

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Manfred Hesse
Herbert Meier
Bernd Zeeh

5., überarbeitete Auflage

221 Abbildungen, 100 Tabellen



1995

Georg Thieme Verlag Stuttgart · New York

Kapitel 1

UV/Vis-Spektren	1
■ 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
■ 4. Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie	20
■ 5. Derivativ-Spektroskopie	22
■ 6. Chiroptische Methoden	22
Literatur	26

Kapitel 2

Infrarot- und Raman-Spektren	29
■ 1. Einführung	29
■ 2. Grundlagen und Auswahlregeln	30
■ 3. IR-Spektrometer	32
3.1 Klassische (<i>scanning</i>) IR-Spektrometer	32
3.2 Fourier-Transform-IR-Spektrometer	33

■ 4. Probenzubereitung	34
4.1 Messung in der Gasphase	34
4.2 Messung als Flüssigkeit	35
4.3 Messung in Lösung	35
4.4 Messung im festen Zustand	35
■ 5. IR-Spektrum	36
■ 6. Charakteristische Absorptionen – Übersicht	40
■ 7. IR-Absorptionen von Einfachbindungen zu Wasserstoff	44
7.1 (C–H)-Absorptionen	44
7.2 (O–H)- und (N–H)-Absorptionen	45
■ 8. IR-Absorptionen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen	47
■ 9. IR-Absorptionen von Doppelbindungen	51
■ 10. IR-Absorptionen aromatischer Verbindungen	53
■ 11. IR-Absorptionen im <i>Fingerprint</i> -Bereich	53
■ 12. Beispiele von IR-Spektren	55
■ 13. EDV als Hilfsmittel für die IR-Spektroskopie	65
■ 14. Quantitative IR-Spektroskopie	65
■ 15. Raman-Spektroskopie	66
15.1 Raman-Effekt	66
15.2 Auswahlregeln	67
15.3 Raman-Spektrometer	69
15.4 Anwendungen	69
Literatur	70

Kapitel 3

Kernresonanz-Spektren	71
■ 1. Physikalische Grundlagen	71
1.1 Resonanzphänomen	71
1.2 Chemische Verschiebung	73
1.3 Spin-Spin-Kopplung	74
1.4 Linienbreite	83
1.5 Intensität	84
■ 2. NMR-Spektren und Molekülstruktur	86
2.1 Moleküle mit „festen“ Kernpositionen	86
2.2 Inermolekulare Beweglichkeit	88
2.3 Chemische Austauschprozesse	95
■ 3. ¹ H-Kernresonanz-Spektroskopie	100
3.1 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren (CW- und PFT-Technik)	100
3.2 ¹ H-chemische Verschiebungen	103
3.3 ¹ H, ¹ H-Kopplungen	106
3.4 Kopplungen mit anderen Kernen	112
3.5 Korrelation von ¹ H-Verschiebungen mit Strukturelementen	113
3.6 Inkrement-Systeme zur Abschätzung von ¹ H-Verschiebungen	121
3.7 ¹ H-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen	124
3.8 Besondere Methoden	124
■ 4. ¹³ C-Kernresonanz-Spektroskopie	142
4.1 Probenvorbereitung und Spektren-Aufnahme	142
4.2 ¹³ C-chemische Verschiebungen	145
4.3 ¹³ C, ¹ H-Kopplungen	149
4.4 Kopplungen von ¹³ C mit anderen Kernen (D, F, N, P)	152
4.5 ¹³ C, ¹³ C-Kopplungen	154
4.6 Korrelation von ¹³ C-Verschiebungen mit Strukturelementen	157
4.7 Inkrement-Systeme zur Abschätzung von ¹³ C-Verschiebungen	159
4.8 Besondere Methoden	163
■ 5. ¹ H- und ¹³ C-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen	185

■ 6. Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne	202
6.1 ¹⁹ F-Kernresonanz-Spektroskopie	202
6.2 ³¹ P-Kernresonanz-Spektroskopie	204
6.3 ¹⁵ N-Kernresonanz-Spektroskopie	208
6.4 Weitere Kerne	214

Literatur	215
---------------------	-----

Kapitel 4

Massenspektren	219
■ 1. Einführung	219
■ 2. Instrumentelles, Aufnahme der Spektren	220
2.1 Prinzip des Massenspektrometers	220
■ 3. Fragmentierung organischer Verbindungen	222
■ 4. Hauptfragmentierungsreaktionen organischer Moleküle	226
4.1 α -Spaltung	226
4.2 Benzyl- und Allyl-Spaltung	232
4.3 Spaltung „nichtaktivierter“ Bindungen	234
4.4 Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA-Reaktion)	236
4.5 McLafferty-Umlagerung	240
4.6 Onium-Reaktion	241
4.7 CO-Verlust	244
■ 5. Thermische Reaktionen im Massenspektrometer	246
5.1 Wichtigste Arten thermischer Reaktionen	246
5.2 Erkennung thermischer Reaktionen	249
5.3 Verhinderung thermischer Reaktionen im Massenspektrometer	250
■ 6. Massenspektren von verunreinigten Substanzproben und Gemischen	251
6.1 Lösungsmittel	252
6.2 Begleitstoffe von Lösungsmitteln	252
6.3 Begleitstoffe von Reagenzien	253
6.4 Stoffe aus Laborgeräten	253
6.5 Stoffe aus Dünnschicht-Chromatographie-Platten	253
■ 7. Markierungsreaktionen	254
7.1 H/D-Austauschreaktionen	254

7.2 Umwandlungen funktioneller Gruppen unter deuterierenden Bedingungen 255

7.3 Bestimmung des Markierungsgrades 256

■ 8. Weitere Methoden und Begriffe. 258

8.1 Chemische Ionisation 258

8.2 Direkte chemische Ionisation 259

8.3 Elektrospray-Ionisation 259

8.4 Fast-Atom Bombardment 260

8.5 Feld-Desorption 261

8.6 Feld-Ionisation. 261

8.7 Feld-Ionisations-Kinetik. 261

8.8 Hochmassenmessung 261

8.9 Ionisierungsmethoden. 263

8.10 Kationenanlagerungs-Massenspektroskopie 264

8.11 Kopplung anderer Geräte mit Massenspektrometern. 266

8.12 Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie 268

8.13 Mehrfach geladene Ionen 268

8.14 Memory-Effekt. 269

8.15 Nachbargruppen-Wechselwirkungsreaktionen 269

8.16 Photoionisation 272

8.17 Quadrupol-Massen-Analysatoren. 272

8.18 Sekundärionen-Massenspektrometrie 273

8.19 Spektrenbibliothek 273

8.20 Stereoisomere 273

8.21 Stoßaktivierung 274

8.22 Tandem-Massenspektrometrie 275

8.23 Thermodesorptions-Massenspektrometrie 277

8.24 Thermospray-Ionisations-Verfahren (TSI)²⁸. 277

8.25 Übergangssignale 277

■ 9. Tabellarische Zusammenstellungen zur Massenspektrometrie 279

9.1 Verzeichnis von häufig auftretenden Ionen, charakteristischen Massendifferenzen bei massenspektrometrischen und chemischen Reaktionen 279

9.2 Massendifferenzen zwischen Edukt und Produkt bei häufig verwendeten chemischen Reaktionen 292

9.3 Isotopen-Verhältnisse von Cl und Br in Verbindungen 294

9.4 Massenspektren von Lösungsmitteln 297

9.5 Massenspektren von gängigen Verunreinigungen 301

9.6 Massenzahlen und Häufigkeiten der Isotope natürlicher Elemente. 304

Literatur. 307

Kapitel 5

Kombinierte Beispiele 313

Sachverzeichnis 335

Begriffe 335

Verbindungstypen und funktionelle Gruppen 342

Spezifische Verbindungen. 352