



Im folgenden soll gezeigt werden, daß es großen Spaß macht, spektroskopische Probleme zu lösen. Es gibt kein automatisches Lösungsschema, sondern höchstens Strategien, wie beim "Puzzle- Lösen"; häufig hilft auch die Intuition.

Wie beim Anlegen eines Teiles beim Puzzle - es könnte passen oder es paßt auf keinen Fall - geht man auch bei der Spektroskopie vor: Man sucht sich erst sichere "Ecken-" und "Kantenstücke" und arbeitet sich langsam auf das Ziel zu.

Wenn z.B. die Form der Teile paßt, ist dies noch kein Beweis dafür, daß es die richtige Lösung ist.

Wenn die Teile z.B. in der Form nicht passen, ist es jedoch ein Beweis dafür, daß es so nicht richtig ist.

Beispiel 1: Problem Nr. 58

A. Qualitative und quantitative Analyse: hierzu werten wir die obere Zeile des Problems aus.

1. Quantitative Analyse:

C: 66.63 %	H: 11.18 %	O:				enthält: C, H, O
------------	------------	----	--	--	--	------------------

1. Berechnung der kompletten Zusammensetzung

Berechnung des Sauerstoffanteils. Da die Substanz außer den Elementen C und H nur O enthält, kann man den relativen Anteil an O aus der Differenz zu 100 % ermitteln.

$$\% O = 100 \% - (\% C + \% H)$$

In unserem Fall : $\% O = 100 - (66.63 + 11.18) = 22.19 \%$

2. Berechnung der Verhältnisformel

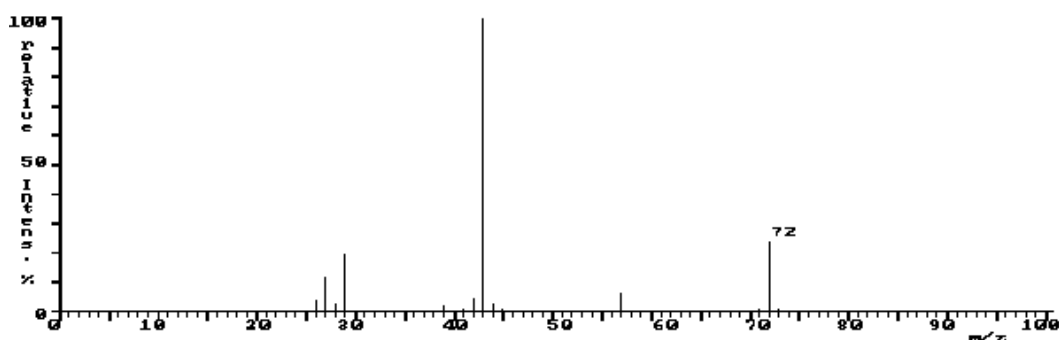
Nun kann man als nächsten Schritt auf dem Weg zur Summenformel das Verhältnis der C-, H- und O-Atomen bestimmen:

$$\begin{array}{rcccccccc}
 n(C) & & \frac{\% (C)}{M(C)} & = & \frac{\% (C)}{12} & = & \frac{66.63}{12} & = & 5.552 & = & \frac{4.00}{1} \\
 n(H) & = & \frac{\% (H)}{M(H)} & = & \frac{\% (H)}{1} & = & \frac{11.18}{1} & = & 11.18 & = & \frac{8.06}{1} \\
 n(O) & & \frac{\% (O)}{M(O)} & = & \frac{\% (O)}{16} & = & \frac{22.19}{16} & = & 1.387 & = & \frac{1}{1}
 \end{array}$$

Die Werte ganz rechts erhält man, wenn man alle Anteile durch die kleinste Zahl (in diesem Fall 1.387) teilt - manchmal muß man dann wieder erweitern. Das C/H/O Verhältnis lautet damit 4 : 8 : 1. und damit die mögliche Summenformel: $C_4H_8O_1$ oder $C_8H_{16}O_2$ oder $C_{12}H_{24}O_3$ etc.

3. Suchen der Molmasse des Stoffes. (aus dem Massenspektrum).

2. MS-Spektrum



Man sucht den Peak ganz auf der rechten Seite des Spektrums. In diesem Fall ist das der Peak mit $m/z = 72$. Aus der Isotopenverteilung $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ sollte dies der Peak für (M^+) sein. Daneben existiert der $(\text{M}+1)^+$ -Peak, den man allerdings mit der Lupe suchen muß. Die Molmasse des Stoffes beträgt also (wahrscheinlich) 72 g/mol.

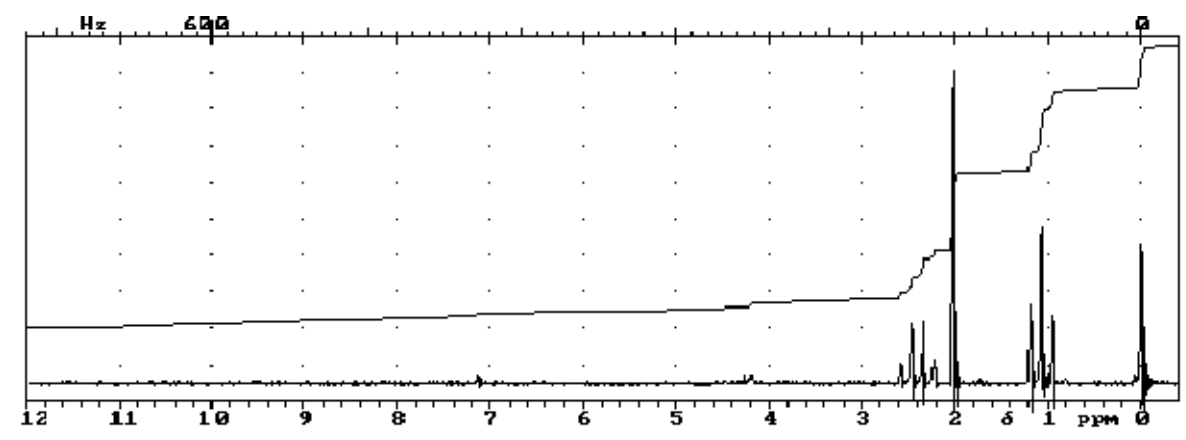
4. Berechnung der Summenformel

Damit kann die Summenformel nur: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ lauten.

5. Suchen von "Teilen des Moleküls"

Mit diesem Wissen wenden wir uns dem ^1H -NMR-Spektrum zu:

3. ^1H -NMR-Spektrum: (60 MHz)



Wir bestimmen zunächst die Anzahl der Signalgruppen mit der Protonenzahl und evtl. Multiplizität:

Evtl. zeichnen wir mit dem Bleistift einige Hilfslinien, um die Integrationslinie besser auswerten zu können:

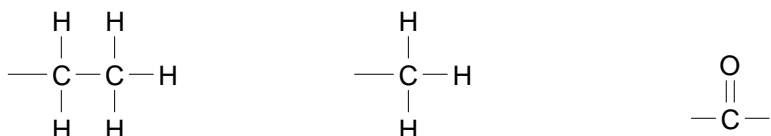
Man findet 3 Signalgruppen:

- | | |
|---|-----------|
| 1. bei $\delta = 2.4$ ein Quartett | mit 6 mm |
| 2. bei $\delta = 2.1$ sehr scharfes Singulett | mit 11 mm |
| 3. bei $\delta = 2.0$ ein Triplet | mit 11 mm |
| Summe: | 28 mm |

Aus der Summenformel (8 H-Atome) folgt, daß auf ein Proton $28/8 = 3.5$ mm entfallen.

Das linke Signal wird durch	$(6/3.5 = 1.71)$	für 2 Protonen mit 3 Nachbarn
die mittlere Signalgruppe durch	$(11/3.5 = 3.14)$	für 3 äquivalente Protonen ohne Nachbarn
das rechte Signal durch	$(11/3.5 = 3.14)$	für 3 Protonen mit 2 Nachbarn hervorgerufen.

Aus den Überlegungen zur Kopplung geht hervor, daß es sich einmal um das Kopplungsmuster einer Ethyl-Gruppe (Gruppen links und rechts) zum anderen um eine isolierte Methyl-Gruppe handeln müßte.

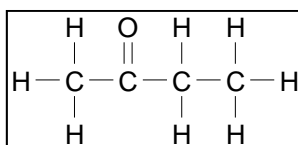


Wenn wir die Atome dieser beiden Strukturelemente von der Summenformel abziehen, bleibt nur noch 1 C- und 1 O-Atom übrig. Was läge näher als anzunehmen, daß es sich um eine C=O-Gruppe handelt.

Der Blick ins IR-Spektrum bestätigt unsere Vermutung durch das Vorhandensein der einzigen "vernünftigen" Bande bei 1700 cm^{-1} .

6. Kombinieren der "Molekülteile"

Damit haben wir auch hier die Strukturformel "ausgetüftelt".



Die anderen spektroskopischen Aussagen dienen nun lediglich zur "Probe", ob wir alles richtig gemacht haben.

Massenspektrum:

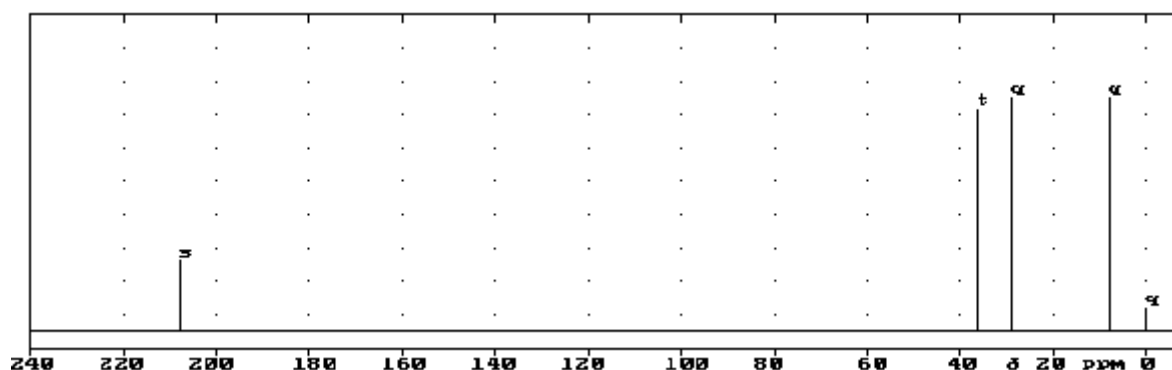
Fragment : 43 deutet auf CH₃CO- Fragment hin - Bruch rechts der C=O - Bindung (5)

dabei wird C₂H₅ abgespalten $\Delta m/z = 29$ (61)

57 deutet auf Bruch links der C=O - Bindung hin

dabei wird CH₃ abgespalten $\Delta m/z = 15$ (52)

5. ¹³C-NMR-Spektrum:



Hier die einzelnen Signale (mit der Zuordnung zur Tabelle NMR T4)

- 207,6 s, Kohlenstoffatom, an das kein H- Atom gebunden ist (32)
- 36,5 t, Kohlenstoffatom, an das zwei H- Atome gebunden sind (7)
- 29,0 q, Kohlenstoffatom, an das drei H- Atome gebunden sind (2)
- 8,0 q, Kohlenstoffatom, an das drei H- Atome gebunden sind (2)

So haben wir auch dieses Problem gemeistert.

Zum Abschluß sei noch gezeigt, wie das Ergebnis in der Tabelle der Lösungen aufgeführt ist

58	C ₄ H ₈ O	MS: 72 (M ⁺)
2-Butanon		IR: 2900 1720
$ \begin{array}{cccc} \text{H}_A & \text{O} & \text{H}_B & \text{H}_C \\ & & & \\ \text{H}_A - \text{C}_1 & - \text{C}_2 & - \text{C}_3 & - \text{C}_4 - \text{H}_C \\ & & & \\ \text{H}_A & & \text{H}_B & \text{H}_C \end{array} $		1H-NMR: A: 2.05 s (3) B: 2.4 q (2) 1.1 t (2)
		13C-NMR 1: 29.0 q (2) 2: 207.6 s (33) 3: 36.5 t (7) 4: 8 q (2)



Beispiel 2: Problem Nr. 144

A. Qualitative und quantitative Analyse: hierzu werten wir die obere Zeile des Problems aus.

1. Quantitative Analyse:

C: 71.09 %	H: 06.71 %	O:				enthält: C, H, N, O
------------	------------	----	--	--	--	---------------------

1. Berechnung der kompletten Zusammensetzung

entfällt, das noch der Gehalt von N und O unbekannt sind.

2. Berechnung der Verhältnisformel (hier nur: C und H)

Nun kann man als ersten Schritt auf dem Weg zur Summenformel das Verhältnis der C zu den H-Atomen bestimmen (M bedeutet Molmasse):

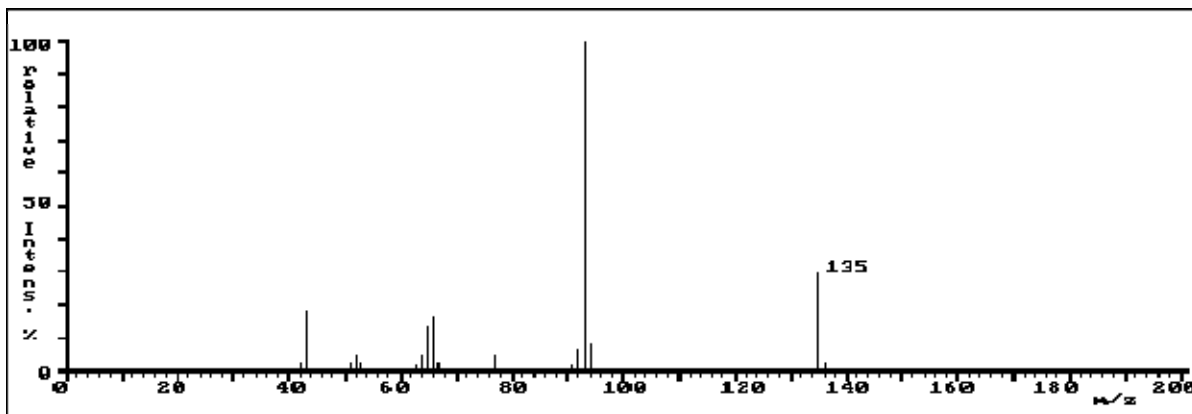
$$\frac{n(H)}{n(C)} = \frac{\frac{\% (H)}{M(H)}}{\frac{\% (C)}{M(C)}} = \frac{\frac{\% (H)}{1}}{\frac{\% (C)}{12}} = \frac{6.71}{\frac{71.09}{12}} = \frac{80.52}{71.08}$$

Das C/H Verhältnis in der Summenformel ist im Rahmen der Genauigkeit der qualitativen Analyse etwa 8:7 - der C-Anteil könnte aber auch z.B. 9 : 8 oder ähnlich sein. An dieser Stelle stockt man schon ein wenig - das Verhältnis ist nicht sehr eindeutig.

3. Suchen der Molmasse des Stoffes. (aus dem Massenspektrum).

Weiteren Aufschluß gibt das Massenspektrum.

2. MS-Spektrum



Falls möglich, entnimmt man dem Massenspektrum die Molmasse. Man sucht den Peak mit der größten Masse - ganz auf der rechten Seite des Spektrums. Es ist unwahrscheinlich, daß sich unter den Bedingungen im Massenspektrometer Bruchstücke vereinigen und so Peaks mit einer Massenzahl, die größer ist als die Molmasse, auftreten.

In diesem Fall ist das die Masse 135. Aus der Isotopenverteilung $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ wissen wir, daß dies der Peak für ($M+1^+$) ist.

Achtung : Der ($M+1^+$)- Peak besitzt nur etwa 10 % der Intensität des M^+ Peaks und kann bei kleinen M^+ -Peaks fehlen.

Die Molmasse des Stoffes beträgt also (höchstwahrscheinlich) 135 g/mol. Damit kann man weiter arbeiten.

Berechnung der kompletten Zusammensetzung (eigentlich Punkt 1 hier nachgeholt)

Der Anteil eines Elementes in der Summenformel berechnet sich:

$$n(\text{Element}) = \frac{\%(\text{Element}) \cdot M(\text{Stoff})}{M(\text{Element}) \cdot 100}$$

$$n(\text{H}) = \frac{\%(\text{H}) \cdot M(\text{Stoff})}{M(\text{H}) \cdot 100} = \frac{6.71 \cdot 135}{1 \cdot 100} = 9.05 \quad \text{also etwa 9 H-Atome}$$

$$n(\text{C}) = \frac{\%(\text{C}) \cdot M(\text{Stoff})}{M(\text{C}) \cdot 100} = \frac{71.09 \cdot 135}{12 \cdot 100} = 7.99 \quad \text{also etwa 8 C-Atome}$$

Da die Molmasse nicht zu groß ist, haben wir etwas Glück bei der Bestimmung der Koeffizienten von Sauerstoff und Stickstoff:

Auf die beiden Elemente (C und H) entfallen von der Gesamtmasse genau die Summe aus dem 8-fachen der Molmassen von Kohlenstoff (12 g/mol) und dem 9-fachen der Molmasse von Wasserstoff (1g/mol).

$$135 - (9 \cdot 1 + 8 \cdot 12) = 30 \text{ g/mol}$$

Die Summe der Vielfachen der Molmassen von Stickstoff (14 g/mol) und Sauerstoff (16 g/mol) muß also genau 30 g/mol ergeben:

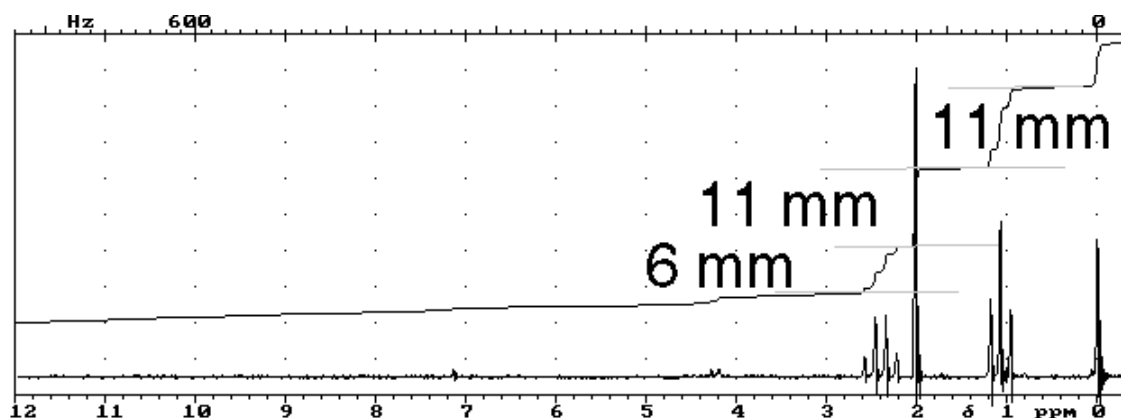
$$x \cdot 14 + y \cdot 16 = 30. \quad \text{Daraus folgt sofort: } x = 1 \quad \text{und } y = 1$$

4. Berechnung der Summenformel

Somit haben wir das erste Etappenziel erreicht: Die Summenformel lautet: $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$

5. Suchen von "Teilen des Moleküls"

Mit diesem Wissen wenden wir uns dem ^1H -NMR-Spektrum zu. Wir bestimmen zunächst die Anzahl der Signalgruppen mit der Protonenzahl und evtl. Multiplizität. Evtl. zeichnen wir mit dem Bleistift einige Hilfslinien, um die Integrationslinie besser auswerten zu können:



Man findet 3 Signalgruppen:

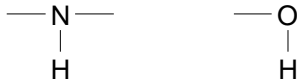
- | | |
|--|-----------|
| 1. bei $\delta = 8.5$ ein breites Singulett (deutet auf H-Austausch hin) | mit 4 mm |
| 2. bei $\delta = 6.8 - 7.5$ ein unübersichtliches Multipllett | mit 17 mm |
| 3. bei $\delta = 2.0$ ein sehr scharfes Singulett | mit 11 mm |
| Summe: | 32 mm |

Aus der Summenformel (9 H-Atome) folgt, daß auf ein Proton 32/9, also ungefähr 3.6 mm entfallen.

Das linke Signal wird durch	(4/3.6 = 1.1)	ein Proton,
die mittlere Signalgruppe durch	(17/3.6 = 4.8)	fünf etwas unterschiedliche Protonen und
das rechte Signal durch	(11/3.6 = 3.1)	drei (wahrscheinlich) äquivalente Protonen hervorgerufen.

Nun schauen wir in der Tabelle der chemischen Verschiebungen nach.

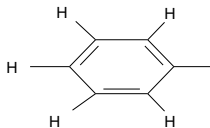
1. Bei $\delta = 9.5$ findet sich ein breites Singulett (also OH oder NH mit H-Brücken)
In Frage kämen OH- Strukturelemente mit den Nummern 40, 44, 45 oder



NH- Strukturelemente mit den Nummern 41, 42, 43, 44

2. Bei $\delta = 6.8 - 7.5$ liegt ein unübersichtliches Multiplett - aber 5 Protonen - in dieser Gegend sind fast immer aromatische Protonen.

In Frage käme das Strukturelement mit der Nummer 39



3. Bei $\delta = 2.0$ ist ein sehr scharfes Singulett (mit drei Protonen)- wahrscheinlich eine Methylgruppe.
In Frage kämen Strukturelemente mit den Nummern 10, 12, 15, 16

Damit hätten wir alle H-Atome untergebracht. Es fehlt nur noch ein C- Atom und die Anordnung der Bruchstücke.

Dazu werfen wir einen Blick ins das IR-Spektrum.

Auffällig sind folgende Banden; hier mit einer Zuordnung zur IR- Tabelle

3310 cm^{-1} (14), 2950 cm^{-1} (11 oder 12), 2880 cm^{-1} (11 oder 12), 1680 cm^{-1} (10-12)
 1610 cm^{-1} (2 ,4 oder 7)

Durch die Auflistung scheinen alle Banden so gleichwertig; jedoch ist eine Bande viel wichtiger als alle anderen:

Tritt eine Bande um 1700 cm^{-1} auf, so liegt (fast) immer eine C=O Doppelbindung vor!



Wir brauchen unser O-Atom dafür - also fallen die Strukturelemente mit OH weg.

Nun müssen wir nur noch alle Elemente zusammenfügen und haben damit den Hauptteil der Arbeit geschafft. Wir erhalten nur noch zwei Möglichkeiten:

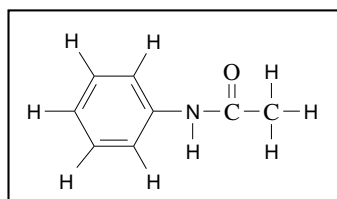


Zwischen diesen beiden zu unterscheiden ist nicht ganz einfach - aber das Glück ist uns, wie so oft, hold:

Ein zweiter Blick ins Massenspektrum zeigt uns ein sehr stabiles (intensives) Fragment bei $m/z = 93$. Hier ist aus dem Molekül ein Bruchstück mit der Masse $\Delta = 42$ abgespalten worden.

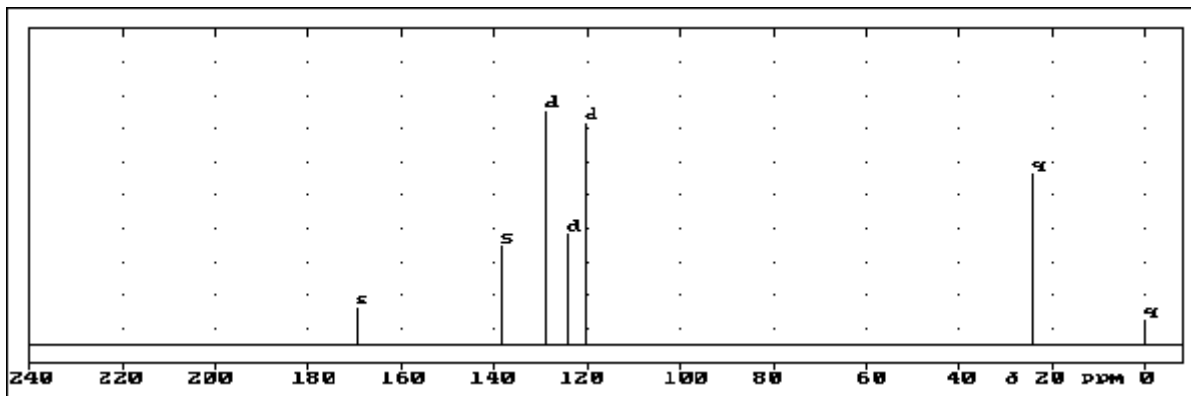
Das könnte einer Struktur wie $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{=C=O}$ zuzuordnen sein. Letzteres ist für uns günstiger und deutet auf die linke der beiden Verbindungen hin.

6. Kombinieren der " Molekülteile



Sozusagen als Bestätigung schauen wir nun das ^{13}C -Spektrum an.

5. ^{13}C -NMR-Spektrum:



Man erkennt 6 Signale für 8 C-Atome in etwa 3 Gruppen. Hier die einzelnen Signale (mit der Zuordnung zur Tabelle NMR T4)

- 169.5 s, Kohlenstoffatom, an das kein H-Atom gebunden ist (30)
- 138.2 s, Kohlenstoffatom, an das kein H-Atom gebunden ist (23)
- 128.7 d, 2 Kohlenstoffatome (Signalhöhe), an das ein H-Atom gebunden ist (23)
- 124.1 d, Kohlenstoffatom, an das ein H-Atom gebunden ist (23)
- 120.4 d, 2 Kohlenstoffatome (Signalhöhe), an das ein H-Atom gebunden ist (23)
- 24.1 q, Kohlenstoffatom, an das drei H-Atome gebunden sind (2)

Alles in allem können wir mit unserer Arbeit zufrieden sein.

Zum Abschluß sei noch gezeigt, wie das Ergebnis in der Tabelle der Lösungen aufgeführt ist

144	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$	MS:	135 (M+)		
Acetanilid Interne Nummer: 170		IR:	3304	2944	2872
		1668	1612	1564	
		1H-NMR:	A: 7.2 m I5 ()	B: siehe A	C: siehe A
			D: 8.56 s I1 ()	E: 2.03 s I3 ()	
		13C-NMR	1: 138.2 s	2: 120.4 d	3: 128.7 d
			4: 124.1 d	5: 169.5 s	6: 24.1 q