

# Inhalt

## 1 UV/Vis-Spektren 1

H. Meier

1	Theoretische Einführung . . . . .	1
1.1	Elektronenübergänge . . . . .	1
1.2	Lichtabsorption und Spektrum . . . . .	4
2	Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren . . . . .	7
3	Chromophore . . . . .	9
3.1	Einzelne chromophore Gruppen und ihre Wechselwirkung . . . . .	9
3.2	Olefine, Polyene . . . . .	10
3.3	Benzol und benzoide Aromaten . . . . .	14
3.4	Carbonyl-Verbindungen . . . . .	17
3.5	Konjugierte Oligomere und Polymere . . . . .	20
3.6	Aggregierte Moleküle, Charge-Transfer-Komplexe . . . . .	23
4	Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	24
5	Derivativ-Spektroskopie . . . . .	26
6	Chiroptische Methoden . . . . .	27
	Literatur . . . . .	31

## 2 Infrarot- und Raman-Spektren 33

B. Zeh

1	Einführung . . . . .	33
2	Grundlagen und Auswahlregeln . . . . .	34
3	IR-Spektrometer . . . . .	36
3.1	Klassische (scanning) IR-Spektrometer . . . . .	36
3.2	Fourier-Transform-IR-Spektrometer . . . . .	37
3.3	Kopplungstechniken . . . . .	38
4	Probenvorbereitung . . . . .	38
4.1	Messung in der Gasphase . . . . .	39
4.2	Messung als Flüssigkeit . . . . .	39
4.3	Messung in Lösung . . . . .	39
4.4	Messung im festen Zustand . . . . .	39
5	IR-Spektrum . . . . .	40

6	Charakteristische Absorptionen: Übersicht . . . . .	44
---	---	----

## 7 IR-Absorptionen von Einfachbindungen zu Wasserstoff . . . . . 48

7.1	(C-H)-Absorptionen . . . . .	48
7.2	(O-H)- und (N-H)-Absorptionen . . . . .	49

## 8 IR-Absorptionen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen . . . . . 51

## 9 IR-Absorptionen von Doppelbindungen C=O, C=N, C=C, N=N, N=O . . . . . 52

## 10 IR-Absorptionen aromatischer Verbindungen . . . . . 56

## 11 IR-Absorptionen im Fingerprint-Bereich . . . . . 57

## 12 Beispiele von IR-Spektren . . . . . 59

## 13 EDV als Hilfsmittel für die IR-Spektroskopie . . . . . 68

## 14 Quantitative IR-Spektroskopie . . . . . 68

## 15 Raman-Spektroskopie . . . . . 69

15.1	Raman-Effekt . . . . .	69
15.2	Auswahlregeln . . . . .	70
15.3	Raman-Spektrometer . . . . .	71
15.4	Anwendungen . . . . .	72
	Literatur . . . . .	73

## 3 Kernresonanz-Spektren 74

H. Meier

## 1 Physikalische Grundlagen . . . . . 74

1.1	Resonanzphänomen . . . . .	74
1.2	Chemische Verschiebung . . . . .	76
1.3	Spin-Spin-Kopplung . . . . .	77
1.4	Linienbreite . . . . .	87
1.5	Intensität . . . . .	87

## 2 NMR-Spektren und Molekülstruktur . . . . . 89

2.1	Moleküle mit „festen“ Kernpositionen . . . . .	89
2.2	Innermolekulare Beweglichkeit . . . . .	91
2.3	Chemische Austauschprozesse . . . . .	99

<b>3</b>	<b><sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie</b>	<b>104</b>	<b>4.4</b>	Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA-Reaktion)	260
3.1	Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren (CW- und PFT-Technik)	104	4.5	McLafferty-Umlagerung	263
3.2	<sup>1</sup> H-chemische Verschiebungen	107	4.6	Onium-Reaktion	264
3.3	<sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H-Kopplungen	111	4.7	CO-Verlust	267
3.4	Kopplungen mit anderen Kernen	118	<b>5</b>	<b>Thermische Reaktionen im Massenspektrometer</b>	<b>270</b>
3.5	Korrelation von <sup>1</sup> H-Verschiebungen mit Strukturelementen	118	5.1	Wichtigste Arten thermischer Reaktionen	270
3.6	Inkrement-Systeme zur Abschätzung von <sup>1</sup> H-Verschiebungen	120	5.2	Erkennung thermischer Reaktionen	274
3.7	<sup>1</sup> H-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen	120	5.3	Verhinderung thermischer Reaktionen im Massenspektrometer	275
3.8	Besondere Methoden	120	<b>6</b>	<b>Massenspektren von verunreinigten Substanzen und Gemischen</b>	<b>275</b>
<b>4</b>	<b><sup>13</sup>C-Kernresonanz-Spektroskopie</b>	<b>152</b>	6.1	Lösungsmittel	276
4.1	Probenvorbereitung und Spektren-Aufnahme	152	6.2	Begleitstoffe von Lösungsmitteln	276
4.2	<sup>13</sup> C-chemische Verschiebungen	155	6.3	Begleitstoffe von Reagenzien	277
4.3	<sup>13</sup> C, <sup>1</sup> H-Kopplungen	159	6.4	Stoffe aus Laborgeräten	277
4.4	Kopplungen von <sup>13</sup> C mit anderen Kernen (D, F, N, P)	160	6.5	Stoffe aus Dünnschicht-Chromatographie-Platten	277
4.5	<sup>13</sup> C, <sup>13</sup> C-Kopplungen	163	<b>7</b>	<b>Markierungsreaktionen</b>	<b>278</b>
4.6	Korrelation von <sup>13</sup> C-Verschiebungen mit Strukturelementen	168	7.1	H/D-Austauschreaktionen	278
4.7	Inkrement-Systeme zur Abschätzung von <sup>13</sup> C-Verschiebungen	168	7.2	Umwandlungen funktioneller Gruppen unter deuterierenden Bedingungen	280
4.8	Besondere Methoden	173	7.3	Bestimmung des Markierungsgrades	280
<b>5</b>	<b><sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen</b>	<b>199</b>	<b>8</b>	<b>Weitere Ionisationsverfahren (alphabetische Reihenfolge)</b>	<b>282</b>
<b>6</b>	<b>Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne</b>	<b>226</b>	8.1	Ionisierungsmethoden	282
6.1	<sup>19</sup> F-Kernresonanz-Spektroskopie	226	8.2	Atmospheric Pressure Chemical Ionization	283
6.2	<sup>31</sup> P-Kernresonanz-Spektroskopie	228	8.3	Chemische Ionisation	283
6.3	<sup>15</sup> N-Kernresonanz-Spektroskopie	232	8.4	Direkte chemische Ionisation	289
6.4	Weitere Kerne	238	8.5	Elektrospray-Ionisation	289
	Literatur	239	8.6	Fast-Atom Bombardment	290
			8.7	Feld-Desorption	293
			8.8	Feld-Ionisation	293
			8.9	Kationenanlagerungs-Massenspektroskopie	294
			8.10	Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie	294
<b>4</b>	<b>Massenspektren</b>	<b>242</b>	8.11	MALDI	294
	M. Hesse		8.12	Photoionisation	297
<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>242</b>	8.13	Sekundärionen-Massenspektrometrie	297
<b>2</b>	<b>Instrumentelles, Aufnahme der Spektren</b>	<b>243</b>	8.14	Thermodesorptions-Massenspektrometrie	298
2.1	Prinzip des Massenspektrometers	243	8.15	Thermospray-Ionisations-Verfahren	298
<b>3</b>	<b>Fragmentierung organischer Verbindungen</b>	<b>245</b>	<b>9</b>	<b>Andere Aspekte der Massenspektrometrie und Begriffe (alphabetische Reihenfolge)</b>	<b>298</b>
<b>4</b>	<b>Hauptfragmentierungsreaktionen organischer Moleküle</b>	<b>250</b>	9.1	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Massenspektrometrie	298
4.1	α-Spaltung	250	9.2	Feld-Ionisations-Kinetik	298
4.2	Benzyl- und Allyl-Spaltung	255	9.3	Hochmassenmessung	301
4.3	Spaltung „nichtaktivierter“ Bindungen	257	9.4	Ionenfallen-Spektrometer	303

9.5	Kopplung anderer Geräte mit Massenspektrometern . . . . .	303	10.4	Massenspektren von Lösungsmitteln . . . . .	338
9.6	Mehrfach geladene Ionen . . . . .	308	10.5	Massenspektren von gängigen Verunrei- gungen . . . . .	342
9.7	Memory-Effekt . . . . .	309	10.6	Massenzahlen und Häufigkeiten der Isotope natürlicher Elemente . . . . .	345
9.8	Nachbargruppen-Wechselwirkungsreaktionen .	309		Literatur . . . . .	348
9.9	Quadrupol-Massen-Analysatoren . . . . .	313			
9.10	Spektrenbibliothek . . . . .	314			
9.11	Stereoisomere . . . . .	314			
9.12	Stoßaktivierung . . . . .	316			
9.13	Tandem-Massenspektrometrie . . . . .	317			
9.14	Übergangssignale . . . . .	319			
<b>10</b>	<b>Tabellarische Zusammenstellungen zur Massenspektrometrie . . . . .</b>	<b>320</b>			
10.1	Verzeichnis von häufig auftretenden Ionen, charakteristischen Massendifferenzen bei massenspektrometrischen und chemischen Reaktionen . . . . .	320	<b>5</b>	<b>Kombinierte Beispiele . . . . .</b>	<b>355</b>
10.2	Massendifferenzen zwischen Edukt und Produkt bei häufig verwendeten chemischen Reaktionen. . . . .	333		Einführung . . . . .	355
10.3	Isotopen-Verhältnisse von Cl und Br in Verbindungen . . . . .	335		Übungsbeispiele 1 – 14 . . . . .	355–396
				Lösungen der Übungsbeispiele 1 – 14 . . . . .	397–419
				<b>Sachverzeichnis . . . . .</b>	<b>421</b>
				Begriffe . . . . .	421
				Spezifische Verbindungen . . . . .	430
				Verbindungstypen und funktionelle Gruppen . . . . .	446