

# Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Manfred Hesse  
Herbert Meier  
Bernd Zeeh

7., überarbeitete Auflage

247 Abbildungen  
304 Formelbilder und Schemata  
102 Tabellen

Thieme  
Stuttgart · New York

# Inhalt

<b>1 UV/Vis-Spektren</b> 1		<b>6 Charakteristische Absorptionen: Übersicht</b> . . . 44	
H. Meier			
1 Theoretische Einführung . . . . .	1	<b>7 IR-Absorptionen von Einfachbindungen zu Wasserstoff</b> . . . . . 48	
1.1 Elektronenübergänge . . . . .	1	7.1 (C—H)-Absorptionen . . . . . 48	
1.2 Lichtabsorption und Spektrum . . . . .	4	7.2 (O—H)- und (N—H)-Absorptionen . . . . . 49	
<b>2 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren</b> . . . . .	7	<b>8 IR-Absorptionen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen</b> . . . . . 51	
<b>3 Chromophore</b> . . . . .	9	<b>9 IR-Absorptionen von Doppelbindungen C=O, C=N, C=C, N=N, N=O</b> . . . . . 52	
3.1 Einzelne chromophore Gruppen und ihre Wechselwirkung . . . . .	9	<b>10 IR-Absorptionen aromatischer Verbindungen</b> . . . . . 56	
3.2 Olefine, Polyene . . . . .	10	<b>11 IR-Absorptionen im Fingerprint-Bereich</b> . . . . . 57	
3.3 Benzol und benzoide Aromaten . . . . .	14	<b>12 Beispiele von IR-Spektren</b> . . . . . 59	
3.4 Carbonyl-Verbindungen . . . . .	17	<b>13 EDV als Hilfsmittel für die IR-Spektroskopie</b> . . . . . 68	
3.5 Konjugierte Oligomere und Polymere . . . . .	20	<b>14 Quantitative IR-Spektroskopie</b> . . . . . 68	
3.6 Aggregierte Moleküle, Charge-Transfer-Komplexe . . . . .	23	<b>15 Raman-Spektroskopie</b> . . . . . 69	
<b>4 Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie</b> . . . . .	24	15.1 Raman-Effekt . . . . . 69	
<b>5 Derivativ-Spektroskopie</b> . . . . .	26	15.2 Auswahlregeln . . . . . 70	
<b>6 Chiroptische Methoden</b> . . . . .	27	15.3 Raman-Spektrometer . . . . . 71	
Literatur . . . . .	31	15.4 Anwendungen . . . . . 72	
		Literatur . . . . . 73	
<b>2 Infrarot- und Raman-Spektren</b> 33		<b>3 Kernresonanz-Spektren</b> 74	
B. Zeeh			
1 Einführung . . . . .	33	H. Meier	
2 Grundlagen und Auswahlregeln . . . . .	34	1 <b>Physikalische Grundlagen</b> . . . . .	74
3 <b>IR-Spektrometer</b> . . . . .	36	1.1 Resonanzphänomen . . . . .	74
3.1 Klassische (scanning) IR-Spektrometer . . . . .	36	1.2 Chemische Verschiebung . . . . .	76
3.2 Fourier-Transform-IR-Spektrometer . . . . .	37	1.3 Spin-Spin-Kopplung . . . . .	77
3.3 Kopplungstechniken . . . . .	38	1.4 Linienbreite . . . . .	87
4 <b>Probenvorbereitung</b> . . . . .	38	1.5 Intensität . . . . .	87
4.1 Messung in der Gasphase . . . . .	39	<b>2 NMR-Spektren und Molekülstruktur</b> . . . . .	89
4.2 Messung als Flüssigkeit . . . . .	39	2.1 Moleküle mit „festen“ Kernpositionen . . . . .	89
4.3 Messung in Lösung . . . . .	39	2.2 Innermolekulare Beweglichkeit . . . . .	91
4.4 Messung im festen Zustand . . . . .	39	2.3 Chemische Austauschprozesse . . . . .	99
5 <b>IR-Spektrum</b> . . . . .	40		

<b>3</b>	<b><sup>1</sup>H-Kernresonanz-Spektroskopie</b>	104	<b>4.4</b>	Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA-Reaktion)	260
3.1	Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren (CW- und PFT-Technik)	104	<b>4.5</b>	McLafferty-Umlagerung	263
3.2	<sup>1</sup> H-chemische Verschiebungen	107	<b>4.6</b>	Onium-Reaktion	264
3.3	<sup>1</sup> H, <sup>1</sup> H-Kopplungen	111	<b>4.7</b>	CO-Verlust	267
3.4	Kopplungen mit anderen Kernen	118	<b>5</b>	<b>Thermische Reaktionen im Massenspektrometer</b>	270
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>	275
<b>4</b>	<b><sup>13</sup>C-Kernresonanz-Spektroskopie</b>	152	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>	278
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>	199	<b>8</b>	<b>Weitere Ionisationsverfahren (alphabetische Reihenfolge)</b>	282
<b>6</b>	<b>Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne</b>	226	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
<b>4</b>	<b>Massenspektren</b>	242	8.10	Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie	294
	M. Hesse		8.11	MALDI	294
<b>1</b>	<b>Einführung</b>	242	8.12	Photoionisation	297
<b>2</b>	<b>Instrumentelles, Aufnahme der Spektren</b>	243	8.13	Sekundärionen-Massenspektrometrie	297
2.1	Prinzip des Massenspektrometers	243	8.14	Thermodesorptions-Massenspektrometrie	298
<b>3</b>	<b>Fragmentierung organischer Verbindungen</b>	245	8.15	Thermospray-Ionisations-Verfahren	298
<b>4</b>	<b>Hauptfragmentierungsreaktionen organischer Moleküle</b>	250	<b>9</b>	<b>Andere Aspekte der Massenspektrometrie und Begriffe (alphabetische Reihenfolge)</b>	298
4.1	$\alpha$ -Spaltung	250	9.1	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Massenspektrometrie	298
4.2	Benzyl- und Allyl-Spaltung	255	9.2	Feld-Ionisations-Kinetik	298
4.3	Spaltung „nichtaktiver“ Bindungen	257	9.3	Hochmassenmessung	301
			9.4	Ionenfallen-Spektrometer	303

## X Inhalt

9.5	Kopplung anderer Geräte mit Massenspektrometern . . . . .	303
9.6	Mehrfach geladene Ionen . . . . .	308
9.7	Memory-Effekt . . . . .	309
9.8	Nachbargruppen-Wechselwirkungsreaktionen . . . . .	309
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
10.2	Massendifferenzen zwischen Edukt und Produkt bei häufig verwendeten chemischen Reaktionen. . . . .	333
10.3	Isotopen-Verhältnisse von Cl und Br in Verbindungen . . . . .	335
10.4	Massenspektren von Lösungsmitteln . . . . .	338
10.5	Massenspektren von gängigen Verunrei- nungen . . . . .	342
10.6	Massenzahlen und Häufigkeiten der Isotope natürlicher Elemente . . . . .	345
	Literatur . . . . .	348
<b>5</b>	<b>Kombinierte Beispiele</b>	<b>355</b>
	Einführung . . . . .	355
	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