OH oft sehr breite Bande
1300 - 1100 cm <sup>-1</sup> s.	C-O st.	~ 1250 cm <sup>-1</sup> : Carbonsäure ~ 1200 cm <sup>-1</sup> : Phenol ~ 1150 cm <sup>-1</sup> : tert. Alkohol ~ 1100 cm <sup>-1</sup> : sec. Alkohol ~ 1050 cm <sup>-1</sup> : prim. Alkohol Lage auf Verzweigung, Substitution und Doppel- bindung in α-Stellung sehr empfindlich
Verbindungstyp: Ether C - O - C		
1275 - 1020 cm <sup>-1</sup> s.	C-O st.	1150 - 1070 cm <sup>-1</sup> st. as. -C-O-C-  1275 - 1200 cm <sup>-1</sup> st. as. } =C-O-C- 1075 - 1020 cm <sup>-1</sup> st. as. } Ar-O-C-
Verbindungstyp: Aldehyd $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— C — H} \end{array}$		
2880 - 2650 cm <sup>-1</sup> m.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— C — H} \end{array}$ st.	oft 2 Banden bei 2820 cm <sup>-1</sup> und 2720 cm <sup>-1</sup>
1730 - 1650 cm <sup>-1</sup> s.	C=O st.	~ 1730 cm <sup>-1</sup> : aliphatische Aldehyde ~ 1700 cm <sup>-1</sup> : aromatische Aldehyde ~ 1690 cm <sup>-1</sup> : α,β-ungesättigte Aldehyde

# T14

LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN
<div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}</math>           Verbindungstyp: Keton         </div>		
1780 - 1675 cm <sup>-1</sup> s.	C=O st.	~ 1715 cm <sup>-1</sup> : aliphatische Ketone ~ 1735 cm <sup>-1</sup> : α-Halogen-; α,α-Dihalogenketone ~ 1720 cm <sup>-1</sup> : α,β-Diketone, manchmal Dublett ~ 1690 cm <sup>-1</sup> : Arylketone ~ 1675 cm <sup>-1</sup> : α,β-ungesättigte Ketone, Chinone ~ 1665 cm <sup>-1</sup> : Diarylketone ~ 1780 cm <sup>-1</sup> : 4-Ringketone ~ 1745 cm <sup>-1</sup> : 5-Ringketone ~ 1715 cm <sup>-1</sup> : 6-Ringketone ~ 1705 cm <sup>-1</sup> : 7-Ringketone
<div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \end{array}</math>           Verbindungstyp: Ester, Lacton         </div>		
1880 - 1720 cm <sup>-1</sup> s.	C=O st.	~ 1770 cm <sup>-1</sup> : Vinylester, Phenolester, γ-Lactone ~ 1735 cm <sup>-1</sup> : aliphatische Ester, δ-Lactone ~ 1720 cm <sup>-1</sup> : α,β-ungesättigte Ester, aromatische Ester 1670 - 1635 cm <sup>-1</sup> : $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ - \text{O} - \text{C} = \text{O} \cdots \text{H} \\   \end{array}$
1300 - 1050 cm <sup>-1</sup> s.	C-O st.	2 intensive Banden
Verbindungstyp: Schwefelverbindungen		
2600 - 2550 cm <sup>-1</sup> w. 1400 - 1310 cm <sup>-1</sup> s. 1230 - 1040 cm <sup>-1</sup> s.  900 - 700 cm <sup>-1</sup> v.	SH st. SO <sub>2</sub> st. as. SO <sub>2</sub> st. sy. S=O st. C=S st. S-O st. C-S st.	
Verbindungstyp: N - O -Verbindungen		
1600 - 1500 cm <sup>-1</sup>  1400 - 1300 cm <sup>-1</sup>	NO st. NO <sub>2</sub> st. as. NO <sub>2</sub> st. sy.	

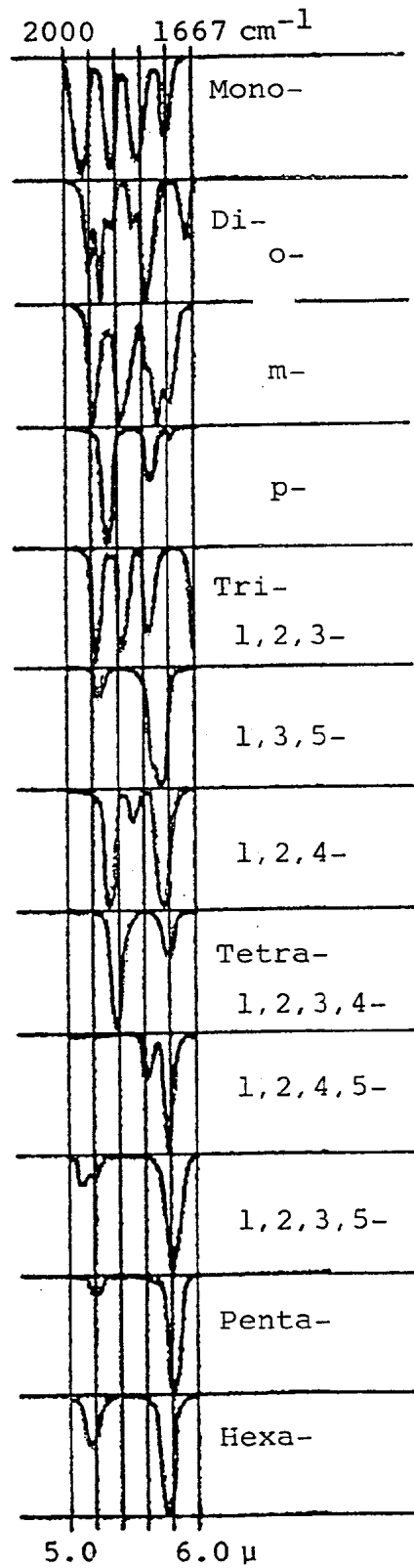
T15

LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN												
Verbindungstyp: C - Halogen														
1400 - 1000 cm <sup>-1</sup> s.  800 - 500 cm <sup>-1</sup> s.	C-F st. C-Cl st. C-Br st. C-I st.	Kombinationsschwingungen in Aromaten:  <table border="0"> <tr> <td></td><td>Cl</td><td>Br</td></tr> <tr> <td>o</td><td>1057 - 1034 cm<sup>-1</sup></td><td>1042 - 1028 cm<sup>-1</sup></td></tr> <tr> <td>m</td><td>1078 - 1074 cm<sup>-1</sup></td><td>1073 - 1065 cm<sup>-1</sup></td></tr> <tr> <td>p</td><td>1096 - 1089 cm<sup>-1</sup></td><td>1073 - 1068 cm<sup>-1</sup></td></tr> </table>		Cl	Br	o	1057 - 1034 cm <sup>-1</sup>	1042 - 1028 cm <sup>-1</sup>	m	1078 - 1074 cm <sup>-1</sup>	1073 - 1065 cm <sup>-1</sup>	p	1096 - 1089 cm <sup>-1</sup>	1073 - 1068 cm <sup>-1</sup>
	Cl	Br												
o	1057 - 1034 cm <sup>-1</sup>	1042 - 1028 cm <sup>-1</sup>												
m	1078 - 1074 cm <sup>-1</sup>	1073 - 1065 cm <sup>-1</sup>												
p	1096 - 1089 cm <sup>-1</sup>	1073 - 1068 cm <sup>-1</sup>												
<div style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---C---N---} \end{array}</math> </div> Verbindungstyp : Amid														
3500 - 3000 cm <sup>-1</sup> v.	NH st.	3500 - 3400 cm <sup>-1</sup> : frei prim Amide : 2 Banden sec. Amide : 1 Bande bei ~ 3400 cm <sup>-1</sup> tert. Amide : fehlt 3300 - 3000 cm <sup>-1</sup> : assoziiert prim. Amide : mehrere Banden bei 3200 - 3000 cm <sup>-1</sup> sec. Amide : 2 Banden bei ~ 3300 cm <sup>-1</sup> und ~ 3070 cm <sup>-1</sup> tert. Amide : fehlt												
1690 - 1650 cm <sup>-1</sup> s.	" Amid I "	prim. Amide : frei : ~ 1690 cm <sup>-1</sup> assoz. : ~ 1650 cm <sup>-1</sup> sec. Amide : frei : ~ 1680 cm <sup>-1</sup> assoz. : ~ 1655 cm <sup>-1</sup> tert. Amide : frei : ~ 1650 cm <sup>-1</sup> assoz. : ~ 1650 cm <sup>-1</sup>												
1640 - 1530 cm <sup>-1</sup> s.	" Amid II "	prim. Amide : frei : ~ 1600 cm <sup>-1</sup> assoz. : ~ 1640 cm <sup>-1</sup> sec. Amide : frei : ~ 1530 cm <sup>-1</sup> assoz. : ~ 1550 cm <sup>-1</sup> tert. Amide : fehlt												
Verbindungstyp : Amin C - N														
3500 - 3100 cm <sup>-1</sup> v.	NH st.	prim. Amine : 2 Banden sec. Amine : 1 Bande tert. Amine : fehlt												
1640 - 1490 cm <sup>-1</sup> v.	NH def.	prim. Amine : ≥ 1560 cm <sup>-1</sup> sec. Amine : ≤ 1580 cm <sup>-1</sup> tert. Amine : fehlt												

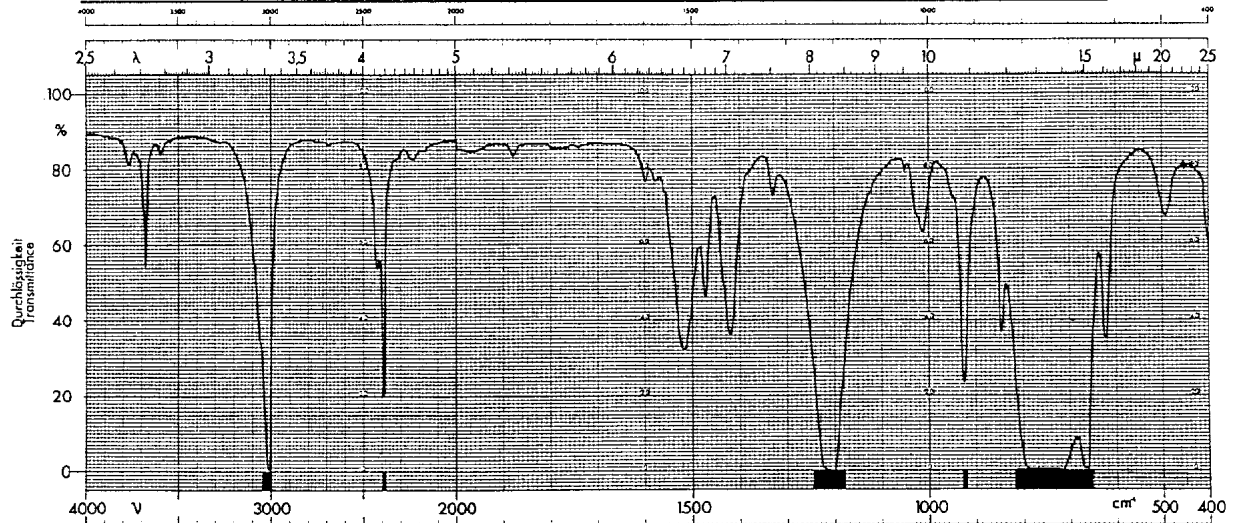
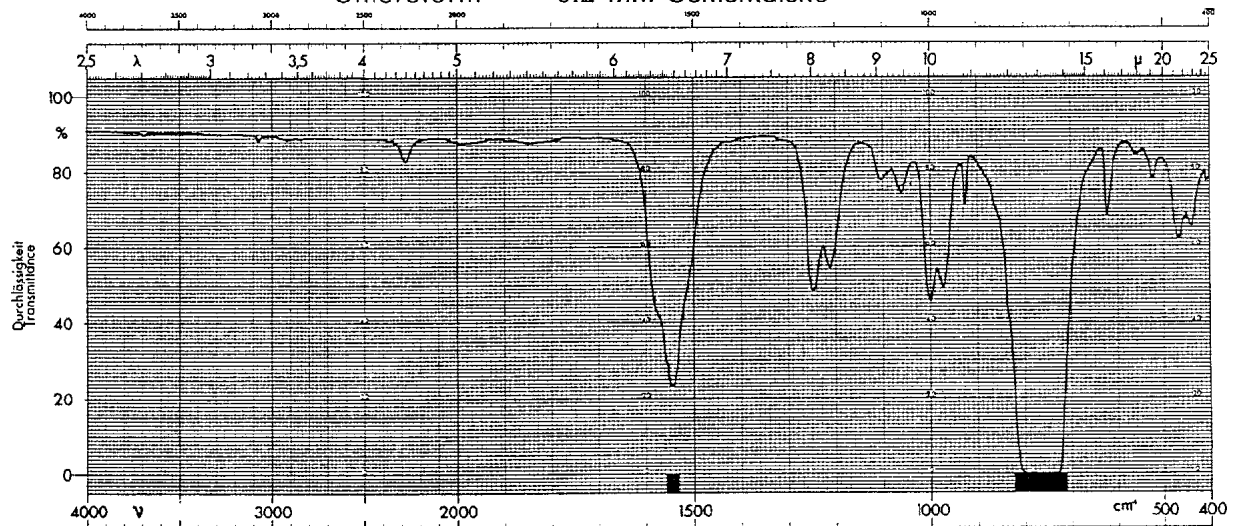
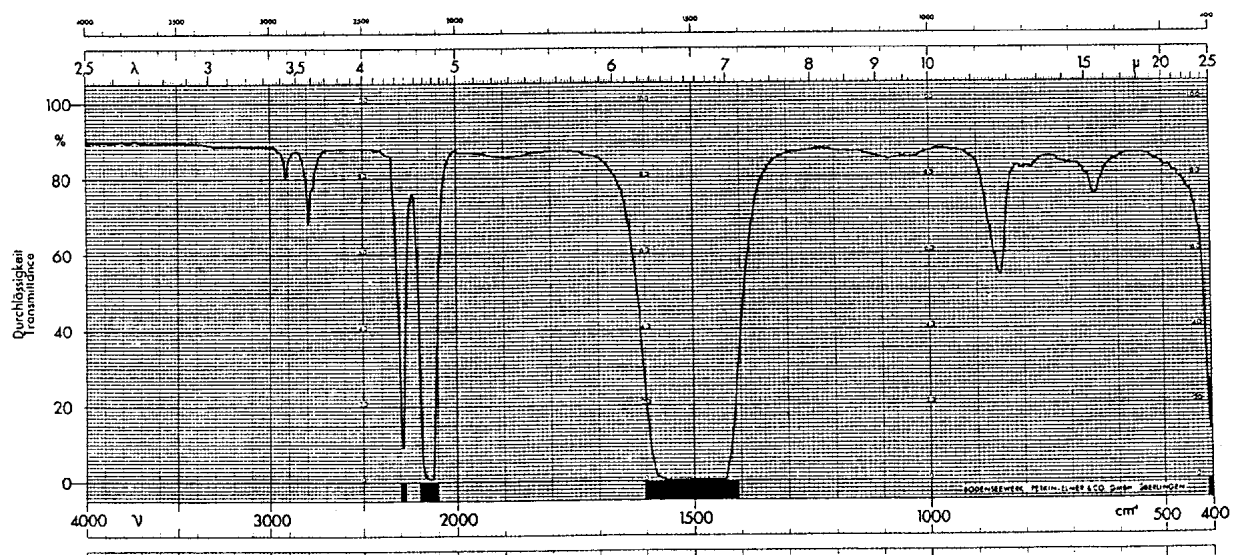
# T16

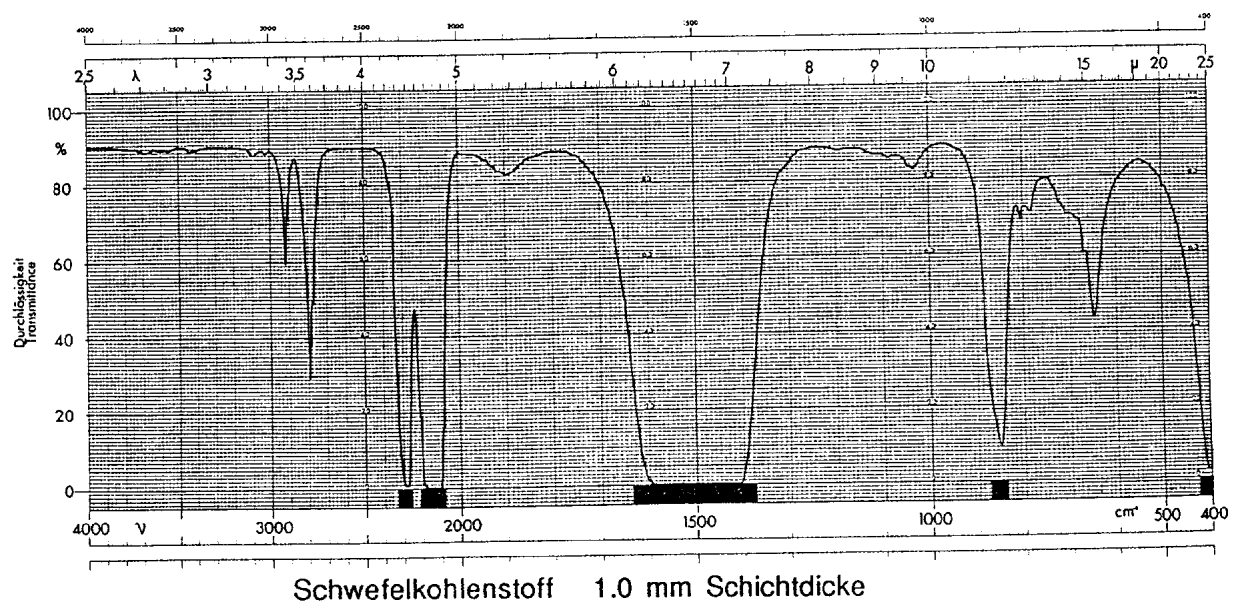
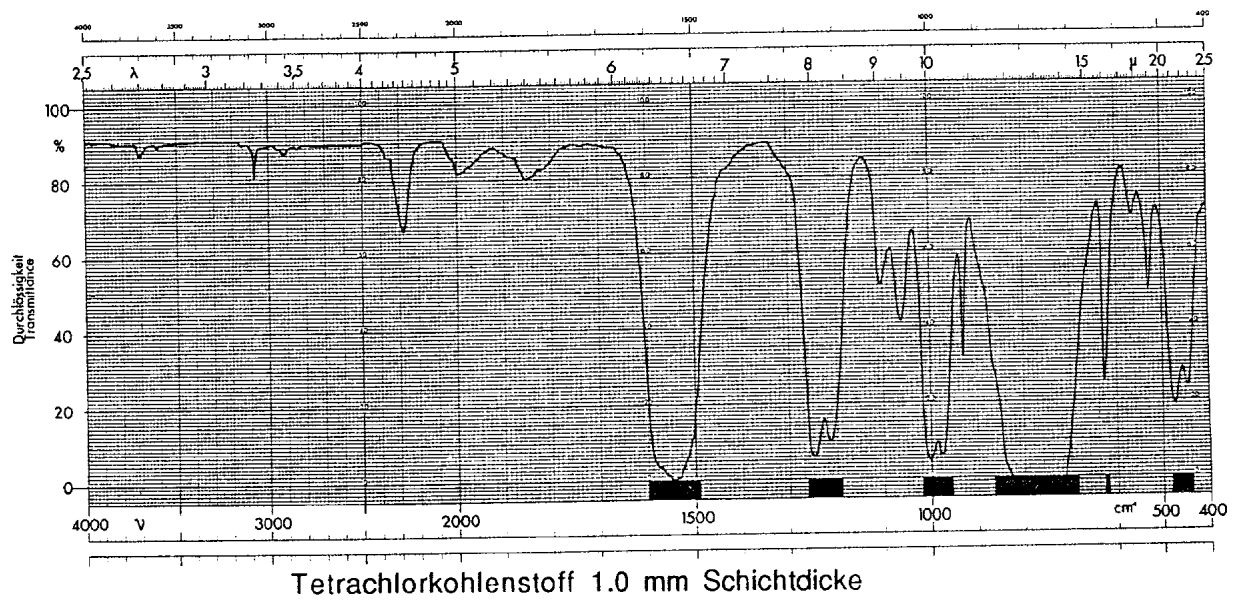
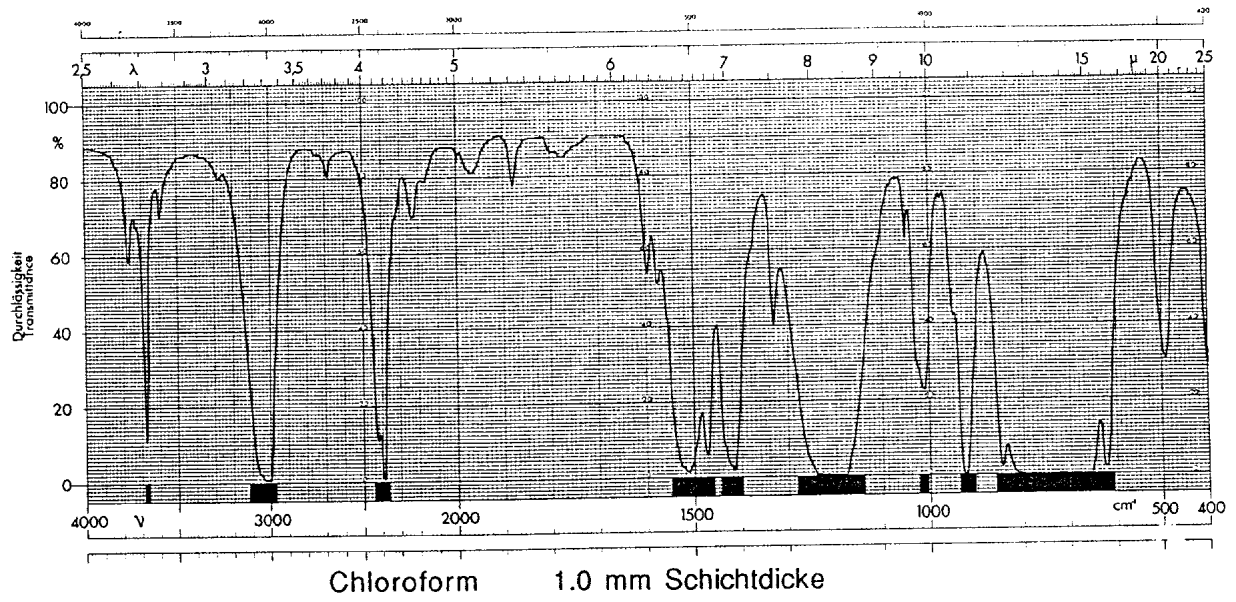
LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN		
Verbindungstyp : Aromaten				
3080 - 3030 cm <sup>-1</sup> v. 2000 - 1660 cm <sup>-1</sup> w.  ~ 1600 cm <sup>-1</sup> v. } ~ 1500 cm <sup>-1</sup> v. } ~ 1450 cm <sup>-1</sup> v. }  900 - 690 cm <sup>-1</sup> v.	Ar-H st.	sogenannte Benzolfinger, nur bei hoher Konzentration und/oder hoher Schichtdicke deutlich  Oft nicht alle Banden vorhanden besonders bei hoher Symmetrie - manchmal Dubletts		
	Kombinations- bzw. Obertöne			
	skel.			
	Ar-H def. (out of plane), skel		Ar-H def.	skel.
	mono	770 - 730 cm <sup>-1</sup> s.	910 - 890 cm <sup>-1</sup> m. 710 - 690 cm <sup>-1</sup> s.	
	o-	770 - 735 cm <sup>-1</sup> s.		
	m-	900 - 860 cm <sup>-1</sup> m. 810 - 750 cm <sup>-1</sup> s.	725 - 680 cm <sup>-1</sup> m.	
	p-	860 - 800 cm <sup>-1</sup> s.		
	1,2,3-	810 - 750 cm <sup>-1</sup> s.	725 - 680 cm <sup>-1</sup> m.	
	1,2,4-	900 - 860 cm <sup>-1</sup> m. 860 - 800 cm <sup>-1</sup> s.		
1,3,5-	900 - 810 cm <sup>-1</sup> s.	725 - 680 cm <sup>-1</sup> s.		
		(Skelettschwingungen fehlen manchmal). Bei Vorhandensein von Substituenten mit ausgeprägter Konjugation mit dem Ringsystem sind die angegebenen Grenzen ungültig.		



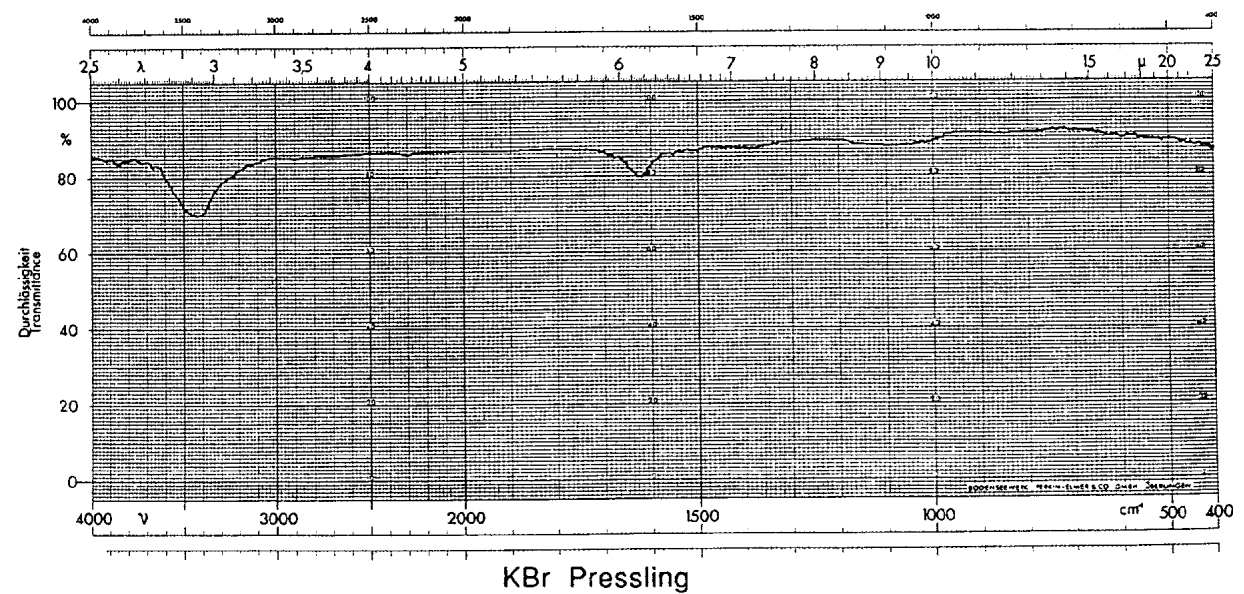
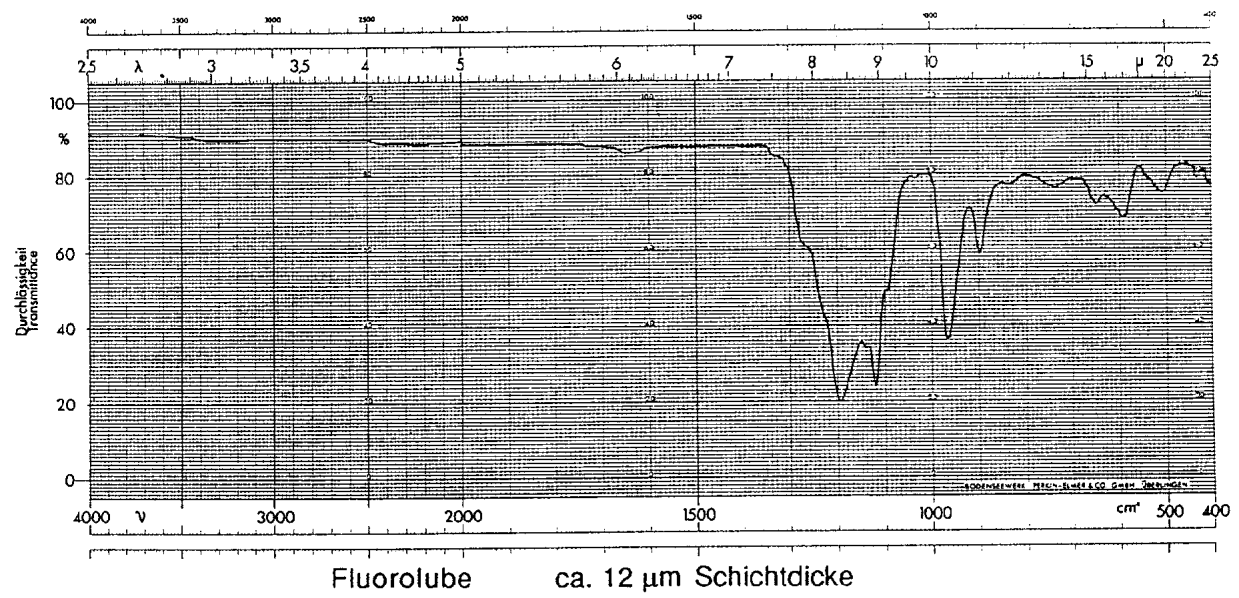
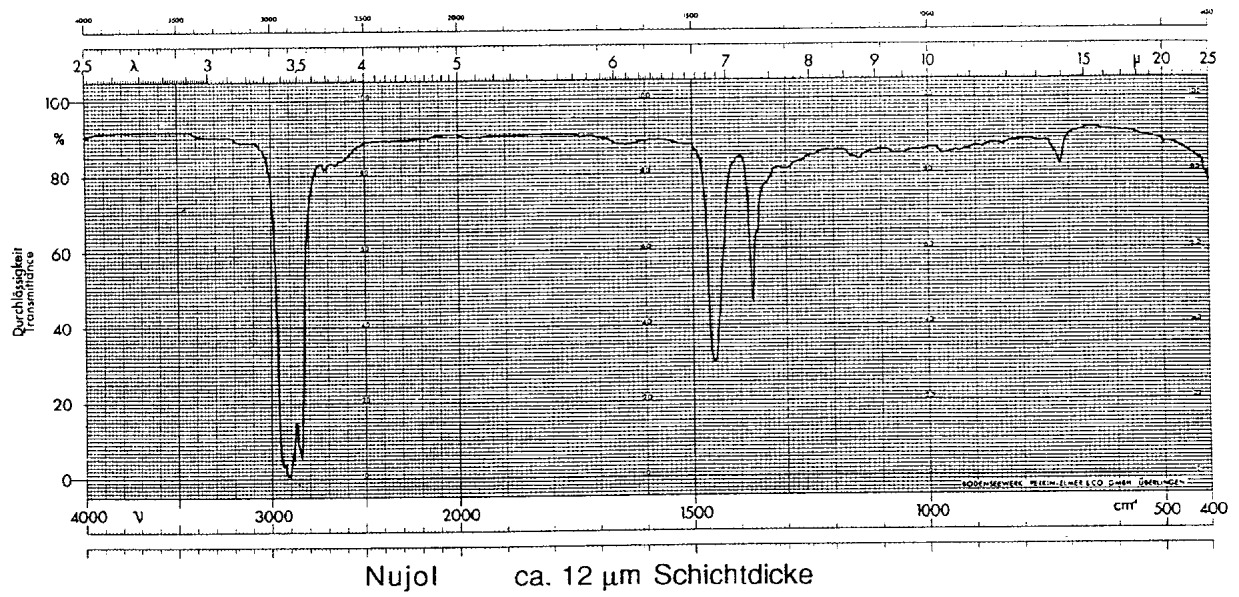


Absorption von substituierten aromatischen Verbindungen im Bereich 2000 - 1670  $\text{cm}^{-1}$   
 (im Vergleich zu realen Spektren stark überhöhte Darstellung)

**INFRAROTSPEKTROSKOPIE - SPERRGEBIETE, SUSPENSIONSMITTEL****Chloroform 0.2 mm Schichtdicke****Tetrachlorkohlenstoff 0.2 mm Schichtdicke****Schwefelkohlenstoff 0.2 mm Schichtdicke**

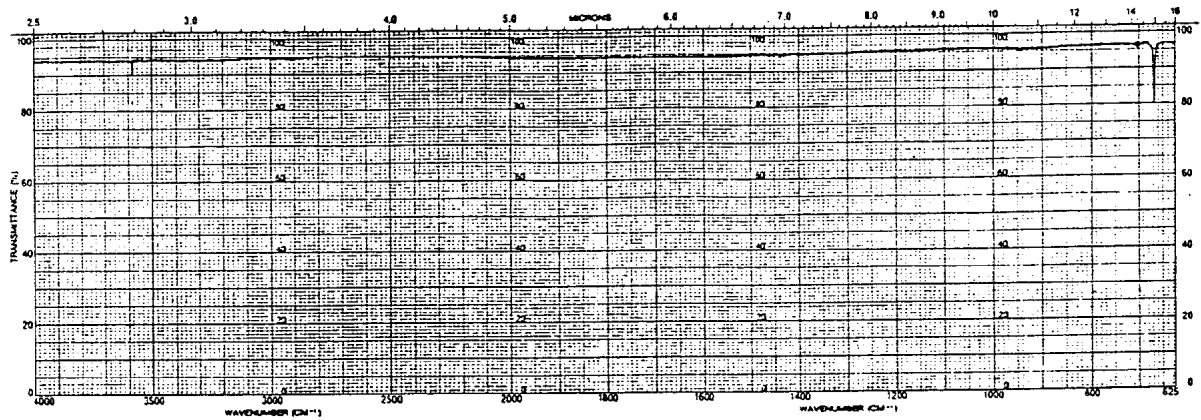


# T20

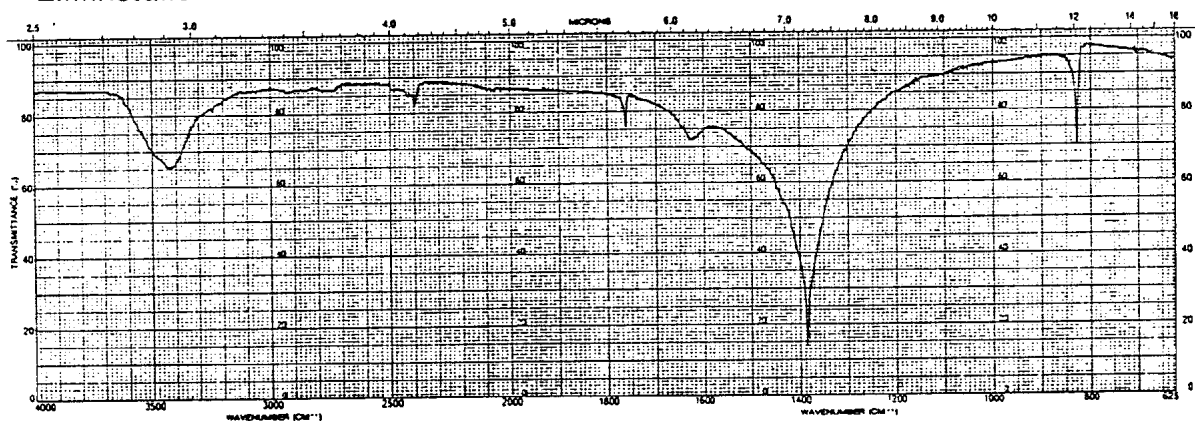


# INFRAROTSPEKTROSKOPIE - STÖRSIGNALE

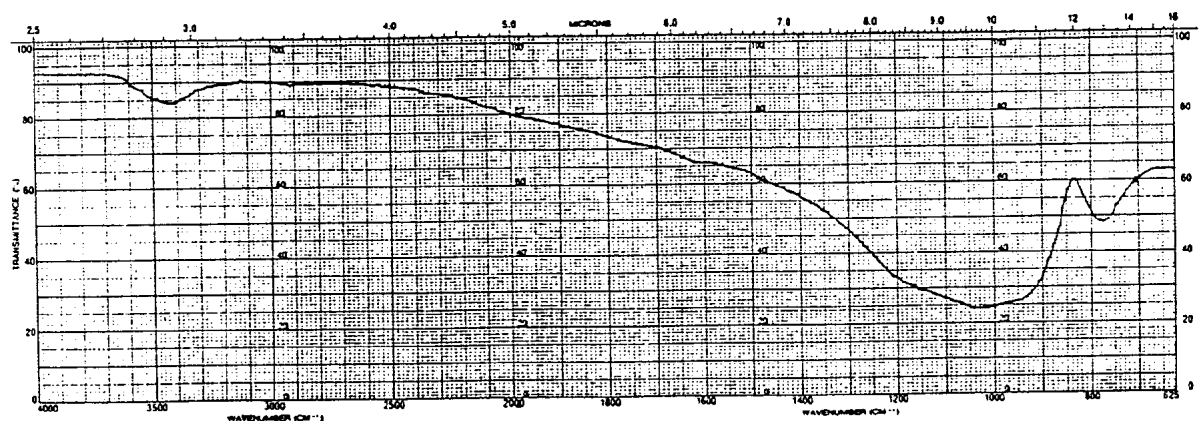
## 1. Anorganische Verunreinigungen



NaCl-Einkristall : Unbekannte, jedoch oft auftretende anorganische Verunreinigungen in Einkristallen

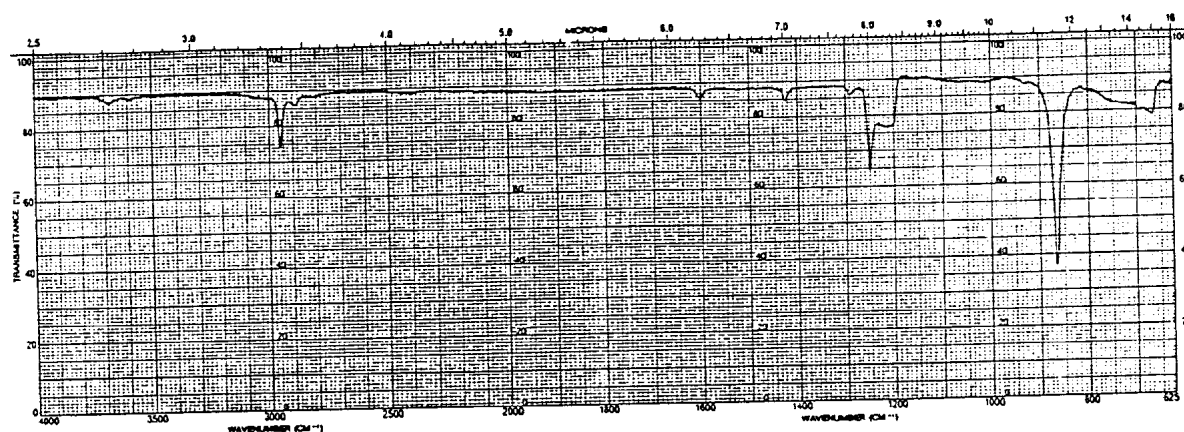


KNO<sub>3</sub> in KBr-Pressling : Diese Banden treten oft in KBr-Spektren von anorganischen Nitraten auf.

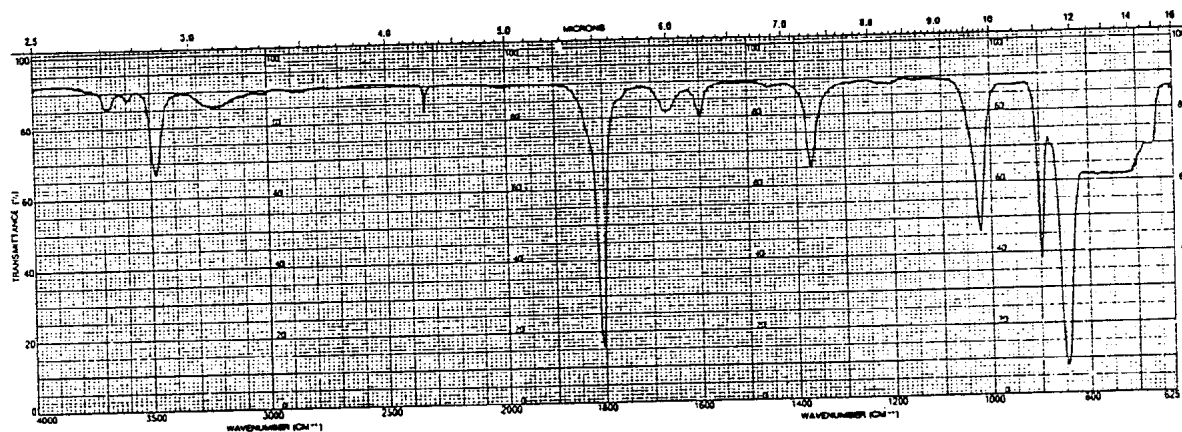


Glas in KBr-Pressling : Entsteht durch mechanischen Abrieb bei Verwendung einer ungeeigneten Glasunterlage für die Probenzubereitung von KBr- resp. Nujolsuspensionen.

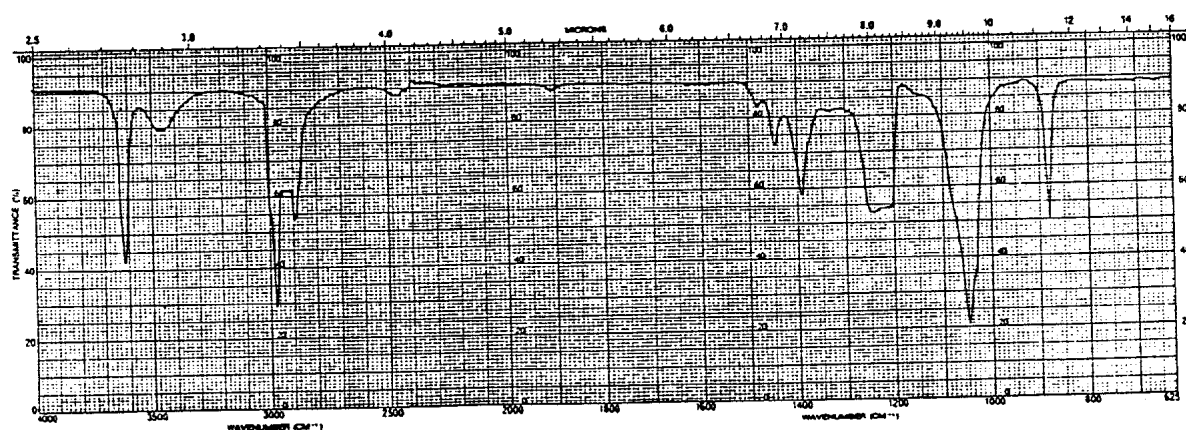
## 2. Organische Verunreinigungen



Tetramethylsilan : Verunreinigungen aus zurückgewonnenen resp. wiederverwendeten NMR-Proben



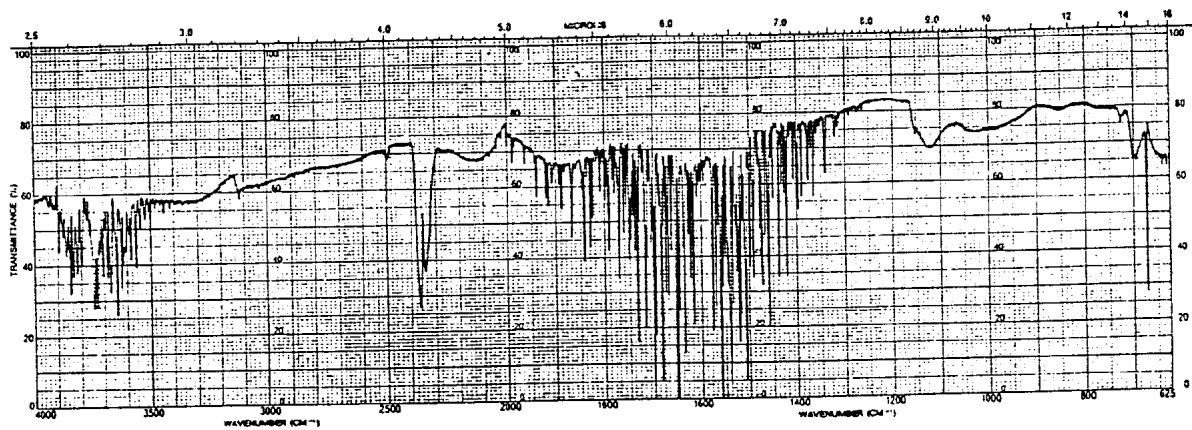
Phosgen in  $\text{CHCl}_3$  : Entsteht durch Oxydation von  $\text{CHCl}_3$  unter Einfluss von Licht und Luftsauerstoff



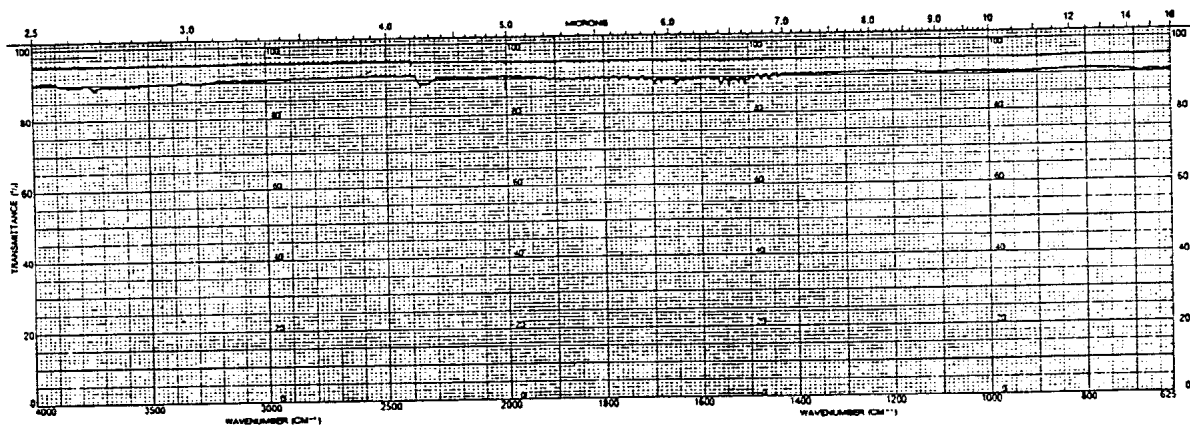
Chloroform Merck p.A. : Aufgenommen gegen reines  $\text{CHCl}_3$  in Zellen mit Schichtdicken von 0.2 mm (enthält Ethanol zur Stabilisierung)



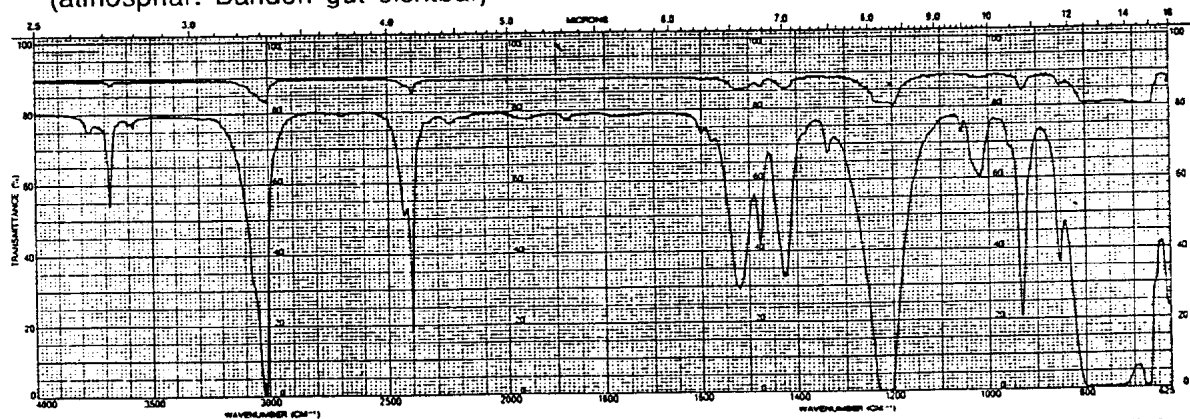
### 3. Kompensationsfehler



Atmosphärische Banden ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) : Atmosphär. Banden nicht kompensiert registriert (Einstrahlspektrum).



100 % T-Linie : Obere Kurve : optisch und elektronisch optimal eingestelltes Gerät (Gerät mit trockener Luft gespült); Untere Kurve : schlecht eingestelltes Gerät (atmosphär. Banden gut sichtbar)



Chloroform : Obere Kurve : Schlecht gepaarte Lösungsmittelzellen, Schichtdickenunterschied  $\sim 5\%$  bei  $\sim 0.2$  mm Schichtdicke; Untere Kurve:  $\text{CHCl}_3$ -Spektrum, Schichtdicke  $\sim 0.2$  mm.

**Abschätzung der chemischen Verschiebungen in mehrfach substituierten Alkanen**  
 ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

---

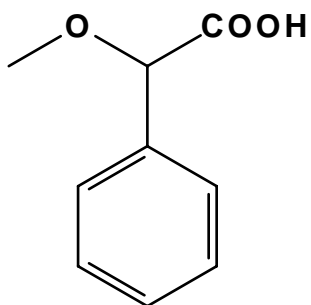
$$\delta_{\text{CH}_2\text{R}_1\text{R}_2} = 1.25 + \sum_1^2 a_i$$

$$\delta_{\text{CHR}_1\text{R}_2\text{R}_3} = 1.50 + \sum_1^3 a_i$$

Substituent	$a_i$
-Alkyl	0.0
-C=C-	0.8
-C≡C-	0.9
-Phenyl	1.3
-Cl	2.0
-Br	1.9
-I	1.4
-OH	1.7
-O-Alkyl	1.5
-O-Phenyl	2.3
-OCO-Alkyl	2.7
-OCO-Phenyl	2.9
-NH <sub>2</sub>	1.0
-N-Alkyl <sub>2</sub>	1.0
-NO <sub>2</sub>	3.0
-S-Alkyl	1.0
-CHO	1.2
-CO-Alkyl	1.2
-COOH	0.8
-COO-Alkyl	0.7
-CN	1.2

Beispiel:

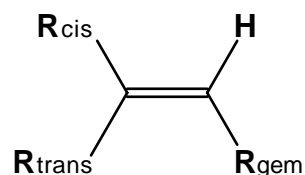
Grundwert:	1.5
-O-Alkyl:	1.5
-COOH	0.8
-Phenyl	1.3
Abgeschätzt:	5.1
Experimentell:	4.8





**Abschätzung der chemischen Verschiebung für Protonen an einer Doppelbindung** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

$$\delta_{\text{C=CH}} = 5.25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$$



Substituent R	$Z_{\text{gem}}$	$Z_{\text{cis}}$	$Z_{\text{trans}}$
-H	0	0	0
-Alkyl	0.45	– 0.22	– 0.28
-Alkyl-Ring <sup>1)</sup>	0.69	– 0.25	– 0.28
-CH <sub>2</sub> -Aromat	1.05	– 0.29	– 0.32
-CH <sub>2</sub> X (X: F, Cl, Br)	0.70	0.11	– 0.04
-CHF <sub>2</sub>	0.66	0.32	0.21
-CF <sub>3</sub>	0.66	0.61	0.32
-CH <sub>2</sub> O	0.64	– 0.01	– 0.02
-CH <sub>2</sub> N	0.58	– 0.10	– 0.08
-CH <sub>2</sub> S	0.71	– 0.13	– 0.22
-CH <sub>2</sub> CO, CH <sub>2</sub> CN	0.69	– 0.08	– 0.06
-C=C isoliert	1.00	– 0.09	– 0.23
-C=C konjugiert <sup>2)</sup>	1.24	0.02	– 0.05
-C≡C	0.47	0.38	0.12
-Aromat frei drehbar	1.38	0.36	– 0.07
-Aromat fixiert <sup>3)</sup>	1.60	–	– 0.05
-Aromat o-substituiert	1.65	0.19	0.09
-F	1.54	– 0.40	– 1.02
-Cl	1.08	0.18	0.13
-Br	1.07	0.45	0.55
-I	1.14	0.81	0.88

- 1) Das Inkrement "Alkyl-Ring" ist zu verwenden, wenn der Substituent und die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur sind.
- 2) Das Inkrement "C=C konjugiert" ist zu verwenden, wenn entweder die Doppelbindung oder der C=C-Substituent mit weiteren Substituenten konjugiert ist (mindestens 6  $\pi$ -Elektronen).
- 3) Das Inkrement "Aromat fixiert" ist zu verwenden, wenn die mit dem Aromaten konjugierte Doppelbindung Teil eines Ringes ist, welcher mit dem Aromaten kondensiert ist (z.B. 1,2-Dihydronaphthalin).

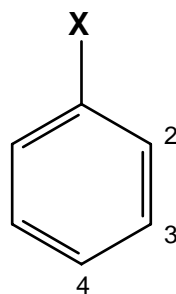
**Abschätzung der chemischen Verschiebung für Protonen an einer Doppelbindung** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

Substituent R	$Z_{\text{gem}}$	$Z_{\text{cis}}$	$Z_{\text{trans}}$
-OR, R aliphatisch	1.22	– 1.07	– 1.21
-OR, R ungesättigt	1.21	– 0.60	– 1.00
-OCOR	2.11	– 0.35	– 0.64
-NH <sub>2</sub>	0.80	– 1.26	– 1.21
-NHR, R aliphatisch	0.80	– 1.26	– 1.21
-NR <sub>2</sub> , R aliphatisch	0.80	– 1.26	– 1.21
-NHR, R ungesättigt	1.17	– 0.53	– 0.99
-NRR', R ungesättigt R' beliebig	1.17	– 0.53	– 0.99
-NCOR	2.08	– 0.57	– 0.72
-N=N-Phenyl	2.39	1.11	0.67
-NO <sub>2</sub>	1.87	1.30	0.62
-SR	1.11	– 0.29	– 0.13
-SOR	1.27	0.67	0.41
-SO <sub>2</sub> R	1.55	1.16	0.93
-SCOR <sup>–</sup>	1.41	0.06	0.02
-SCN	0.80	1.17	1.11
-SF <sub>5</sub>	1.68	0.61	0.49
-CHO	1.02	0.95	1.17
-CO isoliert	1.10	1.12	0.87
-CO konjugiert <sup>1)</sup>	1.06	0.91	0.74
-COOH isoliert	0.97	1.41	0.71
-COOH konjugiert <sup>1)</sup>	0.80	0.98	0.32
-COOR isoliert	0.80	1.18	0.55
-COOR konjugiert <sup>1)</sup>	0.78	1.01	0.46
-CONR <sub>2</sub>	1.37	0.98	0.46
-COCl	1.11	1.46	1.01
-CN	0.27	0.75	0.55
-PO(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.66	0.88	0.67
-OPO (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.33	– 0.34	– 0.66

<sup>1)</sup> Das Inkrement "konjugiert" ist zu verwenden, wenn entweder die Doppelbindung oder der Substituent mit weiteren Substituenten konjugiert ist (mindestens 6  $\pi$ -Elektronen).

**Einfluss eines Substituenten auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen in Benzol** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

$$\delta_{H_i} = 7.26 + Z_i$$



Substituent X	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
-H	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	- 0.20	- 0.12	- 0.22
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	- 0.14	- 0.06	- 0.17
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0.13	- 0.08	- 0.18
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.02	- 0.08	- 0.21
-CH <sub>2</sub> Cl	0.00	0.00	0.00
-CF <sub>3</sub>	0.32	0.14	0.20
-CCl <sub>3</sub>	0.64	0.13	0.10
-CH <sub>2</sub> OH	- 0.07	- 0.07	- 0.07
-CH=CH <sub>2</sub>	0.06	- 0.03	- 0.10
-CH=CH-Phenyl	0.15	- 0.01	- 0.16
-C≡CH	0.15	- 0.02	- 0.01
-C≡C-Phenyl	0.19	0.02	0.00
-Phenyl	0.37	0.20	0.10
-F	- 0.26	0.00	- 0.20
-Cl	0.03	- 0.02	- 0.09
-Br	0.18	- 0.08	- 0.04
-I	0.39	- 0.21	0.00
-OH	- 0.56	- 0.12	- 0.45
-OCH <sub>3</sub>	- 0.48	- 0.09	- 0.44
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	- 0.46	- 0.10	- 0.43
-O-Phenyl	- 0.29	- 0.05	- 0.23
-OCOCH <sub>3</sub>	- 0.25	0.03	- 0.13
-OCO-Phenyl	- 0.09	0.09	- 0.08
-OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	- 0.05	0.07	- 0.01

**Einfluss eines Substituenten auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen in Benzol** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

Substituent X	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
-NH <sub>2</sub>	- 0.75	- 0.25	- 0.65
-NHCH <sub>3</sub>	- 0.80	- 0.22	- 0.68
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0.66	- 0.18	- 0.67
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I <sup>-</sup>	0.69	0.36	0.31
-NHCOCH <sub>3</sub>	0.12	- 0.07	- 0.28
-N(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub>	- 0.16	0.05	- 0.02
-NHNH <sub>2</sub>	- 0.60	- 0.08	- 0.55
-N=N-Phenyl	0.67	0.20	0.20
-NO	0.58	0.31	0.37
-NO <sub>2</sub>	0.95	0.26	0.38
-SH	- 0.08	- 0.16	- 0.22
-SCH <sub>3</sub>	- 0.08	- 0.10	- 0.24
-S-Phenyl	0.06	- 0.09	- 0.15
-SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.60	0.26	0.33
-SO <sub>2</sub> Cl	0.76	0.35	0.45
-CHO	0.56	0.22	0.29
-COCH <sub>3</sub>	0.62	0.14	0.21
-COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.63	0.13	0.20
-COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.44	0.05	0.05
-CO-Phenyl	0.47	0.13	0.22
-COOH	0.85	0.18	0.27
-COOCH <sub>3</sub>	0.71	0.11	0.21
-COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.70	0.09	0.19
-COO-Phenyl	0.90	0.17	0.27
-CONH <sub>2</sub>	0.61	0.10	0.17
-COCl	0.84	0.22	0.36
-COBr	0.80	0.21	0.37
-CH=N-Phenyl	~ 0.6	~ 0.2	~ 0.2
-CN	0.36	0.18	0.28
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.22	- 0.02	- 0.02
-PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.48	0.16	0.24

**Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen in aliphatischen Verbindungen** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

$$\delta = -2.3 + \sum_i Z_i + \sum_j S_j + \sum_k K_k$$

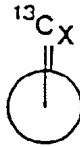
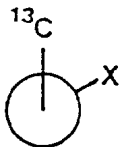
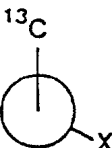

Substituent	Inkrement $Z_i$ für Substituenten in Stellung			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
-H	0.0	0.0	0.0	0.0
-C (sp <sup>3</sup> ) (*)	9.1	9.4	- 2.5	0.3
-Epoxy (*)	21.4	2.8	- 2.5	0.3
-C=C- (*)	19.5	6.9	- 2.1	0.4
-C $\equiv$ C-	4.4	5.6	- 3.4	- 0.6
-Phenyl	22.1	9.3	- 2.6	0.3
-F	70.1	7.8	- 6.8	0.0
-Cl	31.0	10.0	- 5.1	- 0.5
-Br	18.9	11.0	- 3.8	- 0.7
-I	-7.2	10.9	- 1.5	- 0.9
-O- (*)	49.0	10.1	- 6.2	0.3
-O-CO <sup>-</sup>	56.5	6.5	- 6.0	0.0
-O-NO	54.3	6.1	- 6.5	- 0.5
-N (sp <sup>3</sup> ) (*)	28.3	11.3	- 5.1	0.0
-N <sup>+</sup> (sp <sup>3</sup> ) (*)	30.7	5.4	- 7.2	- 1.4
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	26.0	7.5	- 4.6	0.0
-NO <sub>2</sub>	61.6	3.1	- 4.6	- 1.0
-NC	31.5	7.6	- 3.0	0.0
-S <sup>-</sup> (*)	10.6	11.4	- 3.6	- 0.4
-S-CO <sup>-</sup>	17.0	6.5	- 3.1	0.0
-SO <sup>-</sup> (*)	31.1	7.0	- 3.5	0.5
-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (*)	30.3	7.0	- 3.7	0.3
-SO <sub>2</sub> Cl	54.5	3.4	- 3.0	0.0
-SCN	23.0	9.7	- 3.0	0.0
-CHO	29.9	-0.6	- 2.7	0.0
-CO <sup>-</sup>	22.5	3.0	- 3.0	0.0
-COOH	20.1	2.0	- 2.8	0.0
-COO <sup>-</sup>	24.5	3.5	- 2.5	0.0
-COOR	22.6	2.0	- 2.8	0.0
-CONR <sub>2</sub>	22.0	2.6	- 3.2	- 0.4
-COCl	33.1	2.3	- 3.6	0.0
-CSNR <sub>2</sub>	33.1	7.7	- 2.5	0.6
-C=NOH syn	11.7	0.6	- 1.8	0.0
-C=NOH anti	16.1	4.3	- 1.5	0.0
-CN	3.1	2.4	- 3.3	- 0.5
-Sn (sp <sup>3</sup> )	- 5.2	4.0	- 0.3	0.0

(\*) Siehe "Sterische Korrekturen S" (nächste Seite)

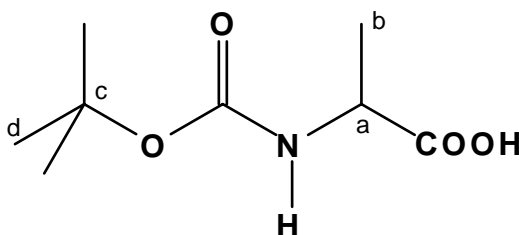
**Sterische Korrekturen S**

Betrachtetes $^{13}\text{C}$ -Zentrum	Anzahl Nicht-H-Substituenten am $\alpha$ -Atom (für jeden $\alpha$ -Substituenten, der auf Seite T6 mit (*) bezeichnet ist)			
	1	2	3	4
primär ( $\text{CH}_3$ )	0.0	0.0	- 1.1	- 3.4
sekundär ( $\text{CH}_2$ )	0.0	0.0	- 2.5	- 7.5
tertiär ( $\text{CH}$ )	0.0	- 3.7	- 9.5	- 15.0
quaternär ( $\text{C}$ )	- 1.5	- 8.4	- 15.0	- 25.0

**Konformationskorrekturen K für  $\gamma$ -Substituenten**

Konformation		K
synperiplanar		- 4.0
synclinal		- 1.0
anticlinal		0.0
antiperiplanar		2.0
nicht fixiert	—	0.0

**Beispiel:** Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von N-t-Butoxycarbonylalanin



a)	Grundwert:	-	2.3
	1 $\alpha$ C		9.1
	1 $\alpha$ C O OH		20.1
	1 $\alpha$ NH		28.3
	1 $\beta$ C O O		2.0
	1 $\delta$ C		0.3
	<u>S(t,2)</u>	-	3.7
	Abgeschätzt:		53.8
	Experimentell:		49.0

b)	Grundwert:	-	2.3
	1 $\alpha$ C		9.1
	1 $\beta$ C O OH		2.0
	1 $\beta$ NH		11.3
	1 $\gamma$ C O O	-	2.8
	<u>S(p,3)</u>	-	1.1
	Abgeschätzt:		16.2
	Experimentell:		17.3

c)	Grundwert	-	2.3
	3 $\alpha$ C		27.3
	1 $\alpha$ O C O		56.5
	1 $\gamma$ NH	-	5.1
	1 $\delta$ C		0.3
	<u>3S(q,1)</u>	-	4.5
	Abgeschätzt:		72.2
	Experimentell:		78.1

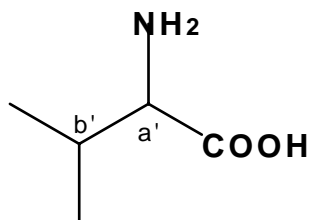
d)	Grundwert:	-	2.3
	1 $\alpha$ C		9.1
	2 $\beta$ C		18.8
	1 $\beta$ O C O		6.5
	1 $\delta$ NH		0.0
	<u>S(p,4)</u>	-	3.4
	Abgeschätzt:		28.7
	Experimentell:		28.1

Die mit Hilfe der Additivitätsregel für die Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen aliphatischer Kohlenstoffe berechneten Werte weichen meist weniger als etwa 5 ppm von den experimentellen Werten ab. Grössere Abweichungen sind für stark verzweigte Systeme (vor allem für quaternäre Kohlenstoffe) zu erwarten. Für chemische Verschiebungen über etwa 90 ppm und für polyhalogenierte Kohlenstoffe sind die Abweichungen oft so gross, dass die Regel für diese Fälle unbrauchbar ist.

## T32

Als Grundwerte können auch chemische Verschiebungen von einer Referenzverbindung eingesetzt werden, deren Struktur der vermuteten Struktur ähnlich ist. Für die in der Referenzverbindung fehlenden (überschüssigen) Strukturelemente werden die entsprechenden Inkremente addiert (subtrahiert).

Beispiel: Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von (a) und (b) in N-t-Butoxycarbonylalanin durch Verwendung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen in Valin als Grundwerte (a', b')

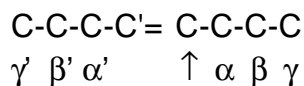


a)	Grundwert:	61.6
	+1 $\beta\text{COO}$	2.0
	+1 $\delta\text{C}$	0.3
	+S(t,2)	– 3.7
	–2 $\beta\text{C}$	– 18.8
	<u>–S(t,3)</u>	<u>9.5</u>
	Abgeschätzt:	50.9
	Experimentell:	49.0

b)	Grundwert:	30.2
	+1 $\gamma\text{COO}$	– 2.8
	+S(p,3)	– 1.1
	–2 $\alpha\text{C}$	– 18.2
	<u>–S(t,3)</u>	<u>9.5</u>
	Abgeschätzt:	17.6
	Experimentell:	17.3



**Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffe in unsubstituierten Alkenen** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)



Grundwert: 123.3

Inkremete für C-Substituenten:

-am betrachteten C-Atom (C)

$\alpha$	10.6
$\beta$	4.9
$\gamma$	-1.5

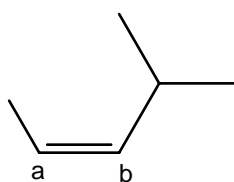
-am benachbarten C-Atom (C')

$\alpha'$	-7.9
$\beta'$	-1.8
$\gamma'$	1.5

Sterische Korrekturen:

-für jedes Paar cis-ständiger $\alpha, \alpha'$ -Substituenten:	-1.1
-für ein Paar geminaler $\alpha, \alpha$ -Substituenten:	-4.8
-für ein Paar geminaler $\alpha', \alpha'$ -Substituenten:	2.5
-wenn ein oder mehrere $\beta$ -Substituenten vorhanden:	2.3

Beispiel: Abschätzung der chemischen Verschiebungen in cis-4-Methyl-2-penten

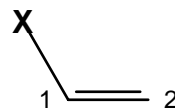


a)	Grundwert:	123.3
	$1\alpha\text{C}$	10.6
	$1\alpha'\text{C}$	- 7.9
	$2\beta'\text{C}$	- 3.6
	Korrektur:	
	<u>cis <math>\alpha, \alpha'</math></u>	<u>- 1.1</u>
	Abgeschätzt:	121.3
	Experimentell:	121.8

b)	Grundwert:	123.3
	$1\alpha\text{C}$	-10.6
	$2\beta\text{C}$	9.8
	$1\alpha'\text{C}$	- 7.9
	Korrektur:	
	<u>cis <math>\alpha, \alpha'</math></u>	<u>- 1.1</u>
	<u><math>1\beta</math>-Substituent</u>	<u>2.3</u>
	Abgeschätzt:	137.0
	Experimentell:	138.8

**Einfluss eines Substituenten auf die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen in Vinylverbindungen** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

$$\delta_{\text{C}_i} = 123.3 + Z_i$$



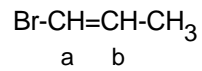
Substituent X	$Z_1$	$Z_2$
-H	0.0	0.0
-CH <sub>3</sub>	12.9	-7.4
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	17.2	-9.8
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15.7	-8.8
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.7	-12.0
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	14.6	-8.9
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	26.0	-14.8
-CH <sub>2</sub> Cl	10.2	-6.0
-CH <sub>2</sub> Br	10.9	-4.5
-CH <sub>2</sub> I	14.2	-4.0
-CH <sub>2</sub> OH	14.2	-8.4
-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	12.3	-8.8
-CH=CH <sub>2</sub>	13.6	-7.0
-C≡CH	-6.0	5.9
-Phenyl	12.5	-11.0
-F	24.9	-34.3
-Cl	2.8	-6.1
-Br	-8.6	-0.9
-I	-38.1	7.0
-OCH <sub>3</sub>	29.4	-38.9
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28.8	-37.1
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28.1	-40.4
-OCOCH <sub>3</sub>	18.4	-26.7
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28.0 *	-32.0 *
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19.8	-10.6
-N-Pyrrolidonyl	6.5	-29.2
-NO <sub>2</sub>	22.3	-0.9
-NC	-3.9	-2.7
-SCH <sub>2</sub> -Phenyl	18.5	-16.4
-SO <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	14.3	7.9
-CHO	15.3	14.5
-COCH <sub>3</sub>	13.8	4.7
-COOH	5.0	9.8
-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.3	7.0
-COCl	8.1	14.0
-CN	-15.1	14.2
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	16.9	6.7
-SiCl <sub>3</sub>	8.7	16.1

\* Abgeschätzte Werte

# T35

Mit Hilfe der Vinylinkremente können auch die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von mehrfach substituierten C=C-Doppelbindungen abgeschätzt werden.

Beispiel: Abschätzung der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen in 1-Brom-1-propen



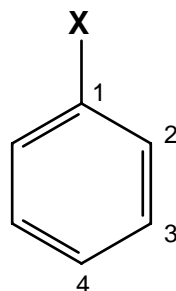
(a)	Grundwert:	123.3
	$Z_1$ (Br)	-8.6
	$Z_2$ (CH <sub>3</sub> )	-7.4
	Abgeschätzt:	107.3
	Experimentell:	108.9 (cis)
		104.7 (trans)

(b)	Grundwert:	123.3
	$Z_2$ (Br)	-0.9
	$Z_1$ (CH <sub>3</sub> )	12.9
	Abgeschätzt:	135.3
	Experimentell:	129.4 (cis)
		132.7(trans)

**Einfluss eines Substituenten auf die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen im mono-substituierten Benzol**

 ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS, vgl. auch D.F. Ewing, Org. Magn. Res. 12, 499 (1979))

$$\delta_{\text{C}_i} = 128.5 + Z_i$$



Substituent X	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
-H	0.0	0.0	0.0	0.0
-CH <sub>3</sub>	9.2	0.7	-0.1	-3.0
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	15.7	-0.6	-0.1	-2.8
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20.2	-2.2	-0.3	-2.8
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	14.2	-0.2	-0.2	-2.8
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	22.4	-3.3	-0.4	-3.1
-Cyclopropyl	15.1	-3.3	-0.6	-3.6
-CH <sub>2</sub> Cl	9.3	0.3	0.2	0.0
-CH <sub>2</sub> Br	9.5	0.7	0.3	0.2
-CF <sub>3</sub>	2.5	-3.2	0.3	3.3
-CCl <sub>3</sub>	16.3	-1.7	-0.1	1.8
-CH <sub>2</sub> OH	12.4	-1.2	0.2	-1.1
-Epoxy	9.2	-3.1	-0.1	-0.5
-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	14.9	-1.4	-0.2	-2.0
-CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	9.8	0.4	-0.1	-1.6
-CH <sub>2</sub> SOCH <sub>3</sub>	0.8	1.5	0.4	-0.2
-CH <sub>2</sub> CN	1.6	0.5	-0.8	-0.7
-CH=CH <sub>2</sub>	8.9	-2.3	-0.1	-0.8
-C≡CH	-6.2	3.6	-0.4	-0.3
-Phenyl	13.1	-1.1	0.5	-1.1
-F	34.8	-13.0	1.6	-4.4
-Cl	6.3	0.4	1.4	-1.9
-Br	-5.8	3.2	1.6	-1.6
-I	-34.1	8.9	1.6	-1.1

**Einfluss eines Substituenten auf die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen im mono-substituierten Benzol (Forts.)**

Substituent X	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
-OH	26.9	-12.8	1.4	-7.4
-ONa	39.6	-8.2	1.9	-13.6
-OCH <sub>3</sub>	31.4	-14.4	1.0	-7.7
-OCH=CH <sub>2</sub>	28.2	-11.5	0.7	-5.8
-OPhenyl	27.6	-11.2	-0.3	-6.9
-OCOCH <sub>3</sub>	22.4	-7.1	0.4	-3.2
-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	26.8	-8.4	0.9	-7.1
-OPO(OPhenyl) <sub>2</sub>	21.9	-8.4	1.2	-3.0
-OCN	25.0	-12.7	2.6	-1.0
-NH <sub>2</sub>	18.2	-13.4	0.8	-10.0
-NHCH <sub>3</sub>	21.4	-16.2	0.8	-11.6
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.5	-15.4	0.9	-11.5
-NHPhenyl	14.7	-10.6	0.9	-10.5
-N(Phenyl) <sub>2</sub>	19.8	-7.0	0.9	-5.6
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.1	-5.8	2.2	2.2
-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	19.5	-7.3	2.5	2.4
-NHCOCH <sub>3</sub>	9.7	-8.1	0.2	-4.4
-NHNH <sub>2</sub>	22.8	-16.5	0.5	-9.6
-N(CH <sub>3</sub> )NO	23.7	-9.5	0.8	-1.4
-N=N-Phenyl	24.0	-5.8	0.3	2.2
-N <sup>+</sup> ≡N	-12.7	6.0	5.7	16.0
-NC	-1.8	-2.2	1.4	0.9
-NCO	5.1	-3.7	1.1	-2.8
-NCS	3.0	-2.7	1.3	-1.0
-NO	37.4	-7.7	0.8	7.0
-NO <sub>2</sub>	19.9	-4.9	0.9	6.1

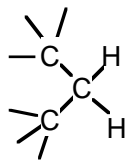
**Einfluss eines Substituenten auf die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen im mono-substituierten Benzol (Forts.)**

Substituent X	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
-SH	2.1	0.7	0.3	-3.2
-SCH <sub>3</sub>	10.0	-1.9	0.2	-3.6
-SC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.5	9.0	-0.3	0.0
-SPhenyl	7.3	2.5	0.6	-1.5
-SOCH <sub>3</sub>	17.6	-5.0	1.1	2.4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	12.3	-1.4	0.8	5.1
-SO <sub>2</sub> Cl	15.6	-1.7	1.2	6.8
-SO <sub>3</sub> H	15.0	-2.2	1.3	3.8
-SO <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	6.4	-0.6	1.5	5.9
-SCN	-3.7	2.5	2.2	2.2
-CHO	8.2	1.2	0.5	5.8
-COCH <sub>3</sub>	8.9	0.1	-0.1	4.4
-COCF <sub>3</sub>	-5.6	1.8	0.7	6.7
-COPhenyl	9.3	1.6	-0.3	3.7
-COOH	2.1	1.6	-0.1	5.2
-COO <sup>-</sup>	9.7	4.6	2.2	4.6
-COOCH <sub>3</sub>	2.0	1.2	-0.1	4.3
-CONH <sub>2</sub>	5.0	-1.2	0.1	3.4
-CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8.0	-1.5	-0.2	1.0
-COCl	4.7	2.7	0.3	6.6
-CSPhenyl	18.7	1.0	-0.6	2.4
-CN	-15.7	3.6	0.7	4.3
-P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.6	1.6	-0.6	-1.0
-P(Phenyl) <sub>2</sub>	8.9	5.2	0.0	0.1
-PO(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.6	3.6	-0.2	3.4
-PS(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.1	2.8	-0.4	3.4
-SiH <sub>3</sub>	-0.5	7.3	-0.4	1.3
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11.6	4.9	-0.7	0.4
-Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	13.4	7.4	-0.2	-0.3
-Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20.1	8.0	-0.1	-1.0

## Übersicht über die Bereiche der Kopplungskonstanten zwischen verschiedenartig gebundenen Protonen

X und Y stehen in den Formeln für beliebige Substituenten, |J| in Hz.

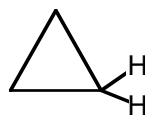
Geminale Kopplungen ( $^2J_{1H^1H}$ ):



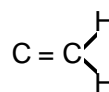
10 - 14



0 - 20

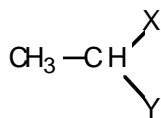


2 - 5

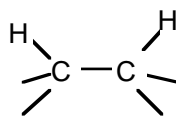


0 - 4

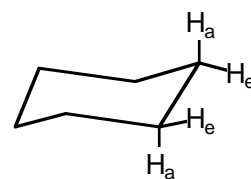
Vicinale Kopplungen ( $^3J_{1H^1H}$ ):



6 - 8



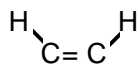
0 - 18



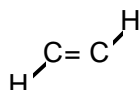
aa: 6 - 13

ae: 2 - 4

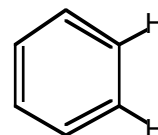
ee: 2 - 4



5 - 14



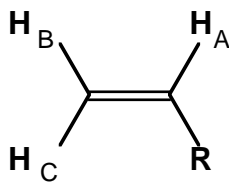
12 - 18



6 - 10

Es gilt immer:  $J_{trans} > J_{cis}$

R	$J_{AB}$	$J_{AC}$	$J_{BC}$
H-	11.6	19.1	2.5
CH <sub>3</sub> -	10.0	16.8	2.1
Phenyl-	11.1	17.9	1.0
CH <sub>3</sub> O-	7.0	14.1	(-) 2.0
		CH <sub>3</sub> CO-	10.7      18.7      1.3

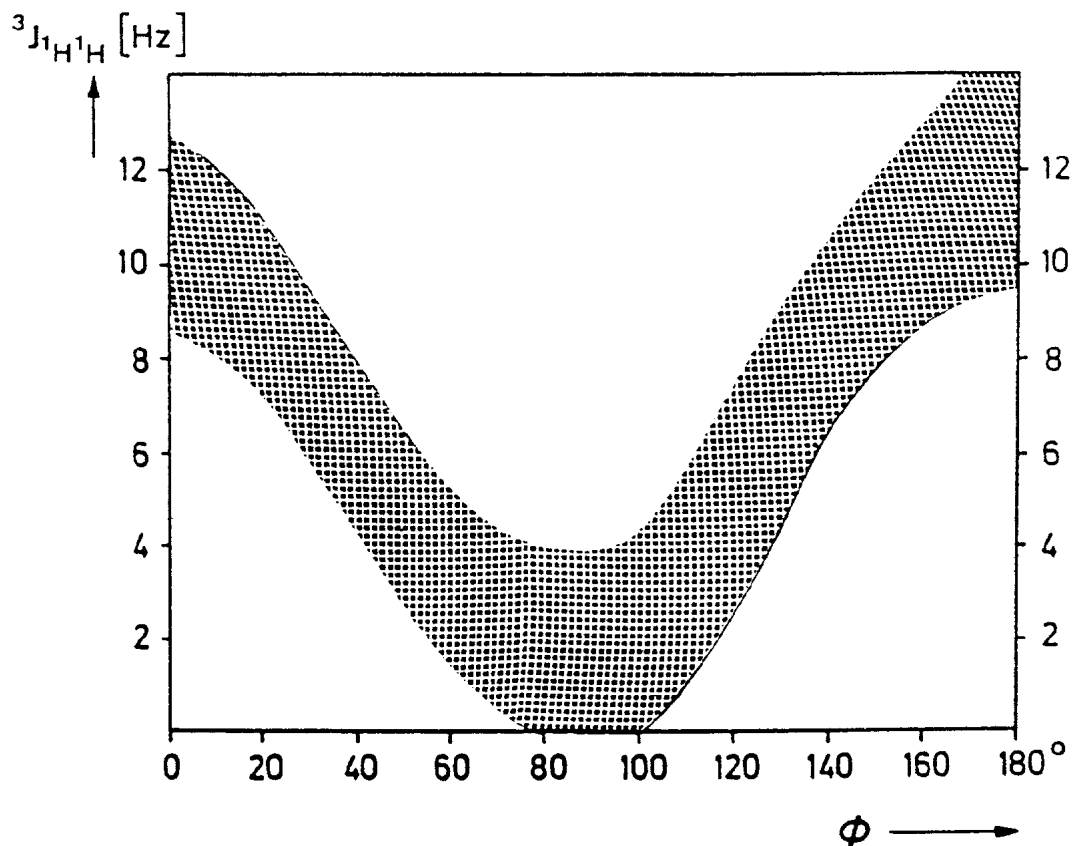


Die Abhängigkeit der Kopplungskonstante  $^3J_{1H^1H}$  vom Diederwinkel  $\phi$  lässt sich theoretisch durch die erstmals von Karplus und Conroy aufgestellte Beziehung vom Typ:

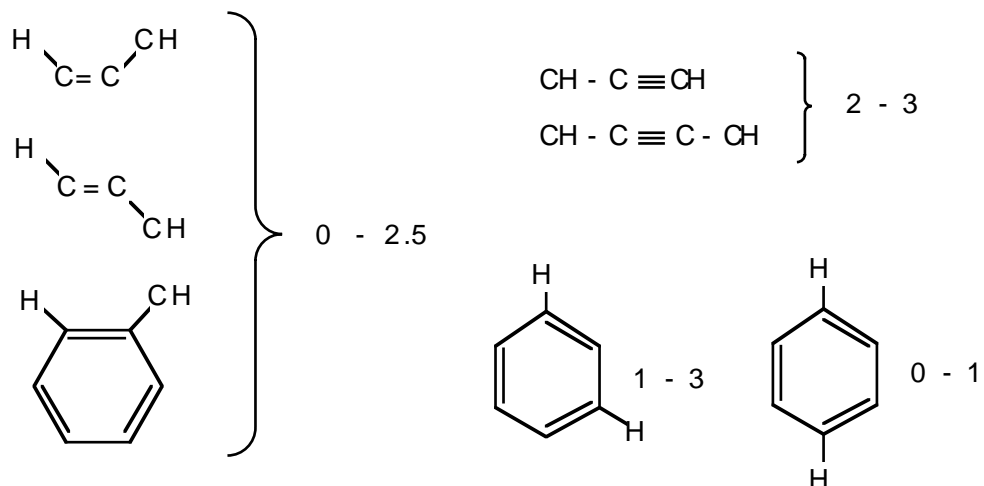
$$^3J_{1H^1H} [\text{Hz}] = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$$

voraussagen.

Je nach Wahl der Konstanten A, B und C ergeben sich unterschiedliche Kurven, die mit experimentellen Ergebnissen (vgl. dunkler Bereich in der Abbildung) qualitativ befriedigend übereinstimmen:



"Long-range" Kopplungen ( $\geq {}^4J_{1H1H}$ ):






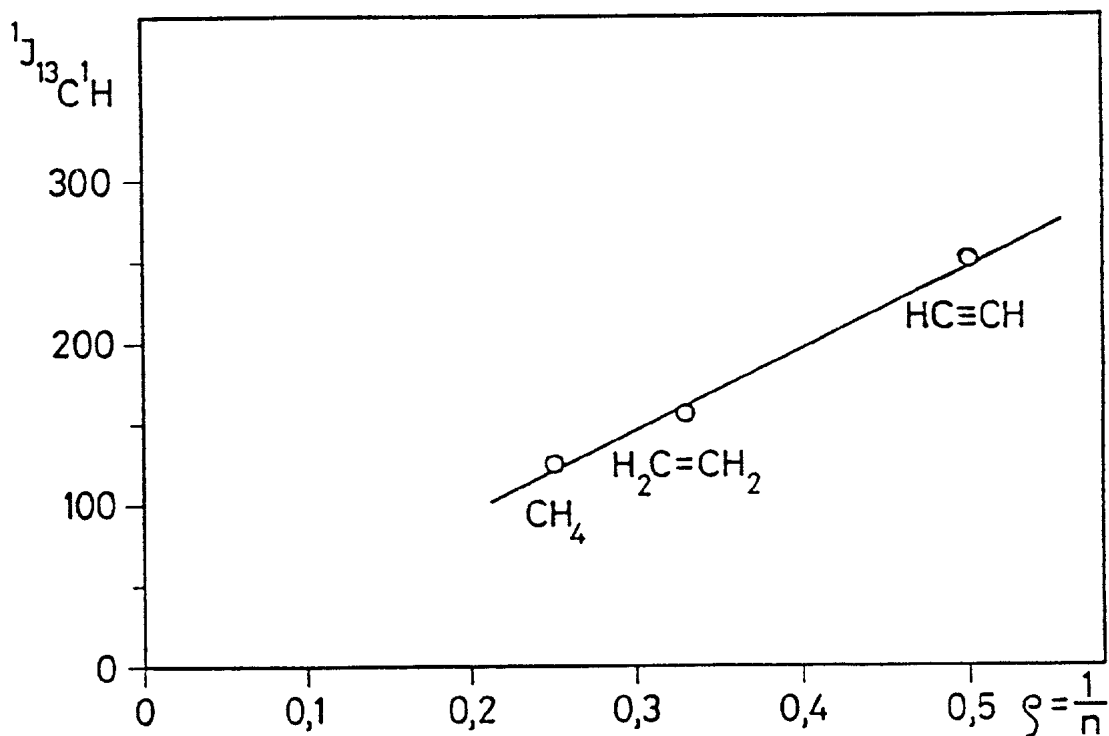
# Übersicht über die Bereiche der $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten

( $|J|$  in Hz)

Kopplungen über eine Bindung ( $^1J_{^{13}\text{C}^1\text{H}}$ )

$\text{CH}_4$	125	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	156
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	136		
$\text{CH}_3\text{OH}$	142		
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	146		156
$\text{CH}_3\text{Cl}$	150		
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	178		
$\text{CHCl}_3$	211	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	249

Für Kohlenwasserstoffe ist diese Kopplungskonstante ein Mass für den s-Charakter  $\rho = 1/n$  der Hybridisierung  $\text{sp}^{n-1}$  am betreffenden Kohlenstoffatom:

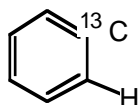


# T42

Kopplungen über zwei Bindungen (geminale Kopplungen;  $^2J_{^{13}\text{C}^1\text{H}}$ )

$^{13}\text{C} - \text{C} - \text{H}$       0 - 10

$^{13}\text{C} - \text{CO} - \text{H}$       ~ 25



1 - 4

Kopplungen über drei Bindungen (vicinale Kopplungen;  $^3J_{^{13}\text{C}^1\text{H}}$ )

$^{13}\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H}$       0 - 10

$^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (|J| in Hz)

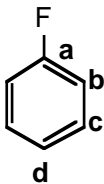
$^{13}\text{CH}_3 - ^{13}\text{CH}_3$       34,6

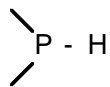
$^{13}\text{CH}_2 = ^{13}\text{CH}_2$       67.6

$^{13}\text{CH} \equiv ^{13}\text{CH}$       171.5

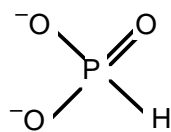
$^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (|J| in Hz)

		$ J _{\text{FH}}$	$ J _{\text{FC}}$
F			
CH <b>a</b>	(a)	45 - 80	~160
CH <b>b</b>	(b)	0 - 30	~20
CH <b>c</b>	(c)	0 - 4	~5

		$ J _{\text{FH}}$	$ J _{\text{FC}}$
F			
	(a)	-	245
	(b)	9	21
	(c)	6	8
	(d)	0	3

$^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten (|J| in Hz)


~200



~650

CH **a**

(a)

 $|J|_{\text{PH}}$ 

0.5

 $|J|_{\text{PC}}$ 

14

|

CH **b**

(b)

14

15

|

CH **c**

(c)

0

11

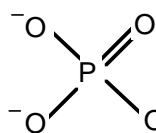
|

CH **d**

(d)

0

0

CH **a**

(a)

 $|J|_{\text{PH}}$ 

8

 $|J|_{\text{PC}}$ 

6

|

CH **b**

(b)

1

7

|

CH **c**

(c)

0

0

|

CH **d**

(d)

0

0

**<sup>1</sup>H-Chemische Verschiebungen in monosubstituierten Alkanen** ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

Substituent	Methyl -CH <sub>3</sub>	Ethyl -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		n-Propyl -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		Isopropyl -CH   -CH <sub>3</sub>		t-Butyl -CH <sub>3</sub>
-H	0.23	0.86	0.86	0.91	1.33	0.91	1.33	0.89
-CH=CH <sub>2</sub>	1.71	2.00	1.00					1.02
-CCH	1.80	2.16	1.15	2.10	1.50	0.97	2.59	1.22
-Phenyl	2.35	2.63	1.21	2.59	1.65	0.95	2.89	1.32
-F	4.27	4.36	1.24					1.34
-Cl	3.06	3.47	1.33	3.47	1.81	1.06	4.14	1.60
-Br	2.69	3.37	1.66	3.35	1.89	1.06	4.21	1.76
-I	2.16	3.16	1.88	3.16	1.88	1.03	4.24	1.95
-OH	3.39	3.59	1.18	3.49	1.53	0.93	3.94	1.22
-O-Alkyl	3.24	3.37	1.15	3.27	1.55	0.93	3.55	1.24
-OC≡C	3.5	3.7	1.3					
-O-Phenyl	3.73	3.98	1.38	3.86	1.70	1.05	4.51	1.31
-OCOCH <sub>3</sub>	3.67	4.05	1.21	3.98	1.56	0.97	4.94	1.45
-OCO-Phenyl	3.88	4.37	1.38	4.25	1.76	1.07	5.22	1.58
-OSO <sub>2</sub> -p-Tolyl	3.70	4.07	1.30	3.94	1.60	0.95	4.70	
-NH <sub>2</sub>	2.47	2.74	1.10	2.61	1.43	0.93	3.07	1.15
-NHCOCH <sub>3</sub>	2.71	3.21	1.12	3.18	1.55	0.96	4.01	1.28
-NO <sub>2</sub>	4.29	4.37	1.58	4.28	2.01	1.03	4.44	1.59
-SH	2.00	2.44	1.31	2.46	1.57	1.02	3.16	1.43
-S-Alkyl	2.09	2.49	1.25	2.43	1.59	0.98	2.93	1.39
-S-S-Alkyl	2.30	2.67	1.35	2.63	1.71	1.03		1.32
-CHO	2.20	2.46	1.13	2.42	1.67	0.97	2.39	1.07
-COCH <sub>3</sub>	2.09	2.47	1.05	2.32	1.56	0.93	2.54	1.12
-CO-Phenyl	2.55	2.92	1.18	2.86	1.72	1.02	3.58	
-COOH	2.08	2.36	1.16	2.31	1.68	1.00	2.56	1.23
-COOCH <sub>3</sub>	2.01	2.28	1.12	2.22	1.65	0.98	2.48	1.16
-CONH <sub>2</sub>	2.02	2.23	1.13	2.19	1.68	0.99	2.44	1.22
-C(CH <sub>3</sub> )=NOH	1.9	2.22; 2.40	1.09	2.25	1.56	0.91		1.15
-CN	1.98	2.35	1.31	2.29	1.71	1.11	2.67	1.37

**<sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen in monosubstituierten Alkanen**

(δ in ppm relativ zu TMS; Zahlen in Klammern entsprechen abgeschätzten Werten)

Substituent	Methyl	Ethyl		n-Propyl		Isopropyl		t-Butyl	
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH	-C	-CH <sub>3</sub>
-H	-2.3	6.5	6.5	16.1	16.3	16.1	16.3	23.3	24.6
-CH=CH <sub>2</sub>	18.7	27.4	13.4	36.2	22.4	13.6	32.3	33.8	29.4
-CCH	3.7	12.3	13.8	20.6	22.2	13.4	20.3	27.4	31.1
-Phenyl	21.4	29.1	15.8	38.3	24.8	13.8	34.3	34.6	31.4
-F	71.6	80.1	15.8	85.2	23.6	9.2	87.3	93.5	28.3
-Cl	25.6	39.9	18.9	46.8	26.3	11.6	53.7	66.7	34.6
-Br	9.6	27.6	19.4	35.6	26.4	13.0	44.8	62.1	36.4
-I	-24.0	-1.6	20.6	9.1	27.0	15.3	20.9	43.0	40.4
-OH	50.2	57.8	18.2	64.2	25.9	10.3	64.0	68.9	31.2
-OCH <sub>3</sub>	60.9	67.7	14.7	74.5	23.2	10.5	72.6	72.7	27.0
-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	57.6	66.0	15.4	72.5	23.2	10.7	(70.1)	(70.2)	(27.5)
-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54.9	(63.5)	(15.7)				68.5	73.0	28.5
-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	49.4	(60.2)	(15.9)				63.5	76.3	33.8
-O-Cyclohexyl	54.9	(64.5)	(15.5)	(71.0)	(23.5)	(10.5)	(68.8)	(73.1)	(28.2)
-OCH=CH <sub>2</sub>		63.6	14.6				(70.1)		
-O-Phenyl	54.8	63.2	14.9	69.4	22.8	10.6	69.3	(78.6)	(28.9)
-OCOCH <sub>3</sub>	51.5	60.4	14.4	66.2	22.4	10.5	67.5	79.9	28.1

**<sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen in monosubstituierten Alkanen (Forts.)**

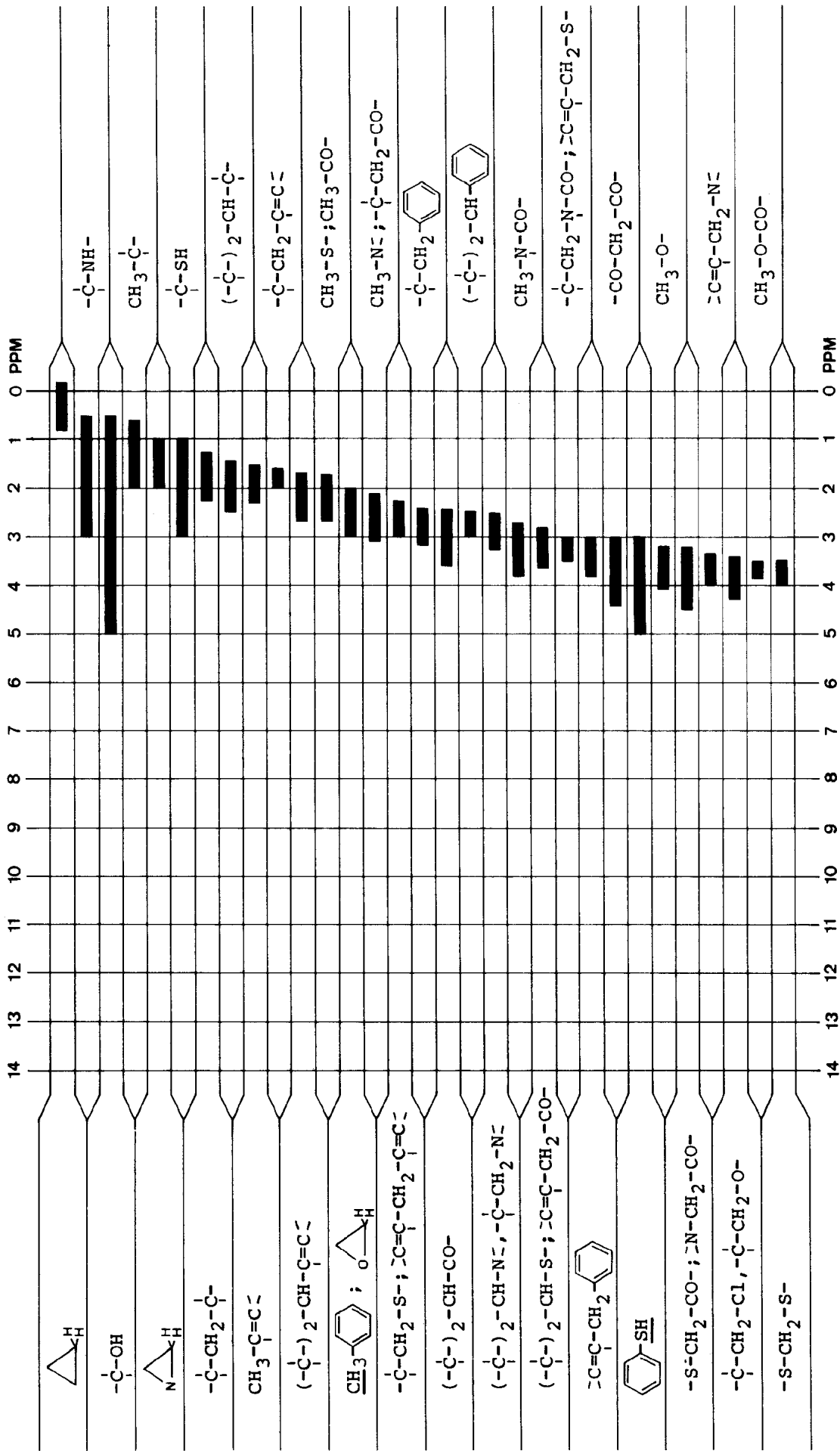
(δ in ppm relativ zu TMS)

Substituent	Methyl -CH <sub>3</sub>	Ethyl -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	n-Propyl -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Isopropyl -CH -CH <sub>3</sub>	t-Butyl -C -CH <sub>3</sub>
-NH <sub>2</sub>	28.3	36.9	44.6	43.0	47.2
-NHCH <sub>3</sub>	38.2	45.9	54.0	50.5	50.4
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	47.6	53.6	61.8	55.5	53.6
-NHCOCH <sub>3</sub>	26.1	34.4	40.7	40.5	49.9
-NC	26.8	36.4	43.4	45.5	54.0
-NO <sub>2</sub>	61.2	70.8	77.4	78.8	85.2
-SH	6.5	19.1	26.4	29.9	41.1
-SCH <sub>3</sub>	19.3	19.7	27.6	27.4	35.0
-SSCH <sub>3</sub>	22.0	31.8			
-SOCH <sub>3</sub>	40.1	14.7			
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	42.6	48.2	56.3	53.5	57.6
-SO <sub>2</sub> Cl	52.6	60.2	67.1	67.6	74.2
-SO <sub>3</sub> H	39.6	46.7	53.7	52.9	55.9
-CHO	31.3	36.7	45.7	41.1	42.4
-COCH <sub>3</sub>	30.7	35.2	45.2	41.6	44.3
-CO-Phenyl	25.7	31.7	40.4	35.2	43.5
-COOH	21.7	28.5	36.2	34.1	38.7
-COOCH <sub>3</sub>	20.6	27.2	35.6	34.1	38.7
-CONH <sub>2</sub>	22.3	29.0		34.9	
-COCl	33.6	41.0	48.9	46.5	49.4
-CN	1.7	10.8	19.3	19.8	28.1
		10.6	19.0	19.9	28.5

<sup>13</sup>C-Chemische Verschiebungen von Carbonylgruppen ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

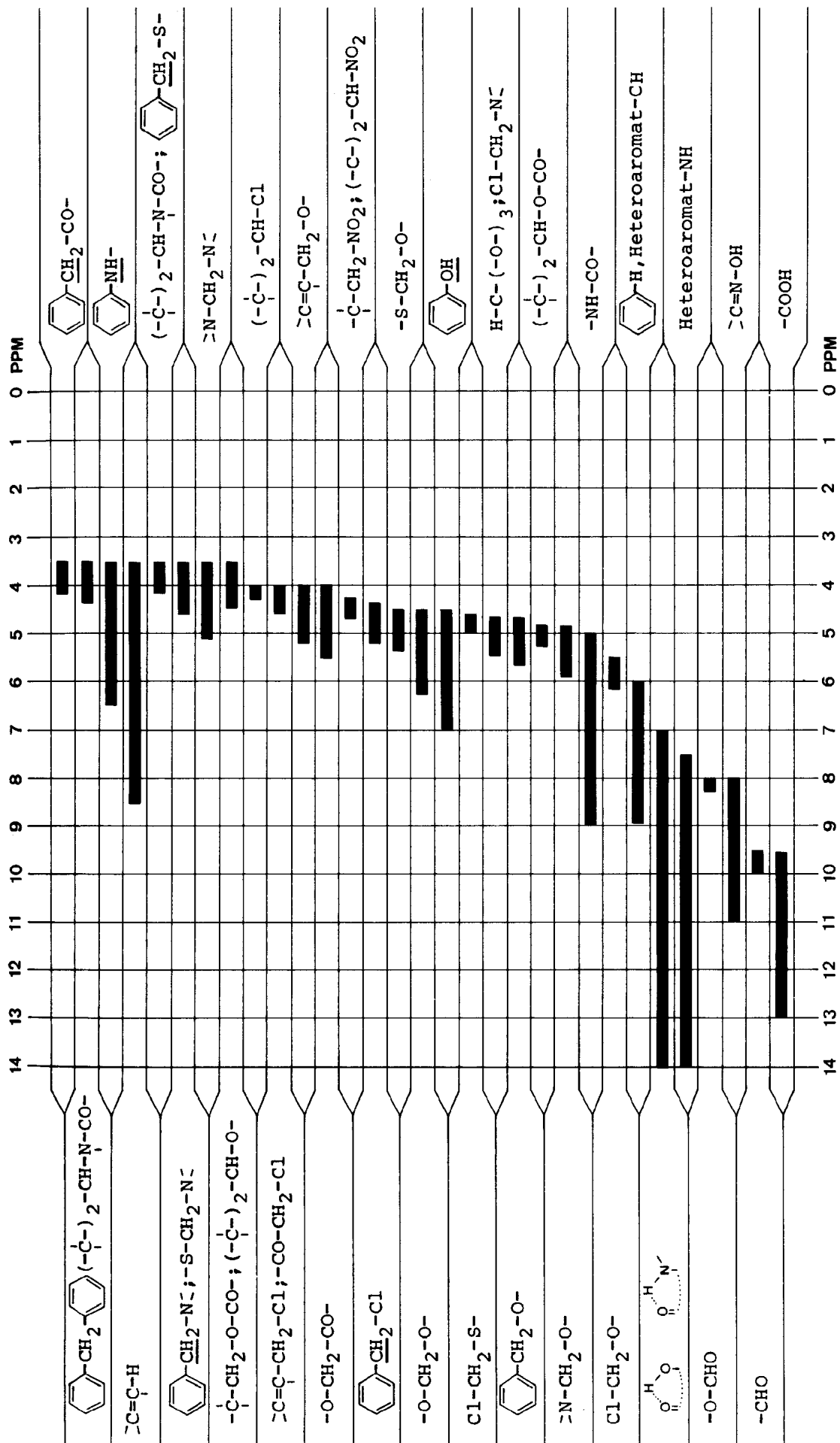
R	R-CHO	R-COCH <sub>3</sub>	R-COOH	R-COO <sup>-</sup>	R-COOCH <sub>3</sub>	R-CONH <sub>2</sub>	R-COOCOR	R-COCl
-H	197.0	199.7	166.3	171.3	161.6	167.6	158.5	
-CH <sub>3</sub>	200.5	206.7	176.9	182.6	171.3	173.4	167.4	170.4
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	202.7	207.6	180.4	185.1	173.3	177.2	170.3	174.7
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	204.6	211.8	184.1		177.4		172.8	178.0
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	205.6	213.5	185.9	188.6	178.8	180.9	173.9	180.3
-n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	202.6	207.9	180.7	183.1	174.4	176.3	169.4	173.8
-CH <sub>2</sub> Cl	193.3	200.1	173.8	175.9	167.8	168.3	162.1	167.7
-CHCl <sub>2</sub>		193.6	170.3	171.8	165.1		157.6	165.5
-CCl <sub>3</sub>	176.9	186.3	167.1	167.6	162.5		154.1	
-Cyclohexyl	204.7	209.4	182.1	185.4	175.3	177.3		176.3
-CH=CH <sub>2</sub>	194.4	197.5	171.7	174.5	166.5	168.3		165.6
-C≡CH	176.8		156.5		153.4			
-Phenyl	192.0	196.9	172.6	177.6	166.8	169.7	162.8	168.0

Übersicht über die Bereiche der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen verschiedenartig gebundener Protonen ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)



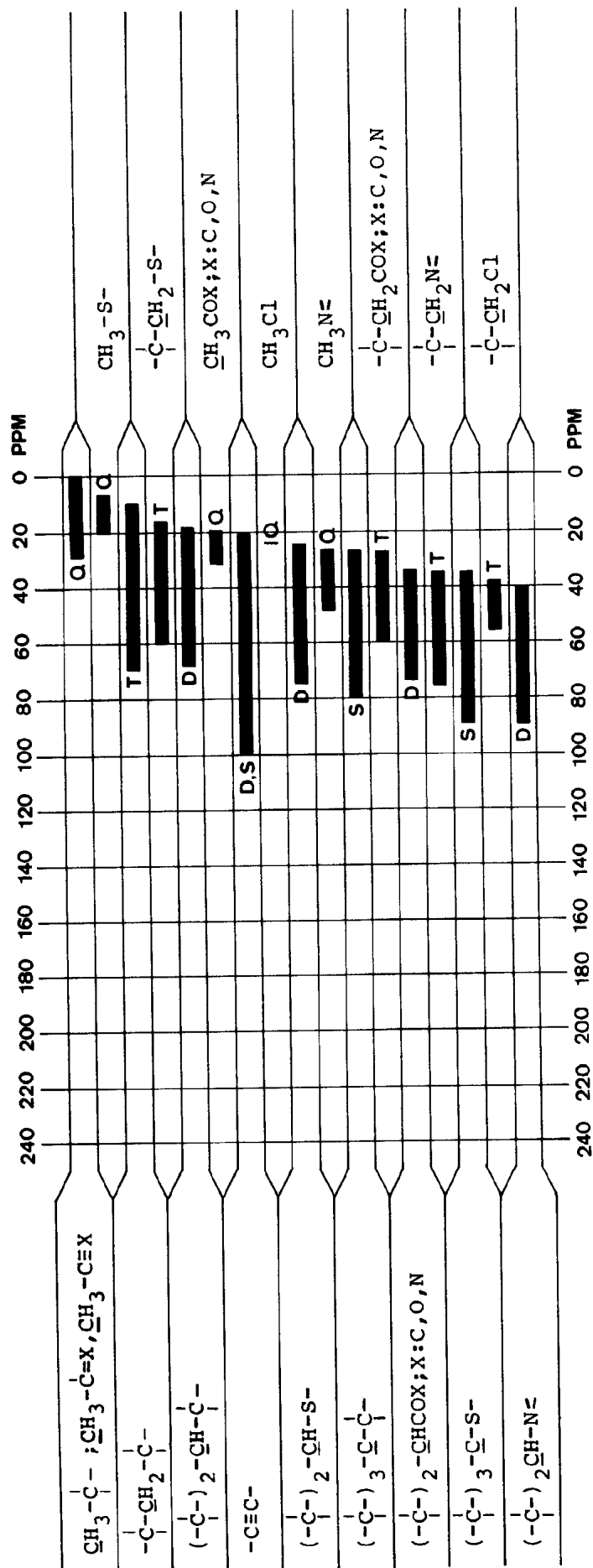


Übersicht über die Bereiche der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen verschiedenartig gebundener Protonen ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)



Übersicht über die Bereiche der chemischen Verschiebungen verschiedenartig gebundener Kohlenstoffe ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

Die Multiplizitäten in den "off-resonance" entkoppelten Spektren erster Ordnung sind mit folgenden Abkürzungen angegeben: S = Singlett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quadruplett.



Übersicht über die Bereiche der chemischen Verschiebungen verschiedenartig gebundener Kohlenstoffe ( $\delta$  in ppm relativ zu TMS)

