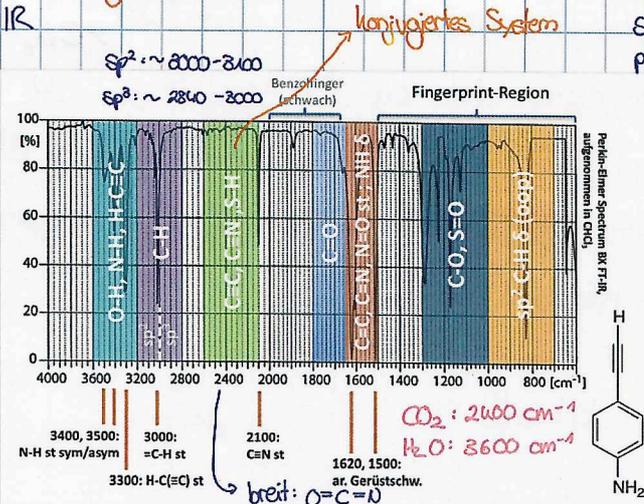


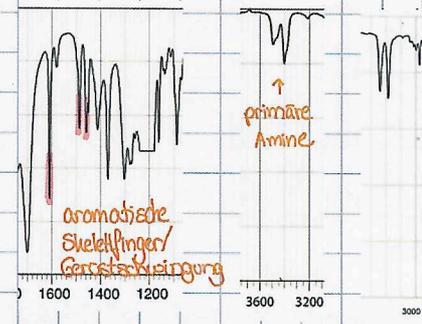
Sperngelb: LSM absorbiert stark

Si-H: 2080-2250 -CN: 2260-2200
 S-H: 2600-2550
 P-H: 2210-2350

R aktive Schwingungen
 → Änderung Dipolmoment
 während Schwingung



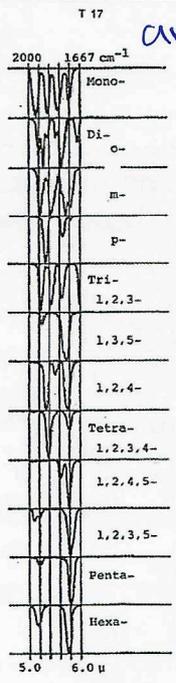
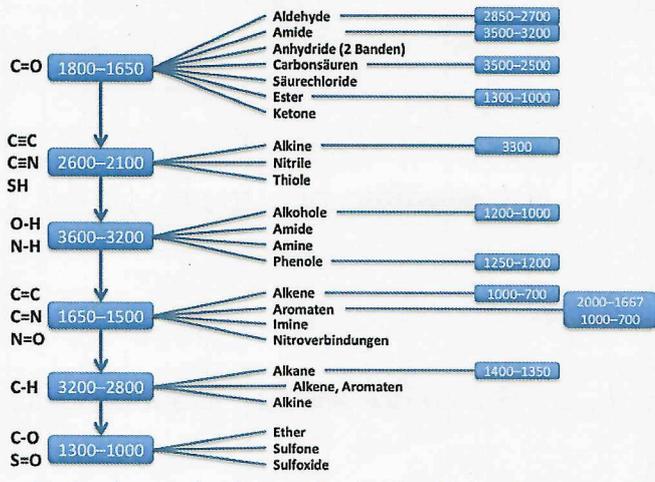
- C=O Schwingung deutlich stärker als C-H → π-Effekte
- großer breiter OH Bereich (2400-3600) → Säure
 ↳ Durch H-Brücke
- OH Streckschwingung eher über 2500 (freies OH) → verbreitert auch tiefer



R-NH₂ (primäres Amin)
 → Symmetrisch + asymmetrisch
 ↳ deshalb 2 Banden
 → asymmetrisch höher

Ester: "Rule of 3" ~1300, 1200, 1100 cm⁻¹
 ↳ quik intense peaks

Ober-ton: Anregung einer Bindung aus dem Grundzustand (n=0) in einen angeregten Zustand (Schwingungsniveau n ≥ 2)



aromatisch
 fingen

Amid Duplet: 1680 + 1620
 Aldehyd: 2841 cm⁻¹ + 2755 cm⁻¹

erwartete Schwingungen

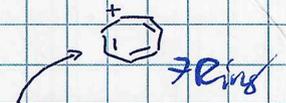
Gruppe	δ(N-H)	ν(C-N)	ν(N-H)
Primäres Amin	x	x	x
Sekundäres Amid	x		x
Tertiäres Amid			

Einflüsse auf Frequenz d. Schwingung: Masse + Bindungsstärke

- höhere Masse = geringere Wellenzahl
- höhere Bindungsstärke = höhere Wellenzahl

MS

$$DBA = \frac{2c - h + n - x + 2}{2} \quad x = \text{Halogene}$$



MS: Information aus M+2

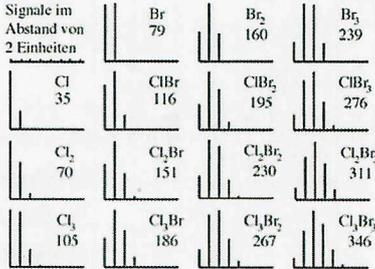
Benzylgruppe: 51 - 64 - 77 - 91/92 \Rightarrow aromatic hydrocarbon fragments

I_{M+2} (in % von I_M) > 3 %:	Si	3.4 % (I_{M+1} 5.08%)	¹⁸ O
	S	4.4 %	
	Cl	32.4 %	
	Br	98 %	

Viele geradzahlige peaks \Rightarrow DB bruch o. Omlagerung

M^+ = molecular mass lightest isotope

Mehrere Halogene ergeben typische Isotopenverteilungsmuster:



M+2: Schwefel ³⁴S, ¹⁸O

Abspaltung -1: Abspaltung H-Radikal \rightarrow Alpha Spaltung x-C-H (x = Heteroatom, v.A. N, O)

Stickstoff-Regel: M^+ ist gerade \Rightarrow gerade # Stickstoff Atome

nicht anwendbar bei Derivaten (D statt H)

M^+ ungerade \Rightarrow ungerade # Stickstoff Atome

Anzahl C_{max} : $C_{max} = \frac{I_{M+1} \text{ (in \% von } I_M)}{1.1} \rightarrow$ bei sehr kleinen peaks nicht anwendbar

Nicht sinnvolle Δm (M^+ sicher identifizieren): $\Delta m = 3$ ohne $\Delta m = 1$, $\Delta m = 14$, $\Delta m = 21$ ohne $\Delta m = 1$, $\Delta m = 24$, $\Delta m = 37$ ohne $\Delta m = 1$

Abspaltungen

Peaks:

- 28 = C-O
- 15 = Ne
- 35 = Cl (vor allem bei Säurechloriden gern \rightarrow danach 28)
- 19 = F
- 1 = H
- 50 = CF₂
- 27 = HCN cyclisches Peroxid
- 32 = C₂H₄ / S / O₂
 - \rightarrow needs isotope peak (axis)
 - \rightarrow Methyl esters / methyl ether

- 82:
- 79 + 81: Br

M^+ ist geradzahlig, wenn Atommasse und Wertigkeit beide geradzahlig oder beide ungeradzahlig sind.

$$I(M^+) \sim p \quad I(M+H^+) \sim p^2$$

ESI MS vs EI

	ESI	EI
Fragmentierungspotential	Niedrig; „weich“	Hoch; „hart“
Probenphase	Flüssig	Gasförmig
Analytion-Typ	$[M+nH]^+$	M^+

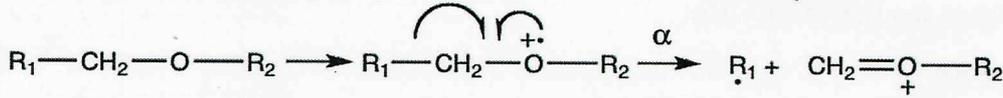
Molekulation im MS: sichtbar, wenn stabil genug (mindestens Lebensdauer 10^{-5} s)

\rightarrow bei komplexen, labilen Verbindungen oft nicht sichtbar \Rightarrow weiche Ionisationsmethoden anwenden

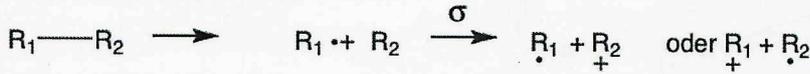
M^+ ist Ion mit niedrigstem Auftrittspotential

MS

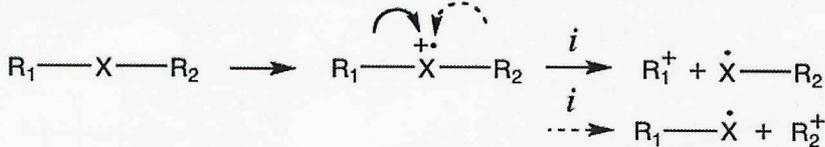
Radikalinduzierte α -Spaltung (z.B. bei Heteroatomen im Molekül):



σ -Bindungsspaltung (z.B. in Alkanen):



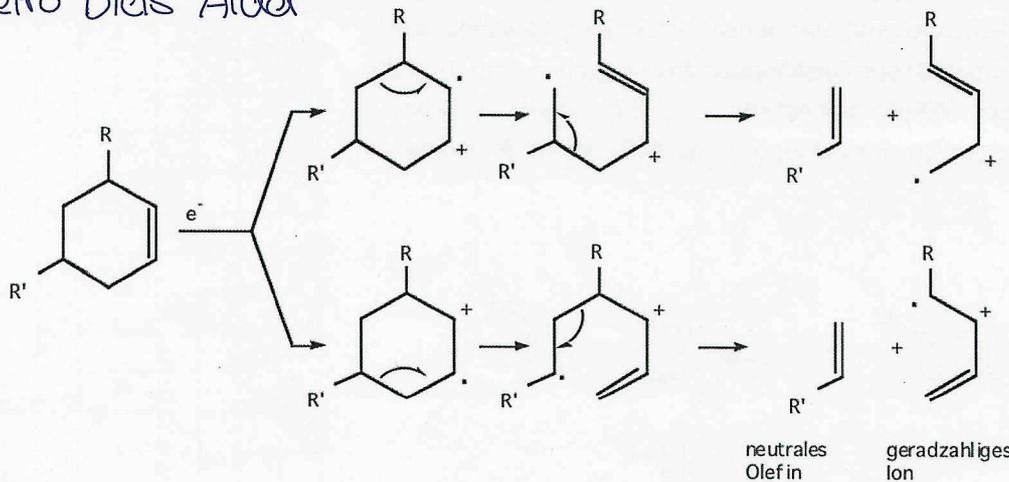
Induktive Spaltung (z.B. bei stark elektronegativen Atomen wie Halogenen):



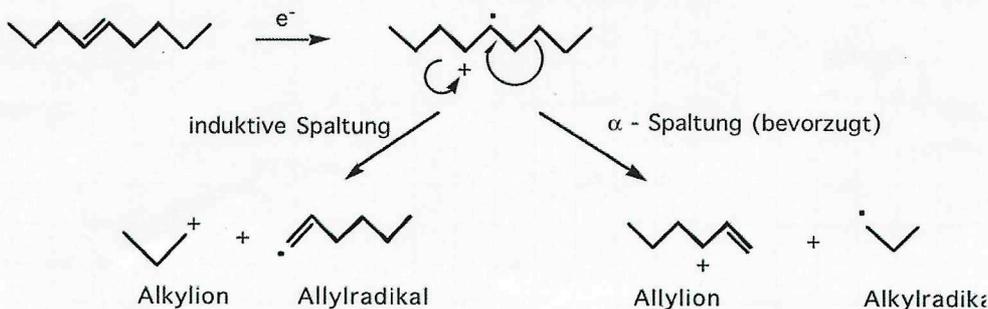
Regel I: Die Stabilität des Fragment-Ions bzw. des neutralen Fragments bestimmen in der Regel den Verlauf der Fragmentierung.

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^+ nimmt mit zunehmender Verzweigung ab.

Retro Diels Alder

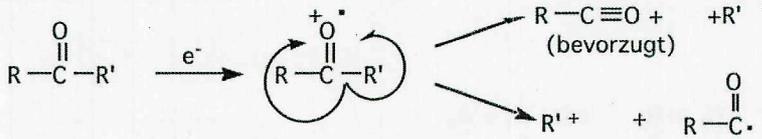


Regel III: Doppelbindungen und Heteroatome fördern die Spaltung der allylischen bzw. benzyllischen Bindung (radikalinduzierte α -Spaltung)

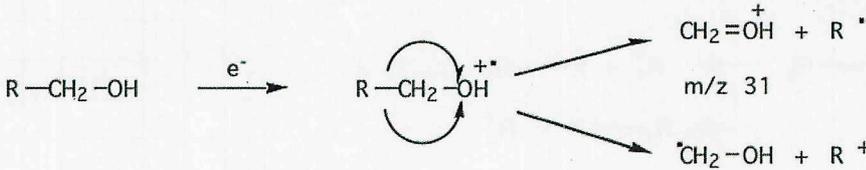


Regel IV: Elektronendonatoren (Heteroatome) fördern die Spaltung der Bindung zum C-Atom, welches das Heteroatom trägt.

Beispiel: Keton (Spektrum s.u.)



Beispiel : Alkohol

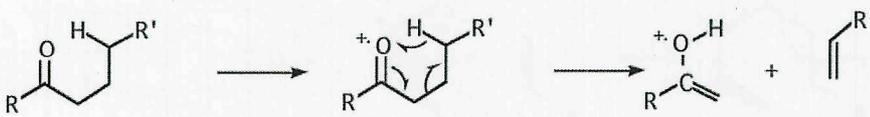


Regel V: Wenn die Bindung zu einem elektronegativen Heteroatom bricht, ist die Ladung bevorzugt auf der C-Seite lokalisiert (induktive Spaltung).

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, nämlich das Vorhandensein eines Akzeptors (Doppelbindungen, Heteroatome) und eines γ -ständigen H-Atoms sowie die sterische Nachbarschaft der Reaktionszentren gegeben sind, trifft die Reaktion mit grosser Wahrscheinlichkeit ein. Sie liefert in N-freien Verbindungen geradzahlige Produkte, die deshalb leicht festzustellen sind.

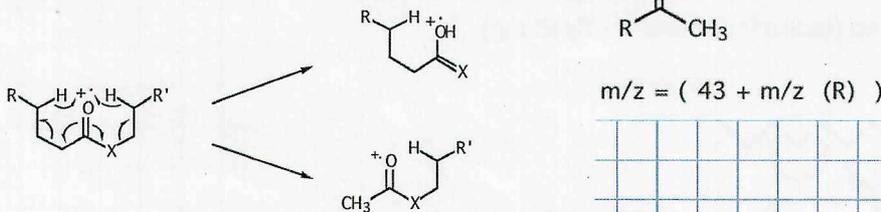
McLafferty

Beispiel: Keton



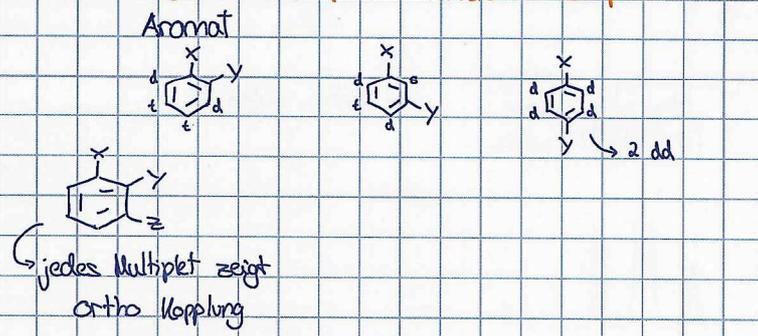
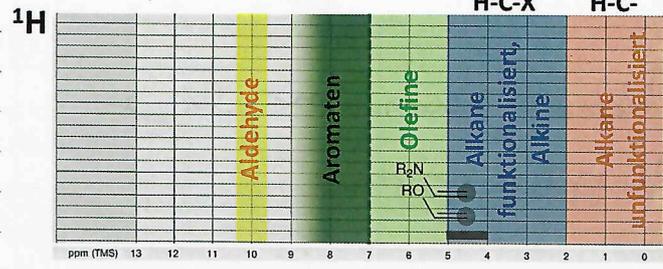
Aldehyde (R = H) liefern bei McLafferty-Umlagerung $m/z = 44$ (oder $M^+ - 44$).

Beispiel: Ester (Thioester), Amide



$^1\text{H-NMR}$ $\rho \cdot I = 0$ bei gerader \neq N und P
 ↳ magnetisches Kernmoment

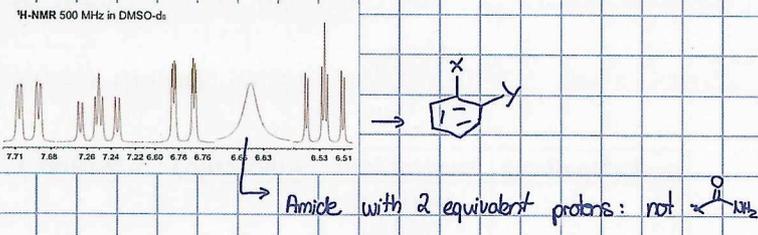
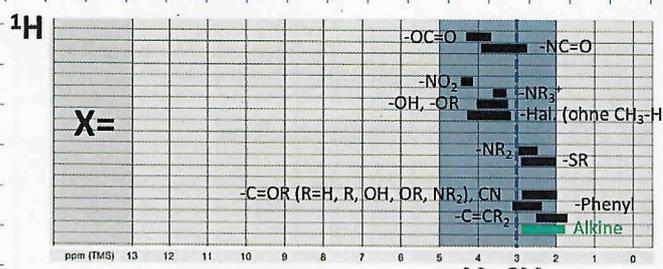
Kopplungskonstante: Abstand in ppm \cdot # MHz \rightarrow bei Multiplets mehrere Signal/Rausch Verhältnis bei $^{13}\text{C-NMR}$ niedriger als bei $^1\text{H-NMR}$, da rund 1.1% des Kohlenstoffs natürlich als ^{13}C Isotop vor



Restsignale von deuterierten Lsgm.

<chem>c1ccccc1</chem>	7.15	MeOH	3.3	<chem>CC(=O)O</chem>	2.04
<chem>ClC(Cl)Cl</chem>	7.24			<chem>CC(=O)OC</chem>	2.49

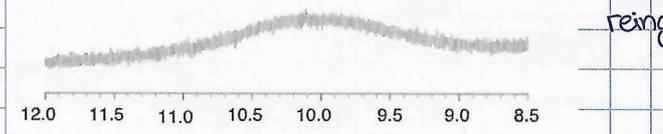
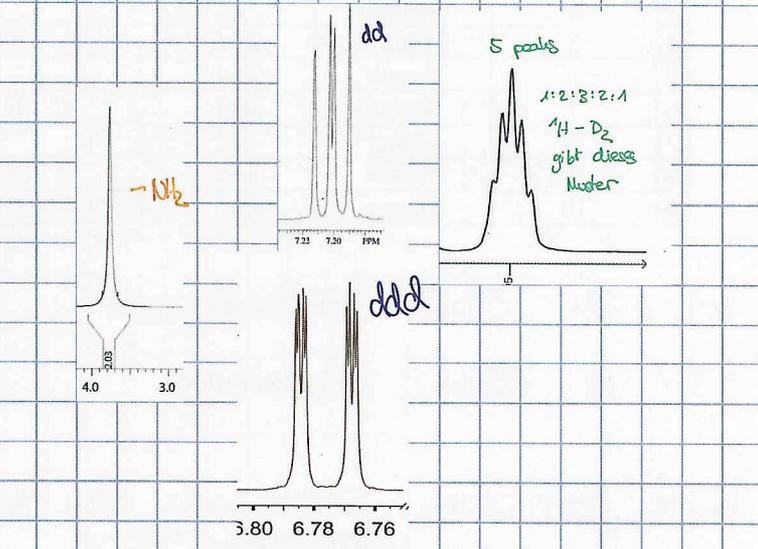
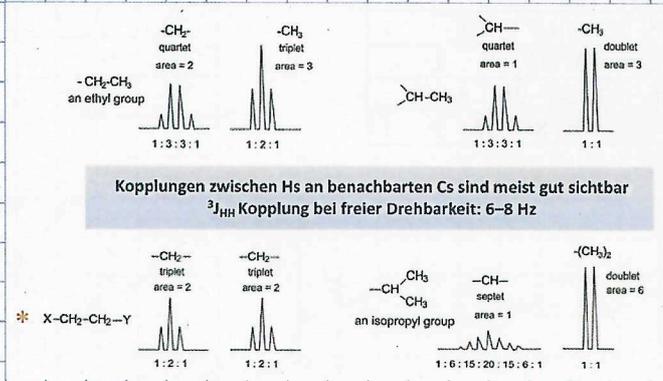
Kopplungskonstante: Differenz zwischen peaks \cdot # MHz
 funktionalisiert: kann auch an arom. Ring mit z.B. -NH gebunden sein



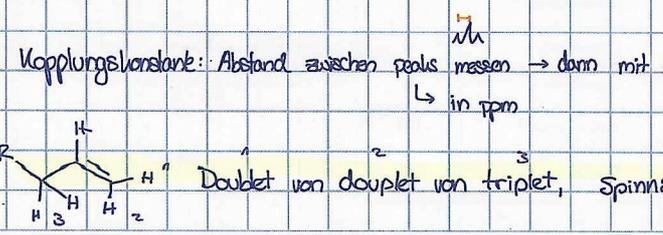
Restsignale von deuterierten Lsgm.

<chem>c1ccccc1</chem>	7.15	MeOH	3.3	<chem>CC(=O)O</chem>	2.04
<chem>ClC(Cl)Cl</chem>	7.24			<chem>CC(=O)OC</chem>	2.49

↳ Direkte Kopplung C u. D



reingezoomt: austauschbares H \rightarrow breiterer peak
 \rightarrow Carbonsäure OH \rightarrow Austausch inter- oder intramolekular
 \rightarrow zu breit zum integrieren



isochron = gleiche chem. Verschiebung

¹H NMR

H → D Austausch → Signale verschwinden

Kopplungskonstanten:

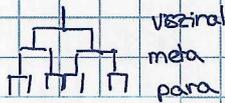
ortho: 6-8 Hz → vicinal

meta: 1-3 Hz

para: 1-0 Hz

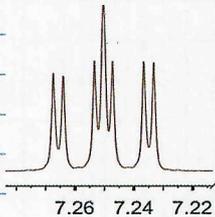


Multiplet 1 und 2 koppeln miteinander



⇒ ortho subst.

Decoupling wenn sie Saegge
Kopplungspartner



mehrere Signale für identische Gruppen ⇒ unterschiedliche räumliche Anordnung, Wechselwirkung verschieden

Bindung mit O/Cl: Hohe Verschiebung, da beide Atome eine hohe EW besitzen → entschirmen Kern

Enantiomere unterscheiden: Wenn dann in chiralen LM

n	Aufspaltung	Nomenklatur	Abkürzung	Intensitätsverteilung (Pascalsches Dreieck)
0	1	Singulett	s	1
1	2	Dublett	d	1 1
2	3	Triplet	t	1 2 1
3	4	Quartett	q	1 3 3 1
4	5	Quintett	quint	1 4 6 4 1
5	6	Sextett	sext	1 5 10 10 5 1
6	7	Septett	sept	1 6 15 20 15 6 1
7	8	Oktett	oct	1 7 21 35 35 21 7 1
8	9	Nonett	non	1 8 28 56 70 56 28 8 1
9	10	Dezett	dez	1 9 36 84 126 126 84 36 9 1

+I / +M Effekt: Abschirmung

-I / -M Effekt: Entschirmung

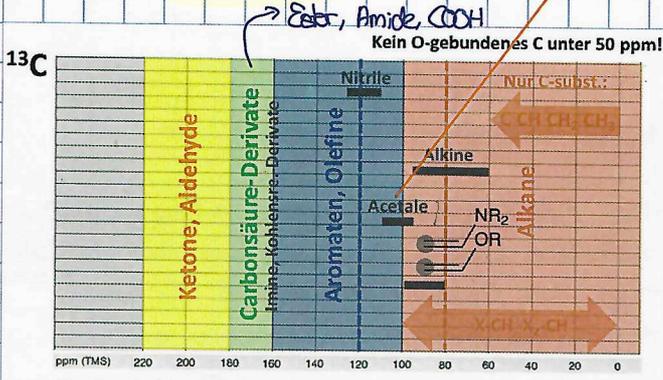
kleine Nebenpeaks: Satellitenpeaks durch ¹J Kopplung zwischen ¹H und in geringen Mengen vorhandenen ¹³C

Zwei verschiedene Signale:
nicht magn. äquivalent

Art der Bindung	J [Hz]
aliphatisch (frei drehbar)	7
aliphatisch (nicht frei drehbar) Karplusgleichung	
aromatisch (ortho)	8
olefinisch (cis)	10
olefinisch (trans)	16
olefinisch (geminal)	1-3
aldehydisch	1-3

→ Diederwinkel 180°

^{13}C -NMR: hohes Feld = tiefe ppm-Werte, tiefes Feld = hohe ppm-Werte. ^{13}C - ^{13}C nicht sichtbar, da geringe Häufigkeit der ^{13}C Isotope.



C-ONE: ~ 60 ppm

Bereich 150-160 ppm: hoher Shift für Aromat → vermutlich zusätzlich Heteroatom gebunden

negative Verschiebung: hochfeldverschobenes Si, gespannte Ringe, Metallkomplexe (z.B. Pt)

Verschiebung quartäre C-Atome kleiner als C-H

→ Intensität / inverse Relaxationszeit ist abhängig von 6. Potenz des Abstandes zu Kernen mit Spin → viele Protonen sorgen für schnelle Relaxation → intensiver peak

Signale von deuterierten Lsgm.:

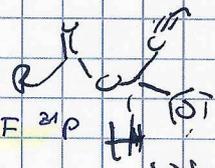
<chem>CH3CO</chem> 206	<chem>CH2=CH2</chem> 128	<chem>CD3OH</chem> 49.0	<chem>SO2</chem> 39.5
		<chem>CDCl3</chem> 77.0	

Dephasing: Wenn peaks sehr klein im Verhältnis zu anderen sind → zählt nicht

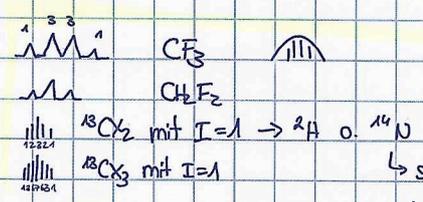
hoch C_q im Aromat hohe Verschiebung muss es an Nucleus atom gebunden sein

Splitting

- I ≠ 0
- Nuclei must be nonequivalent
- close enough (3 bonds or closer)
- Important nuclei with $\gamma/I = 1/2$: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P

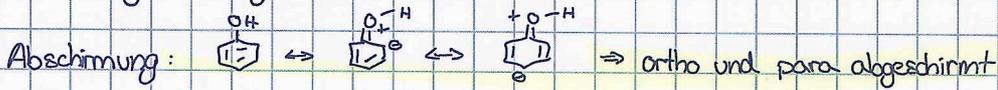


Quadruplets



↳ selten sichtbar, nur bei ähnlicher elektronischer Umgebung

Verschiebung: 3 Ringe schieben ins hohe Feld

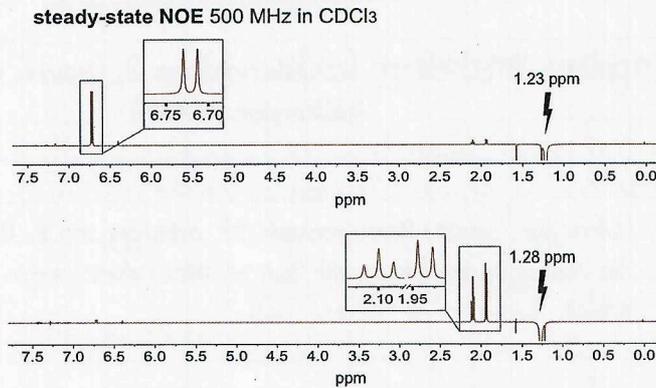


Steady state NOE

→ zeigt räumliche Information, ist keine Kopplung

→ relative Kernabstände

Vorgehen: Bestrahlen an H_x → welches Signal erfährt NOE Verstärkung?



Prinzip: Eine Resonanz wird angeregt \Rightarrow Übergang gesättigt
 \Rightarrow erhaltenes Spektrum von 1H Spektrum abziehen \Rightarrow Diff. Spektrum
 \Rightarrow ges. Peak \Rightarrow negative Kerne mit NOE
 \Rightarrow pos. Diff. Spektrum

COZY \rightarrow H/H

HSQC \rightarrow C/H

→ zeigt Kopplung von benachbarten Hs

→ zeigt Interaktion C mit H

p2m3x

Spektren

Additivitätsregeln

T26: ¹H- Verschiebung in mehrfach substituierten Alkanen

$$\delta_{CH_2}(\text{ppm}) = 1.25 + \sum_1^2 a_i \quad \delta_{CH}(\text{ppm}) = 1.50 + \sum_1^3 a_i$$

Substituent	a _i
-Alkyl	0.0
-C	0.8
-C=C	0.9
-Phenyl	1.3
-H	2.0
-H ₂	1.9
-H ₃	1.4
-OH	1.7
-O-Alkyl	1.5
-O-Phenyl	2.6
-COO-Alkyl	2.7
-COO-Phenyl	2.9
-NH ₂	1.0
-N-Alkyl	1.0
-NO ₂	-3.0
-S-Alkyl	1.0
-SR	1.2
-CO-Alkyl	1.2
-COH	0.8
-COO-Alkyl	0.7
-CN	1.2

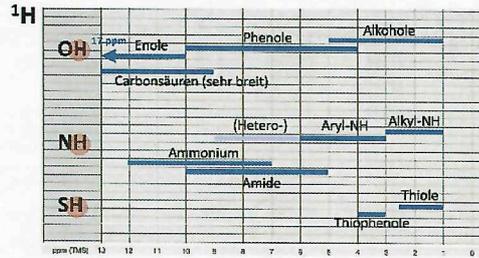
Der Einfluss der Substituenten auf δ ist in erster Näherung additiv



Grundwert	1.5
-O-Alkyl	1.5
-COOH	0.8
Methoxy	1.3
Aldehyd	0.1
Epoxid	1.2

verfeinerte Regeln berücksichtigen auch β Stellung (Inkrement in dieser Stellung deutlich kleiner!)

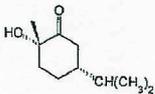
- Meist verbreitert
- Lage stark abhängig von: Lsgm., Konzentration, pH, Temp., ...



Chemische Verschiebung	Index/indices
149 ppm	2
116 ppm	1
104 ppm	4, 6
83 ppm	11, 12
61 ppm	Y
56 ppm	9, 10
24 ppm	13, 14, 15, 16

$$\delta(\text{ppm}) * m(\text{Hz, magnetfeldstärke}) = J$$

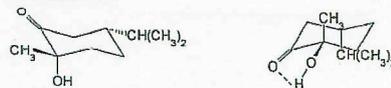
Aufgabe 1.
Können Sie den folgenden Befund erklären?



$\Delta\epsilon = + 1.76 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Lösungsmittel Methanol
 $\Delta\epsilon = - 1.36 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ Lösungsmittel Isopentan / Methylcyclohexan

Die mit der Oktantenregel bestimmten Vorzeichen von $\Delta\epsilon$ der beiden Konformeren stimmen in diesem Fall mit den gemessenen $\Delta\epsilon$ überein.

Antwort Aufgabe 1.

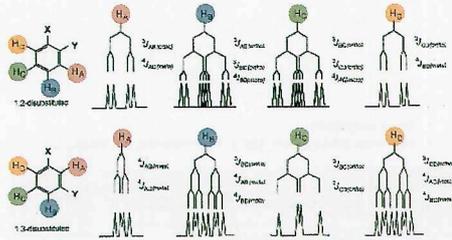


Der CE hängt wiederum von der in Lösung vorliegenden Konformation ab.

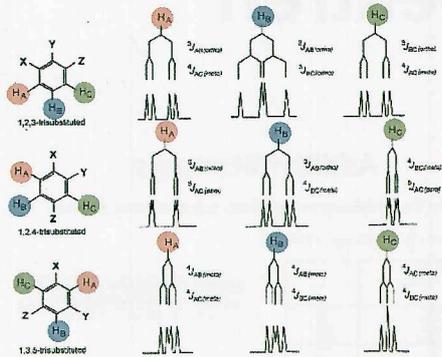
Die rechte Konformation wird durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert. Diese Konformation liegt im aprotischen Lösungsmittelgemisch vor. Die linke Konformation liegt in protischen Lösungsmitteln vor. Diese Konformation wird offensichtlich durch intermolekulare Wasserstoffbrücken besser stabilisiert.

Aromatensubstitution I

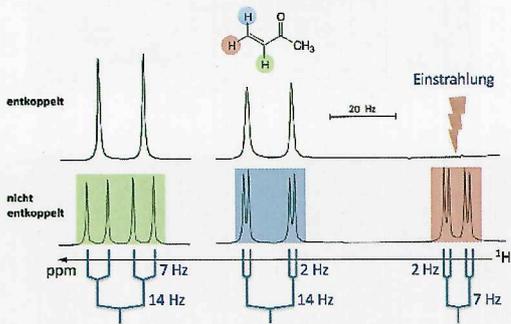
Disubstituiert (X, Y verschieden), Spektren 1. Ordnung



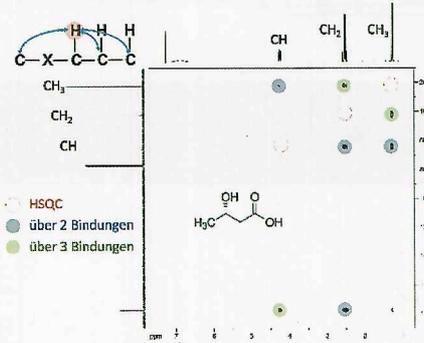
Trisubstituiert (X, Y, Z verschieden), Spektren 1. Ordnung



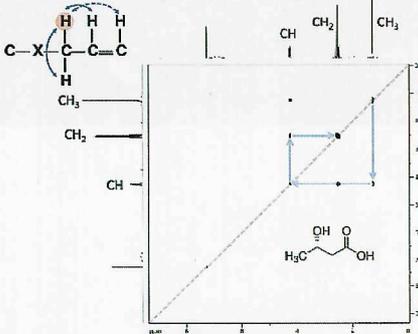
K. Kolbmann, Organik: Strukturen, from Spectroscopy, Wiley 2013



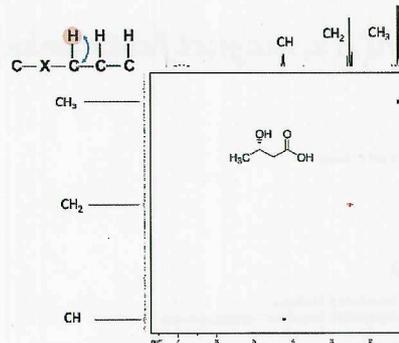
HMBC: β -Hydroxybuttersäure



COSY: β -Hydroxybuttersäure



HSQC: β -Hydroxybuttersäure



Hinweise

C-NMR

- CH₂ bei 65ppm ist wahrscheinlich an hetero atom gebunden
- entAbschirmung: verschiebung in höhere ppm
 - Elektronen wirken generell abschirmend
- Wieso macht CDCL₃ shit?
 - das D koppelt mit dem H und da Spin 1 gibt es drei signal
- bindung an Hetero atom sorgt für hohe verschiebung, an carbonyl C gebunden verschiebt nicht so stark

H-NMR

- Aromaten
 - gibt es nur kopplungen mit 0-1Hz (para) und 1-3Hz (meta), gibt es keine Para kopplung
 - 0.1 ppm 500, MHz = 0.1*500 = kopplungskonstante
- Argumentation Trans Doppelbindung
 - Höhere Kopplungskonstant für dieerder winkel 180° nach Karplusgleichung → trans

MS

- Absplattungen:
 - m/z 16 → sehr selten, abspaltung von O aus aromatischen Nitroverbindungen
- Man kann an dem M⁺ peak erkennen ob es halogenen oder andere Hetero atome hat
- Nicht aromatisch sagen, sondern benzylgruppe
- Wenn nach abspaltung gerade und nach andere abspaltung ungerade, kann man sagen, ob der stickstoff noch da ist

IR

- NO schwingt symmetrisch und asymmetrisch

Begriffe und Fragen:

IR

- Welche Einflussgrößen legen die Frequenz einer Schwingung fest ? Bzw. was sind die Faktoren die die Position einer Bande im IR Spektrum beeinflussen?
 - Bindungsstärke und Masse
- Warum hat die C=O st. Schwingung eine größere Intensität als die C-H st. Schwingung?
 - Bandenintensität ist proportional zum Quadrat der Dipolmoment-Änderung; weil C=O eine sehr starke und polarisierte Schwingung, bei der es einer großen Änderung des Dipolmoments kommt (durch die hohe Partialladung und die Asymmetrie). Im Vergleich ist die C-H Bindung weniger polarisiert und hat eine kleinere Veränderung des Dipolmoments
- Was ist der Zusammenhang zwischen der Wellenzahl und der Frequenz der entsprechenden Schwingung?
 - $f=c/\lambda$
Man bringt die Moleküle entlang ihrer Bindungsachse zum Schwingen und dabei ist die Absorption A der Strahlung maximal wenn die Strahlungsfrequenz der Eigenfrequenz des Moleküls entspricht
- Was ist ein Oberton?
 - wenn die Banden bei einem Vielfachen der Grundschwingung generiert werden
- Sperrgebiet:
 - LSM absorbiert stark

H-NMR

- Wie äußert sich der Dacheffekt im NMR Spektrum und wie kann er bei der Interpretation von Nutzen sein?
 - Die aus der Kopplung resultierenden Multiples sind
- Handelt es sich bei der vorliegenden Doppelbindung um eine cis oder trans ständige Doppelbindung? Erklären Sie ihre Schlussfolgerung und geben Sie alle dafür relevanten Daten mit an.

asymmetrisch. Die dem Bindungspartner zugewandten Signale weisen eine erhöhte und die dem abgewandten eine erniedrigte Intensität auf
 ->Effekt kann zur Identifikation von Kopplungspartnern benutzt werden indem man schaut in welche Richtung unser Pfeil zeigt (da wo er hinzeigt bzw. mit welchem anderen er sich kreuzt wird sein Kopplungspartner sein)

- **In einem konformationell fixierten Cyclohexan gibt es drei verschiedene Arten von vicinalen H-H Kopplungen. Welche sind das? Teilen Sie sie nach ihrer Größe grob in zwei Gruppen auf.**

- es gibt verschiedene Arten von vicinalen H-H Kopplungen: Trans-Kopplung, cis-Kopplung und geminale Kopplung
- wenn die Kopplungskonstante klein ist (0-3Hz) dann geminal (dh am selben C)
- wenn die Kopplungskonstante groß ist (6-12Hz) dann trans/cis

->Berechne die Kopplungskonstante; wenn diese hoch ist (~18 Hz) dann muss der Diederwinkel 180° sein dh dass es eine trans DB ist
 ODER

- NOE Differenzspektrum
- Wenn man von einem 500MHz Spektrometer zu einem 300MHz Spektrometer wechselt ->wie verändert sich der Abstand zwischen zwei Sublinien eines Multiples?
 - der Abstand wird kleiner:
 Lamorfrequenz = $(500\text{MHz}/300\text{MHz})=5/3$ dh der Abstand zwischen den Sublinien des Multipletts wird um 5/3 kleiner sein!
- Wenn zwei H-Atome eine ähnliche Umgebung haben ...
 - dann haben sie ebenfalls ähnliche Signale bzw ähnliche Kopplungskonstanten jedoch unterschiedliche chemische Verschiebungen
- Was ist der Ursprung des Peak bei 0ppm?
 - interner Standard der als Referenz gilt

C-NMR

- Weshalb ist das Signal zu
- Das Signal bei 12.2 ppm im 1H-

Rauschen Verhältnis (S/N) in ^{13}C -NMR Spektren niedriger als bei ^1H -Spektren?

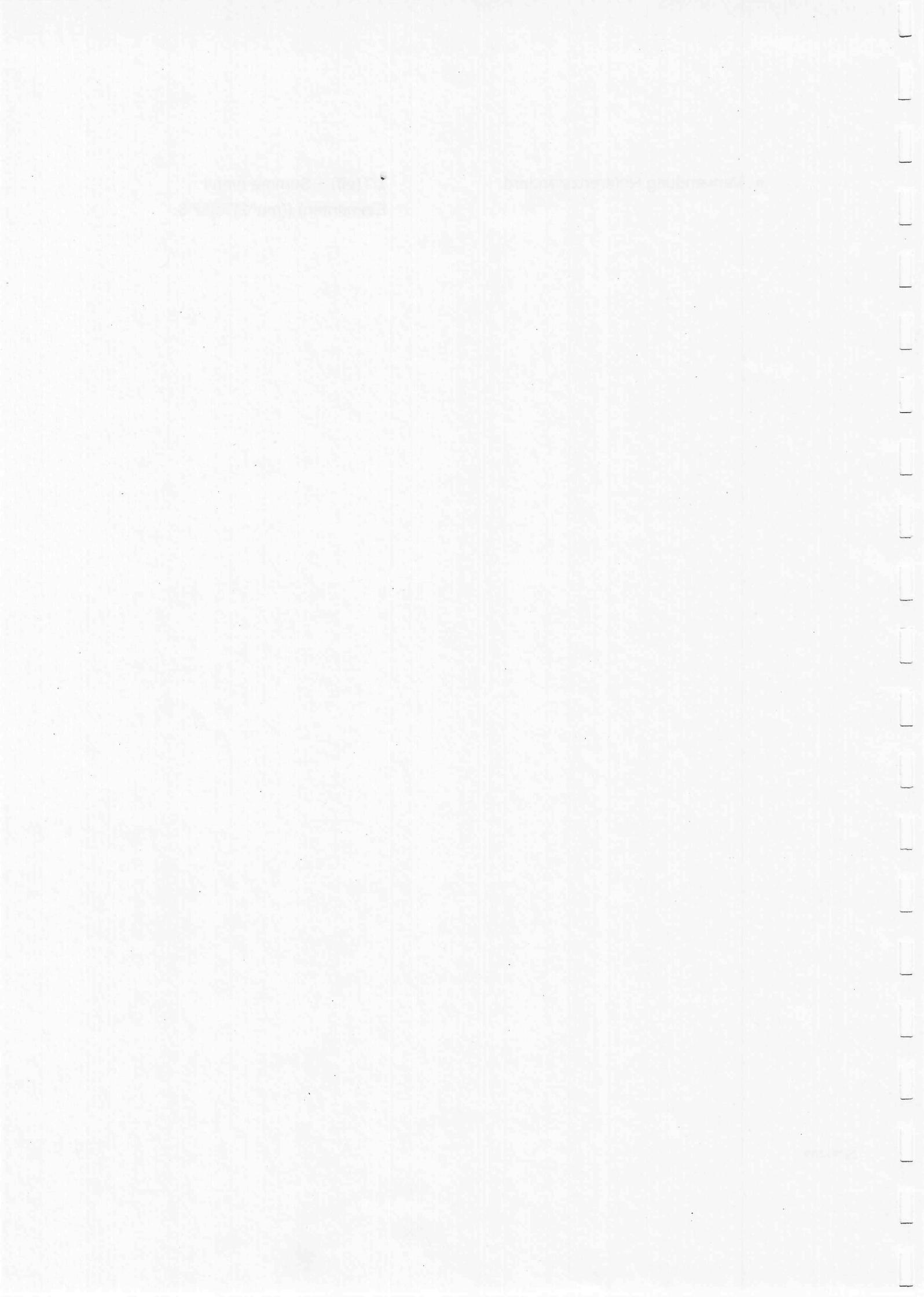
- Dieses wird durch mehrere Faktoren beeinflusst
- Isotopenverhältnis (natürliche Häufigkeit von ^{13}C ist geringer als die von ^1H was zu einem schwächeren Signal führt)
- gyromagnetisches Verhältnis (bei ^{13}C geringer was zu einem schwächeren Signal führt)
- Instrumentelle Faktoren (^1H NMR Spektren werden oft bei höheren Feldstärken aufgenommen als ^{13}C NMR Spektren und eine höhere Feldstärke führt zu einem besseren S/N Verhältnis)
- Dies lässt sich verbessern durch:
 - Verlängerung der Messzeiten
 - Erhöhung der Signalstärke (durch erhöhte Konzentration des Analyten)
 - Reduzieren des Rausches (Einsatz von hochwertigen Instrumenten, sorgfältige Abschirmung, verbesserte Probenvorbereitung)
 - Mittelung von Messungen
 - Verwendung Hintergrundkorrektur

NMR Spektrum ist nicht sichtbar, wenn D_2O als Lösungsmittel verwendet wird. Nennen und erklären Sie die Ursache dafür.

- Wasserstoff-Deuterium Austausch!
- An Heteronome gebundenen Wasserstoffe können gegen Deuterium ausgetauscht werden und erscheinen somit nicht mehr im NMR
- **Warum sind Signalaufspaltungen durch ^{13}C - ^{13}C Kopplungen nicht im Spektrum zu erkennen?**
 - weil die natürliche Häufigkeit von ^{13}C viel zu gering ist und die Wahrscheinlichkeit von 2 benachbarten ^{13}C Atomen $1.2 \cdot 10^{-4}$ beträgt
- **Warum haben Signale von quaternären Kohlenstoffatomen im ^{13}C -NMR Spektrum eine kleinere Intensität als CH-Signale?**
 - die Intensität bzw. die inverse Relaxationszeit ist abhängig von der 6. Potenz des Abstandes zu den Kernen mit Spin. Viele Protonen sorgen für eine schnelle Relaxation was einen intensiveren Peak ergibt:

◦ Verwendung Referenzstandard

$1/T(\text{eff}) \sim \text{Summe (von i Elementen)} ((\mu^2)T_c)/r_i^6$

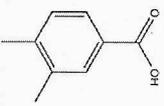


Lösungen zu Spektrenaufgaben 2006 – heute

Sommer 2013

Winter 2013

Aufgabe 1: A27

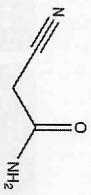
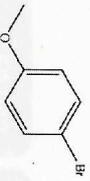


Sommer 2012

Winter 2012

Aufgabe 1: A19

Aufgabe 1: A02

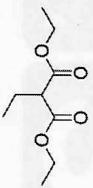
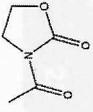


Sommer 2011

Winter 2011

Aufgabe 1: Z29

Aufgabe 1: Z27

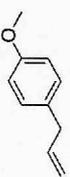
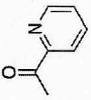


Sommer 2010

Winter 2010

Aufgabe 1: Z21

Aufgabe 1: Z09

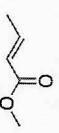
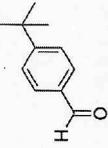


Sommer 2009

Winter 2009

Aufgabe 1: Z17

Aufgabe 1: Z16

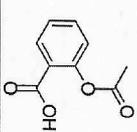
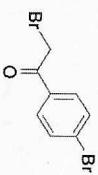


Sommer 2008

Winter 2008

Aufgabe 1: Z11

Aufgabe 1: Z06

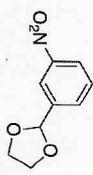


Herbst 2007

Frühling 2007

Aufgabe 1: Z07

Aufgabe 1: Y13



Aufgabe 2: T03 I

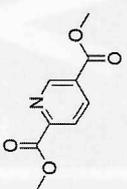


Herbst 2006

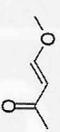
Frühling 2006

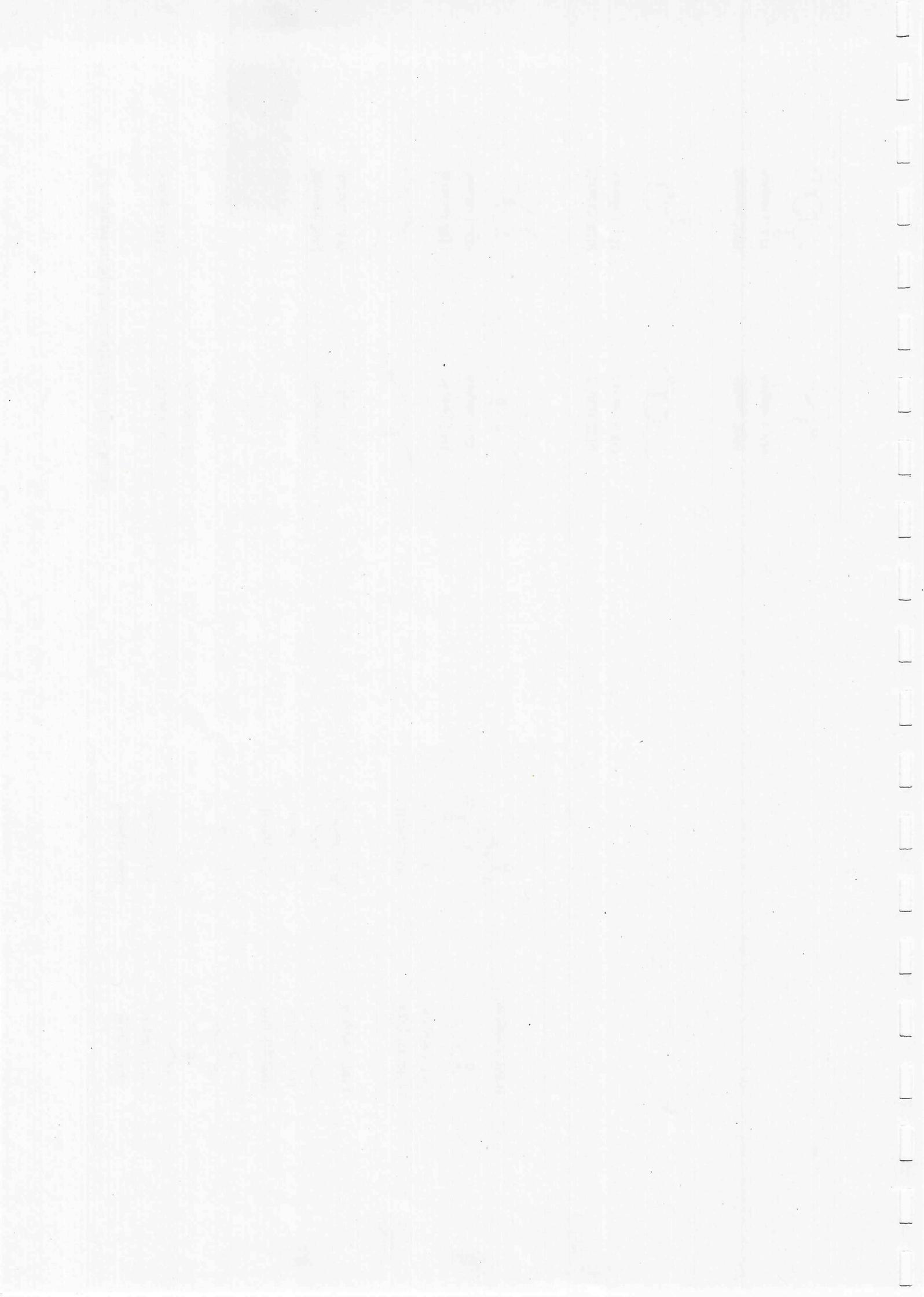
Aufgabe 1: Y35

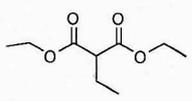
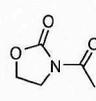
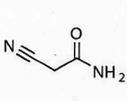
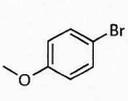
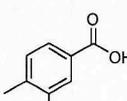
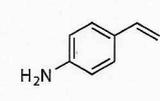
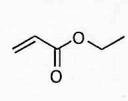
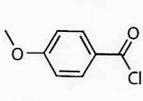
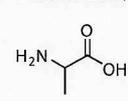
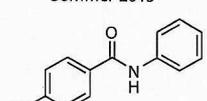
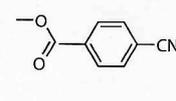
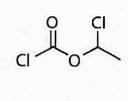
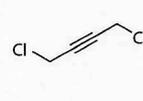
Aufgabe 1: Y03



Aufgabe 2: Y08 II





<p>Winter 2010/2011</p>  <p>Z27</p>	<p>Sommer 2011</p>  <p>Z29</p>	<p>Winter 2011/2012</p>  <p>A02</p>	<p>Sommer 2012</p>  <p>A19</p>	<p>Winter 2012/2013</p>  <p>A27</p>
<p>Sommer 2013</p>  <p>A31</p>	<p>Winter 2013/2014</p>  <p>B01</p>	<p>Sommer 2014</p>  <p>B07</p>	<p>Winter 2014/2015</p>  <p>B07</p>	<p>Sommer 2015</p>  <p>B05</p>
<p>Winter 2015/2016</p>  <p>C01</p>	<p>Sommer 2016</p>  <p>C03</p>	<p>Winter 2016/2017</p>  <p>C05</p>	<p>Sommer 2017</p> 	

Spekt
Bic

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-Spektrometrie.....	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

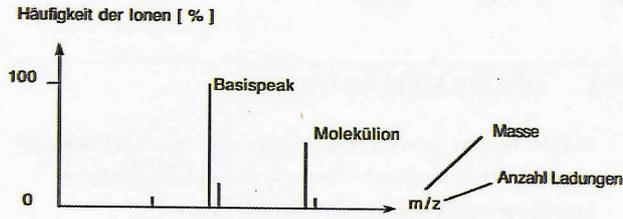
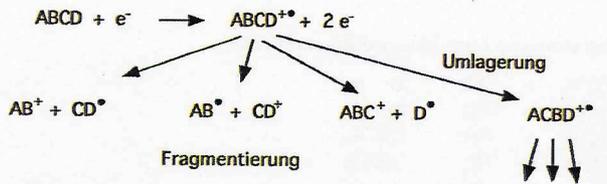
1 MASSENSPEKTROMETRIE (MS)

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** (Molekülioneb/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

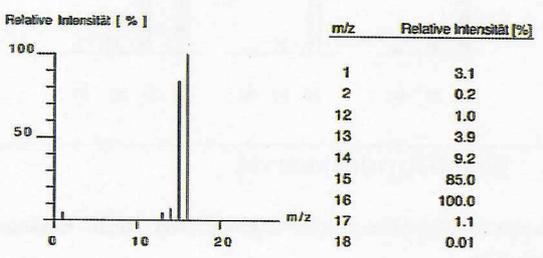


Figure 1: EI-Massenspektrum von Methan (CH_4).

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 ($^{12}\text{C}\ ^1\text{H}_3\ ^{79}\text{Br}$), 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 $^{13}\text{C}\ ^1\text{H}_3\ ^{81}\text{Br}$ oder $m/z = 96$ für $^{12}\text{C}\ ^1\text{H}_3\ ^{81}\text{Br}$).

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 $[M+H]^+$ werden dem C-Signal überlagert, sodass nur Aussage über **maximale** C-Zahl möglich ist

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

I-Isotop: ^{127}I

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

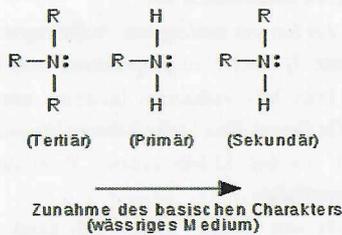
S, Si, Cl und Br-Isotope

- 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 auffällende Intensitätsverteilung mit Signalen, die **je um zwei Einheiten auseinanderliegen** (siehe T2)

1.3.3.2 HINWEISE AUS CHARAKTERISTISCHEN MASSEN-DIFFERENZEN UND MASEN (T3-T9)

F Erkennbar an m/z von $HF^+ = 20$ 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: $m/z = 198$

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

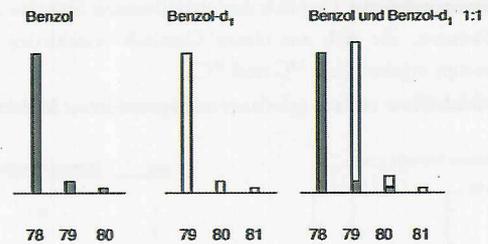
Hier einige wichtige Massendifferenzen Δm :

$^{12}\text{C}^1\text{H}_4$	>	^{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

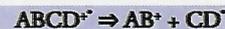
Beispiel: M^+ -Bereich für Benzol (bei tiefer Elektronenenergie)



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**:

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

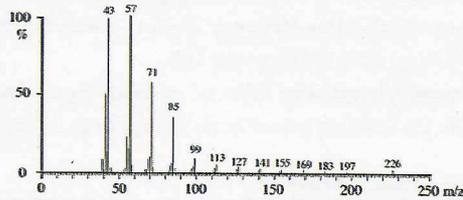
$$27, 41, 55, \dots + n \cdot 14 \quad C_n H_{2n}$$

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

Geradzahlige Bruchstücke zeigen die Reihe **C_nH_{2n}**:

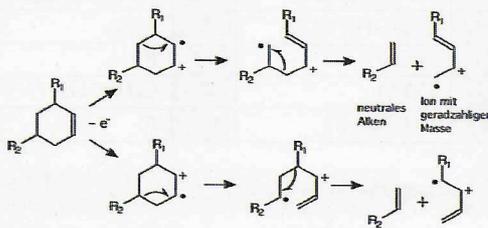
$$m/z = 28, 42, 56, \dots + n \cdot 14 \text{ an.}$$

Beispiel von unverzweigtem **Hexadecan**:



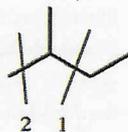
- **Summenformel:** C₁₆H₃₄
- **Masse total:** 16*12.011 + 34*1.01 = **226 u**
- **Fragmente:** Durch Massendifferenzen identifizierbar...
 $\Rightarrow \Delta m = 29$ könnte C₂H₅ sein
 $\Rightarrow \Delta m = 14$ könnte CH₂ sein
- **Basispeak:** bei m/z = 57, was auf C₄H₉ hindeutet

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



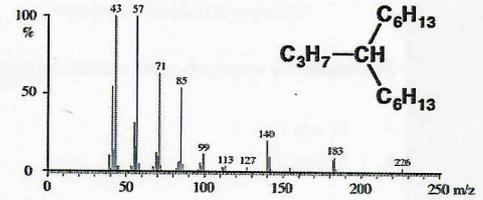
Regel II

C-Ketten werden **bevorzugt an Verzweigungen gebrochen** und mit Präferenz für den **Verlust des größten Allylradikals**. 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:



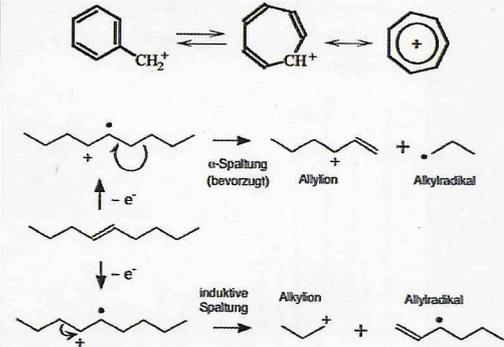
- Starkes Signal bei m/z = 43 für C₃H₇
- Starkes Signal bei m/z = 85 für C₆H₁₃

Regel III

Doppelbindungen fördern die Spaltung allylischer/bezyklischer 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**:

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

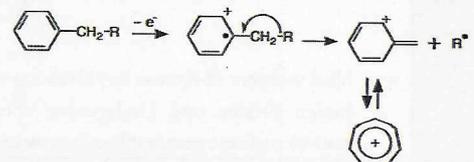
Alkylreste (C_nH_{2n+1}) haben ebenfalls starke Signale, aber für ihre Intensität gilt:

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

Geradzahlige Bruchstücke zeigen wiederum die Reihe **C_nH_{2n}**:

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

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



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

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

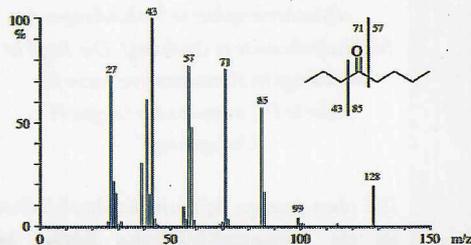
Heteroatome verschieben Aromaten-Maxima:

- N um 1
- O um 2

Regel II auch für Alkene und Aromaten mit Alkylketten anwendbar, aber **Regel III** vorrangig.

Regel IV

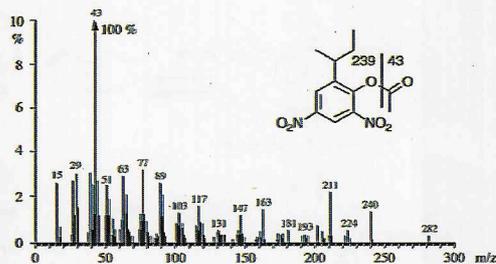
Heteroatome (e-Donoren) fördern α -Spaltungen.
Spaltungen finden also nicht direkt am Heteroatom, sondern daneben statt.



Regel V

Wird durch induktive Spaltung direkt die **Bindung zu einem elektronegativen Heteroatom** gebrochen, wird **Ladung bevorzugt auf C-Atom** geschoben.

Beispiel: Ester



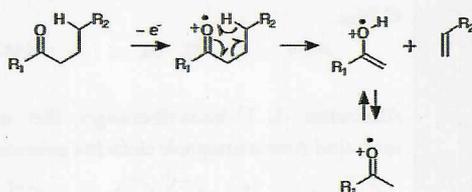
Dies bedeutet, dass praktisch nur das Fragment mit dem ladungstragenden C im Spektrum erfasst wird (\Rightarrow hohes Signal bei 43 für $C_2H_5O^+$), während das andere, neutrale (hier: 139), ein viel kleineres Signal generiert.

Regel VI

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:

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.

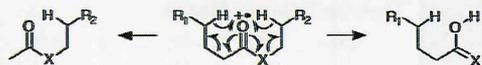
Beispiel: Keton



- Sind mehrere H-Atome in γ -Stellung vorhanden, finden Brüche und Umlagerung ebenfalls dort statt \Rightarrow mehrere geradzahlige Fragmente

- **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 $m/z = 59, 73, 87 \dots C_nH_{2n+1}NO$

Beispiel: Ester (Thioester), Amide



- **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-Allylsplattung** führt zu α -Spaltung in Aromaten mit DB. Da Stabilität grösser ist als Allylsplattung, ist Signal stärker.

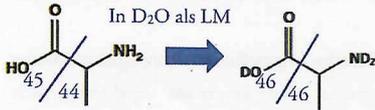
Wichtige Massenindikatoren:

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 $_2$
18	H $_2$ O	43	CH $_3$ C=O, C $_3$ H $_7$
19	F \cdot	44	CO $_2$ (Aldehydumlagerung)
20	HF	45	CH $_3$ CH $_2$ O \cdot
26	C $_2$ H $_2$, CN \cdot	46	NO $_2$
27	HCN, H $_2$ C=C-H	57	CH $_3$ CH $_2$ C=O
28	CO, H $_2$ C=CH $_2$	58	(CH $_3$) $_2$ CO (Aceton)
29	CH $_3$ C-H $_2$, HCO \cdot	77	C $_6$ H $_5$
30	H $_2$ CO	79	Br \cdot
31	CH $_3$ O \cdot	91	C $_6$ H $_5$ C-H $_2$
32	CH $_3$ OH, S	127	I \cdot

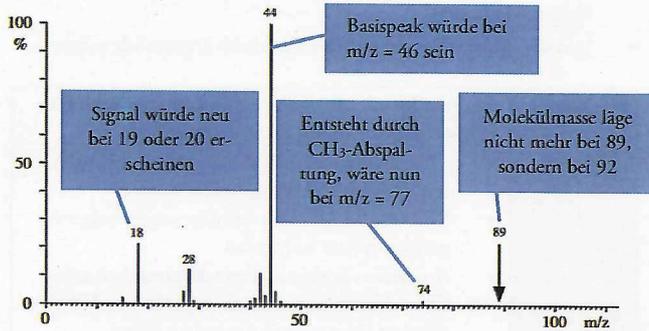
1.4 ANALYSE

- 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!



Die Aminogruppe wird zu deuteriertem ND₂ und die OH zur OD-Gruppe was folgende Änderungen bewirkt...

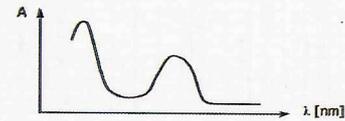


$$\epsilon = \epsilon(\lambda) \text{ bzw. } \epsilon = \epsilon(\tilde{\nu})$$

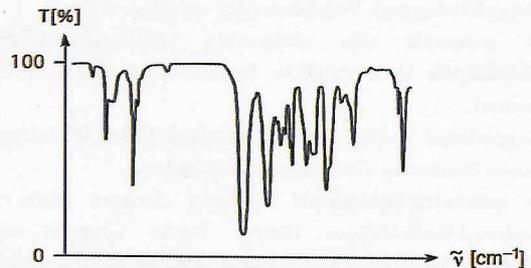
Es gilt: $[\epsilon] = \frac{1}{\text{mol cm}} \rightarrow \frac{\text{Fläche}}{\text{Stoffmenge}}$ wobei $0 \leq \epsilon \leq \sim 100'000$

2.2 SPEKTREN

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



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

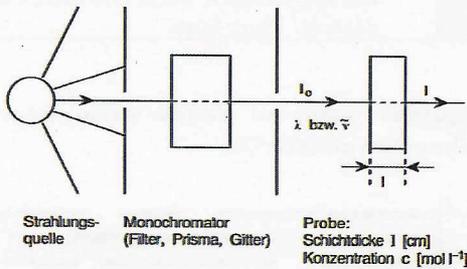


2.3 IR-SPEKTRONOMIE

- 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_e) 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:

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

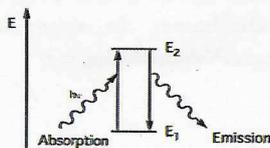
T = Durchlässigkeit (Transmittance)

A = Extinktion, Absorption

ε = Extinktionskoeffizient

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

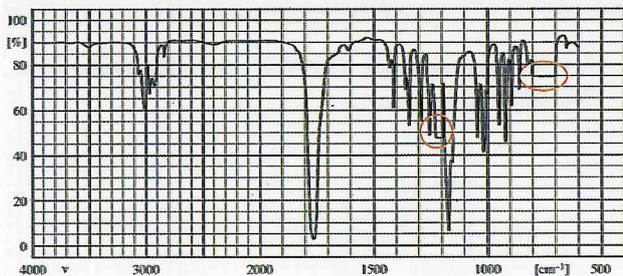
2.1 ELEKTROMAGNETISCHE STRAHUNG



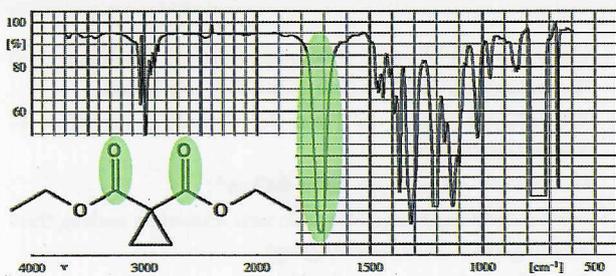
E₁, E₂: Energieniveaus der Zustände 1 bzw. 2

Überprüfung der Gleichheit zweier Spektren (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) 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 sich 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

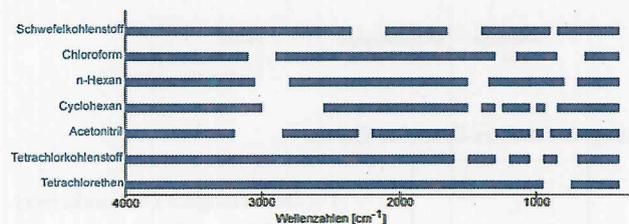
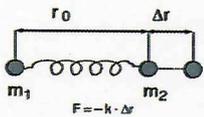


Abbildung 1: Durchlässigkeit verschiedener LM. In den dunklen Bereichen absorbieren die Lösungsmittel kaum bis gar nicht.

2.3.2 MOLEKÜLSCHWINGUNG

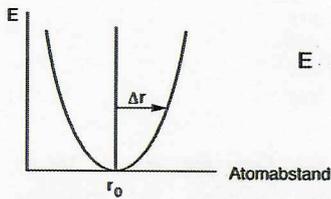
- **Zweiatomige** Moleküle oder isolierte Bindungen sind annähernd **harmonische Oszillatoren**, die entlang ihrer Bindungsachse schwingen (**Streck-/Valenzschwingung**)

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



F = rücktreibende Kraft
 k = Kraftkonstante
 Δr = Auslenkung

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



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

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

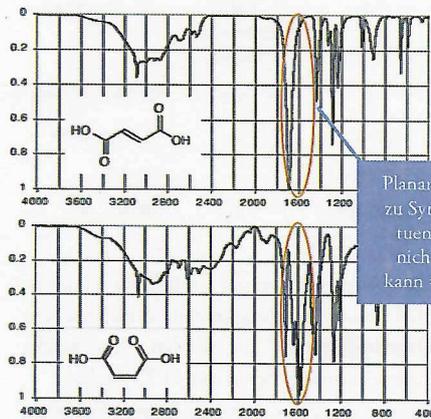
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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>																		



Planarität der Fumarsäure führt zu Symmetrie der C=C-Substituenten, sodass deren Schw. nicht mehr angeregt werden kann ⇒ keine 1600cm⁻¹ Bande

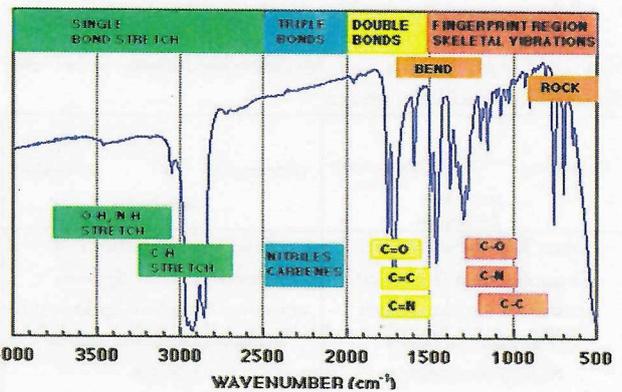
2.3.3 TEMPERATUR UND KONZENTRATION

- 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

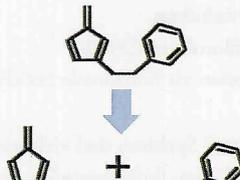
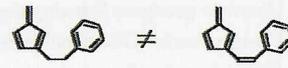
beweisen (starke H-Brücken können ebenfalls eigene Banden verursachen)

- **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_2 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 \Rightarrow 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 \Rightarrow charakteristische Färbung
- Je grösser die **Delokalisation** in Chromophoren, desto grösser der **Extinktionskoeffizient** und desto kleiner die benötigte **Anregungsenergie** \Rightarrow 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 conj. Systems entstehen komplexe Spektren, die nicht klar separiert werden können.
Chromophor A und B können auch separate conj. 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

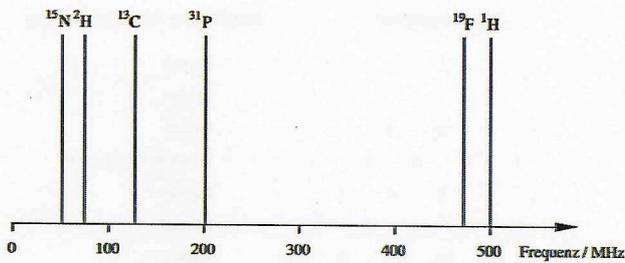
- Als **Fenstermaterial** eignet sich **Quarzglas**, das bis 180nm durchsichtig ist (IR-Spektren erfordern viel speziellere Handhabung mit KBr- oder anderen Salzplatten als Fenstermaterial)

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 ^{13}C -Atomkernen** besprochen (**^1H -NMR** und **^{13}C -NMR-Spektroskopie**)
- **Tetramethylsilan (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)** wird als Referenzsubstanz verwendet, da alle Protonen im Molekül dieselbe Abschirmung zeigen (siehe weiter unten)
 \Rightarrow Das TMS-Signal wird als **0-Punkt** auf der x-Achse (Frequenz) gewählt
 \Rightarrow die NMR-Skala ist **relativ**, nicht absolut
- **Quantenmechanik**: Kerne können nur eine beschränkte Anzahl Zustände einnehmen. Hier sind es zwei:
 \Rightarrow Ausrichtung **parallel** zum Magnetfeld
 \Rightarrow Ausrichtung **antiparallel** zum Magnetfeld
- Die **Spinquantenzahl = $\pm 1/2$** , wobei $1/2$ für den Eigenimpuls eines Elektrons steht und das Vorzeichen (positiv oder negativ) die Richtung des Elektronenspins angibt.
- Die **Spinquantenzahl I muss $\neq 0$** 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	^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

- 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**
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_0 \gamma}{2\pi} \Rightarrow \gamma = \text{Kernsorte}, \nu \propto B_0$$



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 **elektronogativer 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**

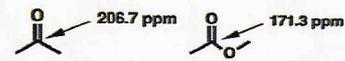
Die wichtigsten Effekte sind die folgenden:

- 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:

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.8	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.3	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Au 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Lu 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 1.8	Pb 1.9	Bi 2.0	Po 2.2	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Lr 1.3	Rf 1.5	Db 1.7	Sg 1.9	Bh 2.2	Hs 2.2	Mt 2.2	Ds 2.4	Uuu 1.9	Uub 1.8	Uut 1.9	Uuq 1.9	Uup 2.0	Uuh 2.0	Uus 2.2	Uuo

- In Umgebung **ungesättigter C-Verbindungen** (Carbonyl: C=O, Nitril: 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**.

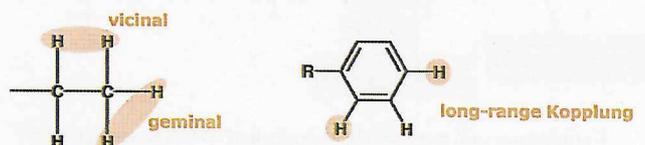
3.1.2 ISOCHRONIE

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

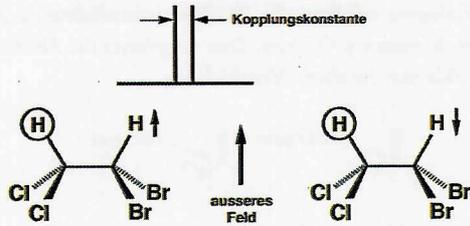
Symmetrie	Atome, die durch Symmetrieoperationen (Drehung um Drehachsen/C, Spiegelung um Spiegelebenen/ σ) ineinander überführbar sind, sind isochron...
Austausch	<ul style="list-style-type: none"> Wenn Kerne ihre Plätze tauschen können, sind sie ebenfalls isochron Nur H-Atome an Heteroatomen können im 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 aufgespalteten Signalen an:
 ⇒ J wird in absoluter Frequenz (Hz) gemessen und kann daher nicht aus der relativen ppm-Skala abgelesen werden. Man muss die Feldstärke kennen.
 ⇒ J muss mind. 1Hz betragen, damit die Aufspaltung sichtbar ist

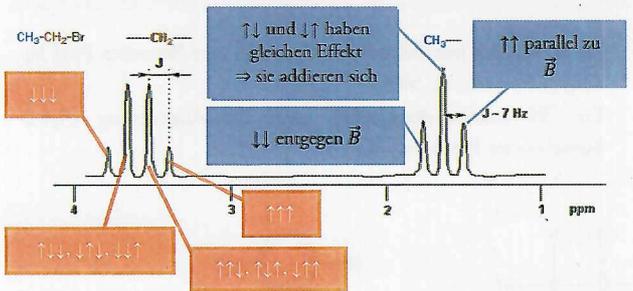
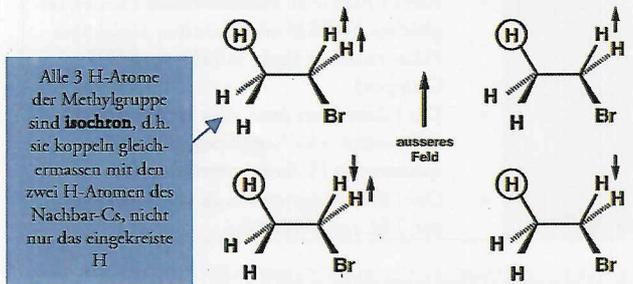
$$J = \Delta\nu = \Delta\delta \cdot \nu_0$$

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 (↑↓, ↓↑, ↓↓, ↑↑), aber nur 3 Signale (da ↑↓ und ↓↑ 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.



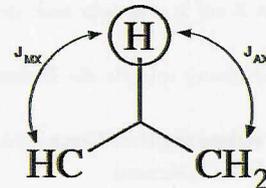
- Kopplungen sind **gegenseitig**: gekoppelte Nachbarkerne A und B spüren sich gleichermassen intens, sodass für beide Signale die **gleiche Kopplungskonstante** entstehen muss ($J_{AB} = J_{BA}$)
- Mehrere Nachbarn führen zu komplizierten Aufspaltungsmustern von Signalen, die auf die **Anzahl gekoppelter**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

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

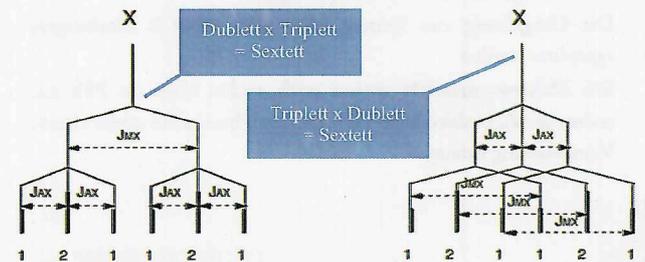
Signalintensitäten	Bezeichnung Aufspaltungsmuster
1	Singlett
1 1	Dublett
1 2 1	Triplett
1 3 3 1	Quartett, Quadruplett
1 4 6 4 1	Quintett
1 5 10 10 5 1	Sextett
1 6 15 20 15 6 1	Septett
1 7 21 35 35 21 7 1	Okteett
1 8 28 56 70 56 28 8 1	Nonett

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:



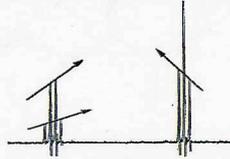
3.2.2 KOPPLUNGSORDNUNG

Kopplungen zw. Kernen sind unterschiedlich komplex:

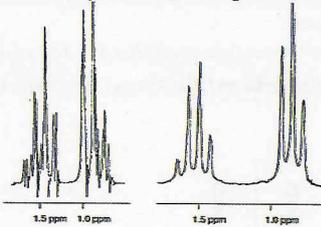
Spektren 1. Ordnung	
	<ul style="list-style-type: none"> Unterschied der chem. Verschiebung zweier Kopplungspartner ist viel grösser als Kopplungskonstante: $\Delta\nu > 10 J$ Die Signalintensitäten folgen der oben gezeigten Pascal'schen Reihe Um die Einheiten von $\Delta\nu$ (ppm) und J (Hz) auszugleichen,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



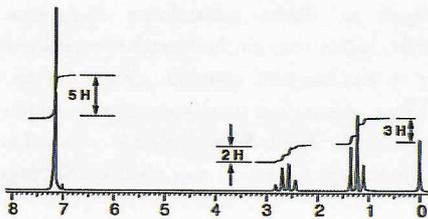
Weniger relevante Massnahmen:

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

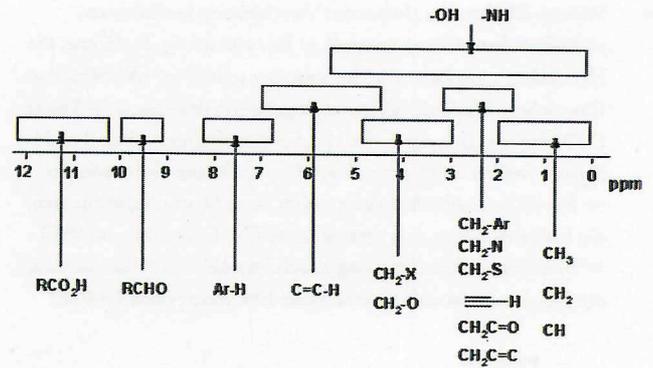
3.3 ¹H-NMR-SPEKTREN

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

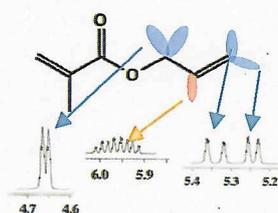


3.3.2 AUSWERTUNG VON ¹H-SPEKTREN



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)



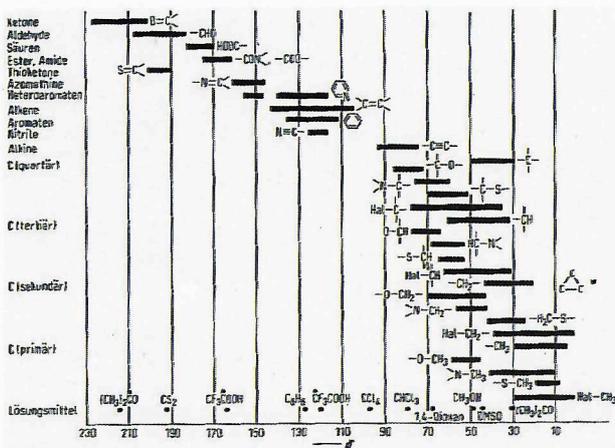
Das **angezeigte H-Atom** besitzt **4 Partner**:

- =CH₂: H's **nicht isochron**, generieren also je eigenes **Dublett** (5.25 und 5.35ppm) durch Kopplung mit H
- -CH₂: H's **isochron** und generieren ein **Triplet** (unklar in Signal)

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

- 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

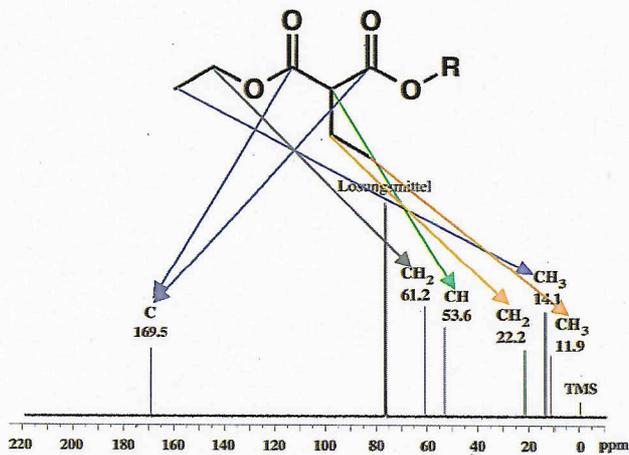
3.4.1 AUSWERTUNG VON ^{13}C -NMR-SPEKTREN



- 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

1. The first step in the synthesis of the polymer is the reaction of the monomer with the initiator.

Table 1. Kinetic data for the polymerization of the monomer.

Time (min)	[M] (mol/L)	[I] (mol/L)	[P] (mol/L)
0	0.100	0.005	0.000
5	0.095	0.005	0.005
10	0.090	0.005	0.010
15	0.085	0.005	0.015
20	0.080	0.005	0.020
25	0.075	0.005	0.025
30	0.070	0.005	0.030
35	0.065	0.005	0.035
40	0.060	0.005	0.040
45	0.055	0.005	0.045
50	0.050	0.005	0.050

The kinetic data show that the reaction follows a first-order dependence on the monomer concentration and a second-order dependence on the initiator concentration. This is characteristic of a free-radical polymerization mechanism.

The rate of polymerization is given by the equation: $R_p = k_p \frac{k_d}{k_t} [M]^2 [I]^{-1/2}$. The experimental data are consistent with this equation.



The molecular weight of the polymer is determined by the ratio of the propagation rate to the termination rate. The experimental data show that the molecular weight of the polymer increases with the monomer concentration and decreases with the initiator concentration.