

VORLESUNG

ANALYTISCHE CHEMIE

für Biologen und Pharmazeuten

**Einführung in spektroskopische Methoden
der Strukturaufklärung organischer Verbindungen**

Dr. Martin Badertscher

Das vorliegende Skript entstand unter Mitarbeit von

Prof. Dr. E. Pretsch, Prof. Dr. J. Seibl †, Prof. Dr. W. Simon †, Prof. Dr. R. Zenobi

Dr. W. Amrein, Dr. P. Oggenfuss

P. Bühlmann, A. Gloor, B. Lindemann, S. Schuppisser, H. Weiss

Zürich, September 2011

Einleitung

Im Rahmen dieses Teils der Lehrveranstaltung Analytische Chemie für Biologen und Pharmazeuten soll in diesem Teil eine Einführung in spektroskopische Methoden der Strukturaufklärung vorwiegend organischer Verbindungen gegeben werden. Es ist das Ziel, das Rüstzeug zu vermitteln, um die Struktur bzw. Konstitution organischer Verbindungen mit den heute üblichen spektroskopischen Methoden aufklären zu können. Es werden behandelt:

Massenspektrometrie (MS)

Infrarotspektroskopie (IR)

Elektronenspektroskopie (UV/VIS)

Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR, ^{13}C -NMR)

Auswahl von Literatur

D. H. Williams & I. Fleming,
Strukturaufklärung in der organischen Chemie,
Eine Einführung in die spektroskopischen Methoden,
6. neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1991.

E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, M. Badertscher,
Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen,
4. deutsche Auflage, Springer-Verlag Berlin, 2001.

P. Crews, J. Rodríguez, M. Jaspars,
Organic Structure Analysis,
Oxford University Press, New York, 1998.

M. Hesse, H. Meier & B. Zeeh,
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,
6. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2002.

E. Pretsch, G. Thôt, M. E. Munk, M. Badertscher,
Computer-Aided Structure Elucidation,
Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

R. M. Silverstein, F. X. Webster,
Spectrometric Identification of Organic Compounds,
5th Edition, John Wiley and Sons, Inc., 1997.

S. Sternhell & J.R. Kalman,
Organic Structures from Spectra,
John Wiley & Sons Ltd., 1986.

E. Pretsch, J. Seibl, A. Manz & W. Simon,
Aufgabensammlung zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.

1. Massenspektrometrie, MS

(auch Massenspektroskopie, Massenspektrographie; engl.: mass spectrometry)

1.1. Allgemeines, Literatur

Grundsätzlich ist die Massenspektrometrie eine Methode zur Trennung und Messung von Massen. Sie ist eine der instrumentellen Analysenmethoden, die die breiteste Streuung der Anwendung in den verschiedensten naturwissenschaftlichen Arbeitsgebieten gefunden haben. In der organischen Chemie sind derzeit die wohl wichtigsten Anwendungen die Molmassenbestimmung, Elementaranalyse, Strukturanalyse, Isotopenanalyse (Biosynthese mit stabilen Isotopen, quantitative Bestimmung von Metaboliten), Untersuchungen der Struktur und Reaktivität von Ionen in der Gasphase sowie die Messung von thermochemischen Daten (Ionisations-, Auftritts-, Dissoziationsenergien bzw. Protonen- und Elektronenaffinitäten etc.).

Die Massenspektrometrie wird allgemein als eine spektroskopische Methode betrachtet. Bezüglich ihrer strukturanalytischen Anwendung müsste man sie aber eigentlich im Gegensatz zu den übrigen im Rahmen dieser Vorlesung diskutierten spektroskopischen Methoden als Reaktionsspektroskopie bezeichnen, da sie auf einer Produktanalyse chemischer Prozesse (Fragmentierung) basiert.

In der sogenannten Tandem-Massenspektrometrie wird die chemische Arbeitsweise besonders augenfällig. Durch die Kopplung von mehreren Massenspektrometern gelingt es dort, in einer Sequenz von Reaktions- und Trennschritten in der Gasphase mehrstufige Ionen-Molekülreaktionen zu verfolgen. Diese Technik ist nicht nur für die Ionenchemie sondern auch für die Strukturaufklärung von Ionen von fundamentaler Bedeutung.

Die Massenspektrometrie eignet sich aber auch hervorragend zur Kopplung mit anderen chemischen Trennmethoden (engl.: hyphenated techniques). Solche Kombinationen, wie GC-MS, SFC-MS, LC-MS etc. werden im Teil "Chromatographische und Elektrophoretische Trennverfahren" behandelt.

1.1.1. Literatur MS (Lehrbücher und Monographien)

H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams,
Mass Spectrometry of Organic Compounds,
Holden-Day, Inc., San Francisco, Cambridge, London, Amsterdam, 1967.

H. Budzikiewicz,
Massenspektrometrie,
VCH, Weinheim, 3. Auflage, 1992.

J. R. Chapman,
Practical Organic Mass Spectrometry,
John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986.

R. Davis, M. Frearson,
Mass Spectrometry: Analytical Chemistry by Open Learning (ACOL)
John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.

A. G. Harrison,
Chemical Ionization Mass Spectrometry,
CRC Press Inc., Boca Raton, 1983.

C. G. Herbert, R. A. W. Johnstone,
Mass spectrometry basics,
CRC Press, Boca Raton, 2003.

T. A. Lee,
A Beginner's Guide To Mass Spectral Interpretation,
Wiley, Chichester, 1998.

D. M. Lubmann,
Lasers and Mass Spectrometry,
Oxford University Press, New York, Oxford, 1990.

F. W. McLafferty, F. Turecek,
Interpretation of Mass Spectra,
University Science Books, 4th Edition, 1993.

C. N. McEwen, B. S. Larsen (Eds.),
Mass Spectrometry of Biological Materials,
Marcel Dekker, Inc., New York, 1990.

B. Millard,
Quantitative Mass Spectrometry,
Heyden & Son Ltd., London, 1978.

H. R. Morris (Ed.),
Soft Ionization Biological Mass Spectrometry,
Heyden & Son Ltd., 1981.

Q. N. Porter,
Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds,
Wiley, New York, 2nd Edition, 1985.

E. Schröder,
Massenspektrometrie, Begriffe und Definitionen,
Springer-Verlag, Berlin, 1991.

J. Seibl,
Massenspektrometrie, Strukturbestimmung organischer Verbindungen,
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1970.

R. M. Smith, K. L. Busch,
Understanding Mass Spectra,
Wiley-Interscience, New York, 1999

G. R. Waller,
Biochemical Applications of Mass Spectrometry,
Wiley Interscience, New York, 1972, 1st Supplement, 1980.

F. A. White, G. M. Wood,
Mass Spectrometry: Applications in Science and Engineering,
John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986.

J. Th. Watson,
Introduction to Mass Spectrometry,
Raven Press, New York, 1985.

1.1.2. Literatur MS (Periodica, Forschungsberichte und Datensammlungen)

BMS: Biological Mass Spectrometry,
Heyden & Son Ltd., London, 1974..., John Wiley & Sons, 1985..., 1991...,

IJMSIP: Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes,
Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1968...

JASMS: J. Am. Soc. Mass Spectrometry,
Elsevier Science Publishers Comp. Inc., New York, 1990...

MSB: Mass Spectrometry Bulletin,
AWRE Aldermaston, Berkshire, England, 1967...

MSR: Mass Spectrometry Reviews,
John Wiley & Sons, 1982...

OMS: Organic Mass Spectrometry,
Heyden & Son Ltd., London, 1968...

RCMS: Rapid Commun. Mass Spectrometry,
Heyden & Son Ltd., London, 1987...

Advances in Mass Spectrometry (biennial, div. Ed.),
Heyden & Son Ltd., London, 1978...

Mass Spectrometry: A Specialist Periodical Report (biennial, div. Ed.),
The Royal Society of Chemistry, London, 1971...

Catalog of Mass Spectral Data,
Manufacturing Chemists Association Research Project,
Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., USA.

Catalog of Mass Spectral Data,
American Petroleum Institute Research Project 44,
Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., USA.
ASTM Index of Mass Spectral Data,
Heyden & Son Ltd., London.

Compilation of Mass Spectral Data,
A. Cornu & R. Massot,
Heyden & Son Ltd., London.

Eight Peak Index of Mass Spectra,
Mass Spectrometry Data Centre (MSDC),
The Royal Society of Chemistry,
The University, Nottingham, England, 3rd Edition, 1983.

F. W. McLafferty, D. B. Stauffer,
The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data,
5th Edition, 7 Volume Set or CD-ROM,
John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989.

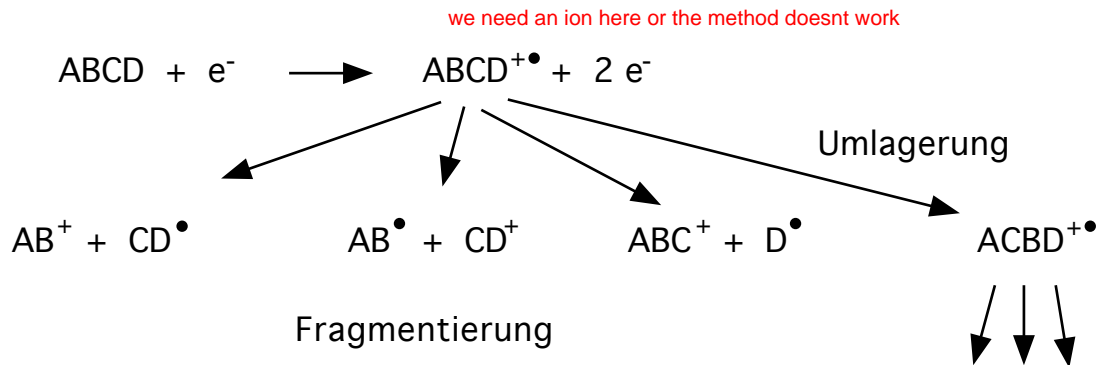
Massenspektrensammlung von Lösungsmitteln, Verunreinigungen,
Säulenbelegmaterialien und einfachen aliphatischen Verbindungen,
M. Spiteller & G. Spiteller,
Springer-Verlag, Wien, New York, 1973.

H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. M. Steiner, J. T. Herron,
Energetics of Gaseous Ions,
American Institute of Physics (Am. Chem. Soc.),
Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 6, 1977.

E. A. Stemmler und R. A. Hites,
Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Environmental Contaminants and
Related Compounds,
VCH Publishers Inc., New York, 1988.

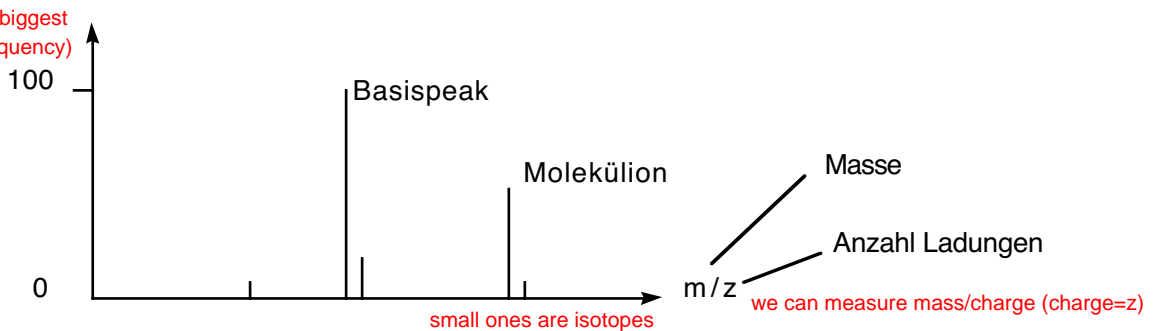
1.2. Prinzip

Die Probe wird (üblicherweise gasförmig) einer Ionenquelle zugeführt. Es werden Ionen erzeugt, die durch elektrische Potentiale beschleunigt werden. Die Ionen werden dann entsprechend ihrer Masse aufgetrennt und registriert. Für ein hypothetisches Molekül ABCD ergibt sich bei Elektronenstossionisation (EI):



Die dabei anfallende Population positiver Ionen ist meist wesentlich grösser als jene der negativen Ionen. Schon nach 10^{-5} sec ist die unimolekulare Bildung von Fragment-Ionen weitgehend abgeschlossen. Die dann vorgenommene Analyse der Produktverteilung führt zum normalen Massenspektrum:

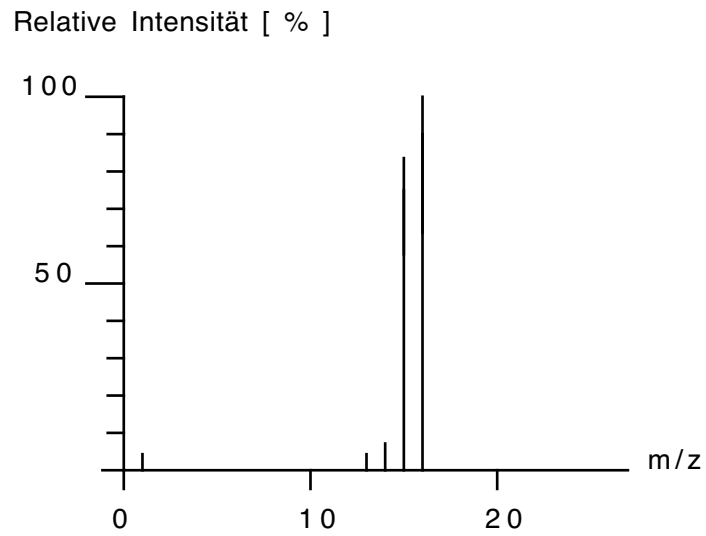
Häufigkeit der Ionen [%]



Eigentlich kann man in der Massenspektrometrie nicht die Massen selbst bestimmen, sondern nur das Verhältnis von Masse zu Ladung m/z . Die Häufigkeit der Ionen wird relativ zum stärksten Signal, dem so genannten *Basispeak*, angegeben. Man definiert die Intensität des Basispeaks zu 100 %. Das einfach geladene Molekül bezeichnet man als *Molekülion*. Meist gibt es in einem Spektrum Signale mit einer höheren Masse als dem Molekülion. Die chemischen Elemente liegen in der Natur oft als Isotopengemische vor. Der natürliche Kohlenstoff besteht zu etwa 99 % aus ^{12}C und dem Rest ^{13}C . Moleküle mit ^{13}C erscheinen bei einer höheren Masse als das Molekülion. Man bezeichnet diese Signale als *Isotopensignale*.

Hier ist als Beispiel das **EI-Massenspektrum von Methan** gezeigt.

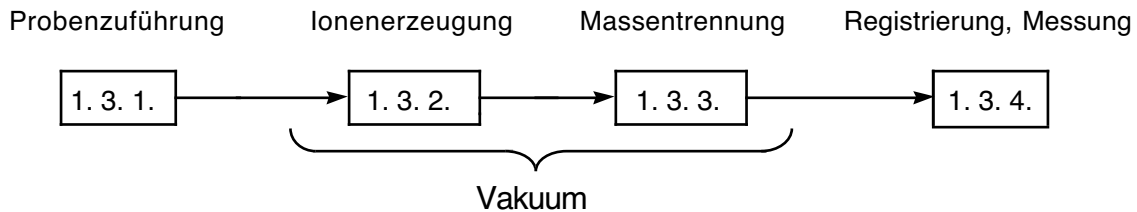
CH₄



m/z	Relative Intensität [%]
1 H	3.1
2 H ₂	0.2
12 C	1.0
13 CH	3.9
14 CH ₂	9.2
15 CH ₃	85.0
16 CH ₄	100.0
17 isotope of ¹³ CH ₄	1.1
18	0.01

1.3. Aufnahmetechnik, Instrumentierung

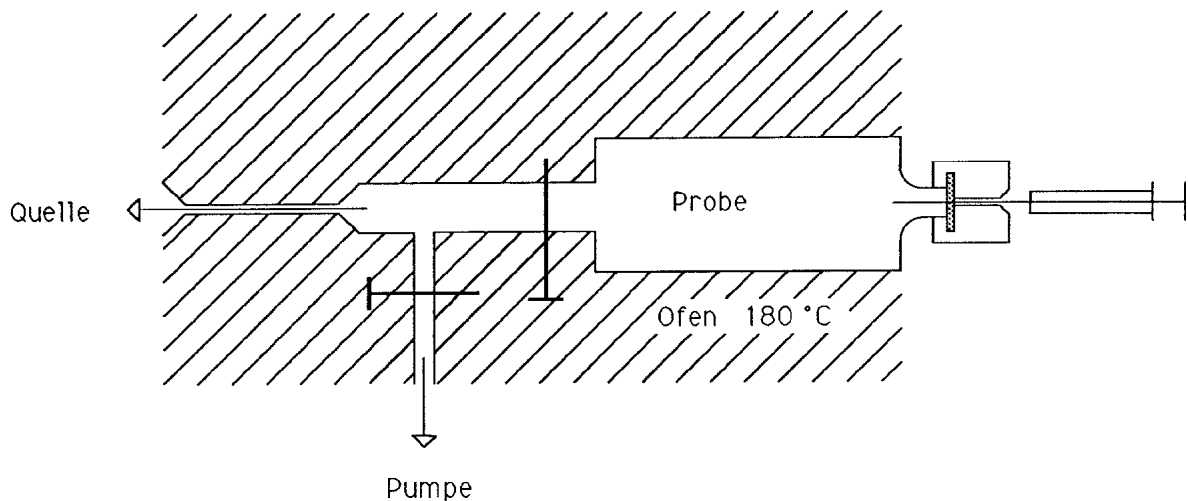
Die wesentlichen Teile für die Aufnahme eines Massenspektrums werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.



1.3.1. Probenzuführung

1.3.1.1. Indirekt

Die Probe wird verdampft und in ein geheiztes Vorratsgefäß geführt, aus dem sie über ein Molekularleck (kleine Ausflussöffnung oder Kapillare) mit konstantem Druck in die Ionenquelle strömt, heute meist ausgebildet als sogenannter "septum inlet":



$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{M_{r,2}}{M_{r,1}}}$$

Q : Fluss
 p : Partialdruck
 M_r : relative Molmasse

Die indirekte Probenzuführung liefert die am besten reproduzierbaren Spektren. Sie ist geeignet für quantitative Gemischanalysen. Im Vorratsgefäß sind um 10⁻³ mbar Dampfdruck erforderlich. Die Anwendbarkeit ist daher beschränkt auf relativ flüchtige Verbindungen. Der Probenaufwand beträgt ca. 1000–100 µg.

1.3.1.2. Direktzuführung

Die Probe wird auf kürzestem Weg in den ionisierenden Elektronenstrahl verdampft. Die Unterschiede gegenüber der indirekten Probenzuführung können in folgenden Punkten zusammengefasst werden:

- Verminderte Reproduzierbarkeit, Gefahr thermischer Zersetzung
- Nicht geeignet für quantitative Gemischanalysen, da fraktionierend
- Probenaufwand ca. 1 μg ; bei verlustarmer Zuführung (z. B. durch direkte Kombination mit einem Kapillar-Gaschromatographen) ca. 1 ng
- Nötiger Dampfdruck der Probe: $10^{-6} - 10^{-7}$ mbar

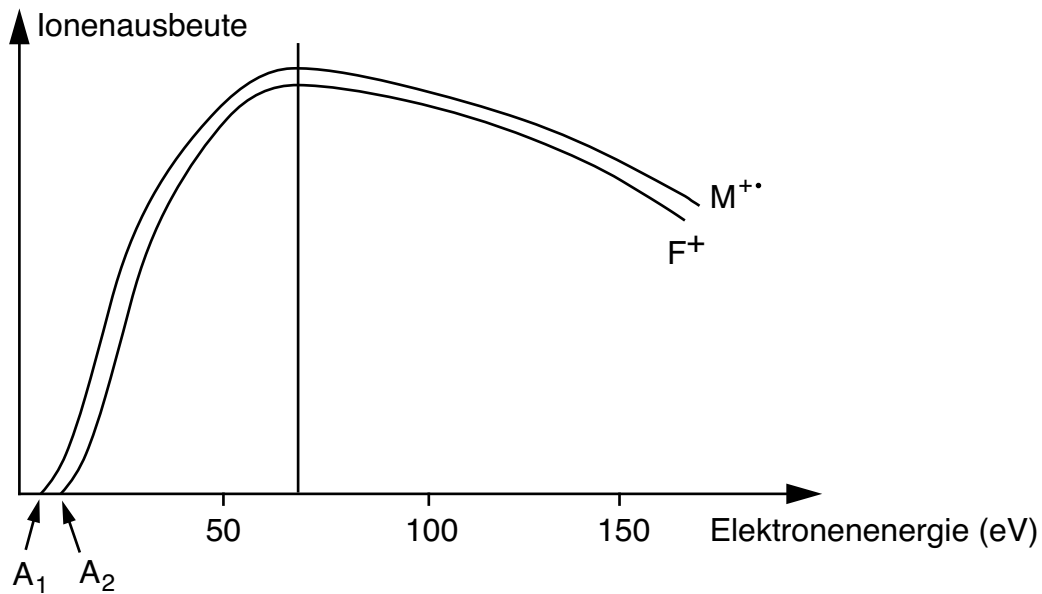
1.3.1.3. Desorption

Kaum flüchtige oder thermisch besonders empfindliche Proben werden auf Probenträgern in den Ionisationsraum geführt und durch starke elektrische Felder oder Beschuss mit energiereichen Photonen, Ionen oder Neutralpartikeln in die Gasphase desorbiert. Oft ist damit auch direkt eine Ionisation der Probe verbunden. Dies führt zur Familie der DI-Methoden (desorption ionization) wie FD, FAB, LD, PD (siehe 1.3.2).

1.3.2. Ionenerzeugung

1.3.2.1. Elektronenstossionisation

Die analytisch wichtigste Methode ist nach wie vor die Elektronenstossionisation (EI). Als Elektronenquelle dient eine Glühkathode aus Wolfram oder Rhenium. Üblicherweise werden Elektronen mit einer Energie von 70 eV (ca. 6500 kJ mol⁻¹) verwendet. Bei dieser Energie sind Ionenausbeute und Reproduzierbarkeit optimal:



- A_1 Ionisationsenergie des Moleküls (ergibt $M^{+\bullet}$)
 A_2 Auftrittsenergie eines Fragmentions F^+

Verwandte Techniken sind Photoionisation, Thermionisation, Funken- und Glimmentladungen, Elektronenanlagerung. Neben EI haben auch Chemische Ionisation, Felddesorption, Desorption unter Teilchenbeschuss (DI-Methoden) sowie die "Spray"-Ionisation grosse praktische Bedeutung erlangt. Diese Techniken sollen deshalb im Folgenden kurz vorgestellt werden:

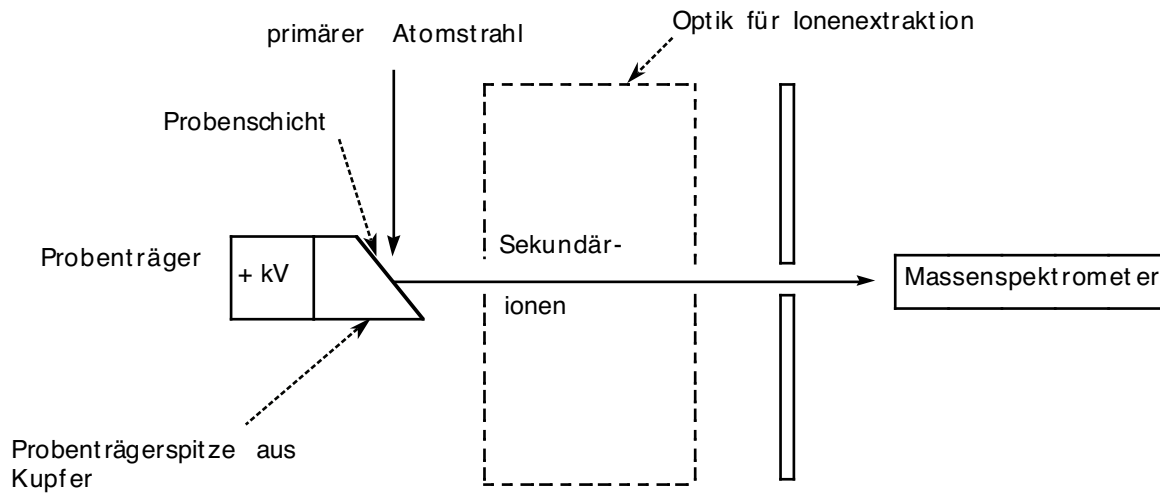
1.3.2.2. Chemische Ionisation

Bei der Chemischen Ionisation (CI) wird durch Elektronenstoss zuerst ein Hilfsgas (z. B. 1 mbar Methan, Isobutan, Ammoniak oder Wasser) ionisiert. Die Reagens-Ionen bilden dann in der CI-Quelle durch H^+ -Anlagerung (z. B. aus CH_5^+), H^+ -Abstraktion (z. B. an OH^-) oder Elektronenübertragung (z. B. auf Ar^+) weitere Ionen aus der zu untersuchenden Probe. Die Tendenz zur Bildung von Fragmentionen ist dabei gering ("soft ionization"). Das Verfahren wird vor allem in der biochemischen und medizinischen Analytik angewendet und eröffnet auch die Möglichkeit der Analyse negativer Ionen (NCI).

1.3.2.3. FAB-Methode

Sehr gut geeignet zur Ionisation von polaren, thermolabilen Verbindungen und technisch einfach ist die *FAB-Methode* (fast atom bombardment, ab 1981). Hier wird die Probe in einer "Matrix" (z.B. Glycerin, Thioglycerin, Nitrobenzylalkohol) gelöst und auf einem Träger in der Ionenquelle mit schnellen (8...35 keV) neutralen Atomen (Ar^0 , Xe^0) oder Ionen (Cs^+ , LSIMS liquid secondary ion mass spectrometry) beschossen. Dabei entstehen vorwiegend die Ionen $[M+H]^+$ und $[M-H]^-$ sowie wenige Fragmente,

entsprechend einer EI-Ionisation mit einer Elektronenenergie von 15–25 eV. Die Matrix spielt eine zentrale Rolle (Anreicherung, Energieverteilung, Protonierung), die aber im Detail noch ungenügend verstanden wird. Der Nachteil dieser Technik ist die Anwesenheit von Signalen der Matrixmoleküle, die mit dem Spektrum der Probe überlagert sind.



Schematische Darstellung einer FAB-Ionenquelle

Verwandte "Matrix"-Methoden sind CF-FAB (continuous flow FAB) und PD (plasma desorption mit ^{252}Cf -Zerfallsprodukten).

1.3.2.4. Felddesorption

Bei der Felddesorption (FD) werden Ionen durch extrem starke, inhomogene elektrische Felder an der Oberfläche speziell aktivierter Emitter erzeugt. Da die Probe dabei nicht verdampft werden muss, eignet sich dieses Verfahren für die Analyse gewisser sehr schwerflüchtiger (z. B. Salze) und/oder thermisch empfindlicher Verbindungen.

1.3.2.5. "Spray"-Methoden

Nach einem völlig anderen Prinzip arbeiten die sog. "Spray"-Methoden (ab 1985: TSI thermo-, PSI plasma- bzw. ESI electro-spray ionization). Gemeinsames Merkmal ist die Bildung von elektrisch geladenen, feindispersen Tröpfchen (Aerosol) aus einer Probenlösung unter Normaldruck (API atmospheric pressure ionization) oder bei einigen mbar. In einer heiklen Trennstufe wird das Lösungsmittel abgezogen ("desolvation"), was die elektrische Feldstärke an der Oberfläche über einen kritischen Wert bringt. Durch "Coulomb-Explosion" zerfallen diese Gebilde zu ganzen Serien von mehrfach geladenen Ionen vom Typ $[\text{M}+\text{nH}]^{n+}$ (bei ESI $n=1\ldots 70$), die dann über Druckreduzierstufen in ein Massenspektrometer geführt werden. Da die Massenskala ja eine m/z -Achse ist, wird dabei eine entscheidende Ausdehnung des Messbereiches erzielt.

1.3.2.6. Laser-Methoden

Laser werden zur weichen Nachionisation der neutralen Komponenten, die in fast allen Desorptions-Methoden bei weitem dominieren, eingesetzt. Dadurch erzielt man eine wesentliche Steigerung der Ionenausbeute bzw. der Empfindlichkeit. Man kann Laser aber auch zur direkten Ionenproduktion aus dem Festkörper benützen (Laser Desorption Mass Spectrometry, LDMS), allenfalls unter Mitbenutzung einer Matrix, in die die Analyt-Moleküle eingebettet werden (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI). Schliesslich existieren Methoden, die mit einem Desorptionslaser und einem zweiten Laserstrahl zur Nachionisation arbeiten (Two-Step Laser Mass Spectrometry, L2MS).

1.3.3. Massentrennung

1.3.3.1. Magnetisches Sektorfeld

Eine klassische und analytisch wichtige Methode der Massentrennung ist die Ablenkung der Ladungsträger in einem *magnetischen Sektorfeld*. Voraussetzung hierzu ist die Beschleunigung der gebildeten Ionen auf eine konstante kinetische Energie ($z U$):

$$z U = \frac{m}{2} v^2 \quad (1)$$

z : Ladung des Ions

U : Beschleunigungsspannung (2000–8000 V)

m : Masse des Ions

v : Geschwindigkeit des Ions

Die Endgeschwindigkeit v ist massenabhängig:

$$v = \sqrt{\frac{2 z U}{m}} \quad (2)$$

Im magnetischen Sektorfeld B ist der Ablenkradius r abhängig vom Quotienten Impuls/Ladung:

$$r = \frac{m v}{z B} \quad (3)$$

Dabei ist: B: Magnetische Induktion (Flussdichte)
 Im Vakuum: $B_0 = \mu_0 H$
 mit: H: Magnetfeldstärke
 $\mu_0 = 4 \pi 10^{-7} \text{ Vs/Am}$

Eliminieren von v aus (2) und (3) ergibt die Grundgleichung des Massenspektrometers:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2 U} \quad (4)$$

Bei fester Geometrie r und Beschleunigungsspannung U wird somit am Spalt die Grösse m/z in Abhängigkeit von B^2 durchlaufen. Dies wird als Magnetscan bezeichnet.

Terminologie und Einheiten

m: Masse eines Teilchens (Ion, Atom, Atomgruppe), gemessen in Dalton,

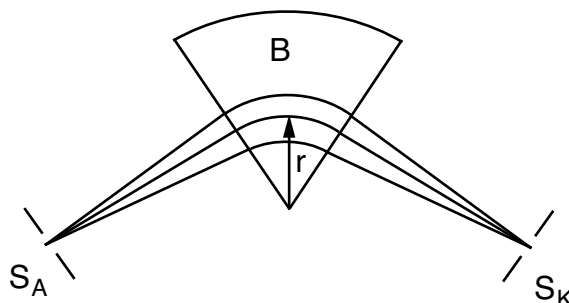
m/z: Verhältnis Masse zur Anzahl der Elementarladungen,

Dalton: Atomare Masseneinheit. Definiert als 1/12 der Masse des neutralen Kohlenstoffisotops ^{12}C (Chemischer Massenstandard),

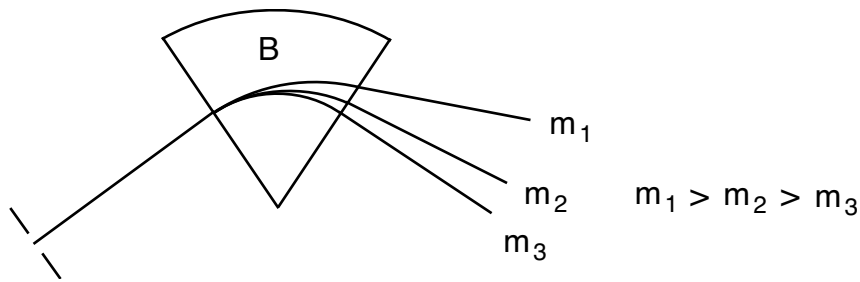
u: "units", gleichbedeutend wie Dalton, auch mu ("milli units") = 10^{-3} u .

amu: "atomic mass unit", dito aber veraltet.

Das magnetische Sektorfeld bildet ein ionenoptisches System, das, analog zu einer Linse, fokussierend bezüglich der Einfallsrichtung der Ionen wirkt. Dabei wird der Objektschlitz S_A auf den Kollektorschlitz S_K abgebildet:



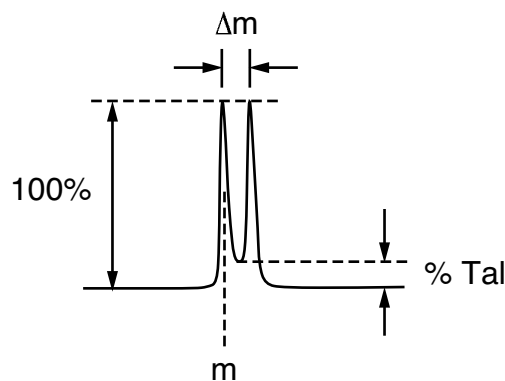
Bezüglich Impuls/Ladung (mv/z) wirkt das Magnetfeld dispergierend wie ein Prisma. Aus der Beschleunigungsbeziehung (2) resultiert aber auch eine Dispersion der "Masse" sowie der kinetischen Energie der Teilchen. Dies ist ein sehr wichtiges Ergebnis.



Das Auflösungsvermögen A eines Sektorgerätes wird definiert als das Verhältnis zwischen der Masse m eines Ions und der minimalen Massendifferenz Δm zu einem benachbarten Ion, bei der gerade noch getrennte Signale beobachtet werden können:

$$A = \frac{m}{\Delta m} \quad (5)$$

Wann zwei Signale noch als getrennt zu betrachten sind, wird definiert durch die Angabe in %-Tal (normalerweise 10%) zwischen zwei gleich hohen Signalen:

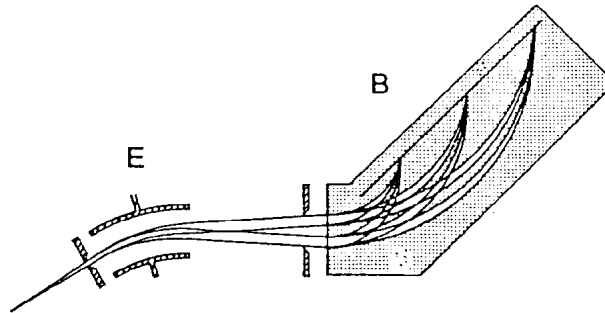


Ein Instrument, das nur ein Sektormagnetfeld als Analysator verwendet, ist somit *einfach* (d. h. nur bezüglich der Richtung der Ionen) fokussierend. Mit einem maximalen Auflösungsvermögen von etwa 1000–5000 ist dabei noch keine Hochauflösung möglich. Neue Geräte mit dieser Geometrie werden deshalb heute kaum mehr angeboten.

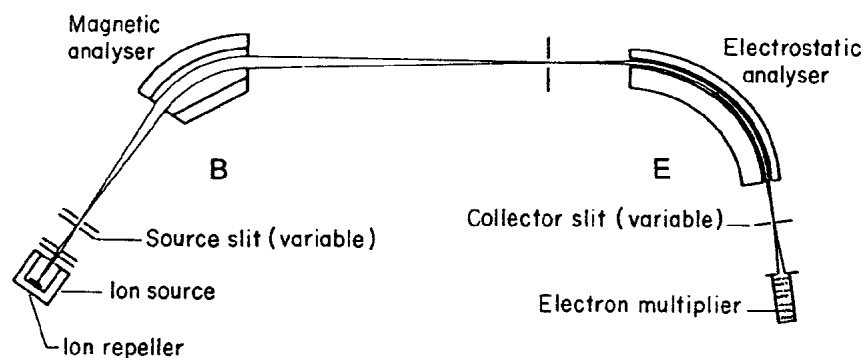
1.3.3.2. Doppelt fokussierende Sektor-Massenspektrometer

Die aus der Quelle beschleunigten Ionen besitzen immer eine endliche Energieverteilung von einigen eV Breite. Auch bei sehr hoher Beschleunigungsspannung U wird somit die Energiedispersion des Magnetfeldes das Auflösungsvermögen A begrenzen. Dieser Fehler kann in Kombination mit einem elektrischen Sektorfeld E behoben werden. Wird die Energiestreuung des Magnetfeldes durch das elektrische Sektorfeld E kompensiert, so resultiert eine doppelte, Richtung und Energie der Ionen erfassende Fokussierung, was Hochauflösung mit einem Auflösungsvermögen von 10'000–100'000 erlaubt.

Die sogenannte Herzog-Mattauch-Geometrie (EB-Anordnung) fokussiert alle Ionenbündel genau in eine Ebene und ist somit für moderne Mehrkanaldetektion geeignet:



Die Analysatoren können auch vertauscht werden (BE-Anordnung). Sehr verbreitet sind Instrumente mit so genannter "umgekehrter" Nier-Johnson-Geometrie:

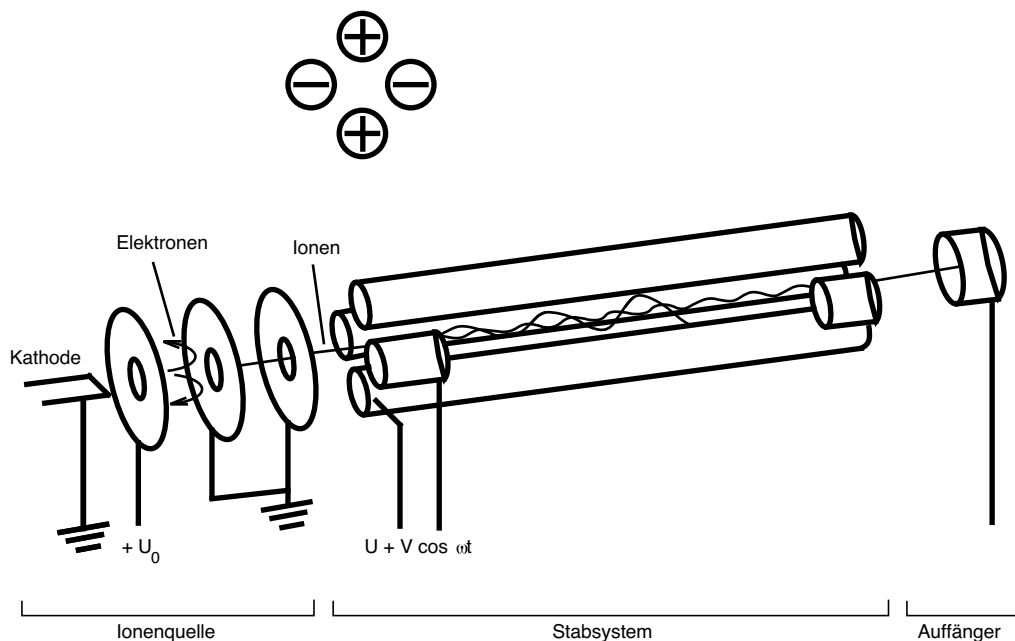


Wegen des intermediären Schlitzes kann diese Geometrie zusätzlich als einfachste Form einer Tandem-MS-Anordnung (vgl. 1.1.) betrieben werden, wobei das Magnetfeld B zur Massenselektion, das elektrische Feld E für die Produktanalyse dient (MIKES: vgl. 1.3.5.2.). Eine bedeutend bessere Auflösung bei der Massenselektion ("parent ion") und bei der Produktanalyse ("daughter spectrum") wird erreicht, wenn drei oder mehr Sektoren hintereinander angeordnet werden ("Vielsektorgeräte"). Kombinationen von Sektoren mit Quadrupol-Massenfiltern sind ebenfalls möglich ("Hybridgeräte").

1.3.3.3. Quadrupol-Massenfilter

Diese einfache Massentrennmethode hat eine zum magnetischen Sektor vergleichbare Bedeutung erlangt. Dies gilt besonders für GC-MS und LC-MS, sowie bei allen Anwendungen, die hohen Quellendruck erfordern (z. B. CI, Spray-Technik) und bezüglich Massenbereich, wie Auflösungsvermögen geringere Ansprüche stellen. Das Quadrupol-Massenspektrometer ist klein, leicht und benötigt kein Magnetfeld. Entsprechende Geräte können sehr kompakt und völlig mikroprozessorgesteuert gebaut werden.

Man findet etwa folgenden prinzipiellen Aufbau (hier mit EI-Quelle):



Das Quadrupol-Stabsystem ist ein reiner Bahnstabilitätsfilter ohne ionenoptische Eigenschaften. Es wird betrieben durch Überlagerung einer Gleichspannung U_0 und einer Radiofrequenzspannung $V_0 \cos(\omega t)$ zwischen meist vier hochpräzisen Stabelektroden. Die Ionen werden durch eine niedrige Extraktionsspannung von 20 ± 10 V koaxial in das Stabsystem eingezogen und durchlaufen dieses bei gegebenem m/z nur unter bestimmten Spannungsverhältnissen und Frequenzen. Unpassende Ionen werden an den Stäben entladen. Der Bahnverlauf wird mit Hilfe Mathieu'scher Differentialgleichungen beschrieben.

Der Arbeitspunkt des Filters wird durch Änderung des Quotienten U_0/V_0 bei konstanter Frequenz ω gesteuert. Die Extraktionsspannung hat keinen direkten Einfluss. Somit ist das Quadrupol-Massenfilter eine der raren Anordnungen, die effektiv nach m/z trennt. Ein Massenbereich von m/z 1000 ist Routine, die obere Grenze liegt bei etwa m/z 4000. Das Auflösungsvermögen ist hier definiert als konstantes $\Delta m/z$. In der Regel wird bloss sogenannte Einheitsauflösung ($\Delta m/z = 1$) über den ganzen Massenbereich erreicht.

Quadrupol-Massenfilter können keine Übergangssignale (vgl. 1.3.5.1.) liefern, eignen sich aber hervorragend zum Bau von Tandem-Massenspektrometern (vgl. 1.1.). Bei drei in Serie geschalteten Massenfiltern ("Triplequad") dient das mittlere als Kollisionszelle zur Erzeugung von Fragmentationen durch CID (collision induced decomposition).

1.3.3.4. Quadrupol-Ionenfallen (ion-traps, QUISTOR quadrupole ion storage)

In einem axialsymmetrischen Quadrupolfeld zwischen einer Ringelektrode und zwei Polkappen können Ionen eines breiten m/z -Bereiches auf stabilen, geschlossenen Bahnen "geparkt" werden (Paul-Falle). Ein Bremsgas (10^{-6} bar Helium) hält dabei durch "Reibung" den Bahnradius klein. Durch Verstellen des Arbeitspunktes werden Ionen mit bestimmten m/z -Werten instabil und aus der Falle hinausgeworfen. Eine der Polkappen ist zu diesem Zweck als Gitter ausgebildet. Dahinter ist ein normaler Detektor angeordnet, der während des "Leerens" der Falle ein Massenspektrum anzeigt.

1.3.3.5. Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF time-of-flight-MS)

Da die Geschwindigkeit der Ionen nach Durchlaufen eines Spannungsgefälles eine Funktion von m/z ist, kann m/z durch Messung der Flugzeit bestimmt werden (vgl. Gleichung 2). Die Methode wurde entscheidend weiterentwickelt ("reflectron") und hat so in Verbindung mit gepulster Ionisation (Laserdesorption (LD), Californium-plasmadesorption (PD)) erneut grosse Bedeutung erlangt. Ein besonderer Vorteil der Methode besteht in der Möglichkeit, in einem einzigen Schritt das ganze Massenspektrum registrieren zu können. Flugzeit-Massenspektrometer brauchen eine Art Startschuss, bei dem die Ionen gleichzeitig erzeugt werden.

1.3.3.6. Ionen-Cyclotron-Resonanz (ICR, FT-ICR)

Nach Formel (3) stellt v/r direkt die Kreisfrequenz von bewegten Ladungen in einem Magnetfeld B dar. Somit ist $Bz/2\pi m$ die radiusunabhängige Cyclotron-Resonanzfrequenz. Eine Frequenzanalyse mittels Fourier-Transformation kann Massenspektren sehr hoher Auflösung ($A = 10^6$) liefern, falls der Probendruck $\leq 10^{-13}$ bar beträgt.

1.3.4. Ionennachweis, Registrierung, Peakerkennung, Massenzuordnung, Darstellung

Bei allen Geräten, die mit einer Kollektorblende arbeiten, lässt sich der austretende Ionenstrom direkt messen. Eine sogenannte Konversionsdetektion verbessert aber die Empfindlichkeit um mehrere Zehnerpotenzen. Hierzu werden die Ionen nachbeschleunigt und mit einer Dynode zur Kollision gebracht, wobei Sekundärelektronen entstehen, die in einem Sekundärelektronenvervielfacher vervielfacht werden. Noch zuverlässiger arbeitet eine Konversion in Photonen mit nachgeschaltetem Photomultiplier ("Daly detector"). Bei all diesen Varianten bleibt die Proportionalität zum Eingangssignal über einen weiten dynamischen Bereich gewahrt. Bei Geräten des Herzog-Mattauch-Typus wurde früher eine Photoplatte in die Fokusebene gelegt. Die auftreffenden Ionen schwärzten die Platte. Ein moderner Ersatz für Geräte der höchsten Empfindlichkeitsklasse bietet die elektronische Bildfeld-Detektion.

Der verstärkte und gefilterte Ionenstrom wird heute bei praktisch allen Geräten digital abgetastet und die zeitliche Folge der Messwerte in einem Computer gespeichert. Das ergibt, je nach Massenbereich und Auflösung, bis zu 10^5 Messpunkte pro Massendurchlauf. Ein so kontinuierlich registriertes Spektrum kann wie ein Analogspektrum behandelt werden, insbesondere ist eine Summierung/Mittelung von aufeinanderfolgenden Scans via MCA (multi-channel averaging) möglich. Für eine effiziente Bearbeitung und Archivierung ist jedoch eine zusätzliche Datenreduktion erforderlich. Mit einem effizienten Algorithmus werden dabei Peaks erkannt und ihre Schwerpunktskoordinaten (Zeit und Amplitude) in einer Tabelle abgelegt ("Centroidierung"). So kompaktierte Massenspektren können nur noch als Strichspektren ("stick plot") dargestellt werden, da keine Information mehr über die Signalform vorhanden ist.

Die Massenzuordnung stellt eine Umrechnung der Zeit- in Massenwerte dar. Hierzu wird eine bekannte Referenzverbindung (z. B. Perfluor-tributylamin, PFTBA) unter gleichen Bedingungen gemessen und das erhaltene Spektrum zu einer Eichfunktion verarbeitet. Centroidierung und Massenzuordnung laufen heute "online", d.h. während der Messung, was bei langen GC-MS-Experimenten natürlich von grossem Vorteil ist.

Die Massenbestimmung mit hoher Auflösung läuft prinzipiell gleich ab, nur ist die Anwesenheit der Referenz während der ganzen Messung erforderlich. Nach der genauen Eichung jedes Scans werden die Referenzpeaks vom Probenspektrum subtrahiert. Fluorierte Referenzverbindungen liefern dank der hohen Massendifferenz relativ zu anderen organischen Ionen gut aufzulösende Signale für Ionen gleicher nominaler Masse. Bei sehr hohen Anforderungen an die Genauigkeit ist zusätzlich Hochauflösung indiziert (vgl. 1.4.2.3.) und der Magnetscan wird durch die "peak matching"-Technik ersetzt.

Das Massenspektrum ist die Darstellung der Häufigkeit aller gefundenen Ionen als Funktion ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses. Der stärkste Ausschlag wird als Bezugspunkt (Basispeak = 100%) gewählt und die relative Intensität der übrigen Signale in % des Basispeaks angegeben. Oft ist auch noch die absolute Intensität der Signale (in pA) bekannt. Eine wichtige zusätzliche Information stellt der Totalionenstrom (TIC total ion current) dar. Die Summe aller Ionenströme ist nämlich direkt mit dem Probendruck korrelierbar. Die Angabe in "% of TIC" ergibt dann das so genannte Verzweigungsverhältnis der Fragmentbildung ("branching ratio"), eine nützliche kinetische Grösse.

Die Darstellung erfolgt entweder als Graphik (übersichtlich, ungenau), wobei schwache Signale zonenweise verstärkt wiedergegeben werden, oder als Tabelle (unübersichtlich, genau).

Beispiel: 70eV-EI-Massenspektrum von n-Tetracontan (C₄₀H₈₂, M_r=562.64)

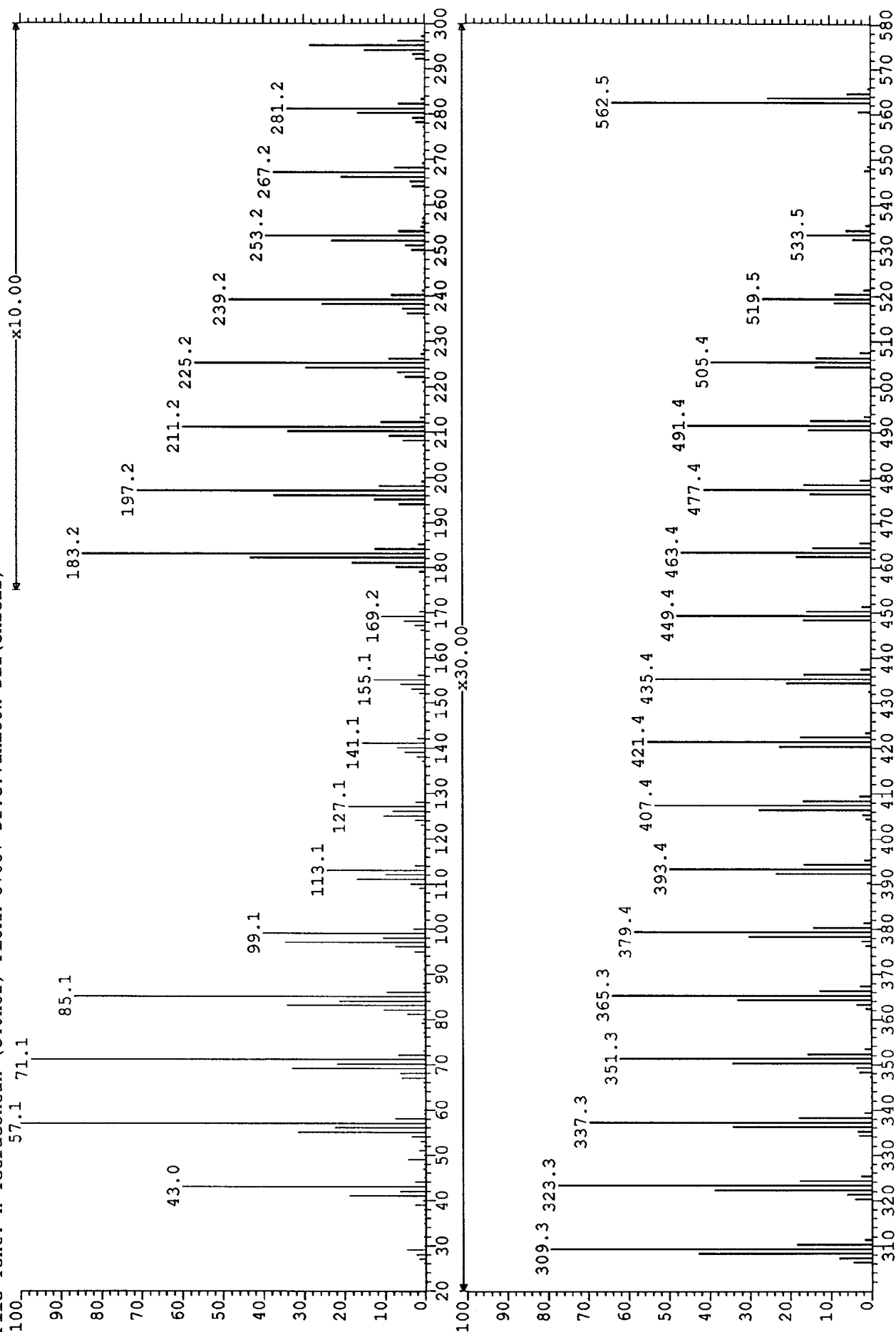
Anfang und Ende der ausführlichen Massenliste und Massenspektrum

```

! MS_USER:TETRACONTAN.LIS 15-AUG-1991 16:01
! Listing of annotated peaks for -
!   data file TEI2430
!   data identifier 12 Mer Def 1.00
! File:TEI2430 Ident:12 Mer Def 1.00 Acq: 9-JUL-1991 15:30:09 +1:03
! Tribid EI+ Magnet BpM:57 BpI:22652380 TIC:236868400
! File Text: n-Tetracontan (C40H82) FLUKA 87087 Dr.G.vanLook DEI(CH2C12)
! Axis display range X MASS (20.00, 580.00)
! Normalising intensity 2.26524E+07
! Annotation threshold 1.00% of normalising intensity
!
!   COUNTER      ABS      ABS      % OF      % OF
!               MASS      HEIGHT     HEIGHT     TIC
!
!           1  562.5023  4.815360E+05    2.13    0.204
!           2  505.4153  2.959360E+05    1.31    0.125
!           3  491.4403  3.393280E+05    1.50    0.143
!           4  477.3902  3.106560E+05    1.37    0.131
!           5  463.4187  3.527680E+05    1.56    0.149
!           6  449.4302  3.609600E+05    1.59    0.152
!           7  435.3843  4.008960E+05    1.77    0.169
!           8  421.3781  4.162560E+05    1.84    0.176
!           9  407.3748  4.021760E+05    1.78    0.170
!           -      -      -      -      -
!          89  58.0519  1.699750E+06    7.50    0.717
!          90  57.0529  2.265238E+07  100.00    9.563
!          91  56.0452  5.058560E+06   22.33    2.135
!          92  55.0385  7.155712E+06   31.59    3.021
!          93  54.0307  7.646720E+05    3.38    0.323
!           -      -      -      -      -
!          98  43.0368  1.358643E+07   59.98    5.736
!          99  42.0373  1.442816E+06    6.37    0.609
!         100  41.0301  4.249600E+06   18.76    1.794

```

File: TEI2430 Ident: 12 Mer Def 0.25 Acq: 9-JUL-1991 15:30:09 +1:03
 Tribrid EI+ Magnet BpM: 57 BpI: 22652380 TIC: 236868384
 File Text: n-Tetracontan (C40H82) FLUKA 87087 Dr.G.vanLook DEI (CH2Cl2)



1.3.5. MS-Hilfstechniken und einige Begriffe der Tandem-Massenspektrometrie

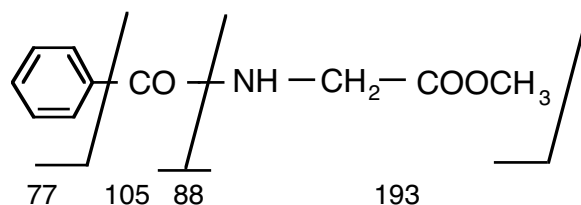
Die genaue Kenntnis der Herkunft von gewissen Fragmenten bildet oft den Schlüssel zur Ausarbeitung von Strukturvorschlägen aus Massenspektren. Ist gesichert, dass ein Ion m_2^+ aus m_1^+ gebildet wird, so weiss man auch, dass m_2^+ als Substruktur in m_1^+ enthalten ist oder sich zumindest leicht bilden kann. Ein vollständiger "Stammbaum" aller Fragmente wäre die Ideallösung des Strukturproblems. Leider ist diese Information nur äusserst mühsam zu beschaffen.

1.3.5.1. Übergangssignale

Die so genannten Übergangssignale m^* , die schwach und diffus in den Spektren von einfach fokussierenden Sektorgeräten (vgl. 1.3.3.1.) auftreten, gewähren einen Einblick in das Zerfallsschema:

Ein ausserhalb der Ionenquelle zerfallendes Ion m_1^+ wird als *metastabil* bezeichnet. Erfolgt der Zerfall ($m_1^+ \rightarrow m_2^+ + N$) nach der Beschleunigung aber vor der Ablenkung, so wird dieses Fragment m_2^+ im Spektrum an der Stelle $m^* = (m_2^2/m_1)$ abgebildet. Ein bestimmtes m^* kann natürlich durch mehrere m_1 und m_2 erklärt werden, doch findet sich im gegebenen Massenspektrum meist rasch ein eindeutiges Wertepaar.

Beispiel: Ein m^* bei 56.5 beweist die CO-Abspaltung aus dem Fragment $m/z = 105$



Ein fehlendes m^* beweist aber niemals die Abwesenheit des postulierten Zerfalls! Doppelt fokussierende Sektorgeräte und der Quadrupolfilter liefern *keine* Übergangssignale m^* . Somit ist diese elegante Informationsquelle leider heute weitgehend versiegt. An ihre Stelle tritt die Tandem-Massenspektrometrie mit einer Fülle von Methoden, die aber nur mit zusätzlichen Spezialmessungen ausgeschöpft werden können (s. nächste Seite).

1.3.5.2. MIKES (mass-selected ion kinetic energy spectrometry)

MIKES in der BE-Geometrie (s. 1.3.3.2) ist eine *selektive* Methode: Die Auswahl von m_1^+ wird im magnetischen Sektor B vorgenommen. Der elektrostatische Sektor E ist ein reiner Energieanalysator (ESA). Erfolgt der metastabile Zerfall ($m_1^+ \rightarrow m_2^+ + N$) zwischen den beiden Sektoren, so verteilt sich die kinetische Energie $E_1 = zU$ auf m_2^+ und N. Das Fragment m_2^+ wird im MIKE-Spektrum bei $E_2 = (m_2/m_1)zU$ abgebildet. Ein linearer ESA-Scan von E_1 bis null ergibt somit direkt das *Tochter-Massenspektrum* von m_1^+ . Das Auflösungsvermögen von MIKES ist aber leider nur sehr bescheiden ($m/\Delta m = 50 \dots 200$).

1.3.5.3. CID (collision induced decomposition)

Alle Varianten der Tandem-Massenspektrometrie erfassen die Ionenzerfälle grundsätzlich nur in einer genau definierten Zone der Apparatur. Die Häufigkeit spontaner, also "metastabiler" Zerfälle kann dort aber derart gering sein, dass die Messung eines Tochtterspektrum nicht möglich ist. Man wendet dann die sog. CID-Technik an. Durch Aktivierung von m_1^+ über Stöße mit einem Kollisionsgas werden zusätzliche Fragmente erzeugt. Die qualitativen Unterschiede zwischen CID-Spektrum und "metastabilem" Spektrum sind allerdings oft recht drastisch. Der CID-Mechanismus selber ist ziemlich komplex und kann an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

1.4. Anwendungen der Massenspektrometrie

1.4.1. Molmassenbestimmung

Es gibt chemische Elemente, die in der Natur als Gemisch von Isotopen vorkommen. Die Atommasse ist daher auf unterschiedliche Arten definiert, die nicht miteinander verwechselt werden dürfen.

Monoisotopische Atommasse

Die monoisotopische Atommasse ist definiert als die Masse eines bestimmten Isotops. Beispiel: die monoisotopische Atommasse von ^{35}Cl beträgt 34.968853 u, jene von ^{37}Cl 36.965903 u.

Nominale Atommasse

Alle monoisotopischen Atommassen sind nahezu ganze Zahlen. Die nominale Atommasse ist die auf die nächste ganze Zahl gerundete monoisotopische Atommasse. Beispiel: ^{35}Cl hat die nominale Atommasse 35 u.

Mittlere Atommasse

Die mittlere Atommasse ist die mit den natürlichen Häufigkeiten gewichteten monoisotopischen Atommassen der Isotope eines Elementes. Beispiel: ^{35}Cl und ^{37}Cl haben die natürliche Häufigkeit 75.77 % bzw. 24.23 %. Das ergibt eine mittlere Atommasse von 35.4527 u. Man findet diese Atommasse üblicherweise im Periodensystem der chemischen Elemente. Da die natürlichen Häufigkeiten von Ort zu Ort etwas schwanken, gilt dies auch für die mittleren Atommassen.

Der wichtigste Primärprozess in der Ionenquelle bei der Elektronenstossionisation ist der Verlust eines Elektrons aus dem neutralen Molekül:



Dabei ändert sich die Masse praktisch nicht ($\Delta m \approx 10^{-3}$ u). Wenn das entstehende Molekülion ($\text{M}^{+\cdot}$) stabil genug ist (mindestens 10^{-5} s Lebensdauer), so wird es registriert und die gefundene Masse ergibt direkt die relative Molmasse M_r . Diese Bestimmung ist unabhängig von Verunreinigungen kleinerer Masse. Bei der Berechnung ist aber zu berücksichtigen, dass die meisten Elemente in der Natur als Isotopengemische auftreten.

Die nominalen und monoisotopischen Massen von Molekülen und Fragmenten ergeben sich definitionsgemäss aus der Kombination der *häufigsten natürlichen Isotope* der jeweiligen Elemente in der Molekularformel. Bei den in der organischen Chemie vorkommenden Elementen sind die häufigsten zufälligerweise auch die leichtesten.

Beispiel: CH_3Br

$\text{M}^{+\cdot}$ liegt nach der obigen Definition bei $m/z = 94$ ($^{12}\text{C } ^1\text{H}_3 ^{79}\text{Br}$) und nicht bei $m/z = 95$, das sich bei Verwendung mittlerer Atommassen ergeben würde.

Da sich schwere Isotope von den leichteren in der Masse um annähernd ganze Masseneinheiten oder Vielfache davon unterscheiden, findet man immer auch Ionen bei höherer Masse als $\text{M}^{+\cdot}$, die von Molekülen stammen, welche verschiedene Kombinationen von schwereren Isotopen enthalten. Im Fall von CH_3Br zum Beispiel:

$$m/z = 95 \text{ von } ^{13}\text{C } ^1\text{H}_3 ^{79}\text{Br}$$

$$m/z = 96 \text{ von } ^{12}\text{C } ^1\text{H}_3 ^{81}\text{Br}$$

$$m/z = 97 \text{ von } ^{13}\text{C } ^1\text{H}_3 ^{81}\text{Br}$$

1.4.1.1. Definition und Eigenschaften des Moleküliions

$M^{+\bullet}$ ist das Ion mit der höchsten Masse, abgesehen von gelegentlich auftretenden protonierten Molekülen $[M+H]^+$ und Isotopensignalen. (Vorsicht: bei grossen Molekülen können Isotopensignale sehr intensiv sein.). Es errechnet sich aus der Molekularformel unter Verwendung der jeweils häufigsten natürlichen Isotope. Bei komplexen, labilen Verbindungen ist $M^{+\bullet}$ im Spektrum oft nicht sichtbar. Dann empfiehlt sich die Anwendung weicher Ionisationsmethoden.

1.4.1.2. Allgemeine Regeln zum Moleküliion

- $M^{+\bullet}$ ist ein Radikal-Kation, hat also eine ungerade Anzahl Elektronen.
- $M^{+\bullet}$ ist geradzahlig, wenn die Molekularformel nur Elemente bzw. Isotope enthält, bei denen Atommasse und Wertigkeit beide geradzahlig oder beide ungeradzahlig sind (wie ^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S , ^{28}Si , ^{31}P , ^{19}F , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I).
- Mit anderen Elementen bzw. Isotopen (wie ^{14}N , ^{13}C , ^2H) wird $M^{+\bullet}$ ungeradzahlig, wenn sie nicht paarig vorhanden sind.
- $M^{+\bullet}$ kann nur zu Produkten führen, deren Massen um chemisch sinnvolle Massendifferenzen Δm kleiner sind. Chemisch *nicht* sinnvoll sind im allgemeinen:
 - $\Delta m = 3$, wenn $\Delta m = 1$ fehlt
 - $\Delta m = 4$ bis $\Delta m = 14$
 - $\Delta m = 21$, wenn $\Delta m = 1$ fehlt
 - $\Delta m = 22$ bis $\Delta m = 24$
 - $\Delta m = 37$, wenn $\Delta m = 1$ fehlt
 - alle Δm unterhalb der Atommasse eines Elementes mit charakteristischer Isotopenverteilung, wenn das entsprechende Verteilungsmuster nach der Fragmentierung ändert.
- $M^{+\bullet}$ einer Verbindung muss alle Elemente enthalten, die in Fragmenten nachweisbar sind.
- $M^{+\bullet}$ ist das Ion mit dem niedrigsten Auftrittspotential (vgl. 1.3.2.1.).
- Die Intensität von $M^{+\bullet}$ ($I_{M^{+\bullet}}$) ändert sich proportional zum Probendruck.
- Bei fehlendem $M^{+\bullet}$ kommen als M_r nur Massen in Frage, die chemisch sinnvolle Δm zu allen beobachtbaren Fragmenten ergeben.
- $[M+H]^+$ ist bei EI-MS von polaren Verbindungen ein häufiges Nebenprodukt.

- Die Intensität von $[M+H]^+$ ändert sich dabei proportional zum Quadrat des Probedruckes.
- Bei Chemischer Ionisation, Feldionisation, Felddesorption und FAB werden die Ionen fast nur über Protonierung oder Deprotonierung gebildet. Als Folge davon dominiert das Ion $[M+H]^+$ über $M^{+\bullet}$. Bei der Messung negativer Ionen wird $[M-H]^-$ statt $M^{-\bullet}$ gefunden. Der beliebte Begriff "Quasimolekülion" zur Bezeichnung solcher Ionen ist formal unlogisch und sollte vermieden werden.

1.4.2. Elementaranalyse

1.4.2.1. Hinweise aus der Isotopenverteilung

Das Mischungsverhältnis schwerer und leichterer Isotope in der Natur ist so konstant, dass die relative Intensität der Isotopensignale für einzelne Elemente charakteristisch ist. Wenn ihre natürliche Häufigkeit für eine Messung ausreicht, kann daraus ein elementaranalytischer Hinweis erhalten werden. Bei H, N, O reicht die Intensität nicht für eine Identifizierung (vgl. Isotopentabelle T1).

C ist mit einer natürlichen Häufigkeit von 1,1 % ^{13}C bereits erkennbar an der Intensität von $M^{+\bullet}+1$. Eine Verbindung mit n C-Atomen führt zu einem Isotopensignal von $n \cdot 1,1\%$ von $M^{+\bullet}$ bei $M^{+\bullet}+1$. Wegen des gelegentlichen Auftretens protonierter Moleküle $[M+H]^+$ ergibt aber die Intensität $I_{M^{+\bullet}+1}$ von $M^{+\bullet}+1$ in % von $M^{+\bullet}$ nur die maximal mögliche Anzahl C-Atome:

$$\frac{I_{M^{+\bullet}+1}[\text{in \% } M^{+\bullet}]}{1,1 \%} = C_{\max}$$

I ist an der auffallend kleinen Intensität von $M^{+\bullet}+1$ gemessen an der grossen Masse $M^{+\bullet}$ erkennbar, die durch die hohe Atommasse (127) des monoisotopischen Halogens verursacht wird.

S, Si, Cl, Br erkennt man an der Intensität von $M^{+\bullet}+2$. Das zweite ^{13}C -Isotopensignal wird durch die schweren Isotope dieser Elemente um 4,4 % (S), 3,4 % (Si), 32,4 % (Cl) bzw. 98 % (Br) relativ zu ihrem Signal bei $M^{+\bullet}$ verstärkt. Besonders die Halogene ergeben sehr auffallende Intensitätsverteilungen. Mehrere Halogenatome in einer Verbindung geben durch statistische Kombination sehr charakteristische Isotopenverteilungsbilder, aus denen die Zahl und Art dieser Elemente unmittelbar abgelesen werden können (vgl. Isotopenverteilungsmuster Seite T2). Die Signale liegen jeweils um zwei Masseneinheiten auseinander.

1.4.2.2. Hinweise aus charakteristischen Massendifferenzen und Massen

F ist erkennbar an $M^{+}-19$, $M^{+}-20$ und $m/z = 20$ (HF^{+})

N M^{+} ungerade bei ungerader Anzahl N

$M^{+}-16$, $M^{+}-17$ ohne $M^{+}-18$ bei primären Aminen

$m/z = 30, 44, 58 \dots + n \cdot 14$ "N-Bruchstücke" bei aliphatischen Verbindungen, besonders typisch $m/z 30$ intensiver als $m/z 31$

$\Delta m = 27$ (HCN-Elimination) mit Übergangssignal bei aromatisch gebundenem N

O $\Delta m = 18$ Wasserelimination, $M^{+} - 18$ (auch bei sehr kleiner Intensität)

$m/z = 31, 45, 59 \dots + n \cdot 14$ "O-Bruchstücke"

$32, 46, 60 \dots + n \cdot 14$

$m/z = 47, 61, 75 \dots + n \cdot 14$ indiziert zwei O-Atome, wenn S fehlt

$\Delta m = 28$ (CO-Elimination) mit Übergangssignalen bei aromatisch gebundenem O

Vgl. auch Massenkorrelationstabelle Seiten T3 bis T9.

1.4.2.3. "Genaue" Massenmessung

Die Atommassen verschiedener Elemente sind nicht exakt ganze Vielfache der internationalen, atomaren Masseneinheit u. Daher unterscheiden sich Ionen gleicher nominaler Masse bei verschiedener Elementarzusammensetzung in ihrer monoisotopischen Masse um einen messbaren Betrag.

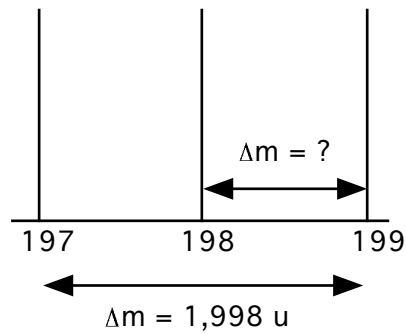
Beispiel: $m/z = 198$

$C_{15}H_{18}$	(Aromat)	198,1408	$\left. \begin{array}{l} \Delta m = 58 \text{ mu} \\ \Delta m = 36 \text{ mu} \end{array} \right\} \Delta m = 95 \text{ mu}$
$C_{13}H_{26}O$	(Keton)	198,1983	
$C_{14}H_{30}$	(Alkan)	198,2347	

Einige wichtige Massendifferenzen:

$^{12}C^{1}H_4$	>	^{16}O	36 mu
$^{14}N^{1}H_2$	>	^{16}O	23,8 mu
$^{12}C^{1}H_2$	>	^{14}N	12,5 mu
$^{12}C^{1}H$	>	^{13}C	4,5 mu
1H_2	>	2H	1,5 mu

Man misst die Massendifferenz zu Ionen einer Eichsubstanz:



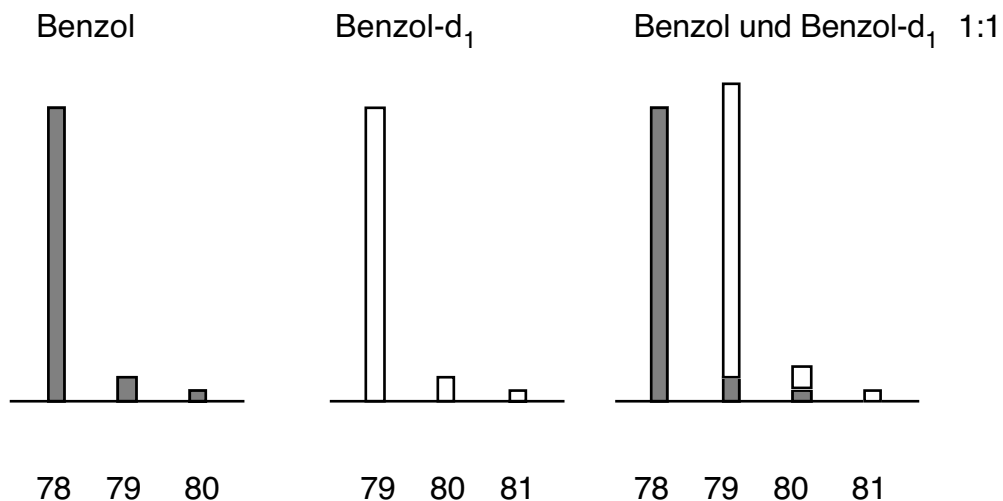
<u>Eichsubstanz:</u>	Bromindolin	$M^{+\bullet}$	=	196,9841	$C_8H_8N^{79}Br$
		$M^{+\bullet} + 2$	=	198,9821	$C_8H_8N^{81}Br$

Die Genauigkeit in der Massenbestimmung liegt optimal bei 0,1 ppm (bei m/z 1000 entspricht dies 0,1 mu).

1.4.3. Analyse stabiler Isotope

Für Markierungszwecke, z. B. bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen (Biosynthese) und beim Studium von Metaboliten (Abbau von Pharma-Produkten), werden stabile Isotope in Verbindungen eingebaut, die die Molmasse um den Differenzbetrag zwischen schweren und leichten Isotopen erhöhen, ohne das chemische Verhalten wesentlich zu beeinflussen. Dabei werden 2H , ^{13}C , ^{18}O , ^{15}N oft für solche Zwecke verwendet. Die massenspektrometrische Analyse des Markierungsgrades wird in ihrer einfachsten Form zu einer Häufigkeitsmessung der verschiedenen Ionen im Molekülionenbereich eines Markierungsgemisches.

Beispiel: $M^{+\bullet}$ -Bereich für Benzol (bei tiefer Elektronenenergie)



Die Intensitäten der beiden Spezies $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_6^{+\cdot}$ und $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^2\text{H}_1^{+\cdot}$ verhalten sich etwa gleich wie die Häufigkeiten der Komponenten im Gemisch. Jede Einbaustufe gibt ein eigenes Ion mit der entsprechenden relativen Intensität. Gegenüber der Verbrennungsanalyse hat diese Methode den Vorteil, die quantitative Verteilung aller Einbaustufen zu zeigen, für alle Elemente in gleicher Weise durchführbar und unabhängig von Verunreinigungen kleinerer Molmasse zu sein und nur μg -Mengen Probe zu erfordern.

1.4.4. Konstitutionsanalyse

Die ionisierenden Elektronen vermitteln den primär entstehenden Molekülionen eine Anregungsenergie, die chemische Reaktionen induziert. Wegen der hohen Verdünnung (10^{-9} bar) kommen praktisch nur monomolekulare Abbaureaktionen in Frage, die strukturabhängig Ionen kleinerer Masse und neutrale Bruchstücke liefern.

Die wichtigsten Parameter, die den Verlauf der Reaktionen bestimmen, sind folgende:

- Stabilität der Bruchstücke (geladene und neutrale)
- Grösse der Anregungsenergie
- Bindungsenergien
- Profil der freien Enthalpie entlang der Reaktionskoordinate (Kinetik)

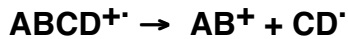
Bei der Interpretation versucht man, anhand der Intensitäts- und Massenverteilung der Bruchstücke die Konstitution des Moleküls abzuleiten. Das wichtigste Argument betrifft die Stabilität der Bruchstücke. Empirisch sind einige Regeln allgemeiner Art ermittelt worden, die als Leitfaden dienen können.

Die Formulierung von Ionen, Radikalen, Fragmentierungs- und Umlagerungsreaktionen führt zu grossen Schwierigkeiten in der zu verwendenden Symbolik. Die hier verwendete Symbolik lehnt sich an Formulierungen an, die in der Massenspektrometrie organischer Verbindungen üblich sind. Sie ist als adäquateste Schreibweise für die Mitteilung experimenteller Resultate und chemischer Modellvorstellungen zu verstehen, ohne den Anspruch zu erheben, die tatsächlichen molekularen Vorgänge zu beschreiben. Es bedeuten z. B.:

————→ Homolyse (einzelnes Elektron)

————→ Heterolyse (Elektronenpaar)

1.4.4.1. Einfache Fragmentierung



Die wichtigsten fünf Regeln, wo im Molekül eine Einfachbindung bevorzugt bricht, werden im Folgenden zusammengefasst. Sie dürfen nur auf das Molekülion angewandt werden. In den entstehenden Fragmentionen AB^+ brechen im Allgemeinen keine Bindungen mehr, wenn dadurch zwei Radikale entstehen. Das ist energetisch ungünstig. Die Regeln können bedingt auf Radikalkationen angewandt werden, die durch Umlagerung (siehe 1.4.4.2.) oder z. B. durch Brechen einer Ringbindung (siehe Regel III) aus dem Molekülion entstehen.

Regel I: Die Stabilität des Fragment-Ions bzw. des neutralen Fragments bestimmen in der Regel den Verlauf der Fragmentierung.

Bruchstücke, die durch Spaltung einer einfachen Bindung aus einem Molekülion entstehen (σ -Bindungsspaltung), haben eine gerade Zahl Elektronen und damit für N-freie Moleküle ungeradzahlige m/z-Werte (vgl. dazu auch 1.4.1.2.). Im allgemeinen dominieren solche ungeradzahlige Fragmente in N-freien Verbindungen.

Die Spektren von n-Alkanen zeigen eine typische Massen- und Intensitätsverteilung. Typische Sequenz der Maxima für Alkane:

$$\begin{array}{llllll} m/z = & 29, & 43, & 57, & \dots & + & n \cdot 14 & C_n H_{2n+1} \\ & 27, & 41, & 55, & \dots & + & n \cdot 14 & C_n H_{2n-1} \end{array}$$

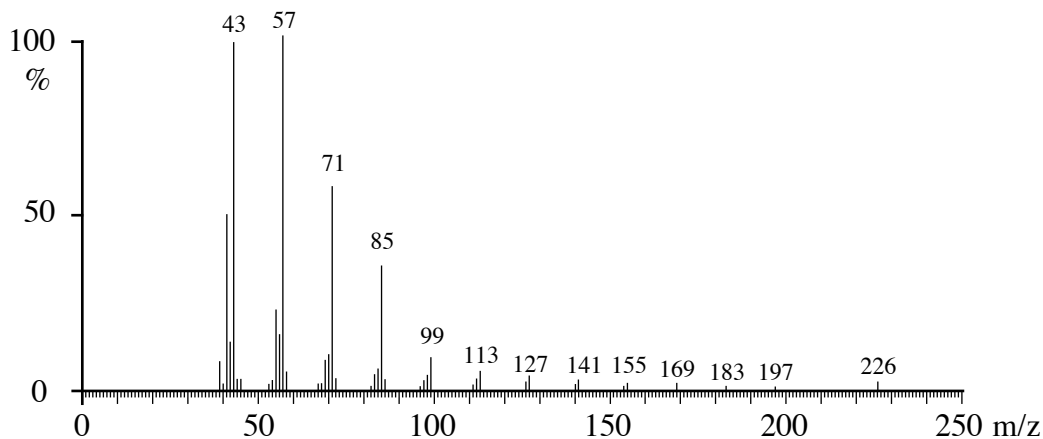
$$\text{Intensität: } C_n H_{2n+1} > C_n H_{2n-1}$$

Geradzahlige Bruchstücke gehören der Reihe $C_n H_{2n}$:

$$m/z = 28, 42, 56, \dots + n \cdot 14 \text{ an.}$$

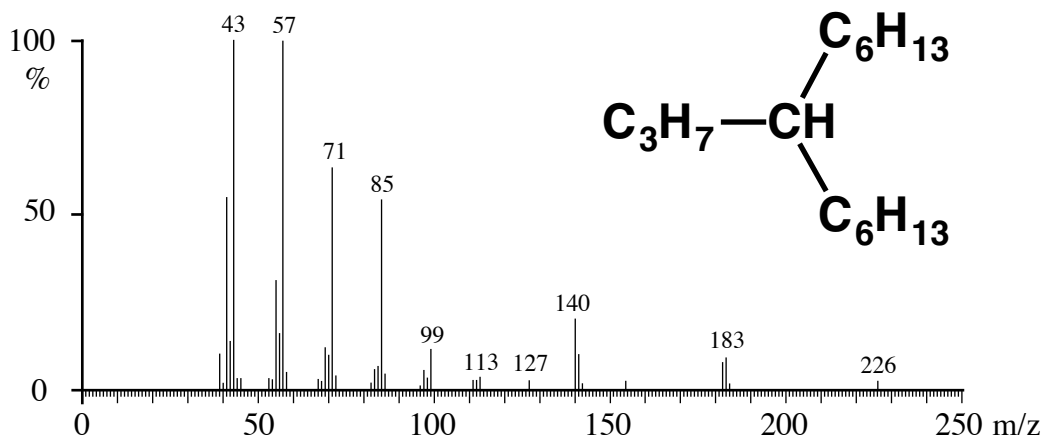
Die Intensität durchläuft ein Maximum bei C_3/C_4 und nimmt dann stetig ab.

Massenspektrum von unverzweigtem Hexadecan:

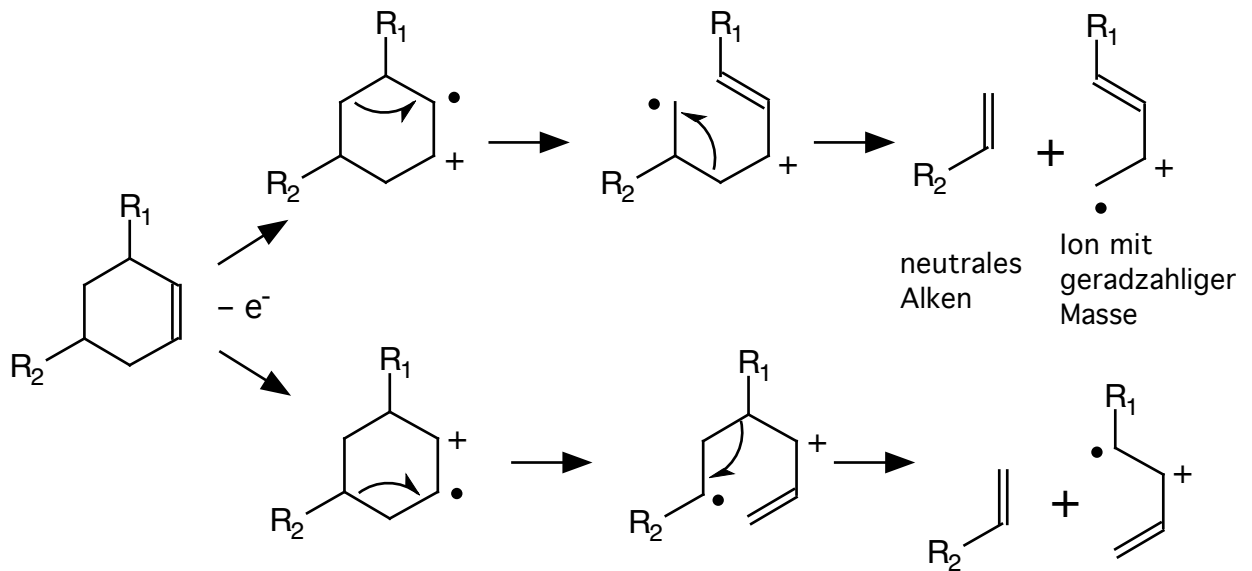


Regel II: In Alkanketten fragmentieren Bindungen an verzweigten C-Atomen bevorzugt, wobei eine Präferenz für den Verlust des grössten Alkylradikals gefunden wird. Die Intensität von $M^{+\cdot}$ nimmt mit zunehmender Verzweigung ab.

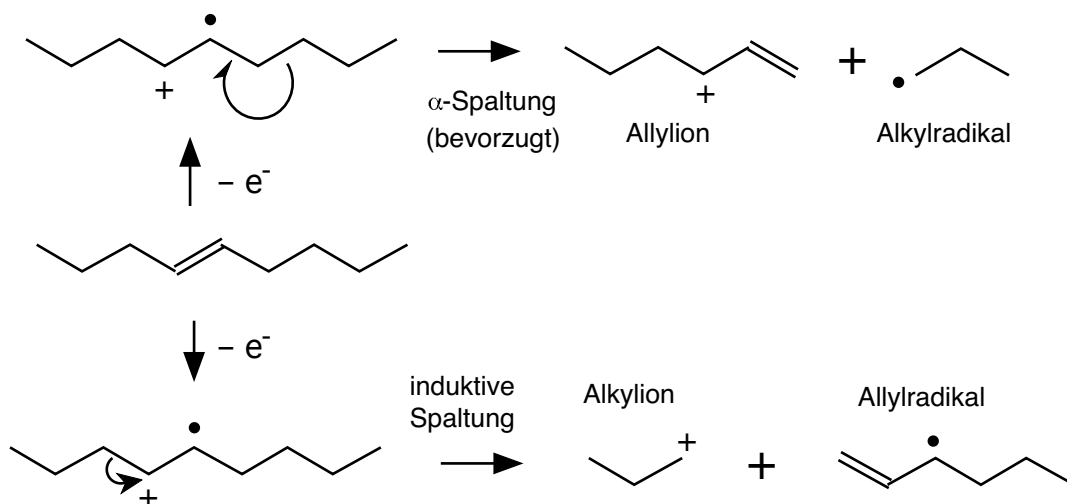
Bei Verzweigung findet man deshalb Unstetigkeiten (auffallende Maxima) bei Massen, die durch Spaltung an der Verzweigung entstehen. Zum Beispiel liegen die Maxima im Spektrum der folgenden Verbindung bei $M^{+\cdot} - C_3H_7$ und $M^{+\cdot} - C_6H_{13}$.



Die Bildung ungeradzahliger Fragmente gilt auch für alicyclische Systeme, in denen zur Fragmentbildung die Spaltung zweier Einfachbindungen nötig ist. Dabei sollten geradzahlige Bruchstücke entstehen, aber in der Regel sind H-Verschiebungen der zweiten Spaltung vorgelagert. Ein wichtiger Sonderfall einer doppelten Bindungsspaltung unter spezifischer Bildung geradzahliger Fragmente ist die Retro-Diels–Alder-Spaltung in Cyclohexenen.



Regel III: Doppelbindungen fördern die Spaltung der allylischen bzw. benzyllischen Bindung (radikalinduzierte α -Spaltung)



In einfachen Alkenen können die Doppelbindungen meistens massenspektrometrisch trotzdem nicht lokalisiert werden, da oft H-Verschiebungen (Isomerisierung der Doppelbindung) der Fragmentierung vorgelagert sind.

Immerhin führt die grössere Stabilität der Allylkationen bei den Alkenen zu einer Verschiebung der Maxima gegenüber den Alkanen.

Charakteristische Sequenz der Maxima für Alkene:

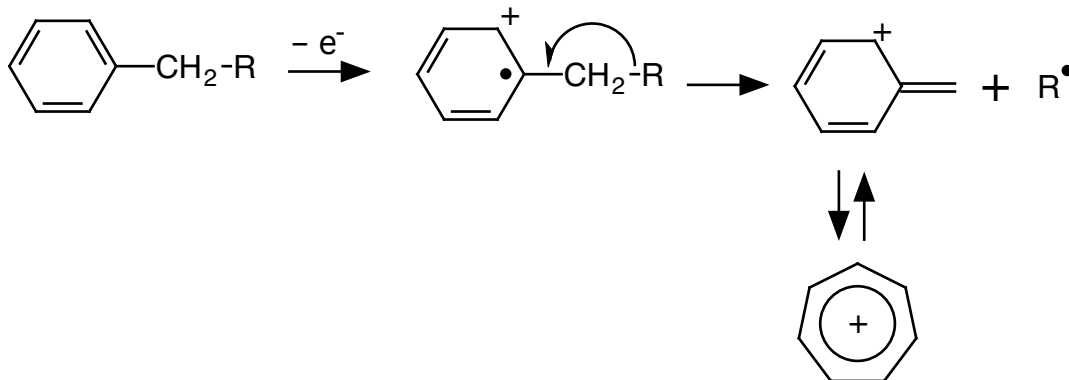
$$m/z = 41, 55, 69, \dots + n \cdot 14 : C_n H_{2n-1}$$

Die Alkylsignale sind ebenfalls stark, aber für die Intensität gilt:

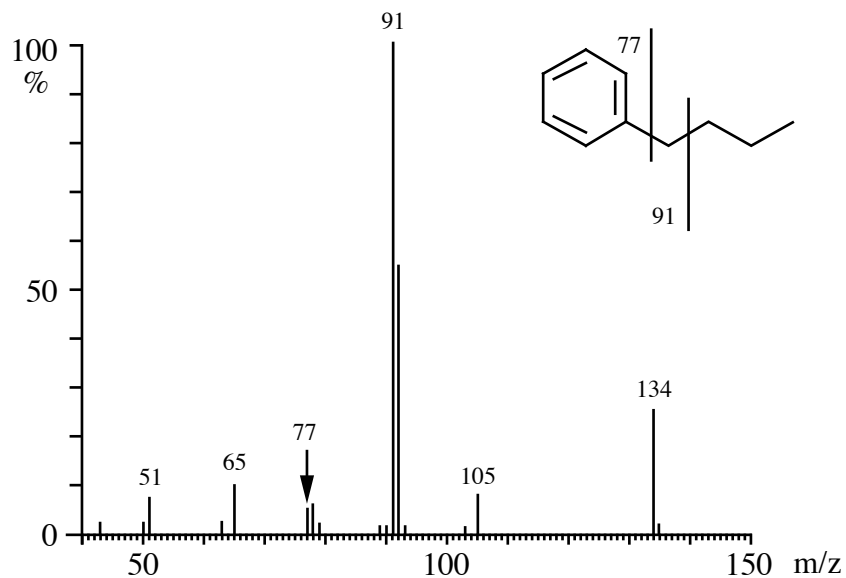
$$C_nH_{2n-1} > C_nH_{2n+1}$$

Die geradzahligen Fragmente liegen auch hier in der Reihe C_nH_{2n} .

Sehr viel zuverlässiger ist die Anwendung der Regel bei aromatischen Verbindungen, bei denen eine Isomerisierung energetisch ungünstig ist:



Wegen der zusätzlichen Stabilisierung (Tropyliumkation) ist diese Fragmentierung besonders günstig und damit die Bildungswahrscheinlichkeit und die Intensität sehr hoch.



Typische Sequenz der Maxima bei aromatischen Verbindungen (stark ungesättigte Fragmente):

$m/z = 39, 51/53, 63/65, 77-79, 91, 105, \dots + n \cdot 14$
bei Alkylbenzolen

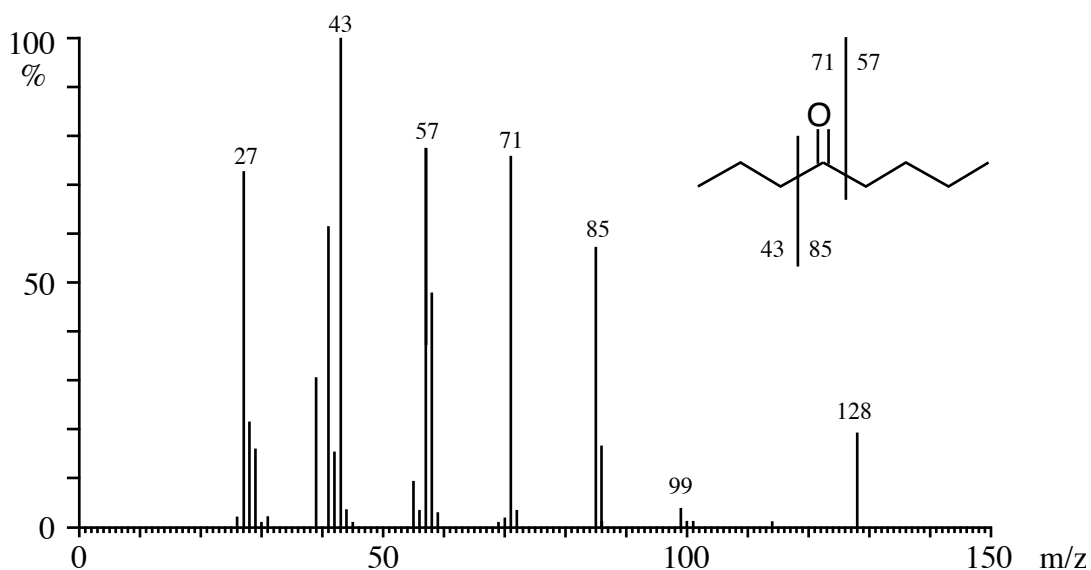
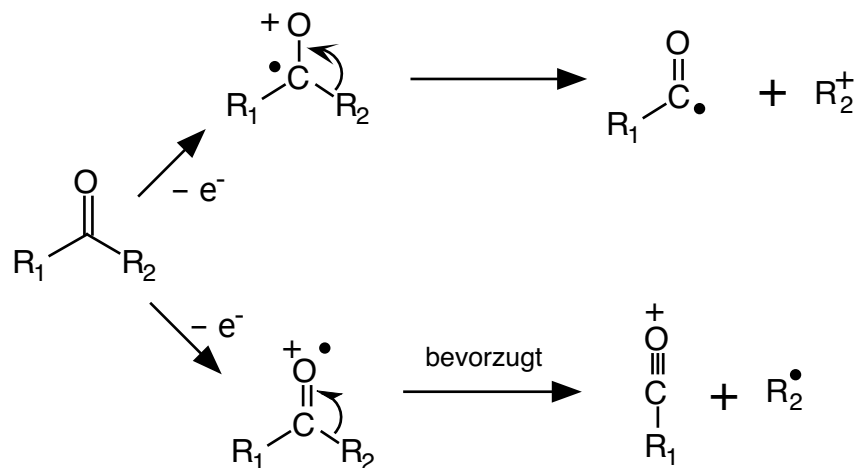
$m/z = 76/77, 89/90, 101/102$
bei reinen und kondensierten Aromaten

Heteroatome verschieben die Maxima um 1 (N) bzw. 2 (O) Einheiten.

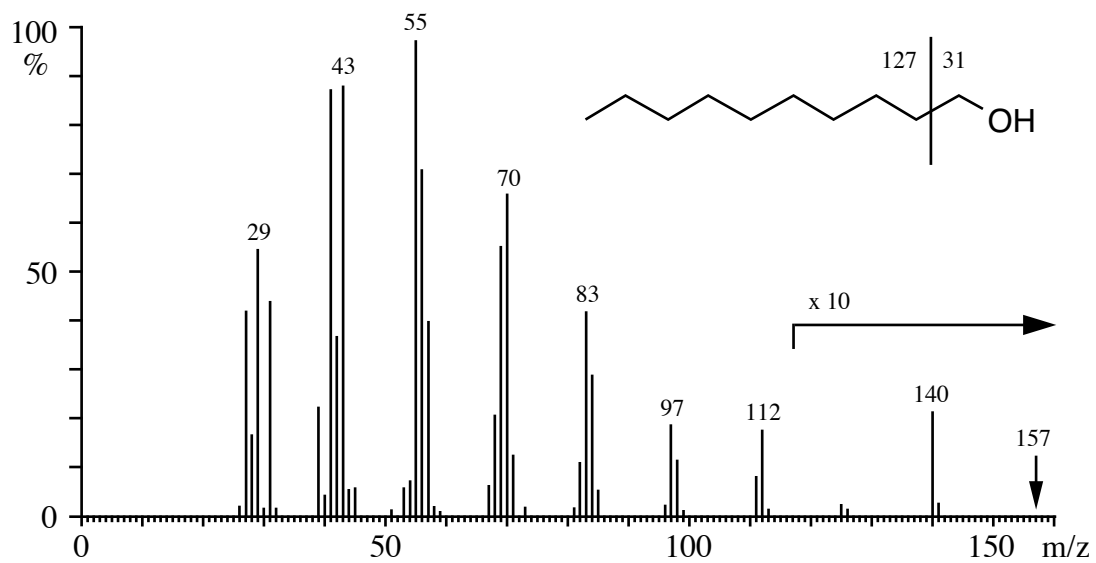
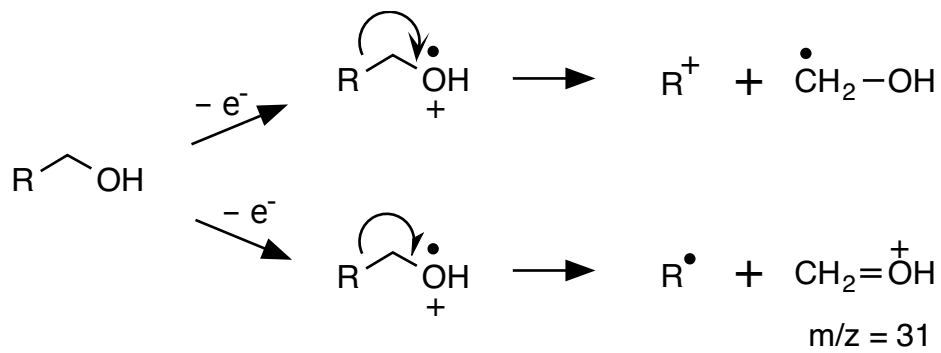
Bei Alkenen und Aromaten mit Alkylketten kommt auch die Regel II zum Einsatz. Die Regel III hat aber grundsätzlich Vorrang, da bei der α -Spaltung ein Alkylion entsteht, dessen positiv geladenes C-Atom mit der Doppelbindung konjugiert ist.

Regel IV: Elektronendonatoren (Heteroatome) fördern die Spaltung der Bindung zum C-Atom, welches das Heteroatom trägt. Es bricht also nicht die Bindung zum Heteroatom, sondern eine daneben liegende.

Beispiel: Keton



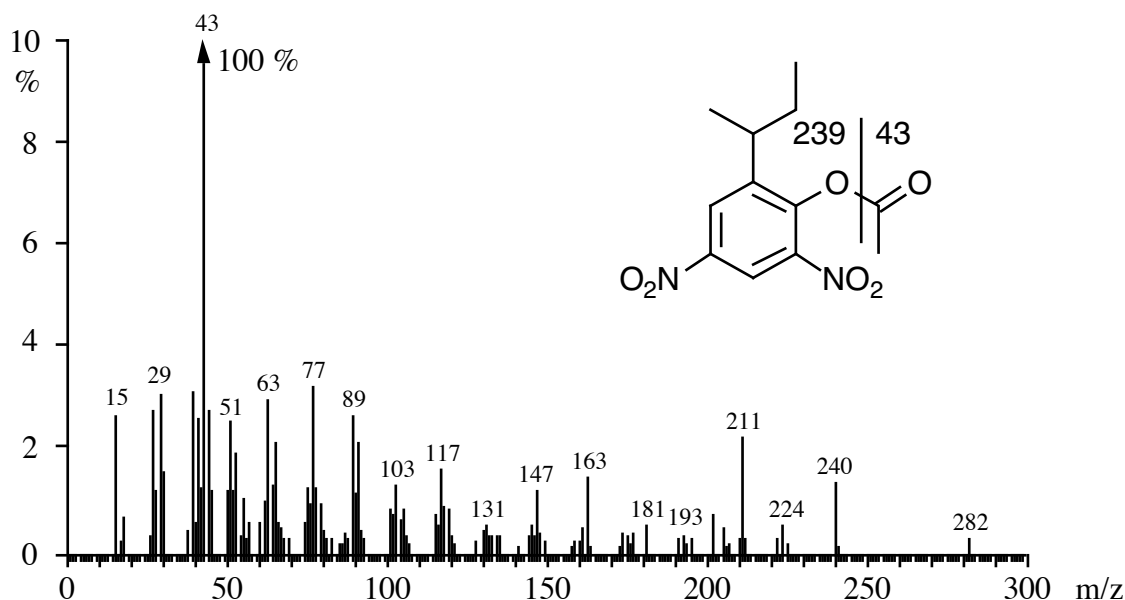
Beispiel : Alkohol



Durch weniger günstige Fragmentierungen entlang der Kette und durch weiteren Abbau der Oxoniumionen entstehen auch homologe O-haltige Bruchstücke, aber die α -Spaltung zum Heteroatom liefert das stärkste Signal ($m/z = 31 > 45, 59, \dots$ für primäre Alkohole).

Regel V: Wenn durch induktive Spaltung die Bindung zu einem elektronegativen Heteroatom bricht, ist die Ladung bevorzugt auf der C-Seite lokalisiert.

Beispiel: Ester



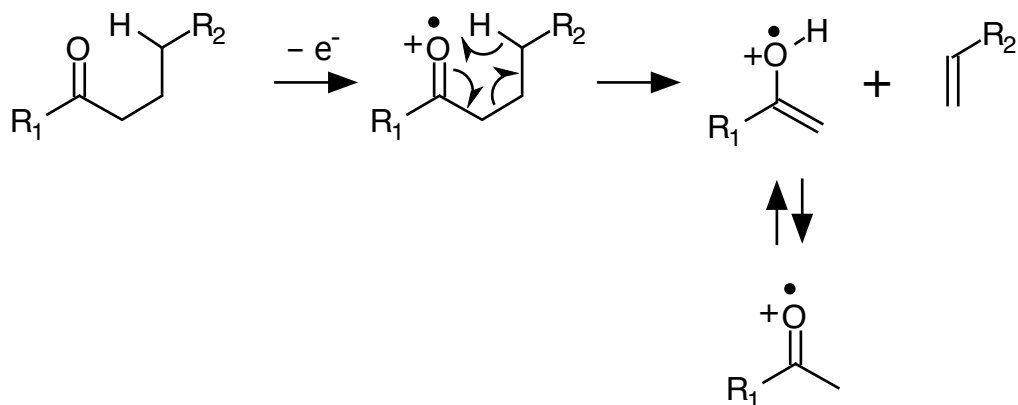
Der Basispeak entsteht durch die Spaltung einer C–O-Bindung, gesteuert durch das O-Atom der Carbonylgruppe (Regel IV). Von den beiden möglichen Fragmenten ist nur jenes mit $m/z = 43$ zu erkennen.

1.4.4.2. Umlagerungen

Die grösste Zahl von Umlagerungen betrifft das leicht wandernde H-Atom. Unspezifische H-Umlagerungen sind analytisch wenig ergiebig. Sie schränken die Lokalisierbarkeit von Doppelbindungen, Substituenten und schweren Isotopen in Markierungsexperimenten stark ein. Spezifische H-Umlagerungen sind dagegen diagnostisch äusserst wertvoll, sofern ihre Voraussetzungen bekannt sind. Die wichtigste und zuverlässigste Reaktion dieser Art, in der Massenspektrometrie als McLafferty-Umlagerung bekannt, kann als eigene Regel formuliert werden.

Regel VI: H-Akzeptoren fördern die Umlagerung eines γ -ständigen H-Atoms in einem 6-gliedrigen Übergangszustand unter Spaltung der α,β -Bindungen. Wenn die Voraussetzungen erfüllt sind, nämlich das Vorhandensein eines Akzeptors (Doppelbindungen, Heteroatome) und eines γ -ständigen H-Atoms sowie die sterische Nachbarschaft der Reaktionszentren, trifft die Reaktion mit grosser Wahrscheinlichkeit ein. Sie liefert in N-freien Verbindungen geradzahlige Produkte, die deshalb leicht festzustellen sind.

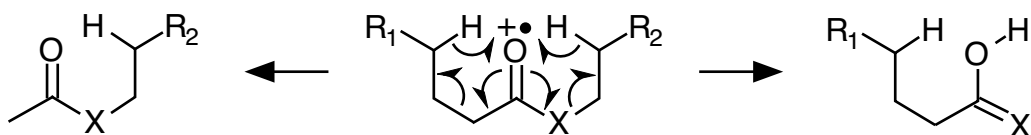
Beispiel: Keton



Enthält der Rest R_1 ebenfalls ein γ -H-Atom, findet der Prozess auch auf dieser Seite und in Sequenz auf beiden Seiten statt. Dann findet man drei geradzahlige McLafferty-Produkte, die bei den Alkanonen in der Reihe $m/z = 58, 72, 86 \dots C_nH_{2n}O$ liegen und Ketonspektren charakteristisch von Alkanspektren unterscheiden. Ketone mit zwei α -Methylengruppen und mit γ -H-Atomen auf beiden Seiten liefern $m/z = 58$ (Aceton, siehe Spektrum von Propylbutylketon unter Regel IV).

Aldehyde ($R = H$) liefern bei McLafferty-Umlagerung $m/z = 44$ (oder $M^+ - 44$).

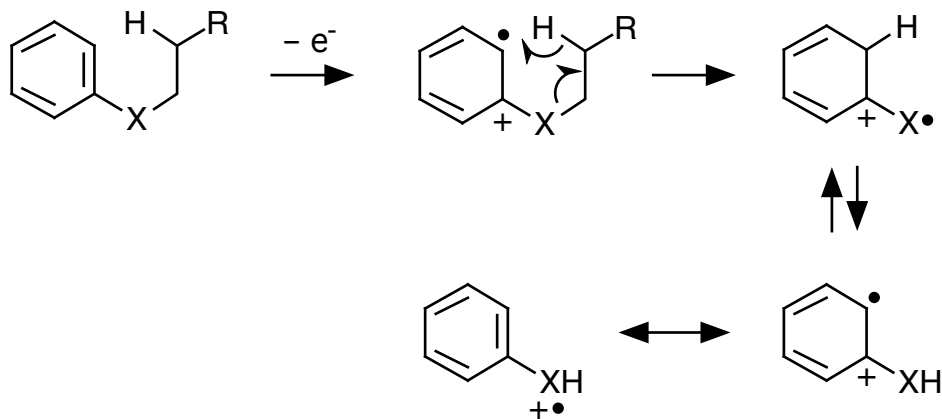
Beispiel: Ester (Thioester), Amide



Bei Estern ($X = O$) und Amiden ($X = N$) kann die Reaktion ebenfalls auf beiden Seiten des Akzeptors eintreten. Ester liefern auf der Säureseite Essigester, auf der Alkoholseite die zugrundeliegenden Säuren. Die Massen der geradzahligen Produkte liegen in beiden Fällen in der Reihe $m/z = 60, 74, 88 \dots C_nH_{2n}O_2$.

Amide ergeben sinngemäss die ungeradzahlige Reihe $m/z = 59, 73, 87 \dots C_nH_{2n+1}NO$.

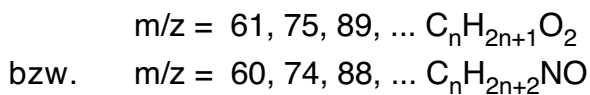
Beispiel: Aromatische Verbindungen



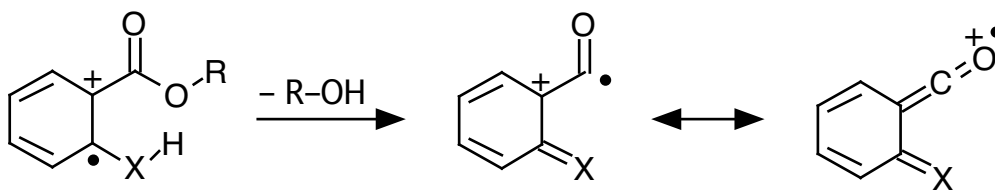
In Alkylbenzolen ($X = \text{CH}_2$), Phenoletthern ($X = \text{O}$), Alkylanilinen ($X = \text{N-Alk}$) und analogen Verbindungen wirkt der aromatische Ring als Akzeptor. Die Produkte sind in den einfachsten Modellfällen Toluol ($m/z = 92$, siehe Spektrum von Butylbenzol unter Regel III), Phenol ($m/z = 94$) und Anilin ($m/z = 93$).

Doppelte H-Umlagerung:

Bei Estern (und Amidinen) mit grösseren Kettenlängen ($\geq \text{C}_2$) im beteiligten Alkohol (Amin) findet häufig eine doppelte H-Umlagerung statt. Die Produkte sind protonierte Säuren (Amide) der Reihe



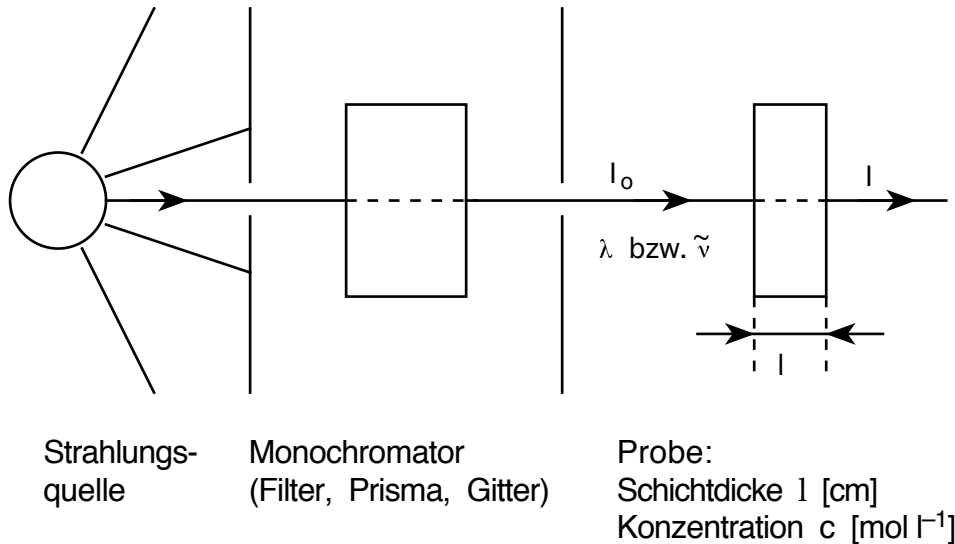
ortho-Effekte in aromatischen Verbindungen:



Zu den spezifischen H-Umlagerungen gehören auch Eliminationen in o-substituierten aromatischen Verbindungen, die die Spektren solcher Moleküle charakteristisch von den m- und p-Isomeren unterscheiden.

2. Einleitung zur Infrarot (IR)- und Elektronen (UV/VIS)-Spektroskopie

Entsprechend der unten zusammengefassten Untersuchungsmethodik handelt es sich bei der IR- und UV/VIS-Spektroskopie um das Studium der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung (vgl. nächste Seite) mit Materie:



Oft sind Probe und Monochromator vertauscht (IR-Spektroskopie).

Bouguer-Lambert-Beersches Gesetz:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon c l}$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon c l = -\log T$$

T: Durchlässigkeit, Transmission (Transmittance)

A: Extinktion (Absorbance)

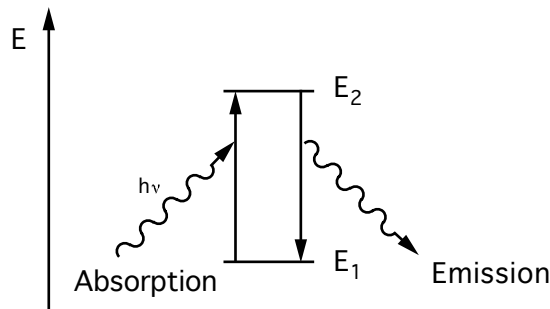
ϵ : Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, bzw. als molarer Absorptionskoeffizient insbesondere in der klinischen Chemie bezeichnet (Molar {decadic} absorption coefficient).

2.1. Komponenten des elektromagnetischen Spektrums - Beziehungen zwischen den Einheiten

	λ	$\tilde{\nu}$	ν	E	E
	[nm]	[cm ⁻¹]	[s ⁻¹]	[kcal/mol]	[J/mol]
Röntgenstrahlen	10	10 ⁶	2.998 · 10 ¹⁶	2'858	1.196 · 10 ⁷
Fernes UV	150	66'667	1.998 · 10 ¹⁵	190.6	7.975 · 10 ⁵
	200	50'000	1.499 · 10 ¹⁵	143.0	5.981 · 10 ⁵
Nahes UV	250	40'000	1.199 · 10 ¹⁵	114.4	4.785 · 10 ⁵
	300	33'333	9.992 · 10 ¹⁴	95.3	3.988 · 10 ⁵
	350	28'571	8.565 · 10 ¹⁴	81.7	3.418 · 10 ⁵
	400	25'000	7.494 · 10 ¹⁴	71.5	2.991 · 10 ⁵
Sichtbar	500	20'000	5.995 · 10 ¹⁴	57.2	2.393 · 10 ⁵
	600	16'667	4.996 · 10 ¹⁴	47.7	1.994 · 10 ⁵
	700	14'286	4.282 · 10 ¹⁴	40.8	1.709 · 10 ⁵
	800	12'500	3.747 · 10 ¹⁴	35.7	1.495 · 10 ⁵
Nahes IR	900	11'111	3.331 · 10 ¹⁴	31.8	1.329 · 10 ⁵
	1000 = 1 μm	10'000	2.998 · 10 ¹⁴	28.6	1.196 · 10 ⁵
	2 μm	5'000	1.499 · 10 ¹⁴	14.3	5.981 · 10 ⁴
Mittleres IR	3 μm	3'333	9.992 · 10 ¹³	9.5	3.988 · 10 ⁴
	4 μm	2'500	7.494 · 10 ¹³	7.2	2.991 · 10 ⁴
	5 μm	2'000	5.995 · 10 ¹³	5.7	2.393 · 10 ⁴
	10 μm	1'000	2.998 · 10 ¹³	2.9	1.196 · 10 ⁴
	15 μm	667	1.998 · 10 ¹³	1.9	7.975 · 10 ³
	25 μm	400	1.199 · 10 ¹³	1.1	4.785 · 10 ³
Fernes IR	100 μm	100	2.998 · 10 ¹²	0.3	1.196 · 10 ³
	1000 μm	10	2.998 · 10 ¹¹	0.0	1.196 · 10 ²
Mikrowellen					

2.2. Elektromagnetische Strahlung

Grundsätzlich sind Absorptions- und Emissionsprozesse möglich:



E_1, E_2 : Energieniveaus der Zustände 1 bzw. 2

Bohr: $\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu = h c \tilde{\nu} = \frac{h c}{\lambda}$

h : Planck'sche Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

c : Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$)

Zur Charakterisierung der Strahlung können verwendet werden:

λ : Wellenlänge [$\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$] ; [$\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$]

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$: Wellenzahl [cm^{-1}]

$\nu = \frac{c}{\lambda}$: Frequenz [$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$]

$\Delta E = h \nu$: Energie [J mol^{-1}] ; [kJ mol^{-1}]

Der molare Extinktionskoeffizient ε bzw. die Energieaufnahme der Probe ändert als Funktion der Wellenlänge bzw. der Energie der eingesetzten Strahlung:

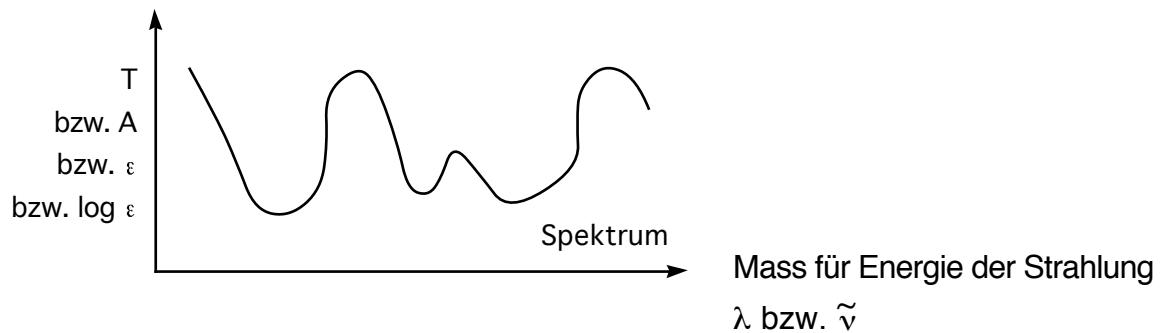
$$\varepsilon = \varepsilon(\lambda) \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon = \varepsilon(\tilde{\nu})$$

Es gilt : $[\varepsilon] = \frac{1}{\text{mol cm}} \longrightarrow \frac{\text{Fläche}}{\text{Stoffmenge}} \quad \text{wobei} \quad 0 \leq \varepsilon \leq \sim 100'000$

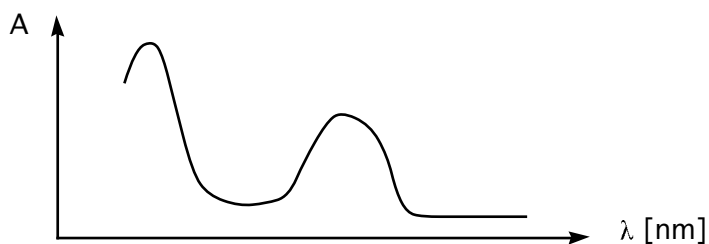
In der Elektronenspektroskopie sind Werte von ϵ bis 600'000 gefunden worden: Decamethylsapphyrin, vgl. J. Am. Chem. Soc. **105**, 6429 (1983). Die obere Grenze ist unter der Annahme ableitbar, dass die Übergangswahrscheinlichkeit (Wahrscheinlichkeit, mit der ein auf das Molekül treffendes Photon absorbiert wird) gleich 1 ist.

2.3. Spektren

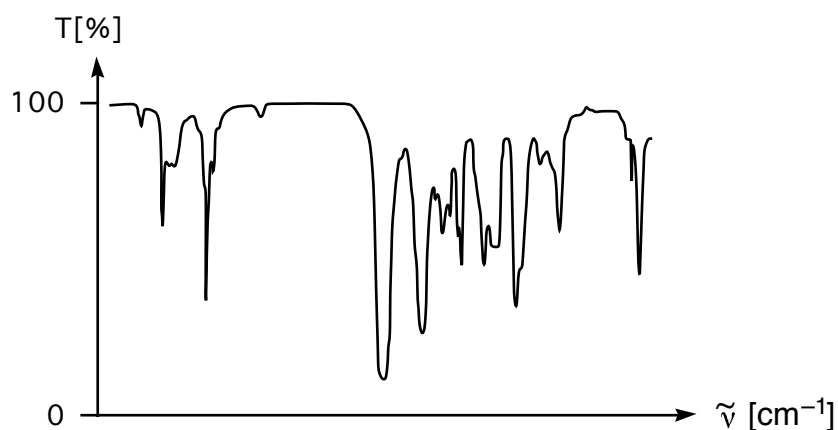
Spektren sind graphische Darstellungen vom Typ



In der organisch-chemischen Praxis wird bei Elektronenspektren (UV/vis) die Absorbanz gegen die Wellenlänge aufgetragen



und bei IR-Spektren die Transmission gegen die Wellenzahl (von rechts)



3. Infrarotspektroskopie, IR

3.1. Allgemeines, Literatur

Die Infrarotspektroskopie befasst sich mit der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung des Wellenlängenbereichs von ca. 1–1000 μm mit Materie. Durch die Infrarotstrahlung werden Schwingungen und Rotationen der Moleküle angeregt. Die Frequenz der absorbierten Strahlung wird mit der Struktur der untersuchten Verbindung korreliert.

Die Schwingungsfrequenzen können im Prinzip vollständig berechnet werden (Normal- oder Eigenschwingungen). Dabei müssen grundsätzlich die Massen sämtlicher Zentren, die Kraftkonstanten sämtlicher Bindungen sowie die Geometrie des Moleküls berücksichtigt werden. Der Aufwand für derartige Berechnungen mit sinnvoller Genauigkeit ist jedoch bei grösseren Molekülen und praktisch relevanten Fällen so gross, dass man ihn heute kaum bewältigen kann.

Zur Interpretation von Infrarotspektren bei Routineanwendungen (empirische Spektroskopie) geht man deshalb heute im Allgemeinen so vor, dass man gewisse Teile des Moleküls unabhängig vom gesamten Molekül betrachtet. Die Schwingungsfrequenzen dieser isoliert betrachteten Strukturelemente können empirisch ermittelt werden (Gruppenfrequenzen, charakteristische Frequenzen, Schlüsselfrequenzen, vgl. Tabellen im Anhang).

Für die eingesetzte Strahlung gilt:

	Mittlerer IR-Bereich	Einheit
Wellenlänge λ	2.5 – 25 μm	1 μm = 10^{-6} m; 1 nm= 10^{-9} m
Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$	4000 – 400 cm^{-1}	cm^{-1}
Frequenz $\nu = c/\lambda$	$1.2 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{13}$ Hz	Hz, s^{-1}
Energie $E = h \nu$	48 - 4.6 kJ/mol	kJ/mol eV 1 eV \Leftrightarrow 96.5 kJ/mol (1 kcal \Leftrightarrow 4.187 $\cdot 10^3$ J)

3.1.1. Literatur (Lehrbücher und Monographien)

- N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley,
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,
Academic Press, Boston, 3rd Edition, 1990.
- A. Elliott,
Infra-Red Spectra and Structure of Organic Long-Chain Polymers,
Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1969.
- W. Gottwals, G. Wachter
IR-Spektroskopie für Anwender,
Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- H. Günzler, H-U. Gremlich,
IR spectroscopy,
Wiles-VCH, Weinheim, 2002
- H. Günzler, H. M. Heise,
IR-Spektroskopie,
Verlag Chemie, Weinheim, 1996
- H. J. Hediger,
Infrarotspektroskopie, Grundlagen, Anwendungen, Interpretation,
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1971.
- J. C. Henniker,
Infrared Spectrometry of Industrial Polymers,
Academic Press, London, New York, 1967.
- D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. Y. Fateley, J. G. Grasselli,
The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules,
Academic Press, Boston, 1991.

- K. Nakamoto,
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore,
1997.
- F. S. Parker,
Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine,
Plenum Press, New York, 1971.
- S. Pinchas, I. Laulicht,
Infrared Spectra of Labelled Compounds,
Academic Press, London, New York, 1971.
- G. Socrates,
Infrared Characteristic Group Frequencies,
John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- H. Volkman,
Handbuch der Infrarot-Spektroskopie,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1972.
- H. Weitkamp, R. Barth,
Einführung in die quantitative Infrarot-Spektrophotometrie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.

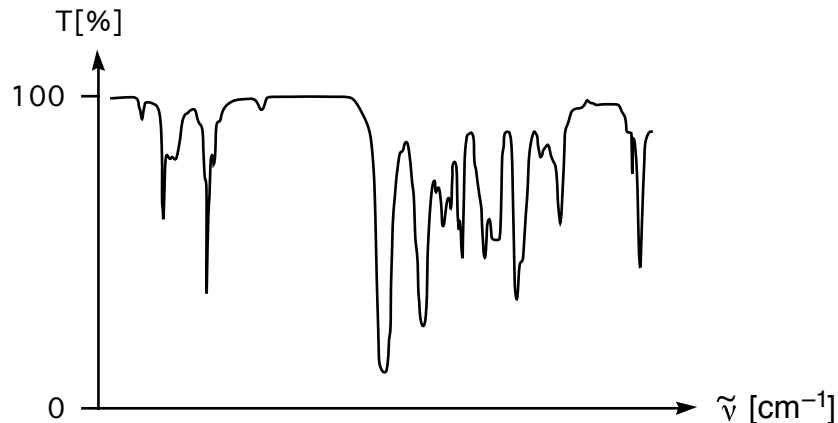
3.1.2. Literatur (Datensammlungen)

- D. Dolphin, A. Wick,
tabulation of infrared spectral data,
Wiley-interscience, New York, 1977
- D. Hummel & F. Scholl,
Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, an Atlas, Vol. I,
John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1969.
- IUPAC, Commission on Molecular Structure and Spectroscopy,
A. R. H. Cole,
Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared-Spectrometers (sec. ed.),
Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1977.
- Sadtler Standard Spectra, Infrared
Sadtler Research Laboratories, Philadelphia.
- B. Schrader,
Raman/ Infrared Atlas of Organic Compounds (sec. ed.),
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989.
- The Aldrich Library of Infrared Spectra,
Charles J. Pouchert,
Aldrich Chem. Co., Inc., 1984.
- J. Weidlein, V. Müller & K. Dehnicke,
Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1981.
- J. Weidlein, V. Müller & K. Dehnicke,
Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1986.

3.2. Aufnahmetechnik

Die Aufnahme von Infrarotspektren kann so erfolgen, dass die Probe mit infrarotem Licht bestrahlt und bei jeder Wellenlänge das Verhältnis (T) der Intensitäten des austretenden und einfallenden Strahls untersucht wird.

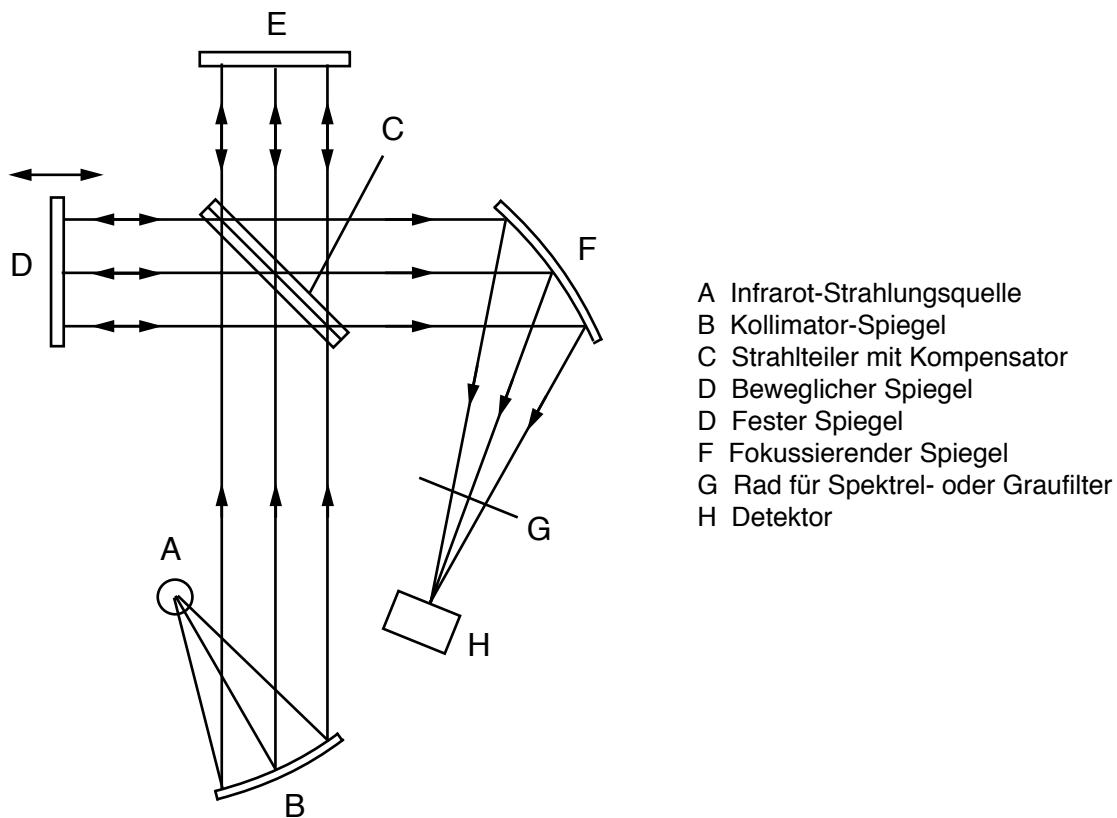
Die in Abhängigkeit der Wellenlänge (Wellenzahl) registrierte Durchlässigkeit als Mass für die Energieaufnahme der Probe ergibt das Infrarotspektrum:



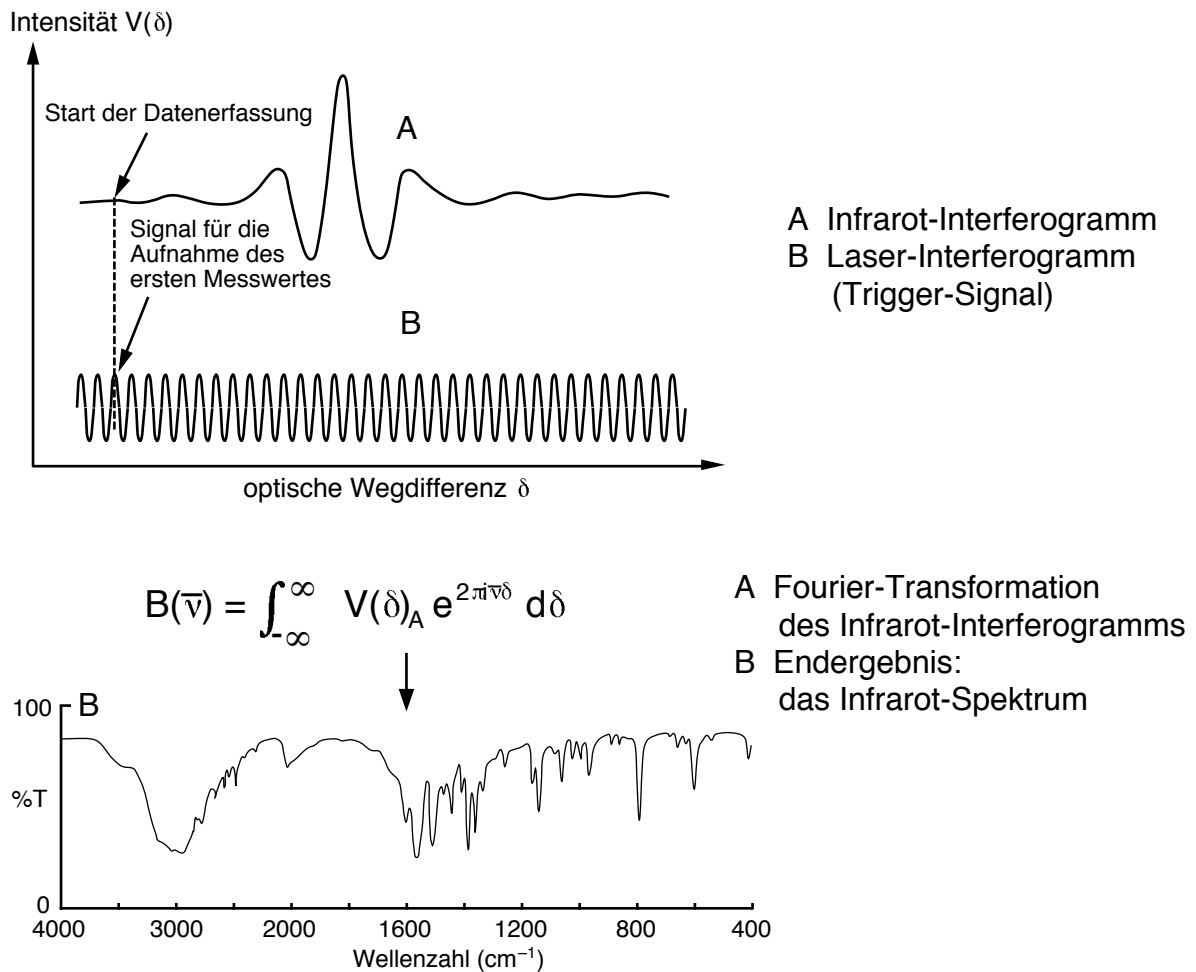
Grundsätzlich können Proben beliebiger Aggregatzustände infrarotspektroskopisch untersucht werden. Zur Aufnahme von IR-Spektren fanden früher in der organisch-chemischen Praxis verbreitet Zweistrahlgeräte Verwendung. Dabei wird die zur Anregung dienende Strahlung in zwei energetisch und geometrisch-optisch möglichst gleichartige Strahlengänge aufgeteilt. In den einen (Messstrahl, Messkanal) wird die zu untersuchende Probe (z.B. Küvette mit Lösungsmittel und Probe) eingebracht. Der zweite (Referenz oder Vergleichsstrahl bzw. -kanal) enthält eine geeignete Referenz (z.B. Küvette mit Lösungsmittel). Die durch die Probe bedingte zusätzliche Absorption von IR-Strahlung im Messkanal kann dann durch Vergleichsmessung unmittelbar bestimmt werden. Dadurch wird die durch Küvette und Lösungsmittel bedingte Absorption während der Messung kompensiert. Dies ist ein grosser Vorteil gegenüber Einstrahlgeräten, bei denen für Probe und Referenz zwei getrennte Messungen erfolgen müssen. Die Kompensation des Hintergrundes geschieht in diesem Fall nachträglich rein rechnerisch. Zweistrahlgeräte haben aber den Nachteil, dass sie mit einem Monochromator betrieben werden müssen. Von der Lichtquelle wird dadurch zu einem bestimmten Zeitpunkt nur ein kleiner Teil verwendet, was zu langen Messzeiten oder schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis führt. Heute werden daher in der IR-Spektroskopie fast nur noch Fourier-Transformations-Spektrometer eingesetzt, bei denen während der Messung der ganze Spektralbereich der Lichtquelle gebraucht wird. Es handelt sich allerdings um Einstrahlgeräte.

3.2.1. Prinzip der Fourier-Spektroskopie

Das Kernstück eines Fourier-Transformations-Spektrometers ist ein Interferometer. Das Prinzip eines Michelson-Interferometers ist unten dargestellt.



Das zu untersuchende Licht der Punktquelle (A) wird über einen Kollimatorspegel (B) zu einem parallelen Lichtstrahl gebündelt. Der Strahlteiler (C) ist im Wesentlichen ein halbdurchlässiger Spiegel, der die Hälfte des Lichtes reflektiert und die andere Hälfte passieren lässt. (Dies geschieht allerdings nur, wenn keine Interferenzeffekte auftreten.) Der reflektierte und durchgelassene Strahl werden an Planspiegeln (D) und (E) total reflektiert und treffen erneut auf den Strahlteiler. Ein Teil des Lichtes wird zum Kollimatorspiegel (F) und von dort in den Detektor (H) geleitet, der andere Teil wird zur Strahlungsquelle zurück geschickt. Der Spiegel (D) ist beweglich. Das Interferogramm wird aufgenommen, indem die Intensität im Detektor gemessen wird, während sich der Spiegel bewegt. Durch Interferenzeffekte gelangt je nach spektraler Zusammensetzung der Strahlung mehr oder weniger Licht in den Detektor.



Das Interferogramm kann, ausser in Spezialfällen, nicht sinnvoll interpretiert werden. Durch die mathematische Operation der Fourier-Transformation kann daraus aber das Spektrum der Lichtquelle berechnet werden. Von den Spektren der Probe und der Referenz wird erst in dieser Form das Verhältnis gebildet.

3.2.2. Präparationstechniken für Routine-IR-Aufnahmen

Die zu untersuchende Substanz muss in irgend einer Form in den Strahlengang des Spektrometers gebracht werden. Dafür gibt es verschiedene Präparationstechniken, die im Folgenden besprochen werden. Das IR-Spektrum wird im Allgemeinen im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Es gibt wenige Materialien, die in diesem Spektralbereich transparent sind. Man verwendet hauptsächlich anorganische Salze wie Alkali-halogenide. Am meisten werden NaCl und KBr verwendet. Diese Materialien haben schlechte mechanische Eigenschaften und dürfen wegen ihrer Wasserlöslichkeit nicht mit Feuchtigkeit in Kontakt kommen. KBr ist zudem hygroskopisch und muss auch vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden.

Lösung

Eine der gängigsten Präparationstechniken ist eine Lösung in CHCl_3 oder einem anderen Lösungsmittel. Viele organische Substanzen lösen sich in CHCl_3 oder sind als Flüssigkeiten mit CHCl_3 in jedem Verhältnis mischbar. Die Konzentration beträgt typischerweise einige Prozent. Es gibt spezielle Zellen, die NaCl- oder KBr-Platten als Fenstermaterial in einem bestimmten Abstand aufweisen. Die Schichtdicke beträgt meist 0.1 mm. Mehr als 1 mm hat keinen Sinn, da sonst eine Kompensation nicht mehr möglich ist (vgl. S. T18 und T19). Man benötigt eine Substanzmenge von 1–5 mg. Die Methode hat den Vorteil, dass die Probemoleküle in Lösung voneinander separiert sind und einander dadurch wenig stören. Die im Anhang für verschiedene funktionelle Gruppen zusammengestellten Frequenz-Tabellen sind weitgehend in apolaren Lösungsmitteln ermittelt worden. Als Nachteil der Methode ist anzusehen, dass im Spektrum Sperrgebiete auftreten, in denen eine Kompensation nicht möglich ist, weil das Lösungsmittel praktisch alle Strahlung absorbiert (siehe weiter unten). Falls wichtige Banden in Sperrgebiete zu liegen kommen, kann man sich durch ein zusätzliches Experiment mit einem anderen Lösungsmittel wie CCl_4 oder CS_2 behelfen, die ihre Sperrgebiete bei anderen Wellenlängen haben.

Flüssigkeitsfilm

Schwerflüchtige flüssige Proben können zwischen zwei Platten aus NaCl oder KBr als dünner Film in den Strahlengang gebracht werden. Die Schichtdicke lässt sich kontrollieren, wenn eine Kunststoffmaske definierter Dicke zusätzlich zwischen die Platten gebracht wird. Es werden 5–10 mg Substanz gebraucht. Die Methode hat den Vorteil, dass keine Sperrgebiete auftreten. Es kann aber vorkommen, dass die Probemoleküle stark miteinander wechselwirken und z. B. intermolekulare Wasserstoffbrücken bilden, die, im Vergleich zur Präparationstechnik der Lösung, zu charakteristischen Bandenverbreiterungen und allenfalls zu zusätzlichen Banden führen. Leichtflüchtige Substanzen können in speziellen geschlossenen Zellen untersucht werden. Dazu sind Probemengen von 5–50 mg erforderlich.

Presslinge

Etwa 1 mg Festsubstanz wird mit 300–700 mg KBr in einem Mörser innig zerrieben. Das entstehende Pulver wird in einer Presse bei ca. 15 Tonnen/cm² zu einer Pille gepresst. Diese kann in einer Halterung in den Strahlengang gebracht werden. Die Referenzposition bleibt leer. Man erhält also das Spektrum der Probe mit jenem des Einbettungsmaterials überlagert. KBr ist weitgehend durchsichtig im ganzen interessierenden Bereich. Da es aber hygroskopisch ist, können die Banden von Wasser auftreten (vgl. S. T20). Die Technik des Presslings eignet sich für Proben, die in keinem Lösungsmittel genügend löslich sind. Oft handelt es sich um sehr polare Verbindungen,

für die prinzipiell kein geeignetes Lösungsmittel existiert. Bei Presslingen ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten wie beim Flüssigkeitsfilm. Die Moleküle können im Kristallverband starke intermolekulare Wechselwirkungen eingehen. Erschwerend kommt noch dazu, dass auch das sehr polare KBr mit der Probe stark interagieren kann. Gegenüber anderen Aufnahmetechniken können sich Lage und Form von Banden ändern. Wenn sich die Brechungsindices von Substanz und KBr stark unterscheiden, kann der Christiansen-Effekt auftreten, der sich in Verzerrungen von Banden bemerkbar macht. Der Effekt kann allenfalls vermindert werden, wenn das Pulver im Mörser so fein wie möglich zerrieben wird. Presslinge eignen sich prinzipiell nicht für harzartige und hygroskopische Substanzen.

Suspensionen

Einige mg Festsubstanz werden mit der doppelten Menge eines Suspensionsmittels vermischt. Meistens wird Nujol (Paraffinöl) verwendet. Das gut gemischte Material wird zwischen zwei Platten aus NaCl oder KBr gegeben und in einer Halterung in den Strahlengang gebracht. Die Referenzposition bleibt leer. Genau wie bei den Presslingen erhält man eine Überlagerung der Spektren von Probe und Suspensionsmittel. Das Nujol zeigt starke Absorptionen in den Bereichen des Spektrums, die auf die Gegenwart von Kohlenwasserstoffumgebungen zurückzuführen sind. Da organische Substanzen in fast allen Fällen C–H-Umgebungen aufweisen, zeigen sie ebenfalls Banden in diesem Bereich, der damit diagnostisch nicht sehr wertvoll ist. Die Überlagerung mit dem Nujol-spektrum führt also nicht zu einem grossen Verlust an Information. Das Nujolspektrum findet man im Anhang auf S. T20. Es stehen auch alternative Suspensionsmittel zur Verfügung, die keine Banden im Bereich der CH-Schwingungen aufweisen (Fluorolube, vgl. S. T20). Da das Probenmaterial als Festkörper vorliegt, können sich wiederum starke Interaktionen zwischen Probemolekülen im Kristallverband ergeben. Suspensionen eignen sich prinzipiell nicht für harzartige und hygroskopische Substanzen.

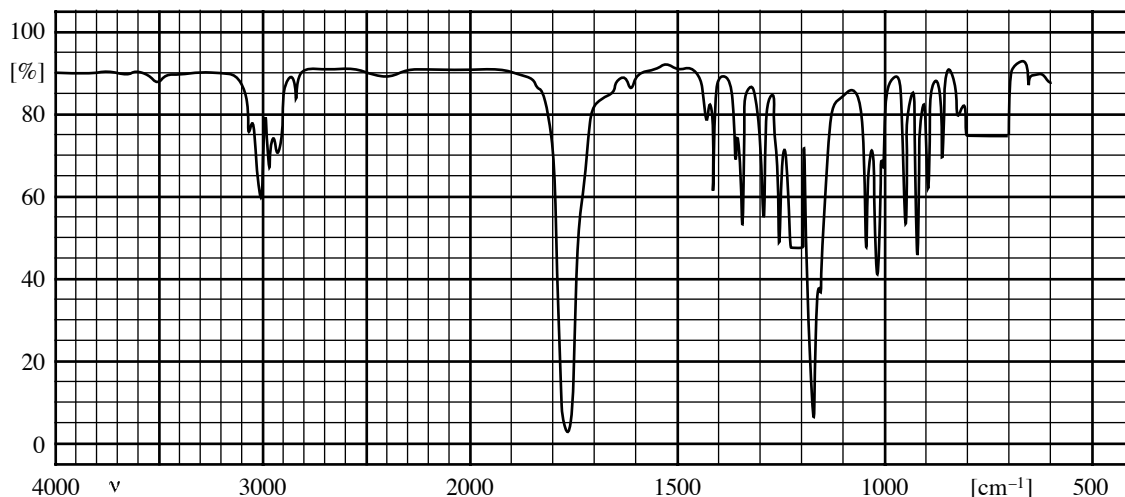
Gaszellen

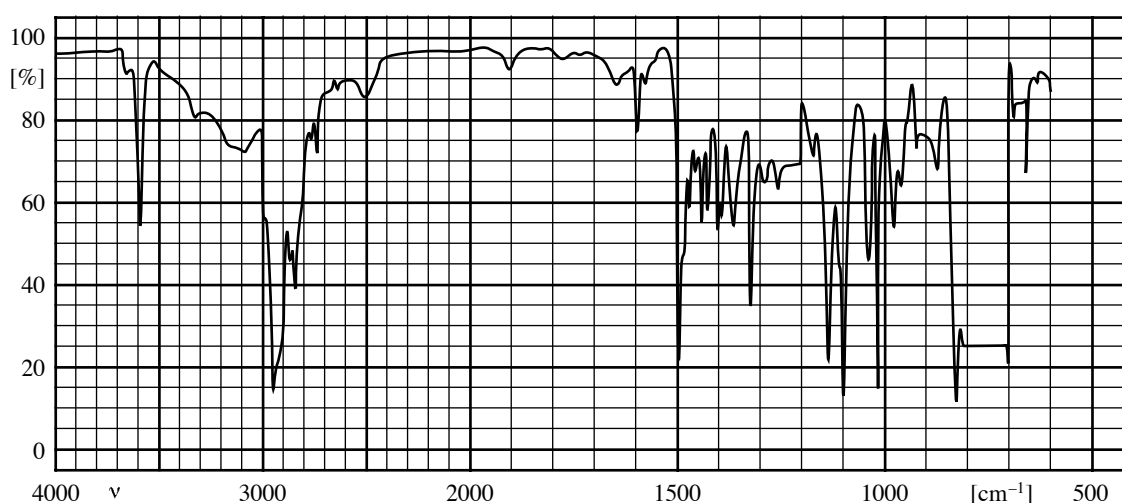
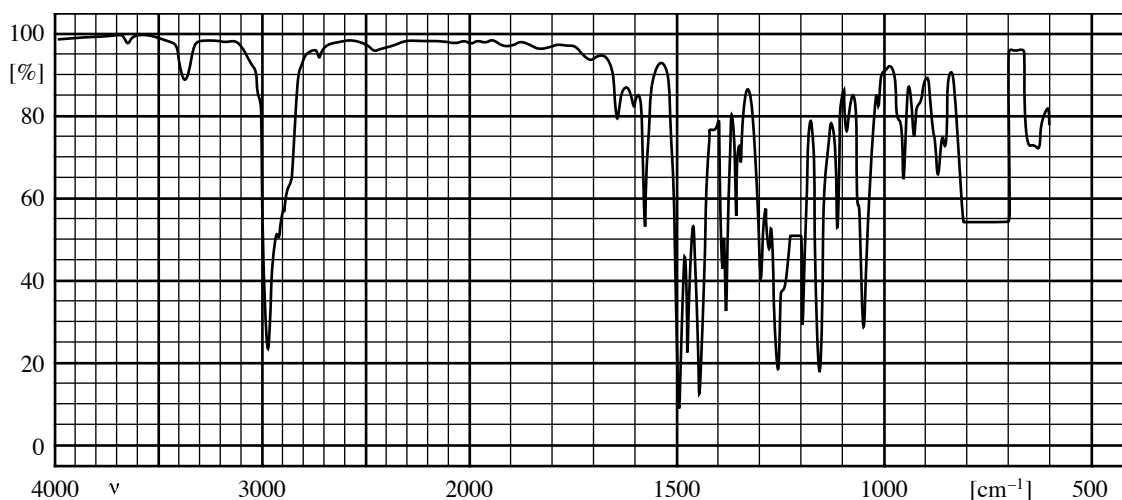
Für gasförmige Proben gibt es Zellen mit Fenstern aus NaCl oder KBr, die eine Schichtdicke von 50–10000 mm aufweisen. Sehr lange Zellen werden für Gase unter vermindertem Druck verwendet. Die Spektren von gasförmigen Substanzen unterscheiden sich von jenen in Flüssigkeiten und Festkörpern. Da die Moleküle in der Gasphase voneinander getrennt sind, stören sie einander sehr wenig. Die Spektren zeigen daher eine Vielfalt von Banden, die von Übergängen stammen, an denen auch Rotationen beteiligt sind. In kondensierter Phase gibt es diese Übergänge zwar auch, sie sind infolge Bandenverbreiterung aber nicht aufgelöst. Ein typisches Gasspektrum von H₂O und CO₂ findet man im Anhang.

3.2.3. Artefakte

In Wellenlängenbereichen starker Absorption durch das Lösungsmittel kann der Untergrund durch die Referenz nicht sinnvoll kompensiert werden. Es treten sogenannte Sperrgebiete auf, in welchen eine Interpretation der Spektren kaum möglich ist. Diese Gebiete sind für ein gegebenes Lösungsmittel von der Schichtdicke abhängig. Bei Zweistrahlgeräten reagiert die Elektronik, wenn ein Sperrgebiet erreicht wird. Das Signal wird bei jenem Absorptionswert belassen, der als letztes noch gut gemessen werden konnte. Nachdem das Sperrgebiet verlassen ist, springt das Signal auf den aktuellen Wert. Sperrgebiete lassen sich daher meist durch horizontal verlaufende, besonders rausch-arme Zonen im Spektrum erkennen. Da das Spektrum von grösseren zu kleineren Wellenzahlen aufgenommen wird, zeigt das Ende des Sperrgebiets bei kleineren Wellenzahlen eine scharfe Kante. Dabei handelt es sich um ein Artefakt. Man verwechsle Sperrgebiete nicht mit Banden. Bei Einstrahlgeräten wird die Kompensation nach der Aufnahme der Spektren von Probe und Referenz durchgeführt. In den Sperrgebieten sind die berechneten Werte erratisch. Es ist nicht definiert, wie ein derartiges Spektrum dargestellt werden soll. Oft wird das Verhalten des Zweistrahlgerätes imitiert. Im Anhang sind für einige Lösungsmittel die Sperrgebiete wiedergegeben. Man beachte insbesondere das Spektrum von CHCl_3 bei einer Schichtdicke von 0.2 mm auf S. T18. Wie sich Sperrgebiete in einem Spektrum äussern, ist aus folgenden Beispielen ersichtlich:

Die beiden starken Banden des CHCl_3 bei 1220 und 750 cm^{-1} erkennt man durch horizontale, strukturlose Linien, wobei die vertikale Lage zufällig ist.





Bei der Präparation der Probe können Verunreinigungen auftreten. Es gibt Labortische, die mit einer leicht rauhen Glasplatte als Arbeitsfläche versehen sind. Diese Oberfläche verleitet leicht, die Probe mit dem KBr zur Herstellung eines Presslings auf der Glasplatte zu zerreiben. Sie lässt sich anschliessend problemlos reinigen. Auf diese Weise können aber Glaspartikel in die Probe gelangen. Auf S. T21 findet sich ein Spektrum von KBr, das mit Glas verunreinigt ist. Man verwende für das Mischen von Probe und Einbettungsmaterial einen Achatmörser. Die Verwendung von Papiertüchlein zur Reinigung des Materials ist zu vermeiden. Es können leicht Zellulosefussel in die Probe gelangen, die charakteristische Banden im IR-Spektrum zeigen. Besser ist die Reinigung mit einem Hirschleder, das keine Fussel abgibt. Abrasive Oberflächen wie Porzellanmörser dürfen damit aber nicht gereinigt werden, da sonst Lederpartikel in der Probe erscheinen können.

Es kann vorkommen, dass nur sehr wenig Probematerial zur Aufnahme der Spektren zur Verfügung steht. In so einem Fall wird man zuerst die besonders informationsreichen NMR-Spektren aufnehmen. Dabei kann es sein, dass Tetramethylsilan zur Bestimmung des Skalennullpunktes zugegeben wurde. Wenn eine solche Probe zur anschliessenden Aufnahme eines IR-Spektrums aufgearbeitet wird, können Spuren von Tetramethylsilan

zurückbleiben und charakteristische Banden hinterlassen. Man findet das Spektrum von Tetramethylsilan auf S. T22.

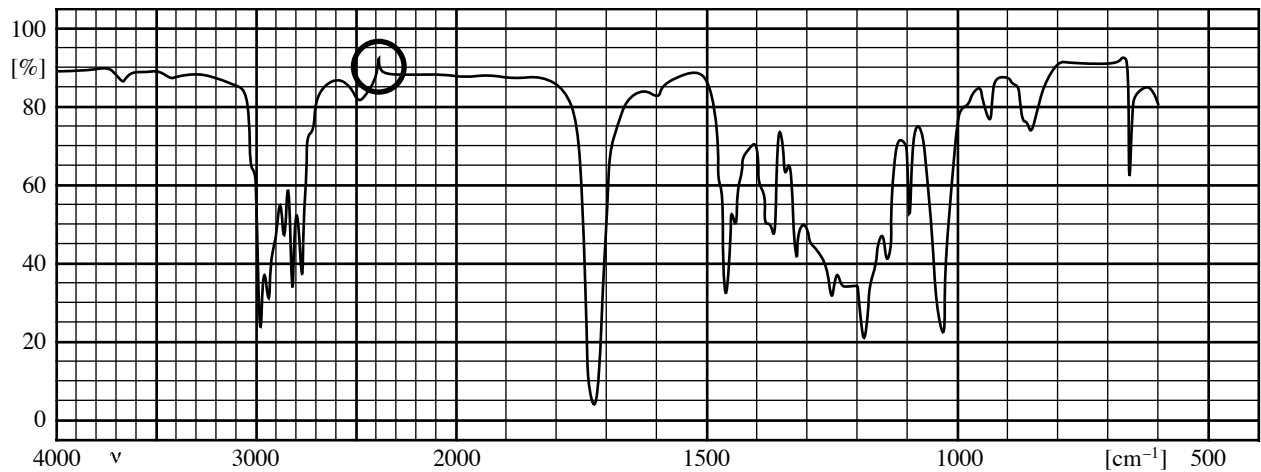
Es sollten immer gut gepaarte Lösungsmittelzellen verwendet werden, die mit grosser Genauigkeit die gleiche Schichtdicke haben. Geschieht dies nicht, ist die Kompensation ungenügend oder es findet eine Überkompensation statt. Das Lösungsmittel ist dann im Spektrum in Form von positiven oder negativen Banden sichtbar. Für das Beispiel CHCl_3 siehe S. T23.

Das häufig verwendete Lösungsmittel CHCl_3 ist nicht stabil. Unter Einfluss von Licht und Luftsauerstoff kann sich Phosgen und HCl bilden. Man findet das entsprechende Spektrum auf S. T22. Im Allgemeinen wirken sich kleine Mengen an diesen Verunreinigungen nicht aus, da die Banden mithilfe der Referenz kompensiert werden. Falls aber die Kompensation unzureichend ist, können die Banden in Erscheinung treten.

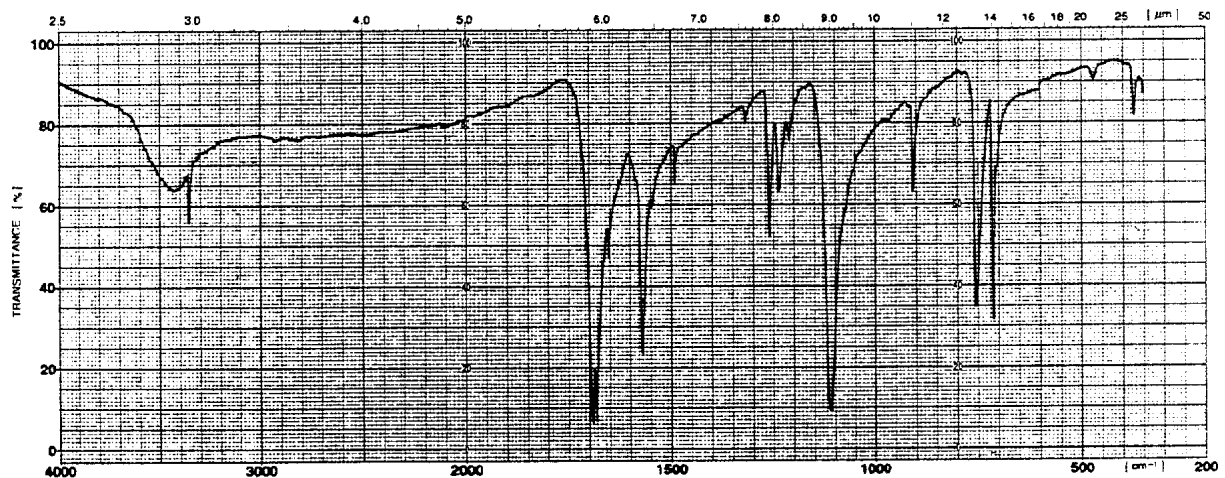
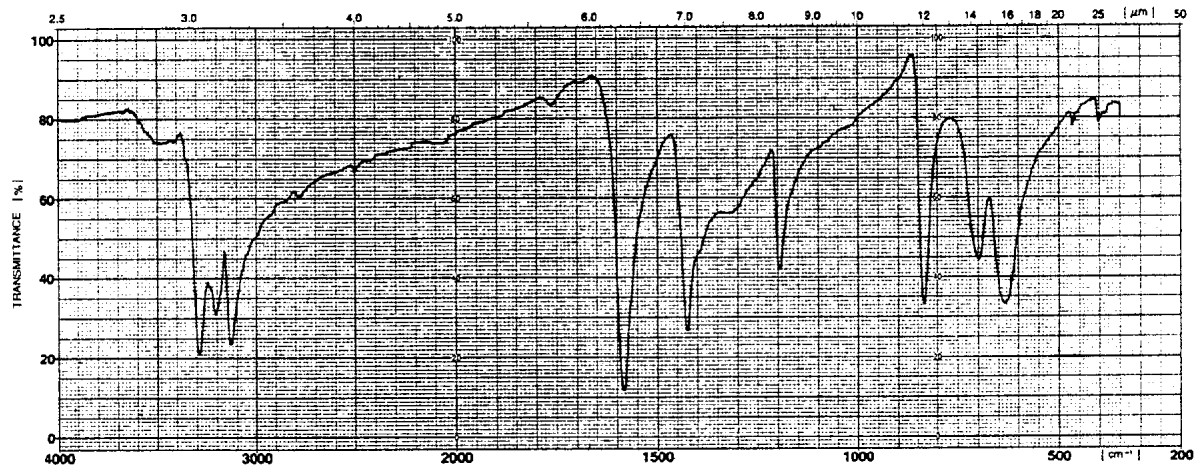
Zur Stabilisierung des Chloroforms wird meist etwas Ethanol zugegeben, das charakteristische Banden im Spektrum zeigt (vgl. S. T22). Dieses Material darf als Lösungsmittel für die IR-Spektroskopie nicht verwendet werden.

H_2O und CO_2 in der Luft führen zu den sogenannten atmosphärischen Banden (vgl. S. T23). Im Allgemeinen werden sie problemlos kompensiert. Man kann den Probenraum bei einigen Spektrometern auch mit trockener Luft oder Stickstoff spülen. Speziell beim Einsatz von Einstrahlgeräten kann es vorkommen, dass die Kompensation nicht korrekt erfolgt, dann können die atmosphärischen Banden im Spektrum sichtbar sein (vgl. S. T23). Atemluft enthält grosse Mengen an CO_2 . Das Bedienungspersonal sollte bei der Aufnahme von Spektren darauf achten, die Atemluft nicht in den Strahlengang zu blasen. Besonders beim Einsatz von Einstrahlgeräten können sonst die (positiven oder negativen) Banden von CO_2 auftreten.

Die Anwesenheit von Probemolekülen in einem Lösungsmittel kann Banden des Lösungsmittels leicht verschieben. Dadurch können Schwierigkeiten mit der Kompensation auftreten. Im folgenden Beispiel ist eine Bande des Chloroforms nicht sauber kompensiert, was zu einem scharfen negativen Signal führt.

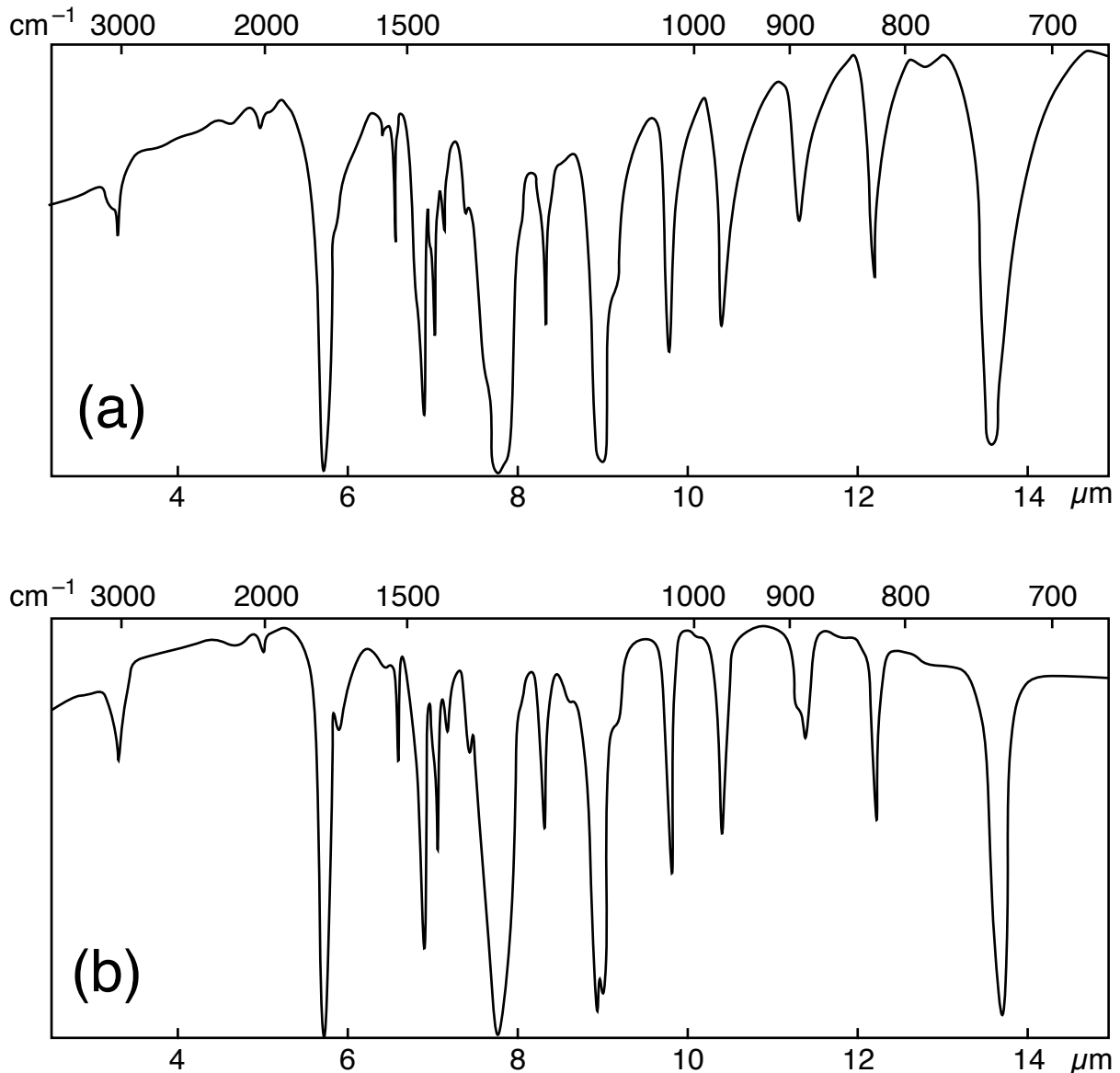


Sind die Brechungsindizes der Probe und des KBr sehr unterschiedlich, kann bei der Technik des Presslings der so genannte Christiansen-Effekt auftreten. Die Banden werden asymmetrisch deformiert und zeigen eine ausgeprägte Flanke gegen kleinere Wellenzahlen. Die Nulllinie ist praktisch nirgends mehr horizontal.



Man kann als einzige Massnahme die Korngrösse von Probe und KBr verkleinern, indem das Gemisch im Mörser intensiv zerrieben wird. Der Effekt lässt sich dadurch reduzieren

aber nicht immer eliminieren. Im folgenden Beispiel ist die Massnahme erfolgreich. Das Spektrum (a) zeigt einen leichten Christiansen-Effekt, der im Spektrum (b) nicht mehr erkennbar ist. Man beachte den Verlust an Details, den der Effekt mit sich bringt.

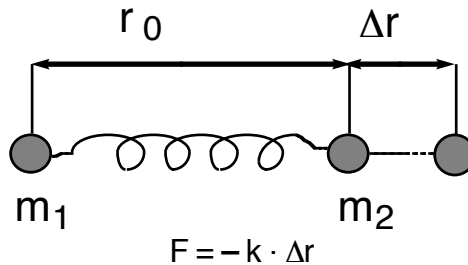


3.3. Harmonischer Oszillator

Als einfaches Modell für die Beschreibung von Schwingungen in einem Molekül kann der harmonische Oszillator herangezogen werden. Der zweiatomige harmonische Oszillator vermag dabei unter gewissen Voraussetzungen nützliche Auskunft über die Streckschwingung einzelner Bindungen in mehratomigen Molekülen zu geben. Mit seiner Hilfe kann gelegentlich abgeschätzt werden, wie die Änderung der Geometrie eines Moleküls

oder die Einführung eines Substituenten in das Molekül die Schwingungsfrequenzen einzelner Gruppen beeinflusst.

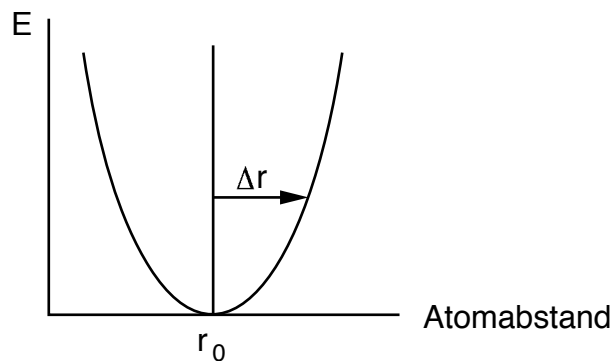
In einem harmonischen Oszillator ist der Betrag der rücktreibenden Kraft F der Auslenkung aus der Ruhelage (Δr) proportional, die Proportionalitätskonstante k ist die so genannte Kraftkonstante:



Entsprechend der *klassischen Mechanik* ist die Energie E eines harmonischen Oszillators von k und Δr abhängig:

$$E = \frac{k}{2} (\Delta r)^2$$

Dabei können r und E beliebige Werte annehmen.



Die Schwingungsfrequenz ν des harmonischen Oszillators ist von seiner Energie und von Δr unabhängig:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

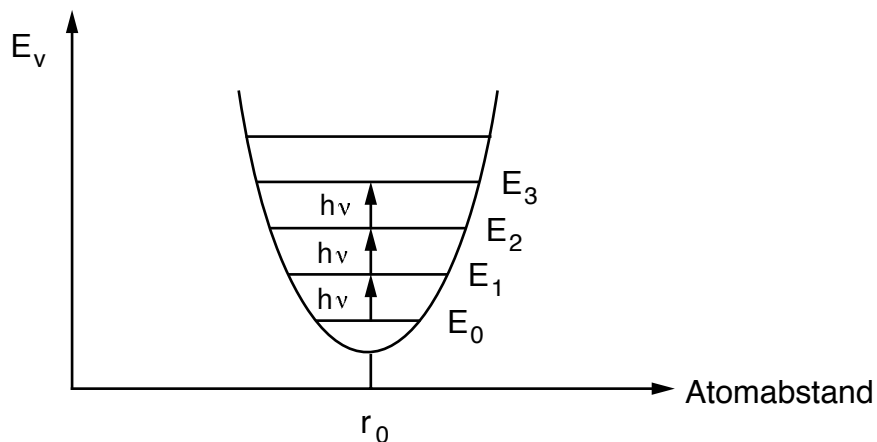
μ ist die so genannte reduzierte Masse

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Nach der *Quantenmechanik* kann die Energie eines harmonischen Oszillators nur bestimmte Werte annehmen, d. h. sie ist gequantelt:

$$E_v = h c \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Dabei sind: v : Schwingungsquantenzahl, $v = 0, 1, 2, \dots$
 ν : Schwingungsfrequenz
 $\tilde{\nu}$: Schwingungswellenzahl



Zwischen den einzelnen Energieniveaus E_i und E_k werden dann Übergänge induziert, wenn das System mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν_e bestrahlt wird.

$$\nu_e = \frac{E_i - E_k}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

Beispiel: Übergang zwischen E_0 ($v = 0$) und E_1 ($v = 1$)

$$\nu_e = \frac{E_i - E_k}{h} = \frac{h\nu}{h} \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{h\nu}{h} \left(0 + \frac{1}{2} \right) = \nu$$

\uparrow
 Frequenz der elektromagnetischen Strahlung

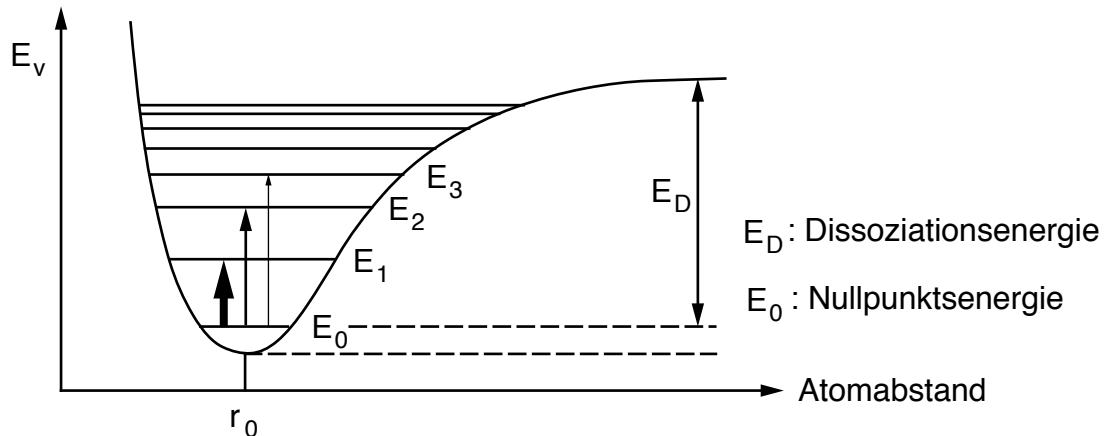
 \uparrow
 Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators

Grundsätzlich könnten dann Übergänge induziert werden, wenn die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ν_e ein ganzzahliges Vielfaches der Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators (ν) ist:

$$\nu_e = \nu, 2\nu, 3\nu, \dots$$

Nach den *Auswahlregeln* sind jedoch bei harmonischen Oszillatoren nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt ($\Delta v = \pm 1$); die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ν_e muss dann gleich gross sein wie die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators ν , d. h. $\nu_e = \nu$.

In realen Molekülen gibt es vorwiegend anharmonische Oszillatoren:



Die Energieniveaus sind dabei nicht mehr äquidistant, und es sind auch Übergänge zwischen nicht benachbarten Energieniveaus möglich:

Δv	ν_e (Frequenz der elektromagnetischen Strahlung)	Schwingung
± 1	ν	Grundschiwingung, Grundton
± 2	$\sim 2\nu$	Obertöne, Oberschwingungen
± 3	$\sim 3\nu$	

Die Intensität der Obertöne ist meistens viel kleiner als die der Grundschiwingungen. In der Praxis können auch noch so genannte Kombinationsschwingungen (Kombinationstöne) auftreten. Eine Kombinationsschwingung der beiden Grundschiwingungen ν_1 und ν_2 hat die Frequenz $\nu_{\text{komb}} = \nu_1 + \nu_2$ oder $\nu_{\text{komb}} = \nu_1 - \nu_2$.

Mit dem Modell des harmonischen Oszillators

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

kann nun die Schwingungswellenzahl einzelner Strukturelemente abgeschätzt werden. Dabei wird folgende Zahlenwertgleichung verwendet:

$$\tilde{\nu} = 2914 \sqrt{k^* \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

Dabei sind: m_1 und m_2 : Relative Atommassen (Atommasseneinheiten)
 k^* : Modifizierte Kraftkonstante (dimensionslos)

Das Resultat wird dabei in cm^{-1} erhalten.

Die ungefähren Werte für k^* für einzelne Bindungen sind:

Einfachbindung	$k^* \approx 1$
Doppelbindung	$k^* \approx 2$
Dreifachbindung	$k^* \approx 3$

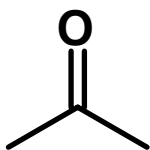
Falls eine C–H-Streckschwingung durch einen vom restlichen Molekül unabhängigen zweiatomigen harmonischen Oszillator beschrieben werden könnte, ergäbe sich als C–H-Streckschwingungswellenzahl:

$$\tilde{\nu} = 2914 \sqrt{1 \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{12} \right)} = 3033 \text{ cm}^{-1}$$

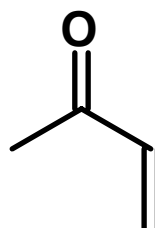
In der folgenden Tabelle sind analog abgeschätzte und experimentelle Streckschwingungswellenzahlen für einige Strukturelemente angegeben:

Hypothetisches zwei- atomiges Molekül	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	
	abgeschätzt	experimentell
C–H	3033	2700–3300
C–C	1189	ca. 1000
C=C	1682	1550–1700 (Alkene : 1600–1680)
C=O	1574	1550–1900
C \equiv C	2060	2100–2260
C \equiv N	1985	2210–2260

Mithilfe des harmonischen Oszillators lässt sich beispielsweise auch der Effekt einer konjugierten Doppelbindung auf die C=O-Streckschwingung rationalisieren:



1720 cm^{-1} (CCl_4)

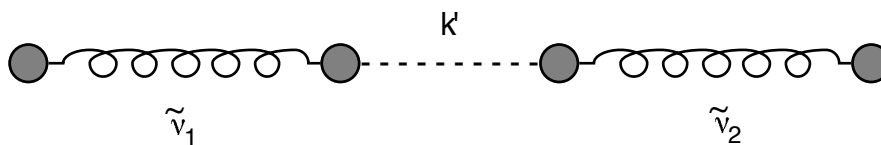


1685 cm^{-1} (CCl_4)

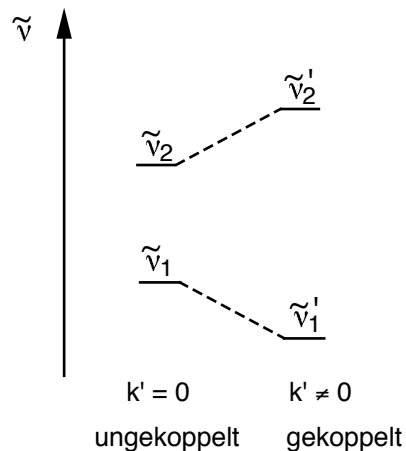
Durch die Konjugation der Carbonylgruppe mit der Doppelbindung (Delokalisation) nimmt der Doppelbindungscharakter der C=O Bindung ab. Dementsprechend nimmt k^* und somit auch $\tilde{\nu}$ ab. Experimentell ist die Schwingungswellenzahl von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen um ca. $10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ niedriger als die der entsprechenden gesättigten Verbindungen.

3.3.1. Gekoppelte Schwingungssysteme

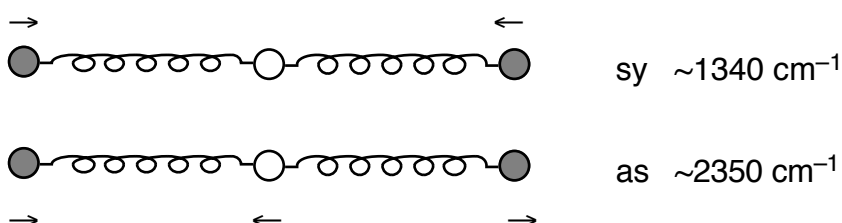
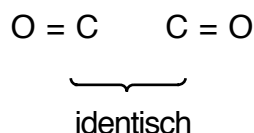
Streng genommen darf in Molekülen kein Strukturelement als isolierter Oszillator betrachtet werden. Die einzelnen Oszillatoren treten immer in Wechselwirkung mit benachbarten Oszillatoren; sie sind gekoppelt. Die Stärke der Kopplung kann durch eine Kraftkonstante k' charakterisiert werden.



Die Kopplung zweier Oszillatoren nach dem oben angegebenen Schema verursacht eine Abstossung der Frequenz (Resonanzabstossung), d. h. die grössere Frequenz nimmt zu und die kleinere nimmt ab.



Der Einfluss ist umso grösser, je grösser k' und je kleiner $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ ist. Er ist besonders gross, wenn $\Delta\tilde{\nu} = 0$ ist. Einen Extremfall stellt CO_2 dar, bei dem k' unendlich ist:



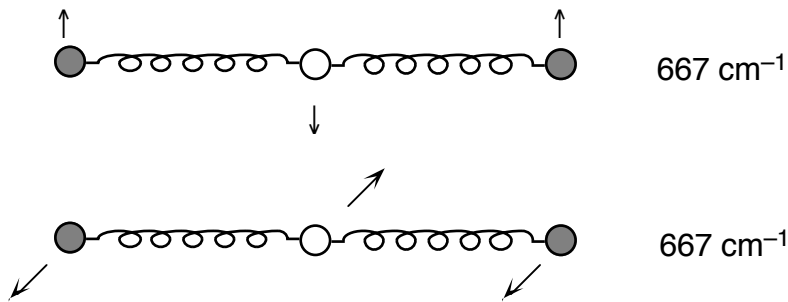
Die Anzahl Schwingungsfreiheitsgrade eines N-atomigen Moleküls ist:

$3N - 5$ für lineare Moleküle

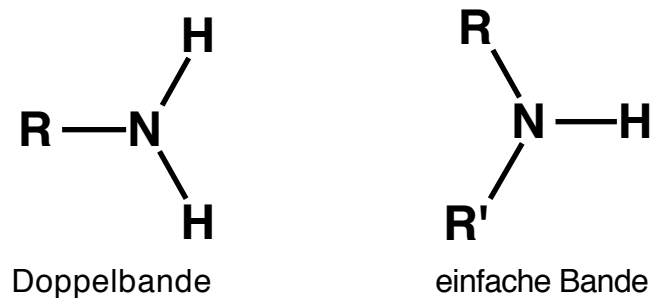
$3N - 6$ für nichtlineare Moleküle

Dementsprechend hat CO_2 $3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Zwei Schwingungen sind zweifach entartete Deformationsschwingungen vom Typ:



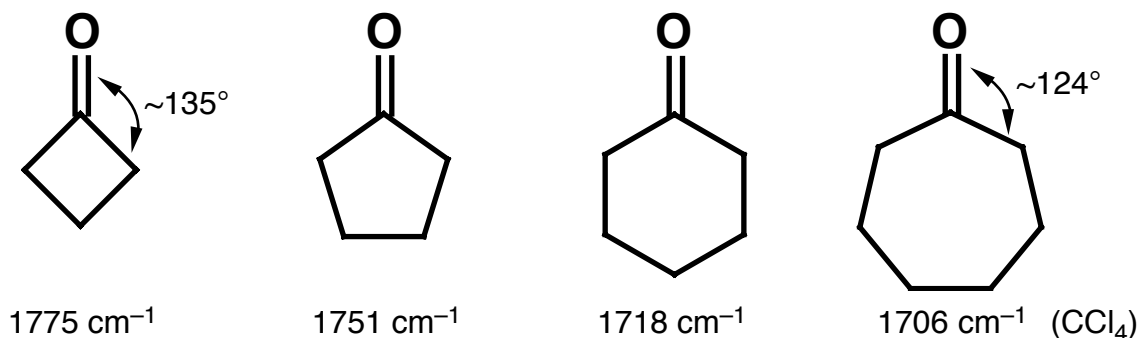
In primären Aminen sind infolge der Kopplung der beiden N–H-Oszillatoren mindestens zwei N–H-Streckschwingungsfrequenzen beobachtbar:

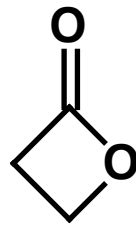


$3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$

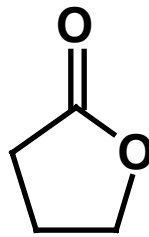
3.3.2. Winkelabhängigkeit der Kopplung

Die Stärke der Kopplung zweier Oszillatoren ist winkelabhängig. Sie ist gross, wenn der Winkel zwischen den beiden Oszillatoren 180° beträgt und ist null bei einem Winkel von 90° . Beispiel: Kopplung von C–C mit C=O Oszillatoren; die Wellenzahl der C=O-Streckschwingung ist angegeben.

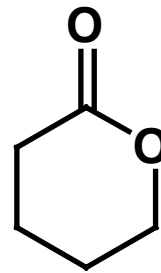




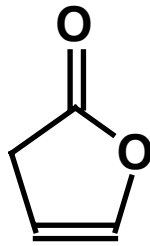
$\sim 1840 \text{ cm}^{-1}$
 β -Lactone



$\sim 1770 \text{ cm}^{-1}$
 γ -Lactone

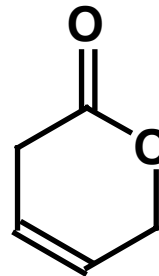


$\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ (CCl_4)
 δ -Lactone



$\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$

β - γ -ungesättigte γ -Lactone



$1750\text{--}1760 \text{ cm}^{-1}$
 $1715\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$

β - γ -ungesättigte δ -Lactone

Die Bandenlage wird ebenfalls durch das Lösungsmittel und eventuelle Substitution des Ringsystems beeinflusst.

In einem vielatomigen Molekül sind prinzipiell alle Oszillatoren irgendwie miteinander gekoppelt. Für jeden Schwingungsfreiheitsgrad gibt es eine so genannte Normalschwingung. Dabei bewegen sich im Allgemeinen alle Kerne des Moleküls. Sie bewegen sich gleichzeitig durch die Ruhelage und erreichen gleichzeitig die maximalen Auslenkungen. Dabei kann es aber ohne weiteres vorkommen, dass sich bei einer Normalschwingung nur wenige Kerne mit einer wesentlichen Amplitude bewegen. Dies ist z. B. bei den oben erwähnten N–H-Streckschwingungen der Fall.

3.4. Fermi-Resonanz

Ab und zu tritt ein Effekt auf, der mit dem Modell des harmonischen Oszillators nicht verstanden werden kann, der aber diagnostisch sehr wertvoll sein kann: die so genannte Fermi-Resonanz, benannt nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi. Hat der Oberton einer Schwingung zufälligerweise die gleiche Frequenz wie eine andere (Grund-)Schwingung, dann kann die Bande der Grundschiwingung aufspalten. Es muss mindestens ein Atom geben, das an beiden Schwingungen nennenswert beteiligt ist, sonst wird der Effekt nicht beobachtet. Es gibt funktionelle Gruppen, die prinzipiell eine Fermi-Resonanz zeigen. Ein Beispiel sind Aldehyde, bei denen die Bande der C–H-Streckschwingung

der Aldehydgruppe aufspaltet (siehe interpretierte Beispiele). Eine andere funktionelle Gruppe, die durch Fermi-Resonanz erkannt werden kann, ist Acetylen. Die sehr scharfe Bande der $C\equiv C$ -Streckschwingung der $C-C\equiv C-H$ -Gruppe spaltet in ein Dublett auf, wobei aber alle vier Atome in der Gruppe vorhanden sein müssen. Steht ein Heteroatom anstelle des C-Atoms, tritt keine Fermi-Resonanz auf.

3.5. Schwingungsformen

Die wichtigsten Schwingungsformen sind:

Schwingungsform	Valenz- (Streck-) schwingung	Deformationsschwingung		Torsionsschwingung
		in der Ebene	aus der Ebene (o.o.p.)	
Darstellung				
bei mindestens n Bindungen	1	2	3	3

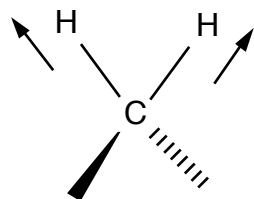
(+ und - bedeuten Bewegungen senkrecht zur Zeichenebene)

Für ein System vom Typ $-AX_2$ (z.B. $-CH_2-$, $-NH_2$) sind die Schwingungsbewegungen:

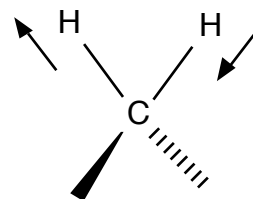
3.5.1. Valenzschwingung (Streckschwingung)

Schwingung entlang der Bindung der beteiligten Atome.

Für die CH_2 -Gruppe z. B. :



Symmetrische Valenzschwingung
 $\sim 2850\text{ cm}^{-1}$

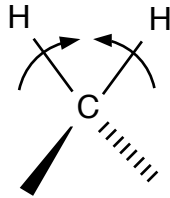


Asymmetrische Valenzschwingung
 $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$

3.5.2. Deformationsschwingungen

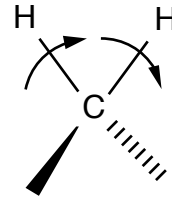
Schwingungen quer zur Bindung der beteiligten Atome

Für die CH₂-Gruppe z. B.:



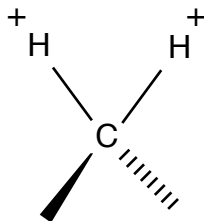
Scherenschwingung

(Spreizschwingung, scissoring vibration) $\sim 1465\text{ cm}^{-1}$



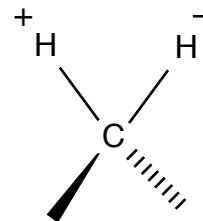
Pendelschwingung

(rocking vibration) $\sim 720\text{ cm}^{-1}$



Kippschwingung

(wagging vibration)
 $1180\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$



Drillschwingung

(twisting vibration)
 $1180\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$

(+ und - bedeuten Bewegungen senkrecht zur Zeichenebene)

3.6 Intensität und Schärfe einer Bande

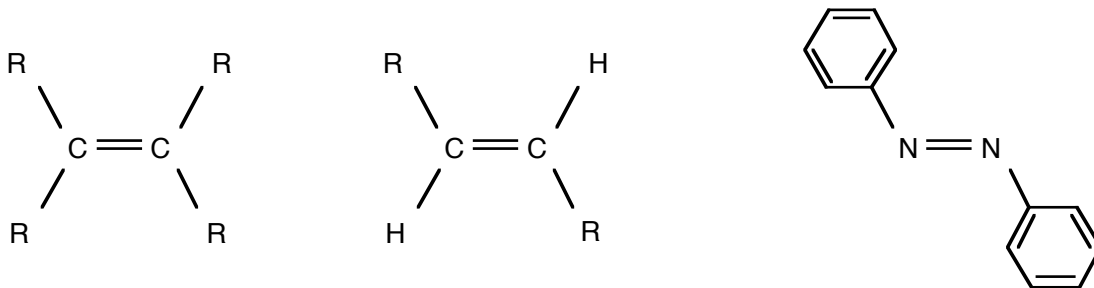
Die Schwingungsübergänge sind prinzipiell von Rotationsübergängen begleitet. Wird das Molekül also in Schwingung versetzt, dann wird auch sein Rotationszustand geändert. Dabei kann die Rotation beschleunigt oder verlangsamt werden. Dies führt zu vielen Banden, die nahe beieinanderliegen. Bei Gasphasen-Spektren können die Übergänge oft getrennt beobachtet werden, da sich die Moleküle in der Gasphase sehr wenig beeinflussen. Für die Strukturaufklärung sind aber Gasphasen-Spektren nicht geeignet. In einem Lösungsmittel ist die Rotation gehindert, was unter anderem zu Bandenverbreiterungen führt. Die Banden sind daher im Allgemeinen nicht aufgelöst. Man sieht stattdessen nur die Hüllkurve. Dies führt zu einer minimalen Bandenbreite für einen vibratorischen Übergang. Auf S. 81 wird ein IR-Spektrum gezeigt, das ausschliesslich scharfe Banden aufweist. Es vermittelt einen Eindruck, was unter minimaler Bandenbreite zu verstehen ist.

Man kann sich die elektromagnetische Strahlung als einen elektrischen Taktgeber vorstellen. Wenn die Frequenz der Strahlung mit der Eigenfrequenz eines Moleküls überein-

stimmt, kann die Schwingung möglicherweise angeregt werden. Dazu braucht es aber noch eine Ansatzstelle im Molekül, an der die Strahlung sozusagen den Hebel ansetzen kann. Eine Schwingung ist dann IR-aktiv, wenn während des Schwingungsvorgangs das Molekül *sein Dipolmoment ändert*. Ist dies für eine Schwingung nicht der Fall, kann sie durch Einstrahlen von infrarotem Licht nicht angeregt werden. Die Intensität einer Bande ist proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmomentes.

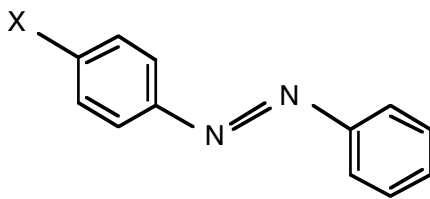
3.6.1 Einfluss der Symmetrie

Die C=C- bzw. N=N-Streckschwingungen der folgenden Moleküle sind IR-inaktiv (R steht für irgend einen Substituenten, wobei alle R gleich sind).



Die Moleküle sind alle in einer Art symmetrisch, dass sie kein Dipolmoment haben. Während der Schwingung der Doppelbindung bleibt die Symmetrie erhalten, das Dipolmoment bleibt also ebenfalls null.

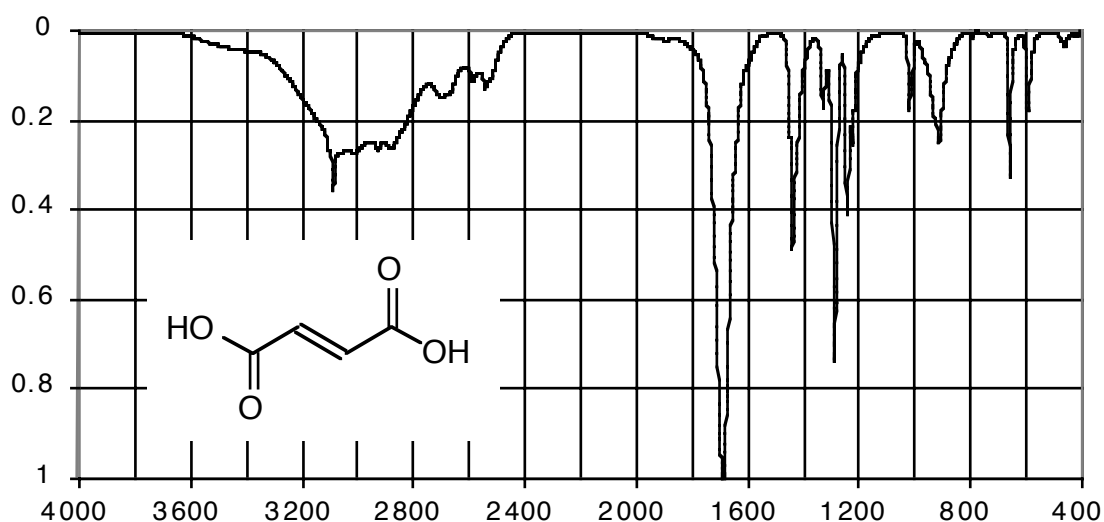
Asymmetrische Substitution
ergibt wieder IR-Aktivität:



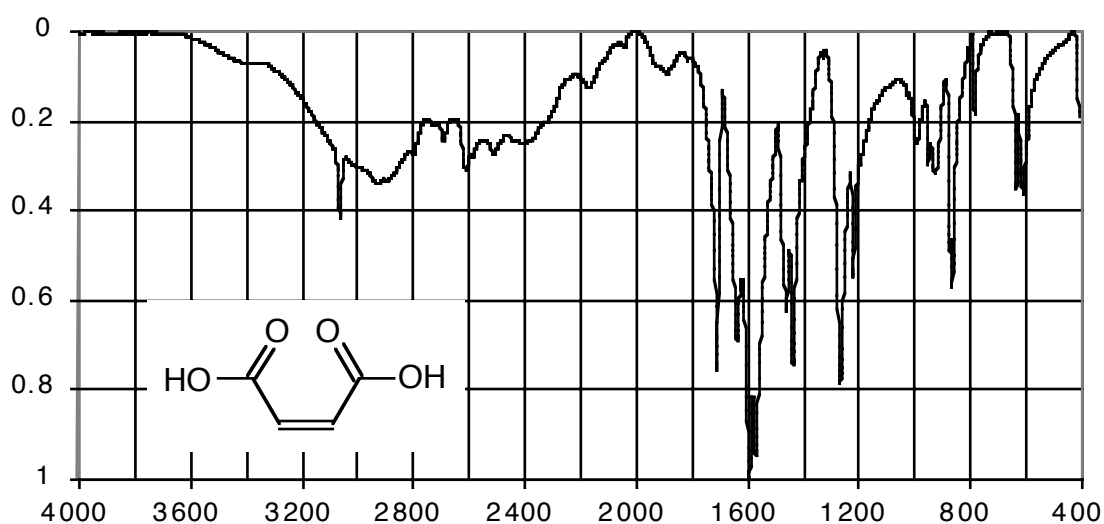
Substituent X	Isomerie	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
H	trans	1419
	cis	1511
OH	trans	1416
NH ₂	trans	1418
N(CH ₃) ₂	trans	1410

Die N=N-Streckschwingung ergibt auch bei asymmetrischer Substitution eine Bande von nur geringer Intensität.

Der Fall einer IR-inaktiven C=C-Streckschwingung sei anhand eines Beispiels erläutert. Wählt man für den Substituenten R die COOH-Gruppe, so erhält man im Fall einer trans-substituierten C=C-Doppelbindung (obiges Bild Mitte) die Fumarsäure:



Die cis-substituierte Verbindung heisst Maleinsäure:

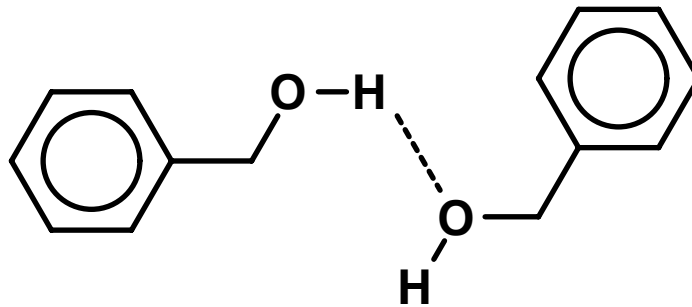


Die beiden Dicarbonsäuren haben sehr ähnliche Strukturen. Die Spektren zeigen dennoch einige markante Unterschiede. Die Moleküle von Fumarsäure sind im Wesentlichen planar. Dies gilt nicht für die Maleinsäure. So wie das Molekül gezeichnet ist, kann es sich nicht anordnen. Die beiden O-Atome der C=O-Gruppen kämen sich viel zu nah. O-Atome sind elektrisch negativ polarisiert und stossen einander ab. Eine planare Anordnung ist also nicht möglich. Dadurch wird die mögliche Symmetrie gebrochen. Im Spektrum der Maleinsäure findet man alle Banden, die zu den vorhandenen funktionellen Gruppen gehören. Im Spektrum der Fumarsäure fehlt hingegen die prominente Bande bei 1600 cm^{-1} . Sie gehört zur Streckschwingung der C=C-Gruppe. Die planare Fumarsäure hat kein Dipolmoment. Da die Symmetrie während der Schwingung erhalten bleibt, ändert sich das Dipolmoment nicht. Infrarote Strahlung kann demnach die Schwingung nicht anregen.

3.6.2. Einfluss von Konzentration und Temperatur

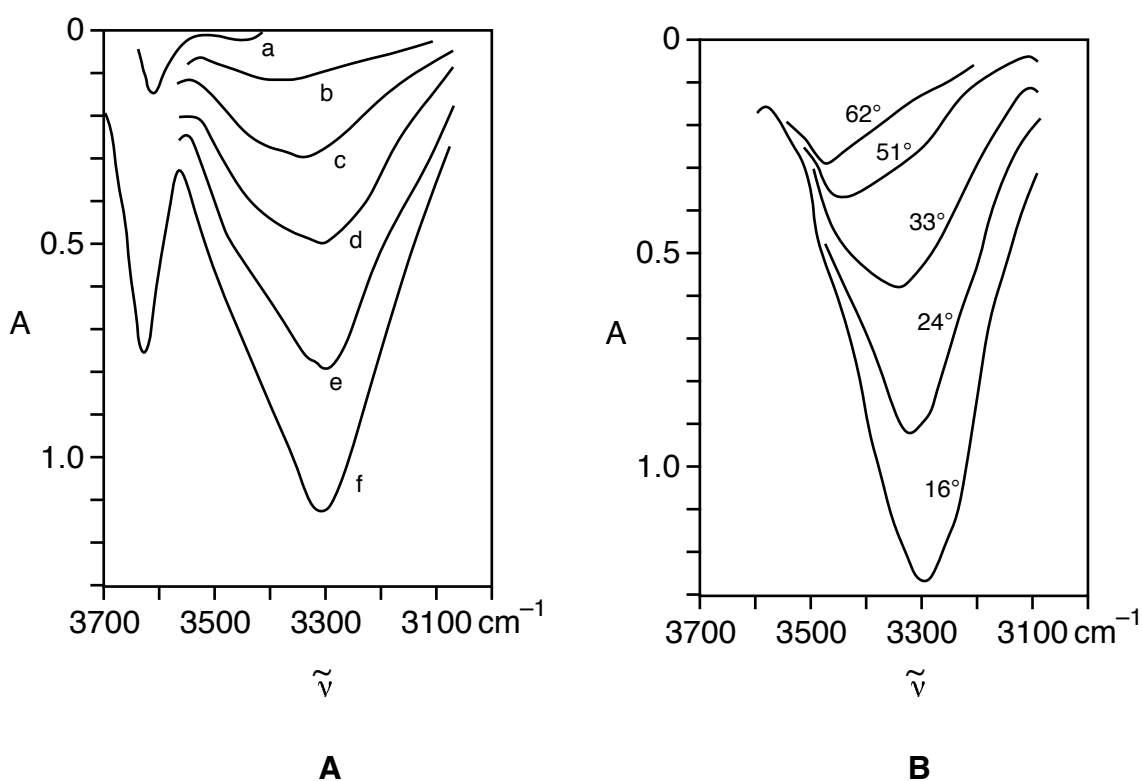
Lage, Intensität und Form der Banden können von der Konzentration der Probe im Lösungsmittel und von der Temperatur abhängen. Der Bereich der O–H- und N–H-Streckschwingungen ist besonders anfällig auf Veränderungen von Konzentration und Temperatur, wie im Folgenden anhand eines Beispiels gezeigt wird.

Zwischen zwei Benzylalkoholmolekülen kann sich eine Wasserstoffbrücke bilden.



Die Stärke der Bindung hängt von der Orientierung der Moleküle zueinander und von ihrem Abstand ab. Die Bindung ist nicht stark genug, um längere Zeit zu bestehen. Die Bindungsstärke ändert sich mit der Bewegung der Moleküle dauernd, bis die Bindung schliesslich bricht. Wenn das H-Atom des linken Moleküls an einer O–H-Streckschwingung beteiligt ist, hängt die Schwingungsfrequenz nicht nur von der ursprünglichen O–H-Bindungsstärke ab, sondern dazu noch von der Stärke und Richtung der H-Brückenbindung. Die resultierende Energie für die Anregung der Schwingung ändert sich dauernd. Je stärker die H-Brücke ist, desto tiefer ist die resultierende Kraftkonstante. Damit ändert sich auch die Wellenlänge oder Wellenzahl der Strahlung, mit der die Schwingung angeregt werden kann. In einer makroskopischen Menge Material befinden sich immer genügend Dimere in jeder möglichen Anordnung. Könnte man die Moleküle in eine ganz bestimmte Konformation bringen, würden im Spektrum scharfe Linien erscheinen. Eine andere Konformation würde ebenfalls zu scharfen Banden aber an einer anderen Position führen. Die Änderungen der Konformation sind langsam im Vergleich zu einer vollen Schwingung. Das Spektrometer registriert daher von jeder Konformation ein eigenes Spektrum. Die Überlagerung aller Spektren dieses Konformerengemisches führt zur Bandenverbreiterung. Die Intensität der Bande in Abhängigkeit von der Wellenzahl gibt im Wesentlichen die Verteilung der Konzentrationen bei den verschiedenen totalen Bindungsstärken an. Die Bande kann im Fall der O–H- und N–H-Streckschwingungen sehr breit werden.

Ein gewisser Anteil der Moleküle bildet keine H-Brücken aus. Die Frequenz der entsprechenden O–H-Streckschwingung richtet sich dann nach der Stärke der O–H-Bindung. Diese ist für alle Moleküle gleich. Daher findet man bei der entsprechenden Wellenzahl eine zweite, recht scharfe Bande. Sie gehört zur freien O–H-Streckschwingung.



A) Benzylalkohol in CCl_4 bei verschiedener Konzentration und konstanter Temperatur:

a) 0.0486 M b) 0.0972 M c) 0.155 M d) 0.194 M e) 0.243 M
f) 0.278 M

B) 0.24 M Benzylalkohol in CCl_4 bei verschiedener Temperatur

Betrachtet man nun in obiger Figur den Fall A, also die Änderung der Konzentration, so erkennt man die Bande der freien O–H-Streckschwingung bei etwa 3600 cm^{-1} und die Bande der assoziierten Moleküle. Die Intensität beider Banden nimmt mit der Konzentration zu, was nicht weiter erstaunlich ist. Die Intensität der Bande der freien O–H-Streckschwingung wächst etwa proportional mit der Konzentration. Das ist zu erwarten. Die Bande der Assoziate hingegen wächst mit zunehmender Konzentration überproportional schnell an. Damit sich H-Brücken ausbilden können, müssen sich zuerst zwei Moleküle treffen. Bei kleiner Konzentration geschieht dies sehr selten (a). Die entsprechende Bande ist nur andeutungsweise vorhanden. Bei der grössten Konzentration (f) ist sie stärker als die Bande der freien Streckschwingung. Es ändert sich aber nicht nur die Intensität der Bande, sondern auch die Lage des Maximums. Das lässt den Schluss zu, dass die mittlere Stärke der H-Brücken mit der Konzentration zunimmt. Dies gilt besonders bei kleinen Konzentrationen. Die Lage der anderen Bande ändert sich dagegen nicht. Das ist auch nicht zu erwarten, da die für die Bande verantwortlichen Moleküle ungestört sind. Sie spüren also die Anwesenheit anderer Moleküle nicht.

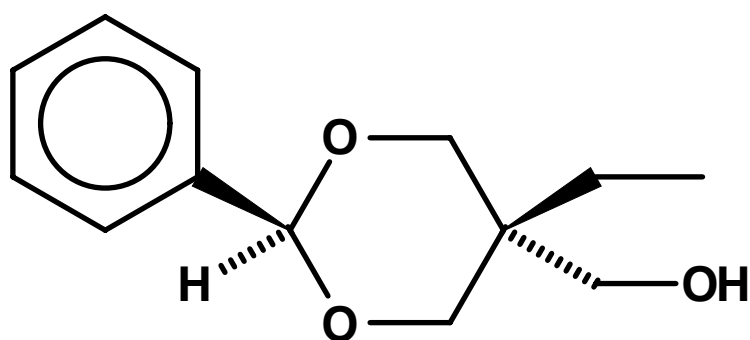
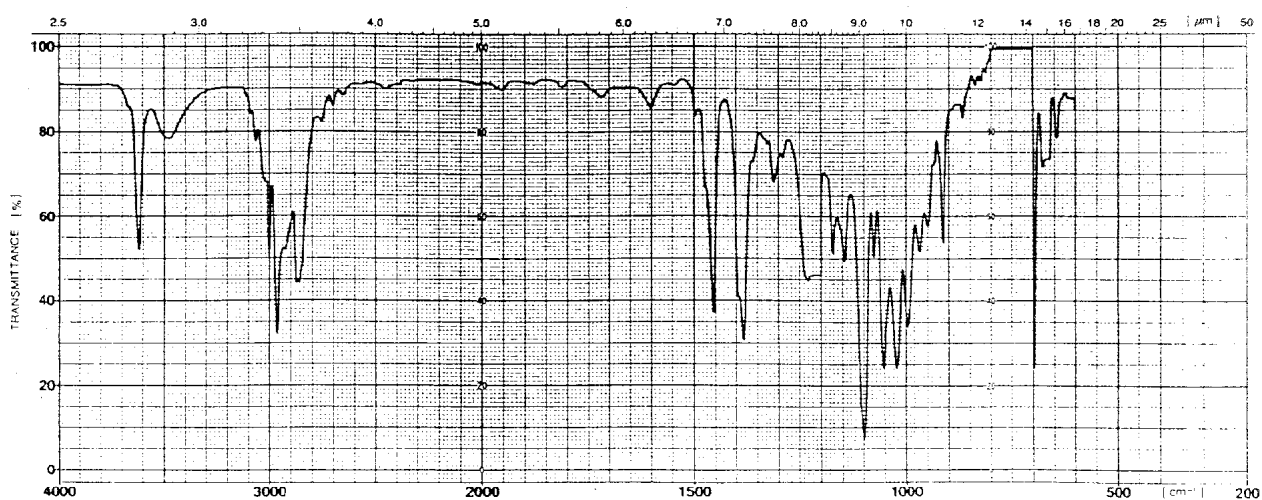
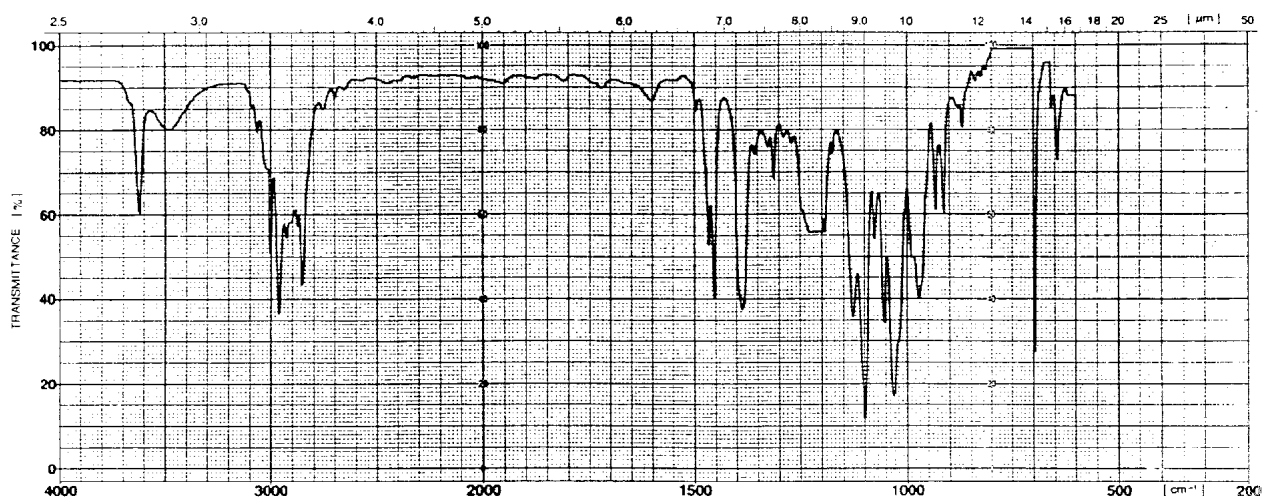
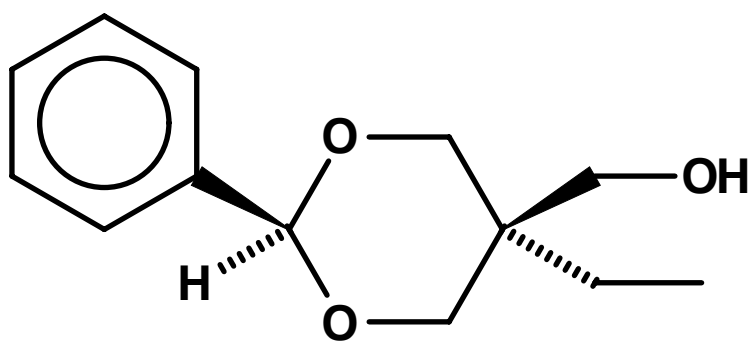
Im Fall B wird die Temperatur einer Lösung konstanter Konzentration verändert. Die Bande der Assoziate reagiert mit zunehmender Temperatur ähnlich wie vorher bei abnehmender Konzentration. Die Bande wird weniger intensiv und das Maximum verschiebt sich nach grösseren Wellenzahlen. Bei zunehmender Temperatur wird es durch die grössere Brown'sche Bewegung zusehends schwieriger, gute H-Brücken zu bilden. Zudem nimmt die Zahl der Dimere durch die immer heftigeren Stösse ab.

Allgemein lässt sich festhalten, dass H-Brücken und andere dauernd wechselnde, wenig definierte molekulare Umgebungen zu breiten Banden führen. Bei einem halbstarren System hingegen, wie es etwa ein Benzolring darstellt, führt jede Auslenkung eines Atomkerns aus der Ruhelage zu einer definierten rücktreibenden Kraft, die den Kern zur Ruhelage zurückzieht. Schwingungen eines derartigen Systems führen zu scharfen Banden, da die Frequenzen der Schwingungen wohldefiniert sind. Die Gerüstschwingungen des Benzolringes liegen bei einer Vielfalt von Substitutionen bei den Wellenzahlen 1600, 1580, 1500 und 1450 cm^{-1} . Die Abweichungen von diesen Basiswerten betragen im Allgemeinen höchstens 20 cm^{-1} . Die Intensität der Banden schwankt allerdings sehr stark (siehe interpretierte Beispiele).

3.7. Allgemeine Hinweise zur Spektreninterpretation

Nur in den seltensten Fällen sehr einfacher Moleküle ist es möglich, alle Banden zuzuordnen. Im Gebiet unterhalb von etwa 1350 cm^{-1} (*Fingerprint*-Gebiet) ergeben sich im Allgemeinen besonders grosse Zuordnungsschwierigkeiten, so dass eine Interpretation im Zweifel besser unterbleibt. Man sucht allenfalls aufgrund einer Hypothese nach intensiven Banden. Der Grund dafür wird im Folgenden anhand eines Beispiels erläutert.

Auf der nächsten Seite sind Strukturformeln und Spektren zweier cis/trans-Isomere dargestellt. Die Spektren wurden als CHCl_3 -Lösung aufgenommen, wobei die Aufnahmebedingungen möglichst ähnlich gewählt wurden. Die Strukturen weisen eine grosse Ähnlichkeit auf. Es stellt sich die Frage, inwieweit das auch für die Spektren gilt.



Betrachtet man den Bereich oberhalb von 1500 cm^{-1} , stellt man praktisch eine Deckungsgleichheit fest. Von 1500 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} gibt es Unterschiede in der Lage, Intensität und Form der Banden. Die zueinander gehörigen Banden lassen sich aber klar identifizieren. Unterhalb von 1200 cm^{-1} ist auch dies nicht mehr garantiert. Man findet qualitative Unterschiede in den Spektren. Wie lässt sich dieses Verhalten verstehen?

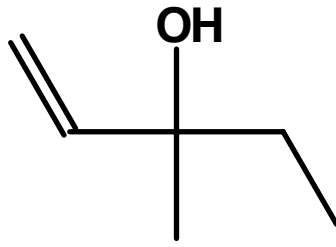
Der Bandenkomplex bei etwa 3000 cm^{-1} gehört zu den C–H-Streckschwingungen, die Banden bei höheren Wellenzahlen zu den O–H-Streckschwingungen. Bei den entsprechenden Normalschwingungen bewegen sich nur sehr wenige Kerne, im Wesentlichen die H-Atome. Der Rest des Moleküls bewegt sich minimal. Das gilt für die entsprechenden Schwingungen in beiden Molekülen. So ist es nicht erstaunlich, dass die beiden Schwingungsfrequenzen, Intensitäten und Bandenformen praktisch übereinstimmen. Betrachtet man die beiden Strukturen aus der Sicht des Benzolrings, so befindet sich der Unterschied in den Molekülen in grosser Distanz. Die H-Atome am Ring kümmern sich nicht um die relative Lage der entfernten Substituenten. Daher sind die Spektren im Bereich der C–H-Streckschwingungen des Benzolringes deckungsgleich. Dies gilt auch noch für den Bereich der Gerüstschwingungen des Benzolringes. Die teilweise wenig intensiven Banden bei 1600 , 1500 und 1450 cm^{-1} ändern Lage, Intensität und Form nicht. Gleiches gilt natürlich auch umgekehrt. Die OH-Gruppe kann auf die grosse Distanz nicht auf die unterschiedlichen Positionen des Benzolringes schliessen. Daher ist auch der Bereich der OH-Streckschwingungen in beiden Spektren deckungsgleich.

Die Banden zwischen 1500 und 1200 cm^{-1} lassen sich nicht ohne weiteres einer funktionellen Gruppe zuordnen. Daher lässt sich auch nicht entscheiden, woher die Unterschiede stammen. Bei den noch gemächlicheren Schwingungen ist vollends unklar, wie sich die Moleküle bei der Schwingung bewegen. Hier bewegen sich viele oder alle Kerne des Moleküls mit nennenswerter Amplitude. Nun kann es auch nicht erstaunen, dass der Unterschied im Molekül eine grosse Rolle spielt. Die Banden, die zu molekülübergreifenden Schwingungen gehören, können prinzipiell nicht interpretiert werden. Die Schwingungen sind charakteristisch für das ganze Molekül, nicht für kleine Teile davon. Daher nennt man den Bereich unterhalb von 1350 cm^{-1} Fingerprint-Bereich. Die Banden sind wie ein Fingerabdruck des Moleküls. Dieser Bereich ist sehr nützlich für die Identifikation eines Spektrums in einer Datenbank.

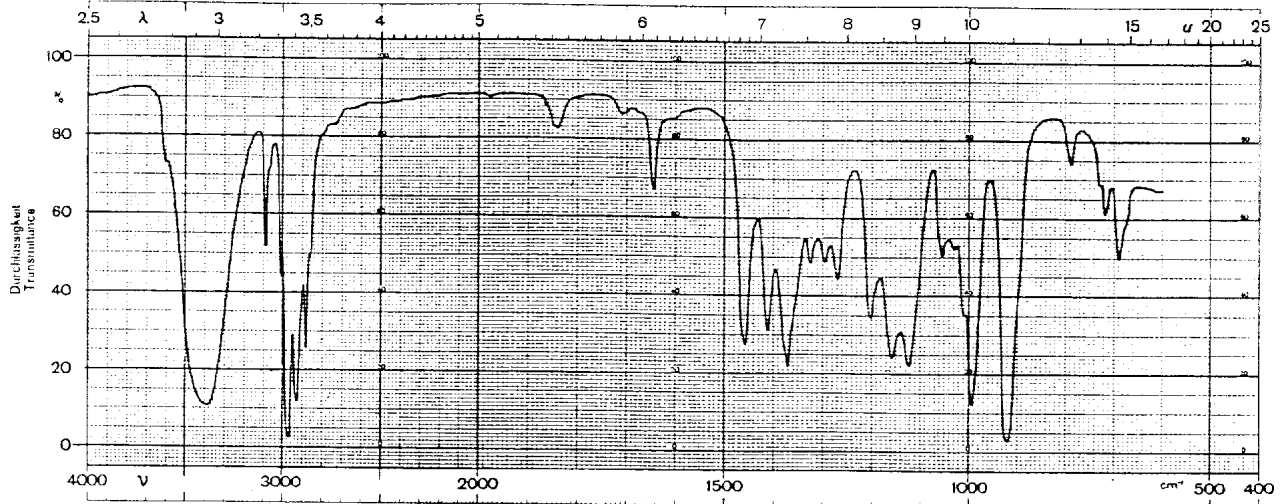
Arbeitshypothesen, die aufgrund der Anwesenheit einer Bande aufgestellt werden, sind unbedingt zu überprüfen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Anwesenheit einer Bande ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für das Vorhandensein einer bestimmten Atomgruppierung des untersuchten Moleküls mit Grundschiwingung in diesem Bereich ist. Die Abwesenheit einer Bande ist dagegen ein Beweis für das Nichtvorhandensein der betreffenden Atomgruppierung.

Es ist angezeigt, vor der Interpretation von Infrarotspektren die Aufnahmebedingungen zu überprüfen. Dabei soll darauf geachtet werden, dass Suspensionsmittel ausser den durch das Suspensionsmittel als solches bedingten Banden auch Signale aufweisen können, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Für solche Störsignale sowie Sperrgebiete siehe Anhang.

3.8. Interpretierte Beispielspektren

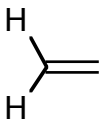


Flüssigkeitsfilm



3600 O-H_{st} frei (Schulter)

3400 O-H_{st} assoziiert

3090 C-H_{st} 

~2950 C-H_{st} aliphatisch

1840 Oberton von 920

1710 vermutlich Verunreinigung durch Carbonylverbindung (C=O_{st})

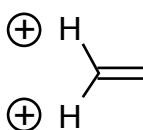
1640 C=C_{st}

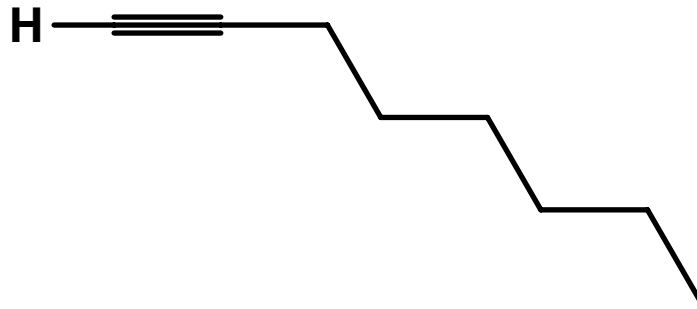
1740–1560 O-H_{def} breit, schwach

1455

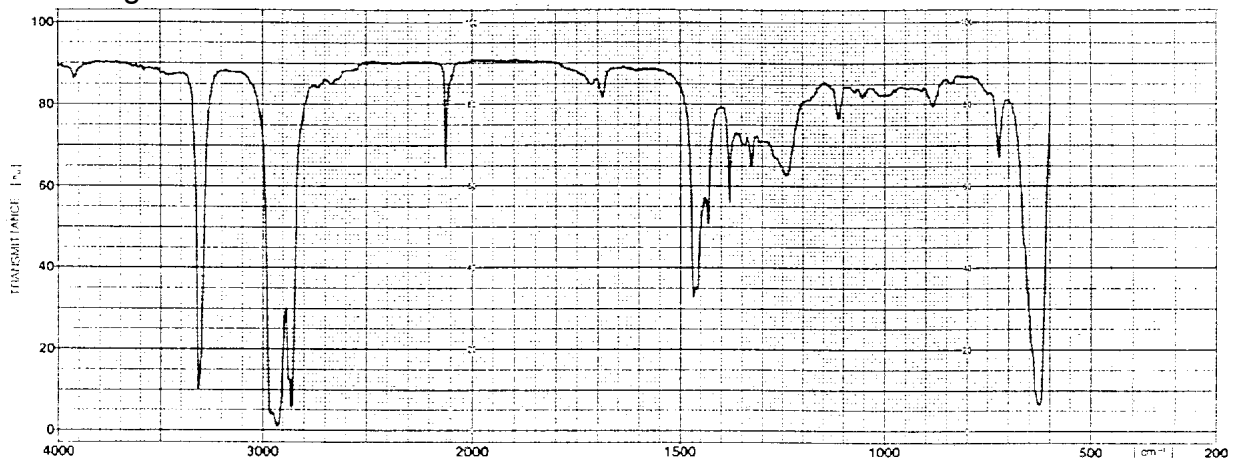
1410 C-H_{def}

1370

920 C-H_{def}  out of plane



Flüssigkeitsfilm

3320 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_{\text{st}}$ ~2900 $\text{C}-\text{H}_{\text{st}}$ 2120 $\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$ ~1700 $\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$ durch Verunreinigung mit Carbonylverbindung

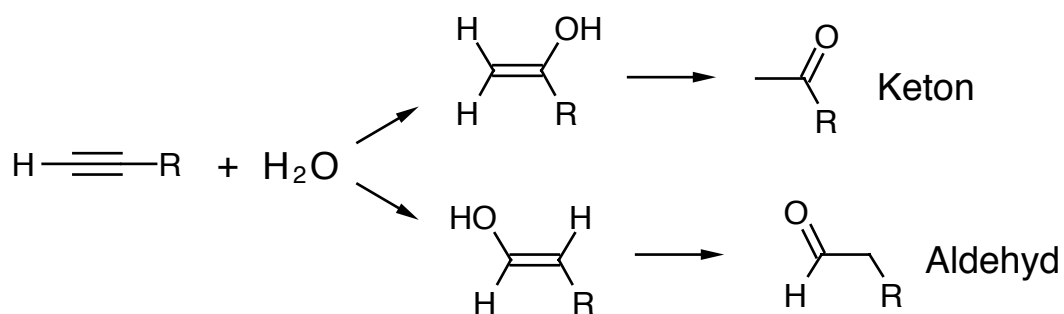
1470

1440 $\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$

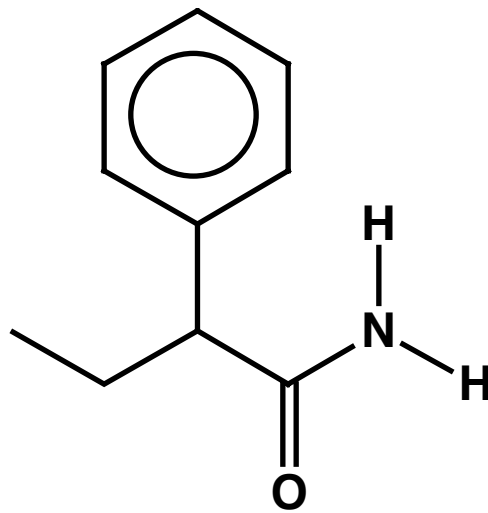
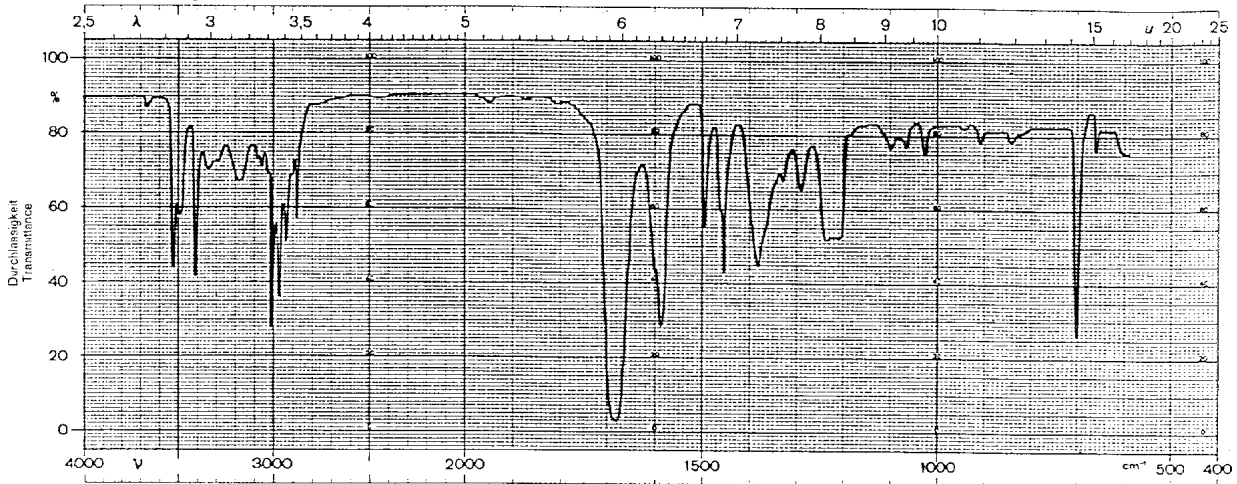
1380

720 $\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$ rocking

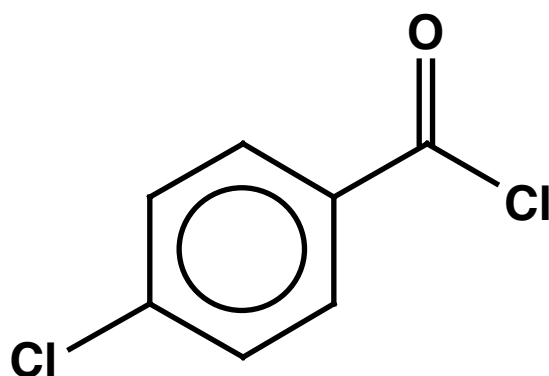
Alkine addieren leicht H_2O und ergeben Carbonylverbindungen, die wegen der grossen Intensität der $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungsbande schon in kleinen Konzentrationen sichtbar sind:



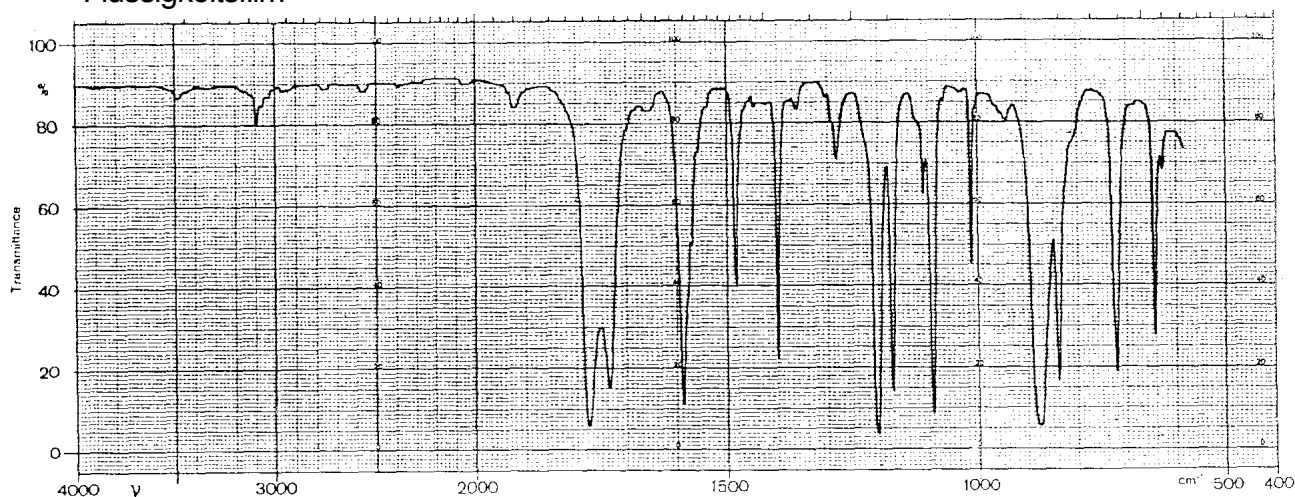
78

in CHCl_3 Schichtdicke 0.1 mm

- 3520 N-H_{st} asymmetrisch
- 3410 N-H_{st} symmetrisch
- ~3200 N-H_{st} assoziiert
- ~3000 C-H_{st}
- 1945
- 1870 Kombinations- und Oberschwingungen Aromat (Benzolfinger)
- 1810
- 1680 Amid I hauptsächlich C=O_{st} mit etwas N-H_{def}
- 1590 Amid II hauptsächlich N-H_{def} mit etwas C=O_{st}
- 1500 Gerüstschiwingung Aromat
- 1450 scharf: Gerüstschiwingung Aromat
- 1450 breit: C-H_{def}
- 1380 C-H_{def}



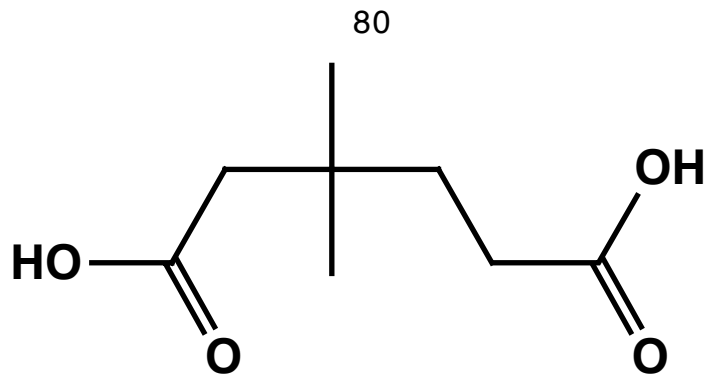
Flüssigkeitsfilm



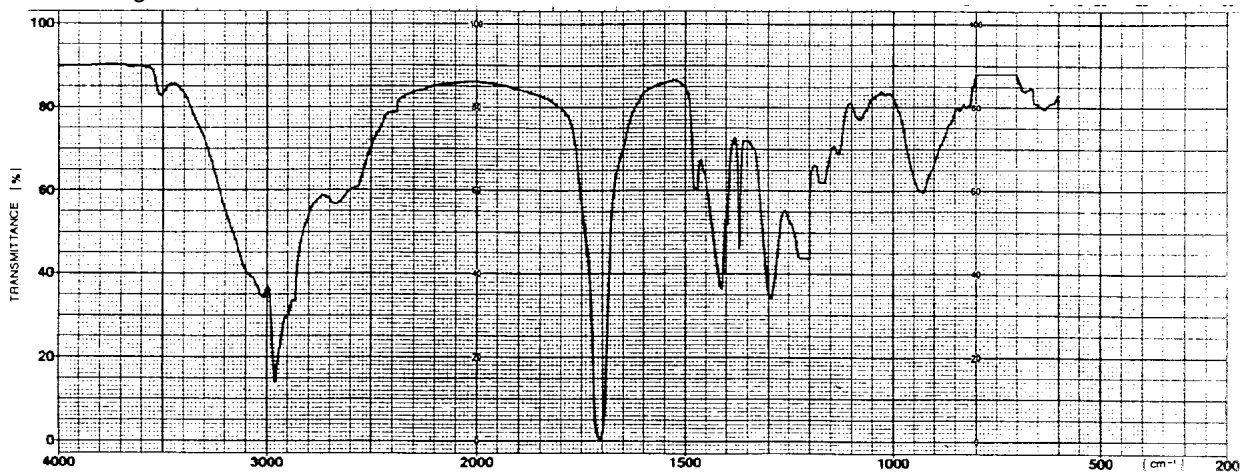
- 3500 vermutlich O–H_{st} durch Carbonsäure als Verunreinigung
- 3100 C–H_{st}
- 1920 vermutlich Kombinationsschwingung 1200 + 720
- 1780
- 1810 C=O_{st} aufgespalten durch Fermi-Resonanz
- 1590
- 1490 Gerüstschwingungen Aromat
- 875 C–C=O_{def}

Fermi-Resonanz:

Die Frequenz der Carbonylschwingung liegt bei 1750, wird dort aber vom Oberton der Deformationsschwingung bei 875 ($2 \times 875 = 1750$) überlagert. Dadurch spaltet die Bande der Carbonylschwingung auf. Der beobachtete Effekt ist nicht typisch für Säurechloride, ist also diagnostisch von geringem Wert.



in CHCl_3 Schichtdicke 0.1 mm



3500 O-H_{st} frei

3400–2200 O-H_{st} assoziiert

2970 C-H_{st}

1710 C=O_{st}

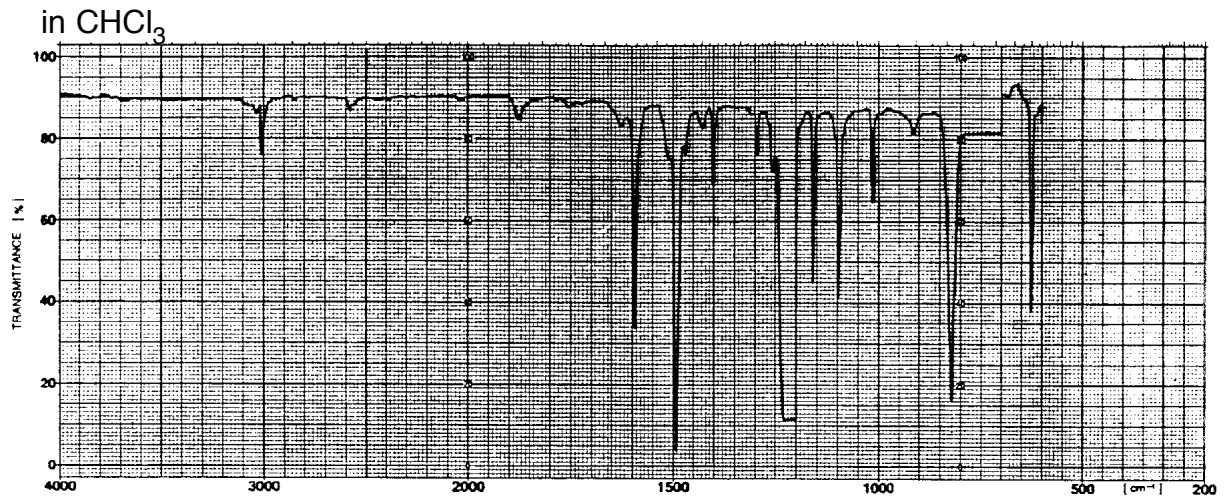
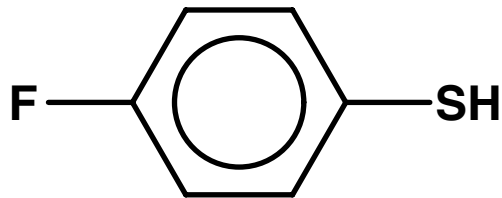
1470

1420 C-H_{def}

1360

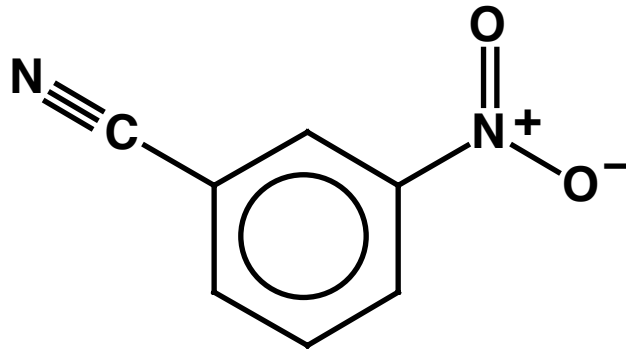
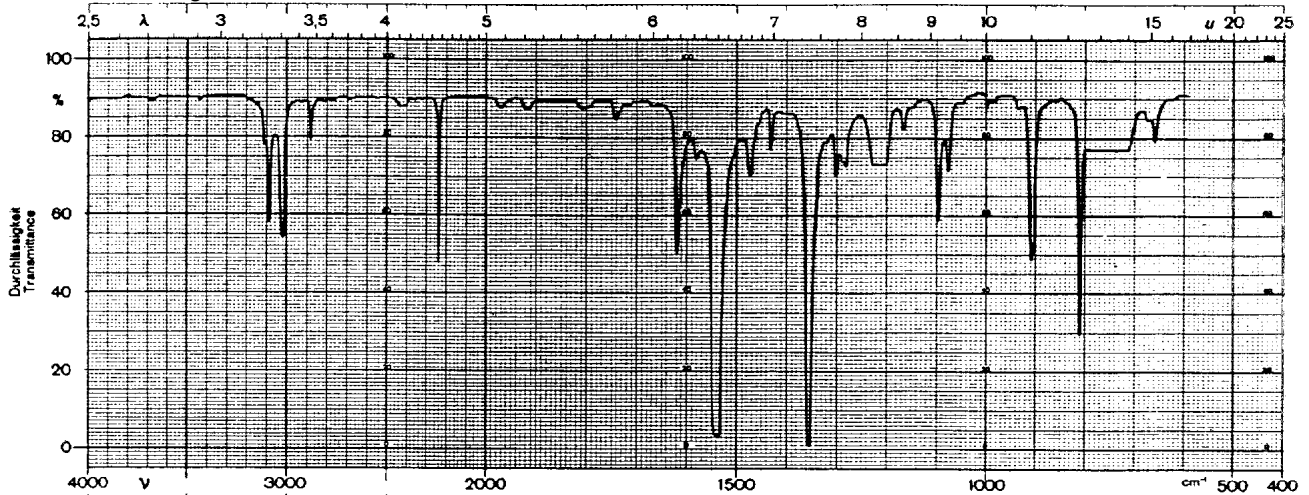
930 $\text{C-O-H}_{\text{def}}$ out of plane in Dimer

Die Bande bei 930 tritt nur auf, wenn sich Dimere bilden können, da es sonst für die Auslenkung aus der Ebene keine rücktreibende Kraft gibt. Wenn die Konzentration in CHCl_3 sehr klein ist, verschwindet die Bande. Beim vorliegenden Molekül handelt es sich um eine Dicarbonsäure, die intramolekulare H-Brücken bilden kann. Daher ist die Bande in jedem Fall sichtbar.



3000	C-H_{st}
2580	S-H_{st}
1870	
1750	Kombinations- und Oberschwingungen Aromat (Benzolfinger)
1630	
1600	
1500	Gerüstschwingungen Aromat
1160	
1100	vermutlich C-F_{st}

In diesem Spektrum gibt es nur scharfe Banden. Jede Auslenkung eines Kerns aus der Ruhelage führt zu einer starken rücktreibenden Kraft (abgesehen von der SH-Gruppe). Die Oszillatoren sind also klar definiert, ihre Frequenzen ebenso. Die Normalschwingungen haben demnach ebenfalls wohldefinierte Frequenzen.

in CHCl_3 

3100

3020 C-H_{st}

2900 Kombinationsschwingung 1540+1360

2240 $\text{C}\equiv\text{N}_{\text{st}}$

1970

1920

1800 Kombinations- und Oberschwingungen Aromat (Benzolfinger)

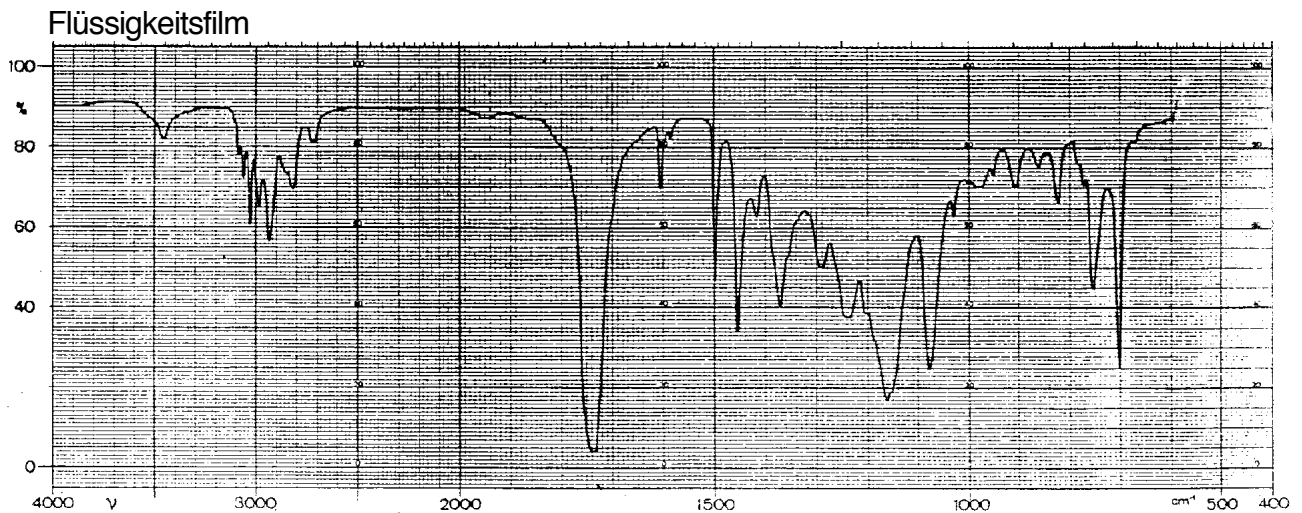
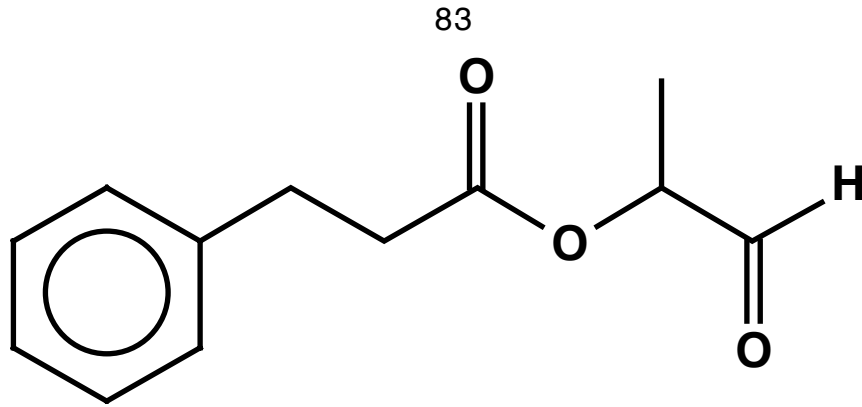
1750

1620

1480 Gerüstschwingungen Aromat, kombiniert mit Schwingungen der

1430 Nitrogruppe

-1540 $\text{N}=\text{O}_{\text{st}}$ asymmetrisch1360 $\text{N}=\text{O}_{\text{st}}$ symmetrisch



3600–3300 Verunreinigung: O–H_{st} in Carbonsäure

3100–2900 C–H_{st}

2820

2720 C–H_{st} der Aldehydgruppe, aufgespalten durch Fermi-Resonanz

1740 C=O_{st}

1600

1500 Gerüstschwingungen Aromat

1460

1420 C–H_{def}

1370 C–H_{def} der Aldehydgruppe

Fermi-Resonanz:

Die Frequenz der C–H-Streckschwingung liegt bei 2760, wird dort aber vom Oberton der Deformationsschwingung bei 1370 ($2 \times 1370 = 2740$) überlagert. Dadurch spaltet die Bande der Streckschwingung auf. Der Effekt ist von hohem diagnostischem Wert, da er für Aldehyde typisch ist. Es ist allerdings wichtig, dass die Carbonylgruppe wirklich an ein C-Atom gebunden ist, sonst tritt der Effekt nicht auf. Ameisensäureester und Formamide zeigen keine Fermi-Resonanz.

4. Elektronenspektroskopie - Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich (UV/VIS)

4.1. Allgemeines, Literatur

Die Elektronenspektroskopie befasst sich mit der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung des Wellenlängenbereichs von etwa 100 bis 800 nm mit Materie. Es werden dabei Elektronen angeregt. Die Frequenz der absorbierten Strahlung wird mit der Struktur der untersuchten Verbindung korreliert. Für die Routineanwendung in der organischen Chemie wird folgender Bereich eingesetzt:

$$\lambda : 180\text{--}800 \text{ nm}$$

$$\text{bzw. } E : 666\text{--}150 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{bzw. } \nu : 1.67 \cdot 10^{15}\text{--}3.75 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{bzw. } \tilde{\nu} : 55'556\text{--}12'500 \text{ cm}^{-1}$$

Die untere Wellenlängenbegrenzung ist dabei vor allem apparativ bedingt, indem Lösungsmittel, Zellenmaterial und Luft die Strahlung absorbieren. Der obere Grenzwert ist vorwiegend molekülbedingt, indem nur wenige, aber bioorganisch relevante Verbindungen Elektronenübergänge bei Wellenlängen oberhalb von 800 nm aufweisen.

4.1.1. Literatur (Lehrbücher und Monographien)

- T. Frost, M.A. Russell, B.J. Clark,
UV Spectroscopy. Practical Techniques, Instrumentation and Data Handling,
Chapman & Hall, London, 1993.
- D. A. Harris, C. L. Bashford,
Spectrophotometry & Spectrofluorimetry, A Practical Approach,
IRL Press Limited, Oxford, Washington, 1987.
- H. H. Jaffé, M. Orchin,
Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy,
J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- M. Klessinger, J. Michl,
Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, 1989.
- B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin,
Organic Luminescent Materials,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- H. H. Perkampus,
UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.
- A. I. Scott,
Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products,
Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, 1964.
- W. Schmidt,
Optische Spektroskopie, 2. Auflage,
Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

4.1.2. Literatur (Datensammlungen)

- J. G. Grasselli, W. R. Ritchey,
Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, 2nd Edition,
CRC Press, Cleveland, 1973.

- H. M. Hershenson,
Ultraviolet Absorption Spectra,
Index for 1930-1954, 1955-1959, 1960-1963,
Academic Press, New York, 1956, 1961, 1966.

- K. Hirayama,
Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds,
Plenum Press, New York, Washington, London, 1967.

- Organic Electronic Spectral Data Volume I-XV , 1946 - 1973,
Interscience, New York, 1960-1979.

- Ultraviolet Spectral Data,
Manufacturing Chemists Association Research Project,
Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., USA .

- Sadtler Standard Spectra Ultra Violet,
Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa., USA.

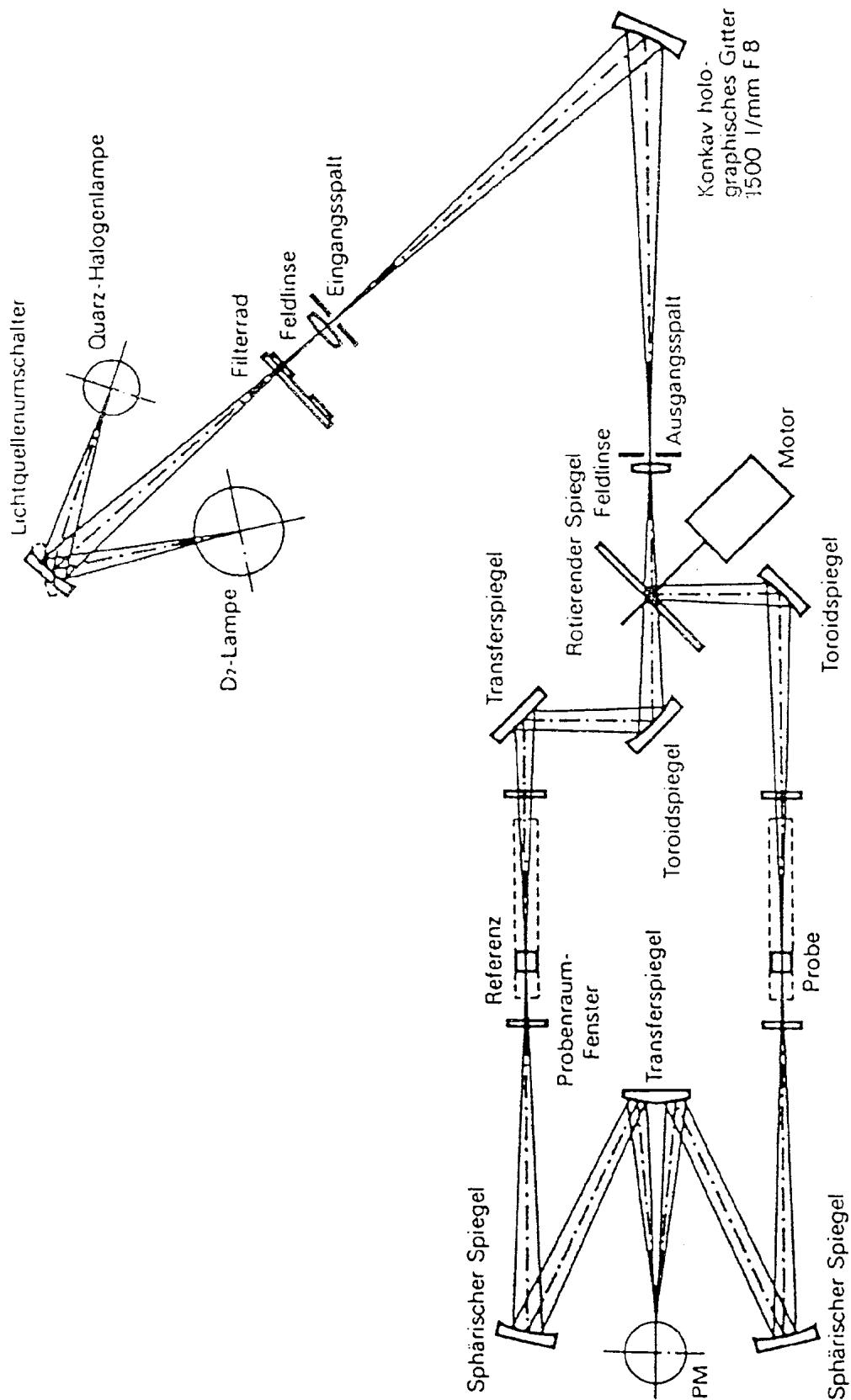
4.2. Aufnahmetechnik

Zur Aufnahme von UV/VIS-Spektren werden im Rahmen der organisch-chemischen Strukturanalytik im Allgemeinen Zweistrahlgeräte verwendet. Eine schematische Darstellung eines typischen derartigen Gerätes findet sich auf der nächsten Seite. Zur Aufnahme eines Spektrums benötigt man eine Messzeit von etwa einer Minute. Seit einigen Jahren sind kostengünstige Miniatur-Spektrometer auf dem Markt, die mit Lichtleitern arbeiten. Sie verfügen über einen Dioden-Array-Detektor, der ein ganzes Spektrum innerhalb von weniger als einer Sekunde aufnehmen kann. Dabei handelt es sich aber meist um Einstrahlgeräte, bei denen der Nullabgleich nicht trivial ist. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie werden Interferometer nicht routinemässig eingesetzt. Die Anforderungen an die optische Präzision sind bei den vergleichsweise kleinen Wellenlängen sehr hoch. Die Wahl von Fenstermaterial und Lösungsmittel gestaltet sich hingegen wesentlich einfacher als in der IR-Spektroskopie. Im visuellen Bereich eignet sich Glas und jedes farblose Lösungsmittel. Im UV-Bereich verwendet man Quarzglas, das oberhalb von etwa 190 nm genügend durchsichtig ist. In der folgenden Tabelle ist für einige gebräuchliche Lösungsmittel die kleinste Wellenlänge angegeben, bei der mit Zellen von 1 cm Dicke gearbeitet werden kann. Bei noch kleineren Wellenlängen ist für die meisten heute üblichen Spektrometer eine Messung kaum mehr sinnvoll möglich.

Lösungsmittel	kleinste Wellenlänge [nm]
Acetonitril	190
Wasser	191
Cyclohexan	195
Hexan	201
Methanol	203
Ethanol	204
Ether	215
Dichlormethan	220
Chloroform	237
Tetrachlormethan	257

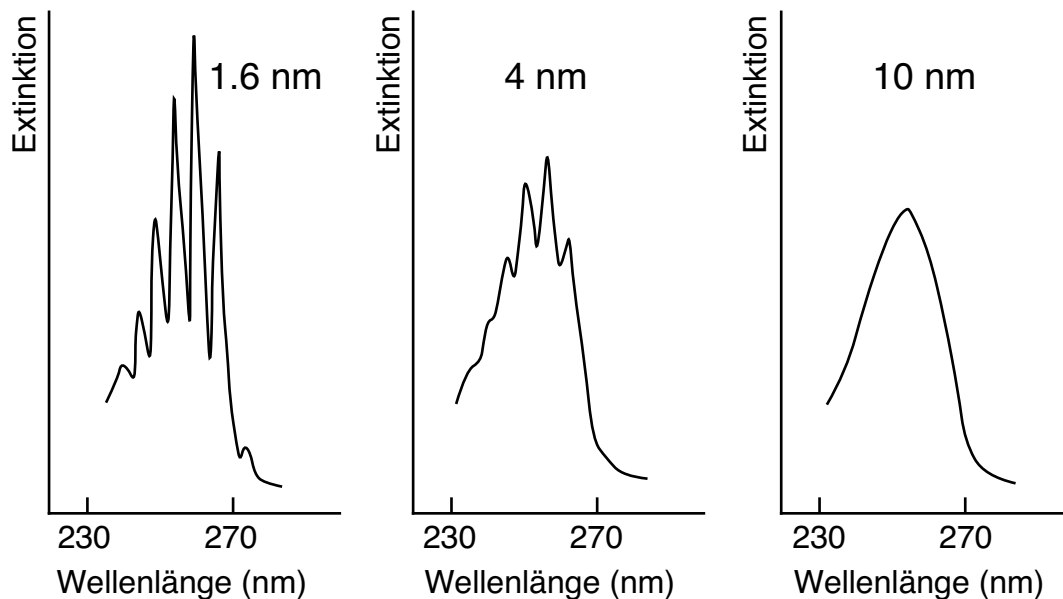
Da UV/VIS-Spektren oft relativ glatte Kurvenzüge darstellen, reicht die Angabe der Wellenlänge (λ_{\max}) und des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (ϵ_{\max}) für die Absorptionsmaxima meistens aus. Oft werden diese Angaben nur für das längstwellige Absorptionsmaximum gemacht.

4.2.1. Schematische Darstellung eines UV-Spektrophotometers



4.2.2. Spaltbreite

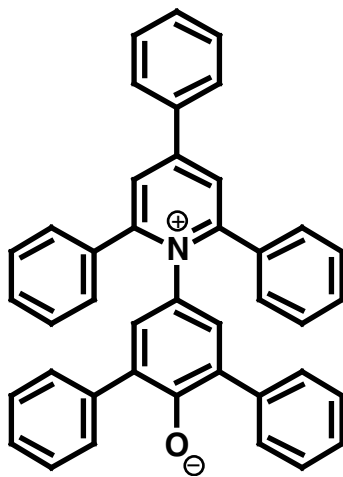
In der UV-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Der Monochromator, meist ein optisches Gitter, fächert die polychromatische Strahlung der Lichtquelle gemäss der Wellenlänge auf. Mit einer Blende wird nun ein kleiner Teil des Spektrums ausgelesen und für die weitere Messung verwendet. Die restliche Strahlung geht verloren. Die Breite des Teilspektrums kann über die Breite der Blende eingestellt werden. Dabei wünscht man einerseits möglichst viel Licht, also einen breiten Spalt, um das Verhältnis von Signal zu Rauschen gross und die Messdauer klein zu halten. Bei einem breiten Spalt können hingegen Feinheiten im Spektrum verwischt werden:



Die Breite des Spaltes ist also mit Bedacht zu wählen. Interessiert man sich für die Feinstruktur einer Bande, oder will man ein Absorptionsmaximum möglichst genau ausmessen, ist ein kleiner Spalt zu wählen. Verfolgt man hingegen zeitlich die Konzentration einer Verbindung durch Messung der Absorption bei einer bestimmten, festen Wellenlänge, kann ein grosser Spalt sinnvoll sein.

4.2.3. Lösungsmiteleinflüsse, solvatochromer Effekt

Lage und Strukturierung einer Bande können vom Lösungsmittel abhängen. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich hauptsächlich nach der Löslichkeit der zu untersuchenden Verbindung und dem gewählten Spektralbereich. Polare Lösungsmittel wie Ethanol führen aufgrund der starken Wechselwirkung mit den Probemolekülen oft zu einer Verwischung der Banden-Feinstruktur. Da die Lage eines Absorptionsmaximums vom Lösungsmittel abhängen kann, ist die Angabe des Lösungsmittels unbedingt erforderlich. Bei wenig polaren Verbindungen beträgt die Verschiebung einige Nanometer. Es gibt aber Verbindungen, die besonders empfindlich auf Änderungen des Lösungsmittels reagieren. Der unten dargestellte Betain-Farbstoff zeigt in Wasser ein Absorptionsmaximum bei 453 nm, in Diphenylether hingegen bei 810 nm.

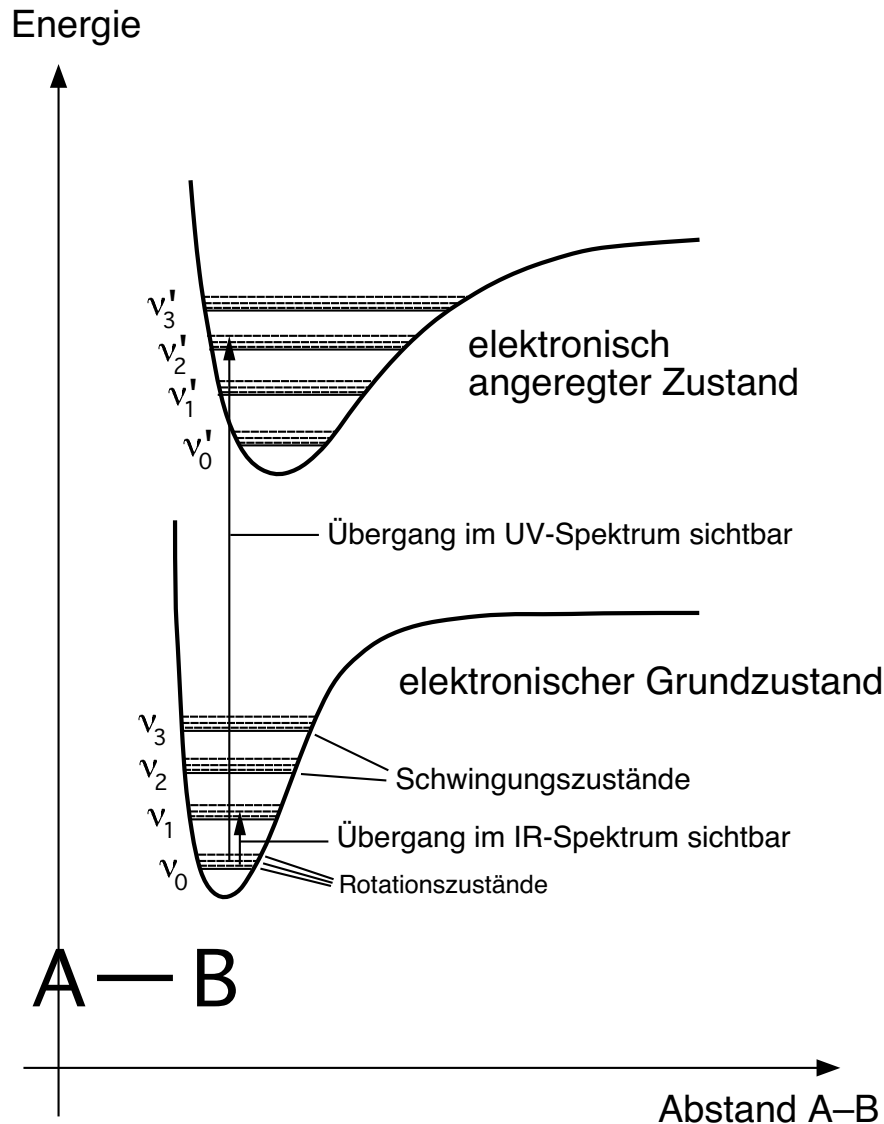


Lösungsmittel	λ_{\max} (nm)	Farbe	Polarität
Diphenylether	810		
Anisol	771	gelb	
Aceton	677	grün	
Isopentanol	588	blau	
Ethanol	550	violett	
Methanol	516	rot	
Wasser	453		

Die ausgeprägte Abhängigkeit einer Verbindung von der Polarität der Umgebung nennt man Solvatochromismus. Der gezeigte Farbstoff ändert seine Farbe entsprechend der Polarität. Er wurde sogar verwendet, um die Umgebung z.B. in einer Mizelle oder auf einer Oberfläche bezüglich Polarität zu charakterisieren. Der Farbstoff zeigt mit einer Spannweite von 357 nm einen der grössten solvatochromen Effekte, die jemals beobachtet wurden. Der Grund liegt in der Ladungstrennung im elektronischen Grundzustand, der durch polare Lösungsmittel besonders gut stabilisiert wird. Der angeregte Zustand ist weniger stark polar. Um den Übergang zu bewerkstelligen, ist also in einem polaren Lösungsmittel eine vergleichsweise grosse Energie nötig.

4.3. Elektronische Anregung

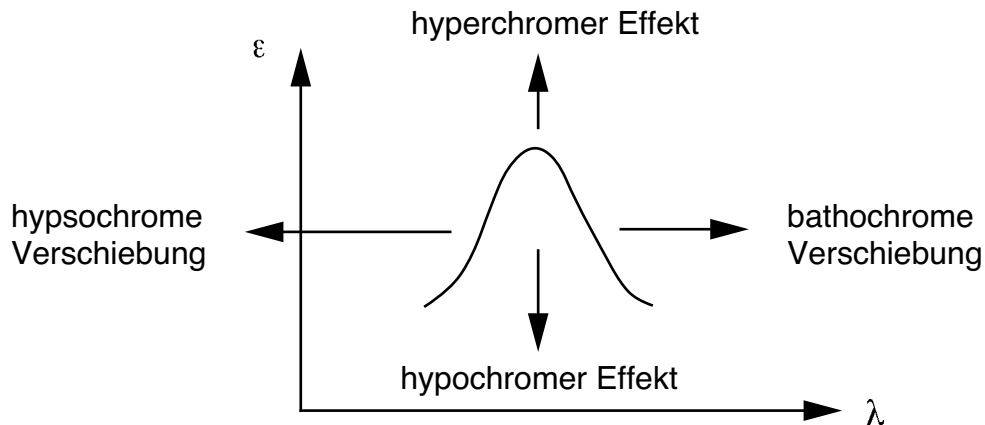
Elektronische Anregungen sind insofern komplex, als bei der Absorption eines Photons nicht nur ein Elektron angeregt wird, sondern gleichzeitig auch Schwingungs- und Rotationsübergänge stattfinden können. In der folgenden Figur sind die Energieniveaus eines hypothetischen zweiatomigen Moleküls A–B dargestellt.



Für den elektronischen Grundzustand und einen angeregten Zustand sind die Potentialkurven gezeichnet. Über jedem Schwingungsniveau befinden sich Rotationszustände, die zu einer enormen Vielfalt von energetischen Zuständen führen. Die Moleküle befinden sich grundsätzlich im elektronischen und vibratorischen Grundzustand. Bei der Absorption eines Photons im UV-Bereich ist jedoch eine grosse Zahl an angeregten Zuständen verschiedenster Energie erreichbar, die zu einer entsprechenden Vielzahl an Linien führen, die im Allgemeinen nicht aufgelöst sind. Daher erscheinen im UV-Spektrum breite, unstrukturierte Banden.

4.4. Chromophore

Ein Chromophor ist ein System (Atom, Ion, funktionelle Gruppe, Molekül), dessen Elektronen durch Photonen angeregt werden und dadurch eine Absorption verursachen. Zur Beschreibung der Beeinflussung der Absorption eines Chromophors z. B. durch Substituenten wird folgende Terminologie verwendet:

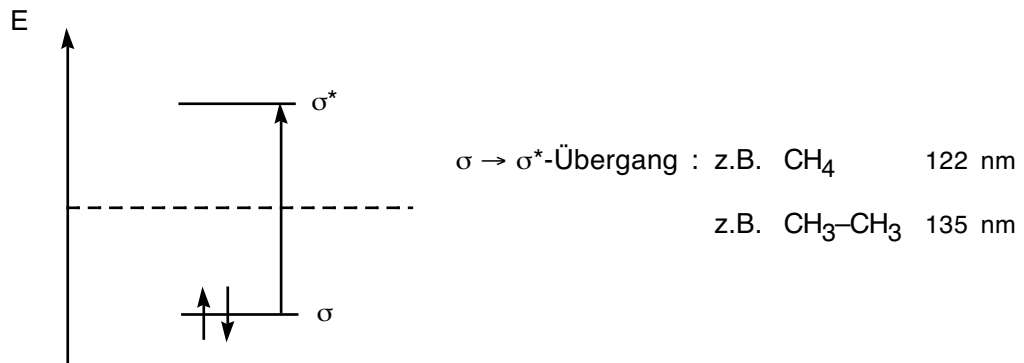


4.4.1. Einfache Chromophore

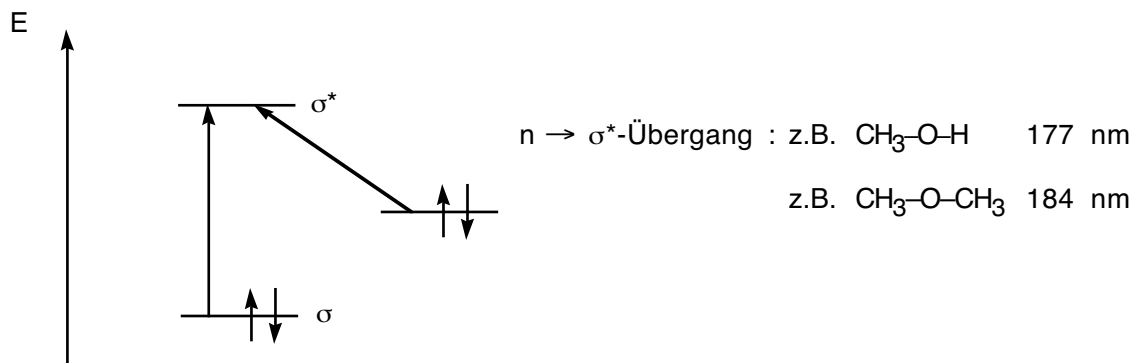
Zur Diskussion der Elektronenspektren von Molekülen wird oft eine Klassifizierung der Elektronenübergänge mithilfe der beteiligten Molekülorbitale vorgenommen. Dabei werden Anregungen von Elektronen aus besetzten bindenden σ - oder π -Orbitalen bzw. aus nichtbindenden, so genannten n-Orbitalen (einsame Elektronenpaare) in leere antibindende π^* - oder σ^* -Orbitale diskutiert. Die Übergänge werden demnach zum Beispiel mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \sigma^*$ bezeichnet.

Einfache, nicht konjugierte Chromophore sind im Allgemeinen für die organisch-chemische Strukturanalytik diagnostisch nicht sehr wertvoll. So liegen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - und oft auch $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge in einem instrumentell schwer zugänglichen Spektralbereich ($< 200 \text{ nm}$). Die starke Überlappung von Banden ermöglicht zudem eine sinnvolle Interpretation bestenfalls bei sehr kleinen Molekülen.

Hypothetisches Molekül **A–B**:

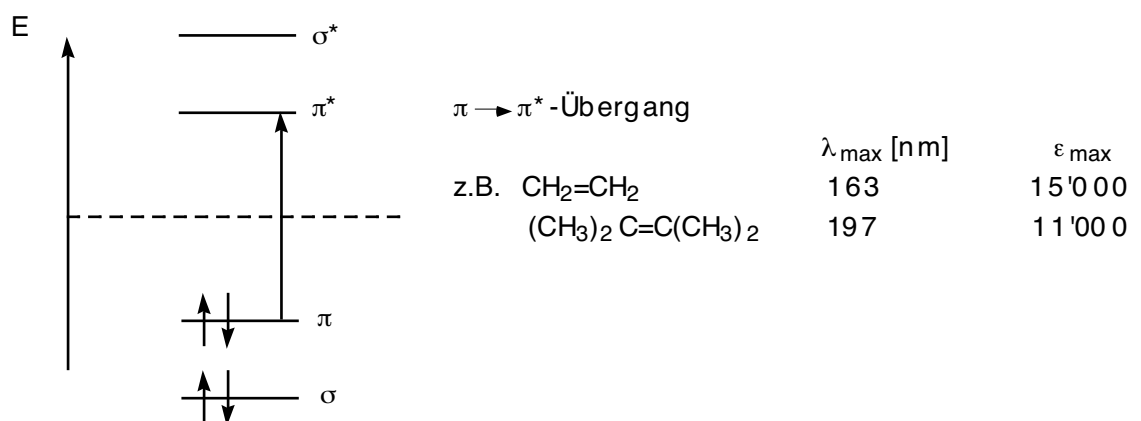


Hypothetisches Molekül **A–B** mit **nicht-bindendem Elektronenpaar**:

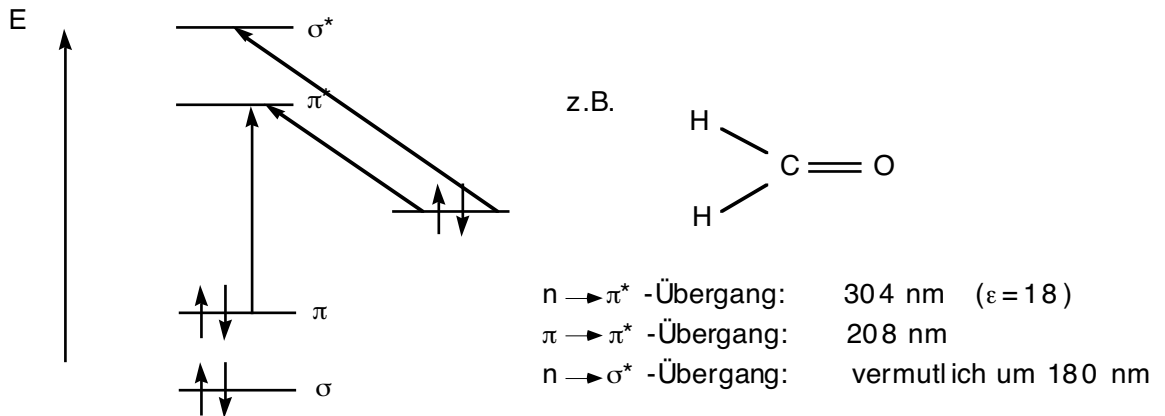


Durch Wasserstoffbrückenbildung zum Elektronendonator ergibt sich für $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge eine hypsochrome Verschiebung der Lage der Absorptionsbande.

Hypothetisches Molekül **A=B** :



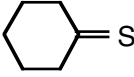
Hypothetische **Carbonylgruppe** $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$



Bei Ketonen liegt der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Bereich um 280 nm (ϵ ist klein, da der Übergang "verboten" ist).

4.4.2. UV-Absorption einfacher Chromophore

Chromophor	Verbindung	Übergang	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Lösungsmittel
C-C	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	stark	Gas
C-H	CH_4	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	stark	Gas
C-O	$\text{CH}_3\text{-OH}$	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	Hexan
	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	Gas
C-N	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	Hexan
	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	Hexan
C-S	CH_3SH	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800	Gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	235	180	Gas
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$	$n \rightarrow \sigma^*$	194	4500	Gas
		$n \rightarrow \sigma^*$	225	1800	Gas
S-S	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$	$n \rightarrow \sigma^*$	194	5500	Hexan
		$n \rightarrow \sigma^*$	250	380	
C-Cl	CH_3Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	Hexan
C-Br	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	Hexan
C-I	CH_3I	$n \rightarrow \sigma^*$	259	400	Hexan
C=C	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	162.5	15000	Heptan
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	196.5	11500	Heptan
C=O	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000	Gas
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900	Hexan
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	Hexan
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	200	50	Gas
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	210	50	Gas
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-ONa} \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	210	150	Wasser
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-NH}_2 \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	220	63	Wasser
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_2\text{-C} \\ \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{-C} \quad \text{NH} \\ // \\ \text{O} \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	191	15200	Acetonitril

Chromophor	Verbindung	Übergang	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Lösungsmittel
C=N	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{II}}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$		265	15	Wasser
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$		193	2000	Ethanol
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NONa}$		265	200	Ethanol
N=N	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	$n \rightarrow \pi^*$	340	16	Ethanol
N=O	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}$	$n \rightarrow \pi^*$	300	100	Ether
			665	20	
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}_2$		276	27	Ethanol
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O-NO}$		218	1050	
C=S	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$		313-384	20-40	Ethanol
			260	15	Ethanol
	$\text{CH}_3-\overset{\text{S}}{\underset{\text{II}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$		460	schwach	
			495	schwach	Ethanol
C=C	$\text{HC}\equiv\text{CH}$		173	6000	Gas
	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$		177.5	10000	Hexan
			196	2000	
			222.5	160	
C≡N	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$		<190		
X=C=Y	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$		170	4000	
			227	630	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$		227	360	
			375	20	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{N-C}_2\text{H}_5$		230	4000	
			270	25	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{S}$		250	1200	Hexan

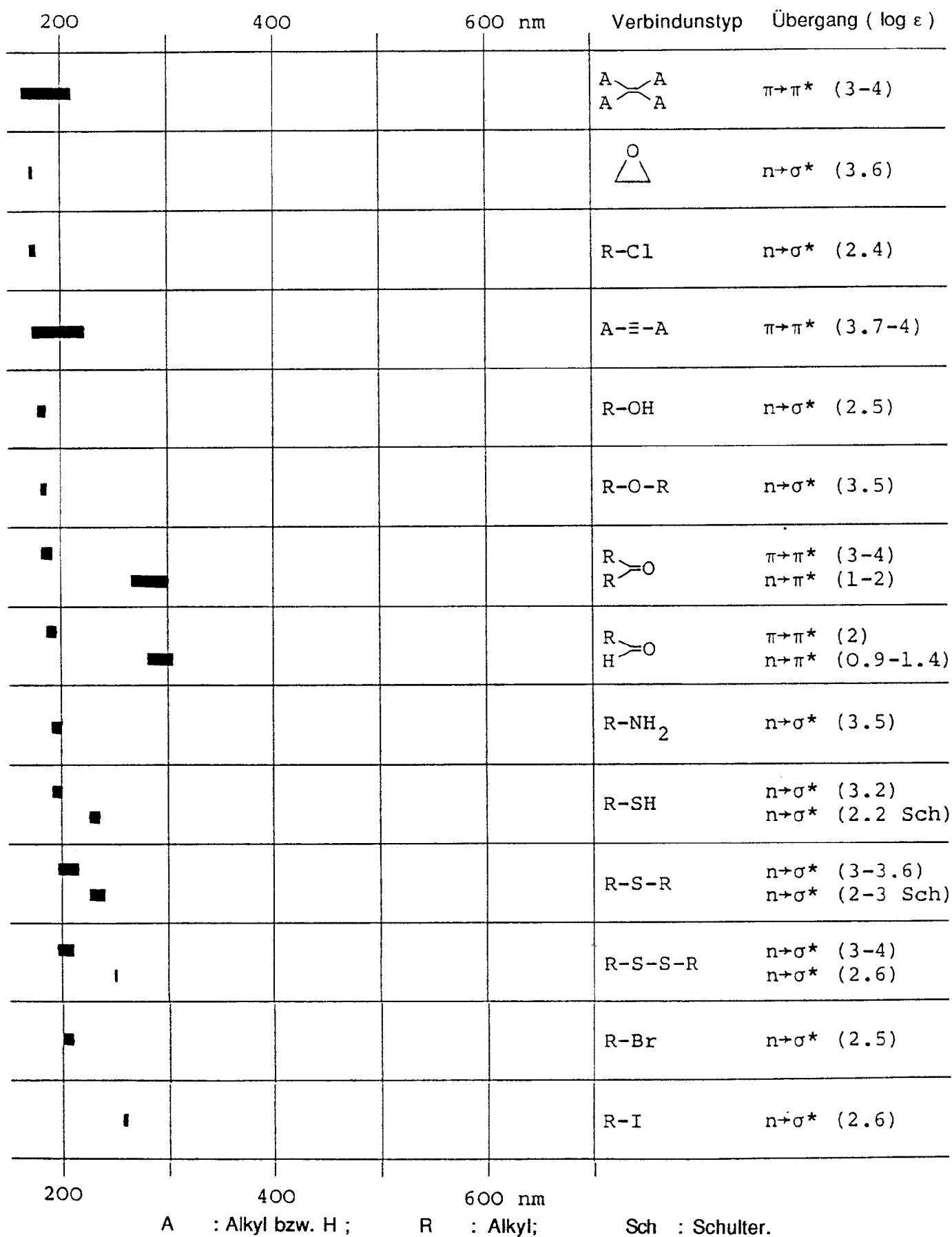
4.4.3. Konjugierte Chromophore

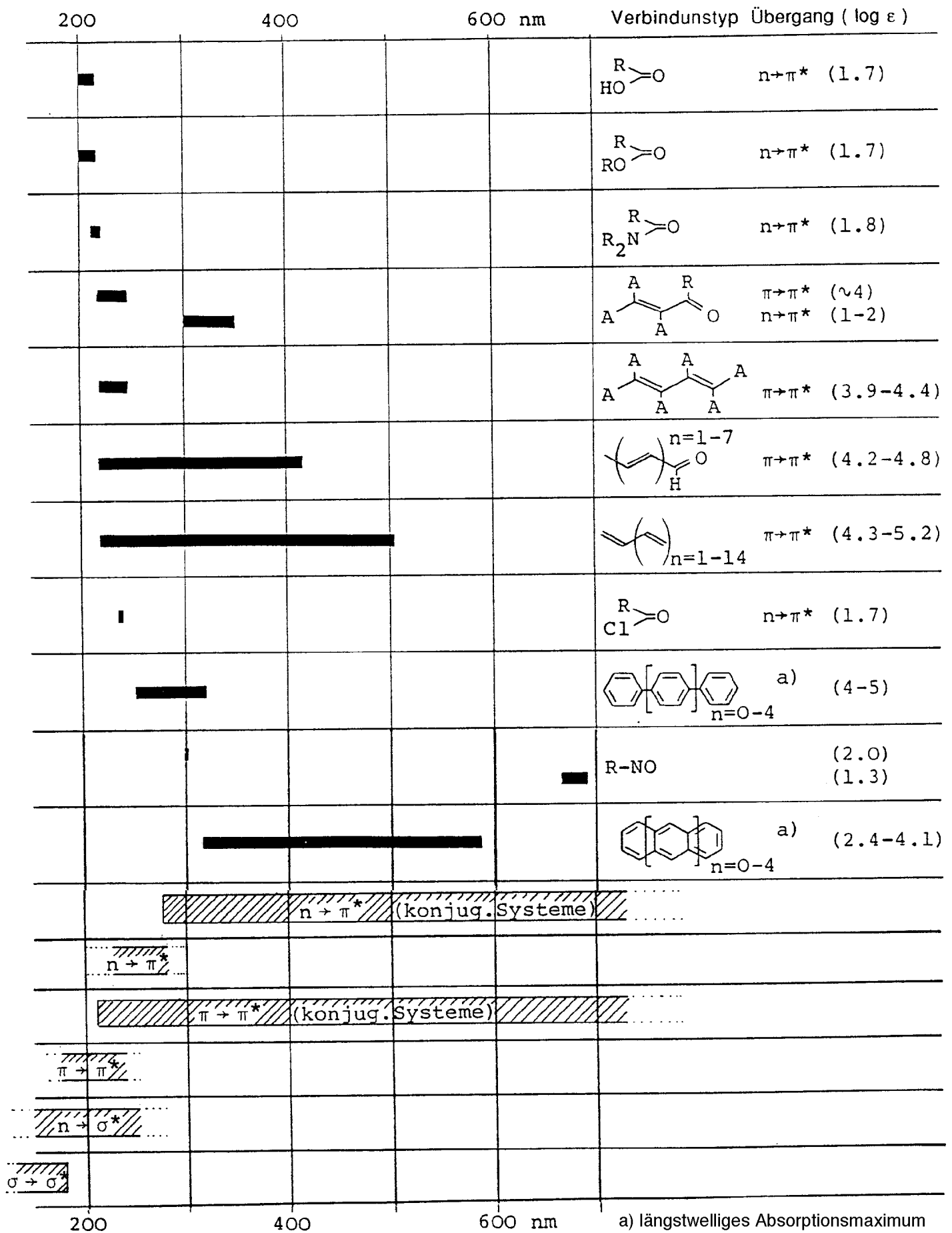
Konjugierte Chromophore sind für die Strukturanalytik wesentlich wertvoller als die in 4.4.1. diskutierten einfachen Chromophore. Mit zunehmender Delokalisation wird die Energiedifferenz für den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang im Allgemeinen kleiner, so dass die Wellenlänge der entsprechenden Absorptionsbande steigt. Meist nimmt auch ε mit zunehmender Delokalisation zu. So ergibt sich z. B. auch im Rahmen des Hückel-MO-Verfahrens eine Energiedifferenz von 2β für Ethylen und eine solche von 1.24β für Butadien (s. u.; α und β sind negative Energie-Parameter im Sinne des Hückel-MO-Verfahrens). Bei Polyenen mit etwa sechs Doppelbindungen in Delokalisation rückt die längstwellige Absorption in den sichtbaren Spektralbereich und die Verbindung wird somit farbig.

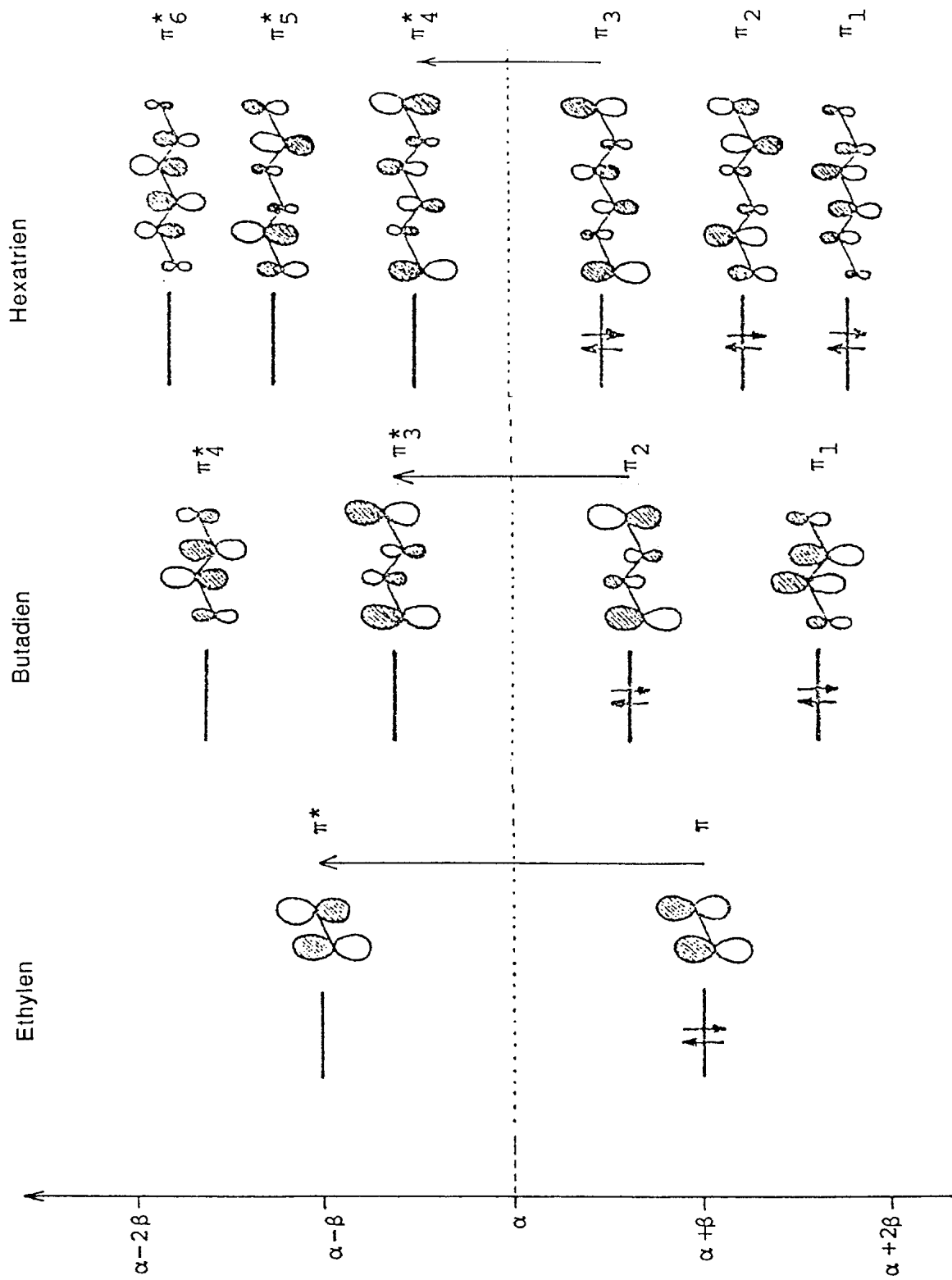
4.4.3.1. Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des absorbierten Lichtes und der beobachteten Farbe

<u>Absorbiertes Licht</u>		Beobachtete Farbe
Wellenlänge nm	Entsprechende Farbe	
400	violett	grünlichgelb
425	indigoblau	gelb
450	blau	orange
490	blaugrün	rot
510	grün	purpur
530	gelbgrün	violett
550	gelb	indigoblau
590	orange	blau
640	rot	blaugrün
730	purpur	grün

4.4.3.2. UV/VIS-Absorptionsbanden verschiedener Verbindungstypen

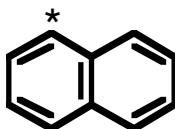




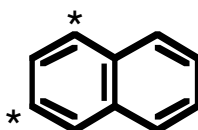
4.4.3.3. π -MO's berechnet nach dem Hückel-MO-Verfahren

4.4.3.4. Konjugierte Systeme: alternierend und nicht-alternierend

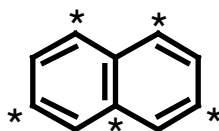
Regeln über die Lage von Absorptionsmaxima gelten nur für alternierende Systeme. Man erkennt sie über folgendes Verfahren, das am Beispiel des Naphthalins erläutert wird. Eine beliebige Position des konjugierten Systems wird mit einem Stern markiert:



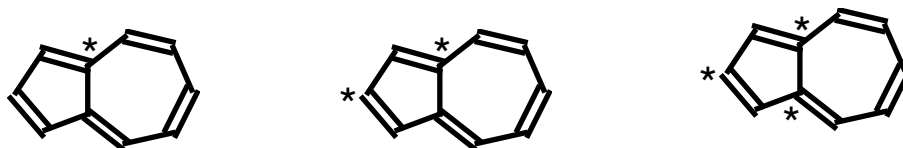
Anschliessend wird eine zweite Position des konjugierten Systems markiert, die sich in zwei Bindungen Abstand befindet. Dabei ist die Richtung nicht von Bedeutung:



So verfährt man weiter, bis alle möglichen Positionen markiert sind:

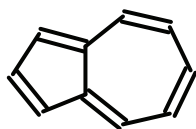


Man erkennt nun, dass nur jede zweite Position markiert ist. Es handelt sich demnach um ein alternierendes System. Wendet man das gleiche Verfahren auf ein nicht alternierendes System an, ergibt sich folgendes:



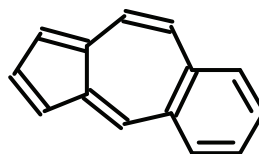
Nach drei Markierungen befinden sich jetzt zwei Sterne in nur einer Bindung Abstand. Ausgehend vom zuletzt angebrachten Stern stehen drei neue Positionen zur Verfügung. Es ist leicht ersichtlich, dass bei Ausnutzen sämtlicher Möglichkeiten alle Atome des konjugierten Systems markiert sind.

Sämtliche Regeln, die für konjugierte Systeme aufgestellt werden können, gelten prinzipiell nur für alternierende Systeme. Eine Regel besagt, dass sich bei Vergrößerung des konjugierten Systems die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums zu grösseren Wellenlängen verschiebt. Vergrössert man nun aber das soeben behandelte Molekül Azulen um vier weitere Atome zum 5,6-Benzazulen, nimmt die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ab:



Azulen

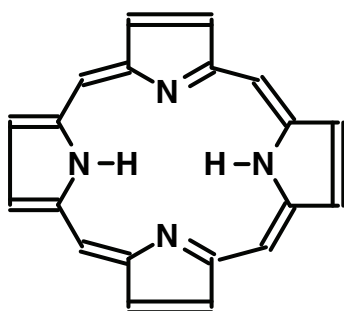
579 nm



5,6-Benzazulen

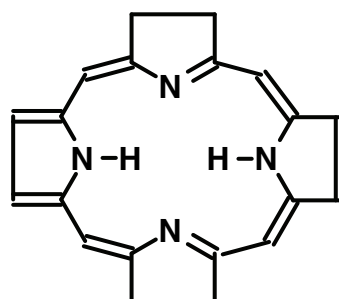
557 nm

Ein weiteres Beispiel zeigt eine ähnliche Situation. Ersetzt man im Naturstoff Porphyrin, einem nicht-alternierenden System, zwei Doppelbindungen durch Einfachbindungen, entsteht das alternierende System Tetrahydroporphyrin mit einem höherwelligen Absorptionsmaximum trotz kleinerem konjugiertem System:



Porphyrin

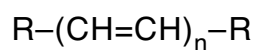
630 nm



Tetrahydro-porphyrin

800 nm

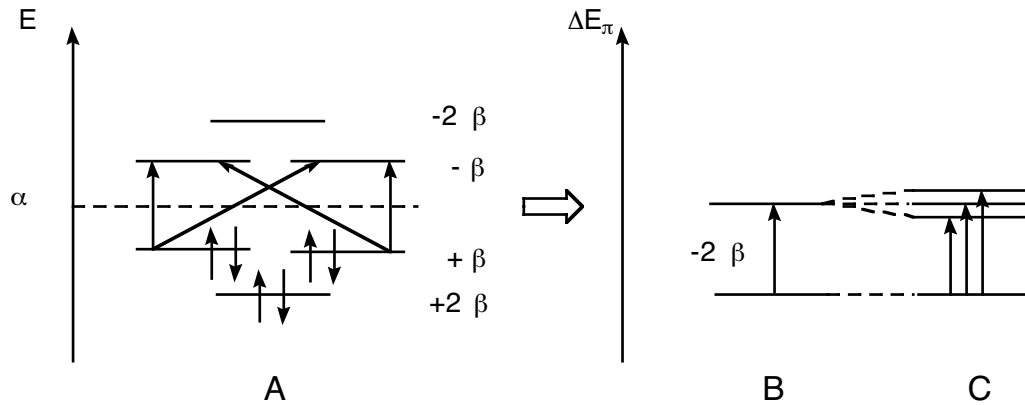
4.4.3.5. Längstwellige Absorptionsmaxima von trans-Polyenen



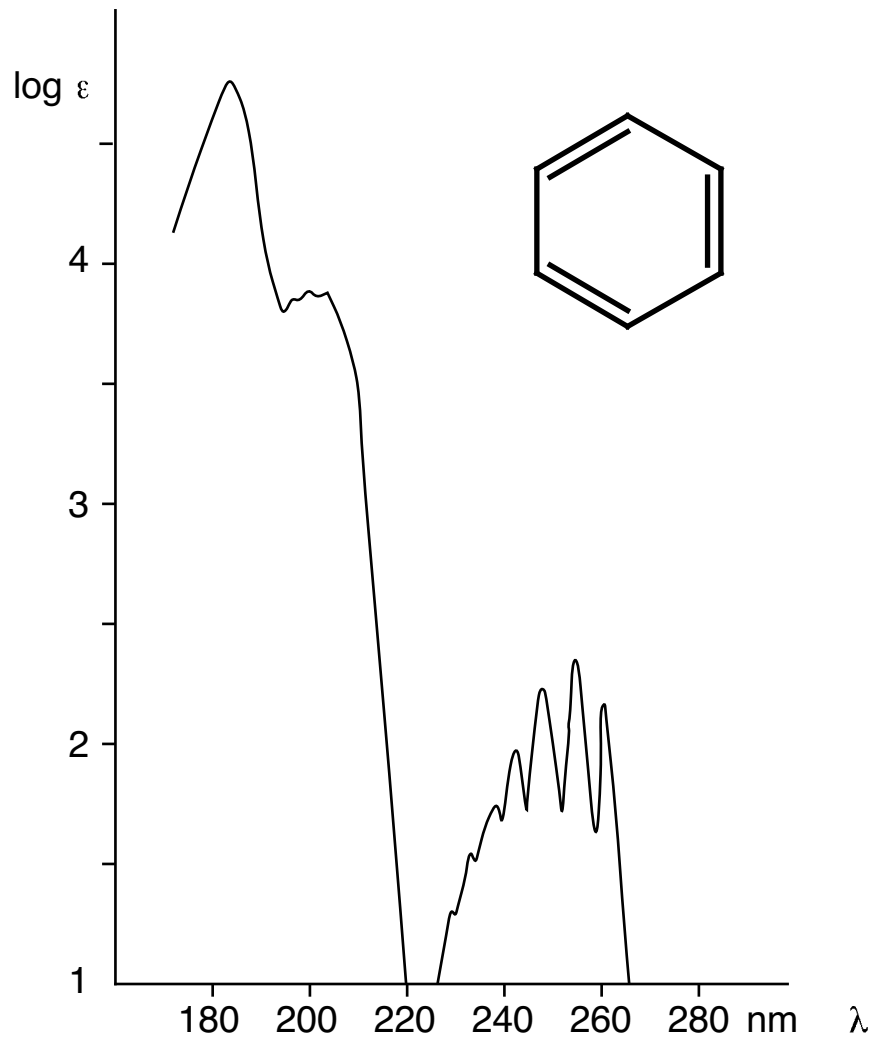
R	n	λ_{\max}	ϵ	Lösungsmittel
H	3	267.5	56'000	Hexan
CH ₃	3	274.5	30'000	Hexan
H	4	304		Hexan
CH ₃	4	310	76'500	Hexan
H	5	334	118'000	Hexan
CH ₃	5	342	122'000	Hexan
CH ₃	6	380	146'500	Chloroform
CH ₃	7	401		Chloroform
CH ₃	8	411		Chloroform

4.4.3.6. Aromatische Verbindungen

Hückel-MO-Verfahren versagen vollständig zur Rationalisierung des Elektronenspektrums von Benzol. Entsprechend dem HMO-Schema von Benzol (A) sind vier Übergänge gleicher Anregungsenergie $\Delta E_{\pi} = -2\beta$ zu erwarten (A,B):



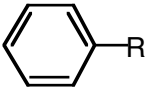
Durch Aufspaltung der entarteten Zustände in B in drei Zustände (C; Elektronenwechselwirkung: vgl. z. B. E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 308) ergibt sich ein Schema von Übergängen, die den drei längstwelligen Banden des Benzols bei 255, 198 und 180 nm entsprechen:



Absorptionsspektrum von Benzol

Bei der längstwelligen Bande ist eine Feinstruktur sichtbar. Dabei handelt es sich um Übergänge zu bestimmten vibratorischen Niveaus des elektronisch angeregten Zustandes.

4.4.3.8. UV-Absorption von aromatischen Verbindungen

	Übergänge							
Substituent R (Lösungsmittel)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (erlaubt)		$\pi \rightarrow \pi^*$ ("verboten")		$\pi \rightarrow \pi^*$ (Substituent in Delokalisation mit aromatischem System)		$n \rightarrow \pi^*$ (Substituent mit nichtbindendem Elektronenpaar)	
	λ_{\max} [nm]	ϵ	λ_{\max} [nm]	ϵ	λ_{\max} [nm]	ϵ	λ_{\max} [nm]	ϵ
	~180 bis 230	~2000 bis 10000	~250 bis 290	~100 bis 2000	~220 bis 250	~10000 bis 30000	~275 bis 350	~10 bis 100
-H (Cyclohexan)	198	8000	255	230				
-CH ₃ (Hexan)	208	7900	262	230				
-OH (Wasser)	211	6200	270	1450				
-O ⁻ (Wasser)	235	9400	287	2600				
-NH ₂ (Wasser)	230	8600	280	1430				
-NH ₃ ⁺ (Wasser)	203	7500	254	160				
-NO ₂ (Hexan)	208	9800	270	800	251	9000	322	150
	213	8100						
-Cl (Ethanol)	210	7500	257	170				
-CH=CH ₂ (Ethanol)			282	450	244	12000		
-C≡CH (Hexan)			278	650	236	12500		
-COCH ₃ (Ethanol)			278	1100	243	13000	319	50
-CHO (Hexan)			280	1400	242	14000	~ 330	~ 60
-COOH (Wasser)	202	8000	270	800	230	10000		
-C≡N (Wasser)			271	1000	224	13000		

4.4.3.9. Additivitätsregeln

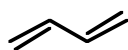
Zur Abschätzung der Lage von Absorptionsbanden existieren eine Reihe von brauchbaren Regeln, und zwar für

- Diene und Polyene
- α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen
- aromatische Carbonylverbindungen

4.4.3.10. UV-Absorption von Dienen und Polyenen

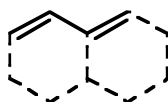
(Woodward–Fieser-Regeln für die Abschätzung der Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges)

Grundsystem :



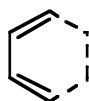
acyclisch
(bzw. in nicht kondensierten Ringen)

217 nm



heteroannular

214 nm



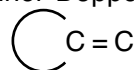
homoannular

253 nm

Inkrement

pro weitere konjugierte Doppelbindung + 30 nm

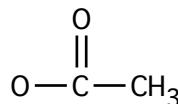
pro exocyclische Lage einer Doppelbindung (C=C) + 5 nm



pro Substituent:

C-Substituent

+ 5 nm



+ 0 nm

O-Alkyl

+ 6 nm

S-Alkyl

+ 30 nm

Cl, Br

+ 5 nm

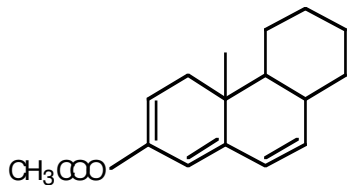
N(Alkyl)₂

+ 60 nm

Lösungsmittelinkremente (Korrektur für Lösungsmittel) : ~0 nm

Beispiel:

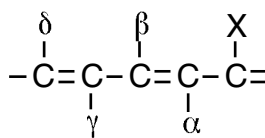
Es ist die Lage der Absorptionsbande für die folgende Verbindung abzuschätzen:



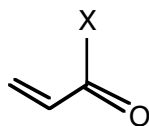
Grundwert (homoannular)	253 nm
weitere konjugierte Doppelbindung	30 nm
exocyclische Doppelbindung	5 nm
3 C-Substituenten	15 nm
abgeschätzt	303 nm
experimentell	306 nm

4.4.3.11. UV-Absorption von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

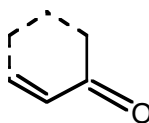
(Erweiterte Woodward-Regeln für die Abschätzung der Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges)



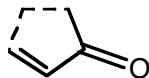
Grundsystem:



X : Alkyl	215 nm
X : H	207 nm
X : OH, OAlkyl	193 nm



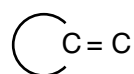
215 nm



202 nm

Inkrement:

pro weitere konjugierte Doppelbindung	+ 30 nm
pro exocyclische Lage einer Doppelbindung (C = C)	+ 5 nm



pro homoannulare Lage einer Dienkomponente
(homoannulare Anordnung von Doppelbindungen)



+ 39 nm

pro Substituent an π -Elektronensystem in	(Inkrement in nm)				
	α	β	γ	δ	weiter
C-Substituent	10	12	18	18	18
OH	35	30		50	50
OCOCH ₃	6	6	6	6	6
OAlkyl	35	30	17	31	31
SAlkyl		85			
Cl	15	12			
Br	25	30			
N(Alkyl) ₂		95			

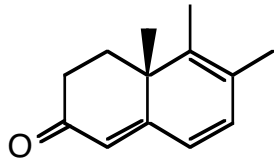
Lösungsmittelinkremente:
(Korrektur für Lösungsmittel)

Wasser	+8 nm
Ethanol, Methanol	0 nm
Chloroform	-1 nm
Dioxan	-5 nm
Diethylether	-7 nm
Hexan, Cyclohexan	-11 nm

Die entsprechenden Inkremente sind zum Wert für das geeignete Grundsystem zu addieren, um schliesslich eine Abschätzung der Lage der Absorptionsbande für die Aufnahme des Spektrums im spezifizierten Lösungsmittel zu erhalten. Bei gekreuzt konjugierten Systemen ist der Wert für den jeweils längstwellig absorbierenden Chromophor zu berechnen.

Beispiel:

Es ist die Lage der Absorptionsbande der folgenden Verbindung in Ethanol als Lösungsmittel zu berechnen:

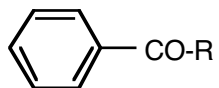


Grundwert	215 nm
2 weitere konjugierte	
Doppelbindungen	60 nm
exocyclische Doppelbindung	5 nm
homoannulare Dienkomponente	39 nm
C-Substituent in β	12 nm
3 weitere C-Substituenten	54 nm
Lösungsmittelinkrement	0 nm
<hr/>	
abgeschätzt (für Ethanol)	385 nm
experimentell (in Ethanol)	388 nm

4.4.3.12. UV-Absorption von aromatischen Carbonylverbindungen

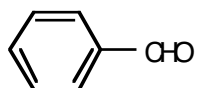
(Scott-Regeln für die Abschätzung der Lage des langwelligen, erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges {Ethanol als Lösungsmittel})

Grundsystem:

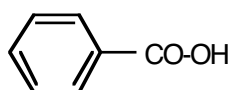


R : Alkyl, Alicyclus

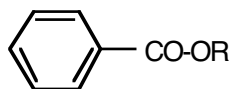
246 nm



250 nm



230 nm



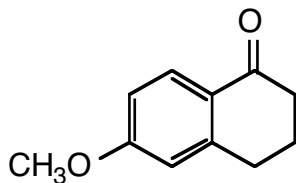
230 nm

Inkrement (in nm)

pro Substituent in	ortho	meta	para
Alkyl, Alicyclus	3	3	10
OH, OAlkyl	7	7	25
O ⁻	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH ₂	13	13	58
NHCOCH ₃	20	20	45
N(CH ₃) ₂	20	20	85

Beispiel:

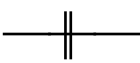
Es ist die Lage des langwelligen, erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges für die folgende Verbindung abzuschätzen:



Grundwert	246 nm
Alicyclus in o-Stellung	3 nm
OAlkyl in p-Stellung	25 nm
abgeschätzt	<hr/> 274 nm
experimentell	276 nm


4.5. Interpretation von Elektronenspektren

Da eine genaue Voraussage der Lage und Intensität einer Bande für realistische Fälle kaum möglich ist, wird man versuchen, nach Spektren geeigneter Modellverbindungen zu suchen. Es lassen sich dazu zwei Extremfälle unterscheiden:

- a) Chromophor A  Chromophor B

Barriere für
Delokalisation

Bei Abwesenheit von Wechselwirkungen des Chromophors A mit dem Chromophor B ist das Elektronenspektrum der Verbindung, die die beiden Chromophore enthält, im wesentlichen durch eine Überlagerung der Spektren von A mit jenen von B gegeben.

- b) Chromophor A  Chromophor B

Delokalisation

Stehen die Chromophore A und B in Delokalisation, ergibt sich ein neues Absorptionssystem, das in keiner einfachen Beziehung zu den Systemen A und B steht.

5. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

5.1. Allgemeines, Literatur

Bei der Kernresonanzspektroskopie (KRS), kernmagnetischen Resonanz (KMR), magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie bzw. nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) handelt es sich um eine Methode, die auf Atomkerne mit magnetischem Moment anwendbar ist. Werden derartige Kerne in ein statisches, homogenes Magnetfeld gebracht, treten sie mit dem Feld in Wechselwirkung. Entsprechend der Quantenmechanik sind nur eine begrenzte Anzahl von Zuständen möglich, die sich als verschiedene Orientierungen des magnetischen Moments bezüglich einer frei wählbaren, festen Richtung, z. B. z-Achse, als Richtung des Magnetfeldes interpretieren lassen. Den verschiedenen Zuständen kommen verschiedene Energien zu. Die Kernresonanzspektroskopie beruht darauf, durch geeignete Einstrahlung von Energie Übergänge zwischen diesen Zuständen zu induzieren. Die Übergangsenergie ist abhängig von der Kernsorte und selbst bei durchwegs gleicher Kernsorte von der Nachbarschaft des beobachteten Kerns. Es lassen sich im Rahmen der empirischen Spektroskopie folgende Gegebenheiten verwerten:

- a) Information über die Umgebung des beobachteten Kerns (Signallage: chemische Verschiebung vgl. 5.3.)
- b) Information über Kerne mit magnetischem Moment in der Nachbarschaft des beobachteten Kerns (Signalfeinstruktur: Spin-Spin-Wechselwirkung vgl. 5.4.)
- c) Information über die Anzahl vorhandener Kerne (Signalintensität)
- d) Information über Energie-Übertragung der beobachteten Kerne an die Umgebung (Spin-Gitter-Relaxationszeit, Kern-Overhauser-Effekt). Wird hier nicht behandelt

Im Rahmen dieser Vorlesung wird die Betrachtung auf die in der organischen Chemie wichtigsten Kerne ^1H und ^{13}C beschränkt.

Auf den Seiten T25–T52 befindet sich eine Zusammenstellung verschiedener Referenzdaten und von Additivitätsregeln für die Abschätzung der chemischen Verschiebungen.

5.1.1. Literatur (Lehrbücher und Monographien)

- R. J. Abraham, J. Fisher and P. Loftus,
Introduction to NMR Spectroscopy,
John Wiley, Chichester, 1988.

- J. W. Akitt,
NMR and Chemistry, An Introduction to Modern NMR Spectroscopy,
3rd Edition, Chapman and Hall, London, 1992.

- F. A. Bovey,
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2nd Edition,
Academic Press, London, New York, 1988.

- E. Breitmaier und W. Voelter,
¹³C-NMR-Spectroscopy,
Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage, 1987.

- W. R. Croasmun and R. M. Carlson (Eds.),
Two-Dimensional NMR Spectroscopy, Applications for Chemists and Biochemists,
2nd Edition,
VCH, Weinheim, 1994.

- A. E. Derome,
Modern NMR Techniques for Chemistry Research,
Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, 1986.

- H. Duddeck, W. Dietrich, G. Tóth
Structure Elucidation by Modern NMR. A Workbook,
Steinkopff, Darmstadt, Springer, New York, 1998.

- R. Freeman,
A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance,
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.

- D.M. Grant, R.K. Harris
Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 1 – 8
Wiley, Chichester, 1996 – 1998.

- H. Günther,
NMR-Spektroskopie, 3. Auflage,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- M.-O. Kalinowski, St. Berger und S. Braun,
 ^{13}C -NMR-Spektroskopie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- R.S. Macomber
A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy
Wiley, New York, 1998.
- G. E. Martin and A.S. Zektzer,
Two-Dimensional NMR methods for Establishing Molecular Connectivity
VCH, Weinheim, New York, 1988.
- K. Nakanishi (Ed.),
One-dimensional and Two-dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques,
University Science Books, Mill Valley, CA, 1990.
- J. K. M. Sanders and B. K. Hunter,
Modern NMR Spectroscopy, A Guide for Chemists,
Oxford University Press, Oxford, 2nd Ed. 1993.
- J. K. M. Sanders E.C. Constable, B. K. Hunter and C.M. Pearce,
Modern NMR Spectroscopy, A Workbook of Chemical Problems, 2nd Edition,
Oxford University Press, Oxford, 1993.
- U. Weber, H. Thiele
NMR Spectroscopy: Modern Spectral Analysis
VCH, Weinheim, 1998.
- F. W. Wehrli, A.P. Marchand, S. Wehrli und T. Wirthlin,
Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra,
John Wiley, New York, 2. Auflage 1988.
- D.A.R. Williams,
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, analytical chemistry by open learning,
John Wiley, Chichester, 1986.

5.1.2. Literatur (Datensammlungen)

- Asahi Research Center,
Handbook of Proton-NMR Spectra and Data, Vol. 1–5,
Academic Press, Tokyo, 1985.

- W. Bremser, L. Ernst and B. Franke,
Carbon-13 NMR Spectral Data, 3. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim, 1981.

- W. Bremser, B. Franke and H. Wagner,
Chemical Shift Ranges in Carbon-13 NMR Spectroscopy,
Verlag Chemie, Weinheim, Deefield Beach, Florida, Basel, 1982.

- W. Brügel,
Handbook of NMR Parameters, Vol 1–3,
Heyden & Sin Ltd., London, 1979.

- L. F. Johnson and W. C. Jankowski,
Carbon-13 NMR Spectra,
R. E. Krieger Publ. Co., Huntingtin-New York, 1978.

- NMR Spectra Catalog,
Sadtler Research Laboratories,
Philadelphia, Pennsylvania.

- Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra,
Heyden & Son Ltd., London, 1978.

- SpecInfo,
Chemical Concepts, D-69442 Weinheim.

- SpecTool: A Hypermedia Book for Structure Elucidation of Organic Compounds with
Spectroscopic Methods,
A. Gloor, M. Cadisch, R. Bürgin Schaller, M. Farkas, T. Kocsis, J.T. Clerc, E. Pretsch,
R. Aeschmann, M. Badertscher, T. Brodmeier, A. Fürst, H.-J. Hediger, M. Junghans,
H. Kubinyi, M.E. Munk, H. Schriber, D. Wegmann,
Chemical Concepts, D-69442 Weinheim, 1994.

5.1.2. WWW Adressen

- Theorie und Spektrensammlungen:
<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/nmr-main.htm>
<http://www.spectroscopynow.com>
- Programme für die Abschätzung von chemischen Verschiebungen und Generierung von Isomeren:
<http://www.omnimedica.com>
<http://www.upstream.ch>

5.2. Physikalische Grundlagen

Kerne mit dem Kerndrehimpuls \vec{L} weisen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ auf:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{L}$$

wobei γ : magnetogyrisches oder gyromagnetisches Verhältnis (Stoffkonstante, konstant für vorgegebene Kernsorte).

Kerndrehimpuls und magnetisches Moment sind gequantelt. Die in vorgegebener Orientierung (z-Achse) beobachtbaren Komponenten sind:

$$L_z = \hbar \cdot m_l$$

h : $6.62618 \cdot 10^{-34}$ J s (Planck'sche Konstante)

$$\hbar: \frac{h}{2\pi}$$

m_l : Magnetquantenzahl; $m_l = -l, -l+1, \dots, l$ ($2l+1$ mögliche Werte)

l : Kernspin-Quantenzahl

Beispiele: $l = 0$: ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S NMR-Experiment unmöglich

$l = \frac{1}{2}$: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P NMR-Experiment günstig

$l = 1$: ^2H , ^{14}N NMR-Experiment oft durch elektrisches Quadrupolmoment erschwert

Für $l = \frac{1}{2}$ (^1H , ^{13}C) gilt:

$$\mu_z = \gamma L_z = \gamma \hbar m_l / 2\pi = \gamma \hbar \frac{1}{2} \quad (m_l = +\frac{1}{2})$$

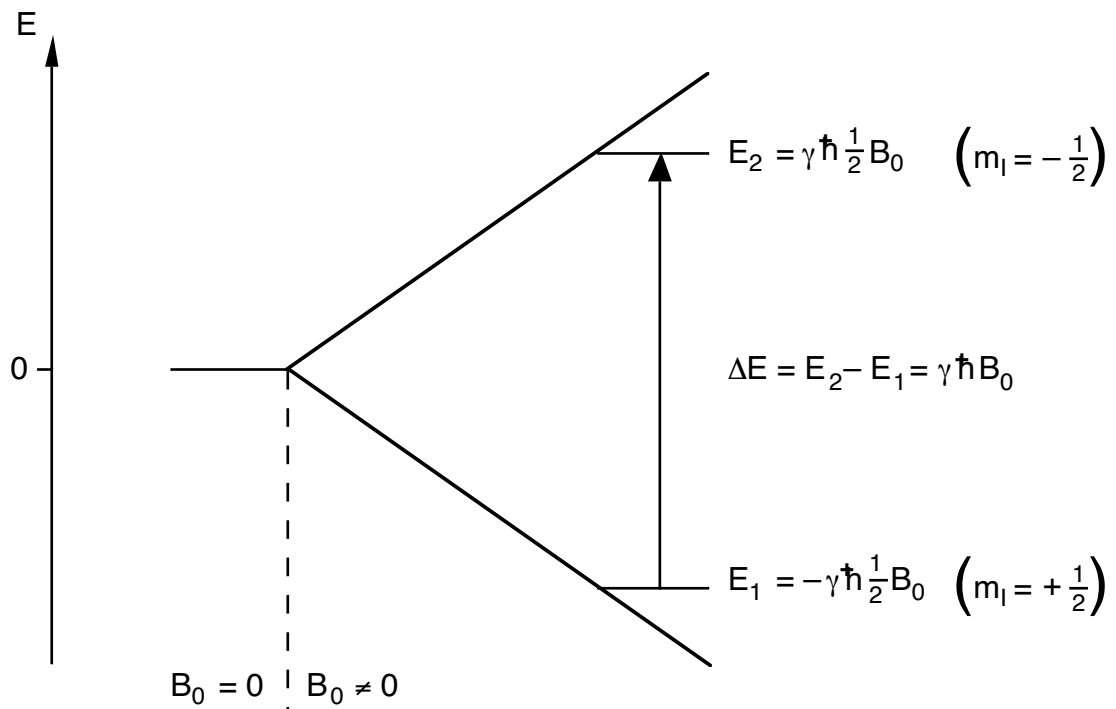
$$\gamma \hbar \frac{1}{2} \quad (m_l = -\frac{1}{2})$$

Die Energie E eines magnetischen Momentes $\vec{\mu}$ im Magnetfeld \vec{B} ist gegeben durch:

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0$$

(Energienullpunkt: $\vec{\mu} \perp \vec{B}$)

Somit ergibt sich für $I = \frac{1}{2}$ und einem Feld B_0 in z-Richtung:



Übergänge werden induziert durch Einstrahlung der Frequenz $\nu = \Delta E/h$ (LarmorFrequenz):

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{Resonanzbedingung}$$

Achtung: ν ist proportional zu B_0
 ν ist abhängig von der Kernsorte (γ)

Man versucht, aus noch darzulegenden Gründen, möglichst hohe Feldstärken zu erreichen. Dabei gelangt man heute an die Grenzen des technisch Machbaren.

Magnetfeld B_0 [Tesla]	ν [MHz]	
	^1H	^{13}C
1.41	60	15
2.35	100	25
4.70	200	50
11.75	500	125
23.50	1000	250

Eigenschaften einiger Kerne

Isotop	Natürliche Häufigkeit (%)	Spin-Quantenzahl, I	Gyromagnetisches Verhältnis, γ ($10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Frequenz (MHz) bei 2.35 Tesla	Relative Empfindlichkeit des Isotops	Relative Empfindlichkeit bei natürlicher Häufigkeit	Elektrisches Quadrupolmoment ($e \times 10^{-24} \text{ cm}^2$)
^1H	99.985	1/2	267.5	100.0	100	100	
^2H	0.015	1	41.1	15.4	9.6×10^{-3}	1.5×10^{-6}	2.8×10^{-3}
^3H	0.000	1/2	-285.5	106.7	1.2	0	
^{10}B	19.58	3	28.8	10.7	2.0×10^{-2}	3.9×10^{-3}	7.4×10^{-2}
^{11}B	80.42	3/2	85.8	32.1	1.6×10^{-1}	1.3×10^{-1}	3.6×10^{-2}
^{13}C	1.108	1/2	67.3	25.1	1.6×10^{-2}	1.8×10^{-4}	
^{14}N	99.635	1	19.3	7.3	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.9×10^{-2}
^{15}N	0.365	1/2	-27.1	10.1	1.0×10^{-3}	3.8×10^{-6}	
^{17}O	0.037	5/2	-36.3	13.6	2.9×10^{-2}	1.1×10^{-5}	-2.6×10^{-2}
^{19}F	100.000	1/2	251.7	94.1	8.3×10^{-1}	8.3×10^{-1}	
^{31}P	100.000	1/2	108.3	40.5	6.6×10^{-2}	6.6×10^{-2}	
^{33}S	0.76	3/2	20.5	7.6	2.3×10^{-3}	1.7×10^{-5}	-6.4×10^{-2}
^{117}Sn	7.61	1/2	95.0	35.6	4.5×10^{-2}	3.4×10^{-3}	
^{119}Sn	8.58	1/2	99.5	37.3	5.2×10^{-2}	4.4×10^{-3}	
^{195}Pt	33.8	1/2	57.4	21.5	9.9×10^{-3}	3.4×10^{-3}	
^{199}Hg	16.84	1/2	47.5	17.8	5.7×10^{-3}	9.5×10^{-4}	
^{207}Pb	22.6	1/2	55.8	20.9	9.2×10^{-3}	2.1×10^{-4}	

Zusammenhang zwischen Spinquantenzahl (I), Ordnungszahl (Z) und Anzahl Neutronen (N) von Kernen (Massenzahl: $Z + N$):

Z	N	I	NMR-Experiment möglich	Beispiele
gerade	gerade	0	nein	^{12}C , ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S
ungerade	ungerade	1, 2, 3, ...	ja	^2H , ^6Li , ^{10}B , ^{14}N
gerade	ungerade	1/2, 3/2, 5/2, ...	ja	^{13}C , ^{17}O
ungerade	gerade	1/2, 3/2, 5/2, ...	ja	^{11}B , ^{15}N , ^{19}F

Für eine makroskopische Anzahl von Kernen wird die relative Population der Energieniveaus durch das Boltzmann'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-\gamma \hbar B_0 / kT} \approx 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{kT}$$

k ist dabei die Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) und T die absolute Temperatur. Die Differenz der Besetzungszahlen bezogen auf die Gesamtzahl der Kerne ist:

$$\frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{1 - e^{-\gamma \hbar B_0 / kT}}{1 + e^{-\gamma \hbar B_0 / kT}} = \frac{1 - (1 - \gamma \hbar B_0 / kT)}{1 + (1 - \gamma \hbar B_0 / kT)} \approx \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}$$

ΔE beträgt für Protonen bei Raumtemperatur für ein Feld von 14 T ca. 0.2 J mol^{-1} . Dies entspricht einem Besetzungsüberschuss des unteren Energieniveaus von etwa 0.01 %. Nur mit diesem kleinen Überschuss kann gearbeitet werden. NMR ist also eine sehr unempfindliche Methode.

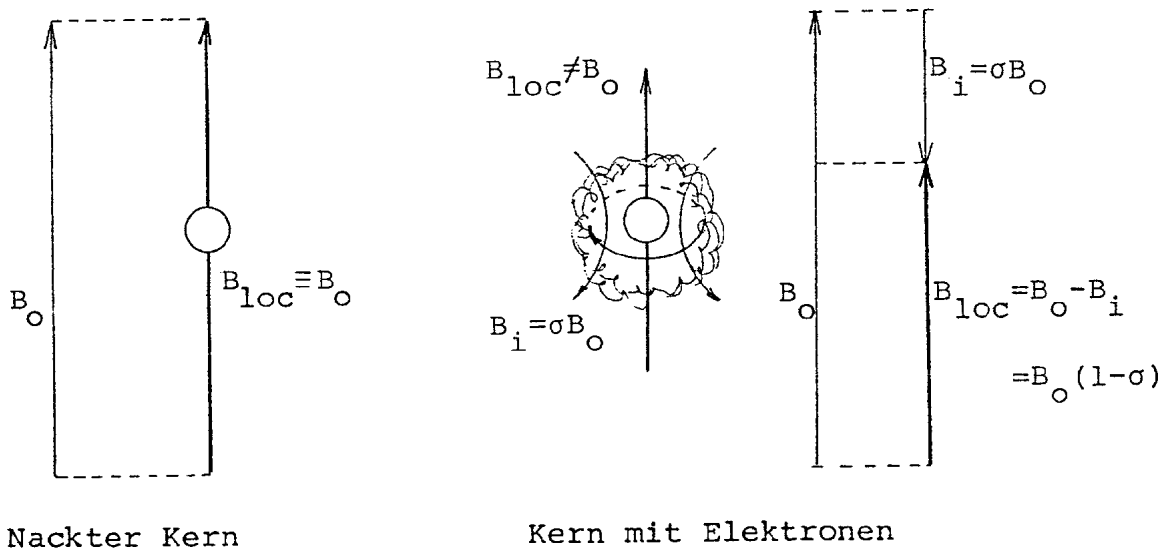
5.3. Chemische Verschiebung

Kerne gleicher Sorte können in unterschiedlichen chemischen Umgebungen, d. h. in unterschiedlichen Molekülen oder in unterschiedlichen Stellungen innerhalb eines Moleküls, verschiedene Lagen des Absorptionssignals aufweisen. Die Ursache liegt darin, dass das in Kernnähe wirksame lokale Magnetfeld B_{loc} nicht dem äusseren Magnetfeld B_0 entspricht. Das Feld B_0 wird z. B. durch die Elektronen in der Umgebung des Kerns abgeschirmt. Diese Abschirmung lässt sich durch das folgende Modell rationalisieren:

Das äussere Magnetfeld B_0 induziert einen Kreisstrom i um den Kern. Dieser Kreisstrom ist von einem Magnetfeld B_i begleitet, dessen Grösse proportional zu B_0 und dessen Richtung B_0 entgegengesetzt ist:

$$B_i = \sigma B_0$$

Die Abschirmungskonstante σ beträgt für Protonen ca. 10^{-6} .



Somit gilt nunmehr folgende Resonanzbedingung:

$$\nu = \frac{\gamma B_{\text{loc}}}{2\pi} = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi}$$

Die Abschirmungskonstante ist von der chemischen Umgebung des Kerns abhängig. Durch ihre Kenntnis lässt sich also Information über den Aufbau eines Moleküls gewinnen. Die Unterschiede in den Abschirmungskonstanten sind sehr klein. Sie liegen typischerweise im Bereich von Millionsteln. Der Faktor $(1 - \sigma)$ in obiger Formel liegt also sehr nahe bei eins. Absolutmessungen von so kleinen Frequenzunterschieden sind problematisch. Daher werden sie in der Praxis relativ zu einer Standardsubstanz gemessen. Bei der Verwendung organischer Lösungsmittel wird heute sowohl in der ^{13}C - als auch in der ^1H -

Kernresonanzspektroskopie nahezu ausschliesslich Tetramethylsilan (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) als Referenz verwendet. Alle Protonen sind in diesem Molekül äquivalent, haben also die gleiche Abschirmungskonstante.

Um eine vom äusseren Magnetfeld B_0 unabhängige Grösse zu bekommen, normiert man die Frequenzdifferenz auf die Messfrequenz. Die δ -Skala der so genannten chemischen Verschiebung wird dem entsprechend folgendermassen definiert:

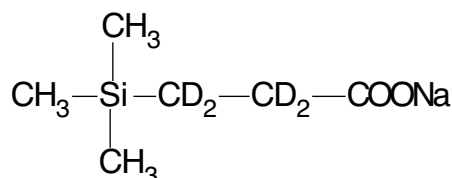
$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}}$$

$$\delta = \frac{\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{Probe}}}{1 - \sigma_{\text{TMS}}} \approx \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{Probe}}$$

Die chemische Verschiebung δ liegt in der Grössenordnung von 10^{-6} . Ihr Wert wird daher in Millionsteln (ppm, parts per million) angegeben. Dieser Wert ist dimensionslos. Früher wurde in der Protonenresonanz auch eine alternative τ -Skala verwendet, die man heute nur noch in der alten Literatur findet:

$$\tau \text{ [ppm]} = 10 - \delta \text{ [ppm]}$$

Da TMS in Wasser nicht genügend löslich ist, verwendet man dort wasserlösliche Substanzen, z. B. Trimethylsilylpropionat TSP:



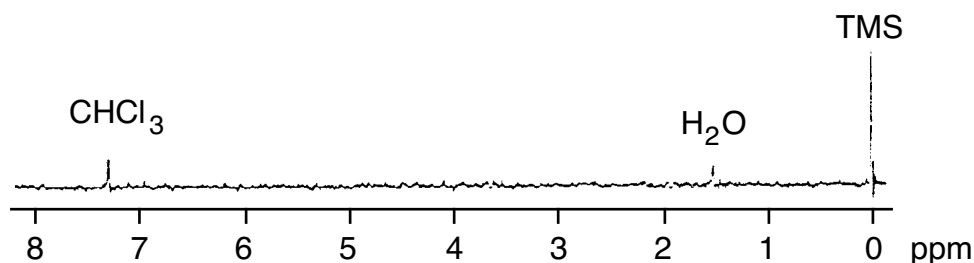
Durch die Deuterierung zweier Wasserstoffumgebungen sorgt man wiederum dafür, dass alle Protonen im Molekül die gleiche Abschirmungskonstante aufweisen, die aber mit jener von TMS nicht übereinstimmt. Um nicht mehrere Skalen der chemischen Verschiebung definieren zu müssen, wird als Nullpunkt grundsätzlich die chemische Verschiebung von TMS verwendet.

Eine weitere Möglichkeit, die Schwerlöslichkeit von TMS in Wasser zu umgehen, besteht darin, TMS in einer Kapillare in das Proberöhrchen einzufügen. In diesem Fall werden die gemessenen chemischen Verschiebungen durch die verschiedenen Volumens susceptibilitäten von Wasser und TMS beeinflusst. Eine rechnerische Korrektur der abgelesenen chemischen Verschiebungen ist möglich.

Als Lösungsmittel verwendet man in der ^1H -NMR-Spektroskopie meist deuterierte Verbindungen, die keine Protonen enthalten. Sehr beliebt ist deuteriertes Chloroform CDCl_3 . Da der Deuterierungsgrad grundsätzlich weniger als 100 % beträgt, enthalten die

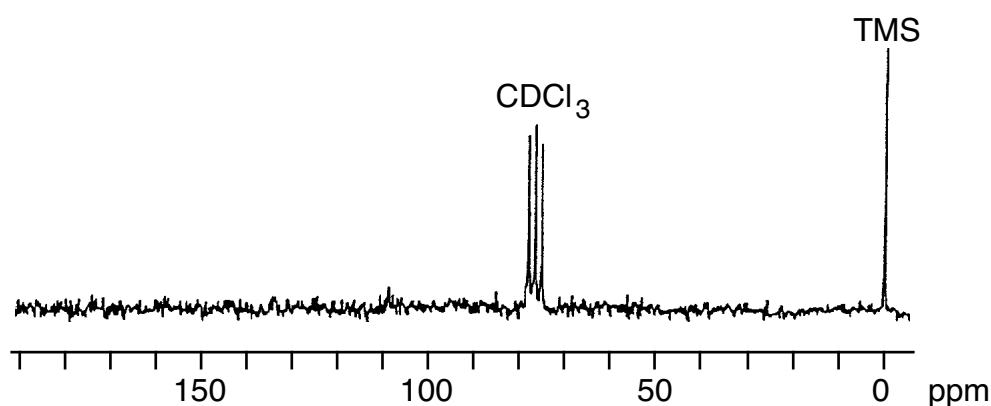
Lösungsmittel kleine Anteile an undeuterten oder unvollständig deuterten Molekülen als Verunreinigung. Manchmal lässt sich auch eine Spur von Feuchtigkeit nur schwer vermeiden. Das Spektrum von CDCl_3 mit TMS als Standard und einer Spur H_2O sieht wie folgt aus:

^1H -NMR:



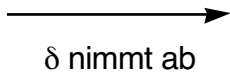
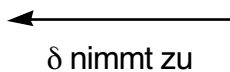
In der ^{13}C -NMR-Spektroskopie verwendet man kaum jemals Lösungsmittel, die an ^{12}C angereichert, bzw. an ^{13}C abgereichert sind. Solche Substanzen sind sehr teuer. Deren Verwendung ist auch wenig hilfreich, da die Signale von Lösungsmitteln kaum stören. Es handelt sich um wenige scharfe Linien, die leicht identifiziert werden können und kaum andere Signale überdecken. Man verwendet allerdings meist deuterierte Lösungsmittel, da die Intensität der ^{13}C -Signale von C–D- im Gegensatz zu C–H-Gruppierungen relativ klein ist. Auf die Gründe dieses Phänomens kann hier nicht eingegangen werden. Das Spektrum von CDCl_3 mit TMS als Standard sieht folgendermassen aus:

^{13}C -NMR (Protonen-Breitbandentkopplung):



Das Lösungsmittel erscheint als drei Linien mit gleicher Intensität. Der Grund für die Signalaufspaltung wird weiter unten erörtert.

Es gibt eine Anzahl von Ausdrücken, die zur Beschreibung der relativen Lage eines Signals im Spektrum dienen:

Abschirmung (shielding) Diamagnetische Verschiebung Höheres Feld ($\nu = \text{konst}$) Kleinere Frequenz ($B_0 = \text{konst}$)	
Entschirmung (deshielding) Paramagnetische Verschiebung Tieferes Feld ($\nu = \text{konst}$) Grössere Frequenz ($B_0 = \text{konst}$)	

Die Begriffe Abschirmung und Entschirmung sind am klarsten und den anderen vorzuziehen.

Es gibt Signale, die nur aus einer einzigen Linie bestehen. Oftmals aber besitzen die Signale eine Feinstruktur (siehe Kap. 5.4), setzen sich also aus mehreren Linien zusammen. In letzterem Fall entspricht die chemische Verschiebung dem Schwerpunkt der Signalgruppe.

5.3.1. Isochronie

Kerne in der gleichen chemischen Umgebung haben auch die gleiche chemische Verschiebung. Symmetrie im Molekül und andere Phänomene können dazu führen, dass die Signale von mehreren Kernen zusammenfallen. Es kann auch vorkommen, dass die Signale von Kernen in unterschiedlicher chemischer Umgebung zufälligerweise sehr ähnlich sind. Jedes Spektrometer hat ein begrenztes Auflösungsvermögen. Die Signale zweier Kerne mit an sich unterschiedlicher chemischer Verschiebung können also rein zufälligerweise zusammenfallen. Bei Verbesserung des Auflösungsvermögens können die Signale allenfalls wieder getrennt werden.

Man bezeichnet Kerne als isochron, wenn sie unter den verwendeten Untersuchungsbedingungen keinen messbaren Unterschied in der chemischen Verschiebung aufweisen. Es gibt Kerne, die aufgrund ihrer äquivalenten chemischen Umgebung notwendigerweise isochron sind. Andere Kerne sind nur zufälligerweise isochron, wobei sie bei veränderten Untersuchungsbedingungen anisochron werden können.

Folgende Phänomene führen notwendigerweise zur Isochronie:

Symmetrie. Wenn Kerne durch Symmetrioperationen ineinander übergeführt werden können, sind sie isochron (in achiralen Lösungsmitteln).

Austausch. Wenn Kerne schnell ihre Plätze tauschen können, sind sie isochron. Siehe dazu Kapitel 5.5. Austauschphänomene.

5.3.2. Ursachen der chemischen Verschiebung

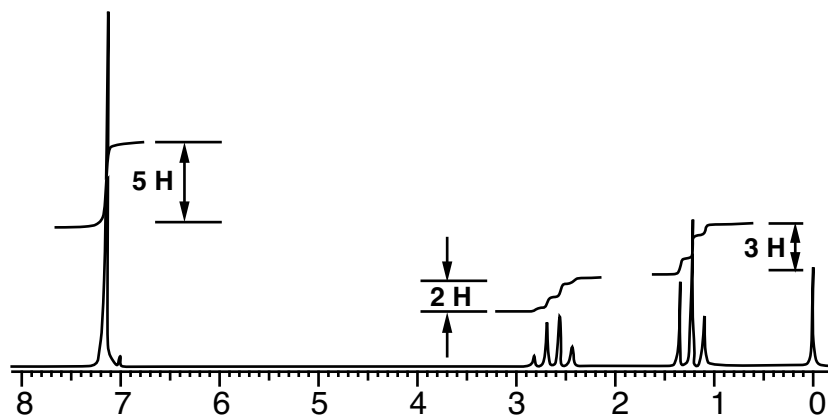
Es gibt keine vollständige, quantitative Kenntnis über den Einfluss verschiedener molekularer Parameter auf die chemische Verschiebung. Einen wichtigen Beitrag leistet aber die Elektronegativität vorhandener Substituenten. Elektronegative Atome in der Nachbarschaft eines beobachteten Kerns ziehen Elektronen zu sich, die dann andernorts fehlen. Dadurch wird die Abschirmungskonstante der ^1H - und ^{13}C -Kerne reduziert, die chemische Verschiebung also erhöht. Die sukzessive Chlorierung von Methan zeigt dieses Phänomen deutlich:

	7.24	5.33	3.05	0.23	δ [ppm] ^1H -NMR
CCl_4	CHCl_3	CH_2Cl_2	CH_3Cl	CH_4	
97.5	80.5	54.5	21.5	-2.3	δ [ppm] ^{13}C -NMR
<div> <div>←</div> <div>Summe der Elektronegativitäten der Substituenten am Kohlenstoffatom</div> </div>					
<div> <div>→</div> <div>Elektronendichte im Bereich des untersuchten Kernes</div> </div>					

Es sind allerdings auch andere Effekte bekannt, die besonders in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wichtig sind. Zur Abschätzung der chemischen Verschiebung existieren umfangreiche Tabellenwerke und Computerprogramme (siehe Literatur).

5.3.3. Signalintensität: Integral

Die Intensität der Signale ist im Fall der ^1H -NMR-Spektroskopie abhängig von der Anzahl Kerne, die für das Signal verantwortlich sind. Konkret ist die Fläche unter dem Signal proportional zur Anzahl Protonen, die für das Signal verantwortlich sind. Oft sind die Signale in mehrere Linien aufgespalten. Da es nicht einfach ist, die Fläche unter einer Kurve abzulesen, wird über das eigentliche Spektrum eine Stammfunktion, also das Integral des Spektrums, gezeichnet. Durch Ausmessen der Differenz zwischen Anfang und Ende der Stammfunktion können die Integrale einfach erhalten werden.



Man kann aus einem Spektrum nur die Integralverhältnisse ablesen, nicht aber die absolute Anzahl Protonen. Im Fall einer Reinsubstanz entsprechen die Integrale aber ganzen Zahlen. So findet man die wirkliche Anzahl Protonen meist schnell, besonders bei kleinen Molekülen.

Die Integrale dürfen bei einem ^{13}C -NMR-Spektrum nicht interpretiert werden. Sie sind im Allgemeinen nicht proportional zur Anzahl ^{13}C -Kerne, die das Signal verursachen.

5.4. Spin-Spin-Wechselwirkung

Aufgrund der chemischen Verschiebung allein erwartet man in den Kernresonanzspektren einer Verbindung so viele Signale, wie anisochrone Kerne vorhanden sind. Da aber Wechselwirkungen zwischen räumlich nahe liegenden Kernen auftreten können, findet man in der Praxis häufig wesentlich komplexere Signalmuster. Sie sind eine weitere, sehr wichtige Quelle von Information über die chemische Umgebung der Atomkerne. Es gibt zwei Arten von Spin-Spin-Wechselwirkungen.

Erstens induziert ein kernmagnetisches Moment in der Umgebung eines Korns ein zusätzliches Magnetfeld (B_{ind}). Da die möglichen Richtungen des kernmagnetischen Moments durch das äussere Magnetfeld definiert sind (für $I=1/2$ gibt es zwei Orientierungsmöglichkeiten), wird das induzierte Feld in der Nachbarschaft von der Orientierung des Moleküls relativ zum äusseren Magnetfeld abhängig sein. Ein Kern s mit dem Kernspin $I=1/2$ und mit dem kernmagnetischen Moment $\vec{\mu}_s$ induziert an einem anderen Kern i im Abstand r_{is} das Zusatzfeld:

$$B_{\text{ind}} = \pm (\mu_0 / 4\pi) |\mu_s| r_{is}^{-3} (3 \cdot \cos^2 \theta_{is} - 1)$$

θ_{is} ist dabei der Winkel zwischen der Kernverbindungsline und der Richtung des äusseren Magnetfeldes B_0 .

$\mu_0 / 4\pi$ ist ein Konversionsfaktor in SI-Einheiten.

Bei Messungen in Lösung wird dieses Zusatzfeld durch die Brown'sche Bewegung ausgemittelt und hat dadurch keinen Einfluss auf die Feinstruktur der Signale. Bei Festkörpern gilt das nicht. Im Rahmen dieser Vorlesung werden nur Spektren von flüssigen Proben diskutiert.

Die zweite, indirekte (oder skalare) Kopplung wird durch die magnetische Polarisierung von Bindungselektronen übertragen. Sie wird nicht ausgemittelt und äussert sich durch eine charakteristische Feinstruktur der Signale. Die Wechselwirkung von zwei Kernen lässt sich mit einem einzigen Parameter, der so genannten Kopplungskonstanten J beschreiben. Sie hat die Einheit einer Frequenz und ist von der Feldstärke des Magneten unabhängig. Sie gibt an, wie stark ein Kern das zusätzliche Magnetfeld eines Nachbarkerns spürt. Je nach Anzahl und Art der zwischen den beiden Kernen liegenden Bindungen kann eine parallele oder eine antiparallele Einstellung der beiden Kernspins dem stabilen Zustand entsprechen. Man unterscheidet daher positive und negative Kopplungskonstanten.

Leider ist es im allgemeinen Fall nicht ohne weiteres möglich, Anzahl, Lage und Intensität der Linien vorherzusagen. Kennt man hingegen alle n chemischen Verschiebungen (δ_i)

und alle $n(n-1)/2$ Kopplungskonstanten ($J_{ij} = J_{ji}$), lassen sich die Spektren anhand eines quantenmechanischen Modells berechnen. Entsprechende Computerprogramme sind heute leicht zugänglich und einfach einsetzbar (siehe Literatur).

5.4.1. Spektren erster Ordnung

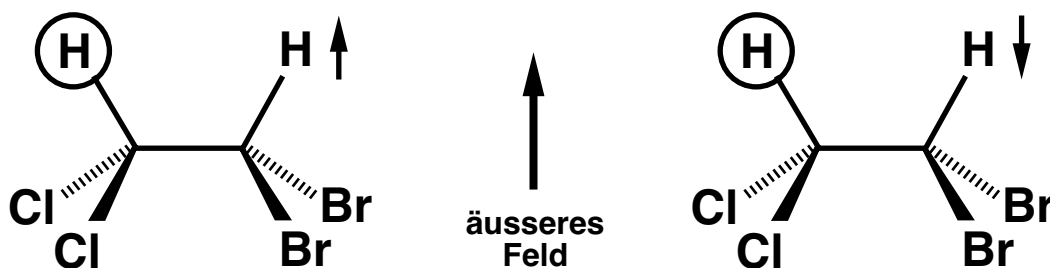
Sofern die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den Kopplungspartnern verglichen mit den Kopplungskonstanten durchwegs gross ist, resultiert ein so genanntes Spektrum erster Ordnung. Für ein solches Spektrum gibt es einfache Regeln zur Voraussage der Position und Intensität der Linien. Genügend gross bedeutet dabei, dass der Unterschied der chemischen Verschiebungen mindestens dem Zehnfachen der Kopplungskonstanten entspricht:

$$\Delta\nu > 10 |J|$$

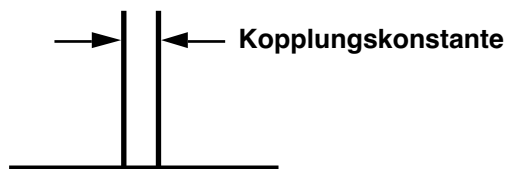
Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten misst man auf unterschiedlichen Skalen, damit sie jeweils unabhängig von der Feldstärke sind. Man muss für einen Vergleich also eine der Grössen auf die andere Skala umrechnen. Dazu ist die Kenntnis der magnetischen Feldstärke bzw. der damit verknüpften nominalen Frequenz des Spektrometers nötig. Ein Unterschied von 1 ppm in einem ^1H -NMR-Spektrum, das auf einem 500 MHz-Gerät registriert wird, beträgt also 500 Hz (ein Millionstel der nominalen Frequenz).

Wenn die Bedingung für Spektren erster Ordnung nicht erfüllt ist, ergibt sich ein Spektrum höherer Ordnung, das man nicht ohne weiteres verstehen kann. Wie man sieht, kann man durch Erhöhen der Feldstärke bisweilen ein Spektrum höherer Ordnung in eines erster Ordnung überführen, da durch die Erhöhung die Differenz der chemischen Verschiebungen auf der absoluten Frequenzskala vergrössert wird.

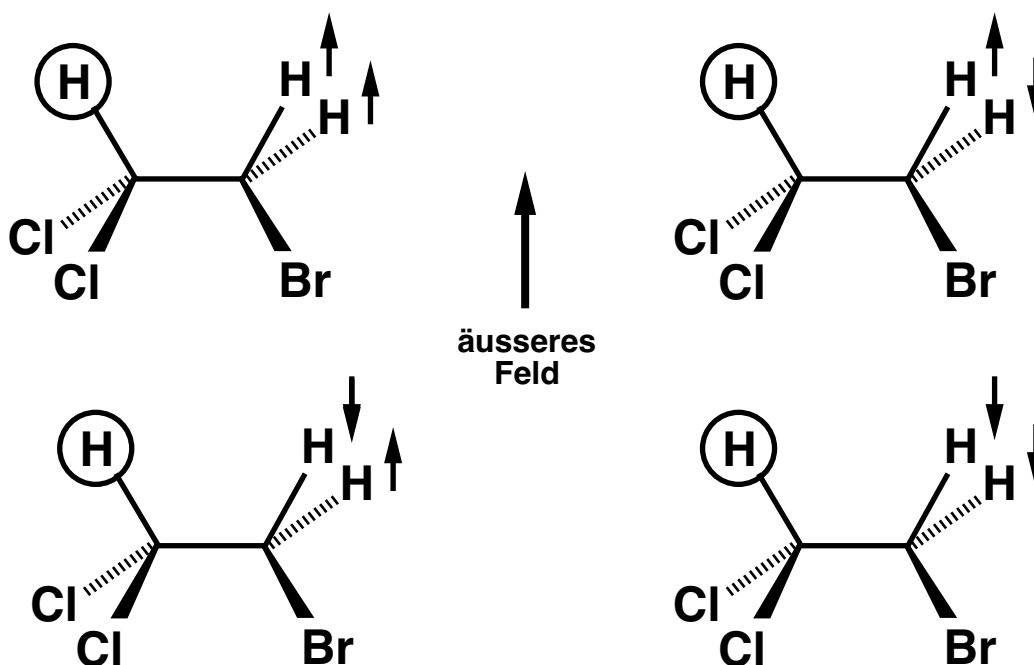
Für den Grenzfall des Spektrums erster Ordnung lässt sich die durch Spin-Spin-Kopplung bedingte Feinstruktur der Linien leicht rationalisieren. Kerne in der Nachbarschaft verstärken oder schwächen das äussere Magnetfeld, da sie selbst kleine Magnetchen darstellen, die sich im äusseren Feld orientiert haben.



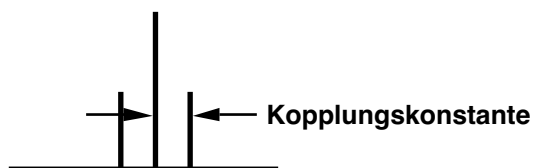
Das eingekreiste H spürt nicht nur das äussere Magnetfeld, sondern dazu noch das kleine Feld, das vom benachbarten Proton stammt. Bei der Hälfte aller Moleküle ist das Proton parallel zum äusseren Feld angeordnet (links), in der anderen Hälfte entgegengesetzt. Im Spektrum erscheinen daher zwei Linien gleicher Intensität. Man bezeichnet dieses Aufspaltungsmuster als Dublett. Die Kopplungskonstante äussert sich im Linienabstand.



Wenn zwei Nachbarkerne mit gleicher Kopplungskonstanten vorhanden sind, gibt es vier mögliche Anordnungen:



Man erwartet also vier Linien. Dabei fallen aber die Linien zusammen, die zu den Anordnungen unten links und oben rechts gehören. Sie erscheinen als eine einzige Linie mit doppelter Intensität. Das resultierende Aufspaltungsmuster bezeichnet man als Triplett. Wiederum ist der Linienabstand die Kopplungskonstante.



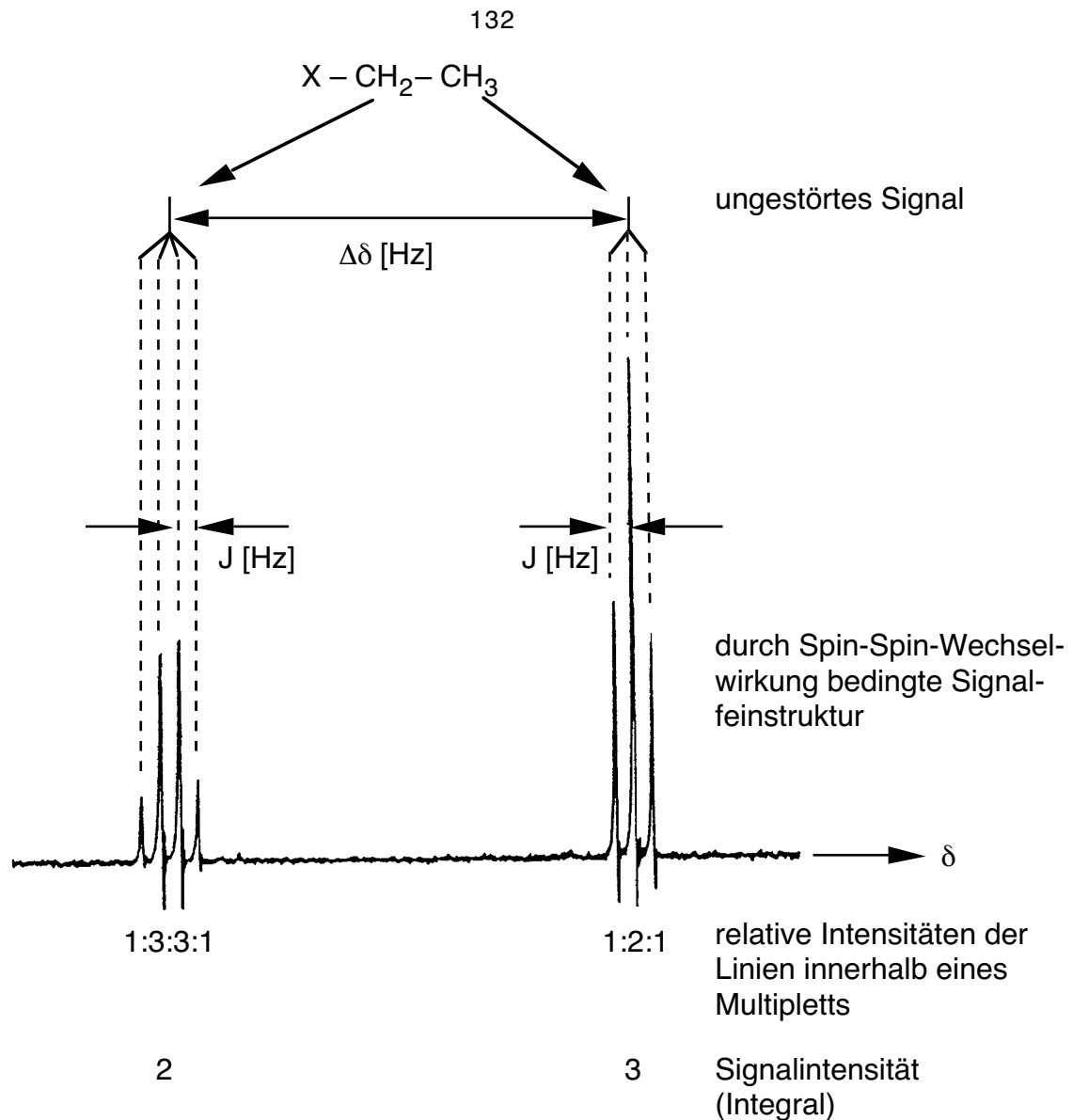
Allgemein ergeben sich bei der Kopplung mit n Nachbarn $n+1$ Linien, sofern die Kopplungskonstanten zu allen Nachbarn gleich sind. Die Signalintensitäten entsprechen den

Binominalkoeffizienten $(a+b)^n$. Sie lassen sich mit dem Pascal'schen Dreieck berechnen und darstellen:

Signalintensitäten										Bezeichnung Aufspaltungsmuster
				1						Singlett
			1		1					Dublett
		1		2		1				Triplet
	1		3		3		1			Quartett, Quadruplett
	1	4		6		4		1		Quintett
	1	5	10		10		5		1	Sextett
	1	6	15	20		15		6		Septett
	1	7	21	35	35		21		7	Oktett
1	8	28	56	70	56	28		8	1	Nonett

Jede Zahl entspricht der Summe der beiden darüber stehenden. Aufspaltungsmuster mit vielen Linien, die nicht notwendigerweise dem obigen Schema entsprechen müssen, bezeichnet man generell als Multiplett.

Die folgende Figur zeigt als Beispiel das Teilspektrum einer isolierten Ethylgruppe. Für eine achirale Verbindung $X-CH_2-CH_3$ (X ist ein an der Kopplung unbeteiligter Substituent) ergibt sich ein 1H -NMR-Spektrum vom Typ:



Die Aufspaltungsmuster lassen sich durch die möglichen Kombinationen der Kernorientierungen der Nachbargruppe verstehen. Die einzelnen Kombinationen sind durch ihren Gesamtspin m_T charakterisiert:

$-CH_2-$			$-CH_3$				Gesamtspin m_T Häufigkeit
$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	
	$\downarrow\uparrow$		$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$			
			$\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$			
+1	0	-1	+3/2	+1/2	-1/2	-3/2	
1	2	1	1	3	3	1	

Jede Spin-Spin-Kopplung ist gegenseitig. Wenn ein Kern einer Gruppe A mit einem Kern der Gruppe B koppelt, dann koppelt ein Kern der Gruppe B in gleicher Weise mit dem Kern der Gruppe A. Die beiden Kopplungskonstanten sind gleich: $J_{AB} = J_{BA}$.

5.4.2. Magnetische Äquivalenz

Im obigen Beispiel einer isolierten Ethylgruppe gibt es zwei Gruppen von Protonen, die untereinander isochron sind und zu jedem Kopplungspartner (der anderen Gruppe) mit der gleichen Kopplungskonstanten koppeln. Die Kerne innerhalb einer solchen Gruppe nennt man magnetisch äquivalent. Es gibt Effekte, z. B. Symmetrie, die notwendigerweise zur magnetischen Äquivalenz führen. Im obigen Beispiel ist es die schnelle Rotation der Methylgruppe. In anderen Fällen ist die magnetische Äquivalenz nur zufällig, weil unter den gewählten experimentellen Bedingungen etwaige Unterschiede in den Kopplungskonstanten nicht messbar sind.

Grundsätzlich sind Kerne dann magnetisch äquivalent, wenn sie unter den verwendeten Untersuchungsbedingungen isochron sind und ihre Kopplungskonstanten zu jedem beliebigen weiteren Kern jeweils gleich gross sind.

Die Kopplung zwischen magnetisch äquivalenten Kernen wirkt sich auf das Spektrum nicht aus. Die entsprechende Kopplungskonstante ist also durch das Spektrum nicht definiert. Dies lässt sich durch Modellvorstellungen von zusätzlichen Magneten in der Umgebung nicht rationalisieren. Hier stösst das Modell an Grenzen.

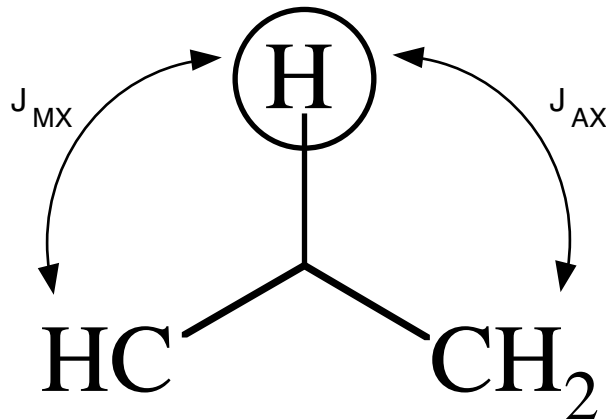
Wenn ein Spinsystem nur aus einer einzigen Gruppe von isochronen Kernen besteht, sind diese auch magnetisch äquivalent. Das entsprechende Signal erscheint als Singlett.

5.4.3. Kopplungen mit nicht magnetisch äquivalenten Kernen

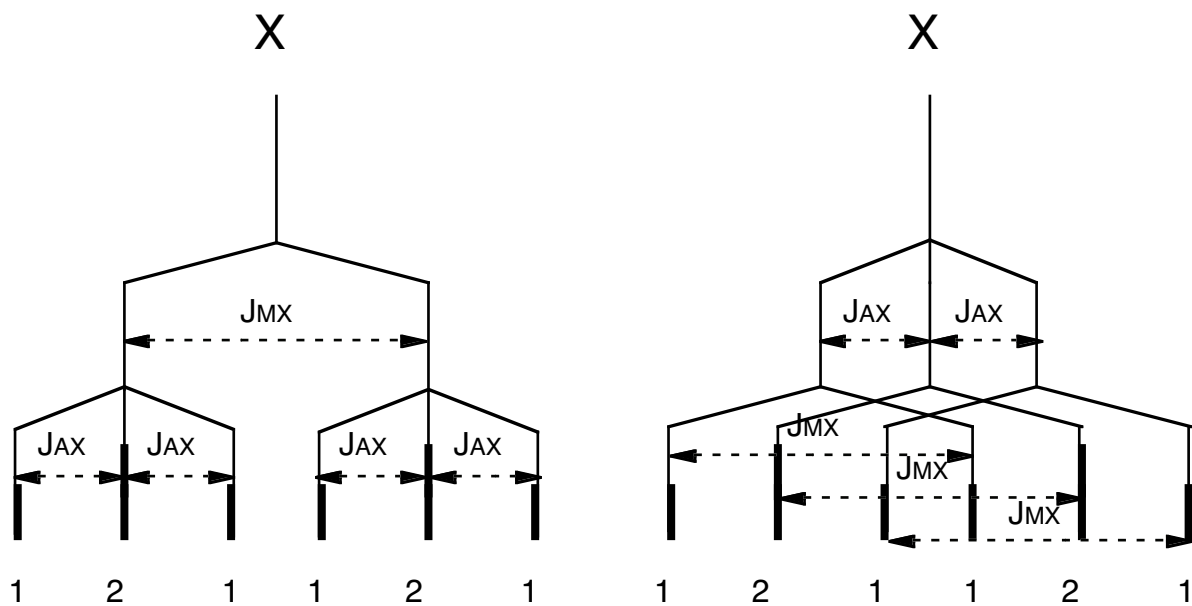
Koppelt ein Kern mit mehreren, nicht magnetisch äquivalenten Kernen, kann man das Spektrum rationalisieren, solange die Bedingung für ein Spektrum erster Ordnung erfüllt ist. Die Differenz der chemischen Verschiebungen zu allen Kopplungspartnern muss also mindestens das Zehnfache der entsprechenden Kopplungskonstanten betragen. Um die Lage der Linien und ihre Intensitäten zu bestimmen, kann folgendes Verfahren angewandt werden:

Man behandelt die Kopplungspartner nacheinander. Man beginnt mit einem beliebigen Kopplungspartner Nr. 1 (oder einer Gruppe von magnetisch äquivalenten Kopplungspartnern) und bestimmt das Kopplungsmuster Nr. 1 gemäss dem Schema für Kopplungen mit magnetisch äquivalenten Kernen. Dann geht man zum Kopplungspartner Nr. 2 (oder einer Gruppe von magnetisch äquivalenten Kopplungspartnern) über und spaltet jede Linie des Kopplungsmusters Nr. 1 gemäss dem Kopplungsmuster von Nr. 2 auf. So verfährt man mit weiteren Kopplungspartnern. Die Reihenfolge der Kopplungspartner spielt keine Rolle.

Im folgenden Beispiel wird die Feinstruktur des Signales für das eingekreiste H hergeleitet. Dieses H wird mit dem Buchstaben X bezeichnet.



Der erste Kopplungspartner M ist ein einziges Proton, das mit der Kopplungskonstanten J_{MX} koppelt. Zwei weitere Kopplungspartner A werden als magnetisch äquivalent angesehen und können damit als Gruppe behandelt werden. Die Kopplungskonstante wird mit J_{AX} bezeichnet. Es sei $J_{MX} \gg J_{AX}$. Betrachtet man zuerst die grosse Kopplung J_{MX} für sich allein, ergibt sich ein Dublett. Durch die kleine Kopplung mit den Protonen der CH_2 -Gruppe spalten beide Linien des Dubletts in ein Triplet auf. Dies entspricht der Situation links in der folgenden Figur.

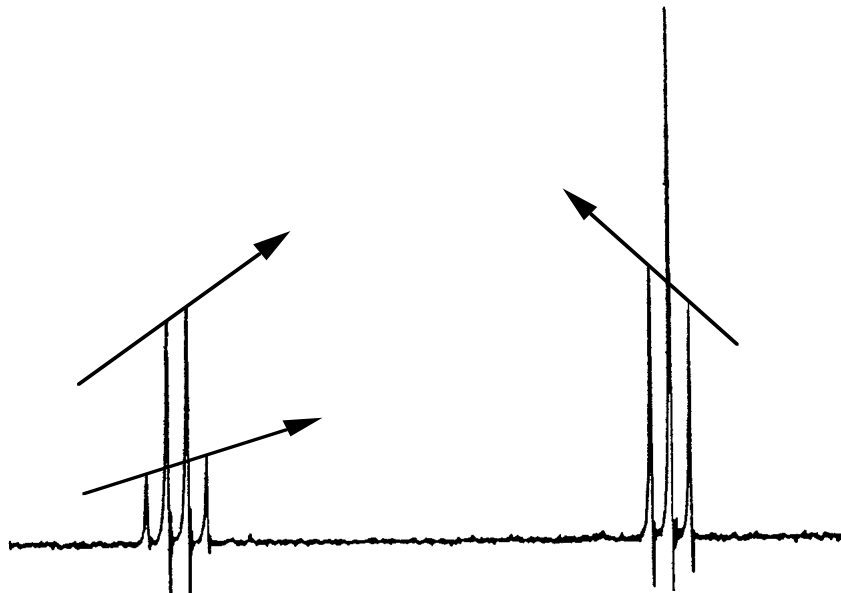


Das Signalmuster besteht also aus sechs Linien, wobei die zweite und die fünfte die doppelte Intensität der anderen Linien aufweisen. Das gleiche Muster ergibt sich, wenn man zuerst die kleine und dann die grosse Kopplung betrachtet (rechts in obiger Figur).

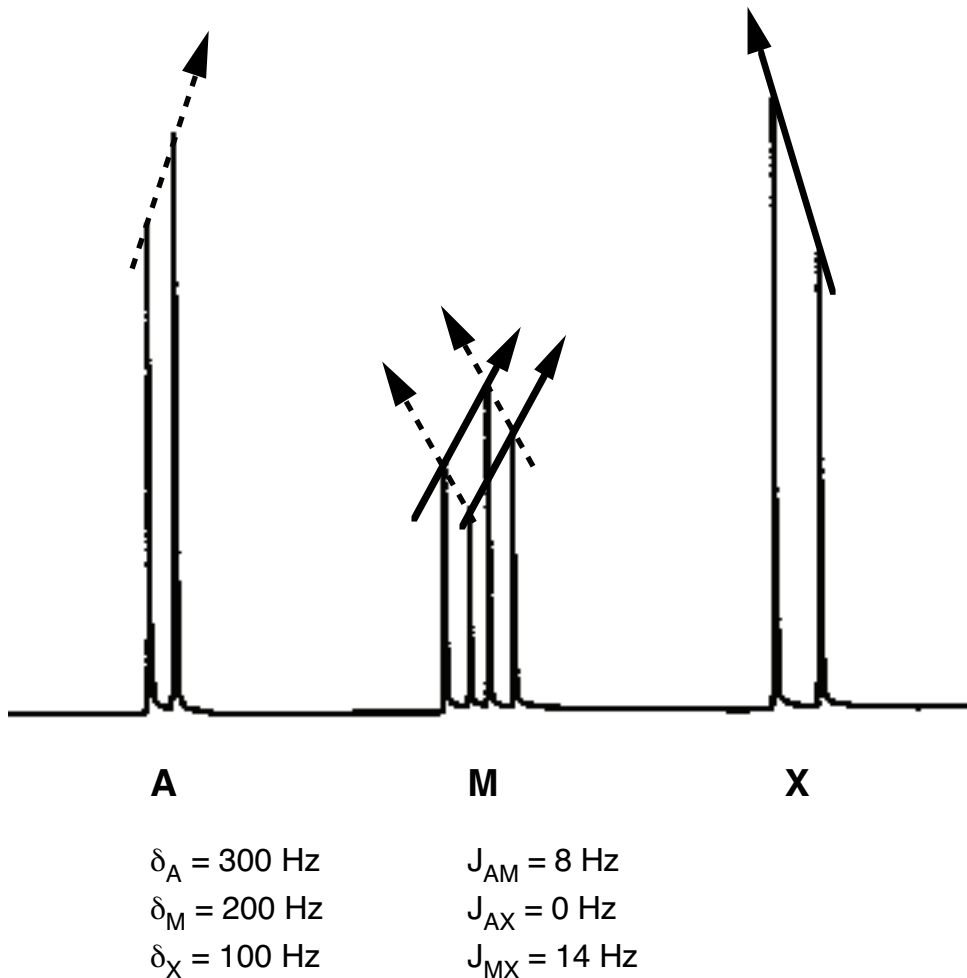
5.4.4. Übergang zu Spektren höherer Ordnung

Mit abnehmendem Quotienten $|\Delta_{AX}/J_{AX}|$ wird der Übergang zum allgemeinen Fall eines Spektrums höherer Ordnung dadurch eingeleitet, dass die relativen Intensitäten der Linien innerhalb eines Multipletts nicht mehr genau den Binomialkoeffizienten entsprechen. Die Symmetrie der Intensitätsverteilung geht verloren, indem die Linien von A, die dem Multiplett von X näher liegen, intensiver werden als die entsprechenden von X abgewandten. Man bezeichnet dies als Dacheffekt. Die analoge Erscheinung tritt beim Multiplett von X auf. Im Spektrum der isolierten Ethylgruppe (siehe oben) ist der Effekt deutlich sichtbar. Bei der Interpretation von Spektren kann er gute Dienste leisten. Dabei geht man wie folgt vor:

Man verbindet die Spitzen zweier Linien eines Multipletts, die aufgrund einer Kopplung in einem Spektrum erster Ordnung die gleiche Intensität hätten, mit einer Geraden. Zeichnet man nun auf dieser Geraden einen Pfeil nach oben, zeigt der Pfeil entweder nach links oder rechts. In dieser Richtung im Spektrum ist das Signal des Kopplungspartners zu suchen:

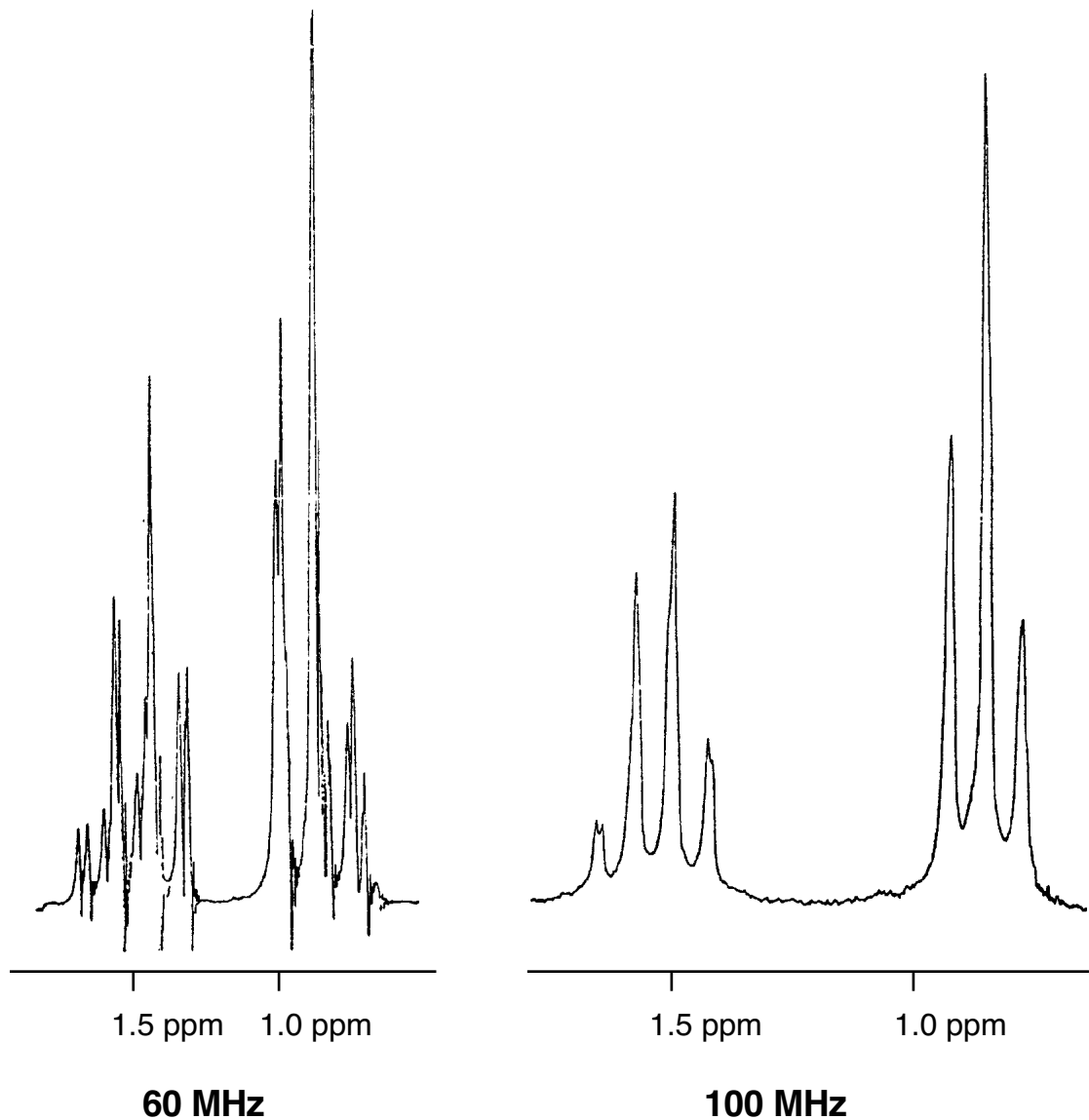


In einem weiteren Beispiel eines Systems mit drei Kopplungspartnern $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$ sieht das entsprechende Spektrum folgendermassen aus:



Die beiden äusseren CH-Gruppen, bezeichnet mit A und X, koppeln jeweils mit der mittleren CH-Gruppe M. Dadurch erscheinen sie als Dublette, die aber aus zwei Linien ungleicher Intensität bestehen. Da die Kopplungskonstanten nicht gleich sind, ist der Linienabstand unterschiedlich. Die mittlere CH-Gruppe erscheint als Vierliniensystem (Dublett von Dublett), bei dem alle Linien in einem Spektrum erster Ordnung gleich hoch wären. Verbindet man nun in der mittleren Signalgruppe die Spitzen zweier Linien, die der kleinen Kopplung entsprechen (gestrichelt), so zeigt der Pfeil nach links. In dieser Richtung ist das Signal des Kopplungspartners A zu suchen. Verbindet man die Spitzen zweier Linien im Abstand der grossen Kopplung (ausgezogen), zeigt der Pfeil nach rechts, wo sich das Signal des entsprechenden Kopplungspartners befindet.

In den gezeigten Beispielen sind die Effekte höherer Ordnung klein. Die Spektren lassen sich noch immer mit den Regeln für erste Ordnung rationalisieren. Werden die Differenzen zwischen den chemischen Verschiebungen aber wesentlich kleiner als die zehnfachen Kopplungskonstanten, sind die Spektren nicht mehr ohne weiteres zu verstehen. Es entstehen zusätzliche Linien, die nicht mehr rationalisiert werden können. Die folgende Figur zeigt das Spektrum einer isolierten Ethylgruppe. Links wurde das Spektrum bei 60 MHz aufgenommen, rechts bei 100 MHz.



Die Skalierung wurde so gewählt, dass die Linienabstände bei beiden Spektren gleich sind. Das Spektrum rechts zeigt einen grossen Dacheffekt, ist aber immer noch nach erster Ordnung zu verstehen. Im linken Spektrum hingegen sind zusätzliche Linien erschienen, die sich nach erster Ordnung nicht rationalisieren lassen.

5.4.5. Massnahmen bei Spektren höherer Ordnung

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, ein Spektrum höherer Ordnung in eines erster Ordnung überzuführen. Nicht alle Massnahmen sind in jedem Fall erfolgreich. Folgende Möglichkeiten stehen zur Verfügung:

a) Aufnahme bei höherer Feldstärke:

Wie obige Figur zeigt, lassen sich Spektren bei höherer Feldstärke manchmal in Spektren erster Ordnung überführen oder so weit vereinfachen, dass die Aufspaltungsmuster verstanden werden können.

b) Zugabe von so genannten Verschiebungsreagenzien:

Durch Zugabe von Reagenzien (meist Komplexe von seltenen Erden), die die chemische Verschiebung erheblich vergrössern, lassen sich Spektren höherer Ordnung oft in solche erster Ordnung verwandeln. Diese Technik wird heute nur noch selten angewandt.

c) Änderung des zur Aufnahme verwendeten Lösungsmittels:

Die Änderung des Lösungsmittels kann manchmal zusätzliche, strukturabhängige Änderungen in den chemischen Verschiebungen hervorrufen, die die Spektren vereinfachen können.

d) Doppelresonanzexperimente:

Durch Spin-Entkopplung lassen sich z. B. Kopplungspartner derart ausschalten, dass ihre Wechselwirkung mit den beobachteten Kernen im Spektrum nicht mehr sichtbar ist. Für Details wird auf die Fachliteratur verwiesen.

e) Berechnung bzw. Simulation von Spektren:

Aufgrund der chemischen Verschiebungen δ sämtlicher beteiligter Kerne und der Kopplungskonstanten J aller in Spin-Spin-Wechselwirkung stehender Kerne lässt sich das Spektrum für ein vorgegebenes Spin-System eindeutig berechnen. Entsprechende Computerprogramme sind verfügbar (siehe Literatur).

5.4.6. Grösse der Kopplungskonstanten

Die numerischen Werte der Kopplungskonstanten J sind für eine Strukturermittlung ebenso relevant wie die chemischen Verschiebungen. Das absolute Vorzeichen der Kopplungskonstanten ist durch das Spektrum nicht definiert. Als Konvention wird die Kopplungskonstante für die ^{13}C - ^1H -Kopplung durch eine Bindung als positiv angenommen. Die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten sind bei der Simulation von Spektren höherer Ordnung zu berücksichtigen. In Spektren erster Ordnung äussern sich die Vorzeichen hingegen nicht.

Referenzdaten über Kopplungskonstanten befinden sich im Tabellen-Anhang.

5.5. Austauschphänomene

Es gibt Verbindungen, die in verschiedenen chemischen Formen vorliegen können. So sind mehrere Formen von Tautomerie bekannt, bei denen sich H-Atome an verschiedenen Positionen im Molekül befinden können. Da die beiden Formen ineinander übergehen können und das entstehende Gemisch nicht getrennt werden kann, stellt sich die Frage, wie die NMR-Spektren solcher Systeme aussehen.

H-Atome, die an O oder N gebunden sind, können ihre Positionen ändern und z. B. von einem Molekül zu einem anderen springen. Dies bezeichnet man als chemischen Austausch. Es gibt auch Fälle, in denen solche H-Atome innerhalb eines Moleküls die Position verändern können. Auch hier ist nicht unmittelbar klar, wie sich diese Phänomene auf die NMR-Spektren auswirken.

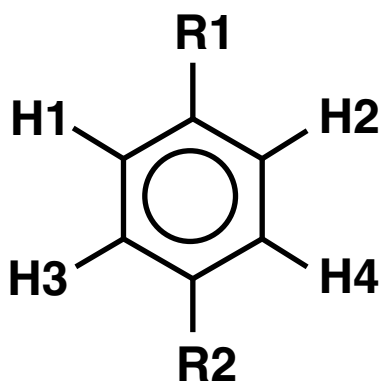
Bei gewissen Molekülen lassen sich verschiedene, relativ stabile konformere Formen unterscheiden, die aber ineinander übergehen können. Dies kann Auswirkungen auf die NMR-Spektren haben.

Die Spektren von zwei miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehenden Systemen hängen in hohem Mass von der Geschwindigkeit ab, mit der diese Systeme ineinander übergehen. Erfolgt der Übergang langsam, so überlagern sich die Spektren der am Gleichgewicht beteiligten Formen. Erfolgt der Austausch sehr rasch, so beobachtet man ein Spektrum, in dem die chemischen Verschiebungen jeweils einem gewogenen Mittel entsprechen. Im Folgenden werden einige Phänomene dieser Art näher betrachtet.

5.5.1. Austausch durch Molekülbewegungen

Kerne in beweglichen Molekülteilen können manchmal ihre Plätze tauschen. Ein wichtiges Beispiel stellt die Methylgruppe dar. Durch Rotation um die zentrale Bindung um 120° oder 240° nehmen die Protonen die Plätze der anderen ein. Die Methylgruppe ist so klein, dass die Rotation unter Normalbedingungen nicht behindert werden kann. Die Rotation ist also schnell. Die Protonen einer Methylgruppe sind daher grundsätzlich isochron.

Schwieriger zu beurteilen sind Rotationen um Einfachbindungen anderer Gruppen, wie eines Benzolringes:



Wenn die gezeigte Gruppe um die Bindungen zu den Substituenten R1 und R2 schnell rotieren kann, vertauschen die Protonen H1 und H2 ihre Plätze. Sie werden dadurch isochron. Das Gleiche gilt für H3 und H4. Dies ist insbesondere auch dann der Fall, wenn die Substituenten R1 und R2 chiral sind, also keine Symmetrie im Molekül vorhanden sein kann. Die Rotation darf aber nicht gehindert sein. Es ist im Einzelfall abzuklären, wie das Spektrometer auf die Situation reagiert. Das Thema ist sehr komplex, weil die chemischen Eigenschaften des Moleküls, das Lösungsmittel, die Temperatur und die Feldstärke des Magneten einen Einfluss haben.

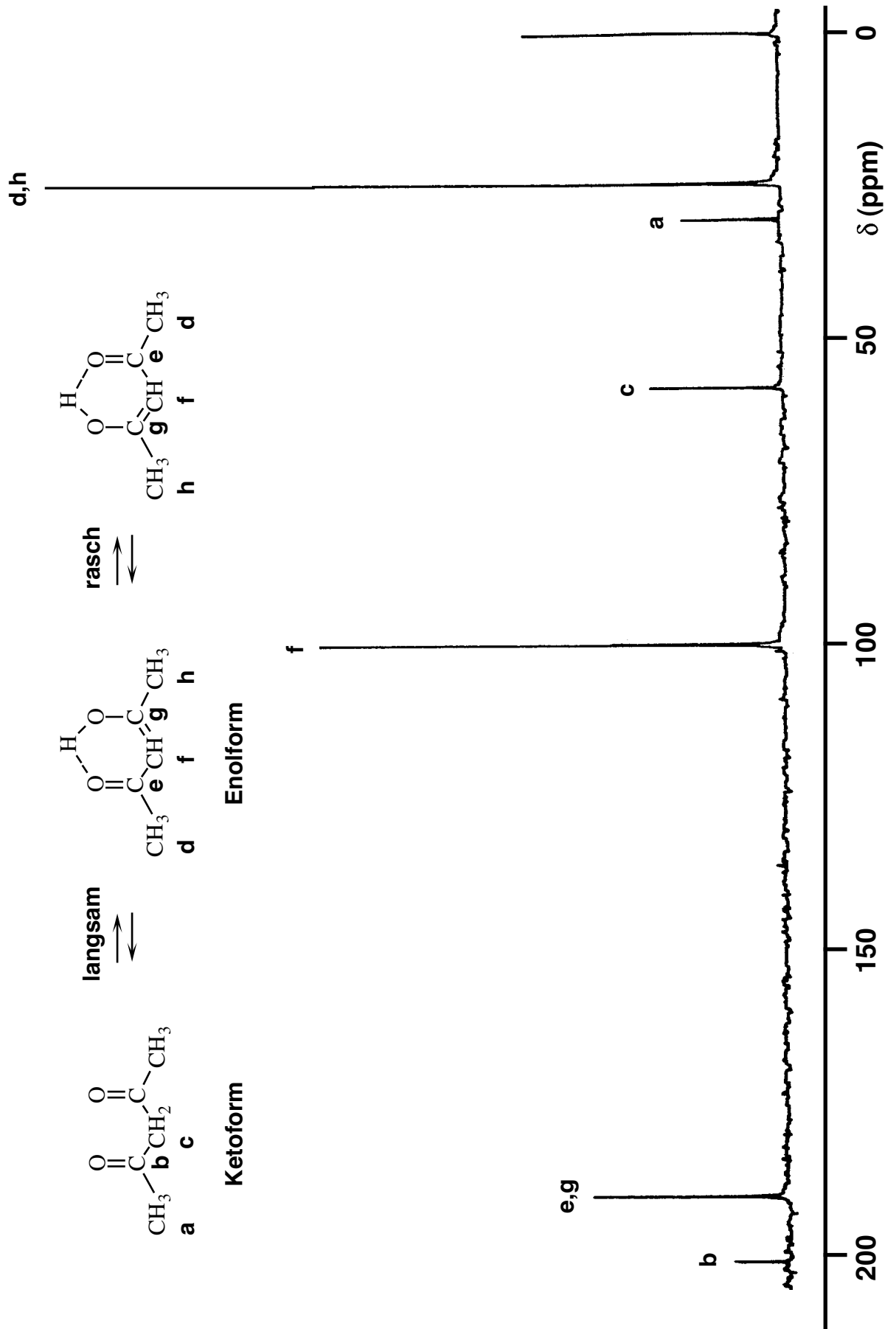
Es gibt noch andere Phänomene, die durch Molekülbewegungen zu Isochronie führen können, wie etwa das Umlappen von Ringstrukturen. Auf Details kann hier nicht weiter eingegangen werden.

5.5.2. Tautomerie

Die Figur auf der folgenden Seite zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von Acetylaceton in CCl_4 als Lösungsmittel. Die Verbindung liegt in drei tautomeren Formen vor, die ineinander übergehen. Die Ketoform und die beiden Enolformen haben je ein eigenes NMR-Spektrum. Da der Übergang zwischen Keto- und Enolform langsam ist, beobachtet man die Überlagerung beider Spektren. Man findet also Signale, die zur Ketoform gehören und solche, die der Enolform zugeordnet werden können. Der Übergang zwischen den beiden Enolformen ist hingegen schnell. Daher findet man für die beiden Methylgruppen der Enolformen nur ein einziges Signal, obwohl sie sich in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Die beobachtete chemische Verschiebung entspricht dem Mittelwert der beiden individuellen Werte. Gleiches gilt für die beiden C-Atome, die an O gebunden sind. Beim Interpretieren der chemischen Verschiebungen ist also Vorsicht geboten.

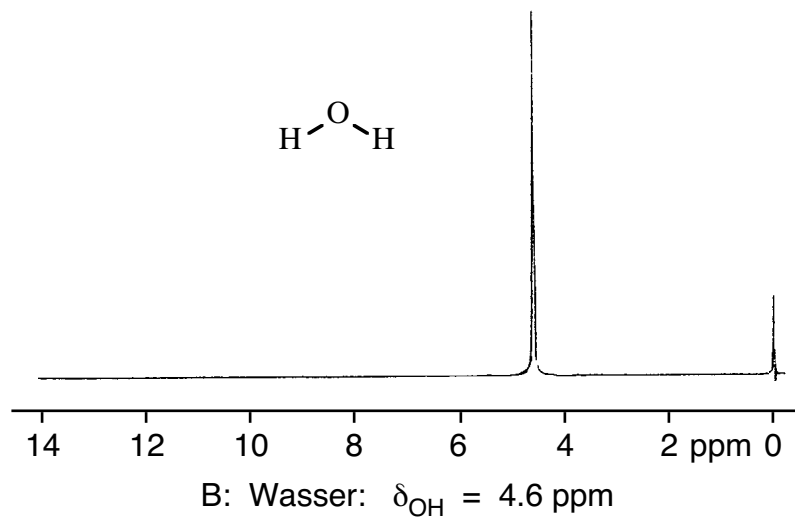
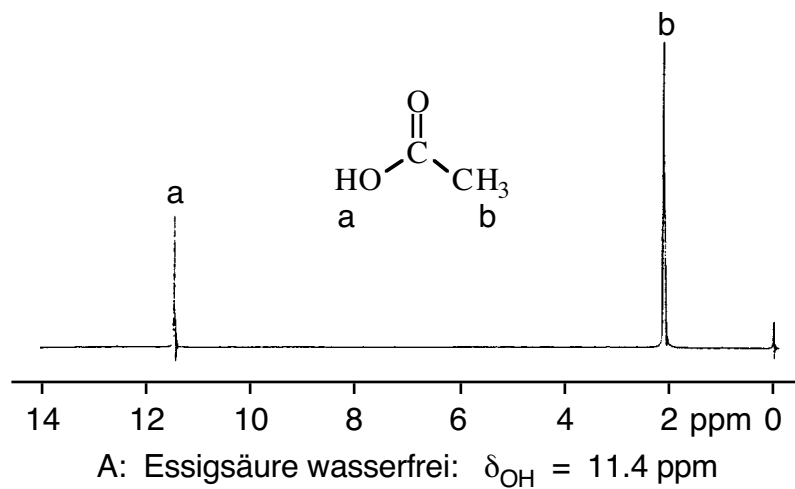
Tautomerie ist eigentlich ein Speziellfall intramolekularen chemischen Austausches. Siehe nächstes Kapitel.

Protonenbreitbandenkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von Acetylaceton (22.63 MHz, Lösungsmittel CCl_4)

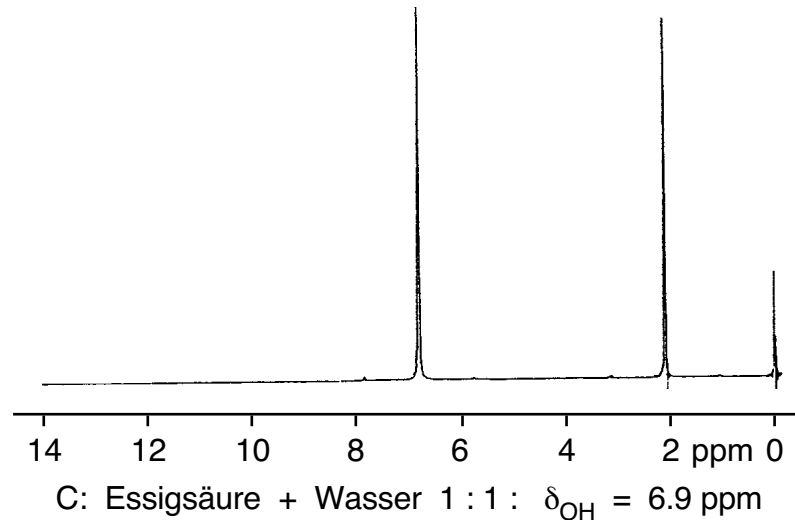


5.5.3. Chemischer Austausch

Kerne in speziellen Umgebungen können durch chemische Reaktionen die Plätze von anderen Kernen einnehmen. Dies kann innerhalb des gleichen Moleküls oder zwischen unterschiedlichen Molekülen geschehen. Bei langsamem Austausch beobachtet man eine Überlagerung der individuellen Spektren aller Formen. Die Geschwindigkeit hängt unter anderem vom Lösungsmittel und der Temperatur ab. Bei raschem Austausch findet man wiederum eine Mittelung der chemischen Verschiebungen. Die folgenden beiden Figuren zeigen die ^1H -NMR-Spektren von Essigsäure und Wasser.

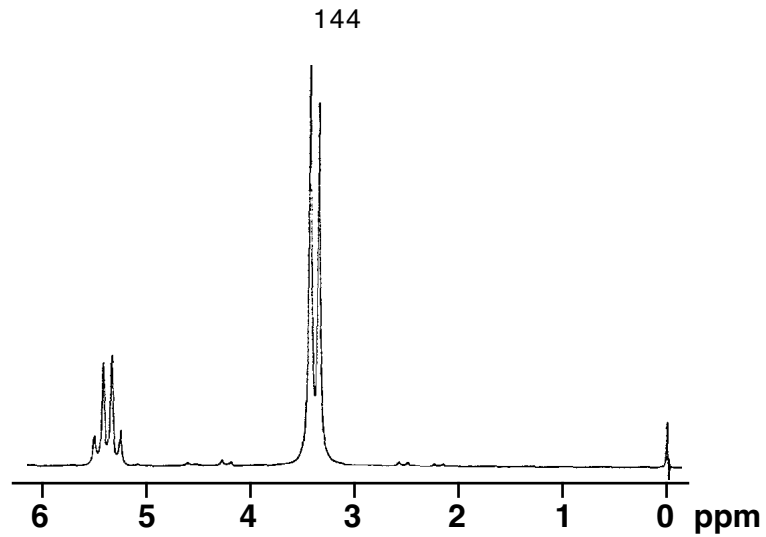


Mischt man Essigsäure und Wasser in gleichen molaren Mengen, so ergibt sich folgendes ^1H -NMR-Spektrum:

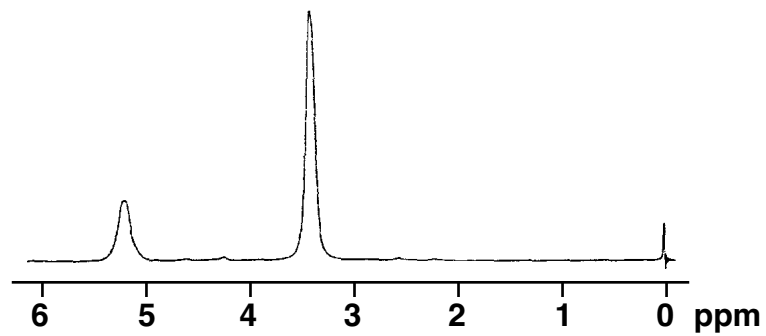


Das Signal der Methylgruppe von Essigsäure ist an der gleichen Position geblieben. Diese Protonen sind nicht chemisch austauschbar. Für die an Sauerstoff gebundenen Protonen findet man nur ein einziges Signal. Die chemische Verschiebung liegt beim gewichteten Mittel der beiden ursprünglichen Werte. Da im Wasser zwei Protonen vorhanden sind, ist Wasser doppelt zu gewichten. Man findet also eine chemische Verschiebung von $(11.4 + 2 \cdot 4.6) / 3 = 6.9 \text{ ppm}$.

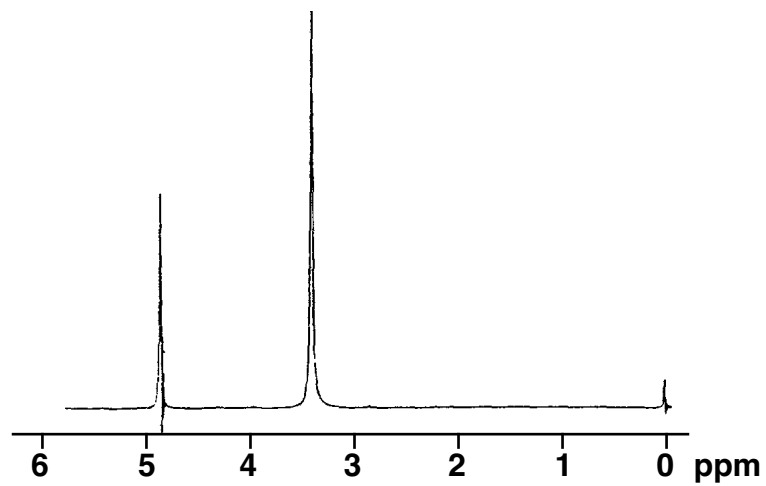
Im Fall der Kopplungskonstanten ist die Sache etwas komplizierter. Bei raschem intramolekularem Austausch beobachtet man Kopplungskonstanten, die ebenfalls einem gewogenen Mittel entsprechen. Bei raschem intermolekularem Austausch sind hingegen die Kopplungen mit den austauschenden Kernen nicht beobachtbar. Im Zwischenbereich ergibt sich ein stetiger Übergang zwischen den beiden Extremfällen. Mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit werden entsprechende Linien zuerst breit, fließen dann ineinander (Koaleszenz) und gehen schliesslich in ein einziges scharfes Signal über. Dies wird anhand eines Beispiel gezeigt. Die Spektren von Methanol als Reinsubstanz wurden bei drei verschiedenen Temperaturen auf einem 60 MHz-Gerät aufgenommen. Im ersten Spektrum ist die Temperatur so tief, dass der chemische Austausch genügend langsam ist, um die Kopplung zu ermöglichen:



A: -28°C Intermolekularer Austausch zwischen den Hydroxylprotonen langsam, Kopplungen sichtbar



B: -3°C Mittlere Austauschgeschwindigkeit, breite Linien



C: 90°C Rascher Austausch, Kopplungen nicht sichtbar

5.6. Doppelresonanz

Bei den Doppelresonanz-Experimenten werden gleichzeitig mit der Aufnahme von Spektren einzelne Kerngruppen (der gleichen oder einer anderen Kernsorte) mit einem zweiten Sender gestört. Auch ganze Spektren einer anderen Kernsorte können breitbandig gestört werden. Hier wird nur ein einziges, für die Praxis wichtiges Experiment beschrieben.

5.6.1. Protonen-Breitbandentkopplung

Für die Protonen-Breitbandentkopplung wird der gesamte Bereich der Protonenresonanz gestört. Die Intensität des Störfeldes wird dabei so hoch gewählt, dass alle ^{13}C -Kerne von den Protonen vollständig entkoppelt sind. Man erhält ein ^{13}C -Kernresonanzspektrum, das nur noch Aufspaltungen durch Kopplungen mit eventuell vorhandenen Heteroatomen enthält, die Protonen werden gewissermassen unsichtbar.

5.7. Aufnahmetechnik

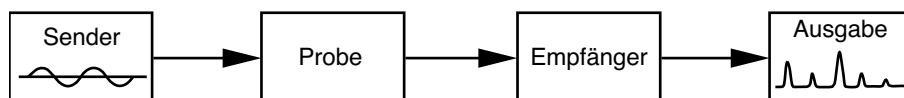
5.7.1. Einleitung

Es können grundsätzlich zwei verschiedene Techniken zur Aufnahme von Kernresonanzspektren angewendet werden: ein kontinuierlicher Feld- bzw. Frequenzdurchlauf (continuous wave, CW) oder die Puls-Fourier-Transformations-Spektroskopie. Die Puls-FT-Technik hat die CW-Technik heute wegen zwei entscheidenden Vorteilen verdrängt:

1. Für kleine Probemengen bzw. für wenig empfindliche Kerne kann das Verhältnis von Signal zu Rauschen durch Akkumulierung einer grossen Anzahl von Aufnahmen verbessert werden. Da die Signalintensität für N Aufnahmen proportional zu N ist und die Grösse des stochastischen Rauschens nur mit \sqrt{N} wächst, wird das Verhältnis von Signal zu Rauschen proportional N/\sqrt{N} , d. h. proportional zu \sqrt{N} . Da eine Puls-Fourier-Aufnahmedauer in der Grössenordnung von Sekunden liegt und eine CW-Aufnahme wesentlich mehr Zeit benötigt, kann man durch FT-NMR-Spektroskopie bei gegebener Aufnahmedauer eine wesentlich bessere Empfindlichkeit erzielen.
2. Heute gehören eine Reihe von Multipuls- und zweidimensionalen NMR-Experimenten zur Routine (vgl. 5.8.). Diese Experimente sind nur mit der FT-NMR-Technik durchführbar.

5.7.2. Resonanzexperiment mit Feld- bzw. Frequenz-Durchlauf (CW-Technik, veraltet)

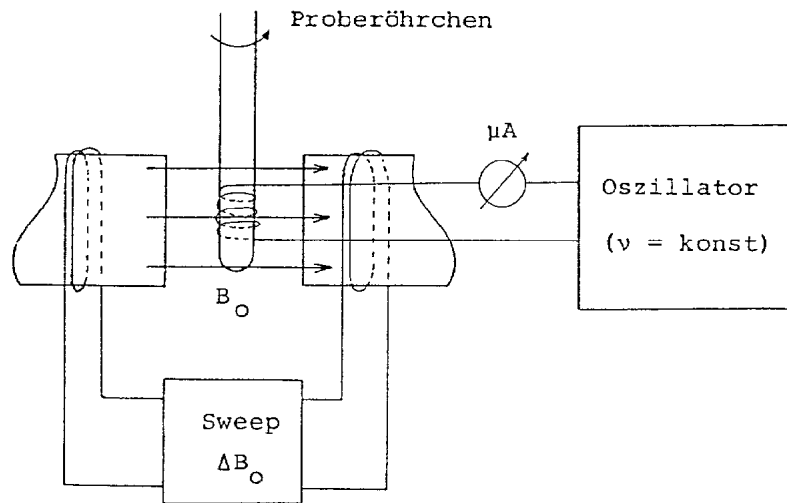
Bei der heute nicht mehr angewandten CW-Technik wurde das gesamte Spektrum kontinuierlich mit einer "monochromatischen" Frequenz abgetastet.



Das Resonanzexperiment konnte entsprechend der Resonanzbedingung auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden:

- a) $B_0 = \text{konst}$, ν variieren bis zur Resonanz (frequency sweep)
- b) $\nu = \text{konst}$, B_0 variieren bis zur Resonanz (field sweep)

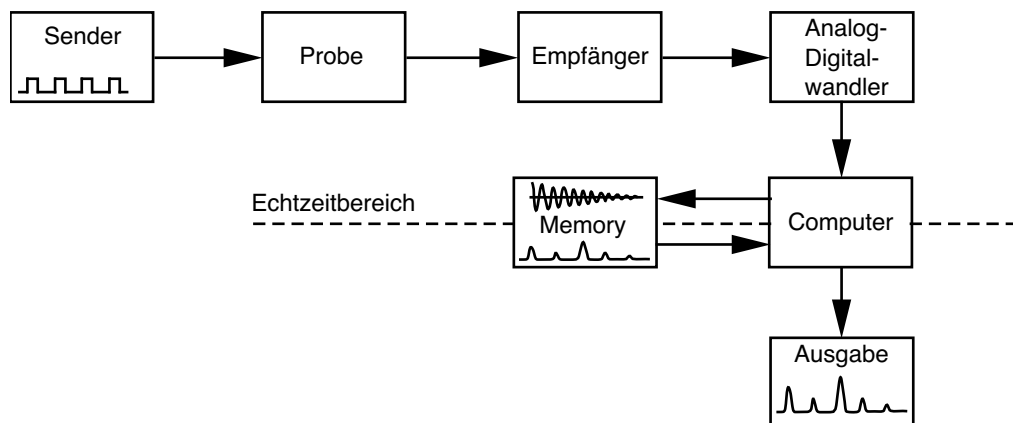
Beide Methoden wurden in der Praxis angewandt und sind einander weitgehend ebenbürtig. Die folgende Figur zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Gerätes, das nach der so genannten Einspulenmethode arbeitet (für Sender und Empfänger wird die gleiche Spule verwendet):



Das Magnetfeld B_0 wird mit Hilfe der am Magneten angebrachten Spulen so lange variiert, bis die Resonanzbedingung erfüllt ist. In diesem Moment fließt zusätzliche Energie vom Oszillator in die Probe (Absorption). Diese Energie wird gemessen.

5.7.3. Fourier-Transformations-Technik (FT)

Die gesamte Information eines konventionellen Resonanzexperimentes (Absorptionsspektrum) kann auch erhalten werden, indem alle Kerne eines Nuklids, z. B. ^1H , mit Hilfe eines geeigneten Pulses gleichzeitig angeregt werden. Die verschiedenen, durch das angeregte Spinsystem in der Empfängerspule induzierten Frequenzen werden als Interferogramm (Intensität als Funktion der Zeit) registriert. Durch Fourier-Transformation wird dieses Interferogramm in eine dem Absorptionsspektrum entsprechende Darstellung umgewandelt.



5.7.4. Experimentelle Aspekte

Signalintensitäten

Die Signalintensitäten sind analytisch relevant, geben sie doch Auskunft über die Anzahl der angeregten Protonen. Leider gibt es eine ganze Reihe von Artefakten, die eine zuverlässige Intensitätsmessung erschweren. In Routine- ^1H -NMR-Spektren sind Fehler um $\pm 5\%$ normal. Die Intensitäten von ^{13}C -NMR-Spektren dürfen nicht interpretiert werden. Zugunsten einer wesentlich kürzeren Aufnahmezeit verzichtet man prinzipiell auf die Interpretierbarkeit der Signalintensitäten in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Genauigkeit in der Ermittlung NMR-spektroskopischer Parameter

Es ist schwierig, Angaben über Genauigkeiten verbindlich zu formulieren. Die folgende Tabelle mag trotzdem als Hilfe dienen.

	^1H -NMR		^{13}C -NMR	
	Routine	Spitzenwerte	Routine	Spitzenwerte
Chemische Verschiebung	$\pm 0.02\text{ppm}$	$\pm 0.001\text{ppm}$	$\pm 0.05\text{ppm}$	$\pm 0.005\text{ppm}$
Kopplungskonstante	$\pm 0.5\text{Hz}$	$\pm 0.05\text{Hz}$	$\pm 1\text{Hz}$	$\pm 0.1\text{Hz}$
Integration	$\pm 5\text{--}10\%$	$<\pm 1\%$	$\pm 10\text{--}20\%$	$\pm 5\%$

Probemengen

Für Routineanwendungen im Rahmen der organischen Strukturanalyse gelten etwa die in den Tabellen auf dieser Seite zusammengefassten Daten.

Probemengen für Routine-Geräte (ca. 60 kGauss bzw. 6 Tesla, entsprechend 250 – 300 MHz für ^1H -NMR) mit Probenrohrdurchmesser von 5 mm (die Probe soll in 100 – 200 μl Lösungsmittel gelöst werden können):

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
Aufnahmedauer 5 Min.	$\sim 500\mu\text{g}$	$\sim 50\text{mg}$
Aufnahmedauer 1 Std.	$\sim 100\mu\text{g}$	$\sim 10\text{mg}$
Aufnahmedauer 16 Std.	$\sim 20\mu\text{g}$	$\sim 2\text{mg}$

Probemengen für Hochfeld-Geräte (ca. 180 kGauss bzw. 18 Tesla, 750 – 900 MHz für ^1H -NMR) mit Probenrohrdurchmesser von 5 mm (die Probe soll in 100 – 200 μl Lösungsmittel gelöst werden können):

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
Aufnahmedauer 5 Min.	$\sim 100\mu\text{g}$	$\sim 10\text{mg}$
Aufnahmedauer 1 Std.	$\sim 20\mu\text{g}$	$\sim 2\text{mg}$
Aufnahmedauer 16 Std.	$\sim 5\mu\text{g}$	$\sim 500\mu\text{g}$

5.8. Multipulsexperimente und zweidimensionale Kernresonanzspektroskopie

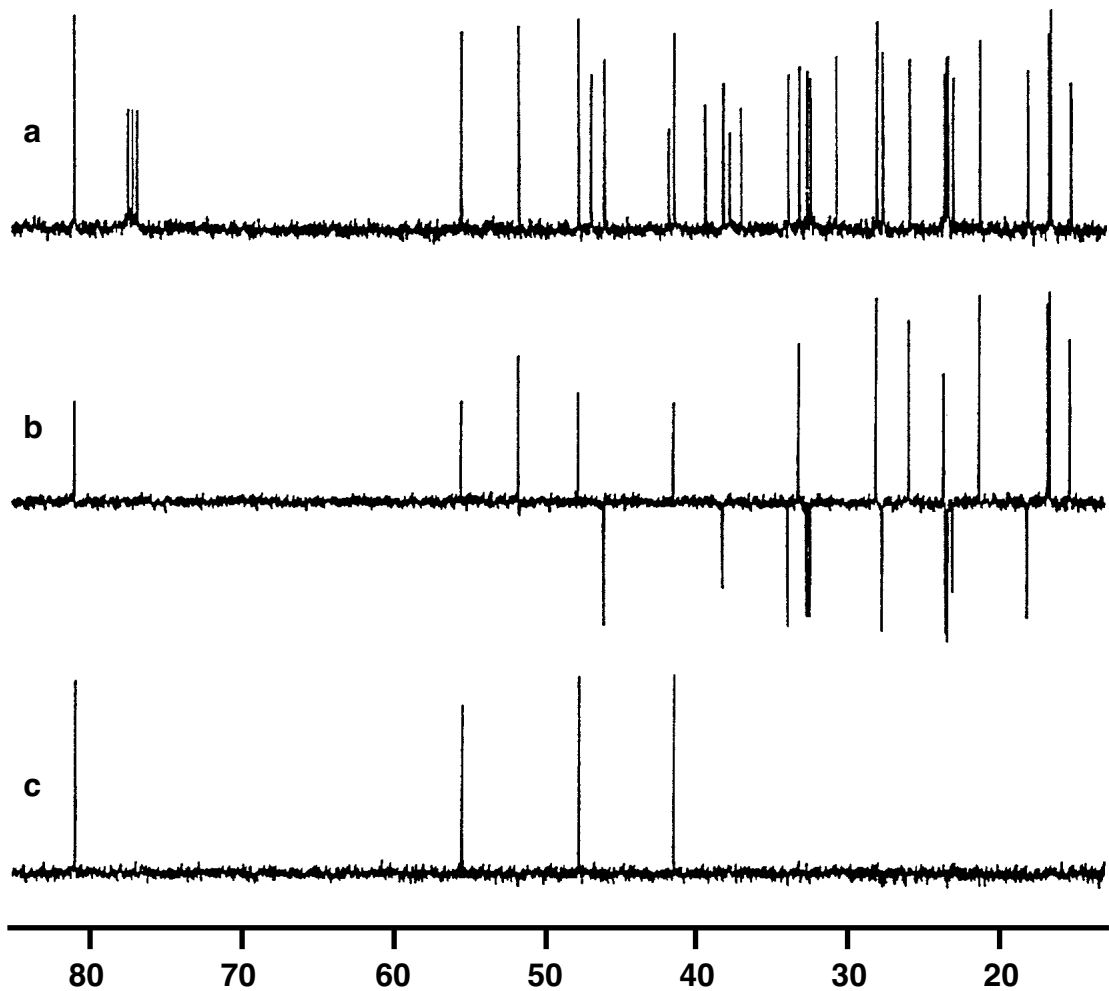
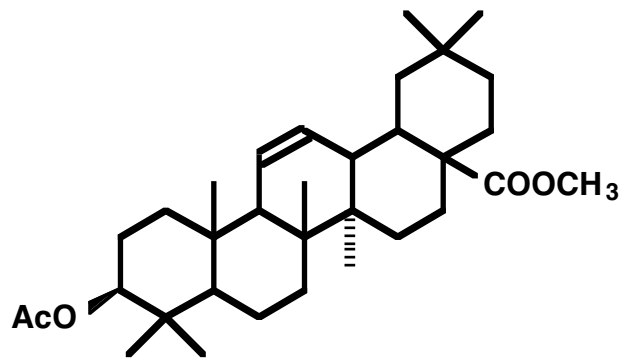
5.8.1. Einleitung

Die moderne Instrumentierung eines Puls-Fourier-Spektrometers erlaubt die Durchführung sehr komplexer Experimente, bei denen das Spinsystem vor der Registrierung des Spektrums mit einer Sequenz von Pulsen angeregt wird. Auf die zugrunde liegende Theorie kann hier nicht eingegangen werden. Ein Teil der Experimente kann mit einem bildhaften Modell anschaulich (aber nicht vollständig) beschrieben werden (vgl. z. B. J. K. M. Sanders und B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*). Eine relativ einfache Einführung in die umfassende Modellbeschreibung findet sich in: H. Kessler, M. Gehrke, Ch. Griesinger, *Angewandte Chemie*, 100, 507–554 (1988). Das Resultat dieser Experimente ist meist sehr anschaulich und einfach interpretierbar. Es ist jedoch sehr wichtig, dass diese einfache Interpretierbarkeit nur gilt, wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind.

Die Art der Aussage ist meistens nicht grundsätzlich anders als die bisher behandelte. Meistens geht es um die Bestimmung von chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten. Die modernen Techniken erlauben jedoch die Bestimmung dieser Parameter in vielen Fällen auch dann, wenn die Interpretation von konventionellen Experimenten, z. B. wegen der Überlappung von Linien, erschwert ist. Hunderte verschiedener Multipuls- und mehrdimensionaler Experimente sind bisher beschrieben worden, und es wird nach wie vor intensiv weitergeforscht. In diesem Abschnitt werden die für die analytisch-chemische Praxis heute wichtigsten Techniken kurz vorgestellt.

5.8.2. DEPT-Spektren

Es wurden verschiedene Pulssequenzen vorgeschlagen, die zu breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren führen, in denen die Vorzeichen und die Intensitäten der Signale von der Anzahl direkt zum Kohlenstoff gebundener Protonen abhängig sind. Um alle Sorten von CH_n -Gruppen eindeutig identifizieren zu können, sind mehrere solcher Spektren nötig. Ein Nachteil dieser Techniken ist, dass die Pulssequenzen jeweils nur für einen einzigen Wert der C–H-Kopplungskonstante gelten. Grössere Abweichungen vom angenommenen Wert können zu irreführenden Resultaten führen. Eine häufig angewandte Methode stellt die DEPT-Technik (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) dar. Hier führen zwei Experimente (neben dem breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum) zu einem eindeutigen Resultat.

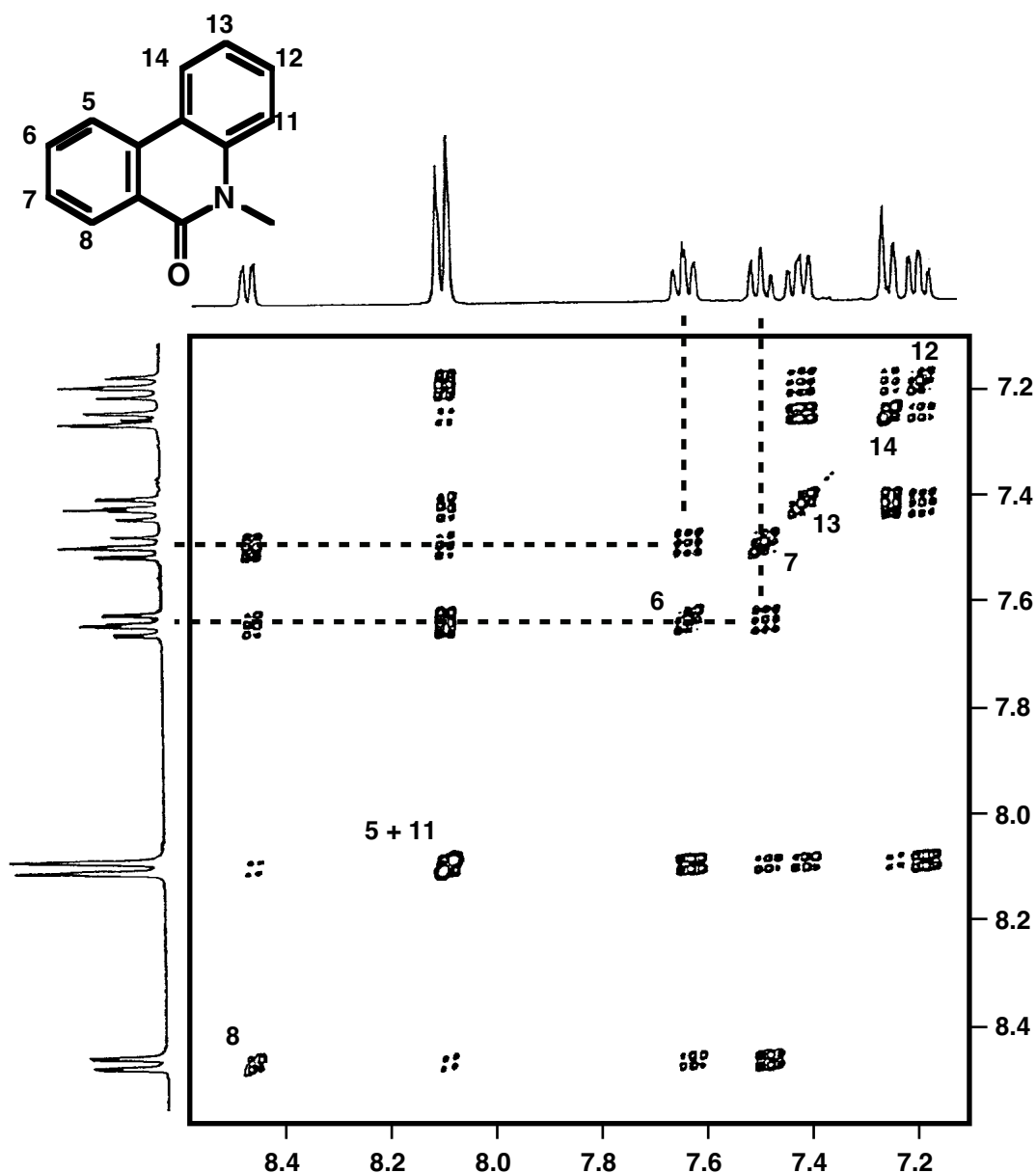
^{13}C -DEPT-Spektren von 3-Acetyloleanolsäuremethylester

- a) Breitbandenkoppeltes Spektrum; nur aliphatischer Bereich
- b) CH_3 - und CH -Signale positiv, CH_2 -Signale negativ
- c) nur CH -Signale

5.8.4. Zweidimensionale homonukleare chemische Verschiebungs-Korrelationsspektren (H,H-COSY)

Das H,H-COSY (COrrrelated SpectroscopY) Experiment gehört zu den für die strukturanalytische Praxis wichtigsten zweidimensionalen Messtechniken. Beide Frequenzachsen (und dementsprechend auch die Diagonale) entsprechen dem gewöhnlichen ^1H -NMR-Spektrum. Ausserdiagonalelemente zeigen an, welche Protonen miteinander in Spin-Spin-Wechselwirkung stehen. Solche Protonen sind im Allgemeinen nicht weiter als drei Bindungen voneinander entfernt. Das bedeutet, dass die entsprechenden Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind, direkt miteinander verbunden sind. Man kann die Pulssequenz für die Beobachtung von kleinen Kopplungen optimieren. Dabei können auch Kopplungen beobachtet werden, die kleiner sind als die Linienbreite und deshalb im gewöhnlichen Spektrum nicht direkt sichtbar sind (z. B. die Kopplung zwischen para-ständigen Protonen in Benzolderivaten).

Der Zeitaufwand für die Aufnahme eines H,H-COSY-Spektrums ist abhängig von der gewünschten Auflösung und der zur Verfügung stehenden Probemenge. Typischerweise braucht man Minuten bis Stunden. Bei der Interpretation von H,H-COSY-Spektren soll man darauf achten, dass in Spektren höherer Ordnung auch bei Abwesenheit einer Kopplung zwischen zwei Kernen Kreuzsignale auftreten können. Im weiteren soll man daran denken, dass kleine Kopplungen, die im eindimensionalen Spektrum normalerweise nicht gesehen werden, im H,H-COSY-Spektrum zu Kreuzsignalen führen können. Kopplungen über bis zu fünf Bindungen sind recht häufig detektierbar. Andererseits können Signale unter Umständen fehlen, wenn schnell relaxierende Kerne an der Kopplung beteiligt sind. Schliesslich kann die so genannte Symmetrisierung zu Artefakten führen und dabei eine Kopplung anzeigen, wo keine vorhanden ist. Auf Details kann hier nicht eingegangen werden.

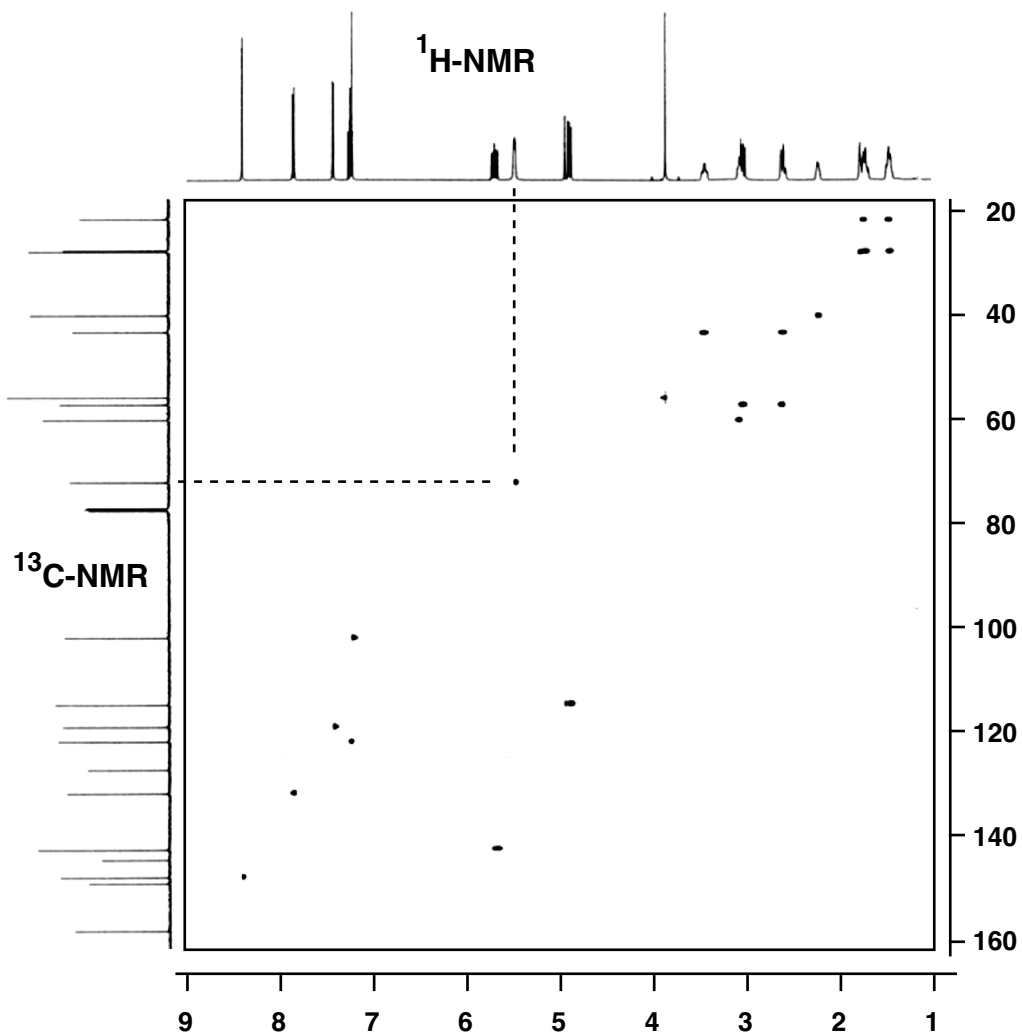


Gezeigt ist das H,H-COSY-Spektrum (Konturdiagramm, "Contour Plot"). Nur der Bereich der chemischen Verschiebung aromatischer Protonen ist gezeigt.

Die gestrichelten Linien zeigen an, dass zwischen den Signalen bei 7.5 ppm und 7.6 ppm eine Beziehung besteht. Die entsprechenden Protonen koppeln miteinander. Das Spektrum ist symmetrisch. Die Kopplung wird also zweimal angezeigt.

5.8.5. Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC)

Das HSQC-Spektrum erlaubt das Auffinden direkt gebundener C–H-Paare. Die horizontale Achse des zweidimensionalen Spektrums entspricht dem ^1H -NMR-Spektrum, die vertikale dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Signale des HSQC-Spektrums zeigen die chemischen Verschiebungen direkt gebundener Atompaare an.

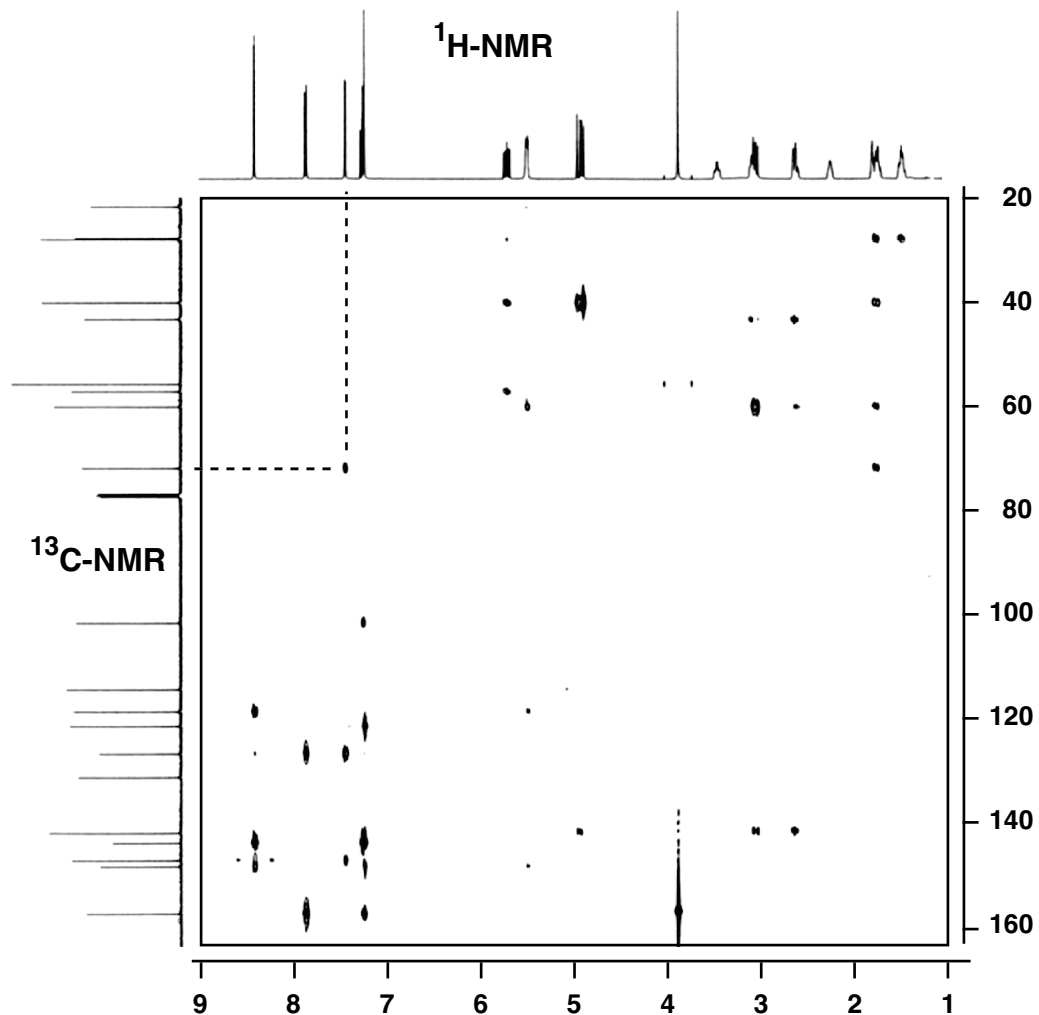


Gezeigt ist das HSQC-Spektrum von Chinin. Die gestrichelten Linien zeigen an, dass zwischen zwei Signalen im ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum eine Beziehung besteht. Die beiden entsprechenden Kerne sind direkt aneinander gebunden.

Signale von quaternären Kohlenstoffatomen sind in einem HSQC-Experiment nicht sichtbar. CH_2 -Gruppen mit diastereotopen Protonen können zu zwei Signalen beim entsprechenden Kohlenstoffatom führen.

5.8.6. Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC)

Das HMBC-Spektrum ist mit dem HSQC-Spektrum verwandt. Die horizontale Achse des zweidimensionalen Spektrums entspricht dem ^1H -NMR-Spektrum, die vertikale dem ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Signale des HMBC-Spektrums zeigen die chemischen Verschiebungen von Atompaaren an, zwischen denen zwei oder drei Bindungen liegen.



Gezeigt ist das HMBC-Spektrum von Chinin. Die gestrichelten Linien zeigen an, dass zwischen zwei Signalen im ^1H -NMR- bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum eine Beziehung besteht. Zwischen den beiden entsprechenden Kernen befinden sich zwei oder drei Bindungen.

Signale von quaternären Kohlenstoffatomen sind in einem HMBC-Experiment nicht sichtbar. CH_2 -Gruppen mit diastereotopen Protonen können beim entsprechenden Kohlenstoffatom zu zwei Signalen führen.

Wichtig: Die Abwesenheit eines Signales zeigt nicht an, dass sich zwischen den entsprechenden Kernen mehr als drei Bindungen befinden.

MASSENSPEKTROSKOPIE

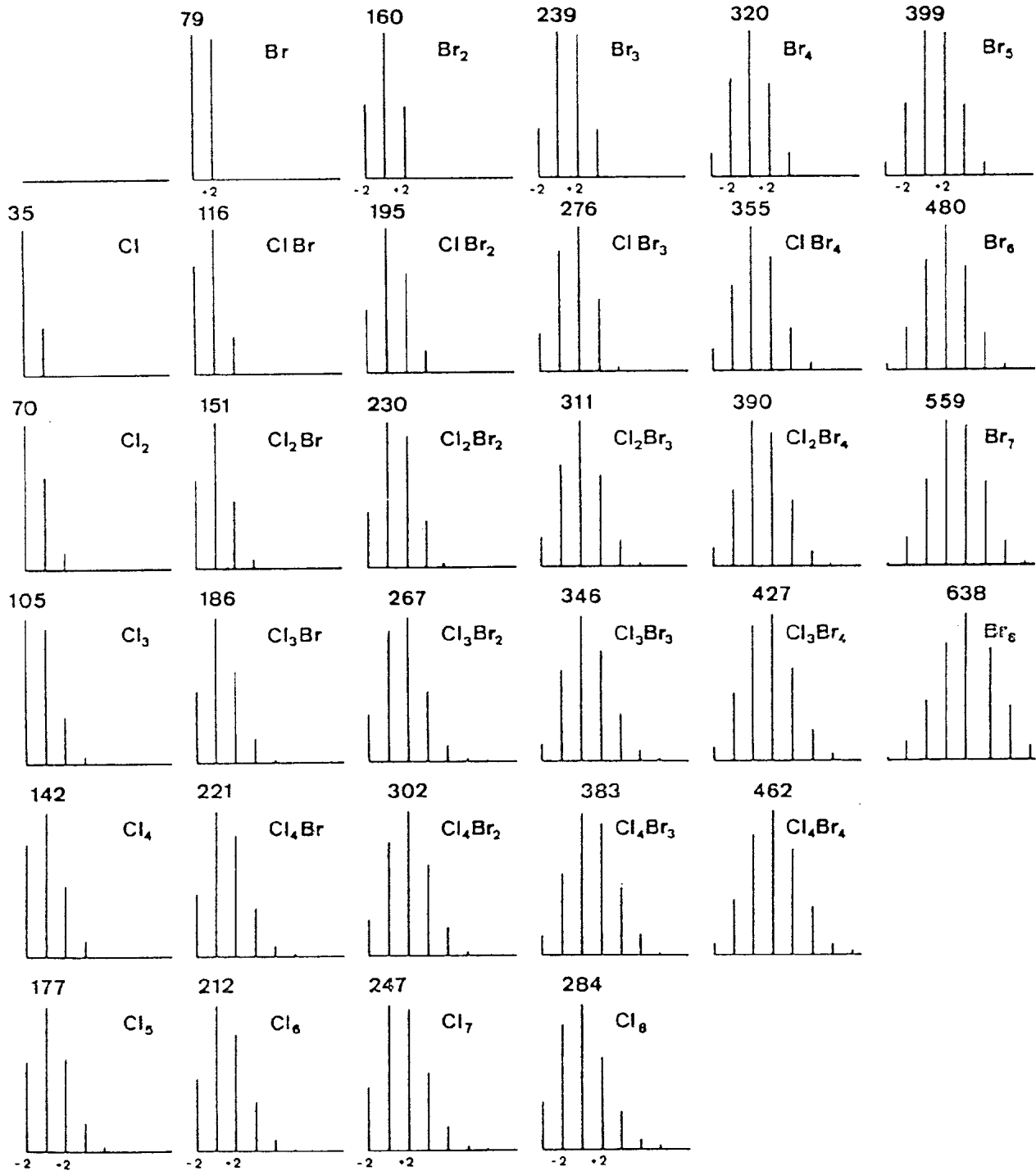
Tabelle der wichtigsten Elemente in der organischen Chemie und ihre stabilen Isotope

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

Isotop	Masse	Relative Häufigkeit bei M^{+}	Masse	Relative Häufigkeit bei $M^{+}+1$	Masse	Relative Häufigkeit bei $M^{+}+2$
^1H	1.007825	100.00				
^2H			2.014102	0.015		
^{12}C	12.000000	100.00				
^{13}C			13.003354	1.120		
^{14}N	14.003074	100.00				
^{15}N			15.000108	0.366		
^{16}O	15.994915	100.00				
^{17}O			16.999133	0.037		
^{18}O					17.999160	0.20
^{19}F	18.998405	100.00				
^{28}Si	27.976927	100.00				
^{29}Si			28.976491	5.098		
^{30}Si					29.973761	3.351
^{31}P	30.973763	100.00				
^{32}S	31.972074	100.00				
^{33}S			32.971460	0.789		
^{34}S					33.967864	4.433
^{35}Cl	34.968854	100.00				
^{37}Cl					36.965896	32.399
^{79}Br	78.918348	100.00				
^{81}Br					80.916344	97.94
^{127}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 CH_2 durch N, CH_4 durch O, CH_3O durch P und O_2 durch S ersetzt werden.)

Masse	Ion	Produkt-Ion und Zusammensetzung des abgespaltenen Neutralteils. $M^{+} = \text{Molekülion}$	Strukturelement oder Verbindungsklasse
12	C^{+}		
13	CH^{+}		
14	$\text{CH}_2^{+}, \text{N}^{+}, \text{N}_2^{++}, \text{CO}^{++}$		
15	CH_3^{+}	$M^{+} - 15$ (CH_3)	unspezifisch; intensiv: Methyl, N-Ethylamine
16	$\text{O}^{+}, \text{NH}_2^{+}, \text{O}_2^{++}$	$M^{+} - 16$ (CH_4) (O) (NH_2)	Methyl (selten) Nitroverbindungen, Sulfone, Epoxide, N-Oxide primäre Amine
17	$\text{OH}^{+}, \text{NH}_3^{+}$	$M^{+} - 17$ (OH) (NH_3)	Säuren (besonders aromatische), Hydroxylamine, N-Oxide, Nitroverbindungen, Sulfoxide, tertiäre Alkohole primäre Amine
18	$\text{H}_2\text{O}^{+}, \text{NH}_4^{+}$	$M^{+} - 18$ (H_2O)	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	CO_2^{++}		
23	Na^{+}		
24	C_2^{+}		
25	C_2H^{+}	$M^{+} - 25$ (C_2H)	terminales Acetylenyl
26	$\text{C}_2\text{H}_2^{+}, \text{CN}^{+}$	$M^{+} - 26$ (C_2H_2) (CN)	Aromaten Nitrile
27	$\text{C}_2\text{H}_3^{+}, \text{HCN}^{+}$	$M^{+} - 27$ (C_2H_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	$C_5H_{10}^{+}$	Alkane, Alkene, Cycloalkane
	$C_4H_6O^{+}$	Cycloalkanone
	$C_4H_8N^{+}$	Pyrrolidine
71	$C_5H_{11}^{+}$	Alkane, grössere Alkylreste
	$C_4H_7O^{+}$	Alkanone, Alkanale, Tetrahydrofurane
72	$C_4H_8O^{+}$	Alkanone, Alkanale <u>O-Indikator</u>
	$C_4H_{10}N^{+}$	aliphatische Amine <u>N-Indikator</u>
	C_6^{+}	perhalogenierte Benzole
73	$C_4H_9O^{+}$	Alkohole, Ether, Ester <u>O-Indikator</u>
	$C_3H_5O_2^{+}$	Säuren, Ester, Lactone
	$C_3H_9Si^{+}$	Trimethylsilylverbindungen
74	$C_4H_{10}O^{+}$	Ether
	$C_3H_6O_2^{+}$	Carbonsäuremethylester, α -Methylcarbonsäuren
75	$C_3H_7O_2^{+}$	Methylacetale, Glykole <u>2 x O-Indikator</u>
	$C_3H_7S^{+}$	Sulfide, Thiole <u>S-Indikator</u>
	$C_2H_7SiO^{+}$	Trimethylsiloxylverbindungen
76	$C_6H_4^{+}$	Aromaten
77	$C_6H_5^{+}$	Aromaten
	$C_3H_6Cl^{+}$	Chloride
78	$C_6H_6^{+}$	Aromaten
	$C_5H_4N^{+}$	Pyridine
	$C_3H_7Cl^{+}$	Chloride
79	$C_6H_7^{+}$	Aromaten mit H-tragenden Substituenten
	$C_5H_5N^{+}$	Pyridine, Pyrrole
	Br^{+}	Bromide
80	$C_6H_8^{+}$	Cyclohexene, polycyclische Alicyclen
	$C_5H_4O^{+}$	Cyclopentenone
	HBr^{+}	Bromide
	$C_5H_6N^{+}$	Pyrrole, Pyridine
81	$C_6H_9^{+}$	Cyclohexane, Cyclohexenyle, Diene
	$C_5H_5O^{+}$	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, α -Methyl-methylester, α -C ₂ -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 α -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

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

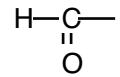
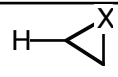
dabei bedeuten: n_i : Anzahl Atome des i-ten Elementes
 v_i : formale Valenz des i-ten Elementes

Dritte Möglichkeit: vereinfachte Berechnungsformel

I_y II_n III_z IV_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.

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

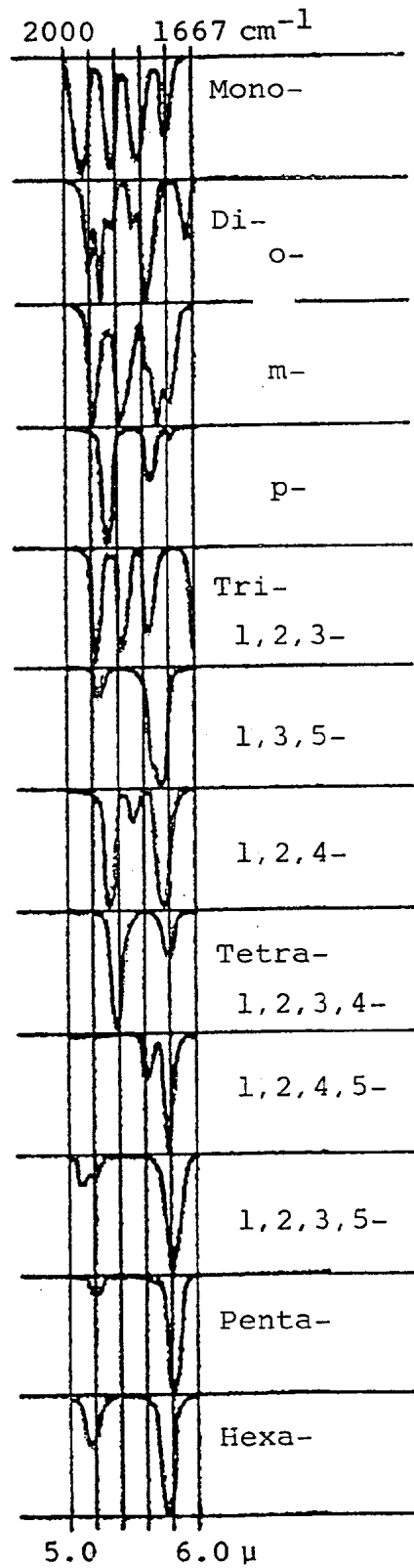
LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN
Verbindungstyp: $X \equiv Y$, $X = Y = Z$		
$\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ m. $2275 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ v.	$\equiv \text{CH}$ st. $X=Y$ st. $X=Y=Z$ st.	scharf, fehlt bei disubstituierten $\text{C} \equiv \text{C}$ $\text{C} \equiv \text{C}$ $2260 - 2100 \text{ cm}^{-1}$, fehlt bei hoher Symmetrie $-\text{C} \equiv \text{N}$: $2260 - 2210 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{C} \equiv \text{C} \equiv \text{C}$: 1950 cm^{-1} $-\text{N} \equiv \text{C} \equiv \text{O}$: $2275 - 2250 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{N} \equiv \text{N} \equiv \text{N}$: $2160 - 2120 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$: 2140 cm^{-1} aliphatisch $2175 - 2160 \text{ cm}^{-1}$ aromatisch (CO_2 : 2349 cm^{-1})
Verbindungstyp: Carbonsäure $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{OH} \end{array}$		
$3550 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ m. $1760 - 1690 \text{ cm}^{-1}$ s. 920 cm^{-1} v.	OH st. $\text{C}=\text{O}$ st. OH def. (out of plane)	Assoz.: Breite Banden, charakteristische Form Frei : 3550 cm^{-1} $1720 - 1690 \text{ cm}^{-1}$: Dimer $\sim 1760 \text{ cm}^{-1}$: Monomer (Konjug.: 1720 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

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

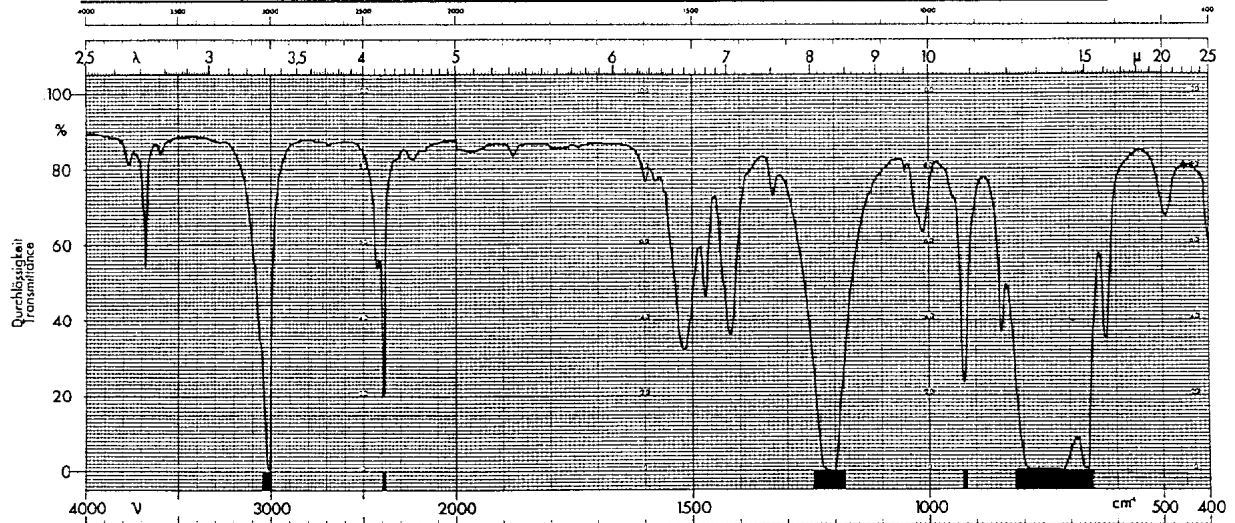
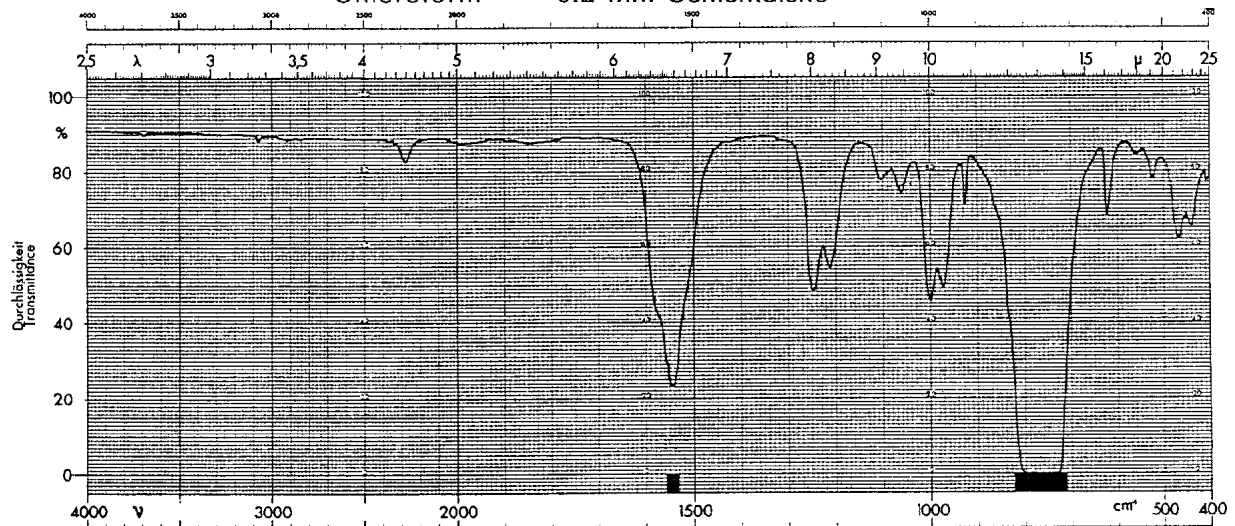
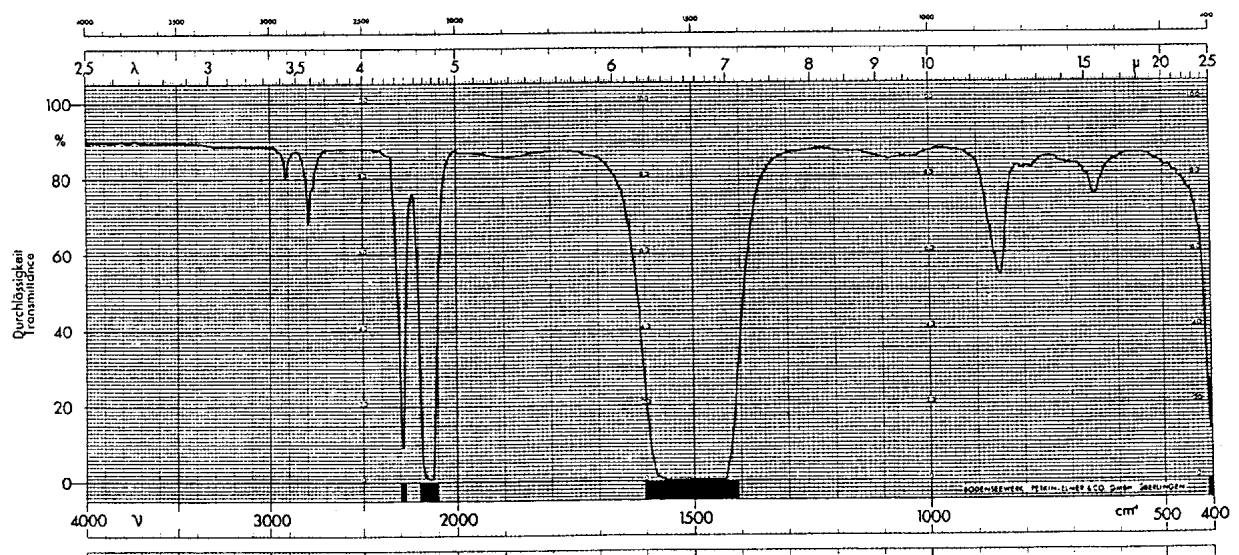
LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN
$\text{Verbindungstyp: Keton} \quad \text{C} - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{C}$		
1780 - 1675 cm ⁻¹ s.	C=O st.	~ 1715 cm ⁻¹ : aliphatische Ketone ~ 1735 cm ⁻¹ : α -Halogen-; α,α -Dihalogenketone ~ 1720 cm ⁻¹ : α,β -Diketone, manchmal Dublett ~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

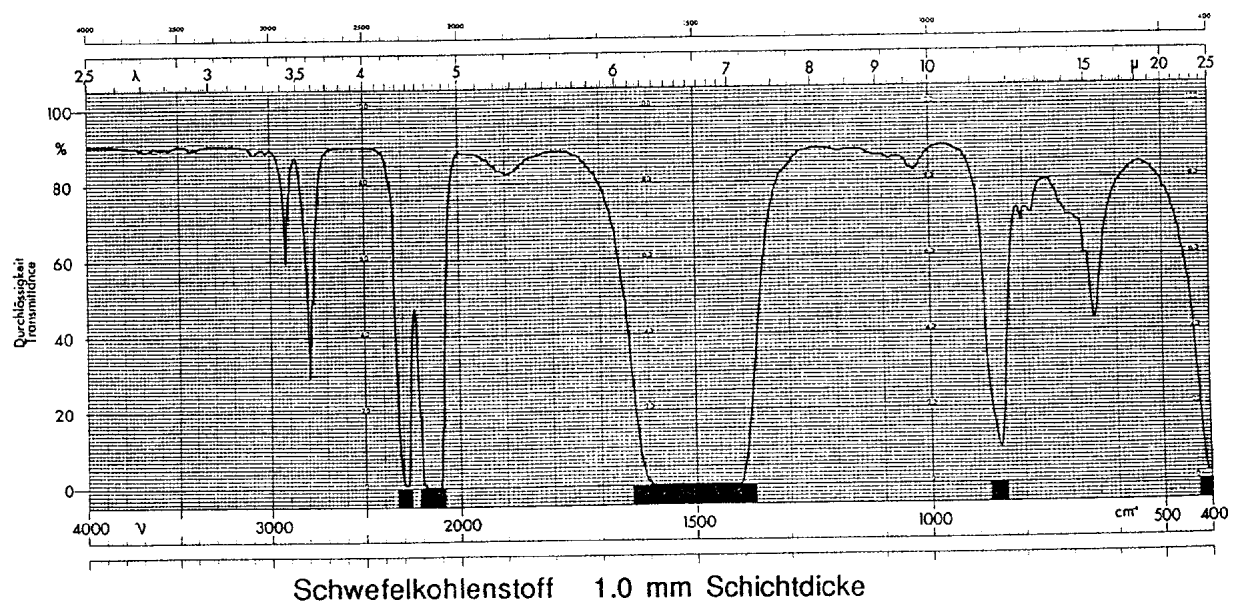
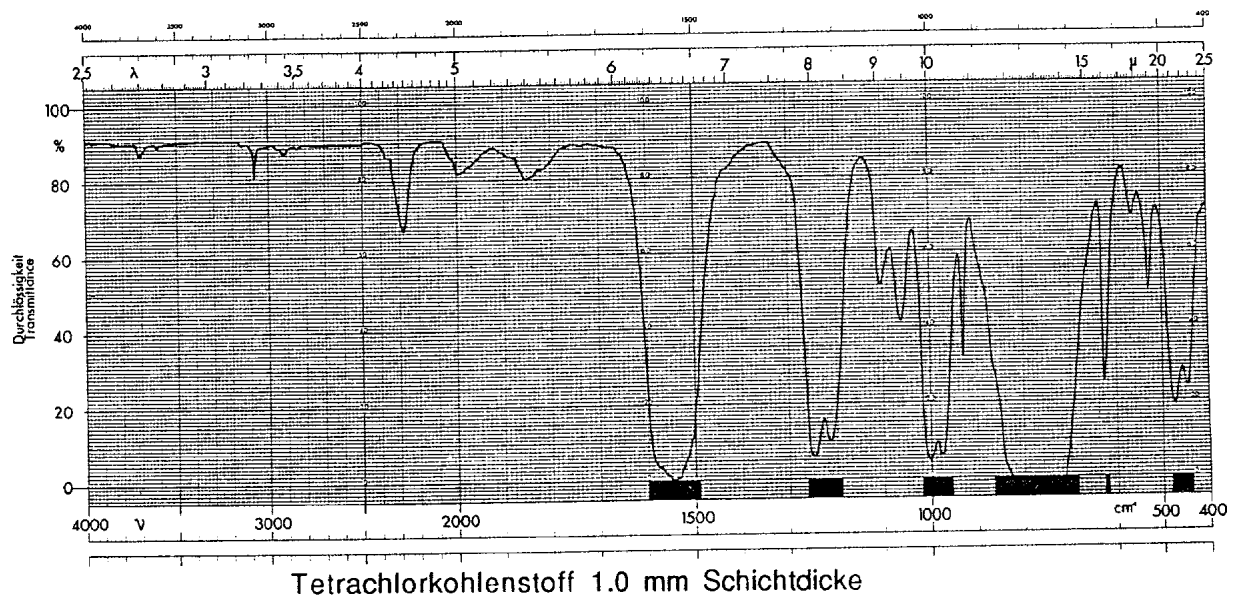
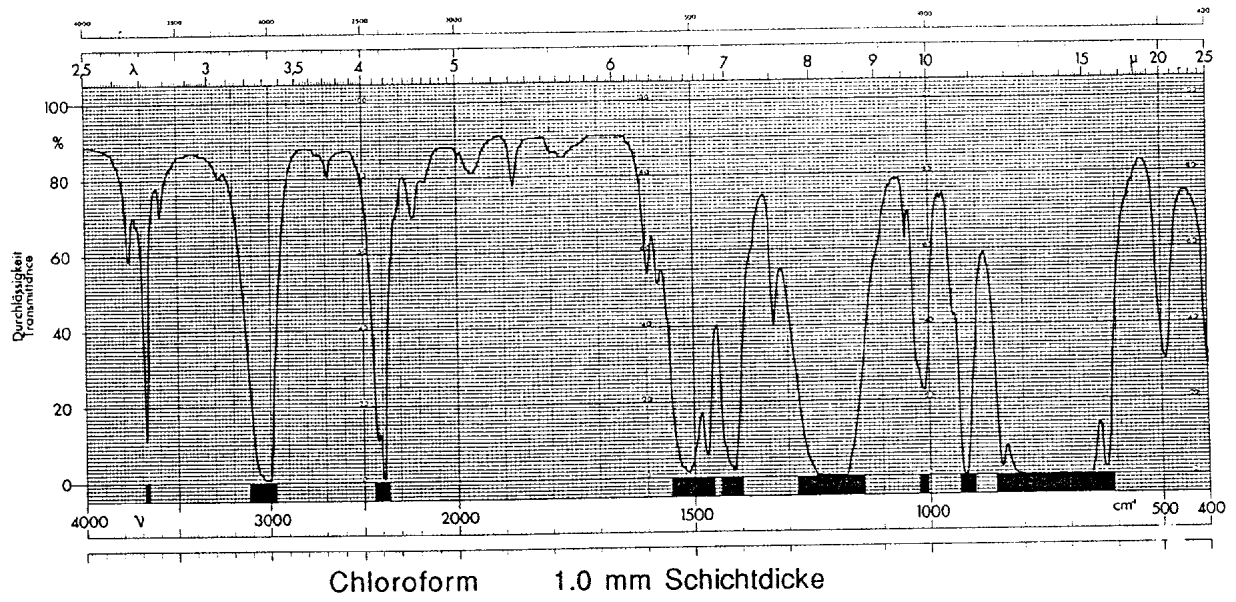
LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN												
Verbindungstyp: C - Halogen														
1400 - 1000 cm ⁻¹ s. 800 - 500 cm ⁻¹ s.	C-F st. C-Cl st. C-Br st. C-I st.	Kombinationsschwingungen in Aromaten: <table border="1"> <thead> <tr> <th></th><th>Cl</th><th>Br</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>o</td><td>1057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

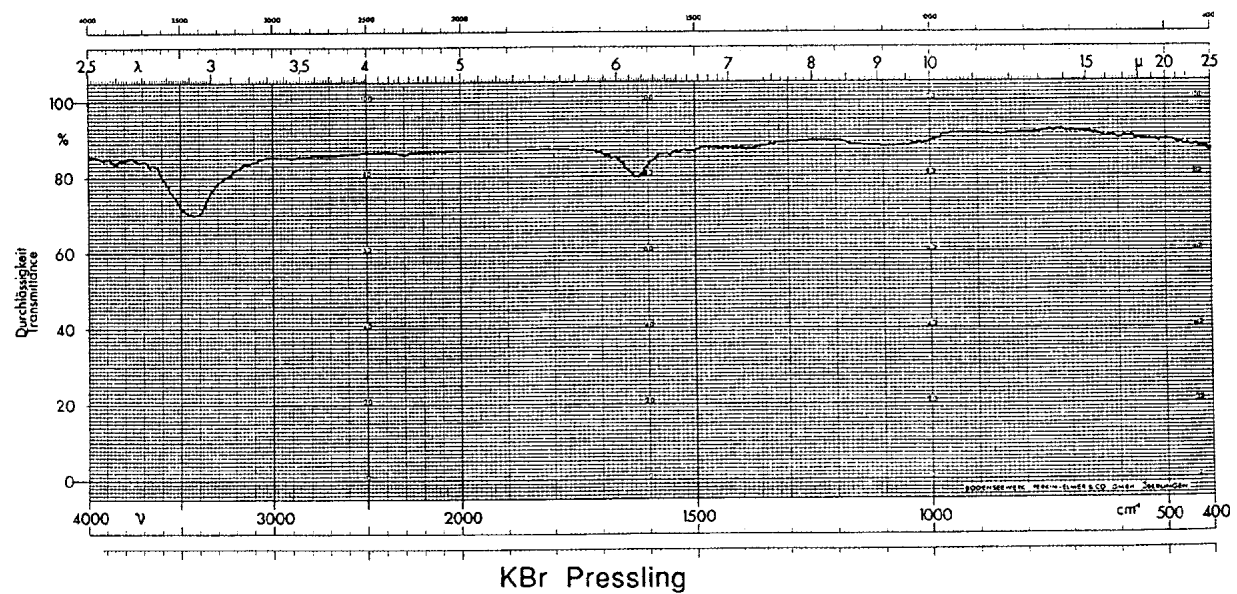
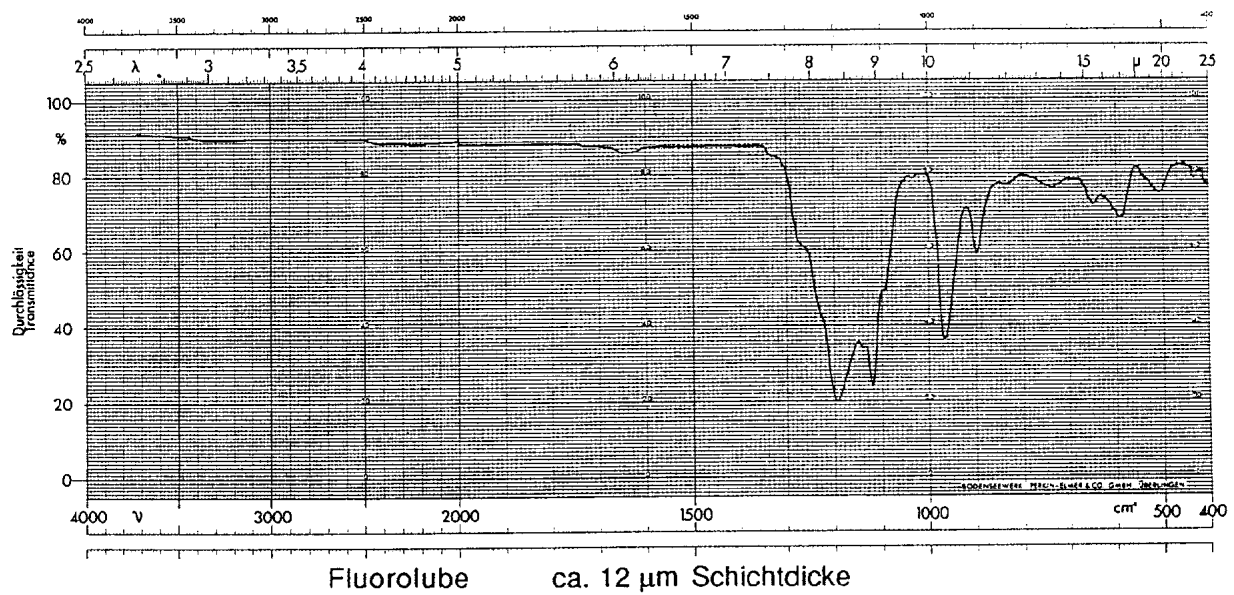
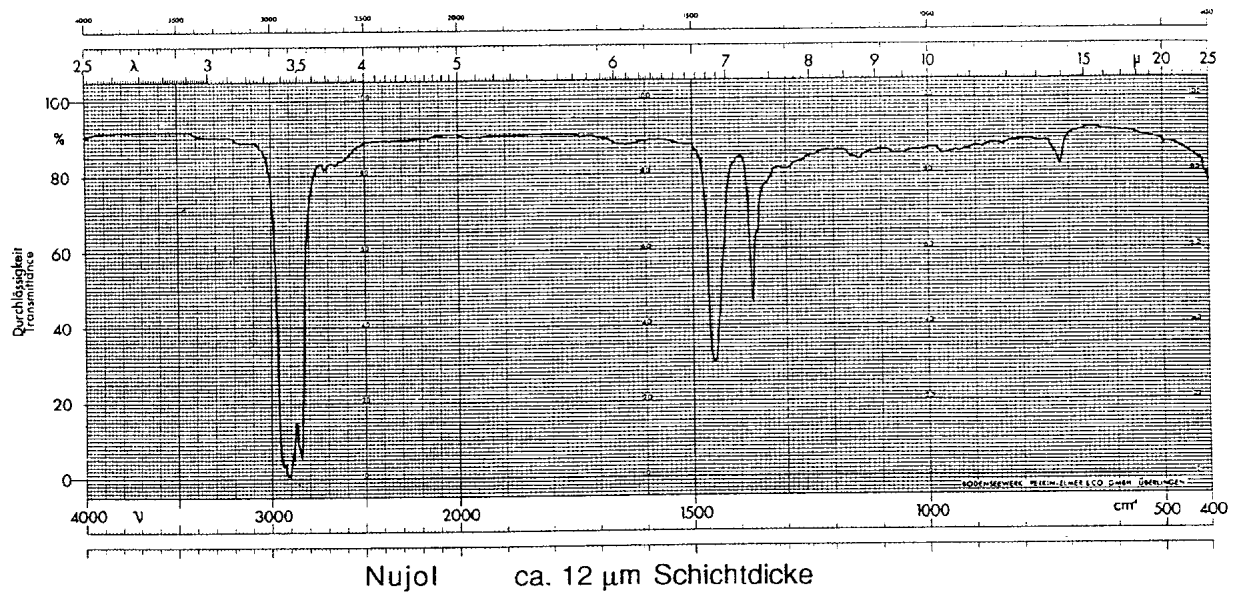
LAGE	ZUORDNUNG	BEMERKUNGEN	
Verbindungstyp : Aromaten			
3080 - 3030 cm ⁻¹ v. 2000 - 1660 cm ⁻¹ w. ~ 1600 cm ⁻¹ v. } ~ 1500 cm ⁻¹ v. } ~ 1450 cm ⁻¹ v. } 900 - 690 cm ⁻¹ v.	Ar-H st.	sogenannte Benzolfinger, nur bei hoher Konzentration und/oder hoher Schichtdicke deutlich Oft nicht alle Banden vorhanden 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 ⁻¹ s.	910 - 890 cm ⁻¹ m. 710 - 690 cm ⁻¹ s.
	o-	770 - 735 cm ⁻¹ s.	
	m-	900 - 860 cm ⁻¹ m. 810 - 750 cm ⁻¹ s.	725 - 680 cm ⁻¹ m.
	p-	860 - 800 cm ⁻¹ s.	
	1,2,3-	810 - 750 cm ⁻¹ s.	725 - 680 cm ⁻¹ m.
1,2,4-	900 - 860 cm ⁻¹ m. 860 - 800 cm ⁻¹ s.		
1,3,5-	900 - 810 cm ⁻¹ s.	725 - 680 cm ⁻¹ 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 cm^{-1}
 (im Vergleich zu realen Spektren stark überhöhte Darstellung)

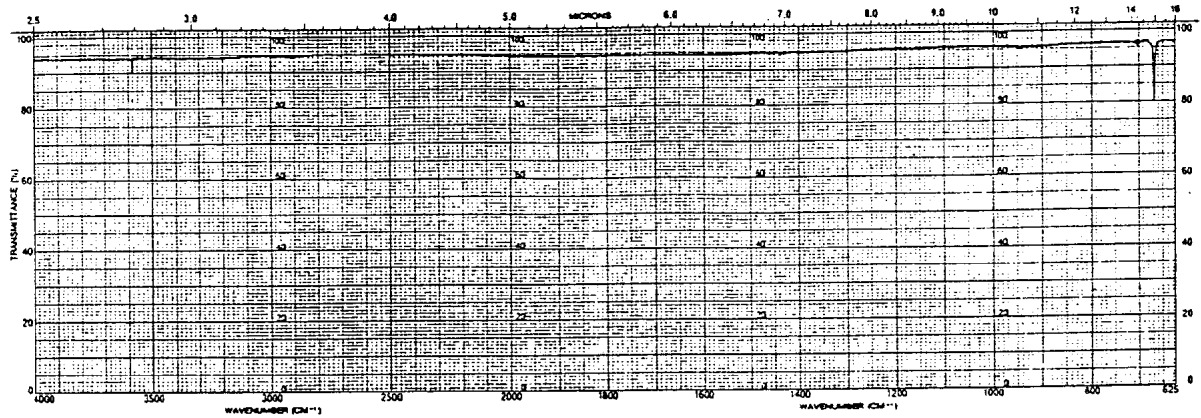
INFRAROTSPEKTROSKOPIE - SPERRGEBIETE, SUSPENSIONSMITTEL**Chloroform 0.2 mm Schichtdicke****Tetrachlorkohlenstoff 0.2 mm Schichtdicke****Schwefelkohlenstoff 0.2 mm Schichtdicke**



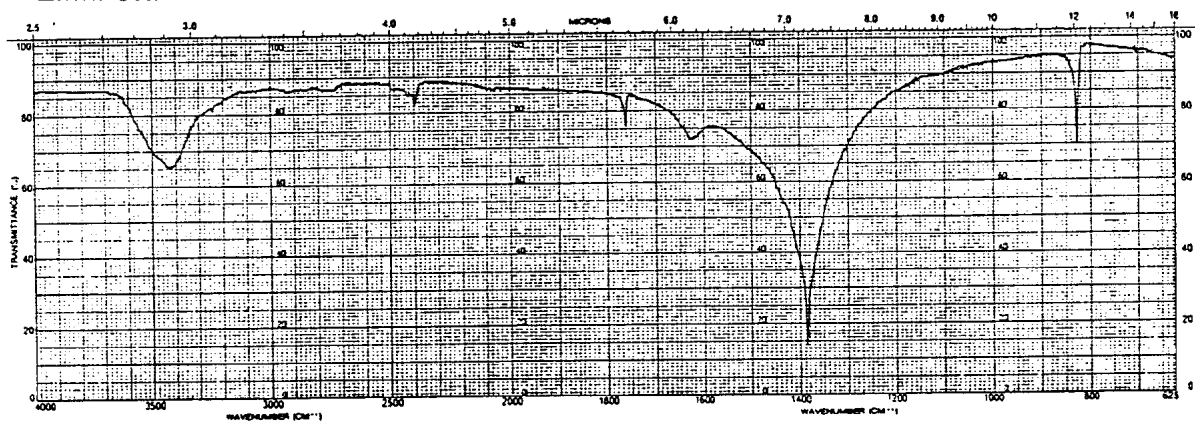


INFRAROTSPEKTROSKOPIE - STÖRSIGNALE

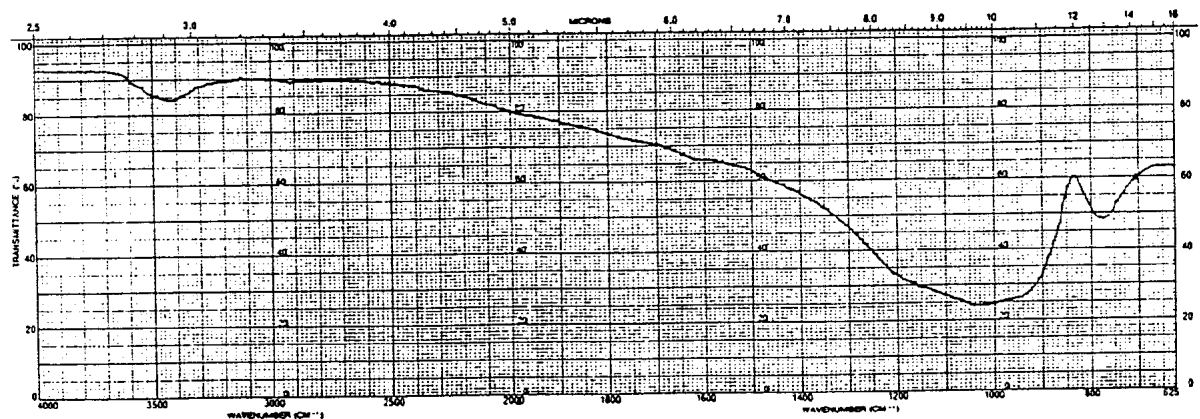
1. Anorganische Verunreinigungen



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

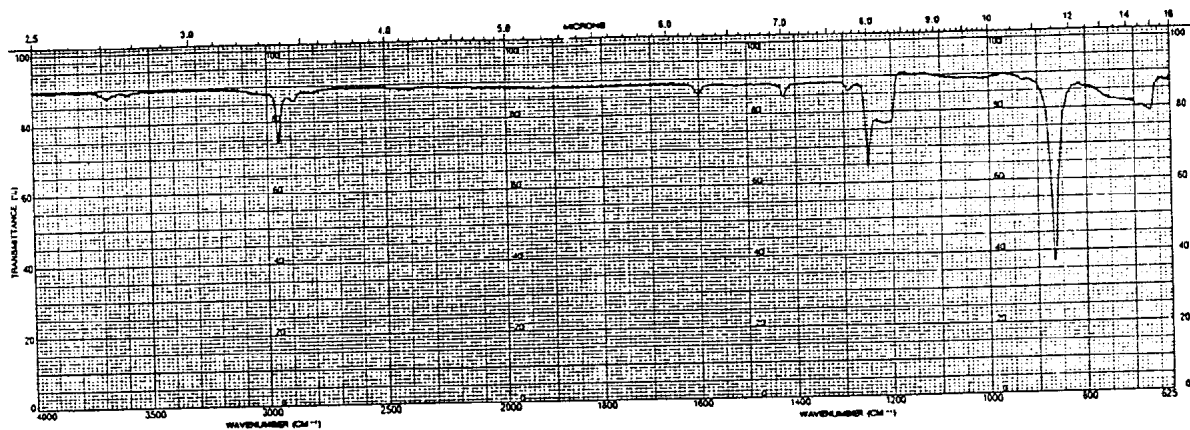


KNO₃ in KBr-Pressling : Diese Banden treten oft in KBr-Spektren von anorganischen Nitraten auf.

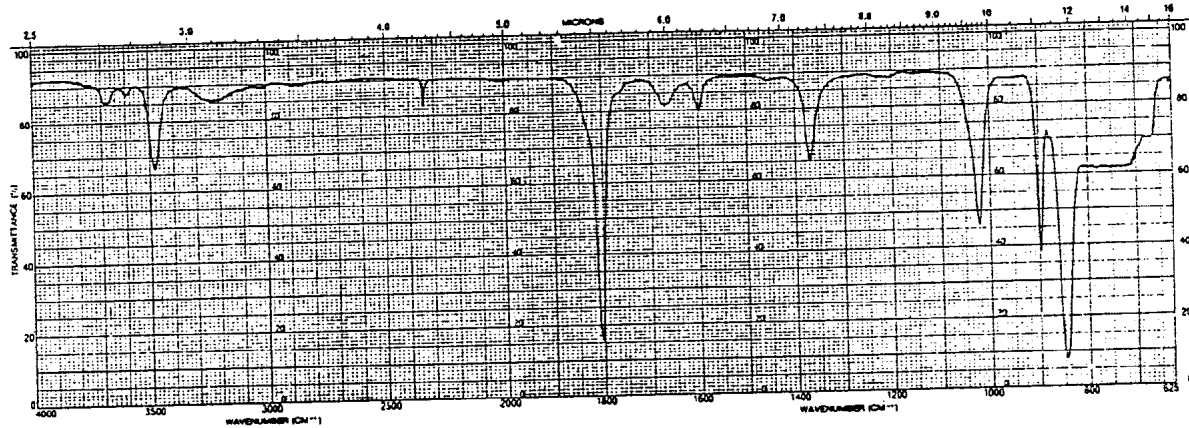


Glas in KBr-Pressling : Entsteht durch mechanischen Abrieb bei Verwendung einer ungeeigneten Glasunterlage für die Probenzubereitung von KBr- resp. Nujolsuspensionen.

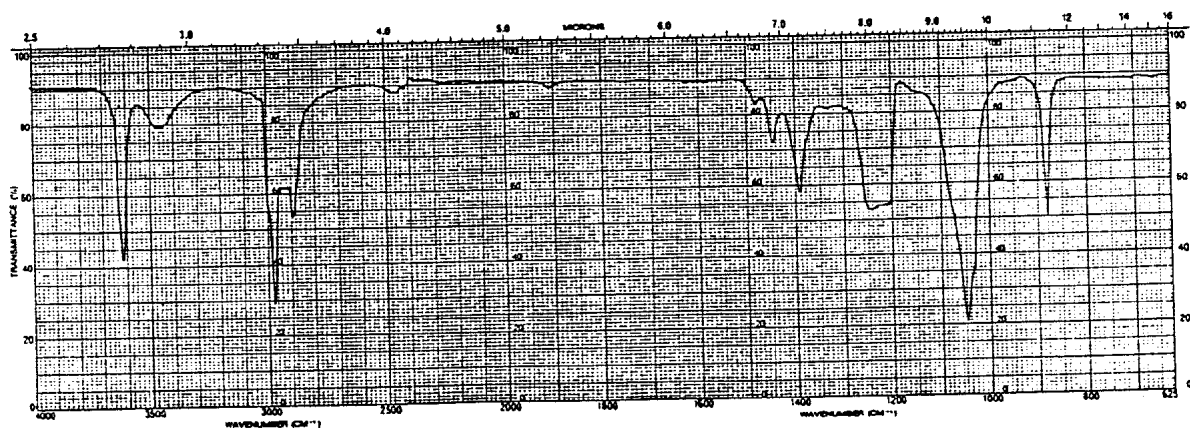
2. Organische Verunreinigungen



Tetramethylsilan : Verunreinigungen aus zurückgewonnenen resp. wiederverwendeten NMR-Proben

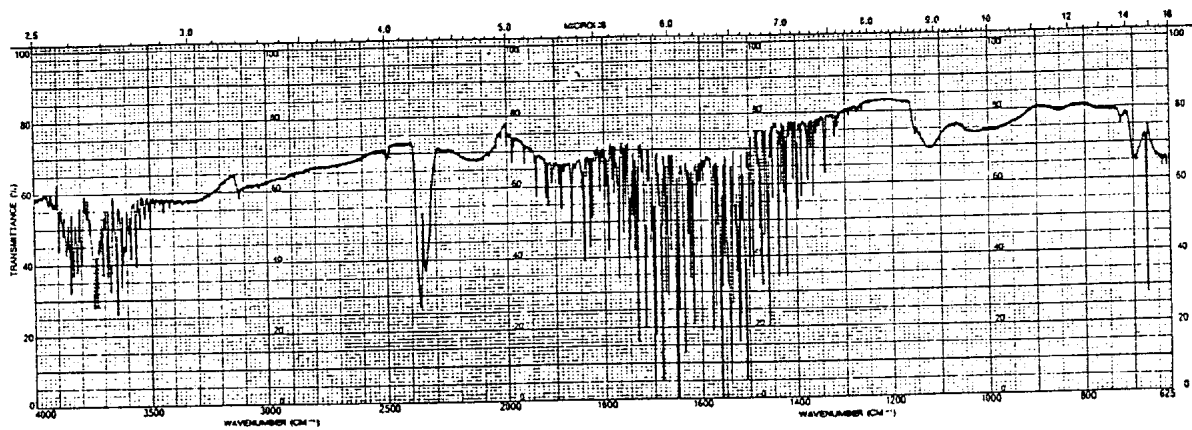


Phosgen in CHCl₃ : Entsteht durch Oxydation von CHCl₃ unter Einfluss von Licht und Luftsauerstoff

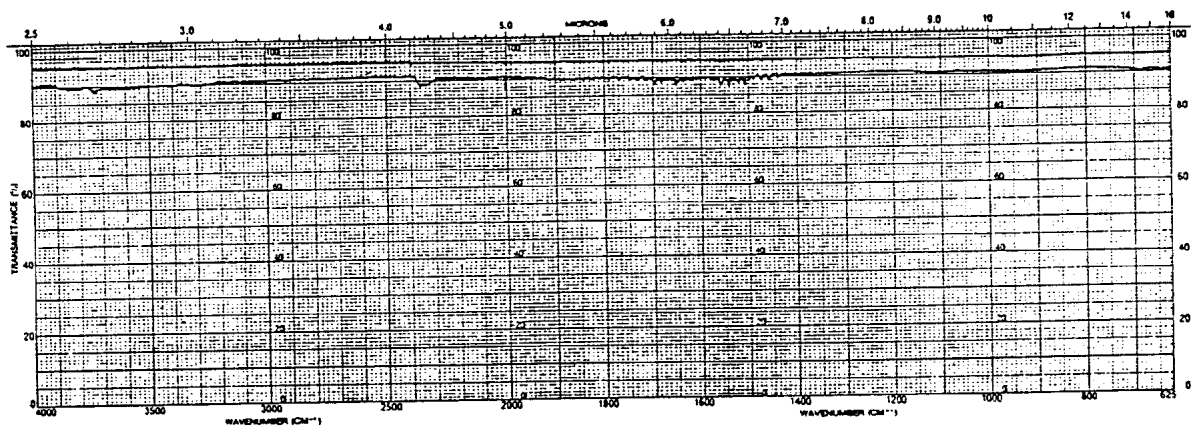


Chloroform Merck p.A. : Aufgenommen gegen reines CHCl₃ in Zellen mit Schichtdicken von 0.2 mm (enthält Ethanol zur Stabilisierung)

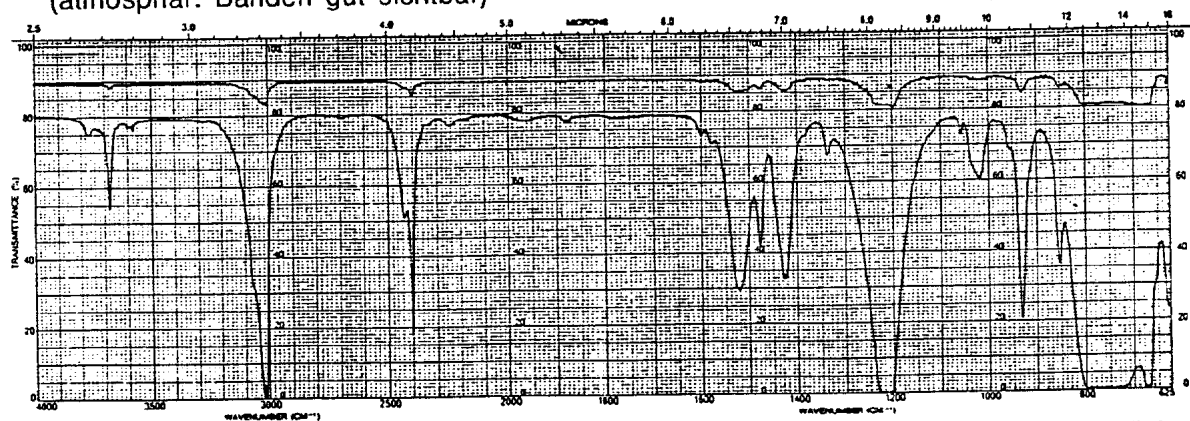
3. Kompensationsfehler



Atmosphärische Banden (H₂O , CO₂) : 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 ~ 5 % bei ~ 0.2 mm Schichtdicke; Untere Kurve: CHCl₃-Spektrum, Schichtdicke ~ 0.2 mm.

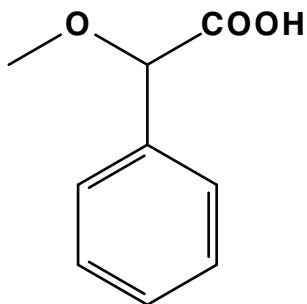
Abschätzung der chemischen Verschiebungen in mehrfach substituierten Alkanen
 (δ in ppm relativ zu TMS)

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

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

Substituent	a_i
-Alkyl	0.0
-C=C-	0.8
-C \equiv 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 ₂	1.0
-N-Alkyl ₂	1.0
-NO ₂	3.0
-S-Alkyl	1.0
-CHO	1.2
-CO-Alkyl	1.2
-COOH	0.8
-COO-Alkyl	0.7
-CN	1.2

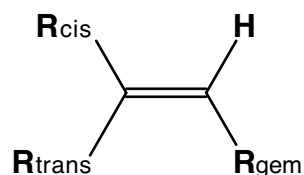
Beispiel:



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 (δ in ppm relativ zu TMS)

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



Substituent R	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
-H	0	0	0
-Alkyl	0.45	-0.22	-0.28
-Alkyl-Ring ¹⁾	0.69	-0.25	-0.28
-CH ₂ -Aromat	1.05	-0.29	-0.32
-CH ₂ X (X: F, Cl, Br)	0.70	0.11	-0.04
-CHF ₂	0.66	0.32	0.21
-CF ₃	0.66	0.61	0.32
-CH ₂ O	0.64	-0.01	-0.02
-CH ₂ N	0.58	-0.10	-0.08
-CH ₂ S	0.71	-0.13	-0.22
-CH ₂ CO, CH ₂ CN	0.69	-0.08	-0.06
-C=C isoliert	1.00	-0.09	-0.23
-C=C konjugiert ²⁾	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 ³⁾	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 π -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).

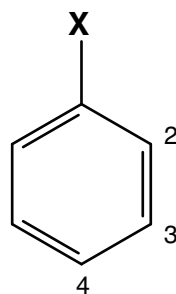
Abschätzung der chemischen Verschiebung für Protonen an einer Doppelbindung (δ in ppm relativ zu TMS)

Substituent R	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{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 ₂	0.80	-1.26	-1.21
-NHR, R aliphatisch	0.80	-1.26	-1.21
-NR ₂ , 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 ₂	1.87	1.30	0.62
-SR	1.11	-0.29	-0.13
-SOR	1.27	0.67	0.41
-SO ₂ R	1.55	1.16	0.93
-SCOR ⁻	1.41	0.06	0.02
-SCN	0.80	1.17	1.11
-SF ₅	1.68	0.61	0.49
-CHO	1.02	0.95	1.17
-CO isoliert	1.10	1.12	0.87
-CO konjugiert ¹⁾	1.06	0.91	0.74
-COOH isoliert	0.97	1.41	0.71
-COOH konjugiert ¹⁾	0.80	0.98	0.32
-COOR isoliert	0.80	1.18	0.55
-COOR konjugiert ¹⁾	0.78	1.01	0.46
-CONR ₂	1.37	0.98	0.46
-COCl	1.11	1.46	1.01
-CN	0.27	0.75	0.55
-PO(OCH ₂ CH ₃) ₂	0.66	0.88	0.67
-OPO (OCH ₂ CH ₃) ₂	1.33	-0.34	-0.66

¹⁾ Das Inkrement "konjugiert" ist zu verwenden, wenn entweder die Doppelbindung oder der Substituent mit weiteren Substituenten konjugiert ist (mindestens 6 π -Elektronen).

Einfluss eines Substituenten auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen in Benzol (δ 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 ₃	-0.20	-0.12	-0.22
-CH ₂ CH ₃	-0.14	-0.06	-0.17
-CH(CH ₃) ₂	-0.13	-0.08	-0.18
-C(CH ₃) ₃	0.02	-0.08	-0.21
-CH ₂ Cl	0.00	0.00	0.00
-CF ₃	0.32	0.14	0.20
-CCl ₃	0.64	0.13	0.10
-CH ₂ OH	-0.07	-0.07	-0.07
-CH=CH ₂	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 ₃	-0.48	-0.09	-0.44
-OCH ₂ CH ₃	-0.46	-0.10	-0.43
-O-Phenyl	-0.29	-0.05	-0.23
-OCOCH ₃	-0.25	0.03	-0.13
-OCO-Phenyl	-0.09	0.09	-0.08
-OSO ₂ CH ₃	-0.05	0.07	-0.01

Einfluss eines Substituenten auf die chemische Verschiebung der Ringprotonen in Benzol (δ in ppm relativ zu TMS)

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

Abschätzung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen in aliphatischen Verbindungen (δ in ppm relativ zu TMS)

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

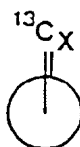
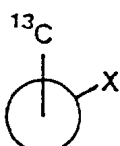
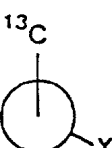

Substituent	Inkrement Z_i für Substituenten in Stellung			
	α	β	γ	δ
-H	0.0	0.0	0.0	0.0
-C (sp ³) (*)	9.1	9.4	-2.5	0.3
-Epoxy (*)	21.4	2.8	-2.5	0.3
-C=C- (*)	19.5	6.9	-2.1	0.4
-C \equiv C-	4.4	5.6	-3.4	-0.6
-Phenyl	22.1	9.3	-2.6	0.3
-F	70.1	7.8	-6.8	0.0
-Cl	31.0	10.0	-5.1	-0.5
-Br	18.9	11.0	-3.8	-0.7
-I	-7.2	10.9	-1.5	-0.9
-O- (*)	49.0	10.1	-6.2	0.3
-O-CO ⁻	56.5	6.5	-6.0	0.0
-O-NO	54.3	6.1	-6.5	-0.5
-N (sp ³) (*)	28.3	11.3	-5.1	0.0
-N ⁺ (sp ³) (*)	30.7	5.4	-7.2	-1.4
-NH ₃ ⁺	26.0	7.5	-4.6	0.0
-NO ₂	61.6	3.1	-4.6	-1.0
-NC	31.5	7.6	-3.0	0.0
-S ⁻ (*)	10.6	11.4	-3.6	-0.4
-S-CO ⁻	17.0	6.5	-3.1	0.0
-SO ⁻ (*)	31.1	7.0	-3.5	0.5
-SO ₂ ⁻ (*)	30.3	7.0	-3.7	0.3
-SO ₂ 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 ⁻	22.5	3.0	-3.0	0.0
-COOH	20.1	2.0	-2.8	0.0
-COO ⁻	24.5	3.5	-2.5	0.0
-COOR	22.6	2.0	-2.8	0.0
-CONR ₂	22.0	2.6	-3.2	-0.4
-COCl	33.1	2.3	-3.6	0.0
-CSNR ₂	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 ³)	-5.2	4.0	-0.3	0.0

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

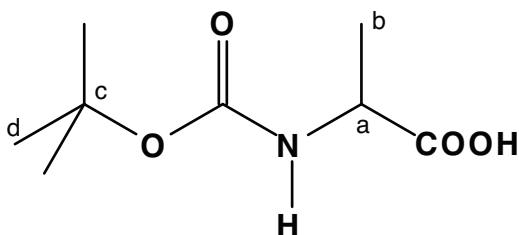
Sterische Korrekturen S

Betrachtetes ^{13}C -Zentrum	Anzahl Nicht-H-Substituenten am α -Atom (für jeden α -Substituenten, der auf Seite T6 mit (*) bezeichnet ist)			
	1	2	3	4
primär (CH_3)	0.0	0.0	-1.1	-3.4
sekundär (CH_2)	0.0	0.0	-2.5	-7.5
tertiär (CH)	0.0	-3.7	-9.5	-5.0
quaternär (C)	-1.5	-8.4	-15.0	-25.0

Konformationskorrekturen K für γ -Substituenten

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

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



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

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

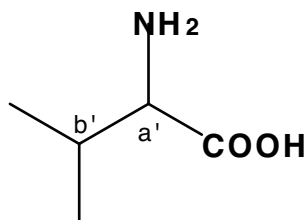
c)	Grundwert	-2.3
	$3\alpha\text{C}$	27.3
	$1\alpha\text{O C O}$	56.5
	$1\gamma\text{NH}$	-5.1
	$1\delta\text{C}$	0.3
	<u>$3S(q,1)$</u>	<u>-4.5</u>
	Abgeschätzt:	72.2
	Experimentell:	78.1

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

Die mit Hilfe der Additivitätsregel für die Abschätzung der ^{13}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.

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).

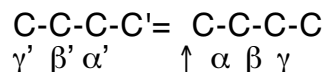
Beispiel: Abschätzung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von (a) und (b) in N-t-Butoxycarbonylalanin durch Verwendung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen in Valin als Grundwerte (a', b')



a)	Grundwert:	61.6
	+1 βCOO	2.0
	+1 δC	0.3
	+S(t,2)	-3.7
	-2 βC	-18.8
	-S(t,3)	9.5
	Abgeschätzt:	50.9
	Experimentell:	49.0

b)	Grundwert:	30.2
	+1 γCOO	-2.8
	+S(p,3)	-1.1
	-2 αC	-18.2
	-S(t,3)	9.5
	Abgeschätzt:	17.6
	Experimentell:	17.3

Abschätzung der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe in unsubstituierten Alkenen (δ in ppm relativ zu TMS)



Grundwert: 123.3

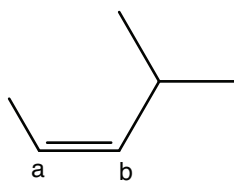
Inkremente für C-Substituenten:

am betrachteten C-Atom (C)		am benachbarten C-Atom (C')	
α	10.6	α'	-7.9
β	4.9	β'	-1.8
γ	-1.5	γ'	1.5

Sterische Korrekturen:

für jedes Paar cis-ständiger α, α' -Substituenten:	-1.1
für ein Paar geminaler α, α -Substituenten:	-4.8
für ein Paar geminaler α', α' -Substituenten:	2.5
wenn ein oder mehrere β -Substituenten vorhanden:	2.3

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

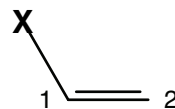


a)	Grundwert:	123.3
	$1\alpha\text{C}$	10.6
	$1\alpha'\text{C}$	-7.9
	$2\beta'\text{C}$	-3.6
	Korrektur:	
	<u>cis α, α'</u>	<u>-1.1</u>
	Abgeschätzt:	121.3
	Experimentell:	121.8

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

Einfluss eines Substituenten auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen in Vinylverbindungen (δ in ppm relativ zu TMS)

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

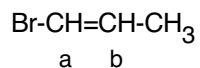


Substituent X	Z_1	Z_2
-H	0.0	0.0
-CH ₃	12.9	-7.4
-CH ₂ CH ₃	17.2	-9.8
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	15.7	-8.8
-CH(CH ₃) ₂	22.7	-12.0
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14.6	-8.9
-C(CH ₃) ₃	26.0	-14.8
-CH ₂ Cl	10.2	-6.0
-CH ₂ Br	10.9	-4.5
-CH ₂ I	14.2	-4.0
-CH ₂ OH	14.2	-8.4
-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	12.3	-8.8
-CH=CH ₂	13.6	-7.0
-C≡CH	-6.0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

* Abgeschätzte Werte

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

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

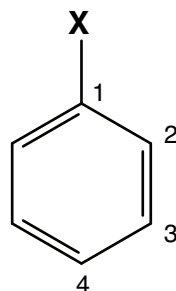


(a)	Grundwert:	123.3	(b)	Grundwert:	123.3
	Z_1 (Br)	-8.6		Z_2 (Br)	-0.9
	Z_2 (CH ₃)	-7.4		Z_1 (CH ₃)	12.9
	Abgeschätzt:	107.3		Abgeschätzt:	135.3
	Experimentell:	108.9 (cis)		Experimentell:	129.4 (cis)
		104.7 (trans)			132.7 (trans)

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

 (δ 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 ₃	9.2	0.7	-0.1	-3.0
-CH ₂ CH ₃	15.7	-0.6	-0.1	-2.8
-CH(CH ₃) ₂	20.2	-2.2	-0.3	-2.8
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14.2	-0.2	-0.2	-2.8
-C(CH ₃) ₃	22.4	-3.3	-0.4	-3.1
-Cyclopropyl	15.1	-3.3	-0.6	-3.6
-CH ₂ Cl	9.3	0.3	0.2	0.0
-CH ₂ Br	9.5	0.7	0.3	0.2
-CF ₃	2.5	-3.2	0.3	3.3
-CCl ₃	16.3	-1.7	-0.1	1.8
-CH ₂ OH	12.4	-1.2	0.2	-1.1
-Epoxy	9.2	-3.1	-0.1	-0.5
-CH ₂ NH ₂	14.9	-1.4	-0.2	-2.0
-CH ₂ SCH ₃	9.8	0.4	-0.1	-1.6
-CH ₂ SOCH ₃	0.8	1.5	0.4	-0.2
-CH ₂ CN	1.6	0.5	-0.8	-0.7
-CH=CH ₂	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}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 ₃	31.4	-14.4	1.0	-7.7
-OCH=CH ₂	28.2	-11.5	0.7	-5.8
-OPhenyl	27.6	-11.2	-0.3	-6.9
-OCOCH ₃	22.4	-7.1	0.4	-3.2
-OSi(CH ₃) ₃	26.8	-8.4	0.9	-7.1
-OPO(OPhenyl) ₂	21.9	-8.4	1.2	-3.0
-OCN	25.0	-12.7	2.6	-1.0
-NH ₂	18.2	-13.4	0.8	-10.0
-NHCH ₃	21.4	-16.2	0.8	-11.6
-N(CH ₃) ₂	22.5	-15.4	0.9	-11.5
-NHPhenyl	14.7	-10.6	0.9	-10.5
-N(Phenyl) ₂	19.8	-7.0	0.9	-5.6
-NH ₃ ⁺	0.1	-5.8	2.2	2.2
-N ⁺ (CH ₃) ₃	19.5	-7.3	2.5	2.4
-NHCOCH ₃	9.7	-8.1	0.2	-4.4
-NHNH ₂	22.8	-16.5	0.5	-9.6
-N(CH ₃)NO	23.7	-9.5	0.8	-1.4
-N=N-Phenyl	24.0	-5.8	0.3	2.2
-N ⁺ ≡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 ₂	19.9	-4.9	0.9	6.1

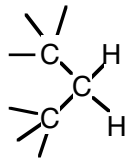
Einfluss eines Substituenten auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen im mono-substituierten Benzol (Forts.)

Substituent X	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
-SH	2.1	0.7	0.3	-3.2
-SCH ₃	10.0	-1.9	0.2	-3.6
-SC(CH ₃) ₃	4.5	9.0	-0.3	0.0
-SPhenyl	7.3	2.5	0.6	-1.5
-SOCH ₃	17.6	-5.0	1.1	2.4
-SO ₂ CH ₃	12.3	-1.4	0.8	5.1
-SO ₂ Cl	15.6	-1.7	1.2	6.8
-SO ₃ H	15.0	-2.2	1.3	3.8
-SO ₂ OCH ₃	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 ₃	8.9	0.1	-0.1	4.4
-COCF ₃	-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 ⁻	9.7	4.6	2.2	4.6
-COOCH ₃	2.0	1.2	-0.1	4.3
-CONH ₂	5.0	-1.2	0.1	3.4
-CON(CH ₃) ₂	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 ₃) ₂	13.6	1.6	-0.6	-1.0
-P(Phenyl) ₂	8.9	5.2	0.0	0.1
-PO(OCH ₂ CH ₃) ₂	1.6	3.6	-0.2	3.4
-PS(OCH ₂ CH ₃) ₂	6.1	2.8	-0.4	3.4
-SiH ₃	-0.5	7.3	-0.4	1.3
-Si(CH ₃) ₃	11.6	4.9	-0.7	0.4
-Sn(CH ₃) ₃	13.4	7.4	-0.2	-0.3
-Pb(CH ₃) ₃	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.

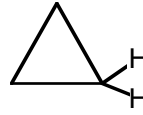
Geminale Kopplungen ($^2J_{1H^1H}$):



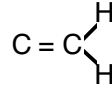
10 - 14



0 - 20

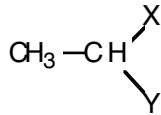


2 - 5

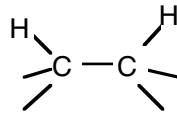


0 - 4

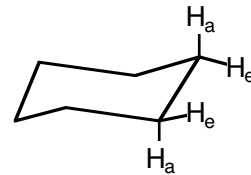
Vicinale Kopplungen ($^3J_{1H^1H}$):



6 - 8



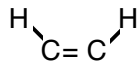
0 - 18



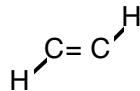
aa: 6 - 13

ae: 2 - 4

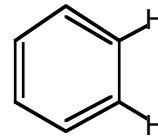
ee: 2 - 4



5 - 14

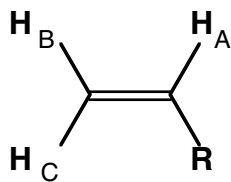


12 - 18



6 - 10

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



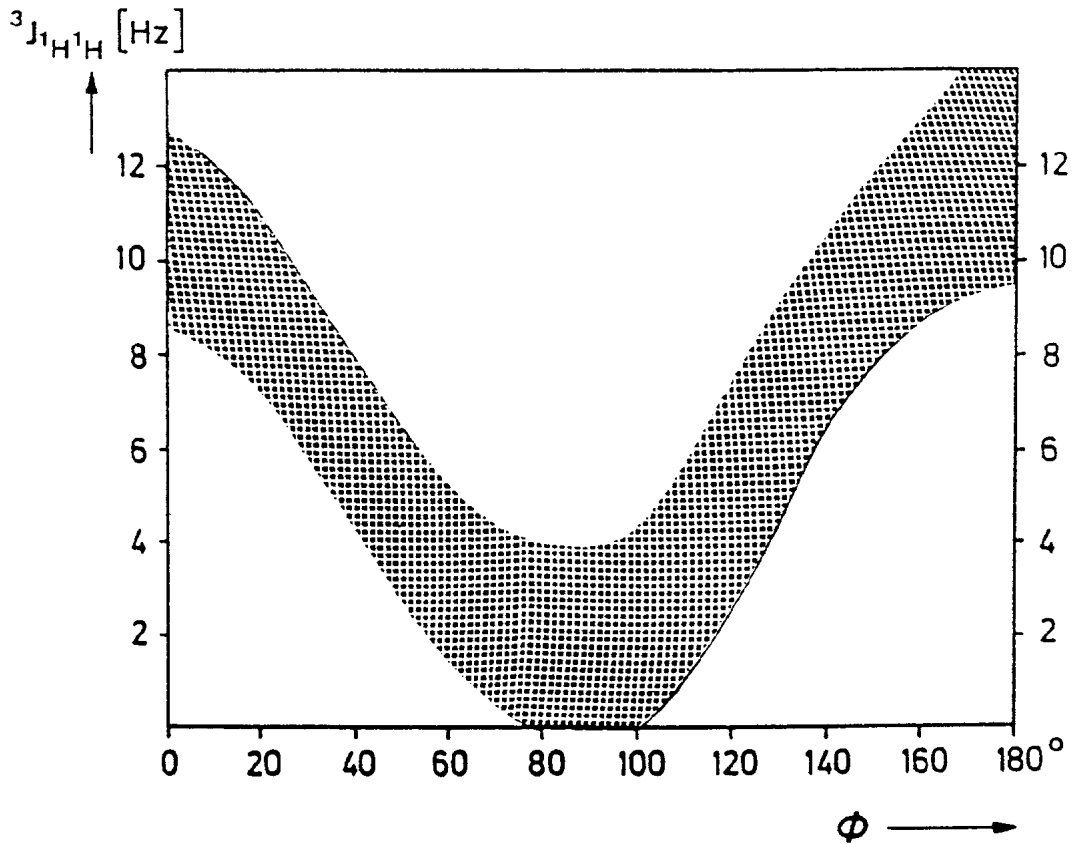
R	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}
H-	11.6	19.1	2.5
CH ₃ -	10.0	16.8	2.1
Phenyl-	11.1	17.9	1.0
CH ₃ O-	7.0	14.1	(-)2.0
CH ₃ CO-	10.7	18.7	1.3

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

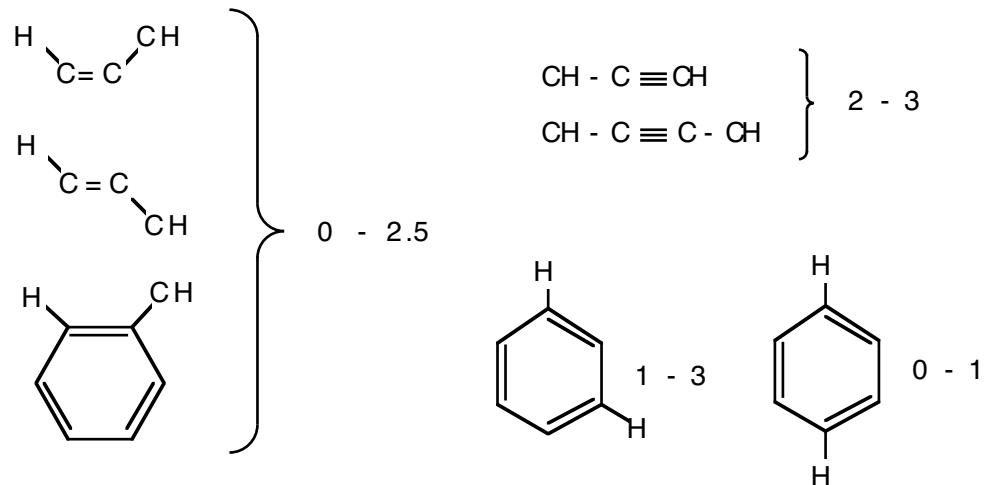
$$^3J_{1H^1H} [\text{Hz}] = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi$$

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 ($\approx {}^4J_{1H1H}$):



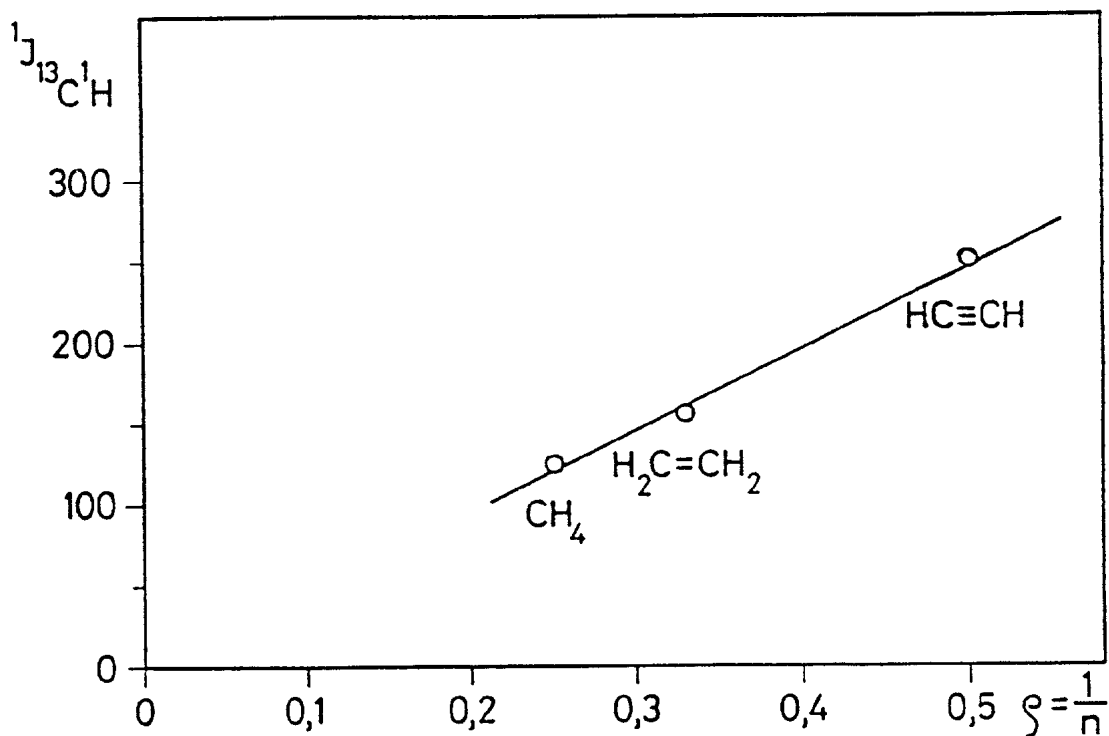
Übersicht über die Bereiche der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten

($|J|$ in Hz)

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

CH_4	125	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	156
CH_3NH_2	136		
CH_3OH	142		
CH_3NO_2	146		156
CH_3Cl	150		
CH_2Cl_2	178		
CHCl_3	211	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	249

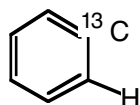
Für Kohlenwasserstoffe ist diese Kopplungskonstante ein Mass für den s-Charakter $\rho = 1/n$ der Hybridisierung sp^{n-1} am betreffenden Kohlenstoffatom:



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

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

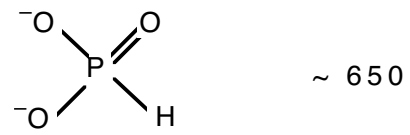
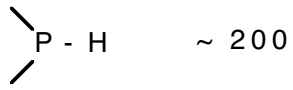
$^{13}\text{CH}_2 = ^{13}\text{CH}_2$ 67.6

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

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

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

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

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

		$ J _{\text{PH}}$	$ J _{\text{PC}}$
CH a	(a)	0.5	14
CH b	(b)	14	15
CH c	(c)	0	11
CH d	(d)	0	0

		$ J _{\text{PH}}$	$ J _{\text{PC}}$
CH a	(a)	8	6
CH b	(b)	1	7
CH c	(c)	0	0
CH d	(d)	0	0

¹H-Chemische Verschiebungen in monosubstituierten Alkanen (δ in ppm relativ zu TMS)

Substituent	Methyl -CH ₃	Ethyl -CH ₂ -CH ₃		n-Propyl -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃		Isopropyl -CH -CH ₃		t-Butyl -CH ₃
-H	0.23	0.86	0.86	0.91	1.33	0.91	1.33	0.89
-CH=CH ₂	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 ₃	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 ₂ -p-Tolyl	3.70	4.07	1.30	3.94	1.60	0.95	4.70	
-NH ₂	2.47	2.74	1.10	2.61	1.43	0.93	3.07	1.15
-NHCOCH ₃	2.71	3.21	1.12	3.18	1.55	0.96	4.01	1.28
-NO ₂	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 ₃	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 ₃	2.01	2.28	1.12	2.22	1.65	0.98	2.48	1.16
-CONH ₂	2.02	2.23	1.13	2.19	1.68	0.99	2.44	1.22
-C(CH ₃)=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

¹³C-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 ₃	-CH ₂	-CH ₃	-CH ₂	-CH ₂	-CH ₃	-CH	-C	-CH ₃
-H	-2.3	6.5	6.5	16.1	16.3	16.1	16.3	23.3	24.6
-CH=CH ₂	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 ₃	60.9	67.7	14.7	74.5	23.2	10.5	72.6	72.7	27.0
-OCH ₂ CH ₃	57.6	66.0	15.4	72.5	23.2	10.7	(70.1)	(70.2)	(27.5)
-OCH(CH ₃) ₂	54.9	(63.5)	(15.7)				68.5	73.0	28.5
-OC(CH ₃) ₃	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 ₂		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 ₃	51.5	60.4	14.4	66.2	22.4	10.5	67.5	79.9	28.1

¹³C-Chemische Verschiebungen in monosubstituierten Alkanen (Forts.)

(δ in ppm relativ zu TMS)

Substituent	Methyl -CH ₃	Ethyl -CH ₂ -CH ₃	n-Propyl -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Isopropyl -CH -CH ₃	t-Butyl -C -CH ₃
-NH ₂	28.3	36.9	44.6	43.0	47.2
-NHCH ₃	38.2	45.9	54.0	50.5	50.4
-N(CH ₃) ₂	47.6	53.6	61.8	55.5	53.6
-NHCOCH ₃	26.1	34.4	40.7	40.5	49.9
-NC	26.8	36.4	43.4	45.5	54.0
-NO ₂	61.2	70.8	77.4	78.8	85.2
-SH	6.5	19.1	26.4	29.9	41.1
-SCH ₃	19.3	19.7	27.6	27.4	35.0
-SSCH ₃	22.0	31.8			
-SOCH ₃	40.1	14.7			
-SO ₂ CH ₃	42.6	48.2	56.3	53.5	57.6
-SO ₂ Cl	52.6	60.2	67.1	67.6	74.2
-SO ₃ H	39.6	46.7	53.7	52.9	55.9
-CHO	31.3	36.7	45.7	41.1	42.4
-COCH ₃	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 ₃	20.6	27.2	35.6	34.1	38.7
-CONH ₂	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

¹³C-Chemische Verschiebungen von Carbonylgruppen (δ in ppm relativ zu TMS)

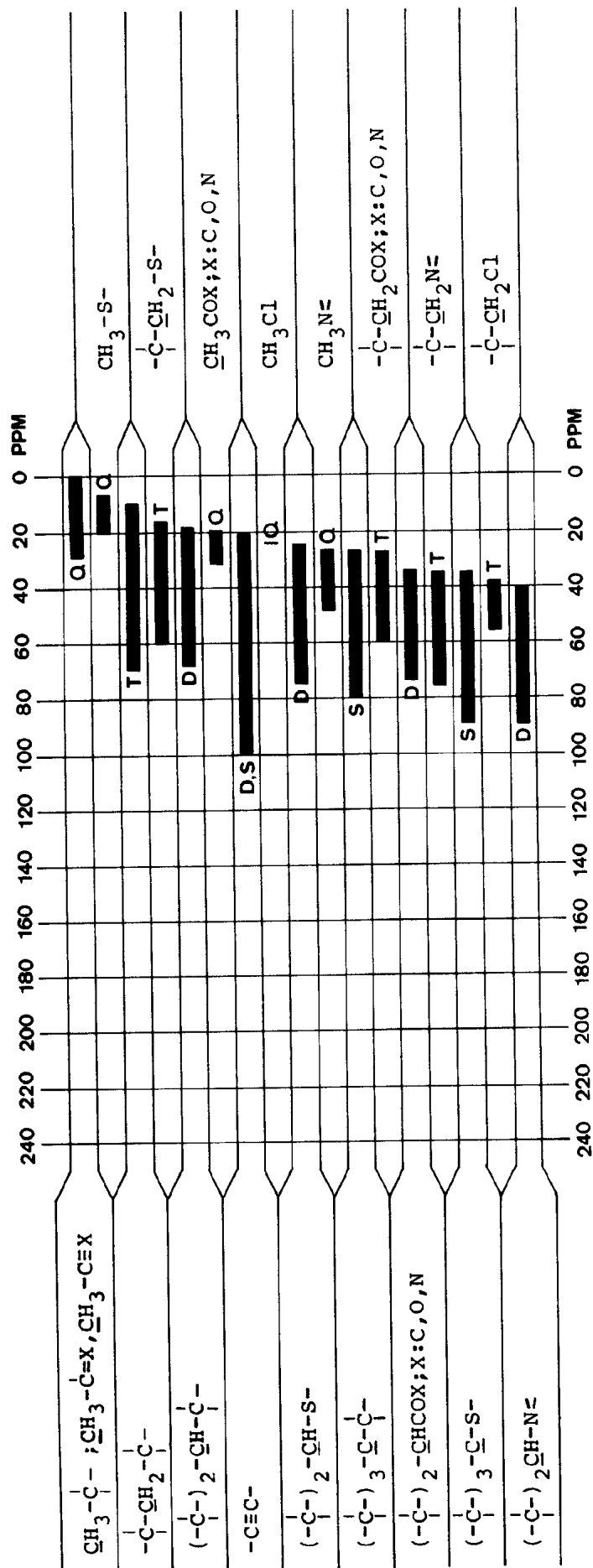
R	R-CHO	R-COCH ₃	R-COOH	R-COO ⁻	R-COOCH ₃	R-CONH ₂	R-COOCOR	R-COCl
-H	197.0	199.7	166.3	171.3	161.6	167.6	158.5	
-CH ₃	200.5	206.7	176.9	182.6	171.3	173.4	167.4	170.4
-CH ₂ CH ₃	202.7	207.6	180.4	185.1	173.3	177.2	170.3	174.7
-CH(CH ₃) ₂	204.6	211.8	184.1		177.4		172.8	178.0
-C(CH ₃) ₃	205.6	213.5	185.9	188.6	178.8	180.9	173.9	180.3
-n-C ₈ H ₁₇	202.6	207.9	180.7	183.1	174.4	176.3	169.4	173.8
-CH ₂ Cl	193.3	200.1	173.8	175.9	167.8	168.3	162.1	167.7
-CHCl ₂		193.6	170.3	171.8	165.1		157.6	165.5
-CCl ₃	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 ₂	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

[illegible]

[illegible]

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

