

SPEKTROSKOPIE

ANALYTIK HS18
ZOE MARTI

INHALT

1	Massenspektrometrie (MS).....	2
1.1	Das Wichtigste in Kürze.....	2
1.2	methode.....	2
1.3	anwendung der massenspektrometrie.....	3
1.3.1	molmassenbestimmung.....	3
1.3.2	Molekülion.....	3
1.3.3	Elementaranalyse.....	3
1.3.4	Analyse stabiler Isotope.....	4
1.3.5	konstitutionsanalyse.....	4
1.4	Analyse.....	6
2	Infrarot- (IR) und Elektronen- (UV/VIS)-Spektroskopie.....	7
2.1	Elektromagnetische Strahlung.....	7
2.2	spektren.....	7
2.3	IR-Spektroskopie.....	7
2.3.1	aufnahmetechnik.....	8
2.3.2	Molekülschwingung.....	8
2.3.3	Temperatur und Konzentration.....	9
2.4	Hinweise zur Interpretation.....	9
2.5	UV-Spektroskopie.....	10
3	NMR – Kernresonanzspektroskopie.....	10
3.1	Chemische Verschiebung.....	11
3.1.1	Abschirmung.....	11
3.1.2	Isochronie.....	11
3.2	Kopplungsmuster.....	11
3.2.1	Magnetische Äquivalenz.....	12
3.2.2	Kopplungsordnung.....	12
3.3	¹ H-NMR-Spektren.....	13
3.3.1	Integrale.....	13
3.3.2	Auswertung von ¹ H-Spektren.....	13
3.4	¹³ C-NMR-Spektren.....	14
3.4.1	Auswertung von ¹³ C-NMR-Spektren.....	15

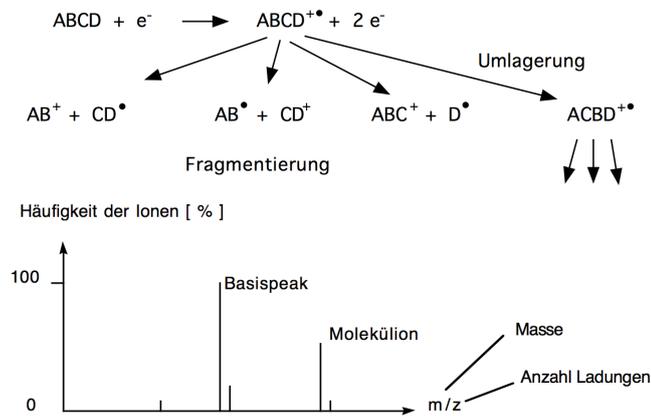
1 MASSENSPEKTROMETRIE (MS)

1.1 DAS WICHTIGSTE IN KÜRZE

- Eine spektroskopische Methode, aber nicht herkömmlich, da **nicht mit Photonen beschossen** wird, sondern mit **höchstreaktiven Elektronen**
⇒ Beschuss (meist durch Elektronenstossionisation/EI) führt nicht nur zu **Ionisierung** sondern auch zu starker **Anregung**, was Bruch zu **Fragmenten** induziert (chemische Fragmentierung)
⇒ Mehrheit der Fragmente **positiv geladen**
⇒ sehr instabile Fragmente zerfallen so schnell, dass sie im Spektrum nicht erfasst werden
- **Elektrische (E)** und **magnetische Felder (B)** erlauben Trennung der Fragmente **nach Masse pro Ladung** (= m/z, auf x-Achse)
- **Isotope** sind Variationen desselben Elements, die sich in der Anzahl Neutronen und damit der Masse unterscheiden. Elemente bestehen meist aus **Isotopengemischen** (C hat z.B. 2 Isotope: ¹³C und ¹²C).
- Die **leichtesten Isotope** sind immer zufällig auch immer die **häufigsten** (z.B. ³⁴S < ³³S < ³²S)
- **Isotopensignale**: Spezies, die auch Isotope enthalten, die nicht die häufigsten ihres Elements sind (z.B. ¹³C)
- **F, P und I** sind die einzigen **monoisotopischen** Elemente
- **MS-Diagramme** werden üblicherweise als **Strichdiagramme** dargestellt:
⇒ Jeder Strich = ein (oder mehrere) **ionisierte Fragmente** (Molekülion/M⁺), die aus den **häufigsten** (leichtesten) **Isotopen** bestehen und dieselbe bestimmte Masse besitzen
⇒ **Signalstärke** (y-Achse) spiegelt **Häufigkeit** der Fragmente wider und gibt Aufschluss über den Fragmentierungsvorgang (siehe **Fragmentierungsregeln** unter 1.3.5)
⇒ Position auf der **x-Achse** spiegelt **Masse pro Ladung** (m/z) wider. Da zu 99% z = 1, gelten x-Werte praktisch als Masse
- Oft ist das Signal am weitesten rechts (schwerstes Fragment) auch das **Molekülion**. Um dies jedoch sicher zu prüfen, müssen alle Massenunterschiede (Δm) im Spektrum **chemisch sinnvoll** sein. Falls folgende Differenzen (chem. nicht sinnvoll) vorhanden sind, ist das schwerste Signal daher nicht das Molekülion:
⇒ Δm = 3, 21 und 37, wenn Δm = 1 fehlt
⇒ Δm = 4-14
⇒ Δm = 22-24
- **Atommassen**: sind geradezu ganze Zahlen und werden daher meist auf nächste ganze Zahl gerundet (= **nominale** Atommasse). Diese Zahl entspricht nicht genau der im Periodensystem aufgeführten Masse, welche ein Mittel aus allen Isotopenmassen darstellt (mittlere Atommasse)

1.2 METHODE

1. **Probenzufuhr**
2. **Ionenerzeugung**: meist durch Elektronenstossionisation (EI) wird Probe (gasförmig) mit hochreaktiven Elektronen beschossen und dadurch ionisiert. Es entstehen mehrheitlich positive Ionen.
3. **Massentrennung**: Population entstandener Ionen wird nach **Masse pro Ladung** (m/z) aufgetrennt
4. **Registrierung, Messung**



- **Basispeak:** das stärkste Signal, wird als 100% Intensität bestimmt. Alle anderen Signale stehen für weitere Fragmente in rel. Häufigkeit zum Basispeak.
- **Isotopensignale:** Gemisch aus verschiedenen Signalen desselben Elements, die sich aus einem Gemisch verschieden schwerer Isotope ergeben (z.B. ^{13}C und ^{12}C).
- **Molekülion:** einfach geladenes unfragmentiertes Molekül

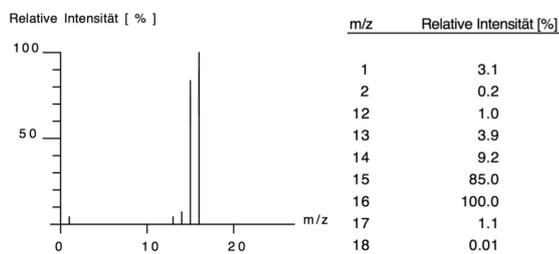


Figure 1: EI-Massenspektrum von Methan (CH_4).

1.3 ANWENDUNG DER MASSENSPEKTRONOMIE

1.3.1 MOLMASSENBESTIMMUNG

Da viele Naturstoffe als **Isotopengemische** mit unterschiedlichen Massen vorkommen, muss die Atommasse verschieden definiert werden. Während der Ionisation (Verlust von $1e^-$) ändert sich Masse kaum ($\Delta m = 10^{-3}\text{u}$).



Ist das entstehende Ion M^{+*} stabil genug ($t_{1/2} \geq 10^{-5}\text{s}$), so kann dessen relative Molmasse (M_r) registriert werden (rel. zu Basispeak).

Monoisotopische Atommasse	<ul style="list-style-type: none"> • Masse eines spezifischen Isotops • Nahezu ganze Zahlen • z.B. $^{35}\text{Cl} = 34.9689\text{ u}$ und $^{37}\text{Cl} = 36.9659\text{ u}$
Nominale Atommasse	<ul style="list-style-type: none"> • Auf nächste Zahl gerundete monoisotopische Atommasse • z.B. $^{35}\text{Cl} = 35$
Mittlere Atommasse	<ul style="list-style-type: none"> • monoisotopische Atommasse, die nach natürlicher Häufigkeit aller anderen Isotope desselben Elements gewichtet wurde • mittlere Atommasse wird in PSE angegeben • z.B. $^{35}\text{Cl} = 57.77\%$ und $^{37}\text{Cl} = 24.23\%$ ergibt mittlere Atommasse von 35.4527 u

Monoisotopische und nominale Massen von ganzen Molekülen und Fragmenten werden definitionsgemäss aus der Kombination der häufigsten Isotope gebildet. Diese sind zeitgleich die leichtesten.

Beispiel: CH_3Br (nach obiger Definition)

M^{+*} ergibt sich aus Summe der häufigsten Isotope (^{12}C $^1\text{H}_3$ ^{79}Br), also $m/z = 94$ und nicht 95, was die mittlere Atommasse angibt. Es werden aber auch Fragmente entstehen, die andere Isotopengemische und damit eine andere Masse aufweisen (z.B. $m/z = 97$ für ^{13}C $^1\text{H}_3$ ^{81}Br oder $m/z = 96$ für ^{12}C $^1\text{H}_3$ ^{81}Br).

1.3.2 MOLEKÜLION

1.3.2.1 DEFINITION & EIGENSCHAFTEN

Das Molekül ist generell das schwerste Ion und ergibt sich aus der Summenformel unter Verwendung der Masse der häufigsten Isotope. Molekülionsignale von komplexen und/oder labilen Verbindungen sind jedoch oft nicht sichtbar (\Rightarrow **weiche Ionisierungsmethoden** nötig!).

1.3.2.2 REGELN

- M^{+*} ist ein **Radikal-Kation** & hat somit eine **ungerade Ladungszahl**
- M^{+*} ist **geradzahlig**, wenn **Atommasse und Wertigkeit** enthaltener Elemente/Isotope alle entweder **gerade** oder **ungerade** sind
- Aus M^{+*} können nur Fragmente abgespalten werden, die um chemisch sinnvolle Massendifferenzen (Δm) kleiner sind. **Nicht sinnvoll** sind:
 - $\Rightarrow \Delta m = 3, 21$ oder 37 wenn $\Delta m = 1$ fehlt
 - $\Rightarrow \Delta m = 4-14$ und $22-24$
- M^{+*} einer Verbindung muss **alle Elemente enthalten**, die als **Fragmente nachweisbar** sind
- M^{+*} ist das Ion mit **niedrigstem Auftrittspotential**
- **Intensität (I)** von M^{+*} ist **proportional zum Probendruck**
- Wenn **kein** M^{+*} vorhanden kommen **nur M_r** in Frage, die **sinnvolle Δm** zu allen beobachtbaren Fragmenten aufweisen
- $[\text{M}+\text{H}]^+$ ist bei EI-MS polarer Verbindungen ein häufiges **Nebenprodukt**
- Intensität von $[\text{M}+\text{H}]^+$ ändert sich **prop. zum Quadrat des Probendrucks**
- Bei chem. Ionisation, Feldionisation, Felddesorption und FAB werden Ionen durch Entzug oder Abgabe von H^+ erzeugt, sodass mehr $[\text{M}+\text{H}]^+$ als M^{+*} entstehen, resp. $[\text{M}-\text{H}]^+$ für Anionen M^- .

1.3.3 ELEMENTARANALYSE

1.3.3.1 HINWEISE AUS DER ISOTOPENVERTEILUNG

Folgende Elemente zeigen Isotopengemische **konstanter Häufigkeit** und können daher anhand ihrer **charakteristischen Intensität** identifiziert werden:

C-Isotope: ^{13}C und ^{12}C

- 98.9% aller C-Atome sind ^{12}C Isotope. Damit ist das M^{+*} Signal ^{12}C .

- ^{13}C hat die relative Häufigkeit von 1.1% und kann damit als Signal bei $M^+ + 1$ erkannt werden, das ca. 1/100 der Intensität des M^+ Signals entspricht
- Signale durch H-Umlagerung $[\text{M}+\text{H}]^+$ werden dem C-Signal überlagert, sodass nur Aussage über **maximale** C-Zahl möglich ist

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

I-Isotop: ^{127}I

Erkennbar an **auffallend kleiner Intensität** bei $M^+ + 1$, da Masse von M^+ bereits sehr gross (127u).

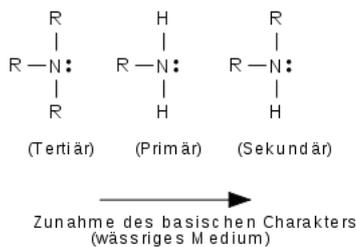
S, Si, Cl und Br-Isotope

- Erkennbar an Signal bei $M^+ + 2$, dessen Intensität einen bestimmten Prozentsatz des Signals bei M^+ besitzt:
 - $\Rightarrow S^+ + 2 = 4.4\%$
 - $\Rightarrow Si^+ + 2 = 3.4\%$
 - $\Rightarrow Cl^+ + 2 = 32.4\%$
 - $\Rightarrow Br^+ + 2 = 98\%$
- Signale dieser Isotope verstärken ^{13}C Signal bei $M^+ + 1$
- Besonders **Halogene** zeigen auffallende Intensitätsverteilung mit Signalen, die **je um zwei Einheiten auseinanderliegen** (siehe T2)

1.3.3.2 HINWEISE AUS CHARAKTERISTISCHEN MAssEN-DIFFERENZEN UND MAssEN (T3-T9)

F Erkennbar an m/z von **$\text{HF}^+ = 20$** und Intensitätssignalen bei **$M^+ - 19$ und -20**

N **Ungerades M^+** bei ungerader Anzahl N
 $M^+ - 16$ und -17 , aber ohne -18 bei primären Aminen
Aliphatische N-Fragmente: $m/z = 30, 44, 58, \dots + n \cdot 14$
Aromatische N-Fragmente: $\Delta m = 27$ für HCN-Eliminationen, mit Übergangssignalen

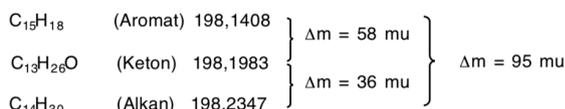


O **$\Delta m = 18$** für H_2O -Elimination $\Rightarrow M^+ - 18$
Aliphatisch: $m/z = 31, 45, 59 \dots + n \cdot 14$ sowie $32, 46, 60 \dots + n \cdot 14$
2 O-Atome, wenn S fehlt: $m/z = 47, 61, 75 \dots + n \cdot 14$
CO-Eliminierung: $\Delta m = 28$
Aromatische Fragmente: $\Delta m = 28$ und Übergangssignale

1.3.3.3 GENAUE MAssENMESSUNG

Ionen gleicher nominaler Masse unterscheiden sich in ihrer monoisotopischen Masse:

Beispiel: $m/z = 198$



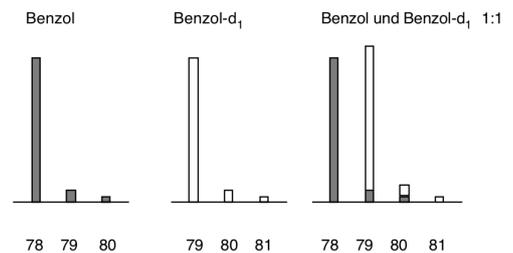
Hier einige wichtige Massendifferenzen Δm :

$^{12}\text{C}^1\text{H}_4$	>	^{16}O	36 mu
$^{14}\text{N}^1\text{H}_2$	>	^{16}O	23,8 mu
$^{12}\text{C}^1\text{H}_2$	>	^{14}N	12,5 mu
$^{12}\text{C}^1\text{H}$	>	^{13}C	4,5 mu
$^1\text{H}_2$	>	^2H	1,5 mu

1.3.4 ANALYSE STABILER ISOTOPE

- Stabile Isotope werden zur Markierung von Verbindungen verwendet (z.B. markierte Glucose in Gehirnbildgebungen)
- Häufig verwendet werden ^2H , ^{13}C , ^{18}O , ^{15}N
- Die Molmasse wird dadurch um Δm (schwere-leichte Isotope) erhöht, ohne dass die Moleküle ihre chem. Eigenschaften ändern

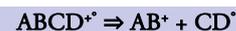
Beispiel: M^+ -Bereich für Benzol (bei tiefer Elektronenenergie)



1.3.5 KONSTITUTIONSANALYSE

- Ionisierte Moleküle werden angeregt, was chem. Reaktionen induziert
 - \longrightarrow Homolyse (einzelnes Elektron)
 - \longrightarrow Heterolyse (Elektronenpaar)
- Hohe Verdünnung (10^{-9} bar) ermöglicht fast nur monomolekulare Abbaureaktionen \Rightarrow neutrale und kleine geladene Ionen/Fragmente
- Parameter, die Reaktionsverlauf bestimmen:
 - \Rightarrow Stabilität der Bruchstücke (geladen vs. neutral)
 - \Rightarrow Anregungsenergie
 - \Rightarrow Bindungsenergie
 - \Rightarrow freie Enthalpie entlang der Reaktionskoordinate
- Intensitäts- und Massenverteilung der entstandenen Bruchstücke werden verwendet, um Konstitution abzuleiten

1.3.5.1 EINFACHE FRAGMENTIERUNG



Folgende Regeln zeigen auf, welche Einfachbindungen in einem Molekül am leichtesten zu brechen sind:

Regel I Die **Stabilität** des Fragments (geladen oder neutral) bestimmt Verlauf der Fragmentierung.

- Regel I ist allgemein gültig und Grundlage der Regeln II-V
- Bei σ -Bindungsspaltungen (EB-Brüche) werden beide bindenden e⁻ aufgeteilt \Rightarrow **ungeradzahlige m/z-Fragmente**
- Solche Fragmente können auch durch Bruch zweier EB in cyclischen Verbindungen geformt werden. Meist werden aber vor dem zweiten Bruch H-Atome verschoben (Umlagerung).

Typische Reihe für **Alkane**:

$$m/z = 29, 43, 57, \dots + n \cdot 14 \quad C_n H_{2n+1}$$

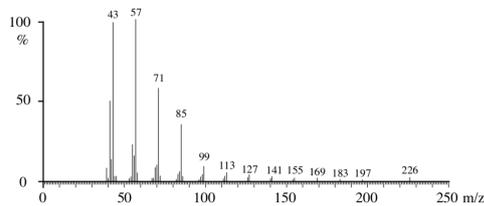
$$27, 41, 55, \dots + n \cdot 14 \quad C_n H_{2n-1}$$

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

Geradzahlige Bruchstücke zeigen die Reihe $C_n H_{2n}$:

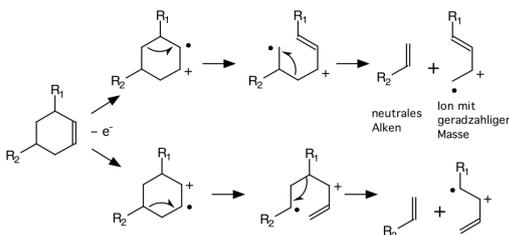
$$m/z = 28, 42, 56, \dots + n \cdot 14 \text{ an.}$$

Beispiel von unverzweigtem **Hexadecan**:



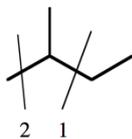
- **Summenformel:** $C_{16}H_{34}$
- **Masse total:** $16 \cdot 12.011 + 34 \cdot 1.01 = 226 \text{ u}$
- **Fragmente:** Durch Massendifferenzen identifizierbar...
 $\Rightarrow \Delta m = 29$ könnte C_2H_5 sein
 $\Rightarrow \Delta m = 14$ könnte CH_2 sein
- **Basispeak:** bei $m/z = 57$, was auf C_4H_9 hindeutet

Wichtiger Sonderfall der bei zwei EB-Spaltungen ist **Retro-Diels-Alder Spaltung** von **Cyclohexenen**:



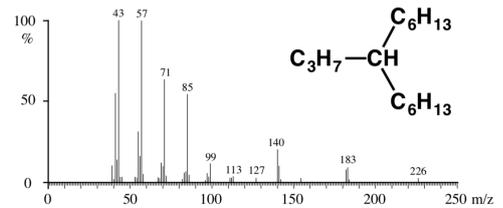
Regel II

C-Ketten werden **bevorzugt an Verzweigungen gebrochen** und mit Präferenz für den **Verlust des grössten Alkylradikals**. Die Intensität des Signals von M^+ nimmt mit zunehmender Verzweigung ab.



- 1: Spaltung bevorzugt, da das grössere Ethyl- statt Methylradikal gebildet wird
- 2: zwar auch neben Verzweigung, aber kleineres Methylradikal, das abgespalten wird

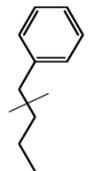
Als Konsequenz entstehen starke Signale bei Fragmenten, die durch Verzweigungsbrüche entstehen:



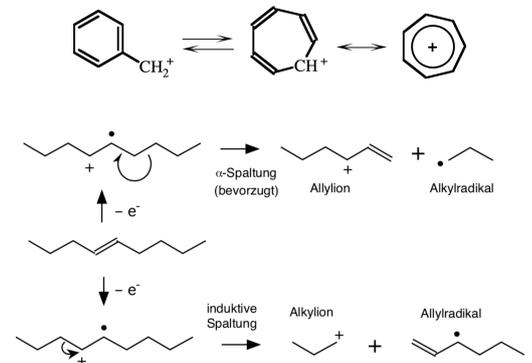
- Starkes Signal bei $m/z = 43$ für C_3H_7
- Starkes Signal bei $m/z = 85$ für C_6H_{13}

Regel III

Doppelbindungen fördern die Spaltung allylischer/bezylischer Verbindungen (radikalinduzierte α -Spaltung). Die Regel ist **bevorzugt in Aromaten** und nicht für einfache DB anzuwenden (wegen H-Umlagerung).



Die oben gezeigte Spaltung ist ebenfalls bevorzugt, da sie ein **resonanzstabilisiertes Kation** hervorbringt (**Hückelaromat** mit $6e^-$):



Alkene:

- **vorgelagerte H-Verschiebung** machen DB-Erkennung oft unmöglich, aber die Signale sind aufgrund der **höheren Stabilität** stärker als jene von Alkanen.
- **Ladung** an Fragment mit DB lokalisiert

Typische Reihe für **Alkene**:

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

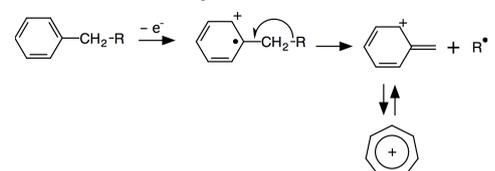
Alkylreste ($C_n H_{2n+1}$) haben ebenfalls starke Signale, aber für ihre Intensität gilt:

$$C_n H_{2n-1} > C_n H_{2n+1}$$

Geradzahlige Bruchstücke zeigen wiederum die Reihe $C_n H_{2n}$:

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

Aromaten: da H-Isomerisierungen hier ungünstiger sind, sind Aromatensignale einfacher auszumachen...



<p>$m/z = 39, 51/53, 63/65, 77-79, 91, 105, \dots + n-14$ bei Alkylbenzolen</p> <p>$m/z = 76/77, 89/90, 101/102$ bei reinen und kondensierten Aromaten</p> <p>Heteroatome verschieben Aromaten-Maxima:</p> <ul style="list-style-type: none"> N um 1 O um 2 <p>Regel II auch für Alkene und Aromaten mit Alkylketten anwendbar, aber Regel III vorrangig.</p>
--

<p>Regel IV</p> <p>Heteroatome (<i>e</i>-Donoren) fördern α-Spaltungen. Spaltungen finden also nicht direkt am Heteroatom, sondern daneben statt.</p>

<p>Regel V</p> <p>Wird durch induktive Spaltung direkt die Bindung zu einem elektronegativen Heteroatom gebrochen, wird Ladung bevorzugt auf C-Atom geschoben.</p> <p>Beispiel: Ester</p> <p>Dies bedeutet, dass praktisch nur das Fragment mit dem ladungstragenden C im Spektrum erfasst wird (\Rightarrow hohes Signal bei 43 für $C_2H_3O^+$), während das andere, neutrale (hier: 139), ein viel kleineres Signal generiert.</p>
--

<p>Regel VI</p> <p>Unspezifische H-Umlagerungen erschweren Lokalisation von DB, Substituenten und schweren Isotopen ein. Spezifische H-Umlagerungen hingegen können wertvolle Informationen liefern, was an der McLafferty-Umlagerung klar wird:</p> <p><i>DB, Aromaten und Heteroatome (H-Akzeptoren) mit einem γ-ständigen H (3 Bndg. entfernt) fördern α-Spaltungen und führen zu leicht-detektierbaren geradzahligen Fragmenten. Die Reaktion läuft über einen 6-gliedrigen Übergangszustand.</i></p> <p>Beispiel: Keton</p> <ul style="list-style-type: none"> Sind mehrere H-Atome in γ-Stellung vorhanden, finden Brüche und Umlagerung ebenfalls dort statt \Rightarrow mehrere geradzahlige Fragmente
--

<ul style="list-style-type: none"> Ketone mit 2 α-Methylgruppen und zwei γ-H-Atomen liefern durch Spaltung Aceton \Rightarrow Alkanone sind Ketone mit zwei verzweigten oder geradlinigen Alkylresten. Sie folgen der Reihe $m/z = 58, 72, 86 \dots C_nH_{2n}O$ Ester ($X=O$) können ebenfalls beidseitig gespalten werden und folgen der geradzahligen Reihe $m/z = 60, 74, 88 \dots C_nH_{2n}O_2$ Amide können ebenfalls beidseitig gespalten werden und folgen der ungeradzahligen Reihe $m/z = 59, 73, 87 \dots C_nH_{2n+1}NO$ <p>Beispiel: Ester (Thioester), Amide</p> <ul style="list-style-type: none"> Aldehyde ($R=H$) liefern Umlagerungen mit $m/z = 44$

Das Wichtigste in Kürze:

- Heteroatome** und **Doppelbindungen** fördern α -Spaltung
- Retro-Diels-Alder-Spaltung** fördert zweifache Spaltung (= Öffnung) eines 6er Rings mit DB.
- Benzyl-Allylspaltung** führt zu α -Spaltung in **Aromaten** mit DB. Da Stabilität grösser ist als Allylspaltung, ist Signal stärker.

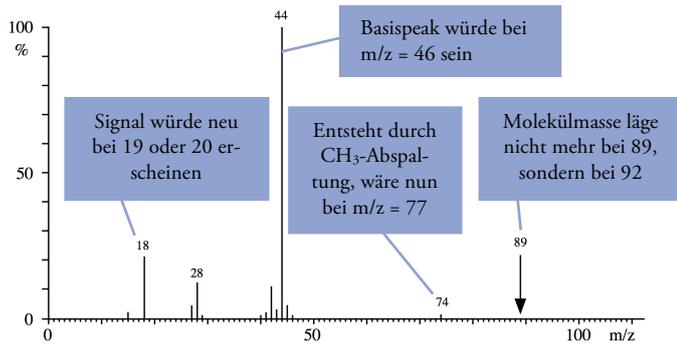
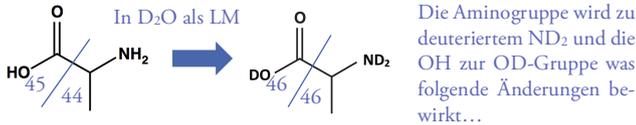
Wichtige Massenindikatoren:

m/z	Verbindung	m/z	Verbindung
1	H \cdot	33	HS \cdot
15	CH $_3\cdot$	35	Cl \cdot
16	NH $_2\cdot$	36	HCL
17	OH \cdot , NH $_3$	42	H $_2$ C=C=O, H $_2$ C=CH=CH $_3$
18	H $_2$ O	43	CH $_3$ C \cdot O, C $_3$ H $_7\cdot$
19	F \cdot	44	CO $_2$ (Aldehydumlagerung)
20	HF	45	CH $_3$ CH $_2\cdot$ O
26	C $_2$ H $_2$, CN \cdot	46	NO $_2$
27	HCN, H $_2$ C=C \cdot H	57	CH $_3$ CH $_2$ C \cdot O
28	CO, H $_2$ C=CH $_2$	58	(CH $_3$) $_2$ CO (Aceton)
29	CH $_3$ C \cdot H $_2$, HCO \cdot	77	C $_6$ H $_5\cdot$
30	H $_2$ CO	79	Br \cdot
31	CH $_3\cdot$ O	91	C $_6$ H $_5$ C \cdot H $_2$
32	CH $_3$ OH, S	127	I \cdot

1.4 ANALYSE

- Betrachte kleinere Massen und versuche mit Tabelle zu identifizieren
- Nominale Massen** (m/z) von Fragmenten sind immer **ungerade**, wenn es durch Bruch einer Einfachbindung entstanden ist und das Molekül als Ganzes keine exotischen Atome (insb. keine N) enthält
- Betrachte **Massendifferenzen** Δm höherer Signale. Übereinstimmungen mit kleinen Fragmenten deuten auf Abspaltungen.
- Betrachte **M+1** und **M+2** Signale:
 \Rightarrow **M+1** sollten der M-Signalintensität gemäss Tabelle T1 entsprechen
 \Rightarrow **starke M+2** Signale deuten auf **Halogene** hin (Cl, Br, I)

- Suche nach **Indikatoren**:
 - ⇒ 30, 86: N-Indikator
 - ⇒ 31/32, 59/60, 72/73: O-Indikator
 - ⇒ 45: O-, S-Indikator
 - ⇒ 47, 61, 75, 89: 2O-, S-Indikator
 - ⇒ 58: N-, O-Indikator
- Achtung**: Die Masse von Deuterium ist ca. **2u**, das von H-Atomen nur **1u**. Protonen, die in deuterierten LM also durch D ausgetauscht werden können (z.B. die Protonen von NH oder OH in Analytmolekülen) ändern ihre Masse und entsprechend die Signale im Massenspektrum!



- Bohr**: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$
 h: Planck'sche Konstante (6.626.10⁻³⁴ Js)
 c: Lichtgeschwindigkeit (3.108 m s⁻¹)

Folgende Größen charakterisieren eine bestimmte Strahlung:

- λ : Wellenlänge [nm = 10⁻⁹m], [µm = 10⁻⁶m]
- $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$: Wellenzahl [cm⁻¹]
- $\nu = \frac{c}{\lambda}$: Frequenz [Hz = s⁻¹]
- $\Delta E = h\nu$: Energie [J mol⁻¹], [kJ mol⁻¹]

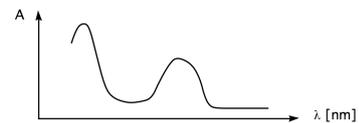
Der molekulare Extinktionskoeffizient (Energieaufnahme der Probe) ändert sich als Funktion der Wellenlänge (Strahlungsenergie):

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

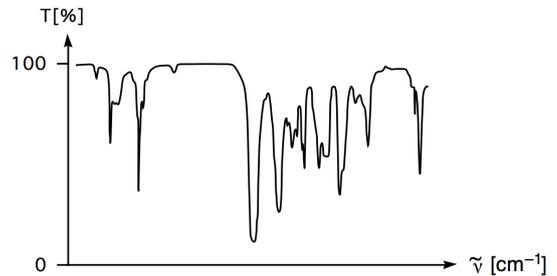
Es gilt: $[\epsilon] = \frac{1}{\text{mol cm}} \longrightarrow \frac{\text{Fläche}}{\text{Stoffmenge}}$ wobei $0 \leq \epsilon \leq \sim 100'000$

2.2 SPEKTREN

- Bei **Elektronenspektren** (UV/VIS) wird **Absorbanz** gegen **Wellenlänge** aufgetragen



- Bei **IR-Spektren** wird **Transmission** gegen **Wellenzahl** (= Kehrwert der Wellenlänge) aufgetragen:

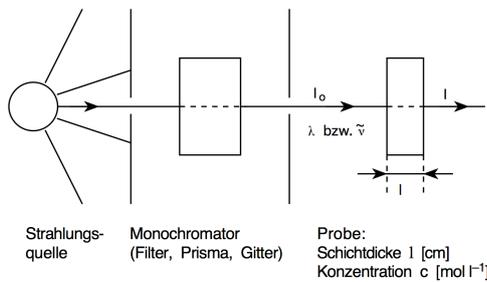


2.3 IR-SPEKTRONOMIE

- Untersucht WW zw. elektromagnetischer Strahlung von Wellenlängen **1-1000µm** (Infrarotbereich) mit Materie
- Wellenlängen werden in Form des Kehrwerts angegeben (= Wellenzahl, in cm⁻¹)
- IR-Spektren verlaufen von **4000-400cm⁻¹**
- Infrarotstrahlung bringt Moleküle zum schwingen entlang ihrer Bindungsachse (**Streckschwingung**)
- Die **Absorption** A der Strahlung ist maximal, wenn die Strahlungsfrequenz (ν_c) der **Eigenfrequenz** (ν) des Moleküls entspricht
- Molekülschwingungen können **nur angeregt** werden, wenn die Bindung polarisiert ist (**Dipol**)
- Fingerprint**: der Bereich im IR-Spektrum <1500cm⁻¹, wird hier nicht interpretiert. Es stellt die charakteristische Schwingung grösserer Molekülteile dar und ist eine wertvolle Quelle zur

2 INFRAROT- (IR) UND ELEKTRONEN- (UV/VIS)-SPEKTROSKOPIE

- IR- und UV/VIS-Spektroskopie untersuchen **Wechselwirkung zw. Materie und elektromagnetischer Strahlung**



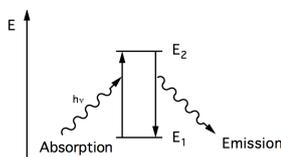
Bouguer-Lambert-Beersches Gesetz:

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

T = Durchlässigkeit (Transmittance)
 A = Extinktion, Absorption
 ε = Extinktionskoeffizient

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

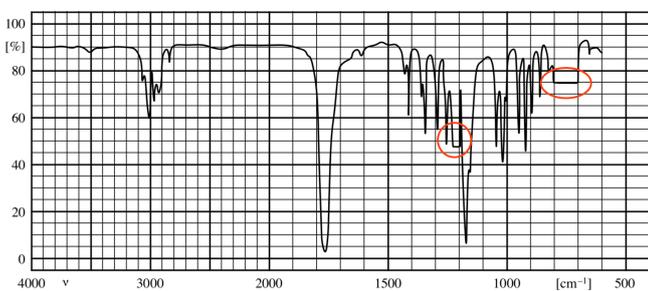
2.1 ELEKTROMAGNETISCHE STRALUNG



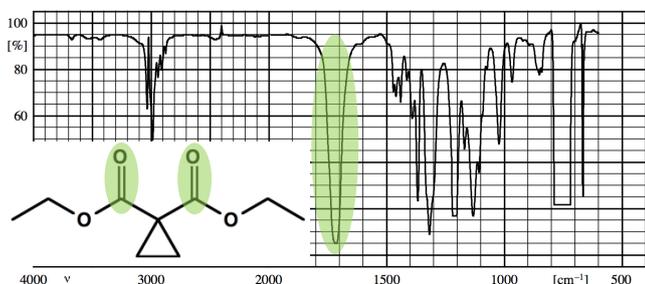
E₁, E₂: Energieniveaus der Zustände 1 bzw. 2

Überprüfung der Gleichheit zweier Spektra (ist charakteristisch für eine Verb.)

- **Aufnahmebedingungen:** als Lösungsmittel werden Stoffe verwendet, die im untersuchten Bereich möglichst nicht absorbieren (keine Signale generieren). Meist wird **Chloroform** (CH_2Cl_2) verwendet, da es kaum im Spektrum bemerkbar ist und keine WW mit Probenmolekülen eingeht. Nachteil sind jedoch **zwei Sperrgebiete** im Fingerprintbereich.
 ⇒ wenn Probe unlöslich ist, müssen alternative Methoden angewandt werden, bei denen Lösungsmittel und Probenspektrum überlagern entstehen (in Zusatzskript erwähnt, z.B. KBr-Pille, Nujol-Suspension)
- **Kompensation:** Subtraktion der LM-Signale vom IR-Spektrum, sodass reines Probenprofil entsteht
- **Sperrgebiete** (T18-T19): jene Bereiche/Wellenlängen, in denen die Absorption des Lösungsmittel maximal sind (= sie sind praktisch undurchsichtig). Diese Bereiche sind als perfekt horizontale Linien markiert (ist Konvention) und verhindern eine Kompensation und damit Interpretation.



- **Bandenschärfe:** hängt von der Eigenschaft und der WW von Molekülteilen ab. Besonders scharf sind starre Systeme (Ringe, Doppelbindungen). Verbreiterungen entstehen durch...
 ⇒ rotierende oder anderwärtig **konformations-flexible Molekülteile** (Jede mögliche Konformation absorbiert leicht anders)
 ⇒ **protische**¹ Verbindungen, die **intermolekulare** WW eingehen (breite Banden für Carbonsäuren, Alkohole...)
 ⇒ **symmetrie-äquivalente** identische Gruppen (siehe zwei Carbonyl-Verbindungen unten). Solche Gruppen zeigen identische Masse und Dipolmoment, schwingen aber trotzdem in leicht unterschiedlicher Frequenz (asymmetrisch & symmetrisch), was zu einer Bandenverbreiterung führt:



- **Konzentrationseffekte:** das Spektrum ist von der Probenkonzentration abhängig, wenn die Probenmoleküle miteinander in WW treten können (meist durch Bildung von Dimeren via H-Brücken). Wechselwirkende Moleküle können

dann separate eigene Banden bilden (z.B. bei 930cm^{-1} für H-Brücken). Hohe Konzentrationen oder Proben in fester Form (KBr-Pille oder Nujol-Suspension) verstärken die Effekte.

- **Bandenintensität** ist proportional zum Quadrat der Dipolmoment-Änderung (stärkere Dipole produzieren stärkere Signale)

2.3.1 AUFNAHMETECHNIK

- Bestrahlung der Probe mit IR-Licht und Aufnahme des Intensitätsverhältnisses zw. ein- und austretendem Licht (T in %)
- Die **Durchlässigkeit** der Probe wird als Mass der absorbierten **Energie** erfasst
- Vorwiegend werden **Fourier-Transformations-Spektrometer** verwendet: diese verwenden den gesamten Spektralbereich während der Messung und nicht nur monochromes Licht wie bei älteren Methoden
- Ja nach Probe muss ein anderes Verfahren angewandt werden...

Gasphase	Für sehr kleine Moleküle, die in Lösung starke LM-Effekte zeigen würden (insb. H-Brücken).
Lösung	<ul style="list-style-type: none"> • LM-Effekte und LM-Absorption in untersuchtem Bereich sollen minimiert werden • Wasser und Alkohole werden wegen hoher Eigenabsorption vermieden • Am besten geeignet: Tetrachlormethan oder Chloroform, in dem sich organischen Verbindungen lösen oder gut mischen lassen. • Weitere LM unten in Abb. 1
Feststoff	<ul style="list-style-type: none"> • Suspension in Öl: meist Paraffinöl (Nujol), aber wenn CH-Streckschwingungen detektiert werden sollen, muss Hexachlor- oder Hexafluorbutadien verwendet werden. • KBr-Pressling: Probe wird unter 10-100facher Menge KBr in einer Presse unter kaltem Fluss gesintert. KBr erzeugt gar keine Banden, ist aber hygroskopisch, was zu OH-Banden bei 3450cm^{-1} führen kann.

- **Lösungsmittel:** Wasser und Alkohole werden wegen hoher Eigenabsorption vermieden. Die

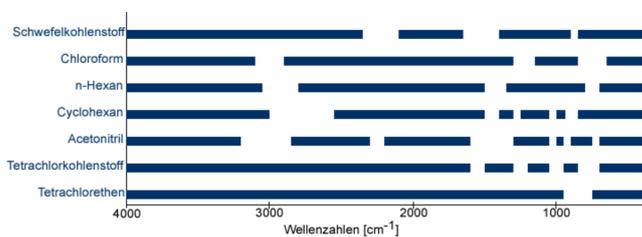
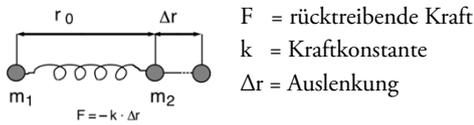


Abbildung 1: Durchlässigkeit verschiedener LM. In den dunklen Bereichen absorbieren die Lösungsmittel kaum bis gar nicht.

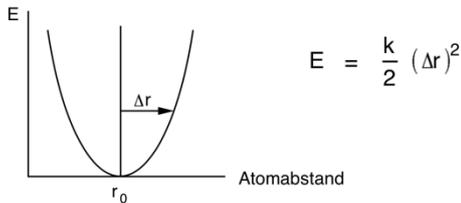
2.3.2 MOLEKÜLSCHWINGUNG

- **Zweiatomige** Moleküle oder isolierte Bindungen sind annähernd **harmonische Oszillatoren**, die entlang ihrer Bindungsachse schwingen (**Streck-/Valenzschwingung**)

¹ Mit funktioneller Gruppe, aus der ein H-Atom abgespalten werden kann (meist Wasser, Alkohole oder Carbonsäuren)



Die Energie der Schwingung hängt von der **Bindungslänge** (Δr) ab:



Die Schwingungsfrequenz ν ist hingegen **unabhängig** von Δr :

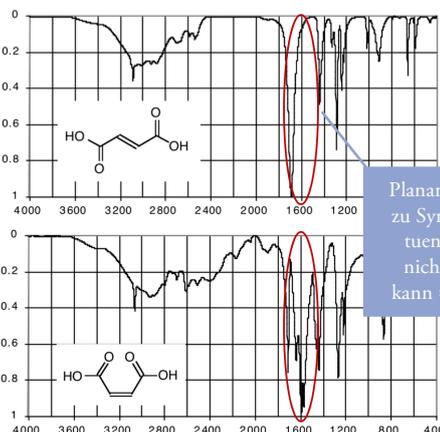
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ = reduzierte Masse

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

Verbindungen können nur **angeregt** werden (sind nur IR-aktiv), wenn sie ein Dipolmoment aufweisen. IR-inaktive (symmetrische) Bindungen wie N=N oder C=C können durch Anhängen verschiedener Substituenten aktiv gemacht werden:

IR-inaktive Form	Substitution	substituierte Form																		
	<table border="1"> <tr> <th>Substituent X</th> <th>Isomerie</th> <th>$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]</th> </tr> <tr> <td>H</td> <td>trans</td> <td>1419</td> </tr> <tr> <td></td> <td>cis</td> <td>1511</td> </tr> <tr> <td>OH</td> <td>trans</td> <td>1416</td> </tr> <tr> <td>NH₂</td> <td>trans</td> <td>1418</td> </tr> <tr> <td>N(CH₃)₂</td> <td>trans</td> <td>1410</td> </tr> </table>	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	Ist IR-aktiv:
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																		
 	<p><i>cis</i>- und <i>trans</i>-Substitutionen möglich. Beide führen zu sehr unterschiedlichen Spektren.</p> <p>Bei <i>trans</i>-Substitutionen, die zu planaren symmetrischen Bindungen führen (z.B. Fumarsäure) fehlt das Dipolmoment bei C=C noch immer, sodass C=C_{ST} noch immer nicht angeregt werden kann.</p>	<p><i>cis</i>-Substitution: Maleinsäure, ist IR-aktiv </p> <p><i>trans</i>-Substitution: Fumarsäure, ist nicht IR-aktiv </p>																		



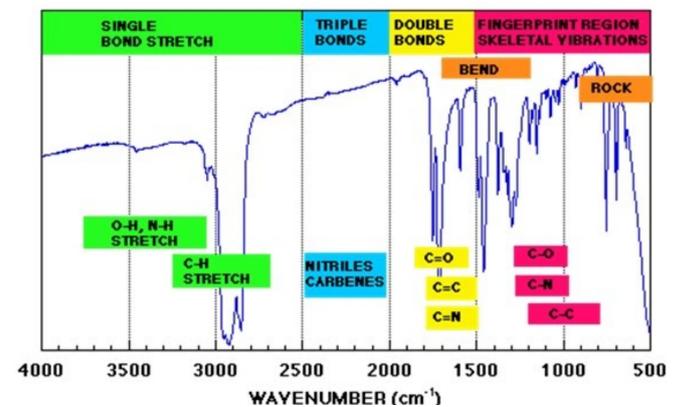
2.3.3 TEMPERATUR UND KONZENTRATION

- NH- und OH-Banden sind stark konzentrations- und temperaturabhängig, da H-Brücken ausgebildet werden können
- Starke H-Brücken wirken wie zusätzliche Oszillatoren, die mit den Streckerschwingungen der Moleküle gekoppelt werden ⇒ **Anregungsschwingung wird verändert**
- Hohe Konzentrationen** und **tiefe Temperaturen** verstärken Signale
- ABER: Intermolekulare H-Brücken führen zur **Verschiebung der Signalmaxima** bei höherer Konzentration und tiefer Temperatur, was zur Überdeckung der freien Streckerschwingungen führt
- Halbstarre Systeme** (z.B. Benzolring) wirken rücktreibende Kräfte auf auslenkende Atome, was diese wieder in Ruhelage bringt ⇒ **scharfe Banden mit minimaler Frequenzvariation** (in Benzolring sind Abweichungen von Basiswerten max. 20cm⁻¹)

2.4 HINWEISE ZUR INTERPRETATION

Hier die **Streckerschwingungen** verschiedener Verbindungen:

	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]		Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
C-H	2700-3300	Benzol	1600, 1580, 1500 und bei 1450
C-C	ca. 1000		
C=C	1550-1700		
C=O	1550-1900		
C≡C	2100-2260		
C≡N	2210-2260		



- Die oben gezeigten Schwingungen sind **Grundschiwingungen**: es können auch **Obertöne** entstehen, die Banden bei einem **Vielfachen** der Grundschiwingung generieren.
- Fingerprint** ist nicht zu interpretieren (Gebiet unter 1350 oder grob 1500cm⁻¹)
- Suche nach intensiven Banden** = stärkste Dipolmomente
- Überprüfung der Aufnahmebedingungen** ist notwendig: ⇒ charakteristische Banden von **Unreinheiten** ⇒ **Lösungsmittelspektrum** (meist Chloroform/CHCl₃) ⇒ **Sperrgebiete** (werden aus Konvention als horizontale Striche gezeichnet)
- Ähnliche Struktur ≠ ähnliche Spektren!** Spektren sind vielmehr von der räumlichen Anordnung und den Freiheitsgraden der Streckerschwingungen abhängig als von der Zusammensetzung.
- Anwesenheit einer Bande ist notwendig, aber nicht hinreichend**, um die Existenz einer bestimmten Atomgruppe zu

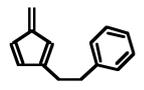
beweisen (starke H-Brücken können ebenfalls eigene Banden verursachen)

- **Abwesenheit** einer Bande ist hingegen ein **hinreichender** Beweis, dass eine Atomgruppierung nicht existiert (auch in Fingerprintbereich!)
- **Fermi-Resonanz**: typische Aufspaltung von Banden (insb. bei CH_{ST} von Aldehyden)

2.5 UV-SPEKTROSKOPIE

- Untersucht WW von elektromagnetischer Strahlung im Bereich von **180-800nm** mit Materie
- Ein **UV-Spektrometer** ist ein **beliebter Detektor** der **Flüssigchromatographie**
- Absorption (von Photonen im UV-Bereich) führt zur Anregung von Elektronen in **Chromophoren** (Systeme mit anregbaren Elektronen)
- **Kurzwellige Lichtspektren** (hohe Energie) sind extrem schwer zu interpretieren, da sie von fast jeder Substanz (auch LM) absorbiert werden ⇒ unspezifische Anregung oder sogar Fragmentierung (nicht nur Anregung, sondern chemische Reaktion)
- **Konjugierte Systeme** zeigen besonders hohes Potential zur UV-Absorption
- **Ab 6** konjugierten DB findet eine nennenswerte Absorption statt ⇒ charakteristische Färbung
- Je grösser die **Delokalisation** in Chromophoren, desto grösser der **Extinktionskoeffizient** und desto kleiner die benötigte **Anregungsenergie** ⇒ grösser die Wellenlänge, die für die Anregung benötigt wird, macht Messung einfacher
- Relevant ist das **längstwellige Absorptionsmaximum** (λ_{max})

Man sucht nach Banden von **Modellverbindungen**, wobei zwei Extremfälle unterschieden werden:

Chromophor A  Chromophor B Barriere für Delokalisation	Chromophor A  Chromophor B Delokalisation
Ohne WW zwischen zwei Chromophoren (Isolation) entsteht ein Spektrum mit Überlagerung beider Absorptionsspektren.	Sind Chromophore Teil desselben konj. Systems entstehen komplexe Spektren, die nicht klar separiert werden können.
Chromophor A und B können auch separate konj. Systeme im selben Molekül darstellen. Im UV-Spektrum treten die beiden Systeme wie ein Gemisch zweier Substanzen auf:  ↓ 	

- Folgende **Lösungsmittel** werden üblicherweise verwendet:

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

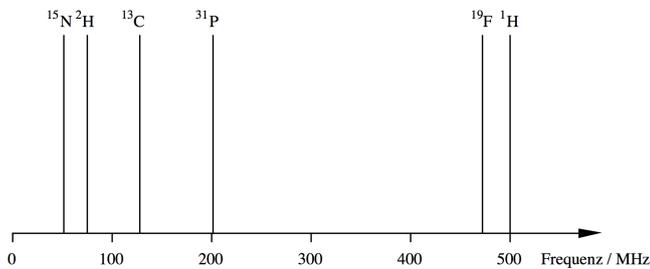
- Als **Fenstermaterial** eignet sich **Quarzglas**, das bis 180nm durchsichtig ist (IR-Spektren erfordern viel speziellere Handhabung mit KBr- oder anderen Salzplatten als Fenstermaterial)

3 NMR – KERNRESONANZSPEKTROSKOPIE

- **Atomkerne** sind an sich kleine **Magnete** mit einem Magnetmoment $\vec{\mu}$ die man in einem Magnetfeld B ausrichten kann
- In der NMR (nuclear magnetic resonance) wird **ein bestimmter Kern** (resp. seine Elektronen) durch Bestrahlung mit **Radiowellen** zu einem Zustandswechsel gebracht
- Hier werden nur Anregungen von **¹H- und ¹³C-Atomkernen** besprochen (**¹H-NMR** und **¹³C-NMR-Spektroskopie**)
- **Tetramethylsilan (TMS, (CH₃)₄Si)** wird als Referenzsubstanz verwendet, da alle Protonen im Molekül dieselbe Abschirmung zeigen (siehe weiter unten)
⇒ Das TMS-Signal wird als **0-Punkt** auf der x-Achse (Frequenz) gewählt
⇒ die NMR-Skala ist **relativ**, nicht absolut
- **Quantenmechanik**: Kerne können nur eine beschränkte Anzahl Zustände einnehmen. Hier sind es zwei:
⇒ Ausrichtung **parallel** zum Magnetfeld
⇒ Ausrichtung **antiparallel** zum Magnetfeld
- Die **«Spinquantenzahl = ±½»**, wobei ½ für den Eigenimpuls eines Elektrons steht und das Vorzeichen (positiv oder negativ) die Richtung des Elektronenspins angibt.
- Die **Spinquantenzahl I muss ≠ 0** betragen, damit ein NMR überhaupt möglich ist. Hier ein paar Zusammenhänge zw. **Spinquantenzahl (I)**, **Ordnungszahl (Z)** und **Anzahl Neutronen** (Massenzahl = N+Z):

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	² H, ⁶ Li, 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

- Ziel ist es, durch Anregung einen möglichst grossen Energieunterschied (ΔE) zum Ausgangszustand zu erzielen. Da **ΔE prop. zur Magnetfeldstärke** ist, werden sehr **starke Magneten** benötigt (Routinegerät arbeitet mit 11.75 Tesla).
- Die Einstrahlungsfrequenz ist die sogenannte **Lamor-Frequenz**
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{B_0 \gamma}{2\pi} \Rightarrow \gamma = \text{Kernsorte}, \nu \propto B_0$$



3.1 CHEMISCHE VERSCHIEBUNG

- Die **chemische Verschiebung** ($= \delta$, x-Achse) ist ein Effekt, der durch **Wechselwirkung zwischen Kern und seiner Umgebung** (andere Kerne) resultiert
- Mehrere Atome** in einem Atom können identische δ aufweisen und damit **am gleichen Ort** im Spektrum ein **Signal** generieren \Rightarrow je **mehr beteiligte Atome**, desto **höher** die **Signalintensität**
- Da alle Kerne selbst kleine Magnete sind, erzeugen sie um sich eigene **Magnetfelder**, in der sie die Anwesenheit anderer Kerne spüren
- Wirung von Kern X auf Y entspricht auch der Wirkung, die X durch Y «spürt»
- Die chem. Verschiebung spiegelt die **Elektronendichte** eines Kerns wider:
 \Rightarrow in Umgebung **elektronenegativer Kerne** wird die Verschiebung grösser (weiter links im Spektrum)
- Effekte sind so klein, dass Skalen in **ppm** (parts per million) der Frequenz in Hz angegeben werden
- Die chem. Verschiebung ist **unabhängig von der Feldstärke** B_0

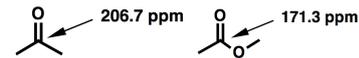
Die wichtigsten Effekte sind die folgenden:

- Chem. Verschiebungen in H-NMR-Spektren sind grundsätzlich auch in den entsprechenden C-NMR-Spektren zu finden
- Hohe Elektronendichten** bewirken eine starke **Abschirmung** vom äusseren Magnetfeld B_0 (\Rightarrow **kleine chem. Verschiebung**)
- aliphatische** (gesättigter) **C-Atome** zeigen eine chem. Verschiebung **<100ppm**, jene der daran gebundenen **H's** **<5ppm**
- C=C-Doppelbindungen** liegen im Bereich von **>100ppm**, jene der daran gebundenen **H-Atome** **>5ppm**
- Die **Umgebung** von Kernen kann **max. über 3 Bindungen** «gespürt» werden
- Die **Elektronenegativität** nimmt **nach rechts oben** im PSE zu, sodass rechts positionierte Verbindungen besonders starke chem. Verschiebung erzeugen:



- In Umgebung **ungesättigter C-Verbindungen** (Carbonyle: C=O, Nitrile: C=N, Ester usw.) kommen **π -Effekte** hinzu. O, N,

und Halogene **erhöhen die ^{13}C -Elektronendichte** durch ihre doppelt besetzten p-Orbitale. Dies vergrössert die Abschirmung und verkleinert die chem. Verschiebung.



3.1.1 ABSCHIRMUNG

- die **Abschirmungskonstante** σ gibt an wie stark ein Kern (Protonen) das **äussere Magnetfeld** B_0 um sich spürt
- Elektronen** um den Protonenkern wirken selbst als Magnetfeld und **schwächen** den Effekt von B_0 ab, was als Abschirmung bezeichnet wird
- Eine **hohe Elektronendichte** an einem Kern (z.B. e^- einer polaren Bindung) bewirkt also eine **starke Abschirmung**, was die **chemische Verschiebung verkleinert**.

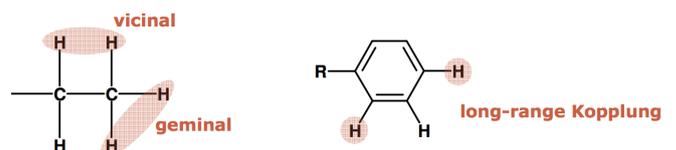
3.1.2 ISOCHRONIE

Kerne, welche die **gleiche chem. Verschiebung** aufzeigen, werden als isochron bezeichnet \Rightarrow **gleiche chemische Umgebung**. Isochronie kann durch **zwei Phänomene** erklärt werden:

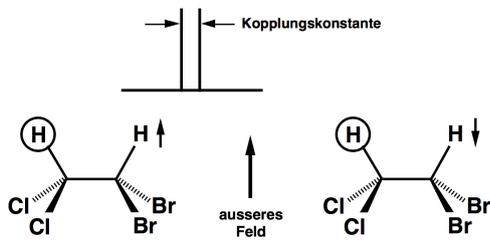
Symmetrie	Atome, die durch Symmetrieoperationen (Drehung um Drehachsen/C, Spiegelung um Spiegelebenen/ σ) ineinander überführbar sind, sind isochron...
Austausch	<ul style="list-style-type: none"> Wenn Kerne ihre Plätze tauschen können, sind sie ebenfalls isochron Nur H-Atome an Heteroatomen können im gleichen Molekül oder zwischen Molekülen Plätze tauschen (insb. in NH- und OH- Gruppen) Der Effekt führt dazu, dass Linien verbreitert werden oder Kopplungseffekte der springenden H-Atome verschwinden Der Effekt hängt zudem ab von Temperatur, LM und Feldstärke

3.2 KOPPLUNGSMUSTER

- Kerne können **parallel oder antiparallel** zum **äusseren Feld** B_0 ausgerichtet sein (je 50%)
- Ein ^1H (unten eingekreist) spürt die Ausrichtung (Spin) benachbarter Protonen:



- Generell sind nur Protonen in **≤ 3 Bindungen** Abstand spürbar. Eine Ausnahme sind long-range Kopplungen in Aromaten.
- Der Nachbar-Spin beeinflusst die chem. Verschiebung des betrachteten Kerns und führt zu dessen **«Feinstruktur»** \Rightarrow **Aufspaltung** seines Signals in **zwei Signale** (Dublett) **gleicher Intensität**, eines für die parallelen und eines für die antiparallelen Nachbarn



- Die **Kopplungskonstante J** gibt den Abstand zw. den aufgespaltenen Signalen an:
 $\Rightarrow J$ wird in absoluter Frequenz (Hz) gemessen und kann daher nicht aus der relativen ppm-Skala abgelesen werden. Man muss die Feldstärke kennen.
 $\Rightarrow J$ muss mind. 1Hz betragen, damit die Aufspaltung sichtbar ist

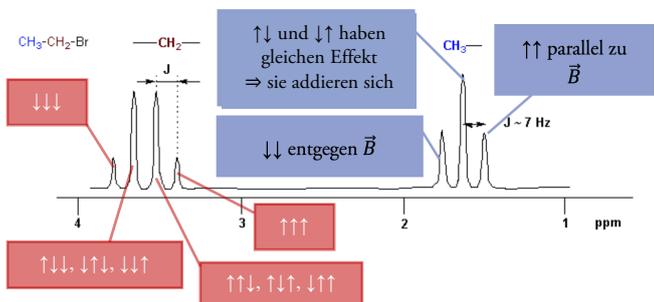
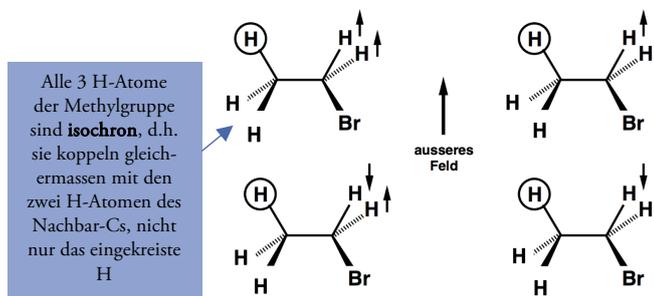
$$J = \Delta\nu = \Delta\delta \cdot \nu_0$$

J = Kopplungskonstante
 $\Delta\delta$ = chemische Verschiebung (ppm)
 ν_0 = Einstrahlungsfrequenz (MHz)

- Je **mehr Nachbarkerne**, desto **mehr Aufspaltungen** finden statt: für jede Kombination von parallelen und antiparallelen Anordnungen entsteht ein Signal

Beispiel: Eine **CH₃-Gruppe** mit 3 Kernen, die zwei Nachbarkerne aus der angrenzenden **CH₂-Gruppe** spüren. Für die beiden Nachbar-H-Atome aus CH₂ gibt es insg. $2^2 = 4$ mögliche Anordnungen ($\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow, \uparrow\uparrow$), aber nur 3 Signale (da $\uparrow\downarrow$ und $\downarrow\uparrow$ den gleichen magnetischen Effekt tragen).

Die CH₂-Gruppe wird ebenfalls durch die 3 H-Atome der Methylgruppe beeinflusst. Diese führen zur Aufspaltung in ein Quartett, das aus insg. $2^3 = 8$ verschiedenen Spinanordnungen entsteht.



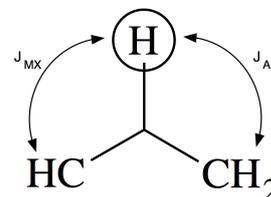
- Kopplungen sind **gegenseitig**: gekoppelte Nachbarkerne A und B spüren sich gleichermassen intens, sodass für beide Signale die **gleiche Kopplungskonstante** entstehen muss ($J_{AB} = J_{BA}$)
- Mehrere Nachbarn führen zu komplizierten Aufspaltungsmustern von Signalen, die auf die **Anzahl gekoppelter** (= benachbarter) Kerne hinweisen:

$$n \text{ Kopplungsnachbarn} = n + 1 \text{ Linien}$$

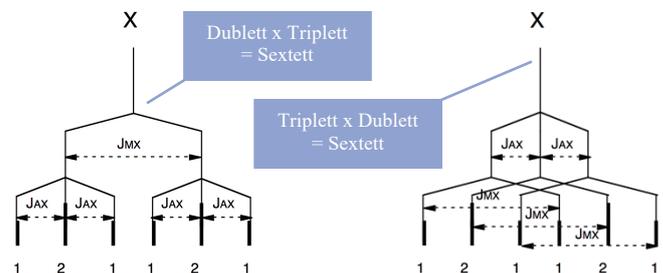
Signalintensitäten	Bezeichnung Aufspaltungsmuster
1	Singlett
1 1	Dublett
1 2 1	Triplett
1 3 3 1	Quartett, Quadruplett
1 4 6 4 1	Quintett
1 5 10 10 5 1	Sextett
1 6 15 20 15 6 1	Septett
1 7 21 35 35 21 7 1	Oktett
1 8 28 56 70 56 28 8 1	Nonett

3.2.1 MAGNETISCHE ÄQUIVALENZ

- Magnetisch äquivalent**: Kerne, die isochron sind und die gleichen Kopplungskonstanten (Linienabstand innerhalb der Signalgruppe) zu beliebigen anderen Kernen zeigen
- Nicht magnetisch äquivalente** Kerne zeigen komplexere Aufspaltungsmuster. Die Lage und Intensität der entstehenden Signale kann dann wie folgt bestimmt werden:



- Betrachte ein **Proton X** (oben eingekreist)
- Wähle **beliebigen Kopplungspartner M** (oder Gruppe magnetisch äquivalenter Protonen) mit Kopplungskonstante J_{MX}
- Wähle **nächsten Kopplungspartner A** (hier tatsächlich Protonengruppe an benachbartem CH₂) mit Kopplungskonstante J_{AX}
- Es sei $J_{MX} \gg J_{AX}$, d.h. die Kopplung zum einzelnen H unten links wäre stärker als jene zu den beiden Hs rechts.
- Man kann nun entweder von der starken MX- (Dublett) oder der schwachen AX-Kopplung (Triplett) ausgehen und das Signal von H entsprechend aufteilen. Für beide Vorgehen erhält man dieselbe Linienaufteilung:



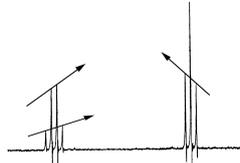
3.2.2 KOPPLUNGSORDNUNG

Kopplungen zw. Kernen sind unterschiedlich komplex:

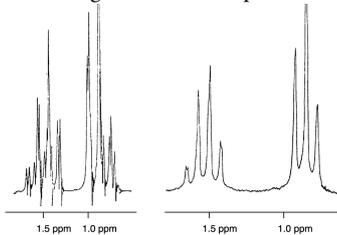
Spektren 1. Ordnung	<ul style="list-style-type: none"> Unterschied der chem. Verschiebung zweier Kopplungspartner ist viel grösser als Kopplungskonstante: $\Delta\nu > 10 J$ Die Signalintensitäten folgen der oben gezeigten Pascal'schen Reihe Um die Einheiten von $\Delta\nu$ (ppm) und J (Hz) auszugleichen, müssen die Werte je gemäß der Feldstärke umgerechnet werden
---------------------	--

Spektren höherer Ordnung

- Wenn die **Auflösung** zw. Kopplungspartnern niedrig ist ($\Delta\nu \leq 10 \text{ [J]}$), entstehen komplexe, **schwer zu interpretierende Signalmuster**
- Die Linienintensitäten folgen nicht mehr der Pascal'schen Aufteilung. Dies hat einen besonderen Effekt zur Folge:
 ⇒ **Dacheffekt**: Man kann dann die Signalspitzen, welche die gleiche Intensität aufweisen sollten, durch nach oben zeigende Pfeile verbinden. Die Pfeile weisen dann in Richtung Kopplungspartner im Spektrum.



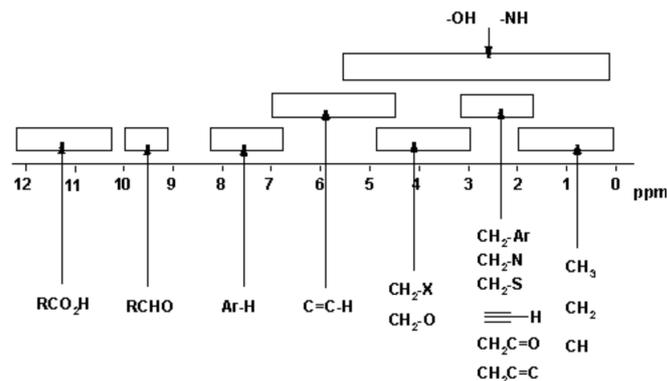
- Spektren höherer Ordnung können durch folgende Massnahmen in die 1. Ordnung überführt werden:
 ⇒ **Erhöhen der Feldstärke**: erhöht Auflösung, d.h. Kopplungskonstanten werden deutlicher auseinandergetrieben. Aber: Signale **isochroner** Protonen können damit trotzdem nicht aufgetrennt werden, auch wenn sie magnetisch nicht äquivalent sind.



Weniger relevante Massnahmen:

- ⇒ Zugabe von **Verschiebungsreagenzien**
- ⇒ Änderung des **Lösungsmittels**
- ⇒ **Spektrensimulation**
- ⇒ **Doppelresonanzexperimente** (durch Spin-Entkopplung können Kopplungspartner eliminiert und Linien verdeutlicht werden)

3.3.2 AUSWERTUNG VON ^1H -SPEKTREN



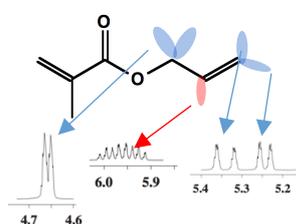
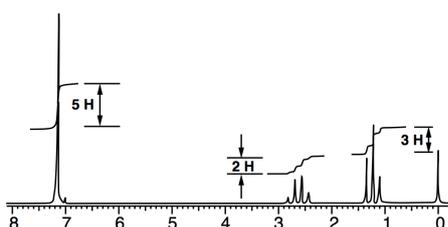
CH₃ und CH₂ Gruppen	2.5 ppm
An C mit Heteroatom	2-5 ppm
An Doppelbindung	5-6 ppm
An Aromaten	7-9 ppm
H-Atome an Aldehyd	9-12 ppm

- **1 Signal ≠ 1 H-Atom**: die Anzahl H-Atome, welche am Signal beteiligt sind, werden angegeben und sind von der Signalintensität abhängig
- **Integrale** betrachten und **ganzzahlige Verhältnisse** abschätzen ⇒ wir betrachten kleine Moleküle, sodass absolute Protonenzahl relativ einfach ermittelt werden kann
- **Isochronie**: H-Atome zeigen dieselbe chemische Verschiebung, wenn...
 ⇒ sie durch **Austausch** die Position wechseln können (betrifft H-Atome an Heteroatomen wie NH oder OH). In Lösung kann auch Austausch mit H-Atomen aus LM stattfinden (z.B. mit Wasser). Durch den Austausch entsteht ein Durchschnittssignal zw. den beiden chem. Umgebungen der beiden Protonen.
 ⇒ sie durch **Symmetrieoperationen** ineinander überführbar sind
- **Chemische Verschiebung** von Singlets und Multiplets identifizieren und möglichen Gruppen zuordnen (siehe Abb. oben)
 ⇒ **Einfachbindungen** (aliphatisch) < 5ppm
 ⇒ **Doppel- und Dreifachbindungen** > 5ppm
 ⇒ benachbarte **Heteroatome** führen zu höherer δ
- **Aufspaltungsmuster** unterscheiden sich qualitativ:
 ⇒ **höhere Ordnung**: entsteht, wenn Protonen sehr ähnliche chemische Umgebung haben und die **Auflösung $\Delta\nu < 10 \text{ [J]}$** beträgt. Es entsteht ein **Dacheffekt** (ungleiche Intensitätsverhältnisse), mit dem die Lage der Kopplungspartner im Spektrum abgeschätzt werden kann (Dachpfeil zeigt in Richtung Partner).
 ⇒ **1. Ordnung**: wenn $\Delta\nu > 10 \text{ [J]}$ ist eine saubere Signalaufspaltung gemäss Pascalscher Intensität zu beobachten. Die **Anzahl Linien abzüglich 1** ergibt Anzahl H-Kopplungspartner (≤ 3 Bindungen Abstand). Zur Berechnung der erwarteten Linienzahl für das Spektrum einfacher Ordnung nehme man folgendes Beispiel (siehe H-Spektrum weiter unten)

3.3 ^1H -NMR-SPEKTREN

3.3.1 INTEGRALE

- Die **Signalintensität** ist **abhängig** von der Anzahl H-Atome, die an einem Signal beteiligt sind
- Für jede Signalgruppe (= X Protonen/Kerne) kann ein **Integral** erstellt werden, das die **Fläche unter den Peaks** summiert ⇒ es ist **proportional** zur Anzahl beteiligter Protonen
- Die **Verhältnisse der Integrale** untereinander erlauben die **relative Abschätzung** (nicht absolut!) der beteiligten H-Atome

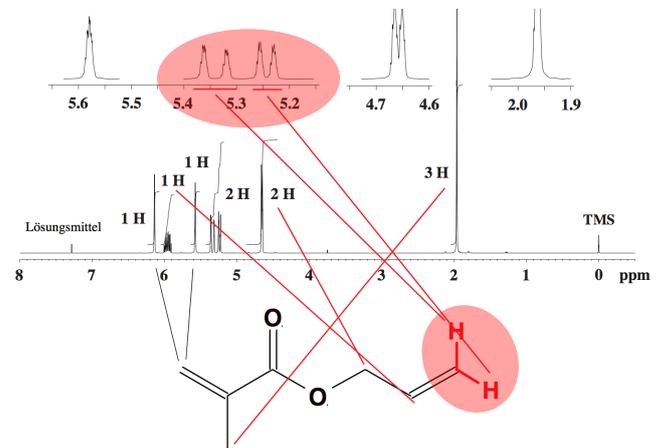


Das **angezeigte H-Atom** besitzt **4 Partner**:

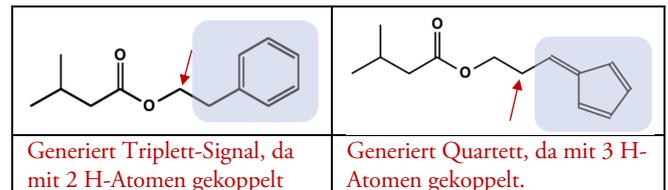
- $=\text{CH}_2$: H's **nicht isochron**, generieren also je eigenes **Dublett** (5.25 und 5.35ppm) durch Kopplung mit **H**
- $-\text{CH}_2$: H's **isochron** und generieren ein **Triplet** (unklar in Signal)

Kopplungsmuster: $2 \times 2 \times 3 = 12$ Linien werden erwartet

- Weitere **Effekte**, die chemische Verschiebung beeinflussen:
 - ⇒ **H-Brücken**: führen generell zu Entschirmung. H-Atome, die H-Brücken eingehen, sind in Spektren schwer zu identifizieren. Eine sichere Methode bietet die Zugabe von deuteriertem Wasser D₂O, das zum Austausch der H's durch Deuterium führt. Die H-Signale werden entsprechend aus dem Spektrum verschwinden.
 - ⇒ M⁺-Effekte: **Abschirmung** durch benachbarte Substituenten, die Elektronen **von sich stossen** (tiefe EN, links unten im PSE)
 - ⇒ M⁻-Effekte: **Entschirmung** durch benachbarte Substituenten, die Elektronen **zu sich ziehen** (hohe EN, rechts oben im PSE)

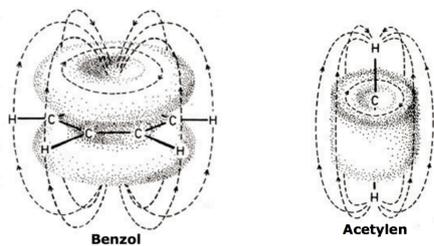
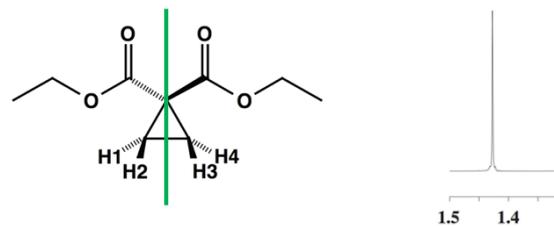


Electronegativity																																																																							
0.5-0.9		1.0-1.4		1.5-1.9		2.0-2.4		2.5-2.9		3.0-3.5		3.6-3.9		4.0+																																																									
H	2.1																	He	--																																																				
Li	1.0	Be	1.6															B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5	F	4.0	Ne	--																																										
Na	0.9	Mg	1.3	Al	1.6	Si	1.9	P	2.2	S	2.5	Cl	3.0	Ar	--	K	0.8	Ca	1.0	Sc	1.3	Ti	1.4	V	1.5	Cr	1.6	Mn	1.7	Fe	1.8	Co	1.9	Ni	1.9	Cu	1.9	Zn	1.7	Ga	1.8	Ge	2.0	As	2.2	Se	2.6	Br	2.8	Kr	--																				
Rb	0.8	Sr	1.0	Y	1.2	Zr	1.3	Nb	1.6	Mo	2.2	Tc	2.1	Ru	2.2	Rh	2.3	Pd	2.2	Ag	1.9	Cd	1.7	In	1.8	Sn	2.0	Sb	2.1	Te	2.1	I	2.7	Xe	2.6	Cs	0.8	Ba	1.0	Lf	1.3	Hf	1.5	Ta	1.7	W	1.9	Re	2.2	Os	2.2	Ir	2.2	Pt	2.2	Au	2.4	Hg	1.9	Tl	2.0	Pb	2.3	Bi	2.0	Po	2.0	At	2.2	Rn	--
Fr	0.7	Ra	0.9	Ac	1.1	Rf	--	Db	--	Sg	--	Bh	--	Hs	--	Mt	--	Uun	--	Uuu	--	Uub	--	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																		
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																								

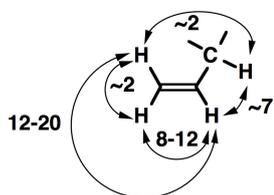


- H1-H4** sind alle **isochron**. Im H-NMR-Spektrum erscheinen sie daher als einziges **Singlet**, da sie keine weiteren Kopplungspartner besitzen.
 - ⇒ **C2-Drehachse** überführt H1-H3 und H2-H4
 - ⇒ **Spiegelebene** (Blattebene) überführt H3-H4 und H1-H2

⇒ **Anisotropie**: Bei aromatischen Ringen wird ein Ringstrom durch die π-Elektronen erzeugt, der selbst ein Sekundärfeld erzeugt. Da die Stromrichtung innerhalb und ausserhalb des Rings in unterschiedliche Richtung zeigt, zeigen **H-Atome innerhalb hohe chem. Verschiebung** zeigen und jene **ausserhalb eine tiefe**.



- Allyliche Kopplung**: schwache Kopplung über 4 Bindungen, die bei DB entstehen kann, die zwischen H-Atomen liegt:



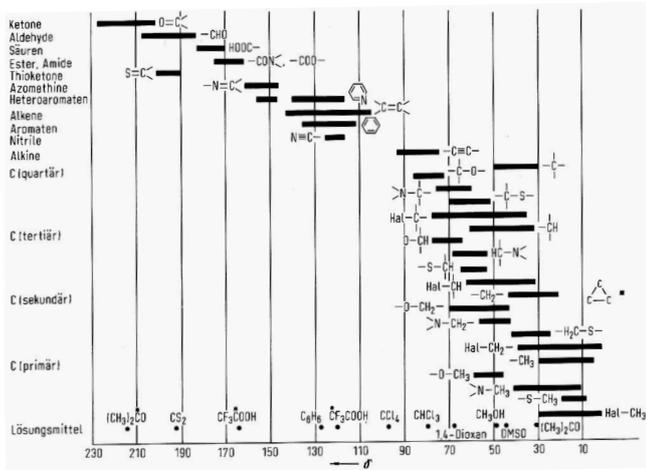
Die angegebenen Kopplungskonstanten zeigen, dass Kopplungsstärke (chem. Verschiebung) stark von räumlicher Nähe der Partner abhängt: **trans > cis**.

3.4 ¹³C-NMR-SPEKTREN

- Werden genutzt, um **C-Atome** zu lokalisieren, insb. CC-Bindungen
- ¹²C sind nicht erfassbar, da sie seine Spinqantenzahl = 0 ist.
- Integrale** dürfen hier **nicht interpretiert** werden, da **Signalintensität nicht mit Anzahl C-Atomen** korreliert.
 - ⇒ nur **chemische Verschiebung** (wie bei H-NMR)
- Nur ca. **1.1%** aller C's sind ¹³C-Isotope, die restlichen sind ¹²C
 - ⇒ ¹³C-NMR ist daher **weniger empfindlich** als H-NMR
 - ⇒ vollständige Spektren nehmen enorm viel Zeit in Anspruch, da zahlreiche Einzelspektren kombiniert werden müssen, um alle C-Atome zu erfassen (kann mehrere Tage dauern!)
- Kopplungen** zw. C-Atomen werden praktisch **nicht beobachtet** (dazu müssten gleich zwei benachbarte ¹³C auftauchen, was nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.0011² = 0.00121 geschieht)
- Kopplungen** zu **direkt gebundenen H-Atomen** werden unterdrückt, indem man ein **breitbandenkoppeltes Spektrum** generiert ⇒ man bestrahlt zusätzlich ständig mit der Frequenz aller H-Kerne, sodass diese ständig angeregt sind und ein die C-Kerne nur noch deren Spinnittelwerte wahrnehmen. Dies beseitigt Kopplungseffekte und man erhält **nur C-Singuletts**.

- Anzahl ^{13}C -gebundener H-Atome wird dann in zusätzlichem DEPT-Spektrum ermittelt und zusätzlich im ^{13}C -NMR Spektrum eingetragen, was die C-Atome leichter einordnen lässt

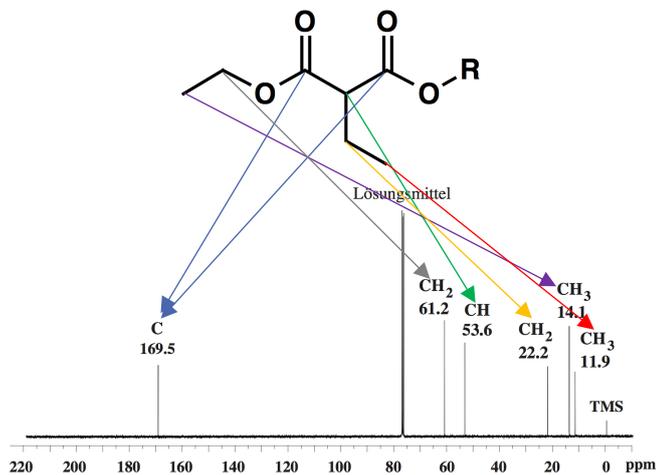
3.4.1 AUSWERTUNG VON ^{13}C -NMR-SPEKTREN



- Chem. Verschiebung betrachten und möglichen Gruppen zuordnen (siehe Abb. oben):
 - ⇒ Einfachbindungen (aliphatisch) < 100ppm
 - ⇒ Doppel- und Dreifachbindungen > 100ppm

Folgende Effekte beeinflussen die Verschiebung:

Hybridisierung	$\delta sp^3 < \delta sp < \delta sp^2$ das heisst: EB < 3-fach Bindung < Doppelb.
Substitutionsgrad	$\delta \text{ primär} < \delta \text{ sekundär} < \delta \text{ tertiär} < \delta \text{ quartär}$



<p>Ring kann durch Drehung um EB so positioniert werden, dass es Symmetrieebene (Blattebene) gedreht wird...</p> <ul style="list-style-type: none"> • Macht je zwei C-Atome am Ring isochron (siehe Pfeile) • Nur 3 Signale für Ring-Cs in ^{13}C-NMR 	<p>Ring kann aufgrund der starren DB nicht aus Symmetrieebene gedreht werden...</p> <ul style="list-style-type: none"> • Keine isochronen C-Atome • Volle 5 Signale in ^{13}C-NMR