

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur deutschen Ausgabe

xvii

Kapitel 1 Einführung in die spektroskopische Strukturaufklärung

1.1	Der spektroskopische Zugang zur Molekülstruktur	2
1.2	Das elektromagnetische Spektrum	3
1.3	Molekülmasse und Summenformel	5
1.4	Strukturisomere und Stereoisomere	7
1.5	Beiträge der verschiedenen spektroskopischen Methoden	10
1.5.1	Kernspinresonanzspektroskopie	10
1.5.2	Massenspektrometrie	11
1.5.3	Schwingungsspektroskopie	12
1.5.4	Elektronenabsorptionsspektroskopie	12

TEIL I Kernspinresonanzspektroskopie

15

Kapitel 2 Einführung in die NMR-Spektroskopie

17

2.1	Magnetische Eigenschaften von Atomkernen	18
2.2	Häufig untersuchte Nuklide	26
2.3	Die chemische Verschiebung	29
2.4	Anregung und Relaxation	33
2.5	Puls-Verfahren	39
2.6	Die Kopplungskonstante	43
2.7	Quantifizierung und komplexe Aufspaltung	50
2.8	Dynamische Effekte	54
2.9	Festkörper-NMR-Spektroskopie	57
2.10	Experimentelle Methoden	61
2.10.1	Das Spektrometer und die Probe	61
2.10.2	Optimierung des Signals	64
2.10.3	Spektrale Parameter	66
	Literaturhinweise	72

Kapitel 3 Die chemische Verschiebung

75

3.1	Faktoren, die ^1H -chemische Verschiebungen beeinflussen	76
3.2	^1H -chemische Verschiebungen und Struktur	88
3.2.1	Gesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate	88
3.2.2	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate	91
3.2.3	Aromaten	93
3.2.4	Protonen an Sauerstoff- und Stickstoffatomen	95
3.2.5	Programme für empirische Berechnungen	97
3.3	Lösungsmittel- und Isotopeneffekte	98
3.4	Faktoren, die ^{13}C -chemische Verschiebungen beeinflussen	103
3.5	^{13}C -chemische Verschiebungen und Struktur	107
3.5.1	Gesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate	107
3.5.2	Ungesättigte Verbindungen	114
3.5.3	Carbonylgruppen	117
3.5.4	Programme für empirische Berechnungen	118
3.6	Tabellen mit chemischen Verschiebungen	118
	Literaturhinweise	128

Kapitel 4 Die Kopplungskonstante

133

4.1	NMR-Spektren erster Ordnung	134
4.2	Chemische und magnetische Äquivalenz	136
4.3	Kopplungsmechanismen und Vorzeichen	144
4.4	Kopplungen über eine Bindung	146
4.5	Geminale Kopplungen	148
4.6	Vicinale Kopplungen	152
4.7	Weitreichende Kopplungen	157
4.8	Spektrenanalyse	161
4.9	Spektren zweiter Ordnung	163
4.10	Tabellen mit Kopplungskonstanten	168
	Literaturhinweise	175

Kapitel 5 Weiterführende Themen der eindimensionalen NMR-Spektroskopie

179

5.1	Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation	181
5.2	Reaktionen auf der NMR-Zeitskala	191
5.3	Mehrfachresonanz-Experimente	201
5.4	Kern-Overhauser-Effekt	209

5.5	Spektrale Editierung	218
5.6	Erhöhung der NMR-Empfindlichkeit	224
5.7	Kohlenstoffkonnektivitäten und die eindimensionale INADEQUATE-Pulsfolge	233
5.8	Phasenzyklisierung, zusammengesetzte Pulse und geformte Pulse	236
	Literaturhinweise	241

Kapitel 6 Zweidimensionale NMR-Spektroskopie 245

6.1	Proton-Proton-Korrelation durch <i>J</i> -Kopplung	246
6.2	Proton-Heterokern-Korrelation durch <i>J</i> -Kopplung	270
6.3	Proton-Proton-Korrelation durch den Raum oder durch chemischen Austausch	283
6.4	Kohlenstoff-Kohlenstoff-Korrelation	289
6.5	Höherdimensionale NMR-Spektroskopie	291
6.6	Gepulste Feldgradienten	295
6.7	Diffusionsaufgelöste NMR-Spektroskopie – DOSY	300
	Literaturhinweise	304

TEIL II Massenspektrometrie 307

Kapitel 7 Instrumentelle und physikalisch-chemische Grundlagen der Massenspektrometrie 309

7.1	Einleitung	310
7.2	Ionisierung	312
7.2.1	Elektronenionisierung – EI	314
7.2.2	Chemische Ionisierung – CI	319
7.2.3	Desorptionsmethoden: FAB und MALDI	325
7.2.4	Elektrospray-Ionisierung – ESI	331
7.2.5	Chemische Ionisierung unter Atmosphärendruck – APCI	335
7.2.6	Kombinierte (Hybrid-)Ionisierungsmethoden	336
7.3	Massenanalyse	336
7.3.1	Flugzeit-Massenanalysatoren (TOF-Analysatoren)	337
7.3.2	Ionen-Cyclotron-Resonanz-Zellen und FT-ICR-Massenspektrometrie	340
7.3.3	Quadrupol-Ionenfallen (QITs)	344
7.3.4	Quadrupol-Massenfilter	348

7.3.5	Sektorfeld-Massenanalysatoren	350
7.3.6	Orbitrap-Massenanalysator	354
7.3.7	Hybridinstrumente	356
7.3.8	Massenanalysatoren – Zusammenfassung	357
7.4	Probenvorbereitung	357
7.4.1	Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)	358
7.4.2	Flüssigkeitschromatographie/Massenspektrometrie (LC/MS)	358
7.4.3	Daten aus GC/MS- und LC/MS-Analysen	359
7.4.4	Gelektrophoretische Trennungen	360
	Literaturhinweise	360

Kapitel 8 Anregung und Fragmentierung von Ionen in der Gasphase 363

8.1	Einleitung	364
8.2	Energetische und kinetische Aspekte von Ionisierung und Fragmentierung ..	365
8.2.1	Konkurrierende Fragmentierungen: Die Stabilität der Ionen	367
8.2.2	Konkurrierende Fragmentierungen: Allgemeine Prinzipien	370
8.2.3	Konkurrierende Fragmentierungen: Ladungskonzentration	373
8.2.4	Konkurrierende Fragmentierungen: Innere Energien	374
8.2.5	Konkurrierende Fragmentierungen: Typische Fragmente	375
8.3	Fragmentierungsreaktionen und funktionelle Gruppen	377
8.4	Kohlenwasserstoffe	377
8.4.1	Alkane und Alkene	377
8.4.2	Aromatische Kohlenwasserstoffe	381
8.5	Amine	383
8.5.1	Radikalkationen von Aminen	384
8.5.2	Protonierte Amine	386
8.6	Alkohole, Ether und Phenole	389
8.6.1	Radikalkationen von Alkoholen, Ethern und Phenolen	389
8.6.2	Protonierte Alkohole und Ether	395
8.7	Alkyl- und Arylhalogenide	398
8.8	Ketone und Aldehyde	401
8.8.1	Radikalkationen von Ketonen	401
8.8.2	Radikalkationen von Aldehyden	408
8.9	Carbonsäuren und deren Derivate	410
8.9.1	Carbonsäuren	410
8.9.2	Ester	413
8.9.3	Amide	416
8.9.4	Nitrile	418

8.10	Verbindungen mit anderen funktionellen Gruppen	419
8.10.1	Nitroverbindungen	419
8.10.2	Schwefelhaltige funktionelle Gruppen	420
8.10.3	Silane und Silylether	422
8.11	Fragmentierungstechniken und Tandem-Massenspektrometrie	423
8.11.1	Stoßinduzierte Dissoziation	424
8.11.2	Infrarot-Multiphotonen-Dissoziation – IRMPD	428
8.11.3	Elektroneneinfang- und Elektronentransfer-Dissoziation – ECD und ETD	429
8.11.4	Dissoziation metastabiler Ionen	430
	Literaturhinweise	431

Kapitel 9 Interpretation von Massenspektren 433

9.1	Einleitung	434
9.2	Ermittlung von Molekülmasse und Summenformel	434
9.2.1	Molekül-Ionen,	435
9.2.2	Exakte Masse und Massendefekte	436
9.2.3	Isotopenmuster	439
9.2.4	Mehrach geladene Ionen	444
9.3	Ableitung von Strukturen aus Massenspektren	446
9.3.1	Strukturanalyse 1	447
9.3.2	Strukturanalyse 2	449
9.3.3	Strukturanalyse 3	452
9.3.4	Strukturanalyse 4	453
9.4	Biopolymere	455
9.4.1	Peptide und Proteine	456
9.4.2	Andere Biopolymere	461
	Literaturhinweise	461

Kapitel 10 Quantitative Anwendungen der Massenspektrometrie 463

10.1	Einleitung	464
10.2	Einflüsse auf die Signalintensitäten in Massenspektren	464
10.2.1	Effizienz der Ionisierung	464
10.2.2	Effizienz der Detektion	465
10.3	Interne Standards und relative Intensitäten	466
10.4	Thermodynamische Daten aus massenspektrometrischen Messungen	472
10.4.1	Chemie von Ionen in der Gasphase	472

10.4.2	Aciditäten und Basizitäten in der Gasphase	475
10.4.3	Bindungsdissoziationsenergien	479
10.4.4	Relative Assoziationskonstanten in kondensierter Phase	482
	Literaturhinweise	484

TEIL III Schwingungsspektroskopie 485

Kapitel 11 Einführung in die Infrarot- und Raman-Spektroskopie 487

11.1	Einleitung	488
11.2	Molekülschwingungen	489
11.3	Infrarot- und Raman-Spektren	490
11.4	Einheiten und Bezeichnungen	493
11.5	Infrarot-Spektroskopie: Dispersions- und FT-IR-Spektrometer	496
11.5.1	Dispersions-IR-Spektrometer	496
11.5.2	Fourier-Transformations-IR-Spektrometer	496
11.6	Aufnahmeverfahren in der Infrarot-Transmissionsspektroskopie	500
11.6.1	Trägermaterialien	500
11.6.2	Flüssigkeiten und Lösungen	501
11.6.3	Feststoffe	503
11.7	Raman-Spektroskopie	504
11.8	Raman-Aufnahmeverfahren	506
11.8.1	Flüssigkeiten und Lösungen	507
11.8.2	Feststoffe	507
11.9	Depolarisationsmessungen	508
11.10	Infrarot-Reflexionsspektroskopie	509
	Literaturhinweise	511

Kapitel 12 Infrarot- und Raman-Gruppenfrequenzen 513

12.1	Einleitung	514
12.2	Faktoren, die Gruppenfrequenzen beeinflussen	515
12.2.1	Symmetrie	515
12.2.2	Mechanische Kopplung von Schwingungen	518
12.2.3	Fermi-Resonanz	520
12.2.4	Wasserstoffbrückenbindungen	521
12.2.5	Ringspannung	522
12.2.6	Elektronische Effekte	523

12.2.7	Stereoisomerie	524
12.2.8	Tautomerie	526
12.3	Infrarot-Gruppenfrequenzen	527
12.4	Raman-Gruppenfrequenzen	538
12.5	Vorbereitende Analyse	547
12.5.1	Allgemein	547
12.5.2	Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgruppen	549
12.5.3	Sauerstoffhaltige Verbindungen	550
12.5.4	Stickstoffhaltige Verbindungen	552
12.6	Der Bereich der CH-Streckschwingungen (3340 bis 2700 cm^{-1})	552
12.6.1	Allgemein	552
12.6.2	Alkine	552
12.6.3	Aromatische Verbindungen	553
12.6.4	Nichtaromatische ungesättigte Verbindungen und kleine Ringe ...	553
12.6.5	Gesättigte Alkylgruppen	553
12.6.6	Aldehyde	555
12.7	Der Bereich der C=O-Streckschwingungen (1850 bis 1650 cm^{-1})	555
12.7.1	Allgemein	555
12.7.2	Verbindungen mit einer einzelnen Carbonylgruppe	558
12.8	Aromatische Verbindungen	558
12.8.1	Allgemein	558
12.8.2	Substituierte aromatische Verbindungen	558
12.9	Verbindungen mit Methylgruppen	561
12.9.1	Allgemein	561
12.9.2	Isopropyl- und <i>tert</i> -Butylgruppen	561
12.10	Verbindungen mit Methylengruppen	562
12.11	Ungesättigte Verbindungen	563
12.12	Sauerstoffhaltige Verbindungen	566
12.13	Stickstoffhaltige Verbindungen	571
12.14	Phosphor- und schwefelhaltige Verbindungen	575
12.15	Heterocyclische Verbindungen	579
12.16	Halogenhaltige Verbindungen	583
12.17	Bor-, Silicium-, Zinn-, Blei- und Quecksilber-Verbindungen	584
12.18	Isotopenmarkierte Verbindungen	585
12.19	Nutzung der Literatur zur Analyse von Schwingungsspektren	587
	Literaturhinweise	589

**Kapitel 13 Einführung und experimentelle Aspekte
der UV/Vis-Spektroskopie**

13.1	Einleitung	594
13.2	Messung der Absorption im UV/Vis-Bereich	596
13.2.1	Wellenlänge und λ_{\max}	597
13.2.2	Das Lambert-Beer-Gesetz und ε_{\max}	599
13.2.3	Das Franck-Condon-Prinzip und die Form von Absorptionskurven	600
13.2.4	Lösungsmittelleffekte und Verschiebungen von λ_{\max}	602
13.3	Quantitative UV/Vis-Messungen	604
13.3.1	Differenzspektroskopie	605
13.3.2	Abweichungen vom Lambert-Beer-Gesetz	605
13.3.3	Isosbestische Punkte	607
13.4	Elektronische Übergänge	608
13.4.1	Singulett- und Triplettzustände	608
13.4.2	Klassifizierung elektronischer Übergänge	610
13.4.3	Erlaubte und verbotene Übergänge	613
13.5	Experimentelle Aspekte	614
13.5.1	Lösungsmittel	614
13.5.2	Messküvetten und Probenvorbereitung	616
13.5.3	Mögliche Fehlerquellen	617
	Literaturhinweise	618

Kapitel 14 Strukturanalyse mithilfe von UV/Vis-Spektren

14.1	Isolierte Chromophore	620
14.1.1	Die Carbonylgruppe: Absorptionen von Ketonen und Aldehyden ..	620
14.1.2	Die Carbonylgruppe: Absorptionen von Carbonsäuren, Estern und Amiden	623
14.1.3	Unkonjugierte Alkene	625
14.2	Konjugierte Chromophore	626
14.2.1	Diene und Polyene	626
14.2.2	α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen	627
14.3	Aromatische Verbindungen	629
14.4	Beispiele für natürlich vorkommende Chromophore	635
14.4.1	Aminosäuren, Peptide und Proteine	635
14.4.2	Nukleinsäuren und Polynukleotide	637
14.4.3	Porphyrine und Metalloporphyrine	637

14.5	Sterische Effekte	638
14.6	Lösungsmittelleffekte und dynamische Gleichgewichte – Beispiele	640
14.7	Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen	641
14.8	Homokonjugation	642
14.9	Charge-Transfer-Banden	644
14.10	Die Woodward-Fieser-Regeln	646
	Literaturhinweise	653
	Übungsaufgaben	655
	Register	697



Bonus-Material

TEIL V Kombinierte Aufgaben 1

Kapitel 15	Praxisnahe kombinierte Aufgaben	3
15.1	Einleitung	4
15.2	Kombinierte Aufgabe 1 mit Lösungsbeispiel	6
15.3	Kombinierte Aufgaben	13

Übungsaufgaben 1

Lösungen 1