

I. Vorgehen bei der Interpretation von MS-, IR- und NMR-Spektren zur Strukturaufklärung

- 1. MS:** Molekülion M^+ vorhanden? Abhängigkeit von Ionisierungsmethode: Elektronenstoßionisation (EI), Elektrospray (ESI), etc.. Isotopenmuster zur Erkennung von Heterokernen (Halogene,...? OC-Beispiele: „Stickstoffregel“ (M^+ gerade oder ungerade, d.h. 0 oder 2, 4, ... N bei geradzahligem Molekülion, 1 oder 3,5... N bei ungeradzahligem M^+). Fragmentierungen – welche Fragmente sind erkennbar? Zum Schluss der Auswertung das Massenspektrum nochmals durchgehen und auf Stimmigkeit mit Lösungsvorschlag überprüfen. Ermittlung der Summenformel (in Zusammenspiel mit IR- und NMR-Spektren) und Berechnung der Ringzahl (DBÄ). [**Bearbeitungszeit unter 5 Min. – Vervollst. am Ende!**] Ergebnis der hochaufgelösten Massenspektrometrie (**HRMS**) mit gegebener Summenformel abgleichen.
- 2. IR:** Erkennung von Strukturelementen (Kohlenwasserstoffklasse im CH-Valenzschwingungsbereich). Welche Funktionellen Gruppen sind sichtbar? (NH- oder OH-Funktionen, $C\equiv N$ - und $C\equiv C$ -Dreifachbindungen, sowie $C=C$ - und $C=O$ -Doppelbindungen jeweils über charakt. Valenzschwingungen). Bei Aromaten: Substitutionsmuster im Fingerprintbereich (mono – 730/695, ortho-disubst. – 740, ortho-metasubst. – 770, para-disubst. – 800; jeweils durch benachbarte H's, Deformationsschwingungen)? Eintragen, was man nicht sieht! Nach Lösen der Aufgabe nochmals überprüfen und Auswertung erweitern. [**Bearbeitungszeit unter 5 Min.]**
- 3. Erstellen einer H,C-Korrelationsmatrix (HSQC, HMBC, 1H)**
 - **Anzahl** der erwarteten ^{13}C -**Signale** abschätzen (Symmetrie!), dazu C's von tiefer zu hoher Frequenz **nummerieren** und von oben nach unten in Tabelle eintragen.
 - **Chemische Verschiebungen** ^{13}C (aus HSQC, HMBC und evtl. ^{13}C) nach aufsteigender Frequenz eintragen (sp^2 , sp^3 , etc. in Spalte anmerken), so weit möglich Nummerierung von Struktur
 - **Anzahl** (Integrale aus 1H) und **chemische Verschiebung** (aus 1H) von 1H -**Signalen** in entspr. Tabellenzeilen eintragen
 - „**Multiplizitäten**“ aus dem editierten HSQC ($CH_3/CH \uparrow$, $CH_2 \downarrow$) und HMBC/ ^{13}C (C_q) eintragen und $^1J_{CH}$ -Korrelationen nach Phase mit (+)/(-) markieren, **H-Signale** wie entsprechende C-Signalen **nummerieren**, Nummerierung von Strukturvorschlag vervollständigen

- **^1H -Multipletts** durch skalare (indirekte) $^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplung (aus ^1H) auswerten und eintragen, **Spinsysteme** abschätzen und in Struktur angeben
 - **H,C-Gerüst-Korrelationen** ($^{2,3}\text{J}_{\text{HC}}$) aus HMBC-Spektrum eintragen (Anzahl Bindungen angeben) und relevante Kopplungen in Strukturvorschlag einzeichnen. Faustregel: sp^2 -Kohlenstoffe (aromatisch...) vor allem $^3\text{J}_{\text{CH}}$, sp^3 -Kohlenstoffe $^2\text{J}_{\text{CH}}$ und $^3\text{J}_{\text{CH}}$. $^1\text{J}_{\text{CH}}$ nur als Dubletts in ^1H -Dimension (wenn trotz Kopplungsfilter sichtbar)
4. Erstellen einer H,H-Korrelationsmatrix (**COSY, NOESY**)
- Übertrag von H-Nummerierung auf H,H-Korrelationsmatrix in Spalte auf ^1H -Frequenzreihenfolge achten (!). ^{13}C -Multiplizitäten eintragen
 - **H,H-Gerüst-Korrelationen** ($^{2,3}\text{J}_{\text{HH}}$, seltener long range $\geq ^4\text{J}_{\text{HH}}$) aus COSY eintragen und in Struktur einzeichnen, ist **Bestätigung der Spinsysteme** aus ^1H möglich?
 - **Räumliche Wechselwirkung** durch NOE aus NOESY-Korrelationen eintragen und mit Strukturvorschlag überprüfen. Relevante NOE-Kontakte in Struktur markieren
5. Bilanz: Bestätigte Fragmente/Strukturbausteine, Spinsysteme (Argumentation mit ^1H -Spinsystem, wenn Kopplungen in Hz angegeben) und Korrelationen (Widersprüche?).