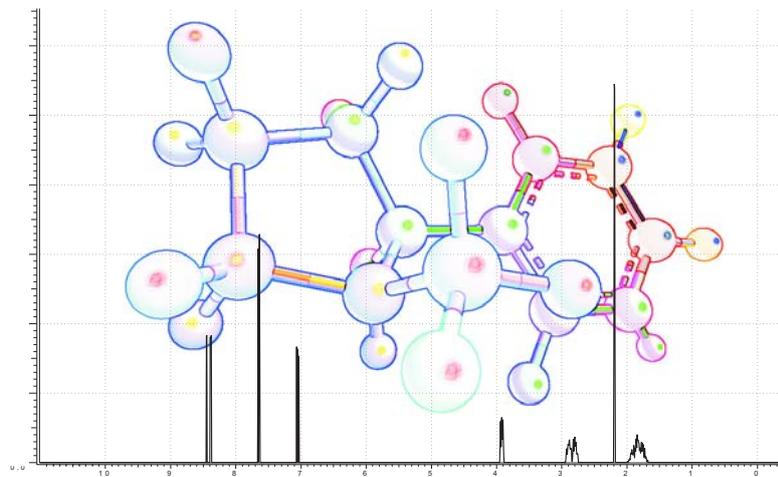


Physikalische Grundlagen der Spektroskopie

Christian Merten, Jan Willmann

1. korrigierte Auflage



Universität Bremen

Christian Merten

Kurzer Hagen 6
27711 Osterholz-Scharmbeck
chef@merten-web.de

Jan Willmann

Heidkamp 19
27721 Ritterhude
jwillmann@uni-bremen.de

Das vorliegende Skript nach der Vorlesung von Prof. Dr. Leibfritz wurde sorgfältig erarbeitet und redaktionell geprüft. Dennoch übernehmen die Autoren keine Haftung für die Richtigkeit von Angaben sowie für eventuelle Druckfehler.

Textsatz: L^AT_EX

Titelbild: Nicotin Ball&Stick-Modell und ¹H-NMR-Spektrum; 2004 ©A. Schaefer

0. Auflage, Feb. 2004

1. Auflage, Nov. 2004

1. korrigierte Auflage, Mai 2005

Vorwort zur 1. Auflage

Dieses Skript entstand zum Großteil im Wintersemester 2003/2004, aus Unzufriedenheit der Autoren mit dem als Standard-Werk bezeichneten Lehrbuch „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“ (Lit. [1]).

Dieses Skript ist als Begleitmaterial zur Veranstaltung „Physikalische Grundlagen der Spektroskopie“ gedacht, nicht als Vorlesungsersatz! Es soll helfen, den in der Vorlesung behandelten Lernstoff nachzuvollziehen. Ein gezieltes Nachschlagen oder ein kompaktes Auffrischen soll erleichtert werden.

Gemeinsam mit Jan Willmann, der zu diesem Zeitpunkt an seiner Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr. Leibfritz arbeitete, entstand die Idee, ein auf die Vorlesung abgestimmtes Skript zu verfassen. Die Kapitel zur IR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie zur Refraktometrie und Polarimetrie entstanden während meiner Lernphase für die anstehende Klausur, die Kapitel zur NMR-Spektroskopie und zur Massenspektrometrie danach, wobei Jan Beiträge zu den NMR-Grundlagen, dem Spin-Spin-Kopplungs-Kapitel und den Ionisierungsmethoden beisteuerte.

Das Korrekturlesen und der letzte Feinschliff dauerte das Sommersemester über an, so dass nunmehr diese erste Auflage zur Veröffentlichung freigegeben werden kann.

Ohne die Mithilfe einiger Personen wäre dieses Skript in dieser Form nicht zu realisieren gewesen. Unser Dank gilt daher vor allem Herrn Professor Dr. Dieter Leibfritz, der mit seiner fachlichen Unterstützung und den Antworten auf die vielen Fragen sehr zum Gelingen dieses Projekts beigetragen hat. Dank auch an Herrn Dr. Thomas Dülcks für die zahlreichen Hilfen und Tipps zum Massenspektrometrie-Kapitel und Herrn Dipl.Chemie-Ing. Johannes Stelten für die NMR-Spektren. Last but not least sind die Erstleser Martin Erbacher, Jane Mißler und Robert Laumann zu nennen, die auf einige Unstimmigkeiten und Verständnisprobleme hingewiesen haben.

Trotz aller Bemühungen wird dieses Skript nicht fehlerfrei sein, weshalb ich mich über Hinweise auf Fehler jeglicher Art und sonstige Anmerkungen sehr freuen würde.

Christian Merten,
Bremen, im November 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grundlagen	11
2.1	Schwingungen und Wellen	11
2.2	Die Einheiten der Energie	12
3	Infrarot-Spektroskopie	15
3.1	Modell der Molekülschwingung	15
3.1.1	Die klassische harmonische Schwingung (Oszillator)	15
3.1.2	Der quantenmechanische harmonische Oszillator	16
3.1.3	Der anharmonische Oszillator	17
3.1.4	Die Absorption	18
3.2	Aufbau des IR-Spektrometers	18
3.2.1	Das klassische IR-Spektrometer	19
3.2.2	Das Fourier-Transform-IR-Spektrometer	20
3.2.3	Probenvorbereitung	20
3.3	Die Absorption und das Spektrum	21
3.3.1	Charakterisierung von Schwingungen	21
3.3.2	Alternativ-Verbot (IR- oder Raman-aktiv?)	22
3.3.3	Freiheitsgrade	23
3.3.4	Charakteristische Schwingungen	23
3.3.5	Der fingerprint-Bereich	26
3.3.6	Rotationsschwingungsspektren	27
3.3.7	Ausgewählte Beispielspektren	28
3.4	Verständnisfragen	34
4	UV/VIS-Spektroskopie	35
4.1	Das Phänomen der Farbe	35
4.2	Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz	36
4.3	Aufbau des UV/VIS-Photometers	37
4.4	Die Absorption und das Spektrum	38
4.4.1	Erlaubte und verbotene Übergänge	38
4.4.2	Absorbieren und Emittieren	40
4.4.3	Das FRANCK-CONDON-Prinzip	42
4.4.4	Lage der Absorptionsbanden	45
4.5	Farbstoffe und Indikatoren	47
4.6	Anwendung in der quantitativen Analyse	48
4.7	Verständnisfragen	50

5	NMR-Spektroskopie	51
5.1	Kerne im statischen Magnetfeld	51
5.1.1	Kerndrehimpuls und magnetisches Moment	51
5.1.2	Der Atomkern im Magnetfeld	53
5.2	Grundlagen des Kernresonanz-Experiments	54
5.2.1	Resonanzbedingung	54
5.2.2	Messprinzip	55
5.2.3	Wechselwirkung von Kerndipol und Welle	55
5.2.4	Nach dem Puls: Relaxation	58
5.3	Aufbau des NMR-Spektrometers	58
5.4	Die chemische Verschiebung	60
5.4.1	Abschirmung	60
5.4.2	Referenz-Standard	60
5.4.3	Chemische Verschiebung δ	61
5.4.4	Nachbargruppeneffekte	61
5.4.5	Abschätzen chemischer Verschiebungen	62
5.4.6	Erste Blicke auf ein Spektrum	64
5.5	Spin-Spin-Kopplungen	65
5.5.1	Kopplung mit einem Nachbarkern (AX-Spinsysteme)	66
5.5.2	Kopplung zweier äquiv. Nachbarn (AX ₂ -Spinsysteme)	67
5.5.3	Kopplungen in AX _n -Spinsystemen	68
5.5.4	Kopplungskonstanten	68
5.5.5	Chemische und magnetische Äquivalenz	71
5.5.6	Weitere Spinsysteme	72
5.6	Grundlagen der Spektreninterpretation	72
5.6.1	Doppelbindungsäquivalente	73
5.6.2	NMR-Spektrum 1: Ethylacetat	73
5.6.3	NMR-Spektrum 2	75
5.6.4	NMR-Spektrum 3	77
5.6.5	NMR-Spektrum 4	78
5.6.6	Übungsspektrum	80
5.7	Verständnisfragen	81
6	Massenspektrometrie	83
6.1	Prinzip der Massenspektrometrie	83
6.1.1	Probenzuführung	84
6.1.2	Ionenquelle: Elektronenstoß-Ionisation	85
6.1.3	Massentrennung: einfach fokussierendes Sektorfeld	85
6.1.4	Ionennachweis	87
6.2	Grundlagen der Spektreninterpretation	88
6.2.1	Isotopie	89
6.2.2	Auflösungsvermögen	91
6.2.3	Doppelt fokussierendes Sektorfeld-Massenspek.	92
6.3	Einflüsse auf die Intensität des Molekülions	94
6.4	Weitere Ionisierungsverfahren	96
6.4.1	Chemische Ionisation (CI)	96
6.4.2	Fast Atom Bombardement (FAB)	98
6.4.3	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI)	98
6.4.4	Elektrospray-Ionisation (ESI)	99
6.5	Weitere Massenanalysatoren	100
6.5.1	Quadrupol-Massenspektrometer	100

6.5.2	Ionenfallen-Massenspektrometer	101
6.5.3	Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-MS)	102
6.6	Verständnisfragen	103
7	Refraktometrie	105
7.1	Der Brechungsindex	105
7.2	Atomrefraktionen	107
7.3	Das Refraktometer	108
7.4	Anwendungen	109
7.5	Verständnisfragen	109
8	Polarimetrie	111
8.1	Linear polarisiertes Licht	111
8.2	Aufbau und Funktion eines Polarimeters	113
8.3	Verständnisfragen	114
	Literatur	115
	Stichwortverzeichnis	117

Kapitel 1

Einleitung

Die Bestimmung der chemischen Struktur beliebiger Stoffe wie z.B. Lipide, Arzneimittel usw. ist von großem wissenschaftlichem Interesse. Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, um Informationen über die enthaltenen Atome, deren Verknüpfungen untereinander und letztendlich über deren dreidimensionalen Aufbau der Moleküle zu erlangen. Hierzu wurden unter anderem die Infrarot- (IR), Ultraviolett- (UV/VIS) und Kernresonanzspektroskopie (NMR), sowie die Massenspektrometrie (MS) entwickelt. Alle hier aufgeführten Methoden finden Anwendung bei der Identifikation bzw. der strukturellen Aufklärung von Molekülen, wobei man den größten Informationsgehalt mittels NMR und MS erlangt.

Die Massenspektrometrie liefert mit ihren Experimenten Molmassen und Präzisionsmassen, d.h. mögliche Kombinationen von Atomen, um diese zu erreichen, sowie Molekülfragmente, die bei der Identifizierung der Verbindung hilfreich sein können. Die UV/VIS- und IR-Spektroskopie helfen bei der Identifizierung von funktionellen Gruppen wie z.B. Hydroxyl- oder Ketogruppen im Molekül. Durch NMR-Spektroskopie kann man sehr viele Informationen über das Molekül erhalten, vor allem Informationen über seine räumliche Struktur.

Auf den folgenden Seiten sollen die physikalischen Grundlagen der vier genannten Strukturaufklärungsmethoden erklärt und eine Einführung in die Interpretation der jeweiligen Spektren gegeben werden. Die Methoden der Refraktometrie und Polarimetrie sind alleine nicht hinreichend für eine Strukturaufklärung, ermöglichen aber Konzentrationsbestimmungen, Reinheitsprüfungen, Teilidentifizierung (Refraktometrie) und Festlegung von Chiralitätseigenschaften (Polarimetrie).

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Schwingungen und Wellen

Da dieses Thema in Vorlesungen der Physik und der theoretischen Chemie ausführlich behandelt wurde, soll an dieser Stelle nur eine kurze Zusammenfassung erfolgen (vgl. Lit [5],[13]).

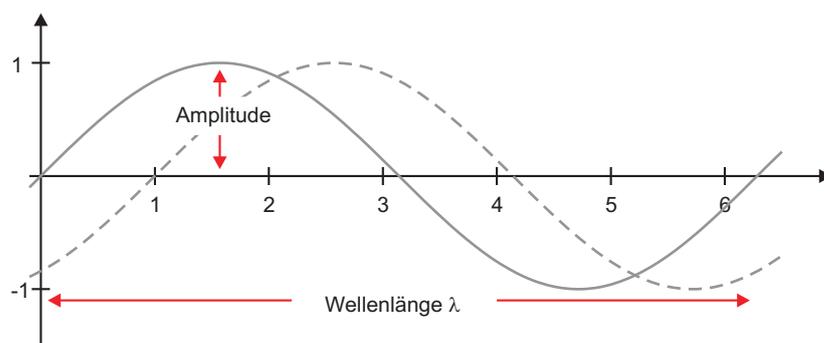


Abbildung 2.1
Eine Sinuswelle zum
Zeitpunkt t_0 (durchgezogen)
und t_1 (gestrichelt)

Die Wellenlänge λ gibt, wie der Name schon sagt, die Länge der Welle an. Das sichtbare Licht hat eine Wellenlänge von 400-750nm (vgl. Tabelle 2.1). Die Frequenz ν einer Schwingung wird in der Einheit s^{-1} bzw. Hertz (Hz) angegeben und gibt die Anzahl der Schwingungen pro Sekunde (allgemein pro Zeiteinheit) wieder. Zwischen beiden Größen besteht ein direkter Zusammenhang, der es ermöglicht sie ineinander umzurechnen:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Der französische Physiker Louis DE BROGLIE (1892-1987) entdeckte eine einfache mathematische Beziehung zwischen der mechanischen Kenngröße Energie E und der Frequenz ν bzw. der Wellenlänge λ :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

Die Konstante c steht in dieser Gleichung für die Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$); h ist das PLANCK'sche Wirkungsquantum ($h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$). In der Spektroskopie hat sich heute die Angabe der reziproken

Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (Einheit: cm^{-1}) durchgesetzt. Sie gibt die Anzahl Wellen pro Zentimeter an.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.3)$$

In Gleichung (2.2) läßt sich der Vorteil der Angabe als Wellenzahl erkennen. Sie ist der Frequenz ν und somit auch der Energie E direkt proportional:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (2.4)$$

	Frequenz ν [Hz]	Wellenlänge λ [m]	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Anwendung
Radiowellen	$10^5 - 10^8$	$1 - 10^3$		Kernspins, <i>NMR</i>
Mikrowellen	$10^8 - 10^{11}$	$10^{-3} - 1$	$10^{-2} - 10$	Molekülrotation, Elektronenspin, ESR
Fernes IR	$10^{11} - 6 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$	$10 - 200$	Molekülrotationen, energiearme Schwing.
Mittleres IR	$6 \cdot 10^{12} - 1.2 \cdot 10^{14}$	$2.5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$	$200 - 4000$	Molekülschwingungen
Nahes IR	$1.2 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$	$7.5 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-6}$	$4000 - 13000$	Molekülschwingungen
sichtbares Licht	$4 \cdot 10^{14} - 7.5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-7} - 7.5 \cdot 10^{-7}$	$13000 - 25000$	<i>Anreg. Valenzelek.</i>
Nahes UV	$7.5 \cdot 10^{14} - 10^{15}$	$2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$25000 - 50000$	<i>Anreg. Valenzelek.</i>
Fernes UV	$10^{15} - 10^{16}$	$10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}$	—	Anreg. von Elektronen mittlerer Schalen
Röntgenstrahlen	$10^{16} - 10^{20}$	$10^{-12} - 10^{-8}$	—	Anregung von K,L-Schalenelektronen
γ -Strahlen	$3.5 \cdot 10^{18} - 2.3 \cdot 10^{19}$	—	—	Kernanregung (Mößbauerspektrosk.)

Tabelle 2.1

Elektromagnetische Wellen,
ihr Wellenlängen und ihre
physikalischen Wirkungen

2.2 Die Einheiten der Energie

Die Energie einer Welle kann in verschiedenen Einheiten angegeben werden. Für Energiebeträge von Lichtquanten und atomaren oder molekularen Prozessen ist die Einheit eV (Elektronenvolt) sehr gebräuchlich. Sie ist definiert als die kinetische Energie, die ein Elektron beim Durchlaufen eine Spannungsdifferenz von 1V (im Vakuum) gewinnt. Für die Umrechnung von Elektronenvolt in andere Einheiten gilt:

$$1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{J} = 3.826 \cdot 10^{-20}\text{cal} = 8066\text{cm}^{-1}$$

$$96,485\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 23\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1000\text{cm}^{-1} = 12\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 84\text{cm}^{-1}$$

Energie und Wellenlänge bzw. Frequenz hängen über die DEBROGLIE-Beziehungen (2.4) unmittelbar miteinander zusammen. Elektromagnetische Strahlung kürzerer Wellenlängen ist energiereicher als Strahlung mit größerer Wellenlänge. Wie in Tabelle 2.1 gezeigt wird, können durch verschiedene Energien unterschiedliche Prozesse innerhalb eines Atoms oder Moleküls angeregt werden. Dies macht man sich in der Spektroskopie zunutze. In den folgenden Kapiteln sollen die einzelnen Anregungsprozesse genauer beschrieben werden.

Kapitel 3

Infrarot-Spektroskopie

Molekülgerüste sind keine starren Gebilde, sondern dauernd in Bewegung. Werden in der Chemie Bindungslängen und -winkel angegeben, so handelt es sich dabei meist um Mittelwerte - tatsächlich verändern sich diese Werte kontinuierlich und schwanken um den Mittelwert.

Als erstes Beispiel betrachten wir das HCl-Molekül in der Gasphase. Die Atome des Moleküls bewegen sich entlang der Bindungsachse aufeinander zu und voneinander weg, man sagt, sie schwingen. Viele funktionelle Gruppen zeigen nun charakteristische Schwingungen, die Absorptionsbanden im Infrarot-Bereich aufweisen.

3.1 Modell der Molekülschwingung

3.1.1 Die klassische harmonische Schwingung (Oszillator)

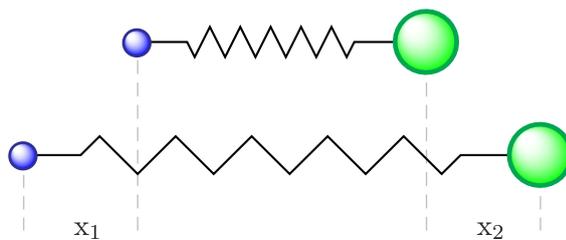


Abbildung 3.1
Schematische Darstellung des mechanischen Kugelmodells

Abbildung 3.1 zeigt ein „mechanisches Modell“ des HCl-Moleküls, bestehend aus zwei Massen m_1 (Wasserstoff) und m_2 (Chlor), die durch eine Feder (chemische Bindung) verbunden sind. Werden die beiden Kugeln entlang der x-Achse um die Strecke $x = x_1 + x_2$ auseinander gezogen, so wirkt zwischen ihnen eine rückstellende Kraft F_x , die nur von der Stärke der Feder und der Auslenkung abhängig ist.

$$F_x = -kx(t) \quad (3.1)$$

Lässt man die Kugeln los, so beschleunigt die rückstellende Kraft die Kugeln in Richtung der Ausgangsstellung. Es gilt:

$$F_x = -kx(t) = ma_x = m \frac{d^2x(t)}{dt^2} \quad (3.2)$$

Eine Lösung dieser linearen Differentialgleichung 2. Ordnung ist die Funktion

$$x(t) = x_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

Einsetzen in 3.2 liefert:

$$-k \cdot x_0 \cdot \sin(\omega t) = m \frac{d^2[x_0 \cdot \sin(\omega t)]}{dt^2} = -\omega^2 m \cdot x_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

$$k = \omega^2 m \quad (3.5)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.6)$$

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.7)$$

Da sich jedoch beide Massen in Bewegung befinden, muss die Masse in Gleichung (3.7) durch die sogenannte reduzierte Masse ersetzt werden:

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \dots = \sum \frac{1}{m_i} \equiv \frac{1}{\mu} \quad (3.8)$$

Im Falle zweier Massen wie in diesem Beispiel folgt:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.9)$$

Für ν_{vib} folgt daraus:

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.10)$$

Die Frequenz der harmonischen Schwingung ν_{vib} zweier Masseteilchen hängt also zum einen von der Federkonstanten k und zum anderen von der (reduzierten) Masse der verknüpften Teilchen ab. Auf die chemische Bindung übertragen heißt das also, dass die Schwingungsfrequenz einer Bindung von der Bindungsstärke und den an der Bindung beteiligten Atome abhängt.

So gilt z.B. für die Bindungsstärke von C-C-Bindungen

$$\nu_{C \equiv C} > \nu_{C=C} > \nu_{C-C}$$

oder für die Schwingungsfrequenz von Bindungen der verschiedenen Wasserstoff-Isotope

$$\nu_{C-H} > \nu_{C-D}$$

3.1.2 Der quantenmechanische harmonische Oszillator

Betrachtet man den harmonischen Oszillator quantenmechanisch (vgl. Lit. [13]), so stellt man fest, dass nicht mehr alle Schwingungen erlaubt sind. Man erhält statt dessen eine Potentialkurve mit diskreten Energieniveaus für Schwingungen verschiedener „gequantelter“ Energien (Abbildung 3.2).

Der Energieunterschied ΔE zwischen den erlaubten Schwingungsniveaus beträgt jedes Mal genau $h\nu_{vib}$. Jedes Schwingungsniveau hat eine sogenannte *Schwingungsquantenzahl* v , über die sich die Energie des jeweiligen Niveaus nach folgender Gleichung errechnen lässt:

$$E = h\nu_{vib} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.11)$$

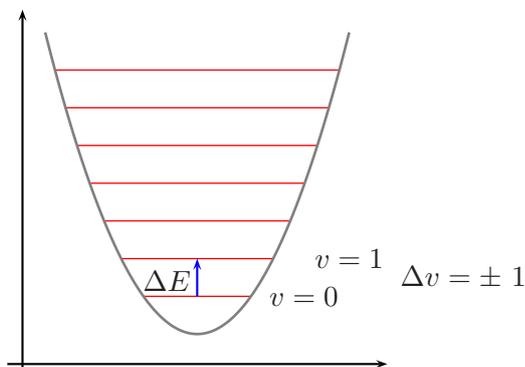


Abbildung 3.2
Potentialkurve des
quantenmechanischen
harmonischen Oszillators

Für die Schwingungsquantenzahl $v=0$ ist die Energie nach (3.11) nicht null. Genau diese Schwingungsenergie ist am absoluten Temperatur-Nullpunkt noch verfügbar und wird deshalb auch als Nullpunktsenergie bezeichnet. Durch Aufnahme der Energiedifferenz ΔE kann das System somit vom Schwingungsgrundzustand $v=0$ in den energiereicheren, angeregten Zustand $v=1$ überführt werden.

3.1.3 Der anharmonische Oszillator

Das Modell des harmonischen Oszillators kann jedoch für die chemische Bindung nicht zutreffen, da hiermit zwei entscheidende Aspekte nicht erklärbar sind: Bei recht großen Abständen zwischen den beiden Atomen würde es zu keinen attraktiven Wechselwirkungen mehr kommen, die Bindung würde nicht mehr bestehen, d.h. das Molekül wäre dissoziiert. Für besonders kleine Abstände müsste die Potentialkurve hingegen viel steiler verlaufen, da die repulsiven Wechselwirkungen mit der dritten Potenz des Abstandes zunehmen.

Der amerikanische Physiker P. McCord MORSE schlug 1929 eine Potentialform für das elektronische Potential eines zweiatomigen Moleküls vor, die heute unter dem Namen MORSE-Kurve bekannt ist (Abbildung 3.3):

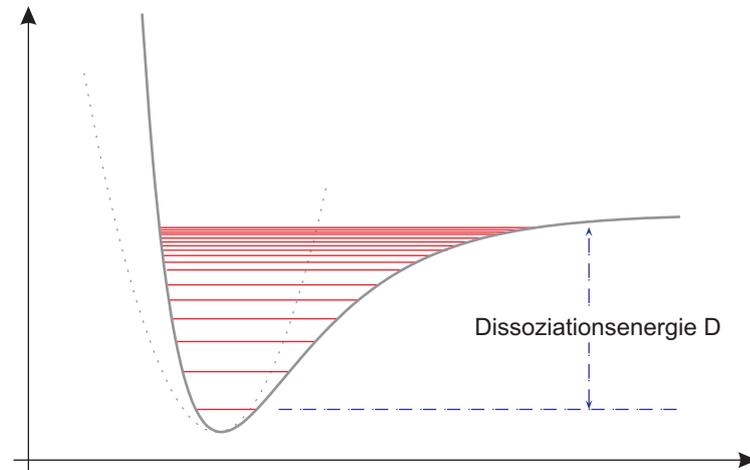
$$V(r) = D \cdot \left(1 - e^{-a(r-r_0)} \right)^2 \quad (3.12)$$

D ist dabei die Dissoziationsenergie der Bindung, r_0 der Gleichgewichtsabstand und a eine Konstante. Über eine Taylor-Reihe (oder Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung) lässt sich das oben angewandte Modell auf die MORSE-Kurve übertragen. Für die Schwingungsenergien ergibt sich damit

$$E_{vib} = h\nu_{vib} \left(v + \frac{1}{2} \right) - h^2\nu_{vib}^2 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{4D} \quad (3.13)$$

Das MORSE-Potential hat einen asymmetrischen Verlauf. Die Schwingungsniveaus haben nicht mehr den gleichen Abstand zueinander, sondern er wird mit steigenden Schwingungsniveaus kleiner. Auch für die MORSE-Kurve gibt es eine Nullpunktenergie ($v=0$).

Abbildung 3.3
Potentialkurve des quantenmechanischen anharmonischen Oszillators mit diskreten Schwingungsniveaus. Zum Vergleich gepunktet gezeichnet das Potential des harmonischen Oszillators



3.1.4 Die Absorption

Wird einem Molekül ein Lichtquant passender Energie „angeboten“, wird dieses absorbiert und das Molekül geht vom Schwingungsgrundzustand v in den Zustand $v+1$ über. Dies wird mit der Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ ausgedrückt bzw. abgekürzt. Die Energiedifferenz des Übergangs $\Delta E = h\nu_{vib}$ entspricht dabei genau der Energie des Lichtquants.

Normalerweise gilt die Auswahlregel $\Delta v = \pm 1$ sehr streng, so dass meistens der „Grundschiwingung“ genannte Übergang von $v=0$ zu $v=1$ zu beobachten ist. Bei gekoppelten Schwingungen, wie z.B. den C=O-Schwingungen in 1,2-Diketonen, erkennt man die Entartung anhand einer Oberschwingung, die betragsmäßig einem Übergang von $v=0$ zu $v=2$ entspräche. Wirkliche $0 \rightarrow 2$ -Übergänge beobachtet man in geringem Umfang nur bei sehr stark polaren Schwingungen wie die der Carbonylgruppe.

Bietet man dem Molekül hintereinander den gesamten Wellenbereich des infraroten Lichts an, so erhält man ein Absorptions-Spektrum, aus dem später Strukturinformationen abgelesen werden können. Bevor die Absorption und die Absorptionsbanden weiter besprochen werden, widmen wir uns zunächst dem Aufbau eines IR-Spektrometers.

3.2 Aufbau des IR-Spektrometers

Das Funktionsprinzip eines IR-Spektrometers wurde im vorangegangenen Abschnitt schon angedeutet: Von einer IR-Quelle emittierte Strahlung verliert beim Probendurchlauf entsprechend der durch sie angeregten Schwingungen an Intensität. Dieser Intensitätsverlust wird mit einem Detektor gemessen und in ein Spektrum umgewandelt.

Es gibt zwei Gerätetypen von IR-Spektrometern, die zwar nach dem gleichen Grundprinzip funktionieren, jedoch technisch unterschiedlich arbeiten. Beide Gerätevarianten haben nur die IR-Quelle und den Detektor gemeinsam. Aus didaktischen Gründen soll hier hauptsächlich das klassische Prinzip vorgestellt werden (Abbildung 3.4).

3.2.1 Das klassische IR-Spektrometer

Als *Licht-Quelle* kommen nur solche Strahlungsquellen in Frage, die den gesamten (interessierenden) Wellenlängenbereich emittieren können und dabei genügend Intensität aufweisen. Am häufigsten wird ein wenige Zentimeter langer Keramikstift aus 85%ZrO₂ und 15% Y₂O₃, ein sogenannter NERNST-Stift verwendet. Aufgrund seiner normalen Betriebstemperatur von ca. 1500-2000K hat er eine günstige spektrale Energieverteilung und wird deshalb im mittleren IR-Bereich bevorzugt verwendet.

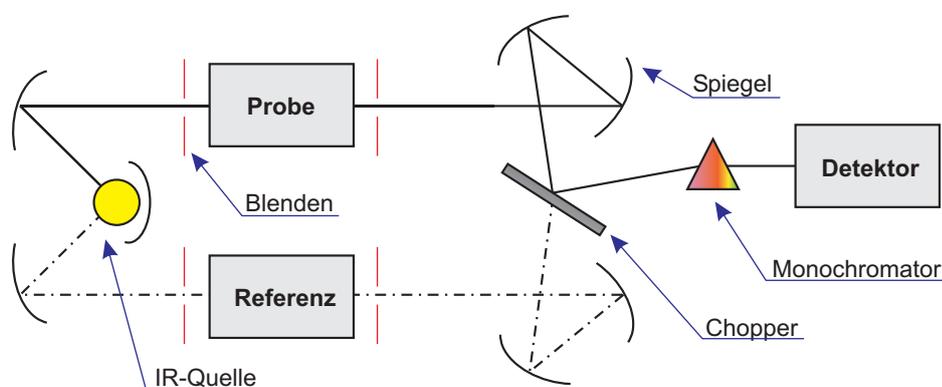


Abbildung 3.4
Schematischer Aufbau eines IR-Spektrometers

Der Vorteil der „Globare“ genannten, 6-8mm dicken Stäbchen aus Siliciumcarbid, die bei einer Betriebstemperatur von 1200-1400K ebenfalls oft als Lichtquelle eingesetzt werden, liegt in der höheren mechanischen Festigkeit im Vergleich zum NERNST-Stift.

Von der IR-Quelle aus wird das Licht mit Hilfe eines *Spiegel- und Blendensystems* gezielt durch die Probe geleitet. Ein zweites Lichtbündel wird statt durch die zu untersuchende Probe durch die Referenz geleitet. Dies kann Luft, aber auch eine mit reinem Lösungsmittel gefüllte Küvette sein. Die verwendeten Spiegel bestehen im allgemeinen aus Glas, dessen Oberfläche mit Aluminium oder Gold bedampft ist.

Beide Lichtbündel treffen dann auf den sogenannten *Chopper*, einen mit ca. 5Hz rotierenden, halbdurchlässigen Spiegel (Sektorspiegel), über den abwechselnd Meßstrahl und Referenzstrahl zum Monochromator weitergeleitet werden. Der jeweils andere Strahl wird dabei durch Totalreflektion vom Monochromator weg gelenkt.

Der *Monochromator* (ein Prisma oder ein Beugungsgitter) zerlegt die Strahlung spektral, so dass durch Drehung des Monochromators jede Wellenlänge gezielt auf den Detektor eingestrahlt werden kann. Das so erfolgende „Abfahren“ des Spektrums wird auch als Scannen bezeichnet.

Die spektrale Zerlegung des polychromatischen Lichts durch ein *Prisma* beruht auf der Änderung des Brechungsindex ($\geq 2\text{cm}^{-1}$) mit der Wellenlänge (siehe Kap. 7 Refraktometrie). Wichtig ist es, dass die Intensität des Lichts durch das Prisma nicht abgeschwächt wird, weshalb als Material reine Ionenverbindungen, meist Natriumchlorid-Einkristalle, aber auch KBr oder CsBr, verwendet werden. Ionenverbindungen treten im Wellenlängenbereich von Molekülschwingungen mit IR-Strahlung nicht in Wechselwirkung. In leistungsstärkeren IR-Spektrometern kommen meistens *Beugungsgitter* zum Einsatz, die eine bessere spektrale Auftrennung gestatten ($\geq 0.2\text{cm}^{-1}$).

Als *Detektoren* kommen zum Beispiel Thermoelemente (aus Kupfer-Konstantan) zum Einsatz. Hierbei nutzt man die fast lineare Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannung von Kupfer und Konstantan aus. Die eintreffende Strahlungsenergie wird zunächst in Wärme umgewandelt, wodurch sich die eigentliche Meßgröße, die temperaturabhängige Kontaktspannung, verändert. Die ankommende Strahlung kann damit erfasst und in Spektren umgewandelt werden.

Die vom Detektor aufgenommenen Informationen werden nun zu einem Spektrum ausgewertet, das auf der Abszisse von rechts nach links steigend die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und auf der Ordinate die Strahlungsdurchlässigkeit „Transmission“ (in %) aufzeigt. Eine solche Messung dauert insgesamt ca. 10 Minuten.

3.2.2 Das Fourier-Transform-IR-Spektrometer

Die Funktion der aktuellen Spektrometer sei nur kurz erwähnt. Das Fourier-Transform-Spektrometer ist eine Weiterentwicklung, die erst durch die moderne Computertechnik möglich wurde und die konventionellen Spektrometer nahezu vollständig abgelöst hat.

Es handelt sich hierbei nicht um ein scannendes Verfahren, vielmehr werden alle Frequenzen gleichzeitig erfasst. Aus dem so entstehenden Interferogramm wird mittels Fourier-Transformation ein Spektrum, und das innerhalb von wenigen Sekunden Messzeit.

3.2.3 Probenvorbereitung

Spektren lassen sich in allen Aggregatzuständen aufnehmen. Die Auswahl der Messmethode richtet sich dabei nach dem Probenzustand und physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Löslichkeit.

Zur Aufnahme des IR-Spektrums eines Feststoffes werden 0,5-1mg der Probe mit 200-300mg Kaliumbromid vermengt und im Mörser fein vermischt. Mit Hilfe einer hydraulischen Presse wird die Probe mit einem Druck von 10 Tonnen zusammengedrückt. Bei diesem Druck wird das KBr flüssig und erzeugt eine homogene Lösung. Beim Entspannen entsteht ein transparenter sog. KBr-Pressling, mit dem das Spektrum aufgenommen werden kann.

Für flüssige oder gasförmige Proben nutzt man Flüssig- bzw. Gasküvetten. Eine Messung im gasförmigen Zustand wird meistens vorgenommen, wenn zusätzlich Rotationsfeinstrukturen (Rotations-Schwingungs-Spektren) gemessen werden sollen (siehe 3.3.6).

3.3 Die Absorption und das Spektrum

3.3.1 Charakterisierung von Schwingungen

Betrachten wir einmal das Kohlenstoffdioxid-Molekül CO_2 . Wie Abbildung 3.5 zeigt, ist nicht nur eine Schwingung der Atome untereinander möglich, sondern vier.

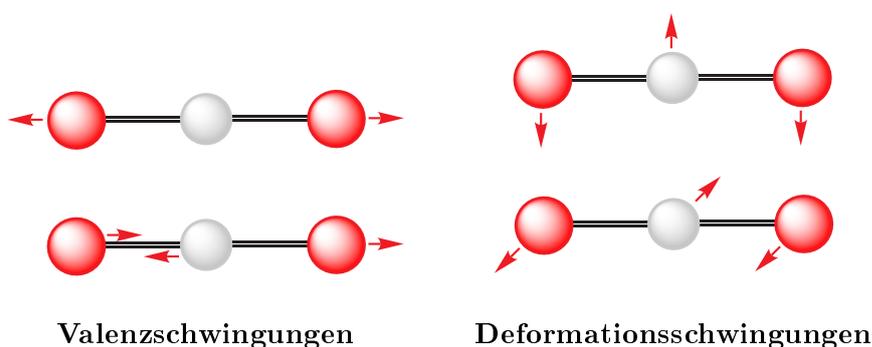


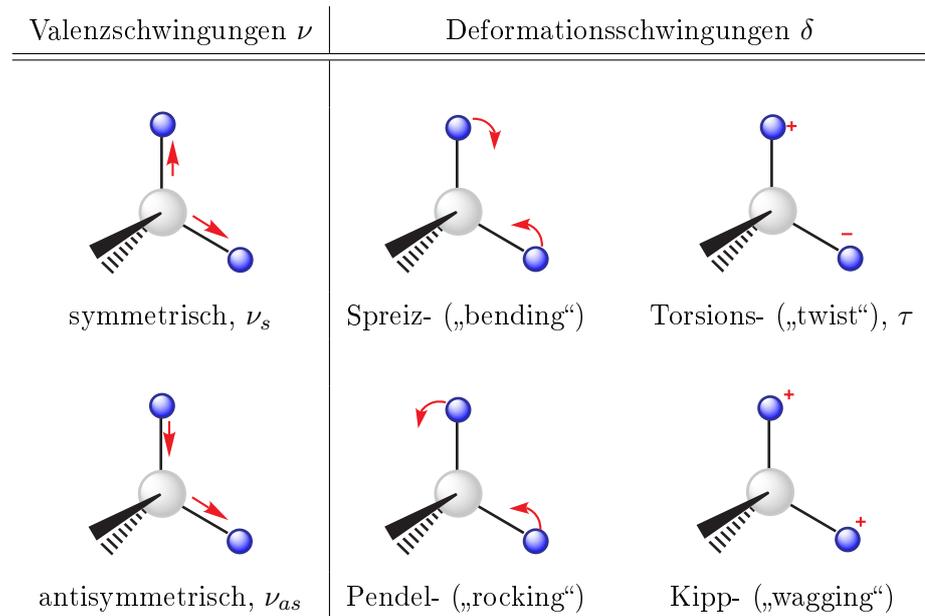
Abbildung 3.5
Valenz- und Deformationsschwingungen des Kohlendioxids

In Abbildung 3.5 wurden die vier Schwingungen des CO_2 bereits in die zwei Schwingungsarten eingeteilt: Valenz- und Deformationsschwingungen. Als Valenzschwingungen bezeichnet man Bewegungen entlang der Bindungsachse, also solche, bei denen sich die Bindungslänge verändert. Ändert sich jedoch der von den Bindungen eingeschlossene Winkel bei nahezu konstanter Bindungslänge, so handelt es sich um Deformationsschwingungen.

Eine weitere Einteilung der Valenzschwingungen nach dem Symmetrieverhalten unterscheidet zwischen symmetrischen (Erhalt der Molekülsymmetrie) und antisymmetrischen (Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente) Schwingungen sowie energiegleichen, entarteten Schwingungen. Unter den Deformationsschwingungen kann noch weiter in Spreiz- und Pendel-, sowie in Torsions- und Kippschwingungen unterschieden werden. Diese Namen leiten sich sozusagen von der Art der Deformation ab. Eine Übersicht über die Unterteilung liefert Abbildung 3.6.

Die obere Valenzschwingung in Abbildung 3.5 ist zum Beispiel symmetrisch, die untere antisymmetrisch. Die beiden Deformationsschwingungen (Spreizschwingungen) sind energetisch entartet, sie absorbieren bei der gleichen Frequenz und liefern deshalb nur eine Absorptionsbande.

Abbildung 3.6
 Verschiedene lokalisierte Schwingungen der Methyl-Gruppe (+ steht für Schwingungen vor, - für Schwingungen hinter der Papierebene)



3.3.2 Alternativ-Verbot (IR- oder Raman-aktiv?)

Betrachtet man nun das IR-Spektrum des Kohlendioxids, stellt man fest, dass die obere der beiden Valenzschwingungen nicht auftaucht. Sie muß sich also von den anderen dreien durch etwas unterscheiden, was dazu führt, dass sie keine Absorption im IR zeigt.

Und das tut sie auch: Bei dieser Schwingung verändert sich das Dipolmoment nicht! Infrarotes Licht wird nur dann absorbiert, wenn es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Dipolmoment und dem elektrischen Vektor des Lichts kommen kann. Daraus folgt, dass in Molekülen mit Symmetriezentren alle Schwingungen, die symmetrisch zu den Symmetriezentren erfolgen, IR-inaktiv (d.h. verboten) sind.

Ändert sich das Dipolmoment nicht, so kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem eingestrahlten Licht und der Polarisierbarkeit des Moleküls. Man nennt solche Schwingungen RAMAN-aktiv; ihre Wechselwirkung beruht auf dem sog. RAMAN-Effekt.

Der RAMAN-Effekt ist ein 1923 vom Grazer Physiker A. G. SMEKAL theoretisch vorhergesagtes und fünf Jahre später vom Inder C. V. RAMAN experimentell nachgewiesenes Phänomen, das mit Streustrahlung zusammenhängt.

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Moleküle, so wird ein geringer Teil des Lichts in alle Raumrichtungen gestreut. Diese Streuung, die nach dem englischen Nobelpreisträger und Physiker Lord RAYLEIGH auch RAYLEIGH-Streuung genannt wird, kann man sich als elastische Stöße der Lichtquanten mit dem Molekül vorstellen. Sie hat die gleiche Frequenz wie die des eingestrahlten Lichts. Es kann aber auch passieren, dass ein Teil der Lichtenergie zur Erhöhung der Schwingungsenergie aufgenommen wird. Das

Streulicht ist also energieärmer (langwelliger). Trifft der Lichtstrahl auf ein angeregtes Molekül, so ist die Streustrahlung energiereicher (kurzwelliger). Die im Vergleich zu den RAYLEIGH-Frequenz langwelligere Linien werden als STOKES-Linien, kurzwelligere als anti-STOKES-Linien bezeichnet.

3.3.3 Freiheitsgrade

Um herauszufinden, wieviele verschiedene Schwingungen ein Molekül ausführen kann, gibt es zwei einfache Formeln, mit denen man die sog. Freiheitsgrade berechnen kann.

Ein Atom hat aufgrund der voneinander unabhängigen Raumkoordinaten drei Freiheitsgrade der Bewegung, d.h. es kann sich in drei verschiedene Richtungen bewegen. In einem kartesischen Koordinatensystem kann jede Bewegung somit in x-, y- und z-Richtung zerlegt werden.

Ein N-atomiges Molekül hat entsprechend $3N$ Bewegungsfreiheitsgrade. Von diesen $3N$ Freiheitsgraden entfallen jeweils drei auf die Translation, also die Bewegung des Schwerpunktes im Raum, und auf die Rotation, also die gleichsinnige Drehbewegung des Moleküls mit dem Schwerpunkt in Ruhe. Lineare Moleküle wie Ethin C_2H_2 haben nur zwei Rotationsfreiheitsgrade, da die Rotation um die Bindungsachse energetisch sehr hoch liegt und nahezu nicht stattfindet. Die verbleibenden $3N-6$ (bzw. für lineare Moleküle $3N-5$) Freiheitsgrade werden den Schwingungen zugeordnet.

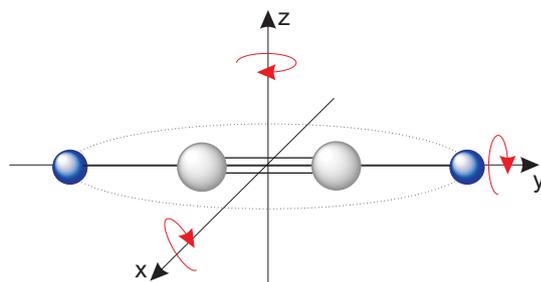


Abbildung 3.7
Rotation des Ethin-Moleküls

3.3.4 Charakteristische Schwingungen

Das lineare Ethin-Molekül hat sieben Schwingungsfreiheitsgrade, wie nach der oben vorgestellten Formel berechnet werden kann: $3 \cdot 4 - 5 = 7$. Es kann damit sieben verschiedene Schwingungen ausführen. Tabelle 3.1 zeigt diese sieben Schwingungen inklusive der entsprechenden Wellenzahlen im IR- und Raman-Spektrum. Die ersten drei Schwingungen (oberhalb der Linie) sind Valenzschwingungen, die unteren vier, von denen jeweils zwei entartet sind, sind Deformationsschwingungen.

Als grobe Einteilung des Wellenzahlenbereichs kann man folgende Zuordnung treffen:

Valenzschwingungen	$4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$
Deformationsschwingungen	$1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$

In Kapitel 3.1.1 wurden bereits aufgrund von Gleichung (3.10) Aussagen darüber gemacht, wie die Schwingungsfrequenz von Atommasse und

Bindungsstärke abhängt:

$$\nu_{C\equiv C} > \nu_{C=C} > \nu_{C-C}$$

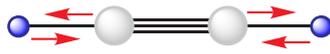
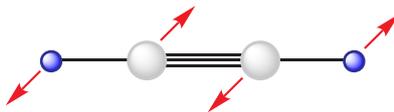
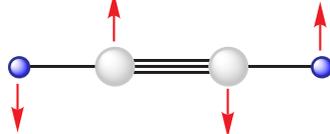
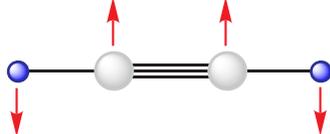
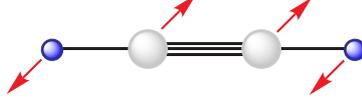
$$\nu_{C-H} > \nu_{C-D}$$

Allgemein kann man also sagen, dass die Schwingungsfrequenz spezifisch für einen Bindungstyp und die gebundenen Atome ist. Daraus folgt, dass jeder Valenzschwingung einer funktionellen Gruppe eine spezifische Schwingungsfrequenz zugeordnet werden kann. Als Folge der geringen Masse des Wasserstoffs absorbieren X-H-Einfachbindungen, wie z.B. die O-H- oder die C-H-Bindung, bei den höheren Frequenzen. Da bei Deformationsschwingungen nur Bindungswinkel, aber keine -längen verändert werden, absorbieren sie in der Regel im Wellenzahlenbereich unter 1500cm^{-1} , im sogenannten „fingerprint“-Bereich.

Viele gebräuchliche Wellenzahlen von z.B. Carbonyl-Schwingungen oder C-H-Schwingungen sind in den Tabellen 3.9, 3.8 und 3.10 zusammengestellt.

Tabelle 3.1

Schwingungen des linearen Ethins im IR- und Raman-Spektrum

Schwingung	$\tilde{\nu}$ im IR	$\tilde{\nu}$ im Raman
	—	3373
	—	1974
	3287	—
	entartet	612
		
	729	entartet
		

Die folgenden Tabellen geben eine kleine Übersicht über charakteristische Schwingungswellenzahlen, die dem präparativ arbeitenden Chemiker bekannt sein sollten.

CH-Bindung	Wellenzahl $\tilde{\nu}$	CH-Bindung	Wellenzahl $\tilde{\nu}$
Alkane	2850-2960 (s)	Aldehyd	2720 (w)
Alkene, Aryl	3010-3100	Ester, Ether	2770-2850 (m)
Alkine	3300 (s)	Alkylamine	2820(m)
Cyclopropyl, Epoxide	3050 (w)	C-D (Alkan)	\approx 2200 (s)

Abbildung 3.8
CH-Valenzschwingungen

Anhydrid	Säurechlorid	Ester, Lacton	Aldehyd
			
1850-1800 1790-1740	1850-1790	1750-1735	1740-1720
6-Ring:		1750-1735	
5-Ring:		1780-1860	
4-Ring:		1820	

Abbildung 3.9
Carbonylschwingungen:
 α,β -unges. Doppelbindung
zur Carbonylgruppe
erniedrigt um $15-40\text{cm}^{-1}$,
intramolekulare H-Brücken
erniedrigen um $40-60\text{cm}^{-1}$.

Säure	Keton	S.-amid, Lactam	Säureanion
			
1725-1700	1725-1705	1690 (1650) 1600 (1640) flüssig (fest)	1610-1550
6-Ring:	1725-1705	1670	
5-Ring:	1750-1740	1700	
4-Ring:	1780	1745	

Abbildung 3.10
Charakteristische
Wellenzahlen wichtiger
funktioneller Gruppen

Funkt. Gruppe	Wellenzahl $\tilde{\nu}$	Beispiele / Anmerkung
C-O-C	1150-1040 (s)	Ester, Ether
-COOH	2500-3000	Säuren (breit)
-C≡N	2200-2260 (s)	
C-C (Isopropyl)	1360 / 1380	sym. Dublett
C-C (t-Butyl)	1395-1385 / 1365	asym. Dublett (1:2)
-OH	3590-3650	frei
	3200-3400	H-Brücke
-NH ₂	3300-3500	Amine/Amide (sym. Dublett)
-NH	3300-3500	Amine/Amide (einfach)
H ₂ O	3600-2700	sehr breit
C-F	1400-1000	
C-Cl	800-600	
C-Br	750-500	
C-I	500	

3.3.5 Der fingerprint-Bereich

Ein IR-Spektrum kann in zwei große Bereiche aufgeteilt werden. Im Wellenzahlenbereich größer 1500cm^{-1} befinden sich Valenzschwingungen der funktionellen Gruppen und Oberschwingungen (vgl. 3.1.4), im Bereich darunter die Deformationsschwingungen. Die Gerüstschwingungen eines Moleküls werden jedoch auch bei niedrigen Wellenzahlen angeregt. Dies ist aber auch der Bereich der Deformationsschwingungen, was die Bandenzuordnung der lokalisierten Schwingungen erschwert.

Unterhalb von 1500cm^{-1} treten jedoch häufig Banden auf, die keinen Normalschwingungen zuzuordnen sind, sondern durch Kombinationsschwingungen entstehen. Als Kombinationsschwingungen werden Kombinationen aus zwei oder mehr Normalschwingungen bezeichnet, die entsprechend kombinierte Frequenzen absorbieren. Meist sind diese Banden wesentlich weniger intensiv als die Normalschwingungen. Eine Ausnahme bildet der Fall, bei dem Ober- und Kombinationsschwingung zufällig die gleiche Frequenz aufweisen. Bei dieser sog. FERMI-Resonanz beobachtet man zwei Banden ähnlicher Intensität, die keiner Schwingung zuzuordnen sind.

Das Zusammenwirken verschiedener Gerüstschwingungen ist somit im Allgemeinen schwer vorhersagbar. Trotzdem kann der Bereich unterhalb von 1500cm^{-1} charakteristisch für ein Molekül als Ganzes sein und kann zur Unterscheidung zweier vermeintlich identischer Substanzen beitragen. Man nennt ihn deshalb auch sinnbildlich „fingerprint“-Region.

3.3.6 Rotationsschwingungsspektren

Das IR-Spektrum einer Substanz im gasförmigen Zustand unterscheidet sich deutlich von dem des flüssigen Zustands: Die Banden des Gasspektrums spalten in diskrete, scharfe Einzelbanden auf.

Möglich wird diese Aufspaltung, da durch Schwingungsübergänge in der Gasphase auch die Rotationsenergie verändert wird, denn zur Rotationsanregung sind meist geringere Energiebeträge notwendig als zur Schwingungsanregung. So entstehen meist sehr regelmäßige Aufspaltungsmuster in Einzellinien. Im flüssigen Zustand sind die Rotationsniveaus aufgrund von Stößen der Teilchen untereinander verbreitert, so dass die Rotationsfeinstruktur nicht beobachtet werden kann.

Quantenmechanische Rechnungen ergeben, dass auch die Rotationsenergie gequantelt ist (vgl. Lit [13]). Für ein Molekül, das Energie aus dem infraroten Bereich aufnimmt, gilt damit noch eine zweite Auswahlregel für erlaubte Zustandsänderungen: Die Rotationsquantenzahl J darf sich nur um ± 1 ändern. Für IR-Absorptionen gelten damit die beiden Auswahlregeln:

$$\Delta v = \pm 1 \text{ und } \Delta J = \pm 1 \tag{3.14}$$

Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand, so dass Absorption meistens mit $v = 0 \rightarrow v = 1$ beobachtet werden. Die Rotationsquantenzahl muss dabei entweder um eins zunehmen ($\Delta J = 1$, sog. R-Zweig) oder um eins abnehmen ($\Delta J = -1$, sog. P-Zweig). Abbildung 3.11 zeigt schematisch die Rotationsübergänge für $v = 0 \rightarrow v = 1$ und das daraus abgeleitete Spektrum.

Aus der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand lässt sich das Trägheitsmoment des Moleküls und damit der Atomabstand errechnen.

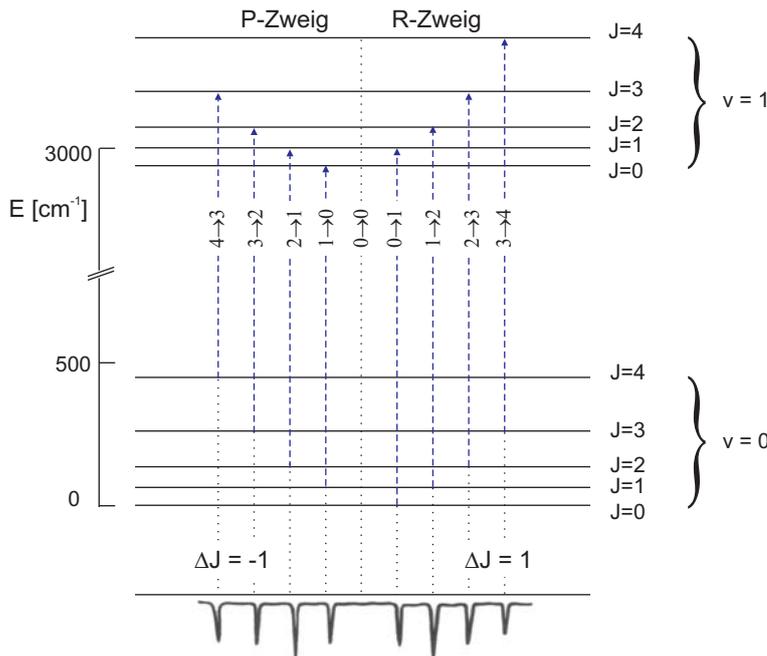


Abbildung 3.11
 Rotationsübergänge zwischen den Schwingungsniveaus mit $v=0$ und $v=1$ und daraus abgeleitetes Rotationsschwingungsspektrum

3.3.7 Ausgewählte Beispielspektren

In den bisherigen Kapiteln wurde das Aussehen der Spektren nur theoretisch besprochen. In diesem Kapitel sollen nun Lage, Aussehen und Intensitäten der Absorptionsbanden einiger, in der organischen Chemie häufig vorkommender Strukturtypen anhand von Beispielen gezeigt werden.

Mit den im Rahmen dieses Skripts tabellierten Wellenzahlen sind nicht alle Signale zuzuordnen, für die Identifikation der Verbindung reichen sie aber vollkommen aus. Weitere Wellenzahlen finden sich in den ausführlichen Tabellen von Lit. [1]. Die abgebildeten Spektren stammen aus Lit. [??].

n-Pentan

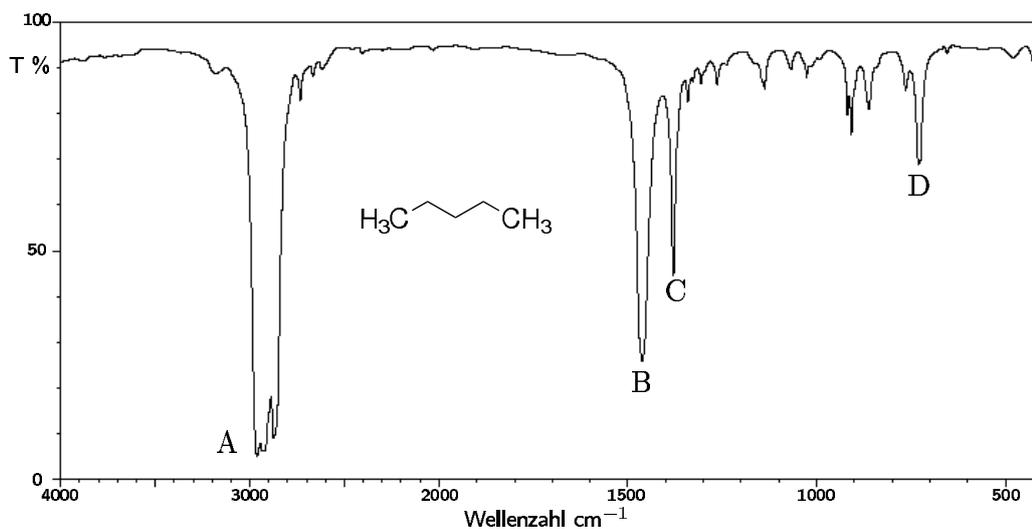


Abbildung 3.12
IR-Spektrum von n-Pentan (als Film)

Wie aus der theoretischen Betrachtung zu erwarten war, ist das IR-Spektrum von n-Pentan sehr übersichtlich und einfach zu interpretieren. Da es sich um einen unverzweigten, offenkettigen Kohlenwasserstoff handelt, sind nur Valenz- und Deformationsschwingungen von C-H- und C-C-Bindungen zu erwarten.

A	2960-2850 cm^{-1}	Valenzschwingung $\nu(\text{CH}_2)$
	2890-2880 cm^{-1}	Valenzschwingung $\nu(\text{CH}_3)$
B	1470-1430 cm^{-1}	Deformationsschwingung $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$
C	1390-1370 cm^{-1}	Deformationsschwingung $\delta(\text{CH}_3)$
D	720 cm^{-1}	CH_2 -rocking $\delta(\text{CH}_2)$

Die sehr intensive Bande der C-H-Valenzschwingungen ist sehr charakteristisch und findet sich in den meisten Spektren organischer Moleküle, da dieses Strukturelement häufig vorhanden ist. Entsprechend kann man aus dem Fehlen dieser Bande auf dessen Abwesenheit schließen.

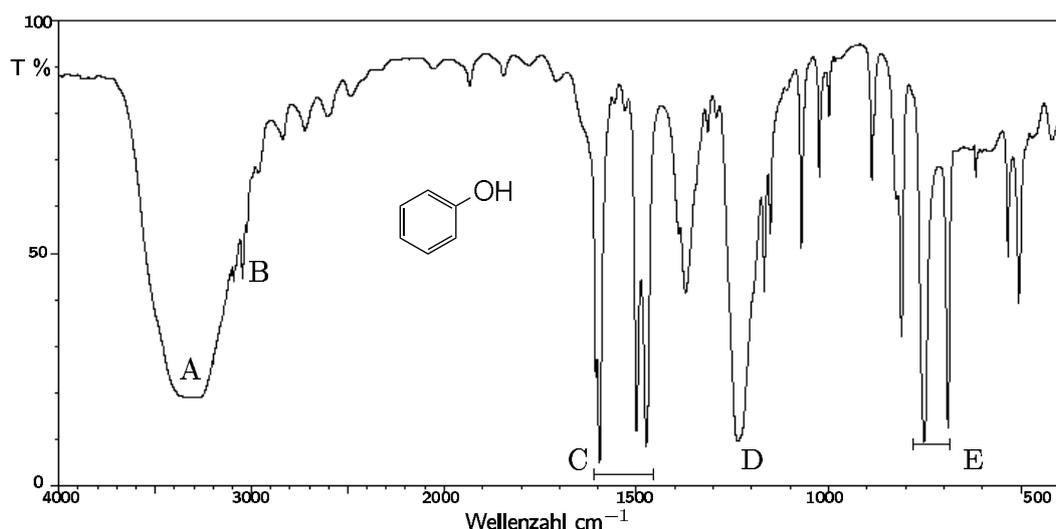


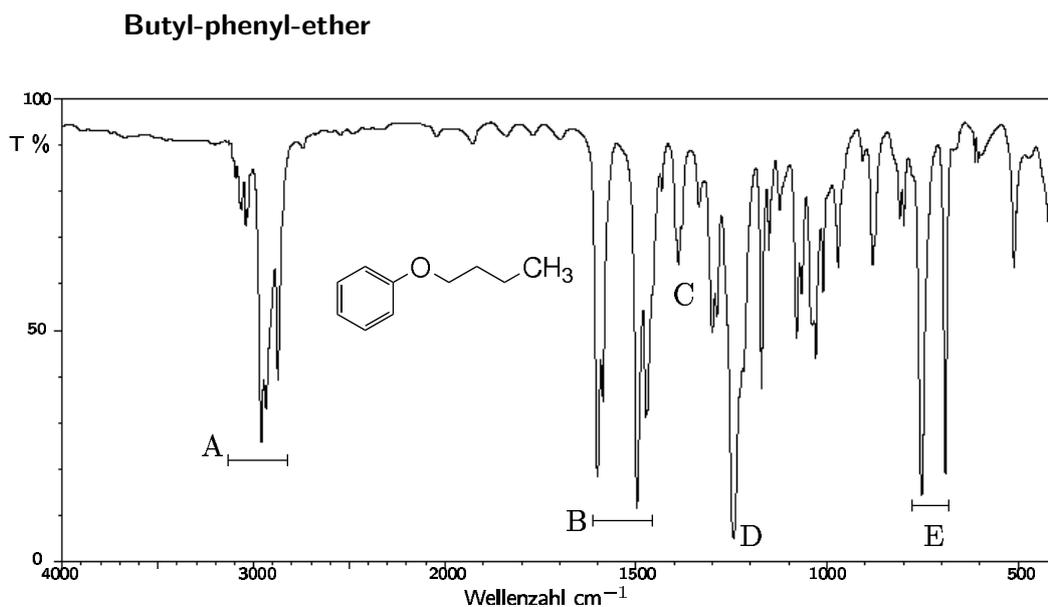
Abbildung 3.13
IR-Spektrum von Phenol (in KBr)

Phenol

Im Phenol-Spektrum erkennt man schnell die deutliche O-H-Bande im Bereich von $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$. Sie ist oft sehr breit, was auf die Stärke der H-Brücken zurückzuführen ist. Die Lage der O-H-Valenzschwingung wird deshalb schon lange als Maß für die Stärke von H-Brücken verwendet. Je stärker die Wasserstoff-Brückenbindung, desto länger ist die O-H-Bindung, desto tiefer ist die Schwingungsfrequenz und desto breiter und intensiver ist die Absorptionsbande.

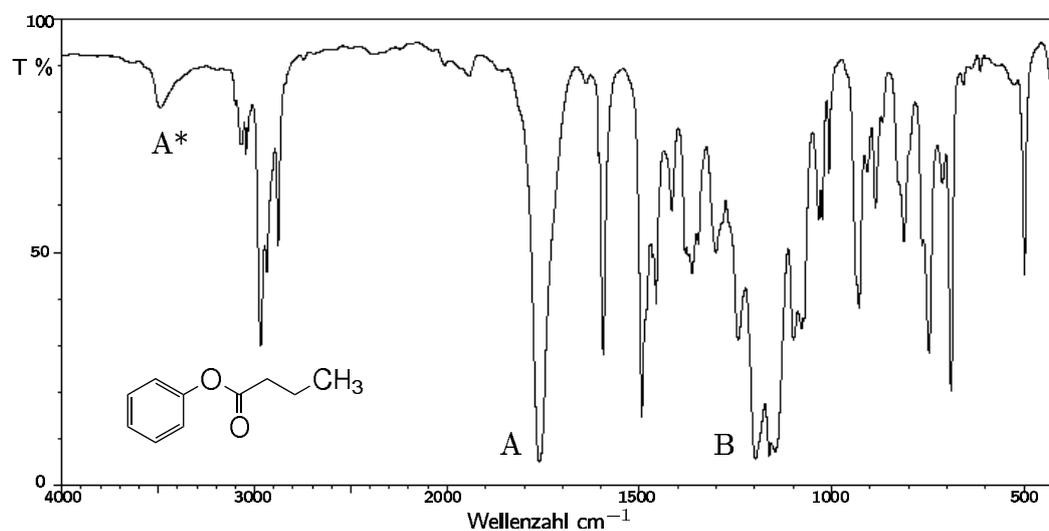
A	$3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{OH})$ in H-Brücke
B	$3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{CH})$ im Aromaten
C	$1600/1580/1500\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ in aromatischen Ringen
D	$1410\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{O-H})$
E	$770\text{-}735\text{ cm}^{-1}$	charakteristisch für monosubstituierten
	$710\text{-}685\text{ cm}^{-1}$	Benzol-Ring, gewöhnlich zwei Banden

Schon diese wenigen Zuordnungen im Spektrum ermöglichen eine Strukturzuordnung, wenn die Summenformel des Moleküls bekannt ist. Besonders das Signal E gibt hier einen wichtigen Hinweis. Da es sich demnach um einen monosubstituierten Benzol-Ring handeln muss und die auffällige OH-Bande zu sehen ist, kann es sich nur um Phenol handeln.

**Abbildung 3.14**

IR-Spektrum von Butyl-phenyl-ether (als Film)

A	3100-3000 cm^{-1}	$\nu(\text{CH})$ im Aromaten
	2960-2850 cm^{-1}	Valenzschwingung $\nu(\text{CH}_2)$
	2890-2880 cm^{-1}	Valenzschwingung $\nu(\text{CH}_3)$
B	1600/1580/1500 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{C})$ in aromatischen Ringen
	C	1470-1430 cm^{-1}
	1390-1370 cm^{-1}	Deformationsschwingung $\delta(\text{CH}_3)$
D	1275-1200 cm^{-1}	C-O-C-Valenzschwingung
E	770-735 cm^{-1}	charakteristisch für monosubstituierten
	710-685 cm^{-1}	Benzol-Ring, gewöhnlich zwei Banden

Buttersäurephenylester**Abbildung 3.15**

IR-Spektrum von Buttersäurephenylester (als Film)

Einige der Banden können mit den Angaben bei den anderen Spektren bereits zugeordnet werden. Für die anderen ergibt sich folgende Zuordnung:

A*		vermutlich Oberschwingung von A
A	1750-1735 cm ⁻¹	$\nu(\text{C}=\text{O})$
B	1330-1050 cm ⁻¹	$\nu(\text{C}-\text{O})$

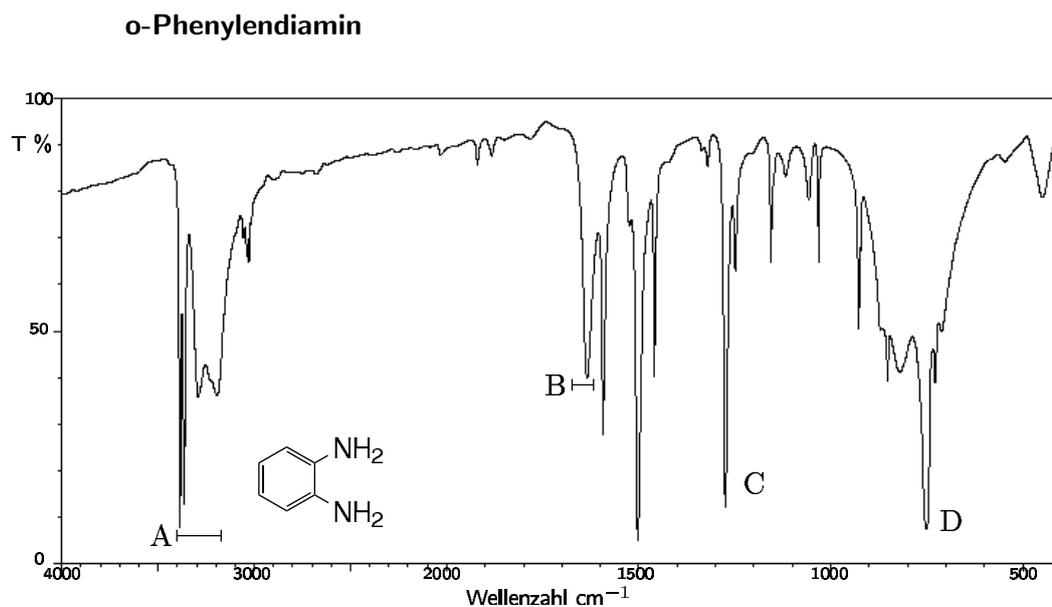


Abbildung 3.16
IR-Spektrum von o-Phenylendiamin (als Film)

A	3500-3300 cm^{-1}	$\nu(\text{N-H})$
B	1750-1735 cm^{-1}	$\delta(\text{N-H})$
C	1330-1050 cm^{-1}	$\nu(\text{C-N})$
D	740-720 cm^{-1}	charakteristisch für 1,2-substituierte Aromaten

3.4 Verständnisfragen

Aus der Klausurensammlung zur Vorlesung „Physikalische Grundlagen der Spektroskopie 1“ stammen die folgenden Beispielfragen, die anhand des Skripts gelöst werden können.

1. Wie lautet die MORSE-Formel? Was bedeuten die beteiligten Parameter? Wie ist D definiert? Messung aus dem Gerät entnommen. Kann man an der Probe eine Änderung feststellen?
2. Warum überqueren Pfadfinder Brücken nie im Gleichschritt?
3. Woraus besteht der Sender und Empfänger im IR-Spektrometer?
4. Warum bestehen die optischen Teile eines IR-Spektrometers aus NaCl? Wie wird die IR-Strahlung detektiert?
5. Stellen Sie alle Schwingungen der Bindungen im CO₂-Molekül dar! Welche sind IR-aktiv? Geben Sie die ungefähre Wellenzahl an.
6. Skizzieren Sie die Konstruktion eines IR-Spektrometers. Warum liegt, im Gegensatz zum UV-Spektrometer, der Monochromator erst kurz vor dem Detektor?
7. Vergleichen Sie die IR-Spektren von Benzaldehyd und Cyclohexylaldehyd.
8. Welcher molekulare Parameter läßt sich aus einem Rotationspektrum ermitteln, allgemein und wenn außerdem die elementare Zusammensetzung bekannt ist.
9. Was ist eine FERMI-Resonanz in der IR-Spektroskopie?
10. Nennen Sie drei charakteristische Schwingungsbanden (Wellenzahlen) von Benzaldehyd und Buttersäureethylester.
11. Zeichnen Sie die MORSE-Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls mit Nullpunkts- und Dissoziationsenergie!
12. Eine wässrige Lösung von Aceton wird im IR-Spektrometer vermessen und unmittelbar nach der
13. Wie kann man mit der IR-Spektroskopie D bestimmen?
14. Wie kann man durch IR-Spektroskopie Buttersäureethylester von Butyraldehyd unterscheiden (mit Wellenzahlangaben)?
15. Geben Sie einige charakteristische Schwingungen von Benzoesäureethylester an.
16. Welche charakterist. Schwingungen erwarten Sie für das Lösungsmittel Acetamid?
17. Welchen Wellenzahlbereich umfassen die Molekülschwingungen? Welche Unterteilung wird vorgenommen und warum?
18. Welche Funktion hat ein Chopper im IR-Spektrometer und woraus besteht er?
19. Was wird im Raman-Spektrum angeregt, und was wird gemessen?
20. Welche charakteristischen Valenzschwingungen (mit Wellenzahlangebe) erwarten Sie für Crotonaldehyd?
21. Beschreiben Sie kurz die Korrespondenz von IR- und Raman-Spektroskopie!
22. Was versteht man unter Rotations-Schwingungsspektrum? In welchem Aggregatzustand wird es gemessen?
23. Wovon hängt der Energieunterschied für einen Rotationsübergang ab (Formel)? Mit welchen Methoden können Rotationsenergien bestimmt werden?

Kapitel 4

UV/VIS-Spektroskopie

Einige Verbindungen erscheinen farbig, z.B. der grüne Blattfarbstoff Chlorophyll, der seit ca. 1500-1300 v. Chr. verwendete blaue Farbstoff Indigo oder der gelborange pH-Indikator Methylorange. All diese Verbindungen absorbieren sichtbares Licht, wodurch Elektronen angeregt und in höhere Energieniveaus gehoben werden.

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie wird die Adsorption dieser sogenannten chromophoren (aus dem griechischen abgeleitetes Wort für Farbtträger) Gruppen gemessen, indem man alle Wellenlängen zwischen 200 und 800 nm nacheinander einstrahlt und die Abschwächung einzelner Wellenlängen aufzeichnet.

4.1 Das Phänomen der Farbe

Farbe ist keine Eigenschaft von Materie, sie ist vielmehr ein Sinneseindruck im Gehirn, der entsteht, wenn Licht geeigneter Wellenlänge im menschlichen Auge auf Lichtrezeptoren trifft. Aber nur ein kleiner Teil des Licht, nämlich der Bereich von 400-750 nm, ist für den Menschen sichtbar.

Das kontinuierliche Spektrum des Sonnenlichts lässt sich mit Hilfe eines Prismas in die Spektralfarben zerlegen, wobei jeder Farbe ein bestimmter Wellenlängenbereich zugeordnet wird. Die sogenannten Zäpfchen auf der Netzhaut des menschlichen Auges werden durch rotes, blaues und grünes Licht bzw. Licht der entsprechenden Wellenlängen angeregt. Das Auge fasst so mehrere Spektralfarben zu einer Mischfarbe zusammen (rot und grün zusammen wird als gelb empfunden). Alle Spektralfarben zusammen ergeben für das Auge weiss.

Farbe entsteht durch Absorption elektromagnetischer Strahlung. Photonen mit passender Energie können Elektronen in höhere Energieniveaus anregen. Der nichtabsorbierte Teil der Strahlung wird reflektiert und trifft auf die Rezeptoren im Auge. Der dabei entstehende Farbeindruck entspricht somit der Komplementärfarbe zur absorbierten Farbe.

Der grüne Blattfarbstoff Chlorophyll a absorbiert UV/VIS-Strahlung im Wellenlängenbereich bis 400nm und zwischen 600-700nm, der Bereich 500-600nm wird reflektiert. Licht mit einer Wellenlänge von 500-600nm er-

scheint dem Auge wiederum grün. (Die Mischung der Komplementärfarben der beiden Absorptionen gelb und blau ergeben ebenso grün.)

4.2 Das Lambert-Beer'sche Gesetz

Wird ein Lichtstrahl einer bestimmten Intensität I_0 auf eine Küvette der Schichtdicke d , die eine Probelösung oder eine Referenzlösung (z.B. nur Lösungsmittel) enthält, eingestrahlt, so wird er durch Absorption geschwächt. Für die Intensität I des austretenden Lichtstrahls gilt dann

$$\Delta I = I_0 - I \quad (4.1)$$

Experimentell zeigt sich nun, dass die Intensitätsabnahme umso größer ist, je größer die Schichtdicke d und je höher die Konzentration der Probe ist. Diese Beobachtung fasst das BOUGUER-LAMBERT-Gesetz zusammen. Demnach ist die differentielle Lichtabsorption einer Lösung bei konstanter Konzentration der gelösten Substanz ihrer Schichtdicke proportional:

$$-\Delta I \sim d \cdot c \quad (4.2)$$

Das negative Vorzeichen ergibt sich, da es sich um eine Abnahme um ΔI handelt. Weiterhin findet man, dass die Abnahme der Intensität umso größer ist, je höher die Intensität I_0 der eingestrahlten Strahlung vor Eintritt in die Lösung war.

$$-\Delta I \sim I_0 \quad (4.3)$$

Durch Zusammenführen der beiden Proportionalitäten und Einführen einer Proportionalitätskonstanten k folgt eine Gleichung, die experimentell nur für kleine Schichtdicken gilt:

$$\Delta I = -k \cdot d \cdot c \cdot I \quad (4.4)$$

Durch Betrachten differentiell kleiner Schichtabschnitte der Länge Δx kann dieses Problem mathematisch gelöst und die Abnahme über eine längere Distanz d berechnet werden.

$$\Delta I = -k \cdot \Delta x \cdot c \cdot I \quad (4.5)$$

$$\frac{\Delta I}{I} = -k \cdot c \cdot \Delta x \quad (4.6)$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \cdot c \int_0^d dx \quad (4.7)$$

$$\ln(I) - \ln(I_0) = -k \cdot d \quad (4.8)$$

Unter Berücksichtigung von $\log(x) \approx 0,4343 \ln(x)$ und $\varepsilon = k \cdot 0,4343$ folgt

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.9)$$

$$E(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (4.10)$$

Der Ausdruck 4.10 wird als LAMBERT-BEER'sches Gesetzes bezeichnet. Die sogenannte *Extinktion* E ist ein Maß für die Stärke der Absorption. Die

stoffspezifische Konstante ε wird als Extinktionskoeffizient bezeichnet und ist abhängig von der eingestrahelten Wellenlänge. Die Einheit von ε ist $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Je größer der ε -Wert für eine Wellenlänge ist, umso stärker wird diese Wellenlänge absorbiert. ε -Werte liegen im Bereich von 0 bis 10^6 . So hat z.B. eine stark violett gefärbte Permanganat-Lösung einen Extinktionskoeffizienten größer 10^5 , wohingegen $\varepsilon(\text{Mn}^{2+})$ sehr klein ist.

Mit Hilfe des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes kann man nun für alle λ bzw. $\tilde{\nu}$ die Absorption und damit die spezifische Größe ε bestimmen und daraus die Absorptionskurve $\varepsilon(\lambda)$ bzw. $\varepsilon(\tilde{\nu})$ erstellen. Das so entstandene UV/VIS-Spektrum ist aufgrund der Energiebreite der Übergänge ein Bandenspektrum. Die Banden können durch Lage, Intensität, Gestalt und Feinstruktur charakterisiert werden.

4.3 Aufbau des UV/VIS-Photometers

Der Aufbau eines UV-Photometers ist in Abbildung 4.1 schematisch wiedergegeben. Auf den ersten Blick fällt auf, dass vieles dem IR-Spektrometer ähnelt. Das stimmt soweit auch, doch sie unterscheiden sich in der Lichtquelle, der Art der Probenzuführung und der Position des Monochromators.

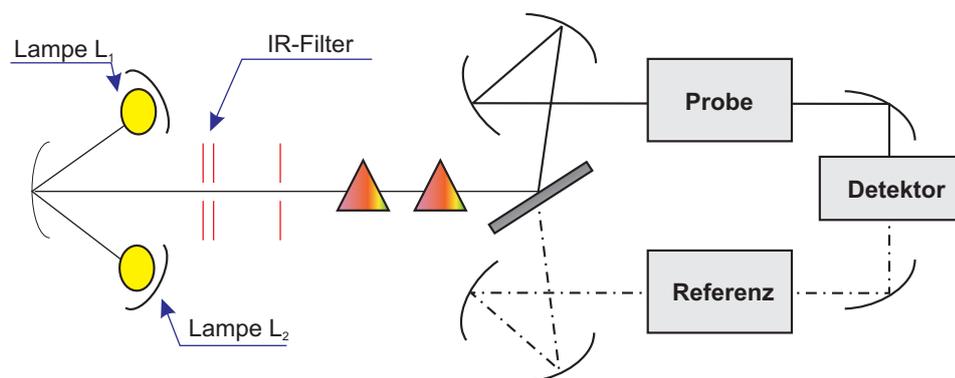


Abbildung 4.1
Schematischer Aufbau eines UV-Photometers (vgl. Beschriftungen in Abb. 3.4)

Das Photometer hat zwei Lichtquellen L_1 und L_2 . L_1 liefert Licht im UV-Bereich und ist meist eine Wasserstoff- oder Deuteriumentladungslampe. L_2 ist eine Wolfram-Halogen-Lampe, die im Bereich des sichtbaren Lichts emittiert. In modernen Photometern ist L_1 heute durch einen UV-Laser ersetzt. Der IR-Filter, der direkt nach den Lichtquellen installiert ist, soll die IR-Wärmestrahlung von der Probe abhalten, da sonst das Lösungsmittel verdampfen könnte.

Als Monochromatoren kamen früher vor allem Prismen aus Glas (VIS) oder Quarz (UV) zum Einsatz. Heute setzt man auch hier Beugungsgitter ein. Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine Frage von heute oder gestern, sondern des Preises und der benötigten Auflösung. Ist der Lichtstrahl durch die Monochromatoren hindurch, gelangt er in ein Spiegelsystem, das in seiner Funktion dem des IR-Spektrometers gleicht. Als Detektoren benutzt man Photomultiplier. Sie funktionieren ähnlich den Sekundärelektronenvervielfachern SEV (siehe Kapitel 6.1.4), wobei die Elektronen von Photonen

herausgeschlagen werden.

Nun könnte man sich fragen, warum man nicht einfach im IR-Spektrometer Lichtquelle und Detektor tauscht, um UV/VIS-Spektren aufzunehmen? Der wesentliche Unterschied der beiden Geräte liegt in der Position der Monochromatoren im Verlauf des Lichtstrahls. Die Erklärung ist recht einfach: Würde man im UV/VIS-Photometer das Licht nicht erst durch die Monochromatoren leiten, würde stets das volle UV-Spektrum auf die Probe treffen und Moleküle in einen photochemisch angeregten Zustand bringen. Dies birgt nicht nur die Gefahr, dass sich diese Moleküle durch eine photochemische Reaktion zersetzen, sondern die Extinktion wird verändert, da diese ein anderes Absorptionsverhalten haben. Im IR-Spektrometer liegt der Monochromator weiter hinten, da hier die Absorption einer bestimmten Wellenlänge für eine Schwingung charakteristisch ist und der photochemisch angeregte Zustand sehr kurzlebig ist und damit die Schwingung nicht beeinflusst.

4.4 Die Absorption und das Spektrum

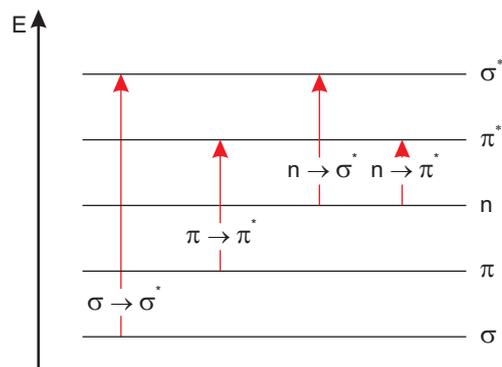
Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beruht die UV/VIS-Spektroskopie auf der Anregung von Elektronen in höhere Energieniveaus. Für UV/VIS sind vor allem Valenzelektronen aus σ - und π -Bindungen sowie nichtbindende Elektronenpaare interessant.

Zur Erinnerung: Eine Sigma-Bindung entsteht, wenn zwei s-Orbitale mit gleichem Vorzeichen überlappen, wie zum Beispiel beim einfachsten Fall, dem H_2 -Molekül. Eine π -Bindung entsteht entsprechend bei der Überlappung zweier p-Orbitale.

4.4.1 Erlaubte und verbotene Übergänge

Mit Hilfe der Molekülorbitale lassen sich nun die verschiedenen Übergänge genauer einordnen. Elektronen aus bindenden σ - oder π -Orbitalen oder nichtbindenden n-Orbitalen können in antibindende σ^* - oder π^* -Orbitale angehoben werden. Man schreibt für solche Übergänge kurz $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ usw. Abbildung ?? zeigt die Molekülorbitale und Elektronenübergänge im Energieschema.

Abbildung 4.2
Molekülorbitale und
Elektronenübergänge



Es sind jedoch nur bestimmte Übergänge erlaubt. Für zwei- und mehratomige lineare Moleküle lassen sich über Übergangsmomente und Dipolstärken Auswahlregeln aufstellen, aus denen Übergangverbote für größere Moleküle hervorgehen.

Das strikteste Übergangsverbot ist das Spin-Verbot. Dazu müssen zunächst jedoch die Begriffe *Singulett* und *Triplet* erklärt werden. Nach dem PAULI-Prinzip müssen dabei die Elektronen entgegen gesetzten Spin haben, da sie sich auf gleichem Energieniveau befinden. Bildlich wird durch $\uparrow\downarrow$ dargestellt. Dies nennt man einen Singulett-Zustand. Hätten Sie den gleichen Spin, $\uparrow\uparrow$, so müssten sie unterschiedliche Energieniveaus besetzen. Dies bezeichnet man als Triplet-Zustand.

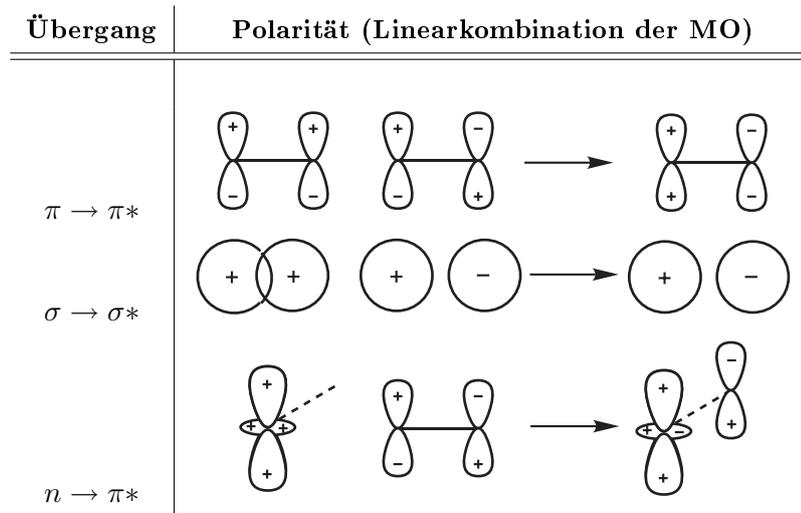
Das *Spin-Verbot* sagt nun, dass sich während eines Übergangs der Gesamtspin nicht ändern darf. Bei einem Übergang von einem Singulett-Zustand S_0 (Grundzustand) in einen energetisch höheren Singulett-Zustand S_1 (erster angeregter Zustand) ändert sich der Spin nicht. Vorher ist $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, nachher ist ebenfalls $S = 0$. Bei einem Übergang von Singulett- in Triplet-Zustand dreht sich sozusagen der Spin des angeregten Elektrons um, so dass vorher $S = 0$ und nachher $S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ ist. Ein solcher Übergang wäre verboten. Allerdings gibt es zu diesem Verbot auch Ausnahmen, die zum Beispiel bei Anwesenheit paramagnetischer Spezies beobachtet werden können.

Weiterhin gilt das *Symmetrie-Verbot*, nach dem nur solche Übergänge erlaubt sind, die zwischen Orbitalen ungleicher Parität stattfinden. Die Parität gibt an, wie sich ein System gegenüber der Spiegelung an einem Punkt verhält. Sie ist gerade bzw. positiv, wenn das System durch Spiegelung in sich selbst übergeht, negativ bzw. ungerade, wenn sein Inverses entsteht.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$:	voll symmetrie-erlaubt	$\varepsilon = 10^3 - 10^4$	$\lambda < 200nm$
$\pi \rightarrow \pi^*$:	voll symmetrie-erlaubt	$\varepsilon = 10^3 - 10^5$	$\lambda > 200nm$
$n \rightarrow \pi^*$:	partiell erlaubt	$\varepsilon = 1 - 10^3$	$\lambda > 250nm$
$n \rightarrow \sigma^*$:	partiell erlaubt		$\lambda > 200nm$

Als Maß für die Änderung der Symmetrie kann Abbildung 4.3 dienen, in der die Linearkombinationen der am Übergang beteiligten Orbitale dargestellt sind. Durch Multiplikation kann man eine Vorstellung gewinnen, wie stark sich die Polarität während des Übergangs ändert. Je höher die Polarität, desto stärker erlaubt ist der Übergang. Für den Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ zeigt sich nach der Linearkombination eine deutliche geänderte Polarität im Vergleich zu den Orbitalen. Der Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ ist also voll erlaubt. Dasselbe Vorgehen beim Übergang $n \rightarrow \pi^*$ ergibt ein Produkt, das mit den Orbitalen nahezu identisch ist, d.h. die Polarität hat sich nicht deutlich verändert. Ein solcher Übergang ist demnach nur partiell erlaubt bis verboten. Der Übergang von $n \rightarrow \sigma^*$ ist zwar partiell erlaubt, wird aber in der Regel nicht beobachtet. Die Symmetrie kann jedoch durch Kernbewegungen so erniedrigt werden, dass symmetrie-verbotene Übergänge möglich werden.

Abbildung 4.3
Linearkombination der am
Übergang beteiligten
Molekülorbitale



4.4.2 Absorbieren und Emittieren

Trifft Licht mit geeigneter Frequenz ν auf ein Molekül, kann es absorbiert werden und das Molekül vom Elektronengrundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Zustand S_1 , S_2 usw. anheben. Hierbei müssen neben den bereits erwähnten Verboten auch Übergangswahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden.

Moleküle im angeregten Zustand können ihre Energie auf mehreren Wegen wieder abgeben und so wieder zum Grundzustand S_0 zurückkehren. Einer der Wege ist die *strahlende Desaktivierung* (Lumineszenz), bei der das angeregte Molekül die überschüssige Energie als Photon wieder abstrahlt. Ein anderer Weg, die *strahlungslose Desaktivierung*, tritt wesentlich häufiger auf. Dabei wird die elektronische Energie des Moleküls in Rotations-, Schwingungs- und Translationsenergie umgewandelt.

Nur in seltenen Fällen entsteht direkt aus der Emission ein Farbeindruck, wie zum Beispiel bei der Flammenfärbung des Natriums oder Kaliums. Vielmehr erhält ein gefärbter Körper seine Farbe dadurch, dass ein Teil des auf ihn fallenden weißen Lichtes absorbiert wird, worauf der reflektierte (nicht absorbierte) Anteil des eingestrahnten Lichts dem Auge als Farbe erscheint.

Zur strahlenden Desaktivierung (spontane Emission) zählen die Phänomene Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Wenn die Strahlungsquelle entfernt wird, klingt bei der *Fluoreszenz* die spontan emittierte Strahlung sofort, d.h. innerhalb von 10^{-10} bis 10^{-9} Sekunden nach Anregung, ab. Bei der *Phosphoreszenz* kann die emittierende Strahlung jedoch lange andauern, d.h. 10^{-7} - 10^{-5} s bzw. bis zu Sekunden oder Sekundenbruchteilen.

Abbildung 4.4 zeigt in einem sog. Jablonski-Termschema die Vorgänge bei der Fluoreszenz. Durch Absorption wird das Molekül vom Grundzustand S_0 auf ein Schwingungsniveau des elektronisch angeregten Zustands S_1 an-

gehoben. Durch strahlungslose Emission gibt das angeregte Molekül Energie ab und wandert so in den Schwingungsgrundzustand ($v=0$) des elektronisch angeregten Zustands S_1 . Da die chemische Umgebung in der Regel nicht in der Lage ist, die große Energiedifferenz aufzunehmen, die beim Rückfall in den elektronischen Grundzustand frei werden würde, wird die Energie durch eine spontane Emission, die als Fluoreszenz bezeichnet wird, abgegeben. Übergänge wie Fluoreszenz, also Übergänge zwischen Energieniveaus gleicher Symmetrie, bezeichnet man allgemein als „internal conversion“ (dt.: innere Konversion).

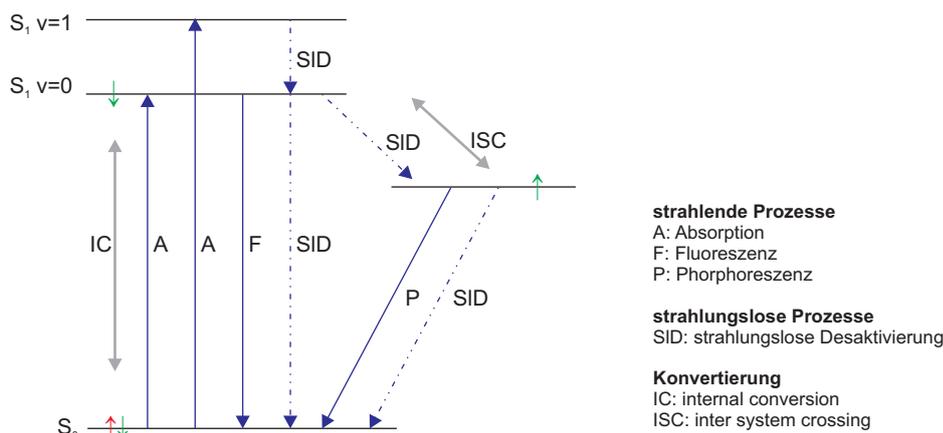


Abbildung 4.4

Jablonski Termschema zur Anregung und Desaktivierung von Valenzelektronen

Bei der Phosphoreszenz erfolgen die ersten Schritte analog zur Fluoreszenz. Der Unterschied liegt im Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand. Das Molekül kann vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes S_1 in einem sogenannten „intersystem crossing“ in einen Triplett-Zustand T_1 übergehen. Von „intersystem crossing“ (dt.: Interkombinationsübergang) spricht man allgemein immer dann, wenn man Übergänge zwischen nicht symmetri gleichen Zuständen betrachtet. Hierbei werden die Elektronenspins entkoppelt, also $\uparrow\downarrow$ in $\uparrow\uparrow$ umgewandelt. Dies ist möglich, da sich die Elektronen nicht mehr im gleichen Orbital befinden und sich somit nicht mehr in einer Quantenzahl unterscheiden müssen. Im Schwingungsgrundzustand des Triplets ist das Elektron damit sozusagen gefangen, da es zum einen energetisch unter dem angeregten Singulettzustand S_1 liegt und zum anderen die Energie des Moleküls nicht in Form von Strahlung abgegeben werden kann, da der Übergang zum elektronischen Grundzustand jetzt spinverboten ist. Da aber doch Emission zu beobachten ist, muß dieser Übergang schwach erlaubt sein. Die Emission erfolgt jedoch verzögert.

Das Absorptionsspektrum zeigt Schwingungsfeinstrukturen des elektronisch angeregten Zustandes, das Emissionsspektrum hingegen gibt Auskunft über den Grundzustand. Das Emissionsspektrum ist im Vergleich zum Absorptionsspektrum zu kleineren Frequenzen, also höheren Wellenlängen verschoben und ähnelt seinem Spiegelbild.

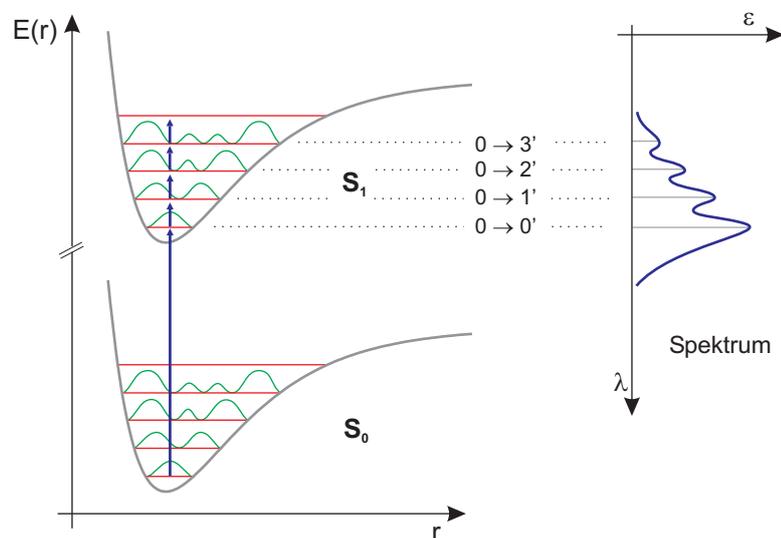
4.4.3 Das Franck-Condon-Prinzip

Das FRANCK-CONDON-Prinzip bestimmt die Intensität, die ein Schwingungsübergang im Spektrum zeigt. Diesem Prinzip liegt zunächst einmal eine andere wichtige Näherung zugrunde: Die Bewegung der Elektronen sei im Vergleich zu den Kernen 10^2 - 10^3 mal schneller. Im Zeitraum des Elektronenübergangs findet also nahezu keine Änderung der Kernanordnung statt.

Die Kerne befinden sich am wahrscheinlichsten in der Gleichgewichtslage, so dass der Übergang aus diesem Abstand erfolgt. Der Übergang erfolgt nun in diejenigen Niveaus, die bei gleicher Kernanordnung eine möglichst hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ψ^2) für die Kerne aufweisen. Es ist also entscheidend, wie stark die Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten Zustandes gegeneinander verschoben sind. Der elektronische Übergang entspricht der senkrechten Linie in Abbildung 4.5. Man spricht deshalb auch von einem vertikalen Übergang. Die Quadrate der Wellenfunktion ψ sind grün eingezeichnet.

In Abbildung 4.5 liegen die Potentialkurven genau übereinander, so wie es bei $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Fall ist. Der Übergang vom Schwingungsgrundzustand von S_0 in den Schwingungsgrundzustand von S_1 ist dabei am wahrscheinlichsten und somit weist er die stärkste Intensität (die größte Extinktion) im Spektrum auf. Der Übergang in $S_{1,v=1}$ ist auch möglich, aber weniger wahrscheinlich, so dass die Intensität der Absorption für diesen Übergang kleiner ist.

Abbildung 4.5
Zusammensetzung einer Absorptionsbande eines $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges aus Schwingungsbanden bei einem zweiatomigen Molekül



Im Falle eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges ist die Potentialkurve zu größeren Gleichgewichtsabständen verschoben. Der Übergang erfolgt hier z.B. von $S_{0,v=0}$ nach $S_{1,v=2}$, da dort die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit besteht. (Abb. 4.6)

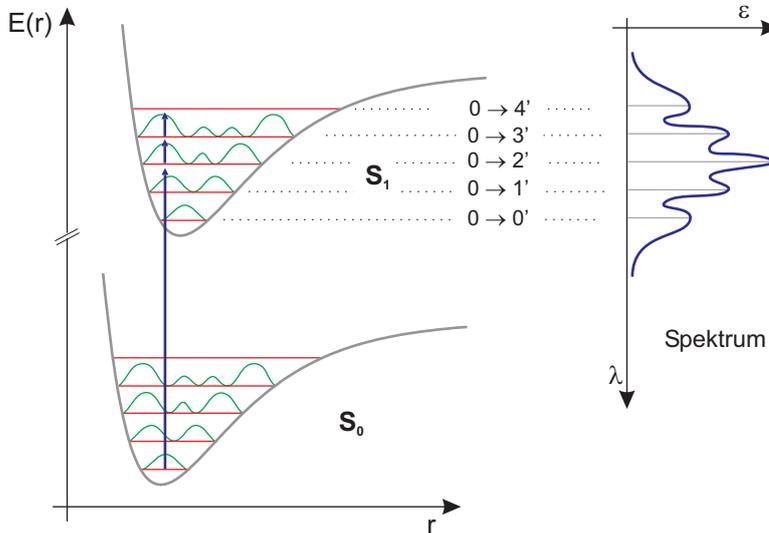


Abbildung 4.6
Zusammensetzung einer Absorptionsbande eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges

Emission erfolgt nur aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands S_1 . Wenn eine Absorption in einen höheren Schwingungszustand der Emission vorausgegangen ist, erfolgt vor der Emission strahlungslose Desaktivierung bis der Schwingungsgrundzustand erreicht ist (graue Pfeile in Abb. 4.7 und 4.9).

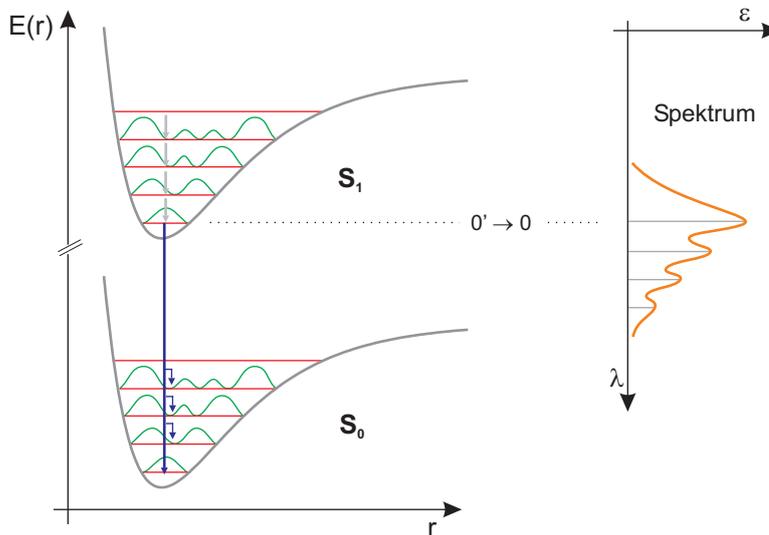
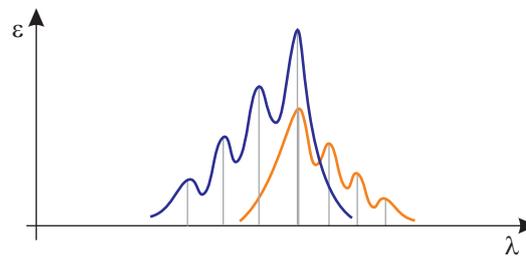


Abbildung 4.7
Zusammensetzung einer Emissionsbande eines $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges aus Schwingungsbanden bei einem zweiatomigen Molekül

Für den Fall genau übereinanderliegender Potentialkurven des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges (Abb. 4.7) ist der wahrscheinlichste und damit intensivste Übergang der von $0' \rightarrow 0$. Die anderen Übergänge folgen mit sinkender Wahrscheinlichkeit wie bereits bei der Absorption erklärt wurde. Da die Absorption $0 \rightarrow 0'$ und die Emission $0' \rightarrow 0$ energetisch gleich sind, sind sie bei gleicher Wellenlänge zu beobachten. Für Absorptions- und Emissionsban-

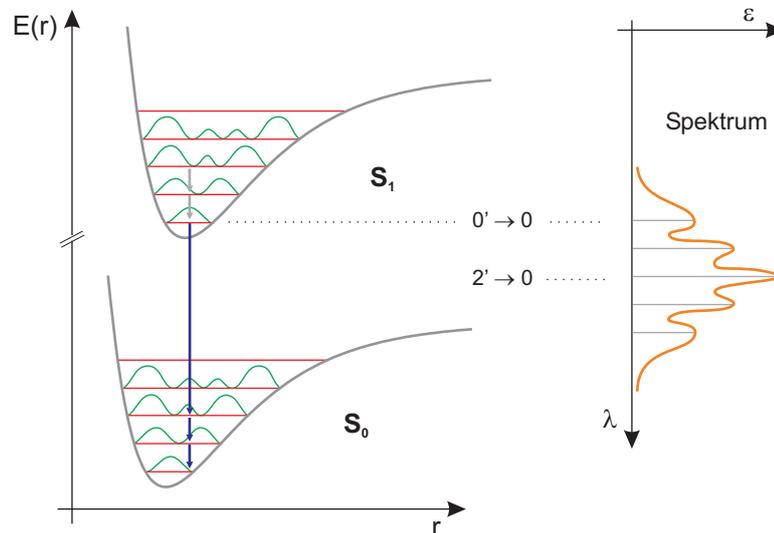
den folgt daraus, dass sie genau spiegelbildlich zueinander sind. Man sagt, sie haben eine gemeinsame Bandenkante. Das Emissionsspektrum ist jedoch nicht so intensiv wie das Absorptionsspektrum.

Abbildung 4.8
Vergleich von Absorptions- und Emissionsbanden eines $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs



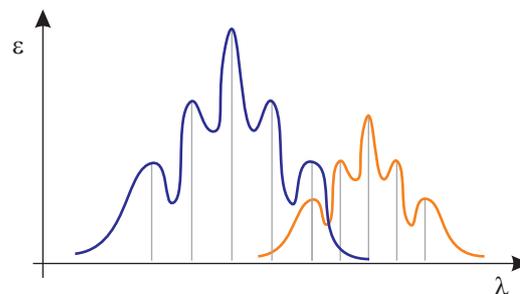
Für den Fall der verschobenen Potentialkurven des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ist die Betrachtung ähnlich (siehe Abb. 4.9). Die $0 \rightarrow 0'$ - und $0' \rightarrow 0$ -Übergänge sind energiegleich, somit liegen sie bei gleicher Wellenlänge.

Abbildung 4.9
Zusammensetzung einer Emissionsbande eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs



Da aber die Übergänge $0 \rightarrow 2'$ - und $0' \rightarrow 2$ wahrscheinlicher sind, ist deren Intensität größer. Die Intensitätsmaxima der Absorptions- und Emissionskurven sind dabei verschoben. Man spricht in diesem Fall von einer Bandenlücke.

Abbildung 4.10
Vergleich von Absorptions- und Emissionsbanden eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs



4.4.4 Lage der Absorptionsbanden

Wie mittlerweile deutlich geworden ist, hängt die Lage von Absorptionsbanden im Spektrum von der Art des Elektronenübergangs ab. Besonders gut beobachtet man Übergänge in das π^* -Niveau, am intensivsten sind dabei die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in konjugierten Systemen. Die Übergänge $\sigma \leftarrow \sigma^*$ sind meist noch stärker, liegen aber im kurzwelligen Bereich.

Mit steigender Konjugation der Doppelbindungen im Molekül steigt auch die Zahl der Energieniveaus, die zu den entsprechenden π -Orbitalen gehören. Abbildung 4.11 zeigt, wie sich die Energieniveaus des Ethylens durch die Einführung eines Substituenten annähern und somit der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang weniger Energie benötigt. Ausgedehntere konjugierte Systeme benötigen also weniger energiereiche Strahlung, absorbieren also bei höheren Wellenlängen ($E \sim 1/\lambda$).

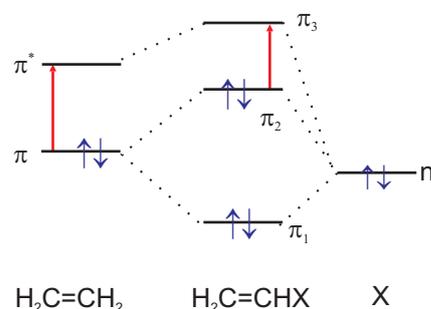


Abbildung 4.11
Schematisches Energie-
diagramm zur Verschiebung
des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei
Ethylenen mit auxochromen
Gruppen.

Das Wort *Chromophore* ist vom griechischen *chroma* (= Farbe) und *phoros* (= tragend) abgeleitet und bezeichnet Atomgruppen, die einem Molekül durch Lichtabsorption einen Farbeindruck verleihen. Meist handelt es sich bei chromophoren Gruppen um π -Elektronensysteme. Auch Verbindungen, die z.B. nur über eine der funktionelle Gruppen wie C=C, C=O, C=S oder C=N verfügen, sind ein Chromophor, absorbieren jedoch noch im UV-Bereich. Erst wenn das π -System durch Konjugation vergrößert wird, erhält die Verbindung ihre sichtbare Farbigeit.

Aromatische Verbindungen wie das Benzol enthalten zwar ein ausgedehntes π -Elektronensystem, sind jedoch meist farblos. Die Einführung von Substituenten mit freien Elektronenpaaren (z.B. NR₂, OR, COOH usw.) verschieben die Absorption jedoch zu größeren Wellenlängen, so dass ein Farbeindruck entsteht. Gruppen, die eine Verbindung auf diese Weise verändern, werden als *auxochrome* Gruppen (vom griechischen *auxanein* = wachsen und *chroma* = Farbe) oder als Auxochrome bezeichnet.

Auxochrome können eine Verschiebung der Absorption in den längerwelligen oder kürzerwelligen Bereich bewirken. Eine Verschiebung zum Längerwelligen nennt man Rotverschiebung, das Auxochrom hat einen *bathochromen* Effekt. Das Gegenteil, also die Verschiebung zum Kürzerwelligen, bezeichnet man als Blauverschiebung bzw. *hypsochromen* Effekt. Erhöht sich durch Einbau einer auxochromen Gruppe die Intensität der Absorption, spricht man von einem *hyperchromen* Effekt, erniedrigt sie sie, so spricht man von einem *hypochromen* Effekt.

Der bathochrome oder hypsochrome Effekt kann auch durch Lösungsmittel hervorgerufen werden, da der angeregte Zustand besser oder schlechter stabilisiert werden kann. So werden die Absorptionsbanden z.B. beim Übergang von einem polaren in ein unpolares Lösungsmittel wesentlich schärfer.

Die Tabelle 4.1 zeigt ein Beispiel dafür, wie sich die Größe des konjugierten π -Systems auf die Absorption auswirkt. Während 2,4-Hexadien ($n=2$) aufgrund des kleinen π -Systems bei einer verhältnismäßig kurzen Wellenlänge absorbiert, weist das Polyen mit $n=6$ schon eine leichte gelbliche Farbe auf, da die fast sechsmal intensivere Absorptionsbande bei $\lambda = 380\text{nm}$ so breit ist, dass sie in den Bereich des sichtbaren Lichts hineinreicht.

Tabelle 4.1

Absorption von Polyenen mit zwei endständigen Methylgruppen

$$CH_3 - (CH = CH -)_n CH_3$$

n	1	2	3	4	5	6
λ	174	227	274	310	342	380
ε	24000	24000	30000	76500	122000	146500

Vergrößert man das π -System durch den Einbau zweier Phenyl-Ringe an den Enden der Kette, so zeigt sich bereits für $n=1$ eine deutliche Erhöhung der absorbierten Wellenlänge. Für $n=6$ liegt die Absorption schon deutlich im sichtbaren Bereich des Lichts, die Verbindung ist also gelb.

Tabelle 4.2

Absorption von Polyenen mit zwei endständigen Phenylgruppen

$$C_6H_5 - (CH = CH -)_n C_6H_5$$

n	1	2	3	4	5	6
λ	306	334	358	384	403	420
ε	24000	48000	75000	86000	94000	113000

Beim Benzol liegt eine Delokalisierung des π -Elektronensystems, also eine gleichmäßige Verteilung der π -Elektronen über das ganze Ringsystem vor. Man würde erwarten, dass Benzol als eines der klassischen Beispiele für konjugierte π -Systeme im sichtbaren Bereich absorbiert. Wie Tabelle 4.3 zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall. Erst das Einführen auxochromer Gruppen verschiebt die Absorptionsbande des Benzols in den Bereich des sichtbaren Lichts. Wie sich durch Resonanz-Strukturen zeigen lässt, können die Elektronen über einen größeren Bereich delokalisiert werden und können somit besser mit der elektromagnetischen Welle wechselwirken.

Die letzte Verbindung in Tabelle 4.3 zeigt ein Beispiel für einen zweifach substituierten Benzolkern. Die Einführung von zwei oder mehr Substituenten führt insbesondere dann zu einer Veränderung gegenüber den monosubstituierten Benzolringen, wenn der eine Substituent elektronenziehend und der andere elektronenschiebend ist. Im Beispiel führt dies zu einer Vergrößerung des Chromophors mit einem intramolekularen Charge-Transfer-Effekt (auch push-pull-Effekt genannt). Für das p-Nitrophenolat-Anion ist dieser Effekt noch deutlicher.

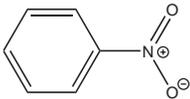
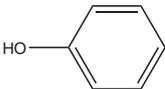
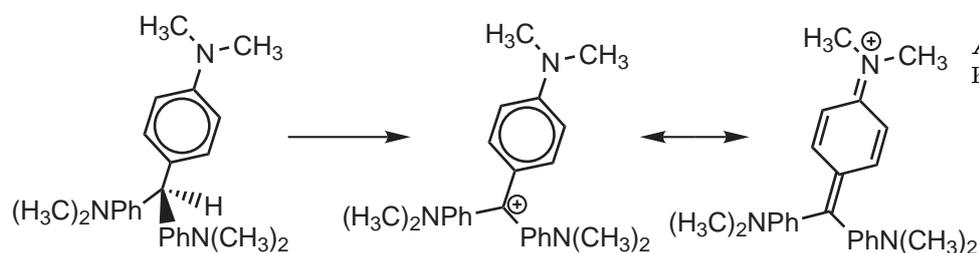
Strukturformel	λ	$\log \varepsilon$
	254	2.31
	269	3.16
	270	3.89
	310	4.00

Tabelle 4.3

Verschiedene Auxochrome am Benzol

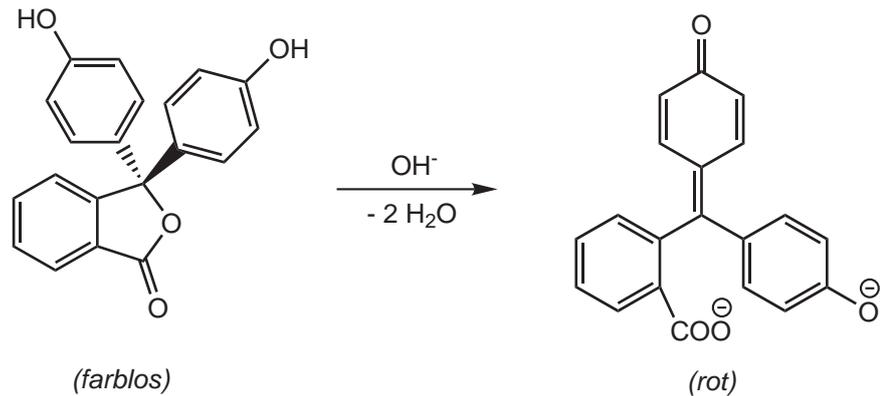
4.5 Farbstoffe und Indikatoren

Abbildung 4.12 zeigt die Strukturformel des Farbstoffs Kristallviolett, einem der wichtigsten Vertreter der Triarylmethan-Farbstoffe. Er wird zur Herstellung von Farbbändern, Kopierstiften, Druckfarben uvm. eingesetzt. Die gezeigte Resonanzstruktur ist natürlich nur eine der zahlreichen möglichen, macht das große konjugierte π -Elektronensystem jedoch sehr schön deutlich.

**Abbildung 4.12**
Kristallviolett

Phenolphthalein (Abbildung 4.13) wird als Indikator bei der Säure-Base-Titration eingesetzt. Sein Umschlagsbereich liegt zwischen pH 8.2-10. Man sieht, dass sich das π -Elektronensystem bei einem bestimmten pH-Wert bzw. einer OH⁻-Konzentration verändert. Der Fünfring bricht auf, so dass eine große Anzahl weiter ausgedehnter Resonanzstrukturen formuliert werden kann.

Abbildung 4.13
Phenolphthalein



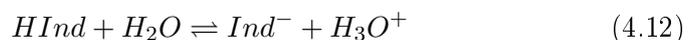
4.6 Anwendung in der quantitativen Analyse

Zusammen mit anderen spektroskopischen Methoden kann die UV/VIS-Spektroskopie zur Strukturaufklärung eingesetzt werden. Eine andere interessante Anwendung findet sie aber auch in der Reaktionskinetik, da mit modernen Spektrometern auch Reaktionen im Probenbehälter beobachtet werden. Nimmt dabei die Konzentration eines Stoffes zu, so macht sich dies mit einer Veränderung im Spektrum bemerkbar. Die UV/VIS-Spektroskopie kann so auch zur Ermittlung von pK_s -Werten eingesetzt werden.

Die Absorption ist bis auf einige wenige Ausnahmen eine additive Eigenschaft. Für n verschiedene Spezies bekannter Konzentrationen errechnet sie sich nach folgender Gleichung:

$$E = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = d \sum_1^n \varepsilon_i c_i \quad (4.11)$$

Betrachten wir einmal das Beispiel eines Indikators, wie z.B. das bereits erwähnte Phenolphthalein. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Konzentration c_1 des Indikators HInd ab, die Konzentration c_2 des Anions Ind^- steigt dafür an. Für das Dissoziationsgleichgewicht ergibt sich



Für die Extinktion ergibt sich somit

$$E = d\varepsilon_1 c_1 + d\varepsilon_2 c_2 = d\varepsilon c \quad (4.13)$$

Durch Umformungen ergibt sich das Verhältnis

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon} \quad (4.14)$$

Die Extinktionskoeffizienten ε_1 und ε_2 kann man nun aus den Absorptionen einer verdünnten, stark alkalischen oder sauren Lösung gewinnen, in

denen die Konzentrationen von HInd bzw. Ind^- vernachlässigbar klein sind. Mit einer Puffer-Lösung lässt sich dann ε berechnen.

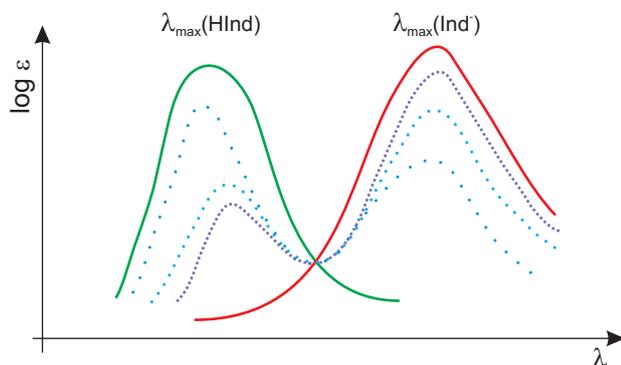


Abbildung 4.14

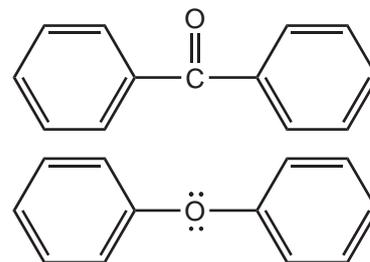
Der isosbestische Punkt ist der Schnittpunkt der übereinander gelegten Absorptionsspektren - grün gezeichnet ist die undissoziierte schwache Säure HX, rot die korrespondierende Base X^- , gepunktet verschiedene Dissoziationsstufen

Legt man Absorptionsspektren, die bei verschiedenen pH-Werten gemessen wurden, übereinander, so haben alle Messkurven einen gemeinsamen Schnittpunkt. Bei dieser Wellenlänge λ_i haben die beiden ineinander umwandelbaren Spezies HInd und Ind^- den gleichen Extinktionskoeffizienten ε . Man nennt diesen speziellen Punkt einen *isosbestischen Punkt*.

4.7 Verständnisfragen

Aus der Klausurensammlung zur Vorlesung „Physikalische Grundlagen der Spektroskopie 1“ stammen die folgenden Beispielfragen, die anhand des Skripts gelöst werden können.

- Das Licht-Absorptionsspektrum von Benzochinon wird in Cyclohexan und in Chloroform/Methanol gemessen. Welche Änderungen erwarten Sie für das Lösungsmittelgemisch im Vergleich zu Cyclohexan?
- Butyl-Phenyl-Keton hat u.a. eine Absorptionsbande bei $\lambda_{max}=322\text{nm}$, $\epsilon=427$, wenn die Substanz in Cyclohexan gemessen wird. Geben Sie die Schwingungsfineinstruktur dieser Bande in Absorption und Emission an. Wie verhält sich die Bande, wenn in Chloroform gemessen wird?
- Worin würde sich das Absorptions- und das Emissionsspektrum von Crotonaldehyd im UV/VIS-Spektrum (Lösungsmittel Hexan) unterscheiden?
- Was ist Solvatochromie?
- Welcher Klasse gehört der längstwellige Übergang und der Übergang mit der zweitgrößten Wellenlänge von Acetophenon an? Wie könnten Sie mit einem Photometer und einem Fluoreszenzphotometer dies bestätigen?
- Was ist ein Auxochrom?
- Worin unterscheiden sich Absorptions- und Emissionsübergänge, worin Fluoreszenz und Phosphoreszenz?
- N,N-Dimethylbenzamid hat u.a. zwei UV-Absorptionen, eine bei 270nm ($\epsilon=22000$) und eine bei 305nm ($\epsilon=160$) (Lösungsmittel Cyclohexan). Welche Bandenveränderungen erwarten Sie, wenn in Ethanol gemessen wird?
- Wie sollte das UV-Spektrum von Aceton (zwischen $200\text{-}400\text{nm}$) ungefähr aussehen?
- Wie sollte sich das Spektrum von Aceton ändern (Begründung), wenn Aceton in Wasser an Stelle von Cyclohexan gemessen wird?
- Definieren Sie den Parameter „Extinktion“.
- Worüber gibt der isobestische Punkt im UV-Spektrum Auskunft?
- Benzaldehyd hat ein Absorptionsmaximum bei 250nm . Welcher Übergang dürfte vorliegen? Wie könnte man dieses beweisen?
- Das längstwellige Absorptionsmaximum von Benzol liegt bei 205nm . Wie würde sich diese Bande in Phenol ändern.
- Zeichnen Sie die Komponenten eines UV/VIS-Spektrometers auf. Geben Sie mit einem Stichwort die Funktion der Komponenten an.
- Können Sie durch zwei UV-Messungen Benzophenon und Diphenylether unterscheiden?



- Worauf beruht die Wirkung eines auxochromen Substituenten?
- Was versteht man unter „internal conversion“ und unter „intersystem crossing“ (mit Diagramm)?

Kapitel 5

NMR-Spektroskopie

Die Abkürzung NMR stammt aus dem englischen und steht für „*n*uclear *m*agnetic *r*esonance“, also zu deutsch Kernresonanz-Spektroskopie. Hierbei macht man es sich zu nutze, dass sich Kernspins (α - und β -Spin) in einem homogenen Magnetfeld orientieren und diese Orientierung durch Einstrahlen von Radiowellen beeinflusst werden kann. Neben der chemischen Strukturaufklärung findet die NMR-Spektroskopie in der Kernspintomographie in der Medizin praktische Anwendung.

5.1 Kerne im statischen Magnetfeld

5.1.1 Kerndrehimpuls und magnetisches Moment

Atomkerne haben einen *Eigendrehimpuls* P , den man sich wie eine rotierende Kugel vorstellen kann, wobei die Kugel dem Atomkern entspricht (Abb. 5.1). Betrachtet man ein Massenelement, das sich auf einer Kreisbahn mit dem Radius r und der Winkelgeschwindigkeit ω befindet, so ist sein Drehimpuls relativ zum Kreismittelpunkt wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} P &= mvr = m(\omega r)r = m\left(\frac{2\pi}{t}r\right)r \\ &= 2m\frac{\pi r^2}{t} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Wenn das Massenelement auf der Kreisbahn geladen ist, erzeugt es ein magnetisches Moment μ . Dies ist vergleichbar mit einer kreisförmigen Leiterschleife (Radius r), die von einem Strom I durchflossen wird (Abb. 5.2). Hier gilt:

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= I \cdot A = \frac{Q}{t} \cdot \pi r^2 \\ &= Q \cdot \frac{\pi r^2}{t} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Zwischen Drehimpuls P und magnetischem Moment μ besteht ein proportionaler Zusammenhang, wie sich durch Gleichsetzen der Gleichungen 5.1 und 5.2 zeigt:

$$\vec{\mu} = \underbrace{\frac{Q}{2m}}_{\text{konstant} \equiv \gamma} P \quad (5.3)$$

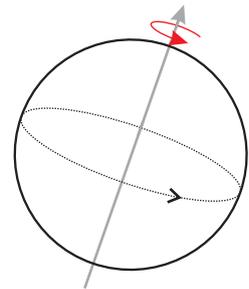


Abbildung 5.1
Kugelmodell des
Eigendrehimpulses

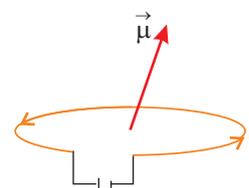


Abbildung 5.2
Magnetisches (Dipol-)
Moment μ in einer
stromdurchflossenen
Leiterschleife

Die Konstante γ wird als *gyromagnetisches Verhältnis* bezeichnet. Sie ist ein Maß für die Empfindlichkeit einer Kernsorte bei NMR-Messungen. Kerne mit großem γ werden als empfindlich, Kerne mit kleinerem γ als unempfindlich eingestuft. Das gyromagnetische Verhältnis ist spezifisch für die Isotope der Elemente (vgl. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1

Einige Atomkerne und ihre Kernspins, gyromagnetische Verhältnisse und natürliche Häufigkeiten

Kern	Kernspin- quantenz.	γ [$10^8 \frac{\text{rad}}{\text{Tesla}\cdot\text{s}}$]	natürliche Häufigkeit
^1H	$\frac{1}{2}$	2.68	99.98%
D [^2H]	1	0.41	0.015%
^{12}C	0	-	98.9%
^{13}C	$\frac{1}{2}$	0.67	1.1%
^{16}O	0	-	99.96%
^{17}O	$\frac{5}{2}$	-0.36	0.037%
^{14}N	1	0.19	99.6%
^{15}N	$\frac{1}{2}$	-0.27	0.4%
^{19}F	$\frac{1}{2}$	2.52	100%
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	-0.54	4.7%
^{31}P	$\frac{1}{2}$	1.08	100%

Quantenmechanische Rechnungen zeigen nun, dass der Drehimpuls - und damit auch das magnetische Moment - eines Atomkerns genau wie viele andere atomare Größen gequantelt ist. Für die meisten Kerne zeigen Drehimpulsvektor \vec{P} und magnetisches Moment $\vec{\mu}$ in die selbe Richtung.

$$|\vec{P}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (5.4)$$

$$\mu = \gamma\sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (5.5)$$

Die sogenannte *Kerndrehimpuls- oder Kernspinquantenzahl* I kann Werte von $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, 6$ annehmen. Kerne mit $I=0$ haben kein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ und sind somit mit der NMR-Spektroskopie nicht nachweisbar. Man sagt dazu, sie sind nicht NMR-aktiv. Die Kernspinquantenzahl lässt sich mit einem einfachen Schema ermitteln:

- *gg-Kerne*, also Atomkerne mit einer geraden Kernladungszahl (erstes g) und einer geraden Massenzahl (zweites g) haben eine Kernspinquantenzahl $I = 0$.
- *uu-Kerne* (ungerade Kernladung, ungerade Masse) haben $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$
- *ug-Kerne* haben eine ganzzahlige Kernspinquantenzahl ($I=1,2,3,\dots$)
- *gu-Kerne* haben wieder „halbe“ Kernspins $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$

Der Atomkern des Wasserstoff-Isotops ^1H , also nur ein Proton, ist ein uu-Kern und hat damit $I = \frac{1}{2}$. Das Kohlenstoff-Isotop ^{12}C hat sechs Protonen und sechs Neutronen, ist folglich ein gg-Kern und hat damit $I=0$! Auch

der Sauerstoff ^{16}O hat die Kernspinquantenzahl $I=0$! Damit lassen sich die häufigsten Isotope zweier wichtiger Elemente in organischen Verbindungen im NMR-Spektrum nicht nachweisen! Glücklicherweise sind andere Isotope des Kohlenstoffs und Sauerstoffs, nämlich ^{13}C und ^{17}O , NMR-aktiv. Für Metabolismusstudien werden jedoch ^{13}C -markierte Substanzen eingesetzt, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

Im folgenden wird NMR-Spektroskopie beispielhaft anhand der ^1H -NMR-Spektroskopie behandelt, die Aussagen aber so weit wie möglich allgemein gehalten. Weiterhin werden die Worte Wasserstoff (^1H -Isotop) und Protonen mehr oder weniger synonym verwendet werden.

5.1.2 Der Atomkern im Magnetfeld

Orientierung im Magnetfeld

Legt man einen Magneten, z.B. einen Kompass, in ein Magnetfeld, so richtet er sich parallel entsprechend der Feldrichtung aus und verbleibt in dieser Stellung bis das Magnetfeld verändert wird. Ein Atomkern mit dem Drehimpuls P und dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ richtet sich hingegen so zum Magnetfeld B_0 aus, dass die Drehimpuls-Komponente in Feldrichtung, per Definition P_z , ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von \hbar annimmt (Abbildung 5.4):

$$P_z = m\hbar \tag{5.6}$$

Mit Gleichung 5.3 und 5.6 folgt für das magnetische Moment in z-Richtung

$$\mu_z = \gamma m\hbar \tag{5.7}$$

Die Magnetquantenzahl m gibt dabei die Orientierung an, weshalb sie auch Orientierungsquantenzahl genannt wird. Sie kann Werte von $m=-I, \dots, I$ annehmen, folglich sind $(2I+1)$ Orientierungen möglich. Dieses Verhalten der Kerne wird auch als Richtungsquantelung bezeichnet. Für das Proton mit $I=\frac{1}{2}$ ergeben sich für die Magnetquantenzahl entsprechend die Werte $m=\frac{1}{2}$ und $m=-\frac{1}{2}$. In Analogie zu den Spinfunktionen der Elektronen werden die beiden Orientierungsmöglichkeiten auch als α - bzw. β -Zustand bezeichnet.

Im Magnetfeld beginnen die Kerndipole um die Feldlinien zu präzidieren. Aufgrund der Richtungsquantelung entsteht dabei ein sogenannter Doppelpräzessionskegel (Abb. 5.5). Die Bewegung ähnelt der eines Kreisel, der sich auf der Spitze dreht. Für das Drehmoment \vec{L} der Kerndipole gilt:

$$\vec{L} = -\vec{\mu} \times \vec{B}_0 \tag{5.8}$$

$$= \frac{d\vec{P}}{dt} = \omega\vec{P} \tag{5.9}$$

$$\omega\vec{P} = -\vec{\mu} \times \vec{B}_0 = -\gamma\vec{P} \times \vec{B}_0 \tag{5.10}$$

$$\omega = \gamma B_0 \tag{5.11}$$

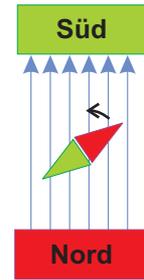


Abbildung 5.3 Kompass im Magnetfeld

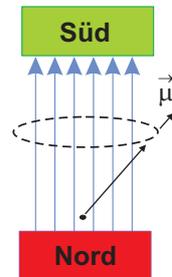


Abbildung 5.4 Kerndipol im Magnetfeld

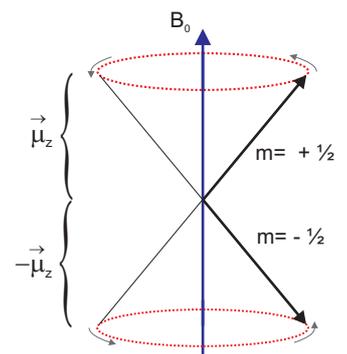


Abbildung 5.5 Doppelpräzessionskegel der Bewegung eines ^1H -Kerndipols im Magnetfeld

Die Präzessionsbewegung hat eine Winkelgeschwindigkeit ω , die der Magnetfeldstärke B_0 proportional ist. Diese Winkelgeschwindigkeit wird als *Lamorgeschwindigkeit* bezeichnet. Aus der Lamorgeschwindigkeit läßt sich die *Lamorfrequenz* ν_L berechnen:

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (5.12)$$

Energie der Kerne im Magnetfeld

Die Energie E eines Kernes im Magnetfeld B_0 ist gegeben durch

$$E = -\mu_z B_0 \quad (5.13)$$

$$= -\gamma m \hbar B_0 \quad (5.14)$$

Für $(2I+1)$ Orientierungen ergeben sich danach auch $(2I+1)$ verschiedene Energieniveaus, die als *Kern-Zeemann-Niveaus* bezeichnet werden. Für das Proton mit $I=\frac{1}{2}$ erhält man entsprechend zwei Energien, eine für die Ausrichtung in Feldrichtung ($m=\frac{1}{2}$, α -Zustand) und eine für die Ausrichtung entgegen der Feldrichtung ($m=-\frac{1}{2}$, β -Zustand).

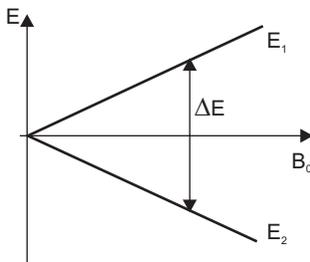


Abbildung 5.6
Abhängigkeit der Energie von der Feldstärke

$$E_1 = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \quad (5.15)$$

$$E_2 = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \quad (5.16)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma\hbar B_0 \quad (5.17)$$

Mit steigender Magnetfeldstärke nimmt der Energieunterschied ΔE zwischen den beiden Kernspineinstellungen zu.

Die Energieniveaus sind in einer Probe, die im thermischen Gleichgewicht steht, jedoch nicht gleich besetzt, da der Zustand $m=\frac{1}{2}$ offensichtlich energetisch günstiger ist. Eine quantitative Aussage über die Verteilung gibt die BOLTZMANN-Statistik. Ist N_1 die Anzahl der Kerne im energetisch niedrigeren und N_2 die Zahl der Kerne im höheren Niveau, ergibt sich für gängige Feldstärken (300MHz)

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \approx 1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{kT} \approx 10^{-5} \quad (5.18)$$

Da für Protonen - und für die meisten anderen Kerne - der Energieunterschied sehr gering ist, sind die Energieniveaus nahezu gleich gesetzt. Trotzdem entsteht durch das minimale Übergewicht im energieärmeren Niveau eine sehr kleine makroskopische Magnetisierung M_0 der Probe. In Abbildung 5.7 sind deshalb im oberen Kegel symbolisch mehr (Kernspin-)Vektoren gezeichnet als im unteren. Ein dicker Vektor deutet die Vektorsumme und damit die makroskopische Magnetisierung an.

5.2 Grundlagen des Kernresonanz-Experiments

5.2.1 Resonanzbedingung

Die betrachteten Kerne befanden sich bisher nur in einem statischen Magnetfeld B_0 . Im Kernresonanz-Experiment bestrahlt man diese Kerne zu-

sätzlich mit einem Radiofrequenzfeld B_1 in Form einer elektromagnetischen Welle der Frequenz ν_1 . Dabei werden Übergänge zwischen den Energieniveaus der Kernspins induziert.

Nach den DEBROGLIE-Beziehungen (Gl. 2.2) ist die Energie proportional zur Wellenlänge. Zu Resonanz kommt es also nur dann, wenn die eingestrahlte Energie gleich der Energie des Übergangs ist.

$$\Delta E = h\nu_1 \quad (2.2)$$

$$\Rightarrow h\nu_1 = \gamma\hbar B_0 \quad (5.19)$$

$$\nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 = \nu_L \quad (5.20)$$

Die Frequenz ν der eingestrahlten elektromagnetischen Welle muß also genau der Larmorfrequenz ν_L entsprechen (*Resonanzbedingung*). Somit können unterschiedliche Kernsorten selektiv angeregt werden, da sich, wie bereits erwähnt, γ von ^1H und D (^2H) unterscheiden.

5.2.2 Messprinzip

Um ein Spektrum zu erhalten, muß man eine der veränderlichen Größen der Resonanzbedingung (Gleichung 5.20) variieren, d.h. entweder die Stärke des statischen Magnetfelds B_0 oder die Frequenz des Zusatzfeldes verändern.

Bis in die 60er Jahre war das sogenannte „continuous wave“-Verfahren Standard, bei der, wie der Name schon sagt, die Senderleistung nicht unterbrochen und die Magnetfeldstärke verändert wurde. Der Schreibervorschub ist dabei direkt mit der Magnetfeld-Änderung gekoppelt, so dass ein kontinuierliches Spektrum entsteht.

Bedingt durch die rasante Entwicklung der Computertechnologie stieg man auch bei der NMR-Spektroskopie auf eine Fourier-Transform-Technik um, die sogenannte „Pulse Fourier Transform“-Spektroskopie. Beim Impuls-Verfahren wird die Meßprobe mit einem Hochfrequenzfeld bestrahlt und so alle Kerne gleichzeitig angeregt. Der benötigte Hochfrequenz-Generator arbeitet normalerweise bei einer festen Frequenz; wird er aber nur für einen kurzen Moment eingeschaltet, entsteht ein Impuls, der ein kontinuierliches Frequenzband enthält. Diese *Impulslänge* τ_p liegt in der Größenordnung von einigen Mikrosekunden (μs). Wie lang die Impulslänge gewählt wird, hängt von der Breite des Spektrums ab.

Auf den Aufbau eines NMR-Spektrometers wird in Kapitel 5.3 eingegangen und ist für das Verständnis der folgenden Kapitel nicht unbedingt erforderlich.

5.2.3 Wechselwirkung von Kerndipol und elektromagn. Welle

Der genaue Ablauf der Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den Kerndipolen ist schwer zu beschreiben und noch schwerer bildlich darzustellen. Versuchen wir, es anhand des Beispiels einer Probe mit nur einer Kernsorte (z.B. C^1HCl_3) zu erklären.

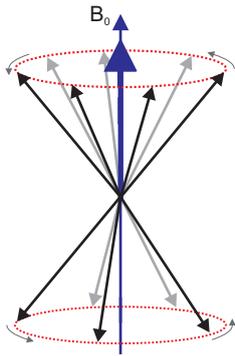


Abbildung 5.7
Doppelpräzessionskegel der Bewegung eines ^1H -Kernspins im Magnetfeld

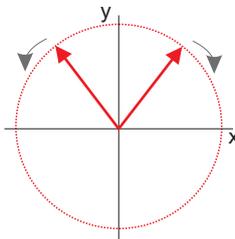


Abbildung 5.8
Zirkulierende Felder

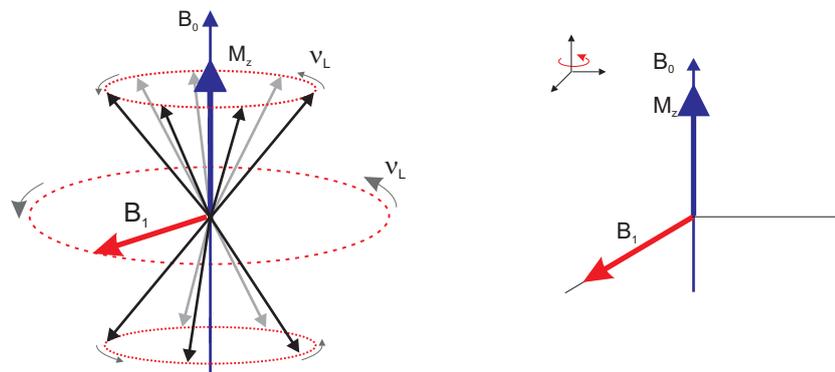
Wie in Abbildung 5.7 dargestellt, präzedieren die Kerndrehmomente mit der Larmorfrequenz ν_L auf der Oberfläche eines Doppelkegels, wobei aufgrund der Besetzungsunterschiede eine makroskopische Magnetisierung M_0 in Feldrichtung resultiert.

Nun wird auf die Probe entlang der x-Achse elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν_1 eingestrahlt, die in der xy-Ebene linear polarisiert ist. Bei den bisher behandelten spektroskopischen Methoden handelte es immer um Wechselwirkungen zwischen Materie und elektrischem Feldvektor der Strahlung.

Die Präzession der Kerndipole wird nun aber von der magnetischen Komponente der Strahlung beeinflusst. Ebenso wie das elektrische Feld oszilliert das Magnetfeld linear entlang der x-Achse. Die zeitliche Veränderung der Amplitude kann mit Hilfe zweier Vektoren beschrieben werden, die beide mit der Frequenz ν_1 in der xy-Ebene zirkulieren (Abb. 5.8). Zu einer Wechselwirkung kann es jedoch nur mit dem zirkulierenden Magnetfeld kommen, das die gleiche Drehrichtung aufweist wie die Präzessionsbewegung der Kernspins. Im folgenden werden wir deshalb nur noch eines der beiden Magnetfelder betrachten und dieses als B_1 bezeichnen.

Wählt man die Frequenz ν_1 gleich der Larmorfrequenz ν_L , spüren die Kerne ein konstantes Feld B_1 , da die Drehfrequenz gleich ihrer Präzessionsfrequenz ist (Abb. 5.9, r.). Bildlich gesprochen, versuchen die Kernspins jetzt nicht nur um B_0 , sondern auch um B_1 zu präzedieren. Dies hat zur Folge, dass M_0 von der z-Achse, also der Richtung des statischen B_0 -Feldes, in der yz-Ebene weggedreht wird. Da die yz-Ebene aber ebenfalls mit der Larmorfrequenz rotiert, ist diese Bewegung bildlich schlecht darzustellen. Man überführt das „Labor-Koordinatensystem“ (x,y,z) deshalb in ein mit ν_L um die z-Achse Koordinatensystem (x', y', z). Abbildung 5.9 soll diese Übertragung verdeutlichen.

Abbildung 5.9
Einfluss von B_1 auf die Kernspins (l.); rotierendes Koordinatensystem (r.)



Je länger das B_1 -Feld auf die Probe einwirkt, umso stärker wird M_0 von der z-Achse weggedreht. Der *Impulswinkel* Θ lässt sich nach folgender Gleichung errechnen:

$$\Theta = \gamma B_1 \tau_P \quad (5.21)$$

Zwei Spezialfälle sind dabei von besonderer Bedeutung: der 90° - und der 180° -Puls. In den Abbildungen 5.10 und 5.11 sind die Magnetisierungsvektoren im rotierenden Koordinatensystem und die Doppelpräzessionskegel im Laborkoordinatensystem jeweils nach beiden Pulsen aufgezeichnet. Man erkennt in den linken Abbildungen, dass die Quermagnetisierung, also die Magnetisierung senkrecht zum B_0 -Feld, direkt nach einem 90° -Puls am stärksten, bei 0° und einem 180° -Puls gleich null ist.

Die Darstellung des 180° -Pulses im Doppelpräzessionskegel erscheint offensichtlich. Während im Ausgangszustand (0°) das N_1 -Niveau, also das energieärmere stärker besetzt war, als das N_2 -Niveau, haben sich die Verhältnisse nach einem 180° -Puls genau umgedreht.

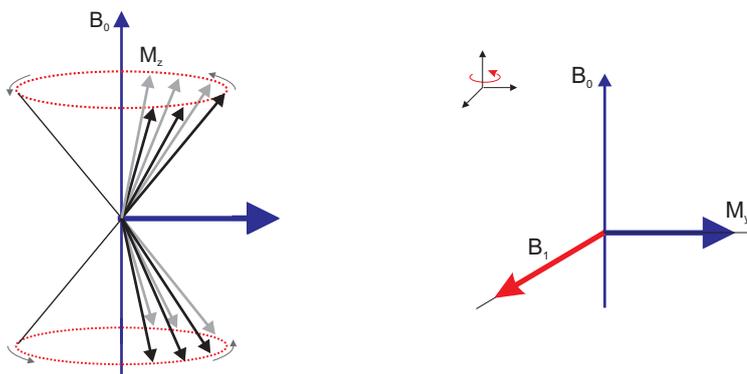


Abbildung 5.10
180°-Puls

Doch was ist beim 90° -Puls geschehen? M_z ist gleich null, folglich müssen die Energieniveaus gleichmäßig besetzt sein, denn sonst wäre noch eine z-Komponente vorhanden. Stattdessen ist M_y nicht mehr null, was bedeutet, dass die Kernspins nicht mehr statistisch auf dem Doppelkegel verteilt sind, sondern einige Kernspins gebündelt in Richtung der y-Achse präzedieren; man sagt, sie präzedieren *in Phase*.

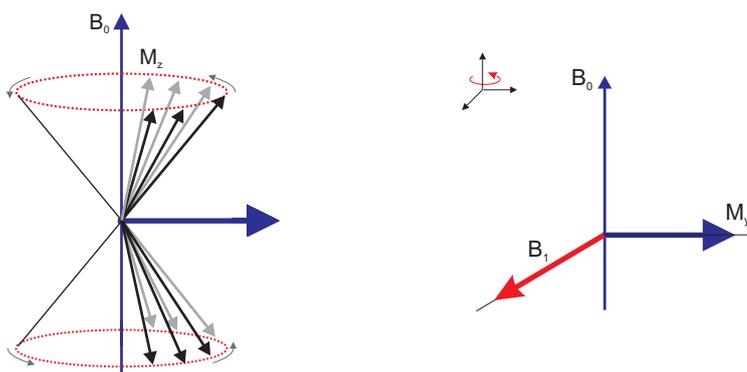


Abbildung 5.11
90°-Puls

Diesen, als *Phasenkohärenz* bezeichneten Vorgang der Bündelung von Kernspins, kann man sich bildlich wie folgt vorstellen: Der mit ν_L rotierende B_1 -Vektor bremst Kernspins, die ihm in der Präzessionsbewegung voraus sind, leicht ab, und beschleunigt die, die ihm nachfolgenden kurzzeitig. Es sei aber angemerkt, dass diese Darstellung sehr vereinfacht und physikalisch nicht sauber formuliert ist.

5.2.4 Nach dem Puls: Relaxation

Nach dem Puls, also wenn kein Einfluss des B_1 -Feldes mehr gegeben ist, stellt sich wieder die thermische BOLTZMANN-Verteilung der Kernspins ein. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet. Man unterscheidet dabei zwischen Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation.

Um nach einem 90° -Puls das Gleichgewicht wieder herzustellen, müssen die Kernspins aus ihrer Bündelung, der Phasenkohärenz, wieder aufgefächert werden. Mit zunehmender Auffächerung wird die Quermagnetisierung M_y kleiner. Diese Form der Relaxation wird als Spin-Spin- oder auch als *transversale Relaxation* bezeichnet, da sie senkrecht zur Feldrichtung stattfindet. Sie ist entropisch begründet, da hierbei keine Energie abgegeben wird, sondern nur die Unordnung (zugunsten der statistischen Verteilung) zunimmt.

Relaxation in Richtung der Feldlinien wird entsprechend als *longitudinale Relaxation* oder als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Hierbei wird die von den Kernen aufgenommene Energie auf die molekulare Umgebung (Gitter) abgegeben. Die longitudinale Relaxationszeit T_1 von Protonen in organischen Lösungsmitteln liegt in der Größenordnung von einer Sekunde, die vom ^{13}C -Kohlenstoff im Bereich von $10^{-1} - 10^2\text{s}$, je nach chemischer Umgebung. Die Messung von T_1 hat somit in ^{13}C -Messungen besondere Bedeutung.

Die transversale Relaxationszeit T_2 kann dabei niemals größer sein, als die longitudinale Relaxationszeit T_1 , d.h. die Phasenkohärenz muß bereits aufgelöst sein, bevor die Quermagnetisierung gleich null und somit M_z wieder maximal wird.

5.3 Aufbau des NMR-Spektrometers

An ein NMR-Spektrometer werden hohe Anforderungen gestellt. Homogenität und Stabilität des Magnetfeldes müssen genauso wie die einwandfreie Funktion der Elektronik gewährleistet sein. Entsprechend aufwendig ist die Konstruktionsweise eines NMR-Spektrometers, weshalb an dieser Stelle nicht jedes Bauteil genauestens besprochen werden kann. Vielmehr sollen nur einige grundsätzliche Aspekte beschrieben werden.

Abbildung 5.12 zeigt schematisch den Aufbau eines NMR-Spektrometers. Grundlegend besteht es aus einem großen Kryomagneten, dem Probenkopf und angeschlossener Elektronik zur Auswertung der Messdaten.

Der *Magnet* hat die Form eines Hohlzylinders und ist das entscheidende Bauteil des Geräts. Von seiner Qualität hängt die Qualität der Messung und damit des Spektrums ab. Wie bereits festgestellt wurde, gilt hier: je stärker, je besser. So wurden bis in die 1960er Jahre hinein Elektro- oder Permanentmagneten eingesetzt, die mit einer magnetischen Flussdichte von 1.41T eine Meßfrequenz von 60MHz für Protonen ermöglichten. Heutige Kryomagneten ermöglichen Feldstärken von bis zu 19T, also eine Meßfrequenz von 800MHz für Protonen. Der Standard moderner NMR-Spektrometer liegt bei

mindestens 4.7T (200MHz Meßfrequenz für Protonen).

Die *Substanzprobe* wird in einem ca. 20cm langen Glasröhrchen mit 5mm Durchmesser über den *Probeneinlaß* in den Probenkopf eingeführt. Der *Probenkopf* selber nimmt nicht nur die Substanzprobe auf, sondern enthält auch noch die Sender- und Empfängerspule sowie den Vorverstärker. Das Probenröhrchen rotiert während der Messung um die Feldinhomogenitäten auszumitteln.

Als *Sender* arbeitet ein Radiofrequenzgenerator, der die benötigten Frequenzen bereitstellt und Impulse der richtigen Länge und Leistung liefert (Torschaltung). In der *Empfängerspule* wird eine zur Quermagnetisierung M_y proportionale, hochfrequente elektrische Spannung induziert, die mit der Frequenz des NMR-Übergangs korreliert. Die induzierte Spannung enthält aufgrund der chemischen Verschiebung (siehe Kapitel 5.4) jedoch nicht nur eine, sondern eine Menge Frequenzen, die um nur wenige kHz um ν_1 schwanken. Zur Auftrennung der einzelnen Frequenzen bedient man sich einiger Verfahren, die hier nicht genauer besprochen werden sollen. Ein angeschlossener Computer macht aus dem entstandenen Interferogramm mit Hilfe der Fourier-Transformation das gewohnte Spektrum.

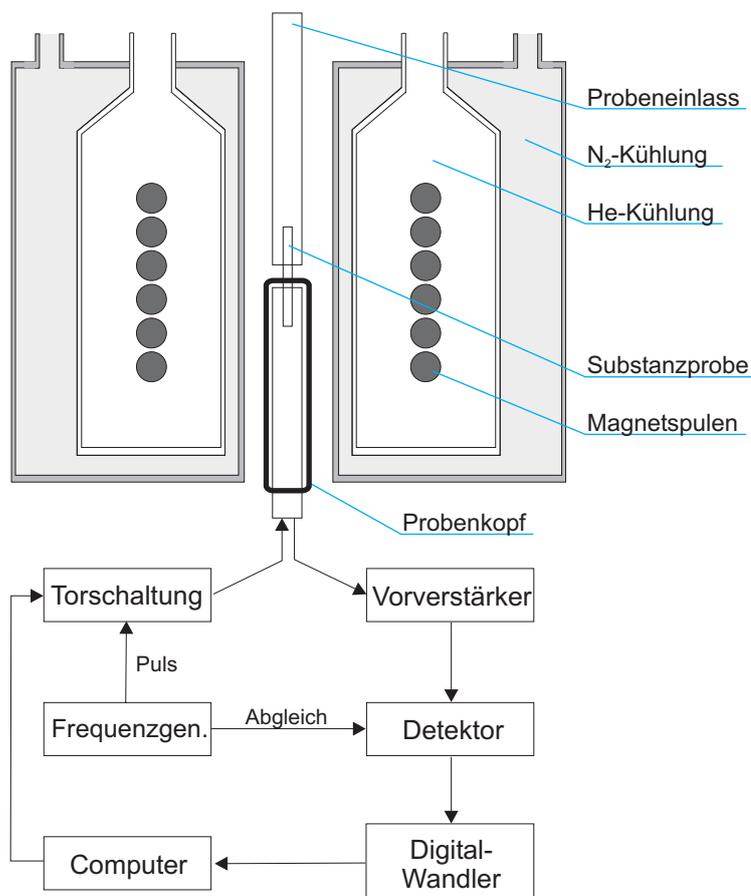


Abbildung 5.12
Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers und angeschlossener Elektronikbausteine

5.4 Die chemische Verschiebung

5.4.1 Abschirmung

Mit dem bisherigen Wissen würde man für jede Kernsorte nur ein Kernresonanz-Signal erwarten. Das würde das Spektrum zwar sehr einfach gestalten, die Methode für den Chemiker aber uninteressant machen.

In den bisherigen Betrachtungen wurden die Elektronenhüllen der Kerne außer acht gelassen, was natürlich nicht möglich ist. Es ist leicht zu erkennen, dass die magnetische Umgebung der Protonen im CH_4 eine andere ist als die der Protonen in CHF_3 oder in CH_3Cl .

Der Unterschied zwischen den Protonen ist ihre Abschirmung durch Elektronen und andere Atome. Dadurch unterscheidet sich das Magnetfeld B_{eff} am Kernort vom angelegten Feld B_0 . Dieser Effekt ist klein, aber meßbar.

$$B_{eff} = B_0(1 - \sigma) \quad (5.22)$$

Die Abschirmungskonstante σ ist eine dimensionslose Größe, die für Protonen in einer Größenordnung von 10^{-5} liegt. σ -Werte sind Molekülkonstanten und nicht von der angelegten Magnetfeldstärke abhängig, sondern nur von der chemischen und magnetischen Umgebung der beobachteten Kerne.

Die Resonanzbedingung ändert sich entsprechend zu

$$\nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| (1 - \sigma) B_0 \quad (5.23)$$

Die Resonanzfrequenz ν_1 ist also dem Abschirmungsterm $(1-\sigma)$ proportional. Da chemisch nicht-äquivalente Kerne unterschiedlich abgeschirmt sind, liefern sie im Spektrum getrennte Resonanzsignale.

Im NMR-Spektrum werden die Signale so aufgetragen, dass von links nach rechts die Abschirmungskonstante σ zunimmt, links also höhere Resonanzfrequenzen als rechts auftreten.

5.4.2 Referenz-Standard

Und bei welcher Frequenz findet man jetzt die Protonen von CH_4 und CH_3F im Spektrum? In der NMR-Spektroskopie gibt es keine absoluten Maßstab, da sich die Resonanzfrequenz mit der Magnetfeldstärke B_0 ändert. Man verwendet deshalb einen relativen Maßstab, der an eine Referenzsubstanz gebunden ist. Gemessen wird damit nicht mehr eine absolute Frequenz, sondern die Differenz $\Delta\nu$ zwischen der Resonanzfrequenz der Substanz und der Referenz.

Die Referenzsubstanz wird vor der Messung der Probe beigemischt, so dass man häufig von einem inneren oder internen Standard spricht. Als Referenzsubstanz verwendet man heute in der ^1H -NMR-Spektroskopie meistens Tetramethylsilan (TMS), das vom chemischen und spektroskopischen Verhalten sehr günstig ist. Es ist chemisch inert, magnetisch isotrop, assoziiert

nicht und lässt sich aufgrund des niedrigen Siedepunktes von 26.5°C leicht wieder aus der Probe entfernen. Die 12 äquivalenten, stark abgeschirmten Protonen der vier Methylgruppen ergeben ein scharfes, deutlich getrenntes Signal im Spektrum, weshalb man nur sehr wenig beimischen muss.

5.4.3 Chemische Verschiebung δ

Aber auch die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ ist von Magnetfeld B_0 abhängig. Man definiert daher die dimensionslose Größe δ , die als chemische Verschiebung bezeichnet wird:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \cdot 10^6 \quad (5.24)$$

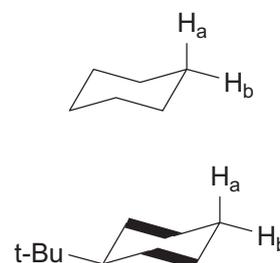
Aufgrund des Faktors 10^6 , der eigentlich nur zur Vereinfachung der Zahlenwerte dient, gibt man die chemische Verschiebung in „parts per million“ (ppm) an. Definitionsgemäß wird die chemische Verschiebung der Referenz TMS auf null gesetzt.

$$\delta(\text{TMS}) = 0 \quad (5.25)$$

Bevor wir die chemische Verschiebung bestimmter Gruppen betrachten, soll noch auf mögliche Einflüsse auf die Abschirmungskonstante eingegangen werden.

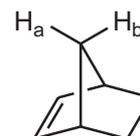
5.4.4 Nachbargruppeneffekte

Im allgemeinen sind chemische Bindungen magnetisch anisotrop. In einem äußeren Magnetfeld B_0 sind die induzierten magnetischen Momente somit nicht mehr gleich, so dass die Abschirmung von der geometrischen Anordnung zum Rest des Moleküls abhängt. So haben z.B. die Protonen H_a und H_b in tert-Butylhexan eine andere magnetische Beziehung zu den fett gezeichneten Bindungen, während sich dieser Unterschied durch Inversion des Moleküls im unsubstituierten Cyclohexan herausmittelt.



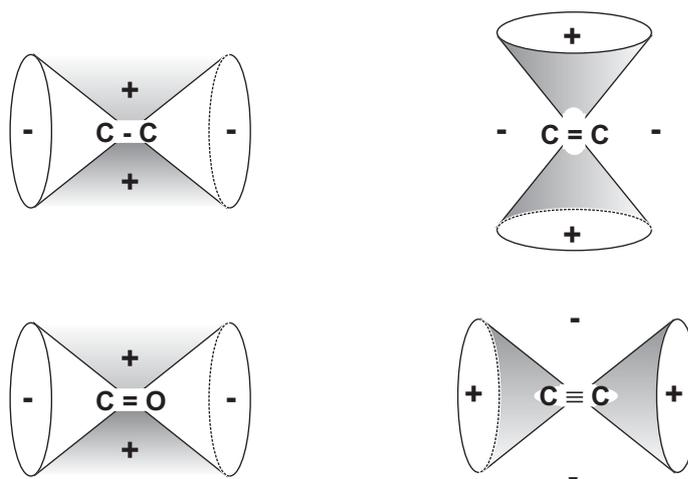
Um magnetisch anisotrope Gruppen kann man einen Doppelkegel zeichnen, der die Umgebung der Gruppe in Bereiche mit positivem (δ wird größer) und negativem Vorzeichen (δ wird kleiner) der Abschirmung einteilt.

Die anisotrope Wirkung von Doppelbindungen erkennt man am Beispiel der gezeigten Verbindung. Das Proton H_a weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 0.42$ auf, für H_b ist $\delta = 1.42$. H_a steht aber über einer Doppelbindung, nach Abbildung 5.13 also in einem Bereich höherer Abschirmung. Nach Gleichung (5.24) hat eine (im Vergleich) höhere Abschirmung eine kleinere chemische Verschiebung zur Folge.



In aromatischen Ringen wie dem Benzol-Ring beobachtet man einen besonders starken Effekt. Das ^1H -NMR-Signal der Benzol-Protonen hat eine chemische Verschiebung von $\delta = 7.3$, Ethylen-Protonen im Vergleich dazu $\delta = 5.3$. Allgemein gilt: Protonen in Aromaten sind schwächer abgeschirmt als in Alkenen.

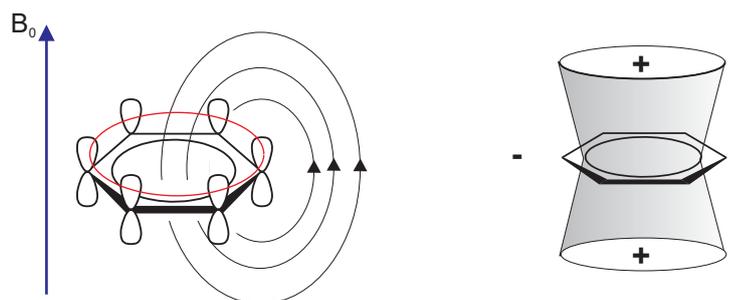
Abbildung 5.13
Abschirmung durch
magnetische Anisotropie



Dieses Phänomen lässt sich als *Ringstromeffekt* erklären. Legt man das Molekül mit seinem delokalisierten π -Elektronensystem in ein B_0 -Feld, wird ein Ringstrom induziert (Abb. 5.14). Vom Ringstrom wiederum wird ein Magnetfeld erzeugt, dessen Kraftlinien im Inneren des Rings dem Magnetfeld entgegen gerichtet sind. So entstehen Bereiche stärkerer und schwächerer Abschirmung, direkt am Ring gebundene Protonen befinden sich dabei in schwächeren Bereichen.

Der Benzol-Ring ist natürlich nicht immer genau senkrecht zu den Feldlinien ausgerichtet. Diese Ausrichtung stellt vielmehr einen der beiden Extremfälle dar, denn der Ring kann auch parallel zu den Feldlinien orientiert sein. Dabei ist der Einfluss des Feldes natürlich sehr viel kleiner. Die Wirkung des Ringstromeffekts, aber auch die der anderen vorgestellten Nachbargruppeneffekte, versteht sich somit als Mittel über alle Raumrichtungen.

Abbildung 5.14
Der Ringstromeffekt und der
dadurch entstehende
Abschirmungskegel



5.4.5 Abschätzen chemischer Verschiebungen

Durch Auswerten einer Vielzahl von Spektren wurden Regeln zum Abschätzen von chemischen Verschiebungen aufgestellt. Man muss sich nur immer der Tatsache bewusst sein, dass es sich hierbei um Abschätzungen, nicht um genaue Werte handelt. Sie können helfen, Spektren qualitativ vorauszusagen oder Signale in einem Spektrum zuzuordnen.

Für zweifach substituierte Alkane lassen sich δ -Werte für Protonen nach der Regel von Shoolery voraussagen. Die Regel lautet für X-CH₂-Y

$$\delta(CH_2) = 0.23 + Ink_x + Ink_y \quad (5.26)$$

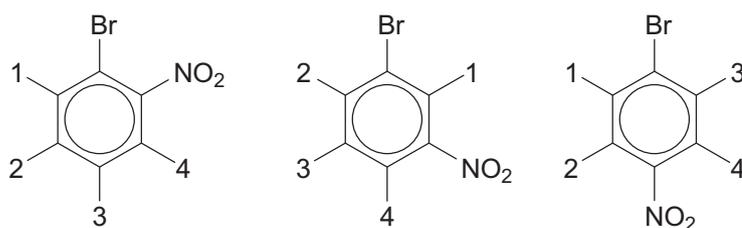
wobei Ink_x und Ink_y für die entsprechenden Inkrementwerte der Substituenten X und Y stehen. Die Inkrementwerte sind in Tabelle 5.2 zu finden. Für das Beispiel des Ethylbenzols (CH₃-CH₂-Ph) ergibt sich

$$\delta(CH_2) = 0.23 + 0.47 + 1.85 = 2.55 \quad (5.27)$$

Für die wichtige Verbindungsklasse der Benzolderivate wurde folgende empirischer Rechenregel gefunden:

$$\delta = 7.27 + \sum Ink \quad (5.28)$$

Die Substituenten-Inkrementwerte sind Tabelle 5.4 zu entnehmen. Bei Mehrfachsubstitutionen müssen die Inkrementwerte für die entsprechenden Stellungen gewählt werden. Als Beispiel sollen hier ortho-, meta- und para-Bromnitrobenzol dienen.



Subst.	Ink [ppm]
H	0
Cl	2.53
Br	2.33
J	1.82
OR	2.36
Phenyl	1.85
OH	2.56
OCOR	3.13
COOR	1.55

Tabelle 5.2
Inkrementwerte für X-CH₂-Y

Tabelle 5.3
Verschiedene Substitutionsmuster von Bromnitrobenzol

Die chemischen Verschiebungen der drei Verbindungen ergeben sich nach der Inkrementmethode wie folgt:

ortho-Bromnitrobenzol:

$$\delta(H-1) = 7.27 + 0.17 + 0.22 = 7.66$$

$$\delta(H-2) = 7.27 + 0.33 - 0.13 = 7.47$$

$$\delta(H-3) = 7.27 + 0.17 - 0.03 = 7.41$$

$$\delta(H-4) = 7.27 + 0.95 - 0.13 = 8.09$$

meta-Bromnitrobenzol:

$$\delta(H-1) = 7.27 + 0.95 + 0.22 = 8.44$$

$$\delta(H-2) = 7.27 + 0.33 + 0.22 = 7.82$$

$$\delta(H-3) = 7.27 + 0.17 - 0.13 = 7.31$$

$$\delta(H-4) = 7.27 + 0.95 - 0.03 = 8.19$$

para-Bromnitrobenzol:

$$\delta(H-1) = 7.27 + 0.17 + 0.22 = 7.66$$

$$\delta(H-2) = 7.27 + 0.95 - 0.03 = 8.19$$

Im Spektrum wäre para-Bromnitrobenzol am einfachsten zu erkennen, da es nur zwei nicht äquivalente Protonen hat.

Tabelle 5.4

Inkrementen für substituierte Benzolderivate

Substituent	Ink [ppm]		
	ortho	meta	para
H	0	0	0
NO ₂	0.95	0.17	0.33
CHO	0.58	0.21	0.27
COOH	0.8	0.14	0.2
COOCH ₃	0.74	0.07	0.2
COCH ₃	0.64	0.09	0.3
OCH ₃	-0.43	-0.09	-0.37
OCOCH ₃	-0.21	-0.02	–
OH	-0.5	-0.14	-0.4
NH ₂	-0.76	-0.24	-0.63

5.4.6 Erste Blicke auf ein Spektrum

Tabelle 5.5 gibt einen kleinen Überblick über chemische Verschiebungsbereiche, die einem bei der Betrachtung eines Spektrums geläufig sein sollten. Mit ihrer Hilfe lassen sich bereits einfache Spektren interpretieren bzw. Signale bestimmten funktionellen Gruppen zuordnen.

Tabelle 5.5

Wichtige chemische Verschiebungen von Protonen

Protonen	δ	Protonen	δ
-CH ₃	1-1.5	Aldehyd H	8-10
-CH ₂	1-4.5	Carbonsäure -OH	9-12
oleph. H	5-6.5	Alkohol -OH	1-6
aromat. H	6.5-8	Phenol -OH	4-7
Benzol	7.3	Amine	1.5-5

Abbildung 5.15 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von Ethanol. Am rechten Rand sieht man das Signal der Referenzsubstanz Tetramethylsilan (TMS), die den Nullpunkt der Skala festlegt. Mit Tabelle 5.5 können die Signale nun zugeordnet werden. Bei $\delta = 1.2$ erscheint ein hohes Signal (1), das den Protonen der Methylgruppe zugeordnet wird. Zwischen $\delta = 3 - 4$ liegt das Multiplett (2) der Protonen der CH₂-Gruppe und bei $\delta \approx 4.7$ (3) liegt das Proton der OH-Gruppe.

Nun scheint die Zuordnung der Signale ein wenig willkürlich, da die Struktur bekannt war und sie nur aufgrund der δ -Werte erfolgte. Was sagt uns also, dass nicht vielleicht auch Peak (1) den Protonen des CH₂ zugeordnet werden kann?

Im Spektrum sind sogenannte Integrale eingezeichnet, die bei der Auswertung sehr hilfreich sein können, falls sich keine Signale überlagern. Sie

geben das Verhältnis der Flächen unter den Signalen an. Das Flächenverhältnis ist dabei gleich dem Zahlenverhältnis der zu den Signalen gehörenden Protonen. Die Signale im Ethanol-Spektrum stehen im Verhältnis 1:2:3. Das heißt natürlich nicht, dass das Zahlenverhältnis der Protonen nicht auch ein ganzzahliges Vielfaches davon sein kann.

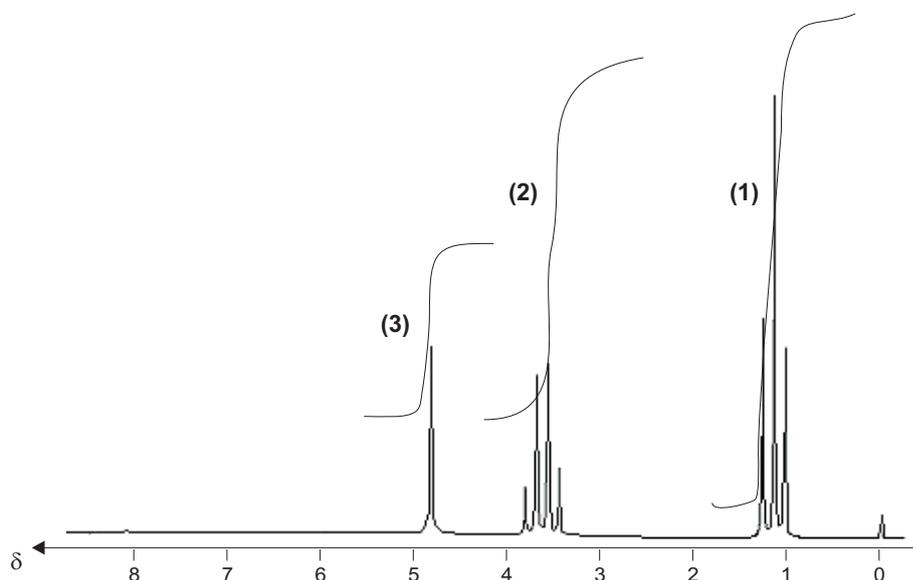


Abbildung 5.15
 ^1H -NMR-Spektrum von Ethanol

Nach den bisherigen Kenntnissen scheint noch etwas unerwartet: Statt jeweils nur einem Signal erscheint Signal (1) als Triplett, Signal (2) als Quartett und nur Signal (3) als Singulett. Auch dies sind wichtige Informationen zur Ermittlung der Struktur, die auf die Spin-Spin-Kopplung zurückzuführen sind.

5.5 Spin-Spin-Kopplungen

Bisher unberücksichtigt wurden die Wechselwirkungen, die zwischen in einem Molekül benachbarten Kerndipolen auftreten. Im Ethanol koppeln die chemisch äquivalenten Methyl-Protonen mit den CH_2 -Protonen. Diese Kopplung schwächt oder verstärkt das Magnetfeld am Ort der beobachteten Kerne.

Die Feinstruktur im Ethanol-Spektrum 5.15 ist auf die sogenannte *skalare Spin-Spin-Kopplung* zurückzuführen. Sie wird auch als indirekt bezeichnet, da die Kopplung über Bindungen hinweg wirksam ist. Unter *dipolarer Spin-Spin-Kopplung* versteht man die direkte Kopplung durch den Raum, die vor allem in der Festkörper-NMR eine Rolle spielt. Auch in Flüssigkeiten sind dipolare Kopplungen vorhanden, sie werden jedoch über alle Raumrichtungen gemittelt und damit nicht mehr berücksichtigt. Im folgenden wird nur die skalare Kopplung betrachtet werden.

5.5.1 Kopplung mit einem Nachbarkern (AX-Spinsysteme)

Zunächst soll anhand eines einfachen AX-Spinsystems das Phänomen der Kopplung genauer erläutert werden. Das Molekül Ph- $\text{CH}^A=\text{CH}^X\text{COOH}$ beinhaltet ein solches Zweispin-System, in dem zwei Kerne miteinander koppeln.

Für den besonders einfachen Fall, dass keine Kopplung zwischen beiden Kernen zu beobachten ist, ergibt sich die Gesamtenergie des Spinsystems aus der Summe der Einzelenergien:

$$E_{A_{\alpha,\beta}} = -m_A \gamma \hbar (1 - \sigma_A) B_0 = -m_A h \nu_A \quad (5.29)$$

$$E_{X_{\alpha,\beta}} = -m_X \gamma \hbar (1 - \sigma_X) B_0 = -m_X h \nu_X \quad (5.30)$$

In einem Magnetfeld können die Kernspins von A und X vier verschiedene Stellungen zueinander haben. Vom Kern A aus gesehen, kann X zwei verschiedene Kernspinstellungen einnehmen: parallel zu A, also A-X \uparrow , oder antiparallel zu A, A-X \downarrow . Für den Kern X gibt es ebenso die parallele und die antiparallele Einstellung X-A \uparrow bzw. X-A \downarrow . Die m-Werte $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ der Protonen A und X liefern entsprechend vier Energieniveaus, die in Abbildung 5.16 links aufgetragen wurden:

$$\begin{aligned} \alpha\alpha : \quad E_1 &= E_{A,\alpha} + E_{X,\alpha} \\ &= -\frac{1}{2} \gamma \hbar (2 - \sigma_A - \sigma_X) B_0 = -\frac{1}{2} h (\nu_A + \nu_X) \end{aligned} \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned} \alpha\beta : \quad E_2 &= E_{A,\alpha} + E_{X,\beta} \\ &= -\frac{1}{2} \gamma \hbar (\sigma_X - \sigma_A) B_0 = -\frac{1}{2} h (\nu_A - \nu_X) \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$\begin{aligned} \beta\alpha : \quad E_3 &= E_{A,\beta} + E_{X,\alpha} \\ &= \frac{1}{2} \gamma \hbar (\sigma_X - \sigma_A) B_0 = \frac{1}{2} h (\nu_A + \nu_X) \end{aligned} \quad (5.33)$$

$$\begin{aligned} \beta\beta : \quad E_4 &= E_{A,\beta} + E_{X,\beta} \\ &= \frac{1}{2} \gamma \hbar (2 - \sigma_A - \sigma_X) B_0 = \frac{1}{2} h (\nu_A - \nu_X) \end{aligned} \quad (5.34)$$

Koppeln die Kerne A und X miteinander, so verändern sich diese Energieniveaus um charakteristische Beträge, die auf die sogenannte *Kopplungskonstante* J_{AX} zurückzuführen sind. Die Energieniveaus mit paralleler Einstellung der Kernspins (also $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$) werden gleichmäßig angehoben bzw. abgesenkt und Energieniveaus mit antiparalleler Kernspineinstellung ($\alpha\beta$ und $\beta\alpha$) entgegengesetzt abgesenkt bzw. angehoben.

Für den ersten Fall, also das Anheben der Energieniveaus für $\alpha\alpha$ und $\beta\beta$, definiert man, dass die Kopplungskonstante J_{AX} ein positives Vorzeichen erhält. Negative J-Werte erhält man entsprechend für die Absenkung dieser Zustände.

Im Spektrum zeigen sich die vier möglichen Übergänge A_1 , A_2 , X_1 und X_2 jeweils als Dublett bei den Frequenzen ν_A und ν_X . Der Abstand zwischen den beiden Signalen der Dubletts entspricht der jeweiligen Kopplungskonstanten und wird deshalb in Hertz (Hz) angegeben.

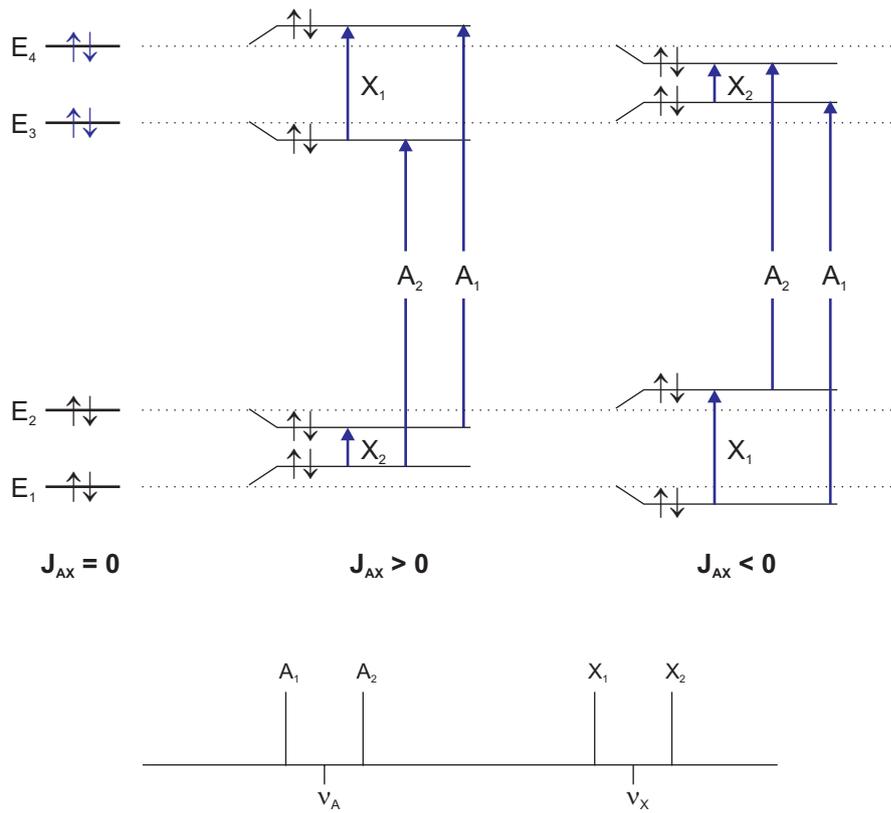


Abbildung 5.16
Energieniveauschema für ein
Zweispinsystem

5.5.2 Kopplung zweier äquiv. Nachbarn (AX₂-Spinsysteme)

Kopplungen zwischen drei Kernen findet man z.B. in dem Dreispinsystem CH^A-CH₂^X. Der Kern A hat jetzt zwei äquivalente Nachbarkerne X, der Kern X nur einen, nämlich den Kern A. Die Kernspins von X können nun nicht nur zwei, sondern vier Einstellungen zum Kern A haben: ↑↑ bzw. αα, ↓↓ bzw. ββ, ↑↓ bzw. αβ und ↓↑ bzw. βα.

Wenn die Kernspins vom Kern X antiparallel angeordnet sind, kompensieren sich die entstehenden Zusatzfelder am Kernort A zu Null, so dass dieses Resonanzsignal nicht aufgespalten wird. Die Anordnungen mit parallelen Spins verursachen jedoch betragsmäßig gleichgroße Zusatzfelder mit unterschiedlichen Vorzeichen. Sie führen zu zwei weiteren Signalen, so dass ein AX₂-System im Spektrum als Singulett für H^A und Triplett für H^X zu sehen ist. Abbildung 5.17 verdeutlicht noch einmal die Entstehung dieses Aufspaltungsmusters.

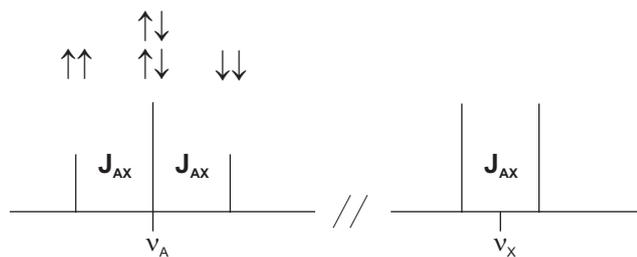


Abbildung 5.17
Entstehung eines
AX₂-Kopplungsmusters

5.5.3 Kopplungen in AX_n -Spinsystemen

Ähnlich wie es in Abbildung 5.17 oben gezeigt ist, kann man das Aufspaltungsmuster auch für mehr als zwei Kerne konstruieren. Für die Kopplung eines Kerns A mit drei Kernen X, wie z.B. in $CH^A-CH_3^X$, ist für den Kern A ein Quartett im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 zu erwarten. Das Signale für die Kerne X wird zu einem Dublett aufgespalten.

Allgemein kann man das Aufspaltungsmuster also aus der Zahl der Nachbarn ermitteln. Wie man in den drei oben behandelten Beispielen sehen kann, ergeben sich für n Nachbarn nach Gleichung (5.36) eine Aufspaltung in M Signale.

$$M = 2In + 1 \quad (5.35)$$

Für Protonen mit $I = \frac{1}{2}$ folgt:

$$M = n + 1 \quad (5.36)$$

Für Protonen ergeben sich die Intensitäten der Signale aus den Koeffizienten der Binominalreihe, also aus dem sogenannten PASCAL'schen Dreieck:

n=0			1			Singulett		
n=1			1	1		Dublett		
n=2			1	2	1	Triplet		
n=3			1	3	3	1	Quartett	
n=4			1	4	6	4	1	Quintett
...			...					

Mit diesem Wissen lässt sich nun auch das Ethanol-Spektrum (Abb. 5.15) genauer analysieren. Signal (1), das der Methyl-Gruppe zugeordnet wurde, erscheint im Spektrum als Triplet im Intensitätenverhältnis 1:2:1. Die deutet auf eine Kopplung mit zwei äquivalenten Kernen hin, die in der Struktur des Ethanols natürlich von der CH_2 -Gruppe stammen. Das Quartett von Signal (2) ist entsprechend auf die drei äquivalenten Protonen der Methyl-Gruppe zurückzuführen. Das acide Proton der OH-Gruppe tauscht aus und hat keinen ständigen Kopplungspartner. Es erscheint deshalb als Singulett.

Aus der chemischen Verschiebung, dem Kopplungsmuster und den Kopplungskonstanten kann man somit das Spektrum genau „entschlüsseln“ und wenn die Summenformel bekannt ist, auf absolute Konfiguration des Moleküls schließen.

5.5.4 Kopplungskonstanten

Die Größe der Kopplungskonstanten J hängt zum einen von den Kopplungspartnern und zum anderen von der Zahl und Art der Bindungen ab, über die eine Kopplung stattfindet. Die Zahl der Bindungen wird durch eine hochgestellte Ziffer vor dem J angegeben: 1J entspricht einer direkten Kopplung

über eine chemische Bindung, 2J einer *geminalen* und 3J einer *vicinalen* Kopplung und ^{3+n}J einer Fernkopplung.

Die Kopplungskonstanten schwanken also beträchtlich. Je größer die Reichweite der Kopplung, umso kleiner ist die Kopplungskonstante, denn der Einfluss der Kerne aufeinander wird mit der Entfernung geringer. Um die starken Schwankungen zu erklären, ist es notwendig, die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der chemischen Struktur zu erkunden.

	J [Hz]	Vorzeichen
direkte Kopplung	1J 276	positiv
geminale Kopplung	2J 0-30	meist neg.
vicinale Kopplung	3J 0-18	positiv
longrange Kopplung	^{3+n}J 0-7	pos./neg.

Tabelle 5.6
Übersicht über den Wertebereich von Kopplungskonstanten

Allgemein werden Kopplungskonstanten u.a. von den folgenden Faktoren beeinflusst:

- Hybridisierung der an der Kopplung beteiligten Atome
- Valenz- und Torsionswinkel
- Bindungslängen
- Substituenteneffekte

Auf den genauen Einfluss dieser Faktoren auf die Kopplungskonstante soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Einzig zur Abhängigkeit vom Torsionswinkel soll noch ein wenig erläutert werden.

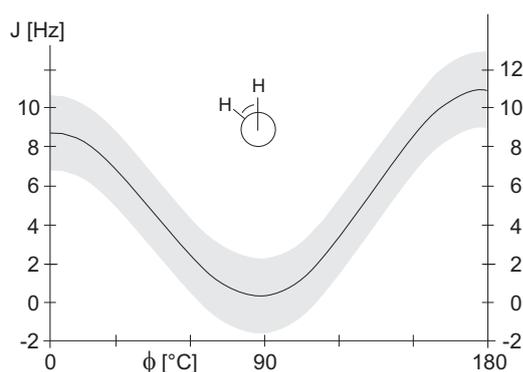


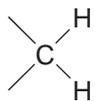
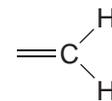
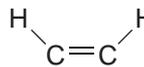
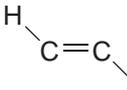
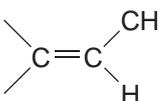
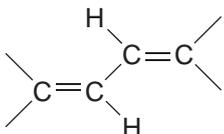
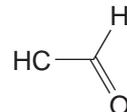
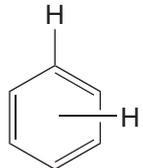
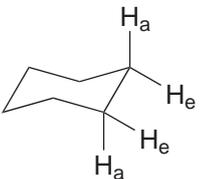
Abbildung 5.18
Vicinaler Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Torsionswinkel ϕ (Karplus-Kurve)

Die sogenannte *Karplus-Kurve* gibt die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten vom Torsionswinkel wieder. In Abbildung 5.18 sieht man, dass für die Winkel $\phi = 0^\circ$ oder 180° die Kopplungskonstante am größten, bei 90° am kleinsten ist. Diese Beziehung wird vor allem bei der Konformations- und Konstitutionsbestimmung von Ethanderivaten und gesättigten Sechseringen genutzt. Bei Ethanderivaten erhält man in der Regel einen Wert bei 7Hz, der sich aus Mittelung der Kopplungskonstanten der Rotameren

ergibt. Bei gesättigten Sechsringen ist die bevorzugte Konformation die Sesselkonformation, bei der man zwischen axialer und äquatorialer Stellung der H-Atome unterscheiden kann. Je nach Stellung der Protonen resultieren verschiedene Kopplungskonstanten J_{aa} , J_{ae} und J_{ee} (siehe Tabelle 5.7).

In Tabelle 5.7 finden sich typische Beträge von H,H-Kopplungskonstanten organischer Verbindungen. Die sich aus der Karplus-Kurve ergebenden Werte für den Sechsring finden sich hier ebenso wie die verschiedenen Kopplungskonstanten substituierter Benzol-Ringe.

Tabelle 5.7
Typische Beträge von
Kopplungskonstanten

$2J$			
	12-20	0-3.5	
$3J$	$HC-CH$		
	2-9 (≈ 7)	6-14	11-18
			
	4-10	10-13	3-7
	$HC=C-CH$	$HC-C\equiv C-H$	
	1-3	2-3	
$3+nJ$			
	$J_o=7-10$ $J_m=2-3$ $J_p=0.1-1$	$J_{aa} = 10-13$ $J_{ea} = 2-5$ $J_{ee} = 2-5$	

5.5.5 Chemische und magnetische Äquivalenz und ihre Folgen

Bei der Betrachtung der bisherigen Kopplungsmuster wurde davon ausgegangen, dass die koppelnden Protonen X chemisch und magnetisch äquivalent sind. Sind sie es nicht, ändert sich das Kopplungsmuster aber entscheidend.

Allgemein bezeichnet man zwei Kerne A und B als chemisch äquivalent, wenn sie die gleiche Resonanzfrequenz aufweisen, also $\nu_A = \nu_B$ und folglich $\delta_A = \delta_B$ ist. Chemische Äquivalenz ist leicht zu erkennen, da chemisch äquivalente Kerne durch eine auf das Molekül anwendbare Symmetrieeoperation ineinander überführt werden können. Auch wenn zwei Kerne durch eine schnelle intramolekulare Bewegung im Zeitmittel identisch werden, spricht man von chemischer Äquivalenz. Und ein letzter Gedanke: Kerne, die sich in einer chemischen Reaktion äquivalent verhalten, sind chemisch äquivalent. So sind zum Beispiel die Protonen in einer Methylgruppe alle chemisch äquivalent.

Zwei Kerne A und B werden allgemein als magnetisch äquivalent bezeichnet, wenn sie zum einen chemisch äquivalent sind, und zum anderen, wenn die Kopplungskonstanten der beiden Kerne zu anderen Kernen K im Molekül immer gleich sind: $J_{AK} = J_{BK}$ für alle K. Dies sei am Beispiel des para-substituierten Benzols para-Bromnitrobenzol (Abb. ?? rechts, Seite ??) verdeutlicht.

Offensichtlich sind die Protonen (1) und (3) bzw. (2) und (4) chemisch äquivalent. Die Protonenpaare sind jedoch zueinander nicht magnetisch äquivalent, da Proton (1) zu Proton (2) eine andere Kopplungskonstante aufweist, als Proton (3). Da magnetisch äquivalente Kerne aber zu allen anderen Kernen die gleichen Kopplungskonstanten haben müssen, müssen (1) und (3) zwingend magnetisch nicht-äquivalent sein.

Der Unterschied zwischen magnetisch nicht-äquivalenten zeigt sich natürlich auch im Spektrum. So zeigt Proton (1) eine Dublett-Aufspaltung aufgrund der Kopplung mit Proton (2) und eine Aufspaltung der beiden Dublett-Linien in zwei weitere Dubletts aufgrund der Kopplung mit (3). Bei diesen Mehrfachkopplungen bleiben dabei die Intensitätsverhältnisse bei Triplets und Quartetts erhalten.



Abbildung 5.19
Mehrfachkopplungen - links
Dublett von Dublett, rechts
Triplet von Dublett

5.5.6 Weitere Spinsysteme

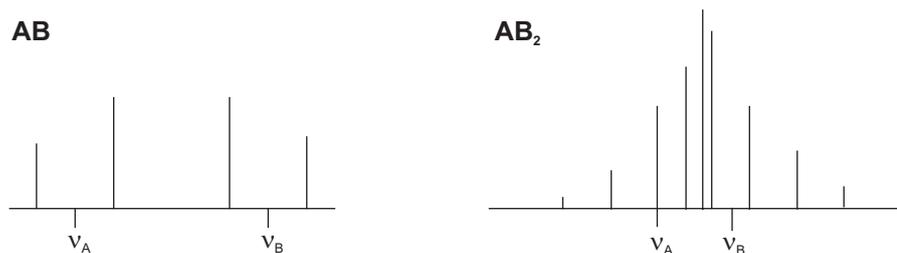
Neben der gerade diskutierten Möglichkeit der Mehrfachkopplungen wurde eine weitere Möglichkeit bisher verschwiegen. Was passiert nämlich, wenn sich die chemischen Verschiebungen der Protonen A und X nicht groß von den Kopplungskonstanten unterscheiden? Die Kopplungsmuster verändern sich charakteristisch, weshalb für spezielle Spinsysteme eigene Bezeichnungen eingeführt wurden.

Zum Beispiel: Beim AB-Spinsystem ist die Differenz der chemischen Verschiebung etwa gleich groß wie Kopplungskonstante J_{AB} : $\Delta \geq 0.1$. Es besteht wie das System AX aus vier Linien, also zwei Dubletts, wobei die äußeren Linien niedriger und die inneren höher sind (Abb. 5.20, links). Die Auswertung gestaltet sich somit etwas schwieriger, da beim flüchtigen Hinschauen auch eine Quartett-Aufspaltung angenommen werden könnte; diese hat aber andere Signal-Intensitäten. Je kleiner der Unterschied zwischen $\Delta\nu$ und der Kopplungskonstanten J_{AB} wird, umso größer werden die innen liegenden Linien des Dubletts.

Anderes Beispiel: Es gibt mehrere Dreispinsysteme, von denen bereits das AX_2 -System besprochen wurde. Für das Spinsystem AB_2 gilt wie beim AB-System, dass die Differenz der chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstante J_{AB} nahezu gleich groß sind ($\Delta\nu = J_{AB}$).

Das AB_2 -Spektrum ist mit den bisher bekannten Vorgehensweisen jedoch nicht mehr zu interpretieren, da die Linienzahl und die Intensitäten nicht mehr den einfachen Regeln entsprechen. Quantenmechanische Rechnungen ergeben, dass insgesamt acht Übergänge möglich sind, somit im Spektrum also auch acht Signale erscheinen. Diese Signale gibt es im AX_2 -Spektrum zwar auch, doch sie überlagern sich teilweise, so dass ein einfaches Muster entsteht.

Abbildung 5.20
Kopplungsmuster
komplizierter Mehrspinsysteme: AB und AB_2



5.6 Grundlagen der Spektreninterpretation

Was kann man nun mit dem Wissen über chemische Verschiebung, Abschirmungen, Spin-Spin-Kopplungsmuster und all den weiteren theoretisch besprochenen Einflüssen auf das Spektrum wirklich anfangen? Wie interpretiert man einfache Spektren?

In diesem Kapitel soll das Vorgehen bei der Spektreninterpretation verdeutlicht werden. Die heißt allerdings nicht, dass nur noch das gelernte an-

gewandte wird. In den bisherigen Kapiteln wurden einige Phänomene noch nicht erklärt, da dies an Beispielen eindeutiger und einfacher zu verstehen ist.

5.6.1 Doppelbindungsäquivalente

Zunächst aber noch einmal ein Blick zurück in eine der ersten Vorlesungen aus der organischen Chemie. Da zu einer Summenformel häufig mehrere Konstitutionsisomere denkbar sind, ist es für die Interpretation von NMR-Spektren häufig hilfreich, zumindest die Zahl der Doppelbindungsäquivalente (DBÄ) zu kennen. Unter Doppelbindungsäquivalenten versteht man die Zahl der ungesättigten Strukturelemente wie eben Doppelbindungen und/oder Ringe.

Die Zahl der Doppelbindungsäquivalente für ein Molekül der allgemeinen Summenformel $C_aH_bO_c$ errechnet sich nach der einfachen Formel

$$\text{DBÄ} = \frac{(2a + 2) - b}{2} \quad (5.37)$$

Da Wasserstoffatome durch Halogene oder andere monovalente Elemente substituiert werden können, sind diese auf die Zahl der Wasserstoffatome hinzu zu rechnen. Die Verbindung Prop-2-en-1-ol mit der Summenformel C_3H_6O hat zum Beispiel genau 1 DBÄ.

5.6.2 NMR-Spektrum 1: Ethylacetat

Das ^1H -NMR-Spektrum von Ethylacetat ist in Abbildung 5.21 abgedruckt. Bei der Interpretation des Spektrums soll jedoch zunächst davon ausgegangen werden, dass nur die Summenformel der Substanz bekannt ist, nicht jedoch die genaue Struktur.

Als erstes wird die Zahl der Doppelbindungsäquivalente ermittelt. Die Summenformel $C_4H_8O_2$ liefert mit der vorgestellten Formel (5.37) genau ein DBÄ.

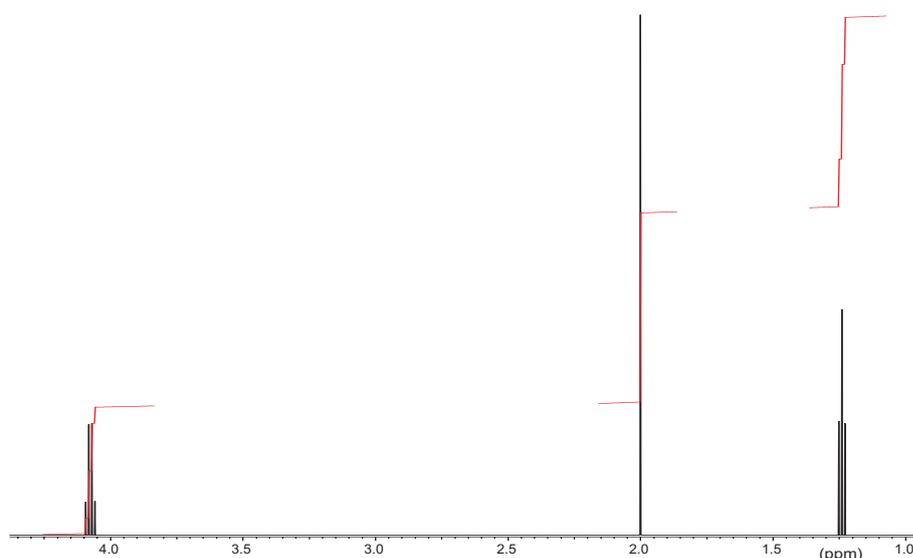
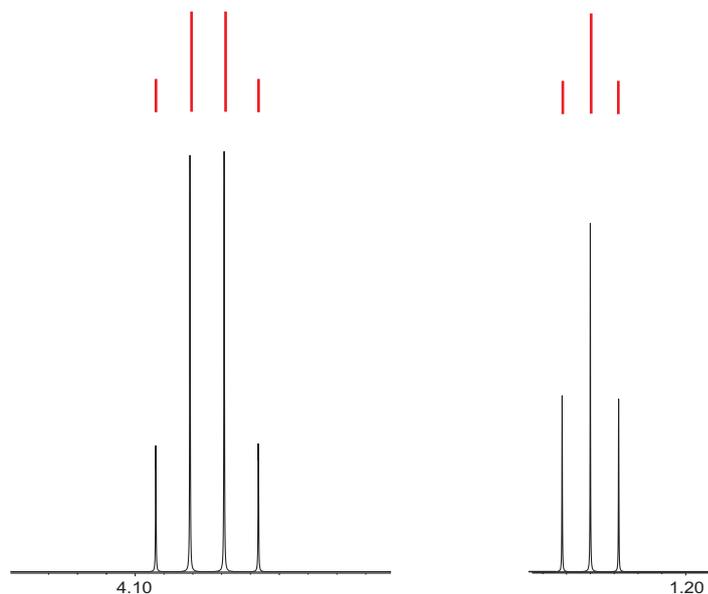


Abbildung 5.21
 ^1H -NMR-Spektrum von
Ethylacetat $C_4H_8O_2$

Auf den ersten Blick sind drei Multipletts im NMR-Spektrum zu erkennen: $\delta_1=1.24$; $\delta_2=2$; $\delta_3=4.07$. Mit einem Lineal kann man nun das Integralverhältnis bestimmen. In vorliegendem Beispiel beträgt es 1.5:1.5:1 bzw. 3:3:2. Natürlich ist 3:3:2 nur das kleinste ganzzahlige Vielfache, da aus der Summenformel aber die Anzahl der Protonen bekannt ist (nämlich acht), kann davon ausgegangen werden, dass dies auch die passende Zuordnung für die Signale ist.

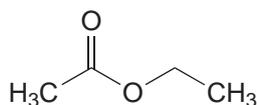
Abbildung 5.22
Vergrößerungen der
Multipletts aus dem
NMR-Spektrum in Abb. 5.21



Mit Tabelle 5.5 auf Seite 64 versucht man nun eine Zuordnung der Multipletts. Zunächst kann man festhalten, dass trotz zweier Sauerstoff-Atome scheinbar keine Aldehyd- oder Carbonsäuregruppe im Molekül sein wird, denn es fehlen Signale im Bereich von 8-12ppm. Die Multipletts bei δ_1 und δ_2 werden zu CH_3 -Protonen gehören, δ_3 ist CH_2 -Protonen zuzuordnen.

Auch wenn die Struktur in diesem Fall schon zu erraten ist, soll der Blick auf die Multiplizitäten nicht fehlen. Bei δ_1 liegt ein symmetrisches Triplet, das heißt die Protonen, die zu diesem Signal gehören, genau zwei äquivalente Nachbarn haben. Das Signal bei δ_3 ist zu einem symmetrischen Quartett aufgespalten, die Protonen haben also drei äquivalente Nachbarn.

Die Struktur des Ethylacetats konnte also mit dem Spektrum bestätigt werden. Was unterscheidet aber die Protonen am CH_3 -Kohlenstoff, dass an den Carbonylkohlenstoff gebunden ist, von denen im Ethylrest? Die Carbonylgruppe entschirmt die Protonen an der Methylgruppe sehr stark (Anisotropie), so dass sie zu tieferem Feld verschoben wird. Der selbe Effekt wirkt auch auf die CH_2 -Protonen, so dass sie eine höhere chemische Verschiebung als in einem einfach Kohlenwasserstoff haben. Für das Strukturelement $-\text{CH}_2-\text{O}-$ liegt die chemische Verschiebung typischer Weise in einem Bereich von 3.6-4.6ppm.



5.6.3 NMR-Spektrum 2

Auch in zweiten Beispiel ist die Summenformel der gesuchten Verbindung bekannt: C_4H_6O . Der Name der Substanz soll an dieser Stelle noch nicht verraten werden.

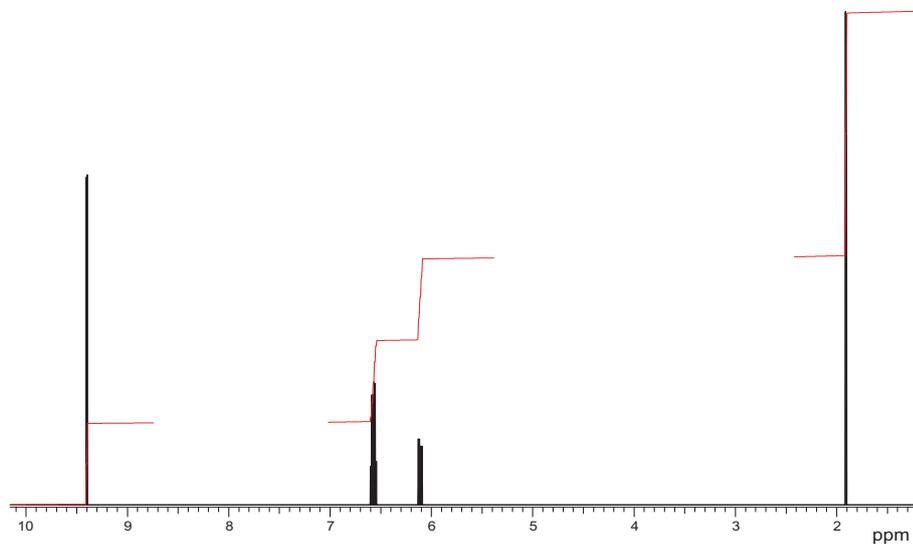


Abbildung 5.23
 1H -NMR-Spektrum einer
Substanz mit der
Summenformel C_4H_6O

Das Herangehen an die Auswertung erfolgt wie beim Ethylacetat. Mit dem Wissen, dass die Verbindung zwei DBÄ enthält, werden zunächst die chemischen Verschiebungen der Signale und das Integral aus dem Spektrum abgelesen. Im Anschluss werden die Multiplizitäten ausgewertet (siehe dazu Abb. 5.24).

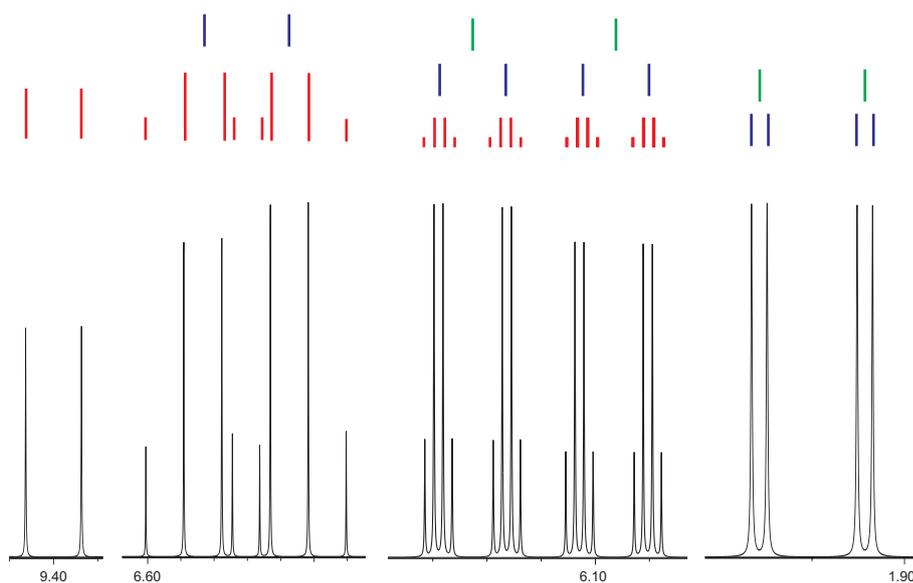


Abbildung 5.24
Vergrößerungen der
Multipletts aus Abb. 5.23

Die Auswertung der Multiplizitäten gestaltet sich schon etwas schwieriger als im ersten Beispiel. Besonders interessant ist dabei das Multiplett bei $\delta=6.11$, da hier vier Quartetts mit nahezu gleicher Intensität auftreten. Hierbei muß es sich, wie im Bild bereits angedeutet, zunächst um ein Dublett von Dubletts handeln, bevor es zur Quartettaufspaltung kommt. Zur Erinnerung: Durch eine Quartettaufspaltung würde ein Intensitätsver-

hältnis von 1:3:3:1 entstehen, ein Dublett von Dubletts ergibt jedoch ein Intensitätsverhältnis von 1:1:1:1. Dieses Aufspaltungsmuster gehört schon zu den schwierigeren Vertretern in diesem Skript.

In diesem Spektrum ist es notwendig auch die Kopplungskonstanten zu berücksichtigen. Hierbei ist es wichtig zu wissen, mit welcher Messfrequenz die Spektren aufgenommen wurden (in allen Beispielen 600MHz). Nach Gleichung (5.24) kann nun die Kopplungskonstante errechnet werden:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \cdot 10^6 \quad (5.24)$$

$$\Rightarrow 1\text{ppm} = \nu_{\text{Referenz}} \cdot 10^{-6}\text{Hz} \quad (5.38)$$

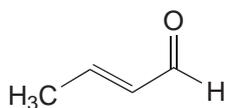
Die folgende Tabelle soll die bisherigen Erkenntnisse zusammenfassen.

δ [ppm]	Integral	Multiplizität	J [Hz]
1.91	3	Dublett	6.9
		Dublett	1.65
6.11	1	Dublett	15.8
		Dublett	7.6
		Quartett	1.65
6.57	1	Dublett	15.8
		Quartett	6.9
9.40	1	Dublett	7.6

Die chemische Verschiebung von $\delta=9.4$ weist auf eine Aldehyd-Gruppe hin; um eine Carbonsäure kann es sich offensichtlich nicht handeln (man überlege sich, warum). Weiterhin deutet das Integral des Signals bei $\delta=1.91$ auf eine Methylgruppe hin. Zieht man beide Strukturelemente von der Summenformel der gesuchten Verbindung ab, verbleiben noch zwei Kohlenstoffe, zwei Protonen und vor allem ein Doppelbindungsäquivalent.

Plaziert man gedanklich die Kohlenstoffe und eine Doppelbindung zwischen den bereits bekannten Strukturelementen, so erhält man But-2-enal. Die vermutete Struktur wird durch die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der beiden Protonen bestätigt. Der erfahrene NMR-Nutzer macht es natürlich anders herum und schließt von der Kopplungskonstanten auf eine mögliche Doppelbindung und prüft es dann mit der Summenformel und den DBÄ nach.

Mit Hilfe der Kopplungskonstanten lässt sich sogar entscheiden, ob es sich um das Z- oder E-Isomer handelt: die Kopplungskonstante des Z-Isomers liegt meist im Bereich um 11-12 Hz, die des E-Isomers im Bereich um 14-16Hz.



Die gesuchte Verbindung ist **E-But-2-enal**, auch Crotonaldehyd genannt.

5.6.4 NMR-Spektrum 3

Die Summenformel lautet C_8H_{10} , der Name der Verbindung bleibt wieder einmal zunächst unbekannt. Nach der Summenformel gibt es vier DBÄ, also insgesamt vier Doppelbindungen und/oder Ringe.

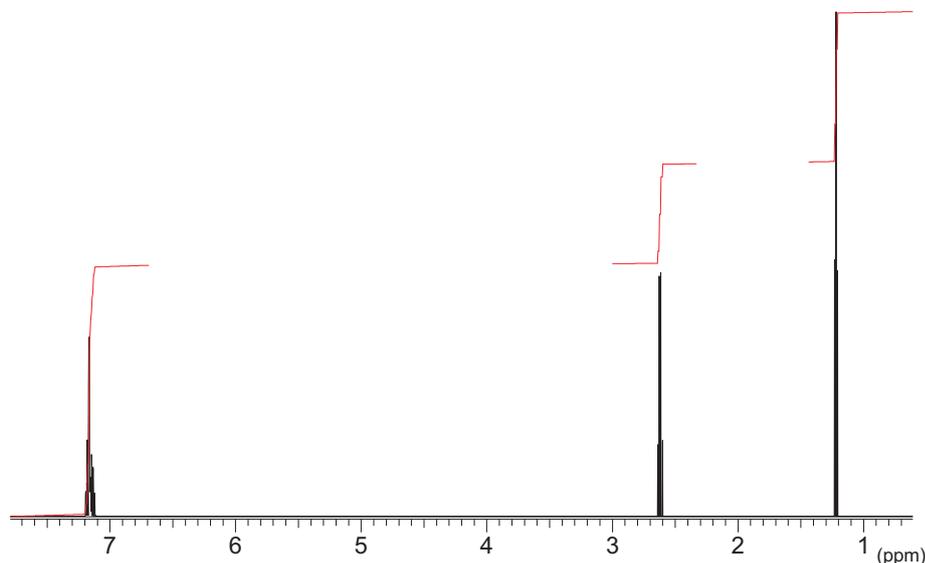


Abbildung 5.25
 1H -NMR-Spektrum einer
Substanz mit der
Summenformel C_8H_{10}

Diese Verbindung scheint also nicht schwer zu analysieren. Drei Doppelbindungen und ein Ring lassen bei so wenigen Kohlenstoff-Atomen im Molekül sinnvollerweise nur einen Benzolring zu. Der Blick auf das Spektrum in Abb. 5.25 bestätigt dies.

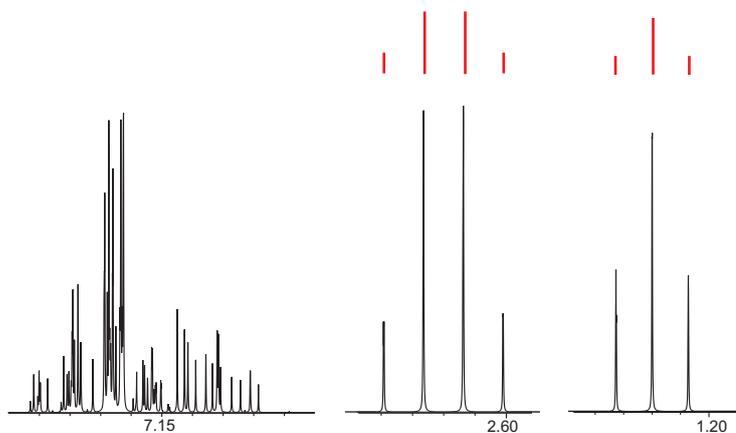
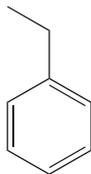


Abbildung 5.26
Vergrößerung der Multiplikts
aus Abb. 5.25

Das Multiplett im Bereich von 7.1 bis 7.2 ppm muss nicht aufgeschlüsselt werden, da von der Lage und der komplizierten Struktur her klar ist, dass es sich um einen Benzolring handelt. Man kann schön erkennen wie kompliziert das Kopplungsmuster des Benzolrings werden kann, wenn alle Kopplungspartner die gleichen Kopplungskonstanten aufweisen.

δ [ppm]	Integral	Multiplizität	J [Hz]
1.22	3	Triplet	7.6
2.62	2	Quartett	7.6
7.17	5	Multipliett	



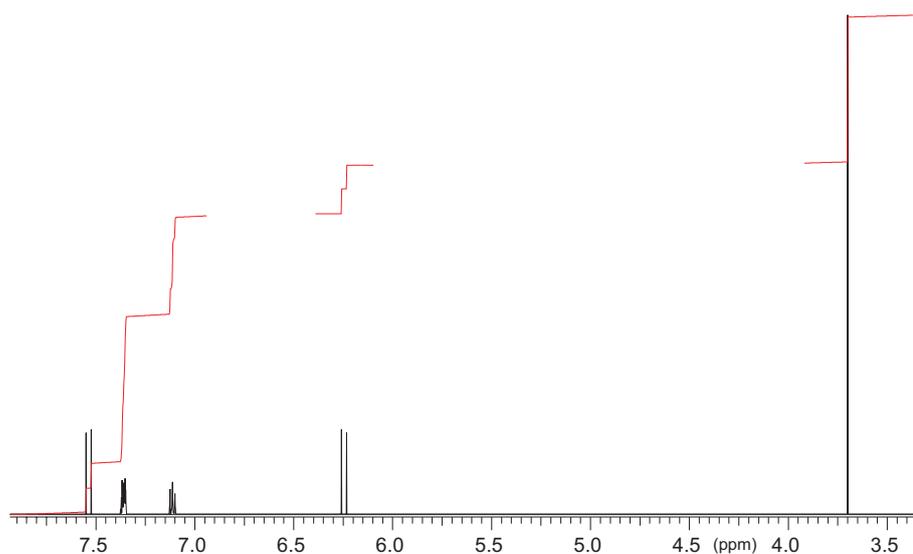
Das Quartett und das Triplet sind entsprechend einfach einer $-\text{CH}_2-$ und einer CH_3 -Gruppe zuzuordnen. Die gesuchte Verbindung ist **Ethylbenzol**.

5.6.5 NMR-Spektrum 4

Die gesuchte Substanz hat die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ und somit 6 Doppelbindungsäquivalente. Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.27 abgedruckt.

Abbildung 5.27

^1H -NMR-Spektrum einer Substanz mit der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$



Das Spektrum zeigt fünf Signalgruppen: ein Singulett, zwei Dubletts mit auffällig großer Kopplungskonstanten und zwei Multipletts, deren Kopplungsmuster nicht zu interpretieren sind. Die folgende Tabelle fasst die Fakten, die unmittelbar aus dem Spektrum abgelesen werden können, zusammen.

δ [ppm]	Integral	Multiplizität	J [Hz]
3.7	3	Singulett	
6.25	1	Dublett	15.8
7.11	2	Multiplett	
7.36	3	Multiplett	
7.54	1	Dublett	15.8

Die Integrale und die Lage der Multipletts bei $\delta=7.4$ und $\delta=7.6$ lassen auf einen Benzolring schließen, was die Zahl der verbleibenden DBÄ auf zwei verringern würde. Die zwei Sauerstoffe im Molekül geben keinen Hinweis auf eine Alkohol-, Aldehyd- oder Säure-Funktion - es muss sich also um einen Ester oder einen Ether handeln.

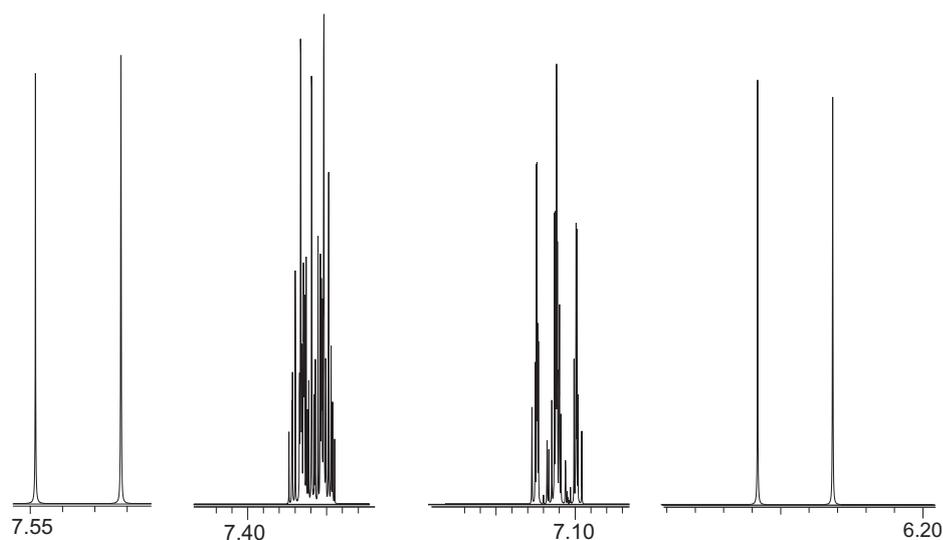
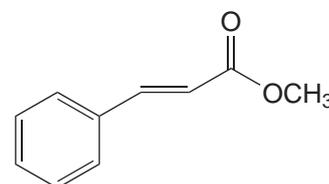


Abbildung 5.28
Vergrößerung der Multiplletts
aus Abb. 5.27

Eine erste Vermutung für die Struktur könnte ein Diethoxy-benzol sein. Diese Vermutung würde zwar mit der Summenformel übereinstimmen, aber nicht mit dem Spektrum und nicht mit der Zahl der Doppelbindungsäquivalente.

Den entscheidenden Hinweis liefert auch in diesem Beispiel ein Blick auf die Kopplungskonstanten. Wie bereits in Beispiel 2 gezeigt wurde, ist $J_{AX}=15.8$ ein typischer Wert für E-konfigurierte Doppelbindungen. Unter der Annahme, dass die Sauerstoffatome zu einer Estergruppe gehören, ergibt sich eine neuer Gedanke: Zimtsäuremethylester. Ein letzter Blick ins Spektrum bestätigt diesen Strukturvorschlag. Das Singulett-Signal gehört zu den Protonen der Methyl-Gruppe, die Dubletts zu den Protonen an der Doppelbindung.



Die Struktur ist gefunden, es handelt sich um **Zimtsäuremethylester**.

5.6.6 Übungsspektrum

Die Interpretation des folgenden Spektrums ist als Übung gedacht. Die Summenformel der gesuchten Verbindung ist $C_6H_{12}O$, die Lösung findet sich am Ende des Kapitels „Verständnisfragen“.

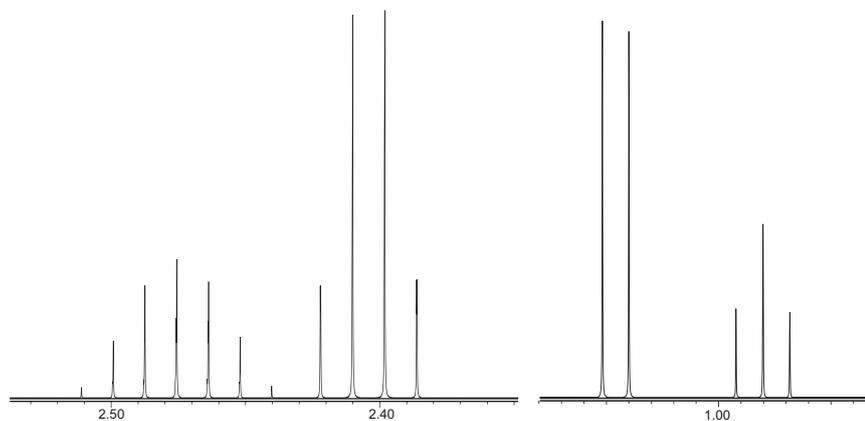
Das Vorgehen sollte wie bei den anderen Beispielen erfolgen:

- Doppelbindungsäquivalente errechnen
- Chemische Verschiebungen der Signale notieren
- Multiplizitäten ermitteln (von der großen zur kleinen Kopplung)
- Kopplungskonstanten ermitteln
- Integrale berechnen/notieren
- Integrale und Summenformel vergleichen
- Strukturelemente den einzelnen Signalen zuordnen

Abbildung 5.29
 1H -NMR-Spektrum von einer unbekanntem Substanz der Summenformel $C_6H_{12}O$



Abbildung 5.30
 Vergrößerung der Multipletts aus Abb. 5.29

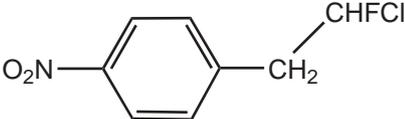


5.7 Verständnisfragen

Aus der Klausurensammlung zur Vorlesung „Physikalische Grundlagen der Spektroskopie 1“ stammen die folgenden Beispielfragen, die anhand des Skripts gelöst werden können.

1. Welche Vor- und Nachteile hat ein hohes B_0 -Feld in der NMR-Spektroskopie? Welchen Einfluss hat dies auf die chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplung? Nennen Sie Gründe, warum es so stark wie möglich sein muß.
2. Wie verhalten sich Kompassnadel und ein Wasserstoffkern im linearen Magnetfeld der Erde (mit Begründung)?
3. Wie sieht das Kopplungsmuster (mit Intensitäten) der Protonen am Kohlenstoff C_2 und C_3 in Butanol-2 aus?
4. Wie würden sich Ionen verhalten, die man in das Magnetfeld eines NMR-Spektrometers einschleift? Die Magnetspulen haben die Form eines Hohlzylinders, wobei sich das Probenvolumen auf der Zylinderachse befindet.
5. Welche spektralen Parameter gehören zur Dokumentation eines $1D-^1H$ -NMR-Spektrums? Welche Strukturaussagen liefern die einzelnen Parameter?
6. Welche experimentellen Einflußmöglichkeiten haben Sie, um eine Gleichgewichtskinetik im den Bereich austauschverteilter NMR-Spektren zu holen?
7. Benennen Sie die Spinsysteme von 3,4-Dihydroxytoluol und skizzieren Sie das Spektrum einschließlich des Spin-Spin-Kopplungsmusters!
8. Wie sieht das Spin-Spin-Kopplungsmuster von 1,3-Dioxan aus?
9. Welche Eigenschaften muss das B_1 -Feld im NMR-Spektrometer erfüllen?
10. Mit einem Ensemble von 12 Spins soll der resultierende Magnetisierungsvektor nach einem 90° -Puls bzw. 45° -Puls dargestellt werden. (Darstellung im rot. Koordinatensystem mit Präzessionskegeln)
11. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe beträgt in Toluol 2.23ppm, t-Butanol 0.9ppm und Methanol 3.5ppm. Geben Sie eine Begründung.
12. Wie sieht das Kopplungsmuster der Protonen an den Kohlenstoffen C_1 , C_2 und C_3 in Butanol-2 aus?
13. Zeichnen Sie das Kopplungsmuster der α -Protonen und des γ -Protons von Pyridin auf. Kopplungen über mehr als vier chemische Bindungen können Sie vernachlässigen.
14. Geben Sie die ungefähre chemische Verschiebung von p-Methoxy-Toluol an.
15. Bei welchem Relaxationsprozess wird Energie frei?
16. Berechnen Sie die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen im m-Nitro-Anisol (Inkrement: $-NO_2$ [o=0.95; m=0.17; p=0.33], $-OCH_3$ [o=0.43; m=-0.09; p=-0.37])

- (Benzol 7.27ppm). Wie sehen die Kopplungsmuster dieser Protonen aus (Angabe der Kopplungskonstanten in Hz)?
17. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe beträgt in Toluol (2.3ppm), t-Butanol (0.9ppm) und methanol (3.5ppm). Geben Sie eine Begründung.
 18. Welche chemische Verschiebung und welches Aufspaltungsmuster haben die vier aromatischen Protonen in 1-Hydroxy-3-Carbomethoxy-Benzol ($\delta_{\text{Benzol}}=7.27$; Inkremente für $-\text{OH}^-$ (o=-0.50; m=-0.14; p=-0.4); für $-\text{COOCH}_3$ (o=0.74; m=0.07; p=0.20)
 19. Wie verteilen sich die Spins auf den beiden Präzessionskegeln (für ^1H -Kerne) nach einem 270° -Anregungsimpuls?
 20. Was bewirkt ein 180° -Puls in der NMR-Spektrometrie?
 21. Welche Bedeutung hat die Temperatur, wenn NMR-Spektren bzw. UV-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen werden?
 22. Bezeichnen Sie das ^1H -Spinsystem des nebenstehenden Moleküls!


 23. Erläutern Sie anhand einer Skizze, warum aromatische Protonen bei wesentlich tieferem Felde in (NMR-)Resonanzgeräten als aliphatische.
 24. Worin liegt der Vorteil der Puls-Fourier-Transform-Technik in der NMR-Spektroskopie? Worauf beruht er? (Zwei Sätze genügen)
 25. Kann die makroskopische Magnetisierung einer Probe um jeden beliebigen Winkel zum äußeren B_0 -Feld gekippt werden oder nur um ganz bestimmte, die vom Kernspin I vorgegeben sind?
 26. Zeichnen Sie das Kopplungsmuster des H-4- und H-5-protons in 1-Methyl-3-Nitrobenzol auf und geben Sie dessen ungefähre chemische Verschiebung an.
 27. Zeichnen Sie die Magnetisierung eines Ensembles von Kernspins (ca. 10 Spins) im Gleichgewicht und nach einem 270° -Puls.
 28. Was bewirken ein 90° - und ein 270° -Puls in der NMR-Spektroskopie?
 29. Welche Homogenitätsschwankungen im B_0 -Feld eines NMR-Spektrometers würden Sie tolerieren? 1-2%, 0,0001, 0,001ppm, keine
 30. Welches ist die energetisch günstigste Einstellung zweier Kernspins zueinander in einer geminalen Kopplung (mit Begründung)?

Die Lösung für das Übungsspektrum lautet „Ethylisopropylketon“.

Kapitel 6

Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Massenspektrometrie (auch kurz MS genannt) lassen sich Molekülmassen bestimmen, um z.B. Strukturinformationen unbekannter Substanzen zu erhalten. In der Umweltanalytik oder z.B. bei Dopingkontrollen kann die MS aber auch zusammen mit Spektrendatenbanken zur Identifikation von Substanzen eingesetzt werden. Man macht es sich bei der Massenspektrometrie zunutze, dass ionisierte, geladene Moleküle im magnetischen und elektrischen Feld abgelenkt und dadurch nach Masse und Ladung getrennt werden können.

Man sollte darauf achten, dass man nicht fälschlicherweise den Begriff Massenspektroskopie statt Massenspektrometrie verwendet. Bei spektroskopischen Verfahren wie der IR-, UV/VIS- und NMR-Spektroskopie wird die Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung untersucht, bei der Spektrometrie hingegen die Wechselwirkung von Materie und magnetischem bzw. elektrischem Feld.

6.1 Prinzip der Massenspektrometrie

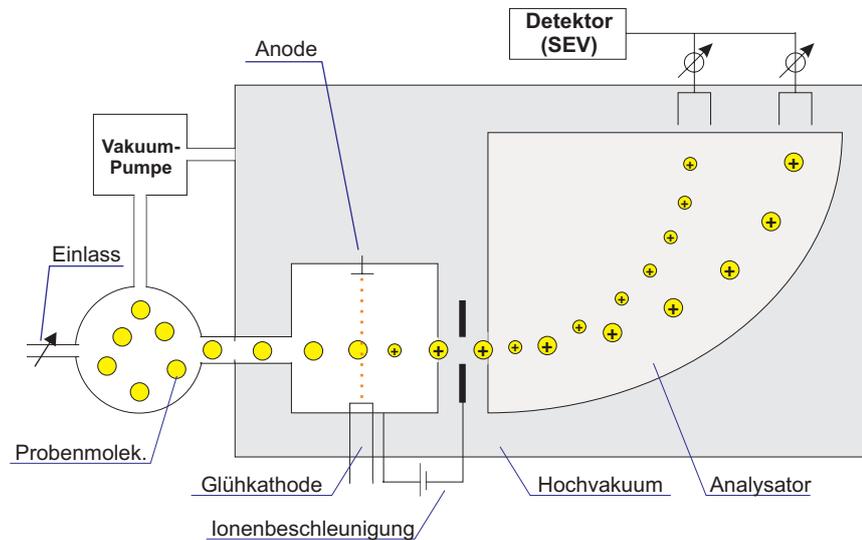
Das Prinzip der massenspektrometrischen Trennung kann in einem Merksatz kurz und prägnant auf den Punkt gebracht werden: *Trennung schneller, gasförmiger Ionen nach Masse und Ladung.*

Die zu untersuchende Probe wird über ein Einlasssystem ins Massenspektrometer eingeführt. Durch verschiedene Ionisierungsmethoden werden gasförmige Ionen erzeugt, die in einen Analysator überführt werden. Um Zusammenstöße der Ionen mit Molekülen der Umgebung, z.B. N_2 , zu vermeiden, finden Ionenerzeugung (teilweise), Massentrennung und Detektion im Hochvakuum bei $\leq 10^{-7}$ Pa statt.

Der Ablauf eines massenspektrometrischen Experiments kann also in vier Abschnitte unterteilt werden: *Probenezuführung*, *Ionisation*, *Massentrennung* und *Ionennachweis*. Der klassische und heute noch gebräuchliche Aufbau eines Massenspektrometers (Abb. 6.1) beinhaltet die Elektronenstoß-Ionisation als Ionisierungsmethode, ein einfach oder doppelt fokussierendes Sektorfeldgerät zur Massen- und Ladungstrennung und ein Sekundärelektronenvervielfacher als Detektor zum Ionennachweis. Anhand dieses klassischen Aufbaus soll zunächst das Prinzip verdeutlicht werden, bevor in den

Kapiteln 6.4 und 6.5 auf weitere Ionenquellen, Analysatoren und Detektoren eingegangen wird.

Abbildung 6.1
Schematische Darstellung
eines Massenspektrometers



6.1.1 Probenzuführung

Die Aufgabe der Probenzuführung liegt darin, die Probe aus der Umgebung mit Normaldruck in das Hochvakuum der Ionisationskammer zu bringen. Die Lösung liegt in der Verwendung von Schleusen, die nacheinander geöffnet bzw. geschlossen werden. Man unterscheidet hierbei zwischen direktem und indirektem Einlass.

Direkter Einlass

Beim direkten Einlass werden leicht viskose bis feste Proben in einem Tiegel (meist Aluminium) mit Hilfe einer sog. Schubstange in die Ionisationskammer geschoben. Die Schubstange ist temperierbar. Durch langsames Erwärmen wird die Probe verdampft und in die Ionisationskammer überführt.

Indirekter Einlass

Mit Hilfe des indirekten Einlasses werden flüssige und gasförmige Proben in die Ionisationskammer des Massenspektrometers gebracht. Dabei handelt es sich um eine evakuierte Kammer, in die durch ein Septum oder ein Ventil die Probe gegeben werden kann. Die Kammer wird mit 150-200°C geheizt, so dass die Probe in die Gasphase gebracht werden kann. Durch ein Ventil gelangen dann die gasförmigen Moleküle in die Ionisationskammer. Für Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck (z.B. Glycerol) muss mitunter der Direkteinlass verwendet werden.

Einlasssysteme, die sich aus Gerätekopplungen ergeben

Bei diesen Einlasssystemen handelt es sich zumeist um modifizierte direkte Einlasssysteme. Die Modifikation besteht im wesentlichen darin, dass direkt an die Ionisationskammer ein Gaschromatograph oder eine HPLC-Anlage angeschlossen werden.

6.1.2 Ionenquelle: Elektronenstoß-Ionisation

Von einem der Einlasssysteme strömt eine Molekülwolke in die Ionenquelle. In der Ionenquelle für die *Elektronenstoßionisation* (engl. electron impact, EI) werden die einströmenden Ionen mit Elektronen hoher kinetischer Energie beschossen, die von einer Glühkathode erzeugt werden. Die Spannungsdifferenz zwischen Glühkathode und dazugehöriger Anode ist dabei variabel zwischen 0 und 300 V, d.h. die Elektronen können Energien bis 300 eV haben. Üblicherweise verwendet man Elektronen mit einer Energie von 70 eV. Bei empfindlichen Molekülen, die durch eine zu hohe Energie in Fragmente zerbrechen würden, können auch niedrigere Energien verwendet werden.

Kollidiert ein Probenmolekül M mit einem Elektron wird durch den Stoß Energie aufgenommen. Aus dem Molekül wird beim Zusammenstoß aber auch ein Elektron (selten auch zwei Elektronen) herausgeschlagen, so dass ein positiv geladenes Molekülradikalkation $M^{+\bullet}$ entsteht.



Die EI ist eine harte Ionisierungsmethode. Die Ionisierungsenergie organischer Moleküle liegt zwischen sieben und 15 eV, so dass die mit 70 eV auftreffenden Elektronen einen großen Energieüberschuß mitbringen. Es kann dabei passieren, dass sich das Molekülion in ein Radikal und ein Ion oder in ein Ion und ein neutrales Fragment spaltet. Da die Fragmentionen noch immer eine sehr hohe Energie haben, können sie noch in der Ionenquelle weiter reagieren. Die entstehenden Fragmente und Neutralteilchen können jedoch zur Strukturaufklärung beitragen, da sie auf mögliche Strukturelemente im Molekül hindeuten.

Eine Potentialdifferenz zwischen der Ionenquelle und dem Analysatorbereich beschleunigt die erzeugten Ionen und zieht sie so aus der Ionenquelle heraus. Je nach Gerätetyp wird eine Beschleunigungsspannung U_B zwischen 2 bis 10kV verwendet. Durch die Beschleunigung wird die potentielle Energie der Ionen vollständig in kinetische überführt, so dass für die Geschwindigkeit der Ionen folgt:

$$E_{pot} = E_{kin} \quad (6.1)$$

$$n \cdot e \cdot U_B = z \cdot U_B = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.2)$$

$$v = \sqrt{\frac{2zU_B}{m}} \quad (6.3)$$

Die Geschwindigkeit der Ionen bei gegebener Beschleunigungsspannung U_B hängt also offenbar von ihrer Masse m und ihrer Ladung z ab. Dies wird bei der Massenspektrometrie ausgenutzt.

6.1.3 Massentrennung: einfach fokussierendes Sektorfeld

Die beschleunigten Ionen gelangen in ein homogenes Magnetfeld eines Elektromagneten (Größenordnung bis maximal 1 Tesla), dessen Feldlinien senk-

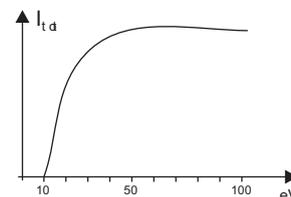


Abbildung 6.2

Mittlere Gesamtionenausbeute I_{tot} als Funktion der Elektronenenergie

recht zur Flugrichtung der Ionen verlaufen. Als Folge der LORENTZ-Kraft werden die Ionen von ihrer Flugbahn auf eine Kreisbahn abgelenkt, deren Radius durch LORENTZ-Kraft und Zentrifugalkraft festgelegt ist:

$$F_L = F_Z \quad (6.4)$$

$$z \cdot v \times B = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.5)$$

Da die Feldlinien senkrecht zur Flugrichtung der Ionen stehen, kann das Kreuzprodukt vereinfacht werden:

$$z \cdot v \cdot B = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6.6)$$

$$r = \frac{mv}{zB} \quad (6.7)$$

Mit Gleichung (6.3) folgt

$$r = \sqrt{\frac{m}{z} \cdot \frac{2U_B}{B^2}} \quad (6.8)$$

$$\frac{m}{z} = \frac{r^2 B^2}{2U_B} \quad (6.9)$$

Nach der als *massenspektrometrische Grundgleichung* bezeichneten Gleichung (6.9) ist das Masse/ Ladungs-Verhältnis also abhängig von der Magnetfeldstärke, dem Ablenkradius und der Beschleunigungsspannung. Somit ergeben sich durch Variation der Variablen drei Möglichkeiten, das m/z-Verhältnis zu bestimmen, wobei die Veränderung von U_B nicht zur Anwendung kommt.

Nimmt man in der Grundgleichung (6.9) die Magnetfeldstärke B und die Beschleunigungsspannung U_B als konstant an, so ist das Masse/Ladungs-Verhältnis direkt proportional zum Quadrat der Ablenkradien der einzelnen Massen:

$$\frac{m}{z} = konst. \cdot r^2 \quad (6.10)$$

Bei diesem Verfahren wurde früher zum Ionennachweis z.B. eine Photoplatte benutzt, auf der entsprechend der Anzahl der auftreffenden Ionen verschieden starke Schwärzungen auftreten. Die Abstände der Punkte stehen dabei zu den registrierten Massen in Beziehung. Diese Nachweismethode ist ungenau und wird heute nicht mehr angewandt.

Wird statt der Magnetfeldstärke B der Ablenkradius konstant gehalten, folgt

$$\frac{m}{z} = konst. \cdot B^2 \quad (6.11)$$

Somit ist für die Bestimmung von $\frac{m}{z}$ nur das Variieren (scan) der Magnetfeldstärke B notwendig. Hierbei wird am Ende der Flugbahn nur noch ein Ionenauffänger, ein sogenannter FARADAY-Auffänger, oder ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) angebracht. Die von beiden Geräten erzeugten elektrischen Signale (s.u.) werden heute im Allgemeinen durch einen direkt angeschlossenen Computer gespeichert und zu Spektren und Peaklisten ausgewertet.

6.1.4 Ionennachweis

Faraday-Auffänger

Der prinzipielle Aufbau eines FARADAY-Auffängers (engl. faraday cup, FC) ist recht einfach. Der Ionenstrahl wird in einen Metallbecher, den sogenannten Faradaybecher, geleitet, der auf einem konstanten Potential gehalten wird. Die aufgefangenen Ionen erzeugen einen Strom, der mit Hilfe eines hochohmigen Widerstands von 10^9 bis 10^{11} Ohm in Spannung umgewandelt wird.

Der Vorteil des FARADAY-Auffängers liegt in der Möglichkeit, den Ionenstrom absolut zu messen. Seine Empfindlichkeit ist zeitlich konstant und nicht massenabhängig. Nachteile sind die geringe Nachweisempfindlichkeit und die lange Reaktionszeit, durch die eine entsprechend längere Messzeit nötig ist. Dieser Detektor wird nur noch in der Isotopen-MS eingesetzt.

Sekundärelektronen-Vervielfacher

Mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) kann eine Signalverstärkung von bis zu 10^6 erreicht werden. Die Ionen treffen hierbei auf die Oberfläche einer Elektrode und schlagen Elektronen aus ihr heraus, die wiederum auf eine andere Elektrode höheren Potentials treffen und dort weitere Elektronen herausschlagen. Diese speziellen Elektroden werden als Dynoden bezeichnet. Das so verstärkte Signal kann wieder gemessen werden. Der Vorteil gegenüber dem Faraday-Cup liegen in der Messgeschwindigkeit und der hohen Verstärkung des Stromes.

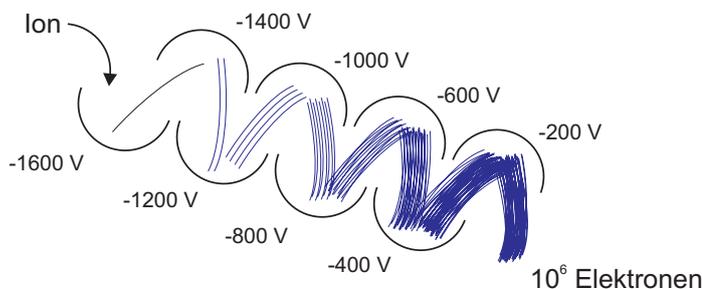
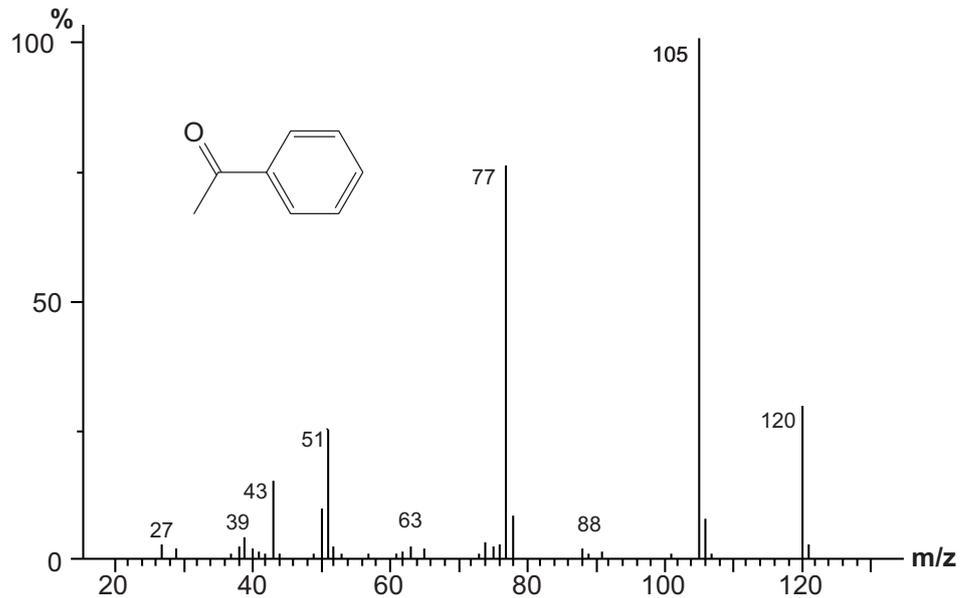


Abbildung 6.3
Funktionsschema eines
Sekundärelektronenvervielfachers

6.2 Grundlagen der Spektreninterpretation

Mit einem Massenspektrometer, wie es oben beschrieben wurde, entstand das EI-Massenspektrum von Acetophenon (Abbildung 6.4). Es soll zur Erläuterung einiger Begrifflichkeiten herangezogen werden.

Abbildung 6.4
Massenspektrum von
Acetophenon



Die Darstellung des Spektrums erfolgt immer so, dass der intensivste Peak auf 100% normiert wird. Alle anderen Signale werden relativ zu diesem *Basispeak* umgerechnet. Der Basispeak im Spektrum von Acetophenon liegt bei $m/z=105$

Ein weiterer wichtiger Peak ist der des *Molekülions* $M^{+\bullet}$. Dies ist immer der Peak der höchsten Massenzahl, in Abb. ?? also bei $m/z=120$. Weitere mögliche Molekülionen sind dabei z.B. sog. $[M+H]^+$ -Signale, die durch Anlagerung eines H^+ an das Molekülion entstehen. Bei der Wahl des Molekülions ist darauf zu achten, dass alle Fragmente von $M^{+\bullet}$ eine sinnvolle Massendifferenz haben und dass $M^{+\bullet}$ alle Elemente enthält, die in den Fragmenten festzustellen sind.

Mit Hilfe der sogenannten *Stickstoff-Regel* kann man erste Aussagen über das Molekül-Ion machen. Sie gibt für Moleküle der allgemeinen Summenformel $C_uH_vN_wO_xHal_yS_z$ Auskunft über die mögliche Anzahl von Stickstoff-Atomen. Ist die Masse des Molekül-Ions geradzahlig, spricht dies für eine gerade Zahl N-Atome ($w=0,2,4,\dots$), ist sie jedoch ungeradzahlig, kann man auf eine ungerade Zahl ($w=1,3,5,\dots$) schließen. Die besondere Bedeutung des Stickstoffs, die auch noch bei einigen Kationen wie Co^{2+} oder Cu^{2+} festzustellen ist, liegt an der Kombination aus gerader Massenzahl und ungerader Wertigkeit.

Im Spektrum sieht man noch weitere Peaks bei $m/z=43$, 51 und 77. Diese können, ebenso wie der Basispeak bei $m/z=105$, charakteristischen Fragmenten zugeordnet werden. Auf die Entstehung dieser Fragmente wird in Kapitel 6.3 kurz eingegangen.

6.2.1 Isotopie

Organische Moleküle bestehen überwiegend aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und enthalten teilweise Schwefel-, Phosphor oder Halogen-Atome. Wie Tabelle 6.1 zeigt, sind die meisten dieser Elemente keine monoisotopischen Elemente, sondern kommen in natürlichen Isotopenverhältnissen vor. Dies spiegelt sich auch in Massenspektren wieder.

Diese Elemente lassen sich grob in drei massenspektrometrisch relevante Gruppen einteilen:

- *monoisotopische Elemente*, wie ^{19}F , ^{31}P oder ^{127}I
- *Elemente mit stark überwiegenden Isotopen*, wie z.B. H (^1H), C (^{12}C), N (^{14}N), O (^{16}O)
- *Elemente mit zwei häufigen Isotopen*, wie S (^{32}S , ^{34}S), Cl (^{35}Cl , ^{37}Cl) oder Br (^{79}Br , ^{81}Br)

Element	Massenzahl	Rel. Häufigkeit in %	Exakte Masse [amu]	Chemisches Atomgewicht [g/mol]
H	1	99,99	1,007825	1,0079
D	2	0,01	2,014102	
C	12	98,93	12,000000	12,0107
	13	1,07	13,003355	
N	14	99,63	14,003074	14,0067
	15	0,37	15,000109	
O	16	99,76	15,994915	15,9994
	17	0,04	16,999132	
	18	0,21	17,999160	
F	19	100,00	18,998403	18,9984
Si	28	92,23	27,976927	28,0855
	29	4,68	28,976495	
	30	3,09	29,973770	
P	31	100,00	30,973762	30,9738
S	32	94,93	31,972071	32,0660
	33	0,76	32,971459	
	34	4,29	33,967867	
	36	0,02	35,967081	
Cl	35	75,78	34,968853	35,4527
	37	24,22	36,965903	
Br	79	50,69	78,918338	79,9040
	81	49,31	80,916291	
I	127	100,00	126,904468	126,9045

Tabelle 6.1

Isotopenmassen und -verteilungen häufig in der OC vorkommender Elemente

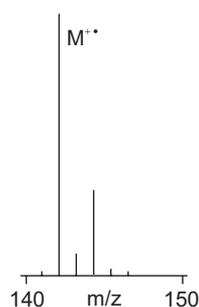


Abbildung 6.5
Bereich des Molekülions von
Parachloranisol

Die Aussage auf Seite 88, der Molekülpeak sei immer der Peak der höchsten Massenzahl, ist so nicht ganz richtig. Abbildung 6.5 zeigt den Bereich des Molekülions des Massenspektrums von Parachloranisol (C_7H_7ClO). Molekülionen organischer Moleküle sind niemals einzelne Signale. Die kleinen Peaks neben dem Molekülpeak sind auf die Isotope ^{13}C , 2H und ^{37}Cl zurückzuführen, so dass das Molekülionen immer als Gruppe von Signalen im Spektrum zu finden ist.

Der Anteil, den die verschiedenen Isotopen-Zusammensetzungen zur Gesamtintensität eines Peaks beisteuern, ist sehr verschieden und hängt von der Häufigkeit der Isotope ab. Viele Massenkombinationen können dabei aufgrund zu geringer natürlicher Häufigkeit vernachlässigt werden, wie z.B. dem theoretischen Peak bei $m/z=160$, der zur höchst möglichen Masse des Molekülions von Parachloranisol gehören würde. Die kleinen Peaks setzen sich unter anderem aus folgenden Isotopenkombinationen zusammen:

Tabelle 6.2
Präzisionsmassen einiger
Isotopenkombinationen von
Parachloranisol

	Summenformel	m/z	Masse
(1)	$^{12}C_7\ ^1H_7\ ^{35}Cl\ ^{16}O$	142	142.0185400
(2)	$^{12}C_6\ ^{13}C\ ^1H_7\ ^{35}Cl\ ^{16}O$	143	143.0219000
(3)	$^{12}C_7\ ^1H_7\ ^{35}Cl\ ^{17}O$	143	143.0227700
(4)	$^{12}C_7\ ^1H_6\ ^2H\ ^{35}Cl\ ^{16}O$	143	143.0248300
(5)	$^{12}C_7\ ^1H_7\ ^{37}Cl\ ^{16}O$	144	144.0155900
(6)	$^{12}C_7\ ^1H_6\ ^2H\ ^{35}Cl\ ^{17}O$	144	144.0290400
(7)	$^{12}C_5\ ^{13}C_2\ ^1H_7\ ^{35}Cl\ ^{16}O$	144	144.0252500
(8)	$^{12}C_6\ ^{13}C\ ^1H_7\ ^{37}Cl\ ^{16}O$	145	145.0189500
(9)	$^{12}C_4\ ^{13}C_3\ ^1H_7\ ^{35}Cl\ ^{16}O$	145	145.0286100

Die Isotopenpeaks sind charakteristisch für Verbindungen, die Elemente mit mehreren Isotopen enthalten (z.B. Brom und Chlor). Man kann über sie auf Art und Anzahl der Atome schließen. Abbildung 6.6 zeigt beispielhaft Isotopenverteilungsmuster verschiedener Kombinationen der Halogene Chlor und Brom.

Mit Hilfe des ^{13}C -Peaks bei $m/z=143$, also dem Peak, der genau einem ^{13}C -Atom im Molekül entspricht, kann man die Zahl der Kohlenstoff-Atome im Molekül abschätzen. Natürlich erhält man dadurch nur einen Näherungswert, da auch noch andere Isotopenkombinationen zur Intensität beitragen.

$$\text{Anzahl C} = \frac{\text{Intensität } ^{13}\text{C-Peak}}{\text{Intensität } M^{+\bullet}\text{-Peak}} \cdot \frac{1}{^{13}\text{C-Isotopenhäufigkeit } 1.1\%} \quad (6.12)$$

$$\text{hier: } = 8.496\% \cdot \frac{1}{1.1\%} = 7.7 \quad (6.13)$$

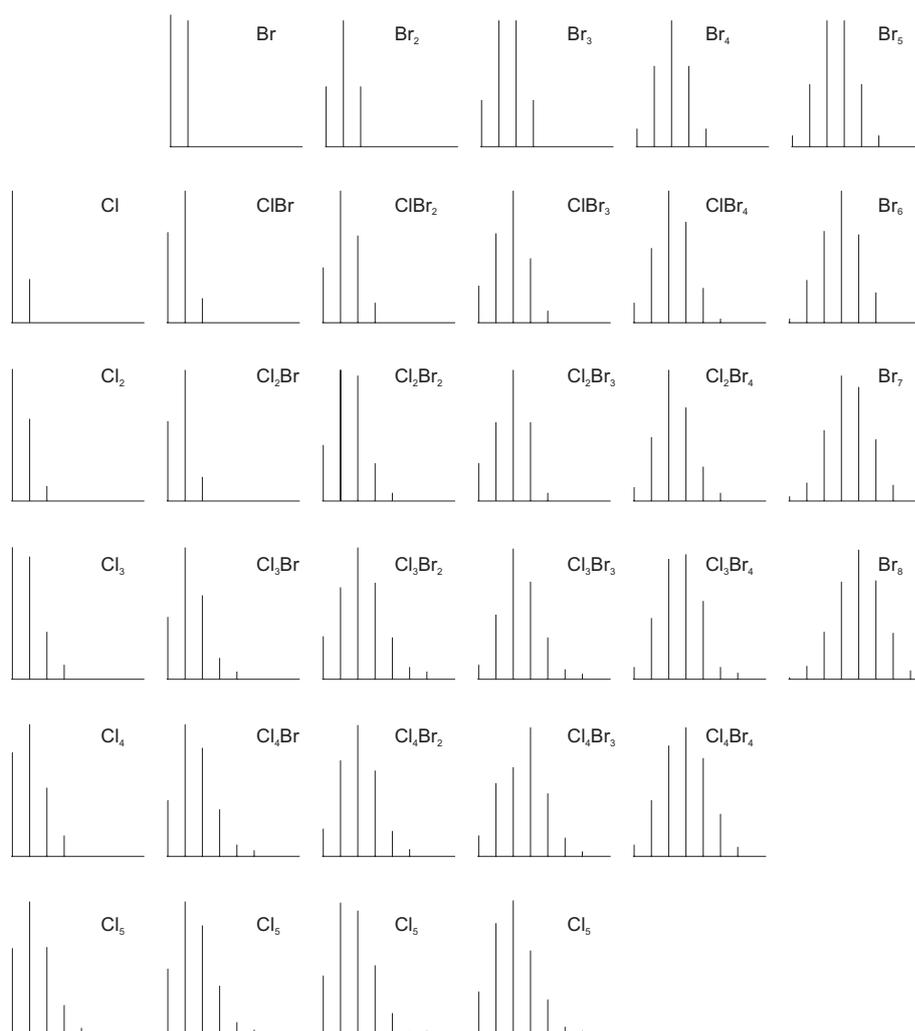


Abbildung 6.6
Isotopenverteilungsmuster
verschiedener Kombinationen
der Halogene Chlor und
Brom

6.2.2 Auflösungsvermögen

Einer Massenzahl können aber auch mehr als eine Verbindung zugeordnet werden. Für $m/z=44$ sind zum Beispiel mindestens fünf verschiedene Verbindungen denkbar (Tabelle 6.3).

Dies ist zunächst verwunderlich, da alle fünf Verbindungen aus insgesamt 34 Protonen und Neutronen und 34 Elektronen bestehen, die wiederum eine definierte Masse haben. Hier kommt der sogenannte *Massendefekt* zum Tragen. Verschmelzen Nukleonen zu einem Atomkern, so wird Energie frei - sozusagen die Bindungsenergie des Kerns. Nach EINSTEINS $E = m \cdot c^2$ äußert sich diese freiwerdende Energie als Massenverlust. Da dieser Massendefekt für jedes Atom charakteristisch ist, kann man aus der *Präzisionsmasse* genannten, exakten Masse eines Moleküls seine atomare Zusammensetzung ermitteln.

Diese geringen Massenunterschiede lassen sich nur durch eine hohe Auflösung unterscheiden. Das Auflösungsvermögen R ist dabei definiert als

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (6.14)$$

Tabelle 6.3

Genaue Massenzahlen einiger Ionen gleicher Massenzahl

Summenformel	Nominalmasse	Präzisionsmasse
$^{12}\text{C } ^{16}\text{O}_2$	44	43.9898
$^{12}\text{C}_2 \text{ } ^1\text{H}_4 \text{ } ^{16}\text{O}$	44	44.0262
$^{12}\text{C}_2 \text{ } ^1\text{H}_6 \text{ } ^{14}\text{N}$	44	44.0500
$^{12}\text{C}_3 \text{ } ^1\text{H}_8$	44	44.0626
$^{12}\text{C}_2 \text{ } ^{13}\text{C } ^1\text{H}_7$	44	44.0581

Hier ist m die Massenzahl der in Frage kommenden Verbindungen und Δm die aufzulösende Massendifferenz. Ein einfachfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer hat eine Auflösung von maximal $R=2000$, so dass CO_2 und $\text{C}_2^{13}\text{CH}_7$ noch aufgelöst werden könnten (benötigt würde $R=644$). Die Signale von $\text{C}_2^{13}\text{CH}_7$ und $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$ wären bei dieser Auflösung jedoch nicht mehr zu unterscheiden:

$$R(\text{CO}_2/\text{C}_2^{13}\text{CH}_7) = \frac{44}{44.0581 - 43.9898} = 644 \quad (6.15)$$

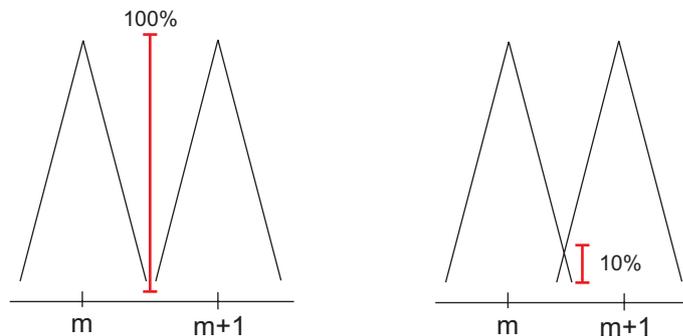
$$R(\text{C}_2^{13}\text{CH}_7/\text{C}_2\text{H}_6\text{N}) = \frac{44}{44.0581 - 44.0500} = 5432 \quad (6.16)$$

Je größer also die zu unterscheidenden Massen bzw. je kleiner die zu unterscheidenden Massendifferenzen, umso wichtiger wird eine hohe Auflösung. Dies wird schon im Vergleich von $m/z=44$ mit den bereits betrachteten Beispiel Parachloranisol deutlich. Um den Unterschied zwischen den Isotopenkombinationen 6 und 7 von $m/z=144$ (vgl. Tab. 6.2) aufzulösen, benötigt man eine Auflösung von

$$R_{6/7} = \frac{144}{144.0290400 - 144.0252500} = 37500 \quad (6.17)$$

Zwei Signale im Spektrum gelten per Definition dann als aufgelöst, wenn sie nicht mehr als 10% überlappen. Diese sogenannte 10%-Tal-Definition ist im Abb. 6.7 schematisch am Beispiel zweier Signale gleicher Intensität dargestellt.

Abbildung 6.7
Schematische Darstellung zur 10%-Tal-Definition



6.2.3 Das doppelt fokussierende Sektorfeld-Massenspektrometer

Wie bereits erwähnt, ist das Auflösungsvermögen eines *einfach fokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers* begrenzt. Das Magnetfeld wirkt auf

bewegte Ionen bezüglich ihrer Richtung wie eine Linse, bewirkt also eine Richtungsfokussierung. Bezüglich der Masse und der Energie der Ionen wirkt das Magnetfeld allerdings wie ein Prisma und erzeugt eine Massen- und Energiedispersion.

Das Vorschalten eines zylindrischen elektrischen Feldes vor das Magnetfeld des magnetischen Sektors wirkt wie ein Energiefilter auf den Ionenstrom. Für den Radius der Kreisbahn, auf der die Ionen im elektrischen Feld E abgelenkt werden, gilt:

$$F_E = F_Z \quad (6.18)$$

$$zE = \frac{mv^2}{r} \quad (6.19)$$

$$r = \frac{mv^2}{zE} = \frac{2E_{kin}}{zE} \quad (6.20)$$

Mit Gleichung (6.2) folgt

$$r = \frac{2U_B}{E} \quad (6.21)$$

Dieser sogenannte *elektrostatische Sektor* wirkt energiefokussierend und richtungsdispargierend, bewirkt aber keine Massentrennung! Die Massentrennung findet weiterhin im magnetischen Sektor statt. Stimmt man die Dispersionen der beiden Sektoren genau aufeinander ab, heben sie sich die Streuungen auf. Das Resultat ist eine Richtungs- und eine Energiefokussierung, weshalb man einen Aufbau wie Abbildung 6.8 als *doppeltfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer* bezeichnet. Hiermit kann eine theoretische Auflösung von $R=200000$ erreicht werden, die in der Praxis allerdings meist nicht erreicht und nicht benötigt wird.

Aus den Präzisionsmassen kann so per Hand oder mit Hilfe eines Computers die molekulare Zusammensetzung der Probe ermittelt werden. Die Zahl der möglichen Verbindungen ist dabei immer noch immens hoch, so dass in der Regel sinnvolle Einschränkungen zu Zahl und Art der Elemente vorgegeben werden sollten.

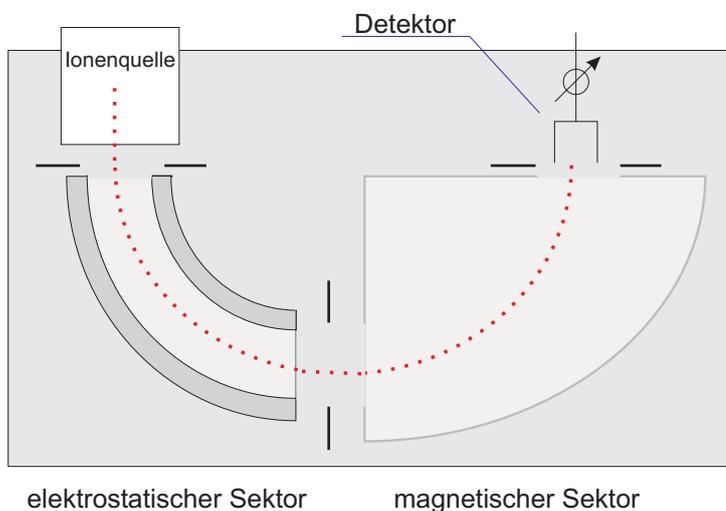
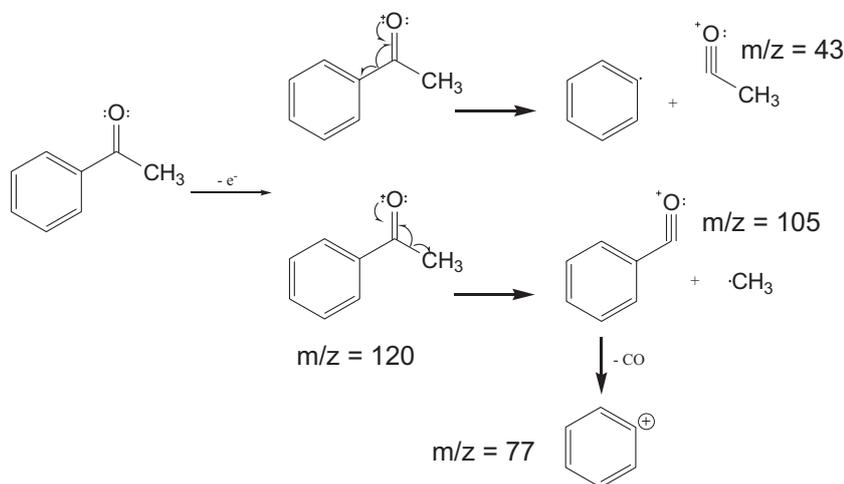


Abbildung 6.8
Schematischer Aufbau eines doppeltfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometers

6.3 Einflüsse auf die Intensität des Moleküliions

Bereits in Kapitel 6.2 wurden im Spektrum von Acetophenon (Abb. 6.4) die Peaks bei $m/z=43$, 51, 77 und 105 Fragmentionen zugeordnet. Abbildung 6.9 zeigt den Reaktionsverlauf der ablaufenden Fragmentierung von Acetophenon.

Abbildung 6.9
Fragmentierungsreaktionen
von Acetophenon



Durch die Elektronenstoßionisation wird, wie bereits besprochen, ein Elektron aus dem Molekül herausgeschlagen. Da jedoch mit einer Energie von 70 eV ionisiert wird, können auch Fragmentierungsreaktionen eingeleitet werden. Bei niedrigeren Elektronenenergien würde keine so starke Fragmentierung eintreten, da das Elektron eingefangen werden würde und ein $\text{M}^{\bullet-}$ entstünde. Dies erkennt man sehr schön anhand von Abbildung 6.10, die zwei Massenspektren von Octadecan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$) zeigt, die bei unterschiedlichen Elektronenenergien aufgenommen wurden.

Ein Beispiel für CO_2 -Verlust zeigt Abbildung 6.11. Das eigentliche Molekül (M 194) ist im Spektrum nicht zu sehen, man erhält stattdessen einen intensiven Peak bei $m/z=150$. Mit Hilfe anderer Ionisierungsmethoden lassen sich diese und andere Nachteile umgehen.

Auf weitere Fragmentierungsreaktionen soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, dies ist Inhalt der Vorlesung „Spektroskopie 2“. Vielmehr soll damit gezeigt werden, wie einfach eine Fragmentierung ablaufen kann.

Durch hohe Temperaturen kann vor, während oder nach der Ionisierung das Molekül(-ion) verändert werden, so dass der $\text{M}^{\bullet+}$ -Peak verändert wird. Abbildung 6.12 zeigt zwei Massenspektren des unverzweigten, gesättigten Kohlenwasserstoffs n-Heptadecan, die bei unterschiedlichen Ionenquellentemperaturen aufgenommen wurden.

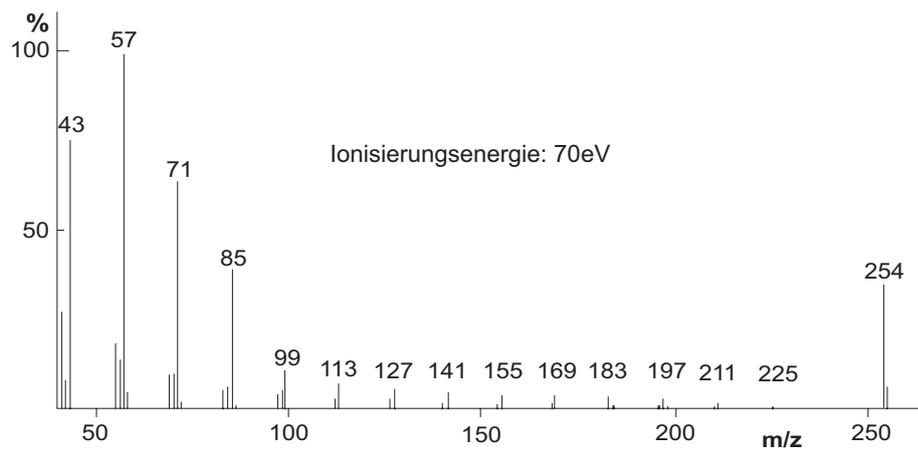


Abbildung 6.10
Massenspektren von
n-Octadecan bei
verschiedenen
Elektronenenergien

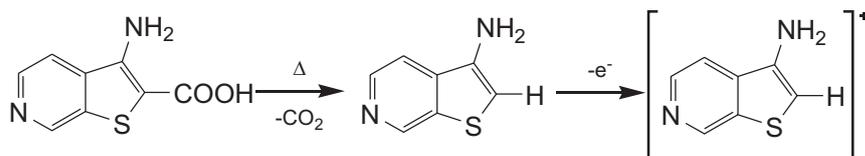
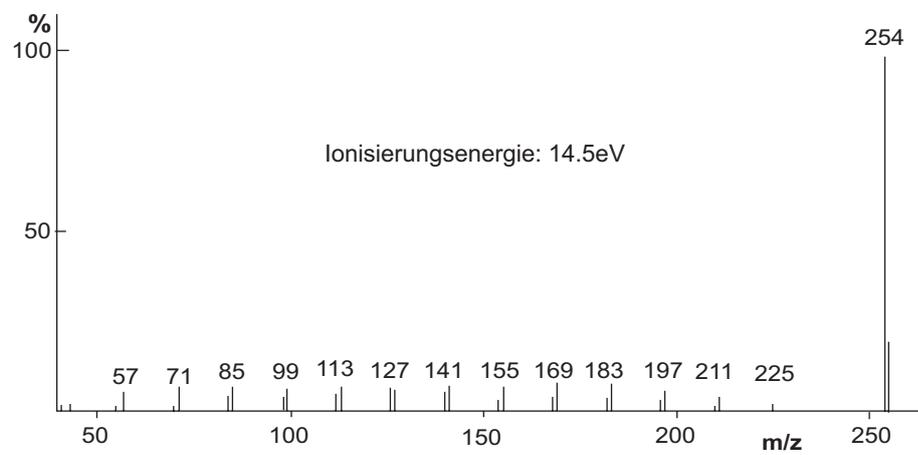


Abbildung 6.11
Beispiel für eine Zersetzung
vor der Ionisierung

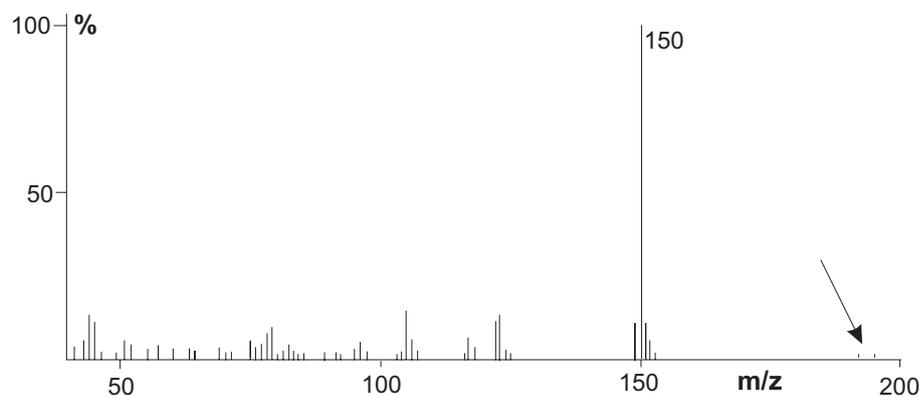
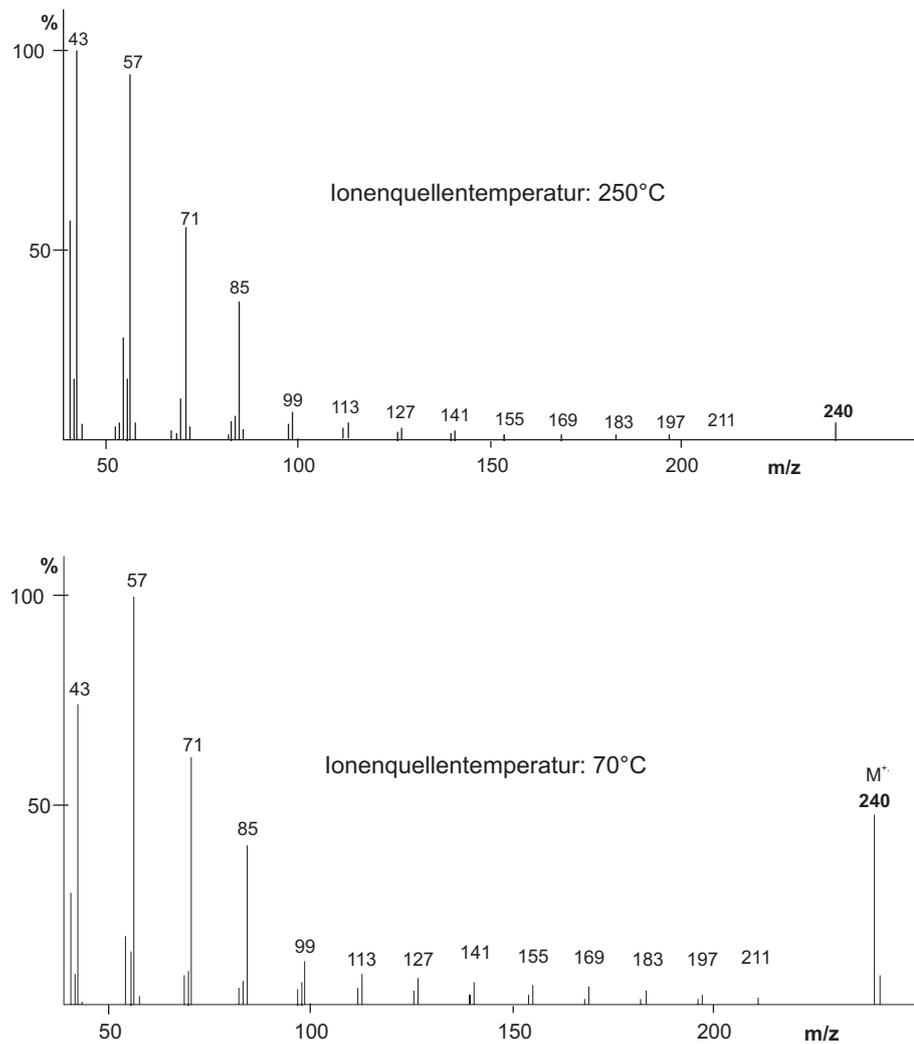


Abbildung 6.12
Massenspektren von
n-Heptadecan bei
verschiedenen
Ionenquellentemperaturen



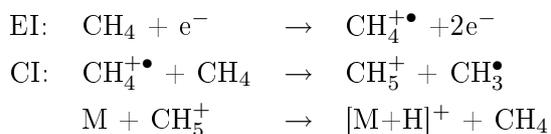
6.4 Weitere Ionisierungsverfahren

Weitere Ionisierungsverfahren wurden entwickelt, um Fragmentierungen zu unterbinden, um schwer verdampfbare Substanzen in die Gasphase zu bringen oder um überhaupt ein Molekülion zu erzeugen. In diesem Kapitel sollen einige gebräuchliche Methoden vorgestellt werden, deren Vor- und Nachteile am Ende noch einmal tabellarisch zusammengestellt sind. Jede Ionisierungsmethode hat dabei ihre Eigenarten in Bezug auf Probenmenge, Substanzeigenschaften wie Polarität und Löslichkeiten, Geschwindigkeit der Analyse usw. Je nach Methode erhält man unterschiedliche Spektren, über die man Rückschlüsse auf die Struktur des Probenmoleküls ziehen kann.

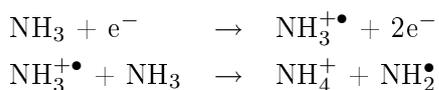
6.4.1 Chemische Ionisation (CI)

Bei der chemischen Ionisation wird die Probe nicht mit einem Elektronenstrahl beschossen, sondern es wird eine Reaktion in der Gasphase mit einem durch EI ionisierten Reaktantgas induziert. Als Reaktantgas nutzt man hierbei u. a. Ammoniak, Methan oder Isobutan.

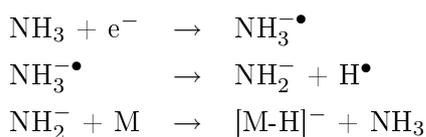
Durch Elektronenstoß wird z.B. aus Methan das Ion $\text{CH}_4^{+\bullet}$, das mit anderen Methan-Molekülen zu CH_5^+ weiterreagiert. Beim Stoß gibt das Ion seine Ladung an ein Probenmolekül ab.



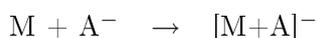
Mit Ammoniak als Reaktantgas läuft eine ähnliche Reaktion ab. Im *positiven Modus* entstehen durch Protonenübertragung durch NH_4^+ neben dem Molekülion $[\text{M}+\text{H}]^+$ auch $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$:



Im negativen Modus können mit Ammoniak auch $[\text{M}-\text{H}]^-$ -Ionen entstehen (Elektronen werden thermisch erzeugt):



Es ist auch möglich, dass sich Anionen wie Cl^- oder Br^- an das Molekül anlagern. Diese Anionen sind fast immer als Verunreinigungen enthalten:



Da je nach Wahl des Reaktantgases Unterschiede in der Molekül- und Fragmentionenbildung vorliegen, ist beim Auswerten eines Spektrums die Kenntnis des Reaktantgases und dessen Reaktionen von elementarer Bedeutung. Dies kann entsprechend zur Strukturanalyse genutzt werden.

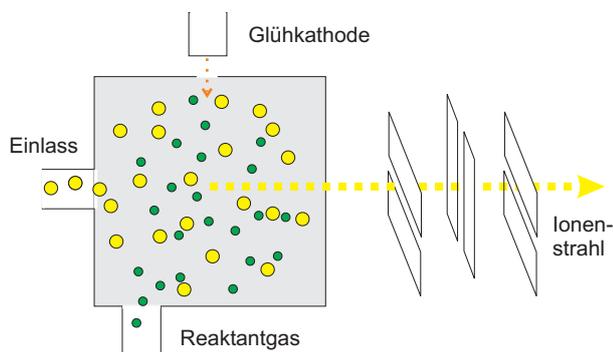


Abbildung 6.13
Schematischer Aufbau einer CI-Ionenquelle

Direkte chemische Ionisation (DCI)

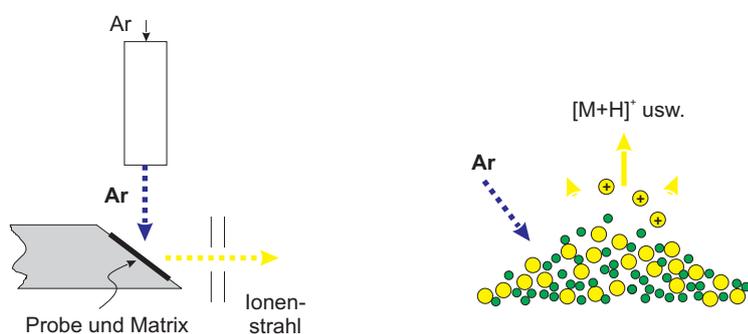
Bei der DCI-Technik wird im Gegensatz zur CI Technik ein dünner Film der Probensubstanz auf einen Wolframfaden aufgebracht und mit Hilfe der Schubstange in die Ionisationskammer gebracht. Durch Heizen des Drahtes

wird die Probe verdampft und anschließend unter CI Bedingungen ionisiert. Der Vorteil dieser Methode liegt in den höheren Temperaturen, die zur Ionisation verwendet werden können, wobei die thermische Belastung der Probe insgesamt geringer ist.

6.4.2 Fast Atom Bombardement (FAB)

Für schwer verdampfbare oder ionische Moleküle nutzt man diese Ionisierungsmethode. Ein Strahl schneller neutraler Atome oder geladener Ionen (z.B. Ar oder Cs^+) wird dabei auf eine Lösung der Probe in einem schwerflüchtigen Lösungsmittel (Matrix) geleitet. Aus der Probenschicht werden Ionen herausgeschlagen und in die Gasphase geschleudert. Diese Molekülionen können dann auf die übliche Weise analysiert werden.

Abbildung 6.14
Schematischer Aufbau einer FAB-Ionenquelle



Als Matrix-Substanzen werden z.B. Glycerin oder meta-Nitrobenzylalkohol verwendet. Im Spektrum finden sich immer Signale von protonen- oder natriumangelagerten Probemolekülionen, Matrixsignale und Signale von Clusterionen verschiedenen Typs. Im negativen Modus findet man Molekülionen des Typs $[\text{M}-\text{H}]^-$ und $[\text{M}+\text{A}]^-$.

6.4.3 Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI)

Bei dieser Methode wird die Probe, die fein verteilt in einer festen Matrix vorliegt, mit einem Laser, z.B. einem N_2 -Laser mit 337nm, beschossen. Mit einem Laserpuls wird der Matrix Energie zugeführt, die rasch auf die Probenmoleküle abgegeben wird. Die Probenmoleküle werden dadurch ionisiert und mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus dem Proben-Matrix-Gemisch gezogen. Dadurch werden sogenannte Plume (Plasma-Wolke) in die Gasphase geschleudert, die aus Matrixmolekülen, Analytmolekülen und Ionen und auch aus Fragmenten aller beteiligten chemischen Verbindungen, die im Spektrum als Untergrund zu sehen sind, besteht. Aus diesem Grund ist der Massenbereich bei MALDI nach unten hin eingeschränkt, da hier hauptsächlich Matrixfragmente zu finden sind.

Als Matrix dienen Verbindungen, die bei der Wellenlänge des eingesetzten Lasers eine gewisse Absorption zeigen, damit ein Großteil der einfallenden Energie abgeführt werden kann. Die genauen Prozesse der Probenionisation unterliegen aktuellen Forschungsbemühungen, und ihre Dimension würde deshalb den Rahmen sprengen.

Als Massenspektrometer eignet sich besonders das Flugzeit-Massenspektrometer (time-of-flight mass spectrometer, TOF, s.u.). Das TOF benötigt einen genau definierten Ionenpuls, der bei der MALDI-Technik bereitgestellt werden kann. Alle anderen Massenspektrometer benötigen zur Erfassung der Ionen einen kontinuierlichen Ionenstrahl.

6.4.4 Elektrospray-Ionisation (ESI)

Die ESI-Technik ist die schonendste bekannte Ionisierungsmethode. Hierbei wird eine Probelösung unter Atmosphärendruck durch eine Kapillare, an der Hochspannung (ca. 3-4kV) anliegt, versprüht. Bedingt durch das Hochspannungsfeld, findet an der Kapillarspitze eine Ladungstrennung statt. Je nachdem wie das Feld gepolt ist, werden die negativen oder positiven Ladungen über die Kapillare abgeführt. An der Spitze der Kapillare entsteht ein *Aerosol aus geladenen Tröpfchen* der Probe, auf dessen Oberfläche sich jetzt viele Ladungsträger befinden.

Gegen den Sprühnebel ist ein geheizter Stickstoff-Gegenstrom gerichtet, den man als *Trocknungsgas* (engl. dry gas) bezeichnet. Durch das Trocknungsgas wird das Lösungsmittel verdampft, so dass die Ladungen im Tröpfchen sich immer näher kommen. Durch die Coulomb-Abstoßung werden die Tröpfchen in noch kleinere zerrissen. Dieser Prozess wiederholt sich mehrere Male, bis völlig solvatfreie Probenmoleküle vorliegen. Diese können im positiven Mode als $[M + H]^+$, $[M + Na]^+$ und teilweise sogar als $[M + K]^+$ und im negativem Mode als $[M - H]^-$ oder $[M + Cl]^-$ im Spektrum identifiziert werden.

Die Überführung ins Massenspektrometer erfolgt ebenfalls durch eine Potentialdifferenz zwischen Eintrittsöffnung und weiteren Elektroden. Auf dem Weg in das MS wird durch differentielles Pumpen der Druck von Atmosphärendruck bei der Ionisation auf 10^{-5} mbar abgesenkt.

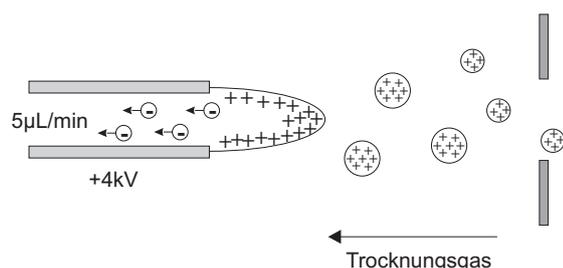


Abbildung 6.15
Funktionsweise einer
ESI-Ionenquelle

Die Probelösung wird mittels einer Spritzenpumpe oder HPLC-Anlage bereitgestellt. Als Lösungsmittel eignen sich besonders Alkohole wie Methanol oder Isopropanol, aber auch Acetonitril. Sollte die Probe darin nicht löslich sein, dann kann man auch Mischungen aus z.B. Chloroform/ Methanol und der Probe versprühen, wobei der Methanolanteil in der Lösung nicht unter 50-60 Volumenprozent liegen sollte, da die Lösung sonst nicht mehr „sprüht“. Die Besonderheit der ESI-Methode ist die Möglichkeit auch große Moleküle schonend ionisieren zu können, wobei auch Mehrfachladungen der Molekülonen möglich sind.

Ionisierungsmethode	ionisierende Teilchen	Ionen	Massen	Vorteile	Nachteile
Elektronenstoß-Ionisation (EI)	e^-	$M^{+\bullet}$ und Fragment-Ionen	bis 3500	- Fragmentierungssignale = Strukturinformation	- teilweise fehlt $M^{+\bullet}$ - (sehr) polare und hochmolekulare Substanzen nicht messbar
Chemische Ionisation (CI)	geladenes Reaktantgas z.B. NH_4^+	mit NH_4^+ $[M+H]^+$ $[M+NH_4]^+$	bis 3500		- sehr polare Substanzen nicht messbar
Fast-Atom-Bombardement (FAB)	z.B. Ar mit hoher E_{kin}	z.B. $[M+H]^+$ $[M+Na]^+$	bis 3500	- Messung polarer Substanzen - selten Fragmentionen	i.d.R. Matrix-Signale - Clusterionen
Elektrospray-Ionisation (ESI)	keine, da elektrochemisch	z.B. $[M+H]^+$ $[M+nH]^{n+}$ $[M+Na]^+$	bis 10^5	- häufig mehrfach geladene Ionen - Messung hochmolekularer Substanzen in Lsg. - selten Fragmentionen	- beschränkte Zahl von Lösungsmitteln
Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI)	keine, Laser	z.B. $[M+H]^+$ $[M+nH]^{n+}$	bis $5 \cdot 10^5$	- Best. hoher Massen	- große Anzahl Matrices

Abbildung 6.16

Übersicht häufig verwendeter Ionisierungsmethoden

6.5 Weitere Massenspektrometryen

Allgemein werden Massenspektrometryen nach ihrem Trennsystem, also dem Analysator, benannt. Das bereits eingehend besprochene Sektorfeld-Massenspektrometryen ist der älteste MS-Typ. Man zählt es zu den sogenannten scannenden Massenspektrometryen, bei denen immer nur Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses zum Detektor gelangen. Zu den scannenden MS zählt man auch das Quadrupol-Massenspektrometryen und das Ionenfallenspektrometryen. Aus der Klasse der nicht-scannenden Massenspektrometryen soll hier das Flugzeit-MS (TOF) näher vorgestellt werden.

6.5.1 Quadrupol-Massenspektrometryen

Quadrupol-Massenspektrometryen bestehen aus vier parallel zueinander angeordneten parabolischen Metallstäben, wobei die sich gegenüberliegenden jeweils elektrisch miteinander verbunden sind. An die Metallstäbe wird eine Gleichspannung U und eine hochfrequente Wechselspannung ($V \cdot \sin \omega t$) angelegt. Parallel zu den Metallstäben injizierte Ionen werden durch die elektrischen Felder abgelenkt.

Der Ionenstrahl wird innerhalb des Stabsystems zu Oszillationen angeregt, die massenabhängig sind. Nur Ionen mit einer kleinen Schwingungs-

amplitude (einem bestimmten m/z -Verhältnis) können das System somit passieren, alle anderen treffen auf die Stäbe. Durch Ändern der Spannungen können so unterschiedliche Massen durch das Stabsystem gelangen und dadurch gefiltert werden.

Der Vorteil dieses günstigen Analysators ist seine vielseitige Verwendbarkeit mit verschiedenen Ionenquellen. Der Massenbereich ist jedoch sehr eingeschränkt und es ist keine Hochauflösung möglich.

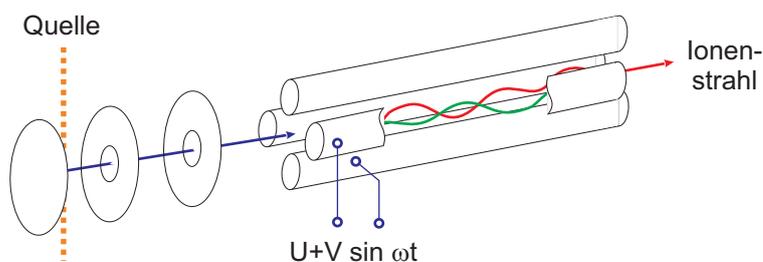


Abbildung 6.17
Funktionsweise eines
Quadrupol-
Massenspektrometers

6.5.2 Ionenfallen-Massenspektrometer

Eine Ionenfalle besteht aus zwei Endkappen- und einer mittleren Ringelektrode. Durch ein zeitlich variables elektrisches Feld, das durch hochfrequente Wechselspannung an der Ringelektrode und eine niedrige Gleichspannung an den Endkappen realisiert wird, können darin Ionen auf bestimmten, ihrem m/z -Verhältnis entsprechenden Bahnen „gefangen gehalten“ werden. Man kann es sich wie einen Potentialtopf in der Mitte der Ringelektrode vorstellen, in dem die Ionen gesammelt werden können.

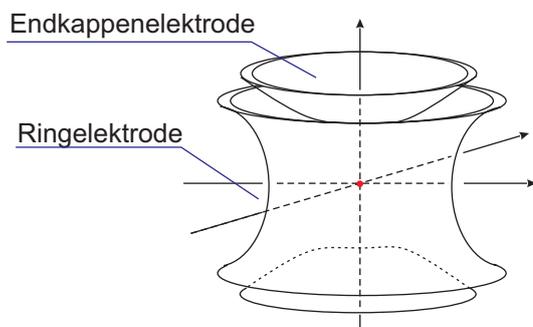


Abbildung 6.18
Funktionsweise einer
Ionenfalle

Hat man Ionen in der Ionenfalle eingefangen, kann man sie nach ihrem m/z -Verhältnis selektiv in einen Detektor schicken und auswerten. Alternativ kann man auch selektiv nur eine Masse in der Ionenfalle behalten und sie durch Zufuhr genügend hoher Energie fragmentieren. Die Fragmentionen können dann wie beschrieben zum Detektor geführt und ausgewertet werden. Diese Methode bezeichnet man MS/MS und allgemein als MS^n -Experiment, wobei n für die Anzahl der durchgeführten Fragmentierungsschritte steht. So können verschiedene Moleküle mit identischen Massen anhand unterschiedlicher Fragmentierungsmuster unterschieden werden, was neben den bereits beim Quadrupol genannten Vorteilen ein Pluspunkt der Ionenfalle ist.

6.5.3 Flugzeit-Massenspektrometer (ToF-MS)

Die Abkürzung ToF stammt aus dem englischen und steht für *time-of-flight*. Das Funktionsprinzip ist relativ simpel. Die nach der Ionisation beschleunigten Ionen haben alle die gleiche kinetische Energie und folglich verschiedene Geschwindigkeiten, wie die Herleitung vom Gleichung 6.3 zeigt:

$$v = \sqrt{\frac{2zU_B}{m}} \quad (6.3)$$

Lässt man die Ionen über eine genügend lange Strecke s im feldfreien Raum fliegen, dann werden die schwereren den Detektor später als die leichteren erreichen, wie eine einfache Umformung von 6.3 deutlich macht:

$$s = vt \quad (6.22)$$

$$t = s \cdot \sqrt{\frac{m}{2zU_B}} \quad (6.23)$$

Beim Flugzeit-Massenspektrometer wird nun ein *Ionenpuls* durch den feldfreien Raum geschickt und durch Messen der Flugzeit t das m/z -Verhältnis bestimmt. Der Massenbereich ist somit nahezu unbegrenzt. Die Nachweisempfindlichkeit ist sehr hoch, da alle erzeugten Ionen detektiert werden. Die Auflösung ist jedoch bei einfachen Geräten nur mäßig, erst mit einem zusätzlichen Reflektor (Abb. 6.20) steigt sie auf >10000 an. Der Reflektor im ToF gleicht die Flugbahn der Ionen an, die im Puls noch sehr diffusionsverbreitert ist. Interessant ist dieser Gerätetyp vor allem mit MALDI, da mit dieser Technik die benötigten Ionenpulse bereits erzeugt werden.

Abbildung 6.19
Funktionsschema eines
Flugzeit-Massenspektro-
meters
(ToF)

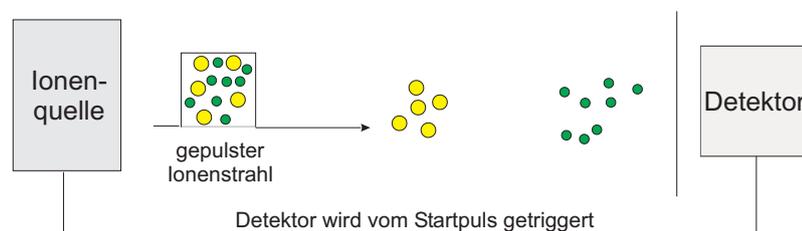
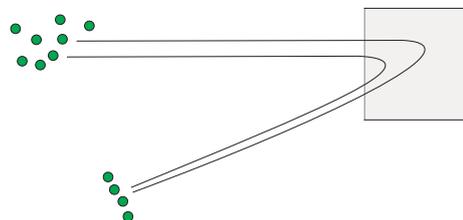


Abbildung 6.20
Funktion des Reflektors im
Flugzeit-MS



6.6 Verständnisfragen

Aus der Klausurensammlung zur Vorlesung „Physikalische Grundlagen der Spektroskopie 1“ stammen die folgenden Beispielfragen, die anhand des Skriptes gelöst werden können.

1. Welche Energie haben Elektronen bei der Elektronenstoßionisation? Was würde passieren, wenn deren Energie deutlich geringer oder deutlich größer wäre?
2. Geben Sie die Masse des Moleküls von Dichlorbenzol an.
3. Warum werden in der MS Ionen beschleunigt? Mit wieviel Volt?
4. Geben Sie für Dichlorbenzol und Dibrombenzol die im Massenspektrometer gemessenen Massen für die Molekülionen, ihre elementaren Zusammensetzungen und die ungefähren Intensitätsverhältnisse an.
5. An einem Sektorfeld-MS (Magnetfeld) wird die Ionenquelle dort angeflanscht, wo sich normalerweise der Auffänger befindet, und der Auffänger entsprechend am Ionenquellenende. Lassen sich mit dieser Anordnung ohne weitere Änderungen ebenfalls Massenspektren registrieren (Begründung)? Wie sieht das bei einem doppelfokussierenden Massenspektrometer (Magnetfeld und elektrostatischer Sektor) aus?
6. Können beschleunigte Ionen ohne Ablenkung durch ein homogenes Magnetfeld fliegen? Begründung!
7. Geben Sie die Molekülionen von CH_2Cl_2 an (Massenzahl und Elementarzusammensetzung)
8. Bei der Elektronenstoßionisation haben die Elektronen in der Regel eine Energie von 70eV. Wie ändert sich ein Massenspektrum, wenn die Elektronen nur mit 15-20eV beschleunigt werden?
9. Wie gut muss das Vakuum in einem Massenspektrometer sein und warum?
10. Welche Änderungen am Massenspektrometer sind notwendig, um negativ statt positiv geladene Ionen mit einem einfach fokussierenden Massenspektrometer messen zu können?
11. Welche Ionen bewegen sich im Vakuum mit höherer Geschwindigkeit: Einfach geladene Ionen der Masse 200, die mit 3000 Volt beschleunigt werden, oder doppeltgeladene Ionen der Masse 300, die ein Potential von 2000 Volt durchlaufen haben?
12. Welche MS-Ionisierungsmethode würden Sie für Glucose wählen (Begründung)? Welche Ionentypen erwarten Sie?
13. Erläutern Sie den Unterschied zwischen dem massenspektrometrischen Molekulargewicht und der Präzisionsmasse am Beispiel von molekularem Stickstoff und Ethylen.
14. Geben Sie für die Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ das chemische Molekulargewicht, die Nominalmasse und die Präzisionsmasse an. Welche dieser Massenangaben wird in der Massenspektrometrie nicht benötigt und warum? ($\text{H}=1.007825\text{u}$ und 1.0079 g/mol ; $\text{C}=12.000\text{u}$ bzw. 12.0107 g/mol ; $^{79}\text{Br}=78.918338\text{u}$ bzw. 79.9040 g/mol)
15. Ein Massenspektrometer ist so ausgelegt, dass bei voller Beschleunigungsspannung und höchstem Magnetfeld Ionen bis $m/z=1200$ gemessen werden können. Was muß man tun, um Ionen der Masse 1800 nachzuweisen?
16. Beschreiben Sie kurz das Trennprinzip eines magnetischen Sektor- und eines Flugzeitmassenspektrometers.

17. Woran erkennt man im Massenspektrum das Molekülion?
18. Welche Ionisierungsmethode würden Sie verwenden, um die Verbindung $((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{S}^+\text{Cl}^-$ massenspektrometrisch zu untersuchen? Welche Ionentypen erwarten Sie dabei im Massenspektrum?
19. Warum und wie werden Ionen beim Flug durch ein Magnetfeld abgelenkt? Werden Ionen beim Flug durch ein Magnetfeld immer abgelenkt?
20. Warum benutzt man Elektronen mit 70eV Energie bei der Elektronenstoßionisation? Was passiert, wenn die Elektronenenergie geringer oder noch höher ist? Was geschieht mit der Restenergie, da die Ionisierungsenergie nur ca. 10eV beträgt?
21. Das Magnetfeld in einem NMR-Gerät ist ca. 10mal stärker als die Maximalfeldstärke in einem Sektorfeld-Massenspektrometer. Ist es möglich, Ionen durch das Magnetfeld des NMR-Gerätes hindurch zu schießen, Vakuum vorausgesetzt, ohne dass diese abgelenkt werden?
22. Erläutern Sie die Begriffe Molgewicht, massenspektrometrisches Molekulargewicht und Präzisionsmasse einer Verbindung. Worin unterscheidet sich das chemische Molgewicht einer Substanz von dem im Massenspektrometer gemessenen Molekulargewicht?
23. Kann man aus der Flugzeit von Ionen in einem Sektorfeld-Massenspektrometer deren Masse bestimmen?

Kapitel 7

Refraktometrie

Die Refraktometrie spielt heute bei der Konstitutionsermittlung keine Rolle mehr. Ihre Anwendungsbereiche liegen in der Identifizierung von Stoffen, Reinheitskontrollen und quantitativen Analysen von Gemischen.

7.1 Der Brechungsindex

Wenn ein Lichtstrahl in einem Winkel auf die Phasengrenzfläche zweier optisch verschiedener Medien trifft, wird er diese nicht geradlinig passieren, sondern um einen bestimmten Winkel abgelenkt. Ein Beispiel für eine solche Phasengrenzfläche ist der Übergang von Luft in Wasser, von Luft in Diamant oder von Wasser in Glas, also von einem optisch dünneren Medium in ein dichteres. Bei so einem Übergang ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts (Lichtgeschwindigkeit) um einen charakteristischen Faktor.

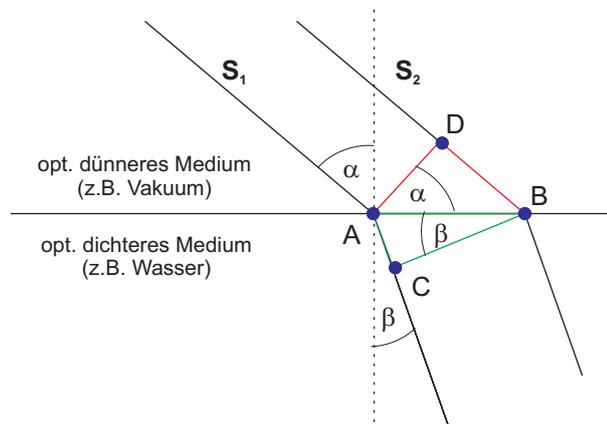


Abbildung 7.1
Lichtbrechung auf einer
Phasengrenzfläche

Abbildung 7.1 zeigt zwei Lichtstrahlen s_1 und s_2 , die jeweils in einem Winkel α zum Einfallslot auf die Phasengrenzfläche Vakuum/Materie treffen (Punkte A und B). Beide erfahren beim Übergang eine Ablenkung, so dass sie im Winkel β zum Einfallslot in die Materie eintreten. Da $\beta < \alpha$ ist, sagt man, das Licht wird beim Übergang vom optisch dünneren ins optisch dichtere Medium zum Einfallslot hin gebrochen.

Der Lichtstrahl s_2 benötigt für die Strecke \overline{DB} im Vakuum bei Lichtgeschwindigkeit c die Zeit τ . Der Lichtstrahl s_1 mit der Lichtgeschwindigkeit

c^* schafft in der gleichen Zeit die Strecke \overline{AC} :

$$\overline{DB} = c \cdot \tau \quad (7.1)$$

$$\overline{AC} = c^* \cdot \tau \quad (7.2)$$

Mit Hilfe von Abbildung 7.1 werden zwei weitere Beziehungen ersichtlich:

$$\sin \alpha = \frac{c \cdot \tau}{\overline{AB}} \quad (7.3)$$

$$\sin \beta = \frac{c^* \cdot \tau}{\overline{AB}} \quad (7.4)$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt die Definition des *Brechungsindex* n :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\frac{c \cdot \tau}{\overline{AB}}}{\frac{c^* \cdot \tau}{\overline{AB}}} = \frac{c}{c^*} \equiv n \quad (7.5)$$

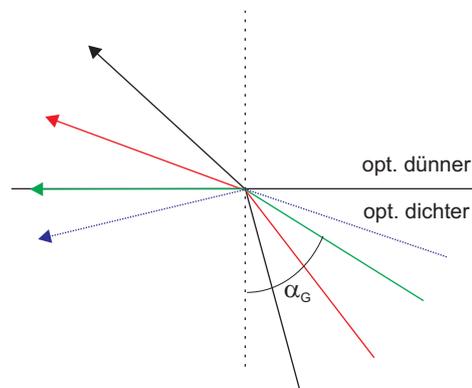
Medium	n_D^{20}
Vakuum	1
Luft	1.00072
Wasser	1.3330
Glas	1.613
Natriumchlorid	1.5421
Diamant	2.417
org.Flüssigkeiten	1.2 - 1.8
org.Feststoffe	1.3 - 2.5

Tabelle 7.1
Einige Brechungsindizes

Der Brechungsindex ist abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Kurzwelliges Licht wird stärker abgelenkt als langwelliges, so dass der Brechungsindex vereinbarungsgemäß bei einer Standardwellenlänge von 589nm, der gelben Natrium D-Linie, gemessen wird. Dies wird durch den Index D gekennzeichnet. Die Temperatur, bei der ein Brechungsindex gemessen wurde, wird als hochgestellter Index (in °C) angegeben. Der Brechungsindex n_D^{20} wurde also bei 589nm und 20°C gemessen. Tabelle 7.1 gibt eine Beispiele für Brechungsindizes verschiedener Stoffe.

Beim Übergang eines Lichtstrahls von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium wird der Lichtstrahl vom Einfallslot weg gebrochen, wie es in Abbildung 7.2 dargestellt ist. Betrachtet man diesen Übergang genauer, stellt man fest, dass ab einem bestimmten Winkel α_G keine Lichtstrahlen mehr in das dünnere Medium übergehen. Der Winkel α_G wird als *Grenzwinkel* bezeichnet. Für Lichtstrahlen, die mit einem Winkel $\alpha > \alpha_G$ auf eine entsprechende Phasengrenzfläche auftreffen, tritt Totalreflektion ein.

Abbildung 7.2
Zur Verdeutlichung des Grenzwinkels



7.2 Atomrefraktionen

Eine von Temperatur und Druck unabhängige Größe ist die sogenannte *Molrefraktion* r_M , deren Formel zunächst willkürlich erscheint, jedoch von LORENTZ und LORENZ 1880 bestätigt wurde.

$$r_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (7.6)$$

Hierbei ist ρ die Dichte und M die Molmasse des betreffenden Stoffes. Die Molrefraktion gibt den ungefähren Raumbedarf eines Mols des Stoffes in cm^3 an, der tatsächlich ausgefüllt wird. Sie ist somit für den gegebenen Stoff charakteristisch, da das Eigenvolumen unabhängig von Temperatur und Druck ist.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Molrefraktion additiv aus den beteiligten Atomen im Molekül zusammensetzt. Um die Molrefraktion eines Stoffes auszurechnen, müssen nur die Inkremente für Atome, die sog. *Atomrefraktionen*, und für Bindungen addiert werden (siehe Tabelle 7.2).

Gruppe	r_M	Gruppe	r_M
H	1.100	Br	8.865
C	2.418	I	13.900
Doppelbind. C=C	1.733	N prim. aliph. Amin	2.322
Dreifachbind. C≡C	2.398	N sek. aliph. Amin	2.499
O Carboxyl (C=O)	2.211	N tert. aliph. Amin	2.840
O Hydroxyl (O-H)	1.525	N prim. arom. Amin	3.21
O Ether/Ester C-O-	1.643	N sek. arom. Amin	3.59
S Thiocarbonyl C=S	7.97	N tert. arom. Amin	4.36
S Mercapto S-H	7.69	N Amide	2.65
F	1.000	-NO ₂	7.30
Cl	5.967	-C≡N	5.459

Tabelle 7.2
Atomrefraktionen

Als Beispiel soll die Molrefraktion der Essigsäure CH_3COOH errechnet werden:

$$4H = 4 \cdot 1.100 = 4.4 \quad (7.7)$$

$$2C = 2 \cdot 2.418 = 4.836 \quad (7.8)$$

$$C = O = 2.211 \quad (7.9)$$

$$O - H = 1.525 \quad (7.10)$$

$$r_M = \sum = 12.972 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (7.11)$$

Gemessen wird ein Brechungsindex von $n=1.3698$, die Molrefraktion berechnet sich nach Gleichung (7.6) zu $r_M = 12.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Man sieht, dass die Abweichung zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem Wert sehr gering ist. Doch reicht dieses Verfahren, um die Struktur zu beweisen?

Ausgehend von der Summenformel könnte es sich auch um Ameisensäuremethylester (CH_3OCOH) handeln.

$$4H = 4 \cdot 1.100 = 4.4 \quad (7.12)$$

$$2C = 2 \cdot 2.418 = 4.836 \quad (7.13)$$

$$C = O = 2.211 \quad (7.14)$$

$$C - O = 1.643 \quad (7.15)$$

$$r_M = \sum = 13.090 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (7.16)$$

Die Zuordnung der Struktur der Essigsäure ist also eindeutig, da die Abweichung zwischen gemessenem und errechnetem Wert für Ameisensäuremethylester zu groß ist.

Für Gemische setzt sich die Molrefraktion ebenfalls additiv aus den Molrefraktionen der einzelnen Komponenten zusammen.

$$r_{\text{Mischung}} = x_1 r_1 + x_2 r_2 + \dots \quad (7.17)$$

7.3 Das Refraktometer

Brechungsindizes können mit Hilfe eines sogenannten *ABBE'sches Refraktometers* mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0002$ gemessen (Abbildung 7.3) werden. Das *ABBE'sches Refraktometers* eignet sich für Flüssigkeiten mit Brechungsindizes zwischen n_D 1,3 bis 1,7.

Die zu untersuchende Probe wird zwischen zwei Prismen eingelassen. Ein Lichtstrahl (Natrium-Dampf-Lampe oder VIS) wird über einen Spiegel senkrecht auf das untere Prisma (1) geleitet, durch das er geradlinig hindurch geht und auf die Phasengrenzfläche von Prisma und Probe trifft. An dieser Stelle wird der Strahl abgelenkt und trifft auf die Phasengrenzfläche des zweiten Prismas. Von dort aus gelangt der Strahl über ein optisches System auf ein Okular.

Der Übergang von Prisma 1 in die Probe ist die entscheidende Stelle der Messapparatur, da hier der Übergang vom dichteren ins dünnere Medium vorliegt. Der Lichtstrahl wird entsprechend seinem Brechungsindex abgelenkt. Der Brechungsindex des Prismas sollte dabei immer größer als der der Probe sein. Bewegt man das Doppelprisma, so verändert sich der Brechungswinkel. Durch das Okular sieht man die Grenzlinie der Totalreflektion als Grenze zwischen einer hellen und einer dunklen Sehfeldhälfte.

Bei Verwendung von monochromatischem Licht ist die Grenzlinie als scharfe Linie zu sehen. Wenn dies nicht der Fall ist, also z.B. Sonnenlicht genutzt wird, erscheint im Okular ein Farbsaum, der durch Änderung der Stellung der Kompensatoren ausgeblendet werden kann.

Im Okular ist ein Fadenkreuz eingezeichnet. Stellt man das Prisma so ein, dass die Grenzlinie in der Mitte des Fadenkreuzes zu sehen ist, kann man auf einer, meist vom Hersteller kalibrierten Skala den Brechungsindex der Probe ablesen. Für bestimmte Anwendungen kann die Skala auch auf andere Größen der Probe (z.B. Zuckergehalt) eingestellt sein.

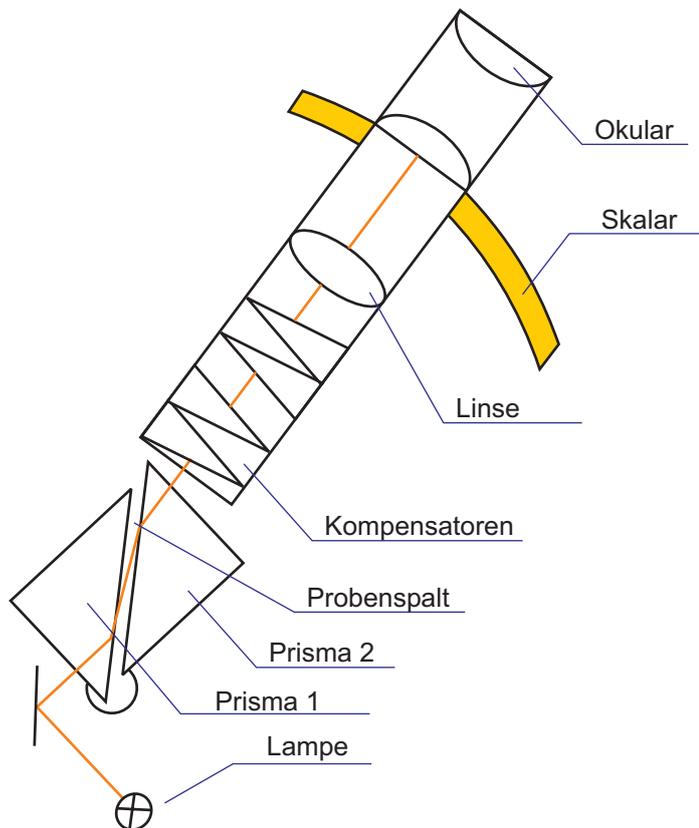


Abbildung 7.3
ABBE'sches Refraktometer

7.4 Anwendungen

Wie bereits erwähnt, findet die Refraktometrie in der Strukturaufklärung kaum noch Anwendung. Man kann aber über den Brechungsindex einer Lösung zum Beispiel deren Zucker- oder Fettgehalt oder den Alkoholgehalt bestimmen. Möglich ist dies, da der Brechungsindex konzentrationsabhängig ist. Ein anderer Anwendungsbereich ist die Reinheitsprüfung von z.B. Glycerin, ether. Ölen, Wachsen und Fetten. Im Weinanbau nutzt man die Refraktometrie zur Reifeprüfung.

7.5 Verständnisfragen

Aus der Klausurensammlung zur Vorlesung „Physikalische Grundlagen der Spektroskopie 1“ stammen die folgenden Beispielfragen, die anhand des Skriptes gelöst werden können.

1. Welche Phasengrenze ist im ABBE'schen Refraktometer entscheidend?
2. Sie messen den Brechungsindex einer Zuckerlösung einmal mit einem Refraktometer mit Quarzprismen bzw. mit Diamantprismen. Was stellen Sie fest?
3. Ist der Grenzwinkel für die Totalreflexion für Glas und Diamant gleich oder unterscheiden sie sich? (Begründung)
4. Wie ist der Brechungsindex definiert? Welchen Vorteil oder Nachteil hätte ein Refraktometer mit Prismen aus Diamant?

Kapitel 8

Polarimetrie

Für eine lange Zeit war die Polarimetrie die einzige instrumentelle Methode um Strukturinformationen zu erlangen. Zusammen mit der Refraktometrie und der Schmelzpunktermittlung wurde sie lange zur Reinheitsprüfung eingesetzt. Heute ist sie vor allem für enantioselektive Synthesen in der organischen und anorganischen Chemie wichtig zur Bestimmung der optischen Aktivität.

8.1 Linear polarisiertes Licht

Aus der organischen Chemie ist das Phänomen der optischen Aktivität in Zusammenhang mit der Chiralität bereits bekannt. Enantiomere Moleküle zeigen optische Aktivität, d.h. sie drehen die Ebene des linear polarisierten Lichts um einen spezifischen Winkel. Was heißt nun aber optische Aktivität und welche Ebene wird gedreht?

Unpolarisiertes Licht kann man als transversale, elektromagnetische Wellenbewegung beschreiben. Die Feldvektoren des elektrischen Feldes \vec{E} und des magnetischen Feldes \vec{B} stehen dabei senkrecht aufeinander und ebenfalls senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Die Ausbreitungsrichtung und die Vektoren \vec{E} und \vec{B} bilden ein sogenanntes „*orthogonales Dreibein*“ (Abbildung 8.1).

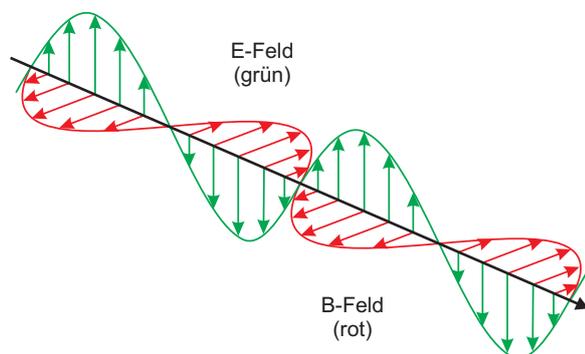


Abbildung 8.1
Ausbreitung einer
elektromagnetischen Welle

Die vom elektrischen Feldvektor \vec{E} und der Ausbreitungsrichtung dieser transversalen Welle aufgespannte Ebene definiert man als Schwingungsebene, die Ebene aus Ausbreitungsrichtung und dem magnetischen Feldvektor \vec{B} als Polarisationssebene.

Elektromagnetische Wellen sind immer „zirkular polarisiert“, d.h. der Feldstärkevektor dreht sich gleichmäßig um die Achse der Ausbreitungsrichtung. Eine Welle kann dabei aber nur rechts- oder links-zirkular polarisiert sein. Per Definition dreht sich der E-Feldvektor einer rechts-zirkular polarisierten Welle im Uhrzeigersinn um die Ausbreitungsrichtung (Blick in Ausbreitungsrichtung), der E-Feldvektor einer links-zirkular polarisierten Welle entsprechend gegen den Uhrzeigersinn. Da die Atome einer Lichtquelle ungeordnet und völlig unabhängig voneinander abstrahlen, überlagern die ausgesandten Wellenzüge zufällig und ohne Regelmäßigkeit, so dass das Licht unpolarisiert erscheint.

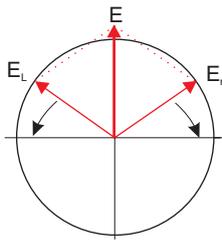


Abbildung 8.2
Zusammensetzung von linear polarisiertem aus zirkular polarisiertem Licht

Von linear polarisiertem Licht spricht man, wenn das E-Feld nur in einer Richtung schwingt und sich diese Richtung nicht ändert. Man kann sich dies als Kombination aus rechts- und links-zirkular polarisierten Licht gleicher Amplitude und Winkelgeschwindigkeit vorstellen. Der durch die Überlagerung entstehende Summenvektor entspricht dabei dem E-Feldvektor des linear polarisierten Lichts (Abb. 8.2).

In einem optisch aktiven Medium haben rechts- und linkszirkulare Wellen unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten bzw. einen unterschiedlichen Brechungsindex. Die Durchlaufzeit durch die Probe ist also für die beiden Wellen unterschiedlich, d.h. sie kommen zeitversetzt am Ende der Probe an. Für den Zeitunterschied Δt gilt dann:

$$\Delta t = \frac{d}{c_l} - \frac{d}{c_r} = d \frac{|n_l - n_r|}{c} \quad (8.1)$$

Der Phasenunterschied ergibt sich damit zu

$$\Delta\varphi = 2\pi\nu\Delta t \quad (8.2)$$

$$= 2\pi\nu d \frac{|n_l - n_r|}{c} \quad (8.3)$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda} d |n_l - n_r| \quad (8.4)$$

Die Differenz der Brechungsindizes ist jedoch schlecht bis nicht messbar. Was jedoch gemessen werden kann ist der Winkel α , um den die Ebene des linear polarisierten Lichts gegenüber der z-Achse gedreht wurde. Abbildung 8.3 soll dies verdeutlichen.

$$\alpha = \frac{\Delta\varphi}{2} = \frac{\pi d}{\lambda} |n_l - n_r| \quad (8.5)$$

Abbildung 8.3
Drehung des linear polarisierten Lichts



Mit dem mit Hilfe eines Polarimeter gemessenen Winkel α lässt sich die *spezifische Drehung* $[\alpha]_{\lambda}^T$ einer Substanz ermitteln:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{\rho \cdot d} = \frac{100\alpha}{c \cdot d} \quad (8.6)$$

Dabei ist ρ die Dichte des Stoffes, d die Dicke der Küvette und c die Konzentration des Stoffs in der Lösung. Für den Vergleich optisch aktiver Substanzen eignet sich besser der molare Drehwert $[\alpha]_M$:

$$[\alpha]^M = \frac{M \cdot [\alpha]_{\lambda}^T}{100} \quad (8.7)$$

Der spezifische Drehwinkel hängt jedoch nicht nur von der gemessenen Verbindung, sondern auch von der Temperatur und der Wellenlänge des verwendeten monochromatischen Lichts ab. Der Standard ist dabei auf 20°C und die Wellenlänge der Natrium-D-Linie festgelegt. Diese Daten werden entsprechend angegeben: $[\alpha]_D^{20}$

Die optische Reinheit eines Stoffes kann mit Hilfe des Drehwinkels wie folgt bestimmt werden:

$$p = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_{\text{Reines Enant.}}} \quad (8.8)$$

8.2 Aufbau und Funktion eines Polarimeters

Der Drehwinkel wird mit einem *Polarimeter* gemessen. Wie Abbildung 8.4 zeigt, ist der Aufbau sehr einfach. Licht einer Natrium-Dampfampe wird durch eine Sammellinse fokussiert und durch ein NICOL'sches Prisma geleitet. Dieses spezielle Prisma bewirkt die lineare Polarisierung des Lichtstrahls, weshalb es hier auch als „Polarisator“ bezeichnet wird. Nachdem der Lichtstrahl die Probe passiert hat, trifft er auf ein zweites (drehbares) NICOL'sches Prisma, den Analysator, und dann auf ein Okular.

Wenn die Probe die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtstrahls nicht oder um 180° gedreht hat, geht er ungeschwächt durch das zweite NICOL'sches Prisma hindurch. Wenn die Schwingungsebene um 90° oder 270° gedreht wurde, dann gelangt kein Licht hindurch. Vor einer Messung werden die beiden Prismen gekreuzt gestellt, so dass kein Licht auf den Analysator trifft. Nachdem die Probe in einer Küvette eingesetzt wurde, wird der Analysator soweit gedreht, bis Licht durchtrifft. Aus der Stellung des Analysators zum Polarisator kann somit der Drehwinkel ermittelt werden.

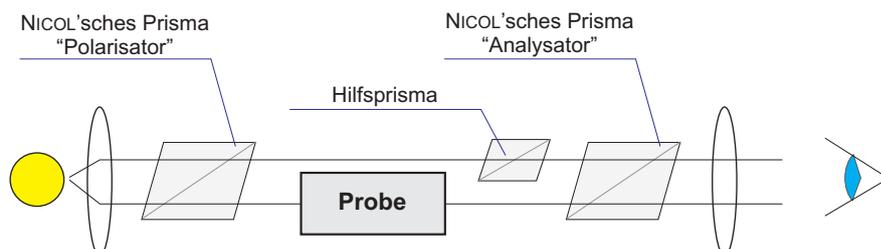
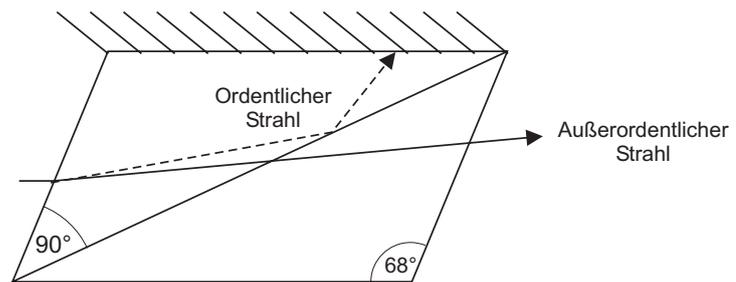


Abbildung 8.4
Schematischer Aufbau eines Polarimeters

Da das menschliche Auge maximale Dunkelheit nur schlecht erkennen kann, arbeitet man meist mit dem Polarimeter nach der Halbschattenmethode. Hierbei wird ein zusätzliches Hilfsprisma (auch ein NICOL'sches Prisma) in den Strahlengang eingesetzt. Ein Teil des linear polarisierten Lichts wird durch dieses Hilfsprisma geleitet und so dessen Polarisations Ebene um einige Grad gedreht, der andere Teil durchquert die Probe. Beide Strahlen durchlaufen den Analysator und werden danach in getrennten Teilen des Sichtfensters angezeigt. Beide Sichtbereiche werden durch Drehen des Analysators auf gleiche Helligkeit eingestellt und der Drehwinkel abgelesen.

Ein NICOL'sches Prisma, wie es schematisch in Abbildung 8.5 gezeigt ist, besteht aus einem Kalkspat-Einkristall (CaCO_3), der besonders geschliffen sein muß. Er wird geteilt und mit Gummi arabicum, eine der ältesten bekannten Gummi-Arten aus verschiedenen Arkazienarten, wieder zusammengeklebt. Hierbei ist der Brechungsindex des „Klebstoffs“ das Entscheidende. Polychromatisches Licht wird im Kristall in zwei verschiedene, linear polarisierte Lichtstrahlen gleicher Intensität geteilt. Durch verschieden starke Brechung entstehen ein ordentlicher und ein außerordentlicher Strahl. Der ordentliche Strahl wird am Kitt total reflektiert, von einer schwarzen Wand absorbiert und auf diese Weise entfernt. Der außerordentliche Strahl gelangt durch das Prisma hindurch und wird zur Messung verwendet.

Abbildung 8.5
Schematischer Aufbau eines
NICOL'schen Prismas



8.3 Verständnisfragen

Aus der Klausurensammlung zur Vorlesung „Physikalische Grundlagen der Spektroskopie 1“ stammen die folgenden Beispielfragen, die anhand des Skripts gelöst werden können.

1. Nennen Sie die Hauptkomponenten eines Polarimeters und deren Funktion.
2. Zeichnen Sie den Strahlengang eines unpolarisierten Lichtstrahls durch ein Nicol'sches Prisma.
3. Warum ändert sich die Ebene des linear polarisierten Lichts beim Durchlaufen optisch aktiver Materie? Was wird beim Zikular dichronismus gemessen?

Literatur

Die hier aufgeführten Bücher, Skripte und Internetquellen dienen direkt oder indirekt als Literaturquelle für dieses Skript.

1. ***Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie***

M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, 6., überarbeitete Auflage, Thieme-Verlag (2002)

Der „Hesse-Meier-Zeeh“ gilt als Standard-Werk für spektroskopische Methoden, die in der Organik Anwendung finden. Er umfasst IR/ Raman, UV/VIS, NMR, MS und Polarimetrie und beinhaltet neben den theoretischen Grundlagen viele Tabellen mit Schwingungswellenzahlen, chemischen Verschiebungen etc. Leider ist die Theorie der Kapitel UV/VIS und NMR sehr dürftig erklärt, zum Auffrischen von Grundkenntnissen aber geeignet.

2. ***Grundlagen der Spektroskopie***

R. Demuth, F. Kober, 1. Auflage, Diesterweg/Salle (1977)

Ein leider vergriffenes Buch über die Grundlagen spektroskopischer Methoden, das nicht nur IR, NMR, MS und UV/VIS, sondern auch andere Methoden wie Photoelektronenspektroskopie und Beugungsmethoden umfasst.

3. ***Ein- und zweidim. NMR-Spektroskopie - Eine Einführung***

Horst Friebolin, 3. Auflage, Wiley-VCH Weinheim (1999)

Dieses Buch bietet eine gut verständliche Einführung in die NMR-Spektroskopie. Acht Kapitel liefern gute Erklärungen zur eindimensionalen ^1H - und ^{13}C -NMR, weitere sieben vertiefen die Kenntnisse mit zweidimensionaler NMR und z.B. medizinischen Anwendungen. Sehr zu empfehlen.

4. ***NMR Spectroscopy - Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry***

Harald Günther, 2nd Edition, John Wiley & Sons (2001)

Englischsprachige Einführung in die NMR-Spektroskopie, die in der neuen Auflage um viele Informationen zu 2D-NMR, Festphasen-NMR, NMR-Bildgebung uvm. erweitert wurde. Für den fortgeschrittenen Leser zu empfehlen.

5. ***Physikalische Chemie***

Peter W. Atkins, 3., korrigierte Auflage, Wiley-VCH Weinheim (2002)

Dieses Buch befindet sich i.d.R. im Regal eines Drittsemesters und ist für die Bereiche IR/Raman, UV/VIS und in Teilen auch NMR

durchaus einen Blick wert. An einigen Stellen wird jedoch auf Kapitel der Quantenmechanik zurückgegriffen.

6. ***Organische Chemie***

K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, 3. Auflage, Wiley-VCH Weinheim (2000)

Der Vollhardt liefert allenfalls eine Einführung in die Bereiche NMR und UV/VIS, ist aber ebenfalls im Regal der meisten Studenten im 3. Semester vorhanden.

7. ***Praktische Spektroskopie***

G. Gauglitz, Attempto-Verlag Tübingen (1983)

8. ***Einführung in die theoretische organische Chemie***

H.A. Staab, Verlag Chemie Weinheim (1966)

Ein herausragendes Buch zur physikalischen organischen Chemie, dass neben Mesomerie, Molekülorbitalen und zwischenmolekularen Wechselwirkungen auch über die Grundlagen der spektroskopischen Methoden NMR, IR, UV/Vis und ESR berichtet. Bemerkenswert: Zu den Korrekturlesen gehörten die Nobelpreisträger WITTIG und PAULING! Leider vergriffen.

9. ***Moderne Methoden der Spektroskopie***

J.M. Hollas, Vieweg Lehrbuch (1995)

10. ***Massenspektrometrie***

H. Kienitz, Verlag Chemie Weinheim (1968)

Ein sehr ausführliches, ebenfalls vergriffenes Buch, dass die Grundlagen gut darstellt. Leider ist es an einigen Stellen stark veraltet - so arbeitet heute z.B. niemand mehr mit Photoplattenspektren.

11. ***Massenspektrometrie***

J. Seibl, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt (1970)

12. ***Mass Spectrometry***

J.H. Gross, 1. Auflage, Springer-Verlag Berlin (2004)

Die einzige Quelle zur MS, die noch nicht vergriffen ist.

13. ***Die Phänomene der Quantenmechanik***

W.-D. Stohrer, O. Koch, 6., korrigierte Version, Universität Bremen (2002)

14. ***SDBS - Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds***

Internet: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>

Eine großartige Sammlung von unterschiedlichen Spektren einer Vielzahl organischer Substanzen. Verwendete Messmethoden u.a. NMR, IR, Raman, Massenspektrometrie, ESR...

Stichwortverzeichnis

A

Abschirmung	
Einflüsse auf	61
Abschirmungskonstante σ	60
Absorption	
Infrarot	18
Radiowellen	55
UV/Vis	40
Analysator	83
Anisotropie	61, 74
Äquivalenz	
chemische	71
magnetische	71
Atomrefraktion	107
Aufenthaltswahrscheinlichkeit	42
Auflösungsvermögen	91
Aufspaltungsmuster	67f.
Auswahlregel	18, 27
Auxochrom	45

B

Basispeak	88
Bathochromer Effekt	45
Beschleunigungsspannung	85
Bindungsstärke	16
BOLTZMANN-Statistik	54
Brechungsindex	20, 106
Beispiele	106
Definition	106

C

^{13}C -Markierung	53
Charge-Transfer-Effekt	46
Chemische Verschiebung δ	61
Chiralität	111
Chopper	19
Chromophore	45
Clusterionen	98
CO_2 -Verlust	94
wave-Verfahren	55

D

Deformationsschwingung	21, 23
Desaktivierung	
strahlende	40
strahlungslose	40, 43
Dipolmoment	22
Dissoziationsenergie	17
Doppelbindungsäquivalente	73
Drehimpuls	51
Drehung, spezifische	113
Drehwert, molarer	113
Drehwinkel	113
Dynode	87

E

Eigendrehimpuls	51
Einfallslot	105
Einlasssystem	83
Elektronenübergang	38, 45
Elektronenanregung	38
Elektronenvolt (eV)	12
Elektrospray-Ionisation ESI	99
Emission	43
Emissionsspektrum	41, 44
Enantiomere	111
Extinktion E	36
Extinktionskoeffizient ϵ	37

F

FARADAY-Auffänger	87
Faradaybecher	87
Farbe	35
Farbstoff	47
Fast Atom Bombardement	98
FERMI-Resonanz	26
fingerprint-Bereich	26
Flammenfärbung	40
Flugzeit-Massenspektrometer	102
Fluoreszenz	40
Fourier-Transform-IR-Spektrometer	20
Fragmente	85

Fragmention 85, **94**
 FRANCK-CONDON-Prinzip 42
 Freiheitsgrad 23

G

Glühkathode 85
 Gleichgewichtsabstand 17
 Global 19
 Grenzwinkel 106
 Grundschiwingung 18
 Verhältnis γ 52

H

Halbschattenmethode 114
 Effekt 45
 Effekt 45
 Hypsochromer Effekt 45

I

Impulslänge 55
 Impulswinkel 56
 Indikator 47
 Inkremente
 Atomrefraktion 107
 NMR 63
 Integral 64
 internal conversion 41
 intersystem crossing 41
 Ionenerzeugung 83
 Ionenfalle 101
 Ionennachweis 83
 Ionenpuls 102
 Ionisation 83, **96**
 Übersicht 100
 Chemische, CI 96
 Elektronenstoß-, EI 83, **85**
 Elektrospray-, ESI 99
 Fast Atom Bombardement, FAB 98
 MALDI 98
 Ionisationskammer 84
 Ionisierungsenergie 85
 Ionisierungsmethoden *siehe* Ionisation
 IR-Filter 37
 IR-Spektroskopie 15
 IR-Spektrometer 18
 Isosbestischer Punkt 49
 Isotopie 89
 Häufigkeit 89
 Isotopenverteilungsmuster 90
 Verteilung 89

K

Kapillare 99
 Karplus-Kurve 69
 Kern-Zeemann-Niveaus 54
 Kerndipol 53
 Kernladungszahl 52
 Kombinationsschiwingung 26
 Kompass 53
 Komplementärfarbe 35
 Koordinatensystem
 Labor- 56
 Rotierendes 56
 Kopplung
 Fern- 69
 geminal 69
 Mehrfach- 71
 vicinal 69
 Kopplungskonstante 66
 Kopplungskonstanten **68**
 Kryomagneten 58

L

LAMBERT-BEER'sches Gesetz 36
 Lamorfrequenz ν_L 54f.
 Laserpuls 98
 Licht
 -absorption 36
 -brechung 105
 -geschwindigkeit 11, 105
 -linear polarisiertes 111
 -quant 18
 LORENTZ-Kraft 86
 Lumineszenz 40

M

m/z-Verhältnis 86
 Magnetfeld 53
 Magnetisches Moment μ 51
 makroskopische 54
 Magnetquantenzahl 53
 MALDI 98
 Masse/Ladungs-Verhältnis 86
 Massendefekt 91
 Massenspektrometrie 83
 Matrix 98
 Matrix-Substanzen 98
 Matrixsignal 98
 Molekülion *siehe* Molekülradikalkation
 Molekülorbital 38

- Molekülpeak . . . *siehe* Molekülradikalkation
Molekülradikalkation 85, **88**
Molrefraktion 107
Monochromator 19, 37
MORSE-Kurve 17
MSⁿ-Experiment 101
Multipllett 68
Multiplizität 74
- N**
- Nachbargruppeneffekt 61
Natrium-Dampf-Lampe 108, 113
NERNST-Stift 19
NICOL'sches Prisma 113
 Aufbau 114
NMR-aktiv 52
NMR-Spektrometer 58
NMR-Spektroskopie 51
Nullpunktenergie 17
- O**
- Oberschwingung 18, 26
Okular 108, 113
Optische Aktivität 111
Orientierung 53
Oszillator
 klassisch harmonisch 15
 quantenmech. anharmonisch 17
 quantenmech. harmonisch 16
- P**
- Parität 39
PAULI-Prinzip 39
Phasengrenzfläche 105
Phasenkohärenz 57
Phosphoreszenz 40
Photomultiplier 37
 π -Bindung 38
Polarimeter **113**, 113
Polarimetrie 111
Polarisierbarkeit 22
Präzessionsbewegung 54, 56 f.
Präzisionsmasse 91
Prisma 19, 108
 NICOL'sches 113
 Doppelprisma 108
Probeneinlass 84
Probenzubereitung
 für IR-Messungen 20
 für MS-Messungen 84
- NMR 59
Pulse Fourier Transform-Spektroskopie . . 55
- Q**
- Quadrupol 100
Quermagnetisierung 57
- R**
- Radiofrequenzfeld 55
RAMAN-Effekt 22
RAYLEIGH-Streuung 22
Reaktantgas 96
Referenz-Standard 60
Refraktometer 108
Refraktometrie 105
Reinheitsprüfung 105, 111
Relaxation 58
 Spin-Gitter- 58
 Spin-Spin- 58
Resonanzbedingung 55, **60**
Richtungsfokussierung 93
Ringstromeffekt 62
Rotationsfeinstruktur 27
Rotationsquantenzahl 27
Rotationsschwingungsspektrum 27
- S**
- Schwingung 11
Schwingungsniveau 18
Schwingungsquantenzahl 17
Sektorfeldmassenspektrometer
 doppelt fokussierendes 92
 einfach fokussierendes 85
Sekundärelektronenvervielfacher SEV . . . **87**
 σ -Bindung 38
Singulett 39
Spektralfarben 35
Spin-Spin-Kopplung 65
Spin-Verbot 39
Spinsysteme
 AX 66
 AX₂ 67
 AX_n 68
Stickstoff-Regel 88
STOKES-Linien 23
Streustrahlung 22
Symmetrie-Verbot 39
- T**
- Thermoelement 20

ToF time-of-flight	102
Torsionswinkel	69
Totalreflektion	106
Transmission	20
Triplett	39
Trocknungsgas	99

U

Übergangsverbot	39
UV-Absorptionsbanden	45
UV/VIS-Photometer	37
UV/VIS-Spektroskopie	35

V

Valenzschwingung	21, 23
------------------------	--------

W

Wasserstoffentladungslampe	37
Wechselwirkungen	
attraktive	17
repulsive	17
Welle	11
elektromagnetische	12, 55, 111
Wellenzahl	12
Wolfram-Halogen-Lampe	37

Z

Zentrifugalkraft	86
------------------------	----