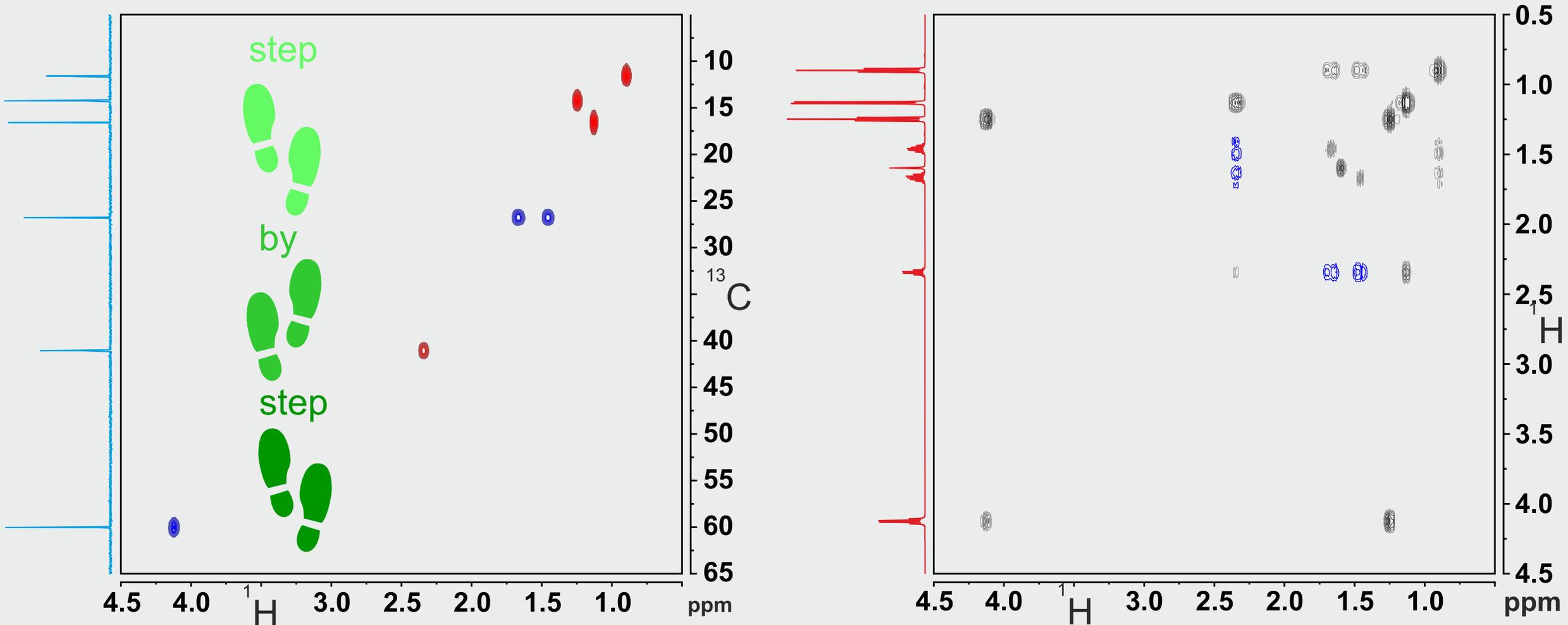


Übung plus Lösung – PDF-Schnellüberblick

Diese PDF-Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

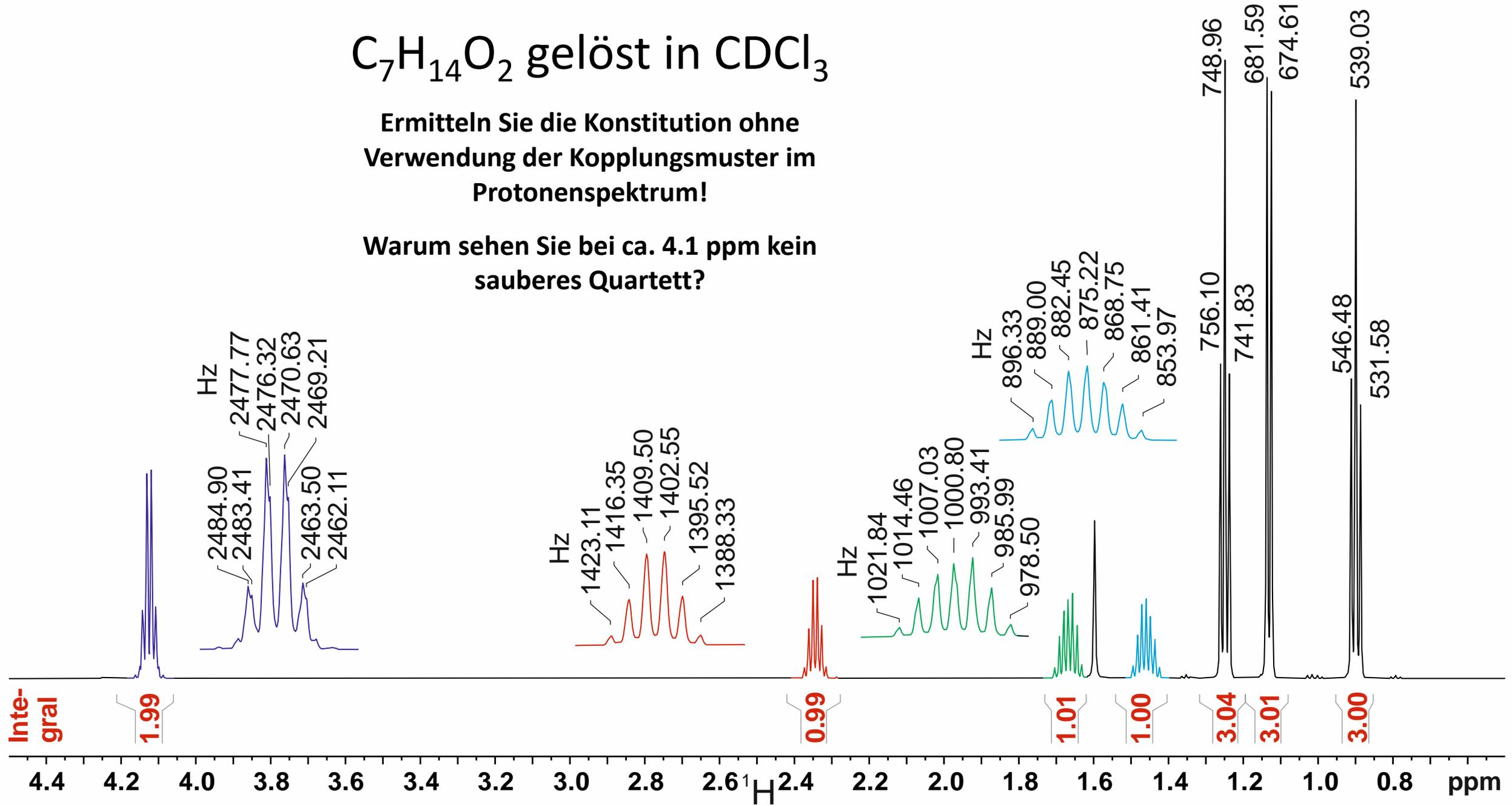
Die qualitativ hochwertigen PowerPoint-Originale stehen jederzeit zum freien Download zur Verfügung.



$C_7H_{14}O_2$ gelöst in $CDCl_3$

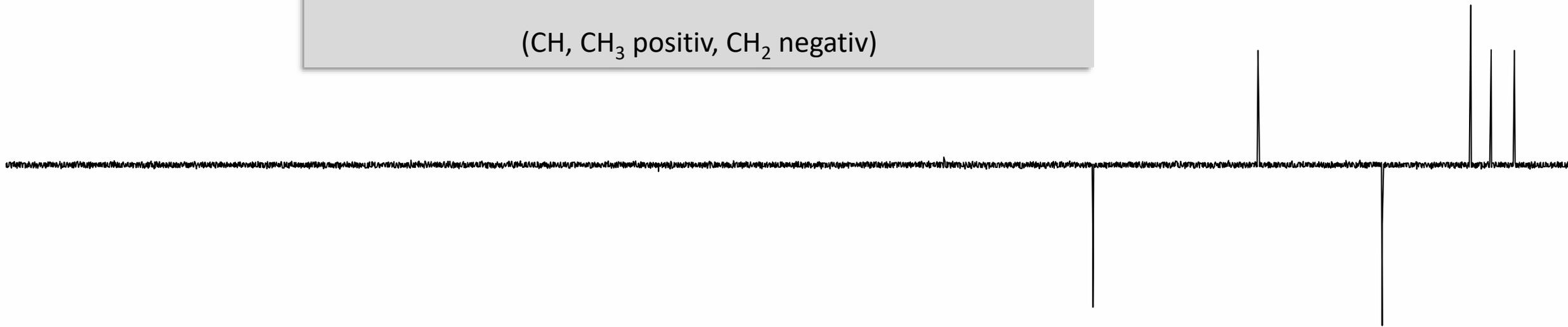
Ermitteln Sie die Konstitution ohne Verwendung der Kopplungsmuster im Protonenspektrum!

Warum sehen Sie bei ca. 4.1 ppm kein sauberes Quartett?

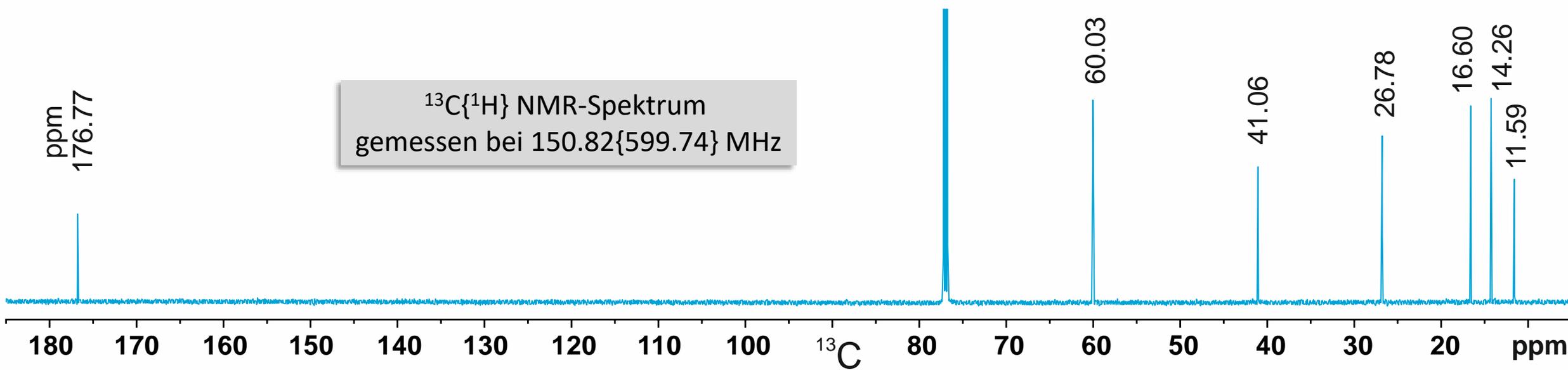


DEPT gemessen mit den selben Arbeitsfrequenzen wie das Kohlenstoffspektrum in der unteren Bildhälfte

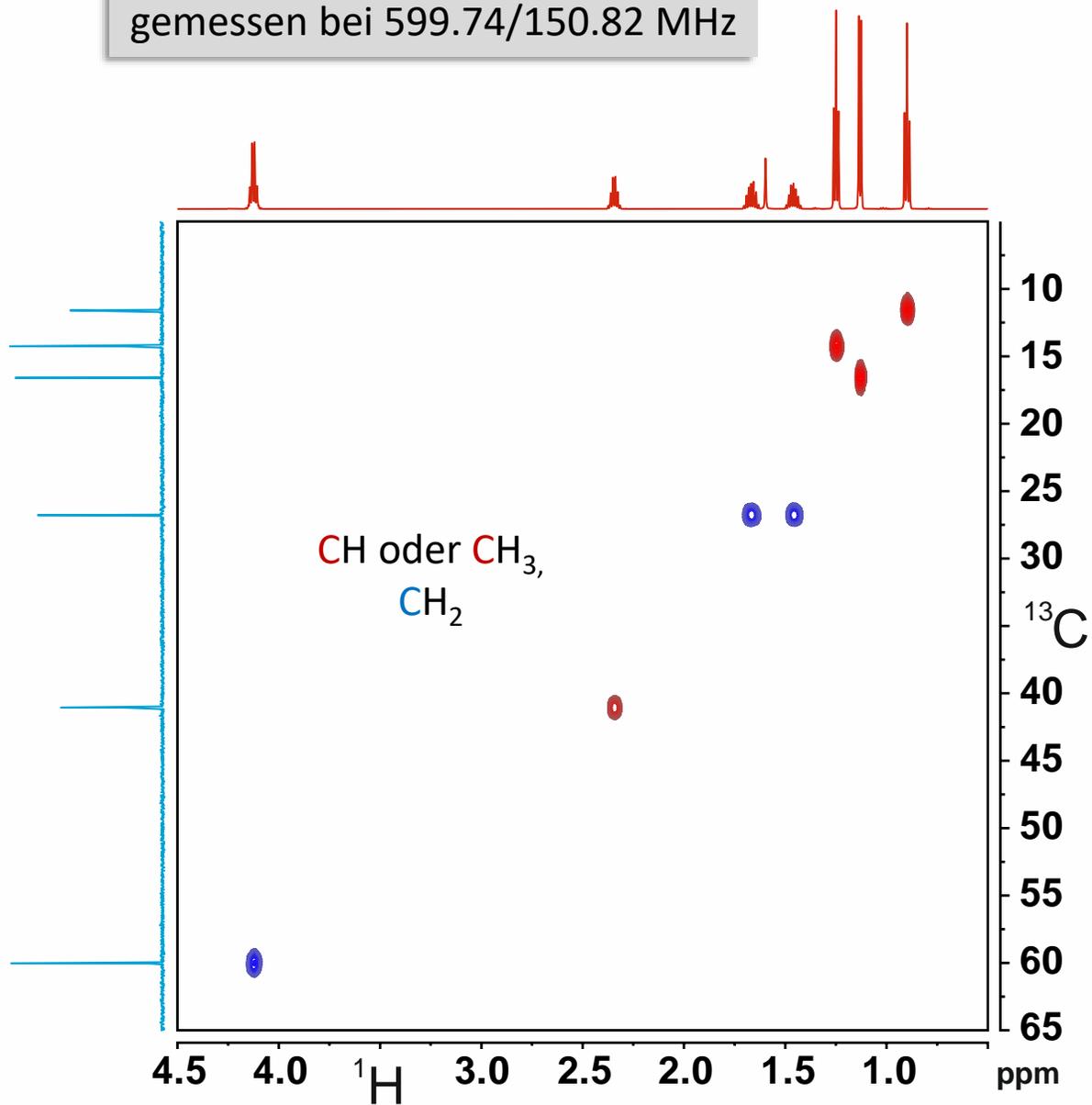
(CH, CH₃ positiv, CH₂ negativ)



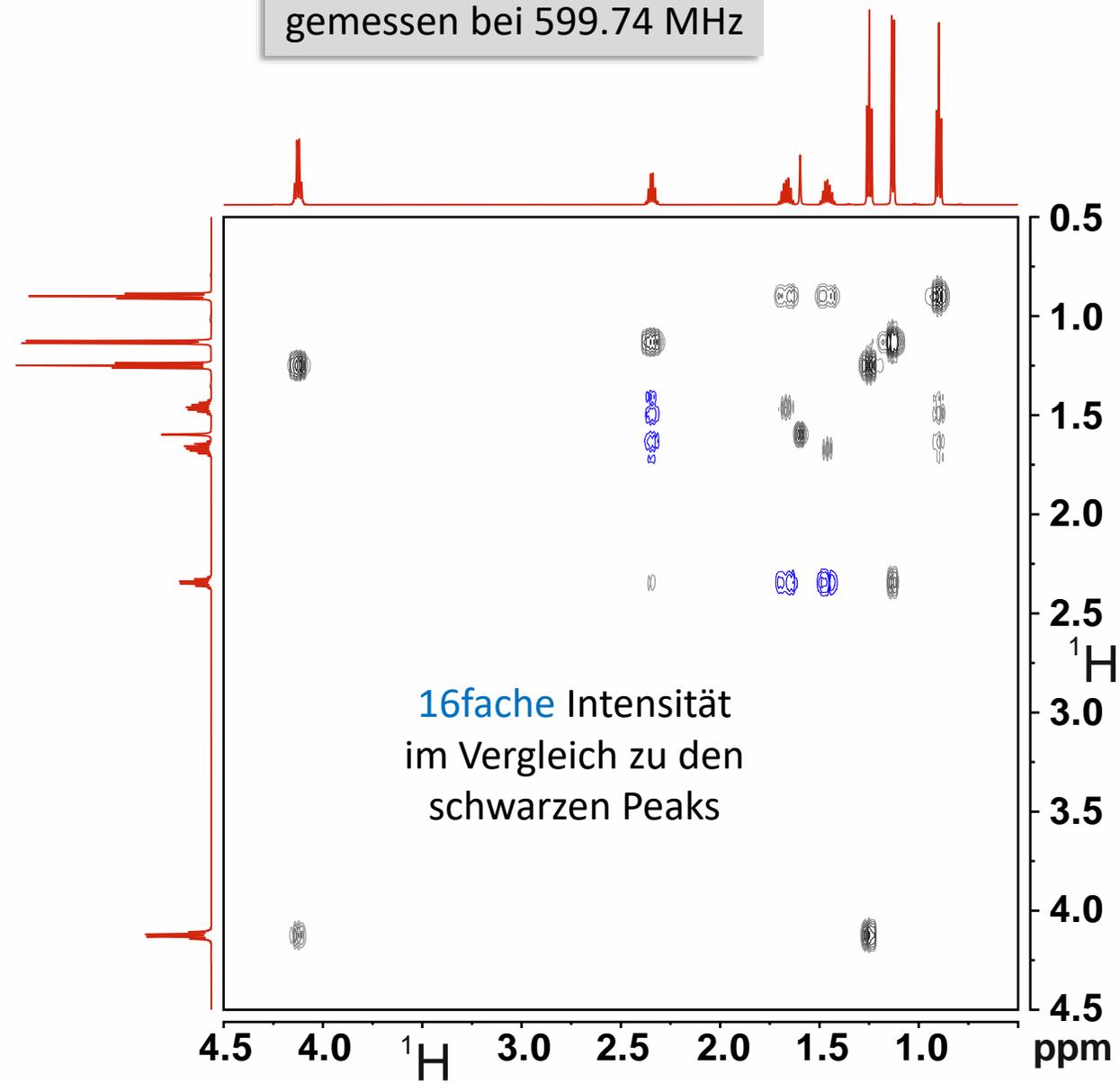
¹³C{¹H} NMR-Spektrum
gemessen bei 150.82{599.74} MHz



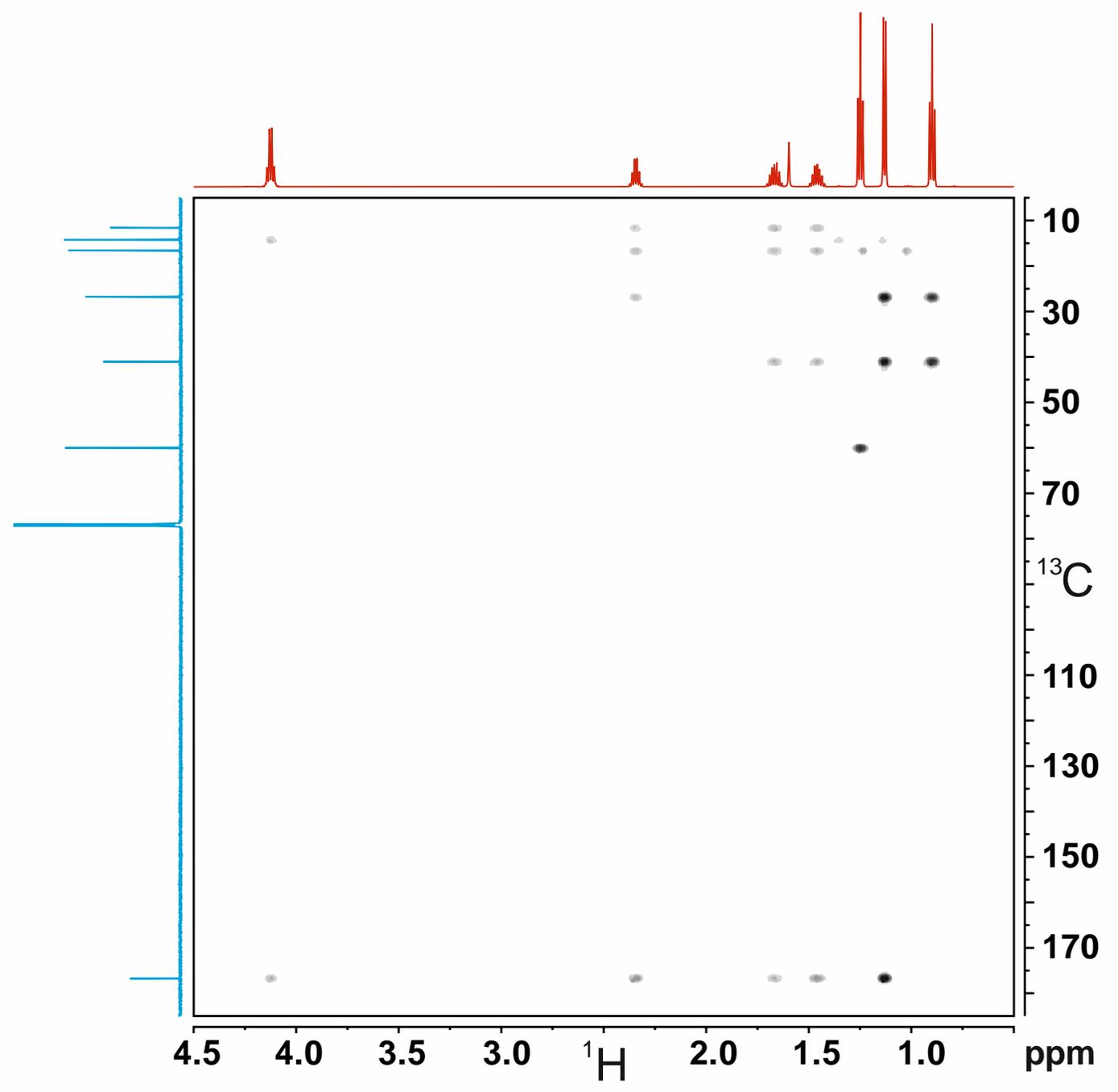
Editiertes $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC
gemessen bei 599.74/150.82 MHz



$^1\text{H}/^1\text{H}$ COCY
gemessen bei 599.74 MHz



$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMB
gemessen bei 599.74/150.82 MHz

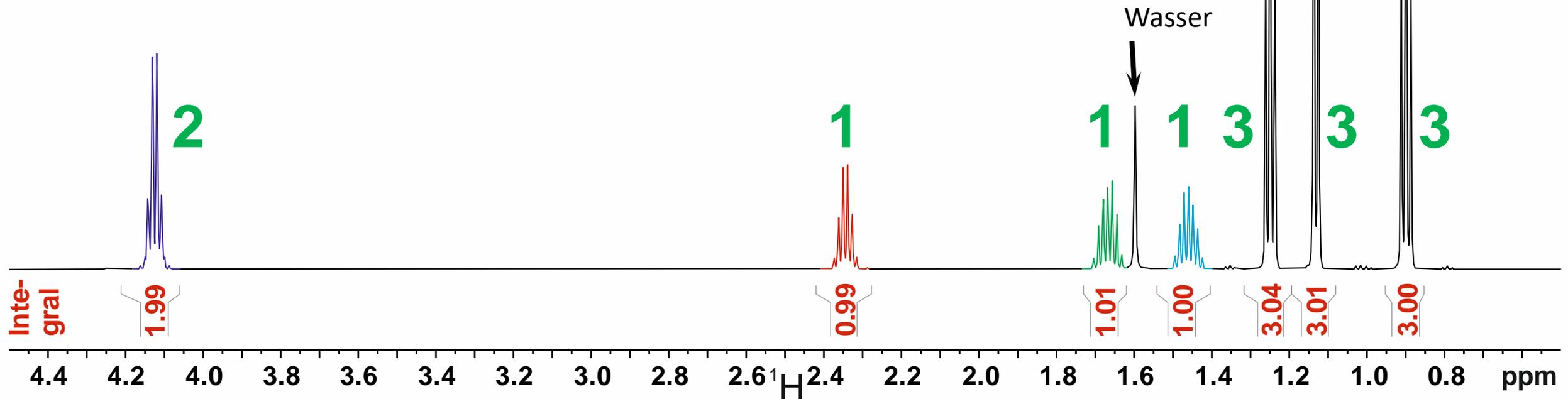


Lösung

Teil 1 - Integration

Die Integration sollte keine große Herausforderung darstellen. Das höchstfeldige Multiplett rührt mit einiger Sicherheit von einer Methylgruppe her. Die Skalierung des Integrals dieses Multipletts auf 3 führt zu nahezu perfekten Werten.

Aus der Summenformel resultiert **ein Doppelbindungsäquivalent**.



Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

Wenn verfügbar, ist das HSQC/HMQC fast immer der beste Startpunkt, alle oder eine Vielzahl von Teilstrukturen zunächst als losen Haufen von Bausteinen zu sammeln.

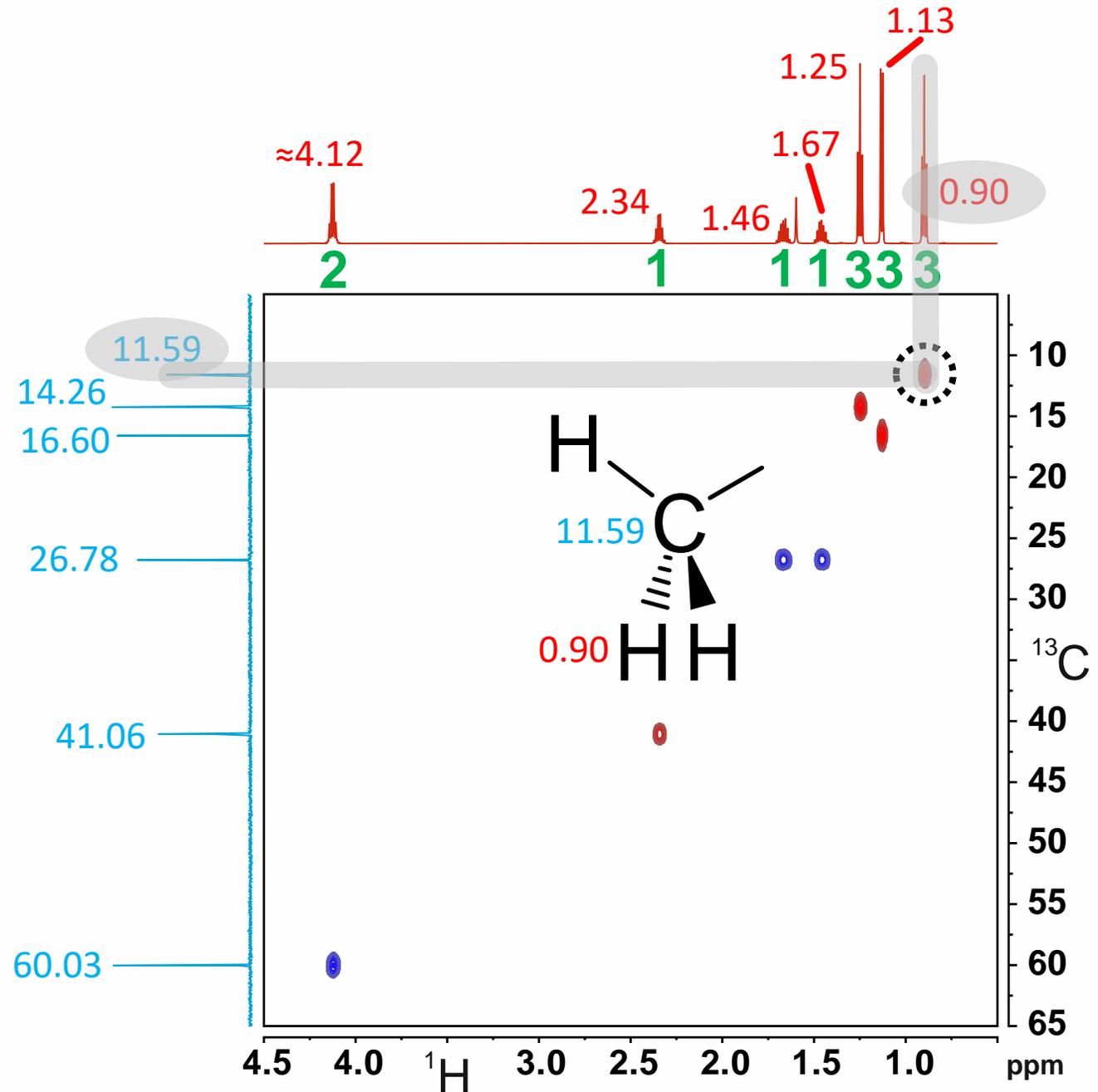
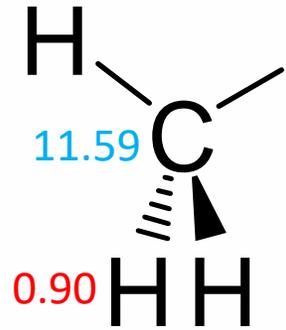
Die Integrale aus dem Protonenspektrum wurden soeben ermittelt, die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffsignale können aus dem eindimensionalen Kohlenstoffspektrum übernommen werden.

Für die chemischen Verschiebungen der Protonenmultipletts ist ein klein wenig Rechnerei angesagt. Beispiel für das Tieffeld“quartett“:
(2484.90 Hz + 2462.11 Hz) / (2 * 599.74 MHz)

Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

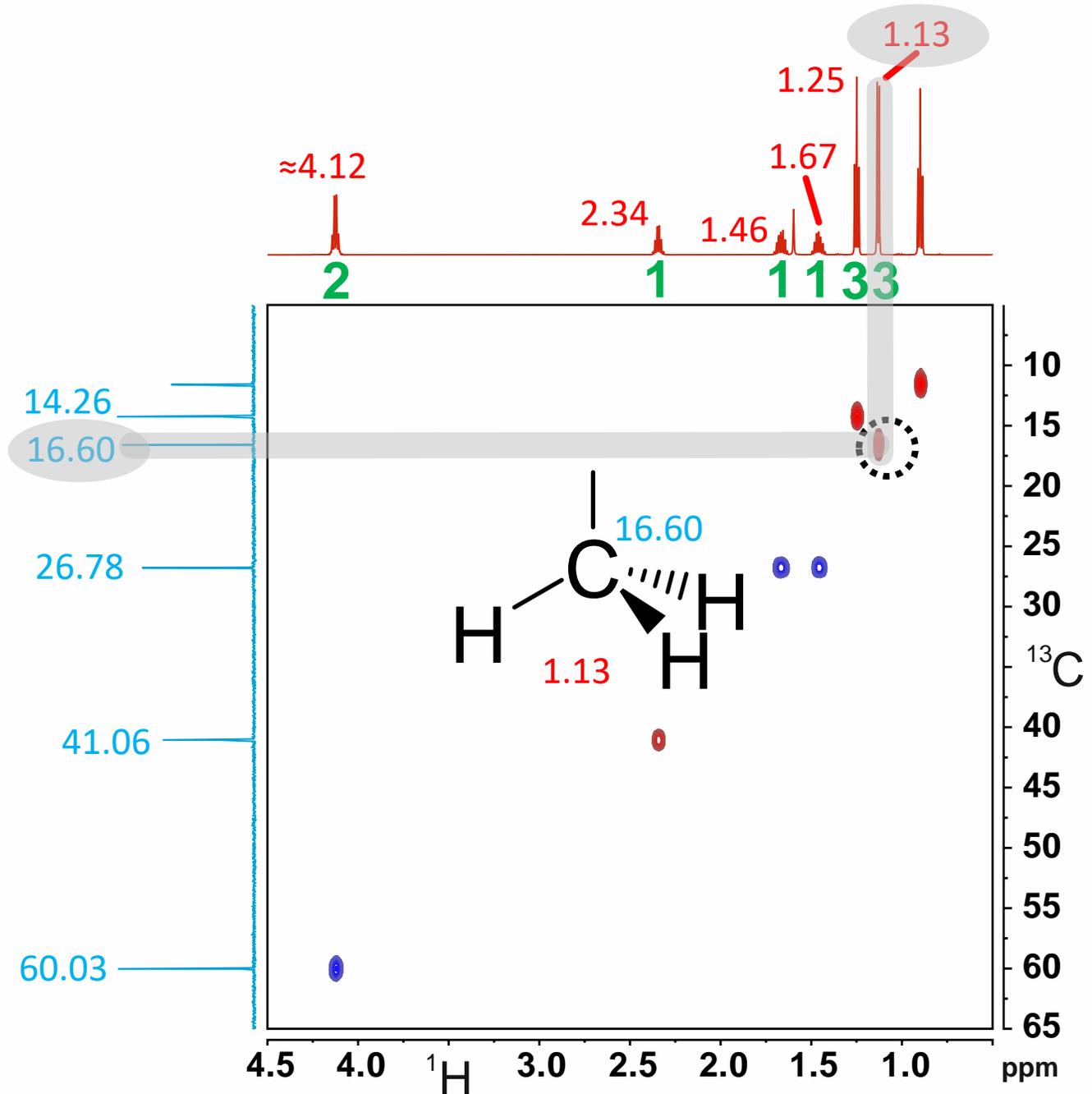
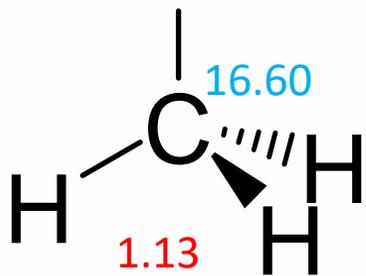
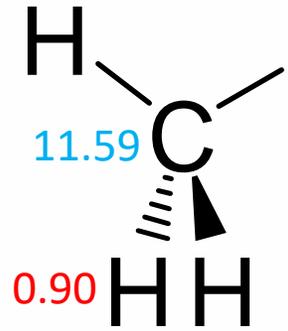
Als erster Baustein bietet sich eine Methylgruppe an.



Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

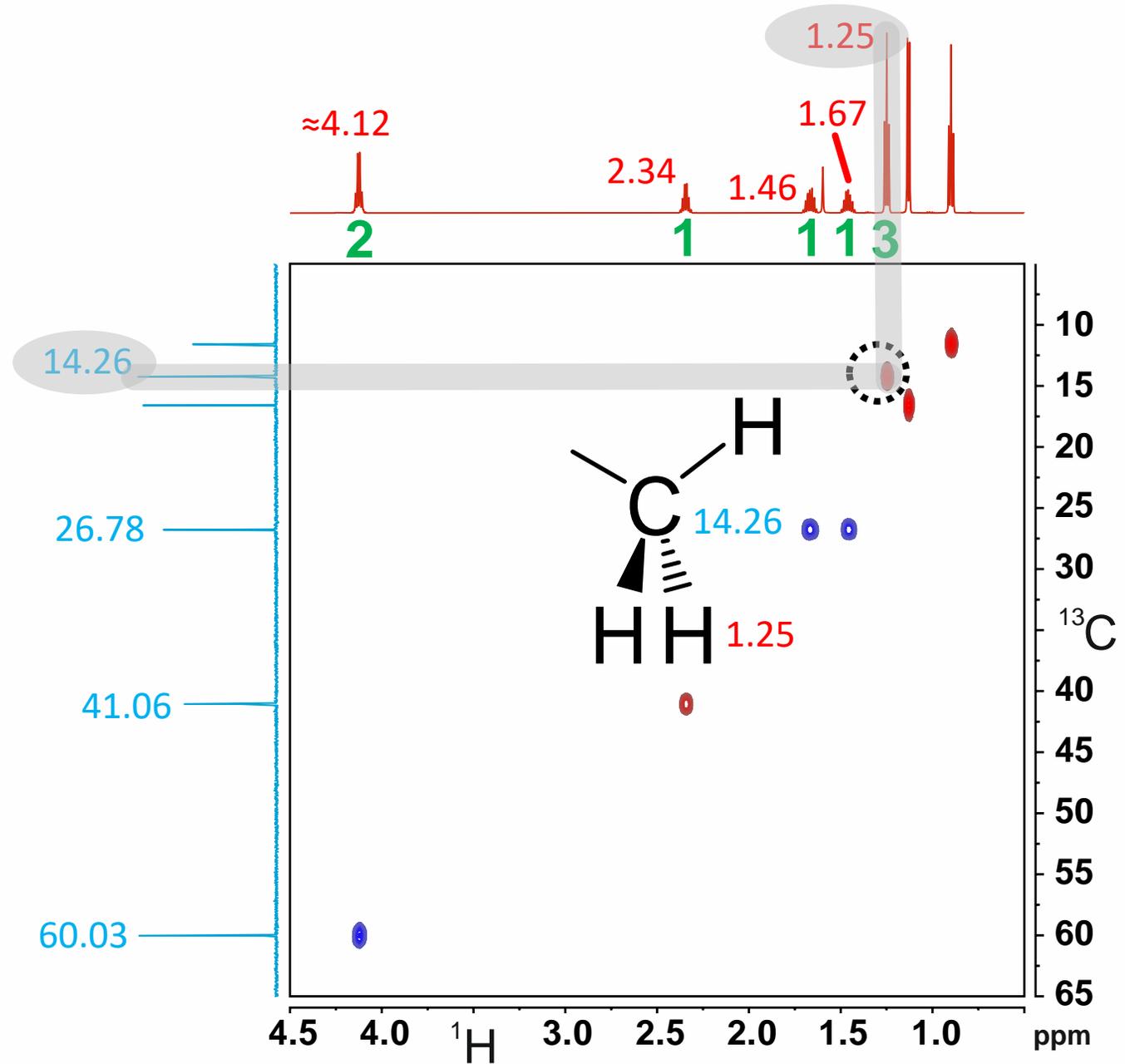
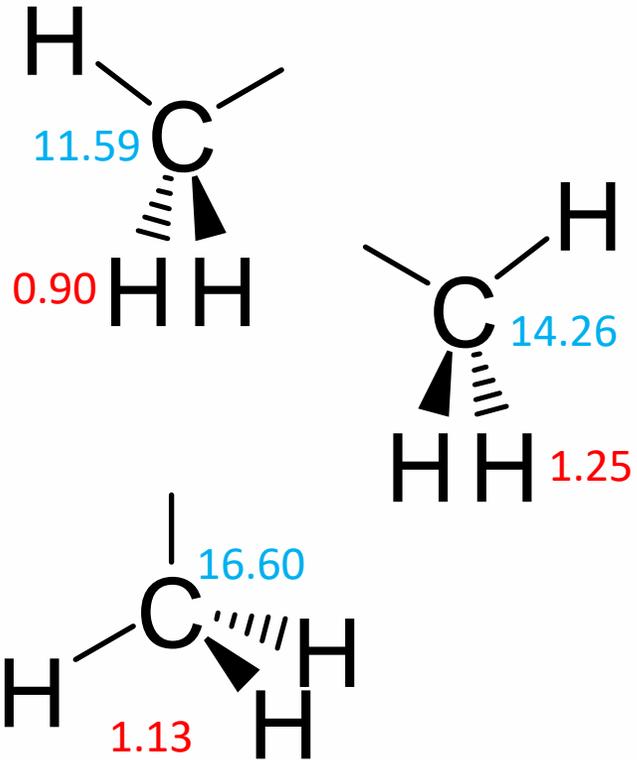
Einen Kreuzpeak weiter folgt die nächste Methylgruppe.



Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

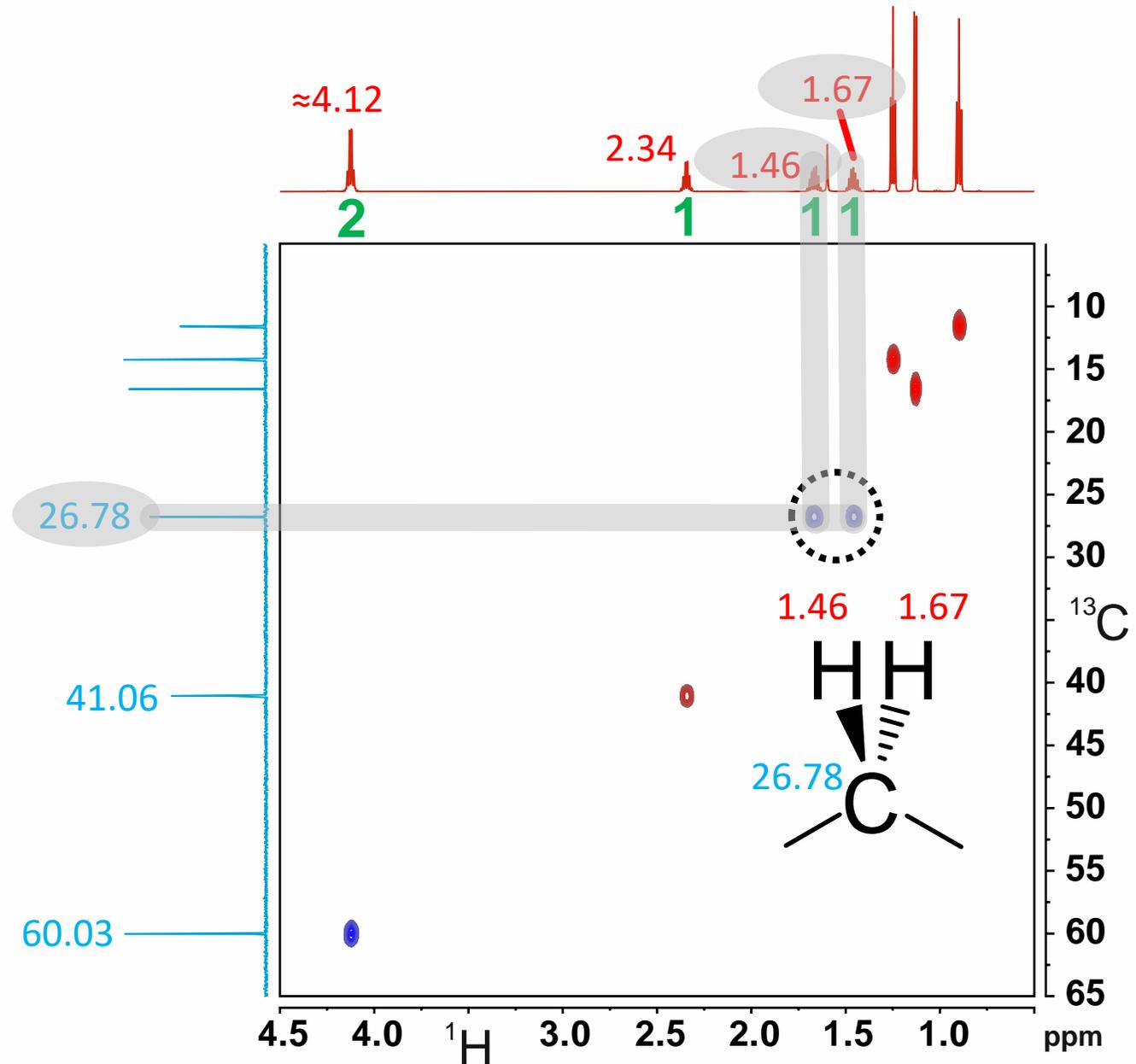
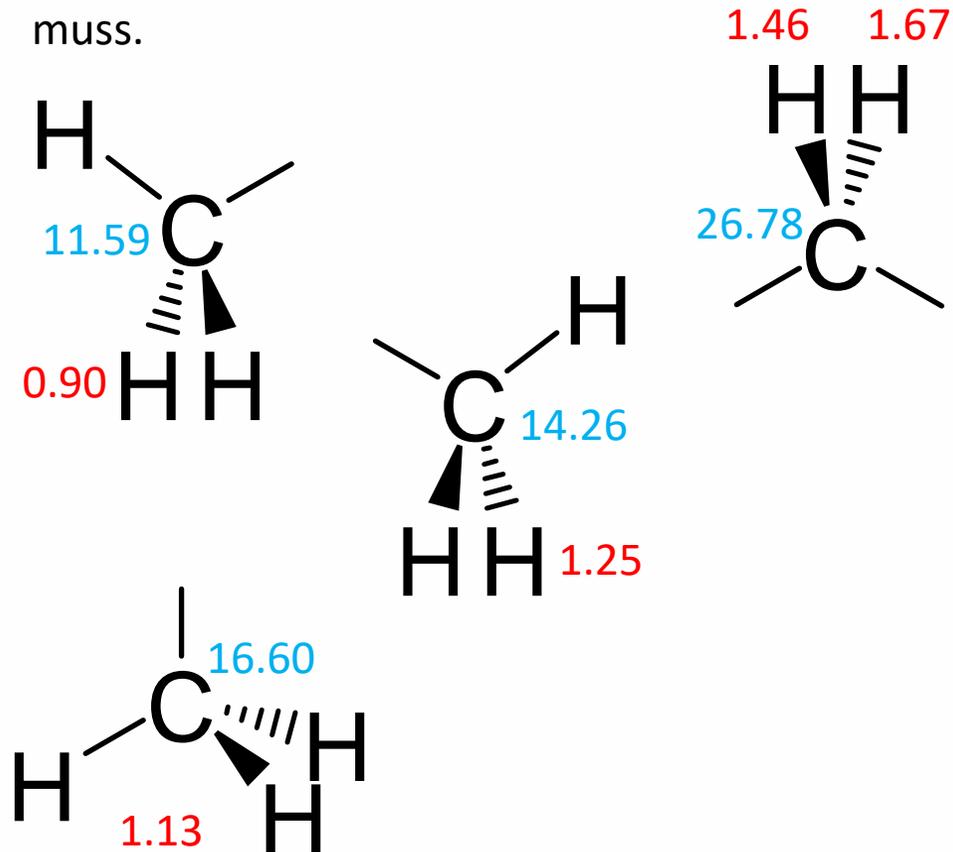
Aller guten Dinge sind drei.



Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

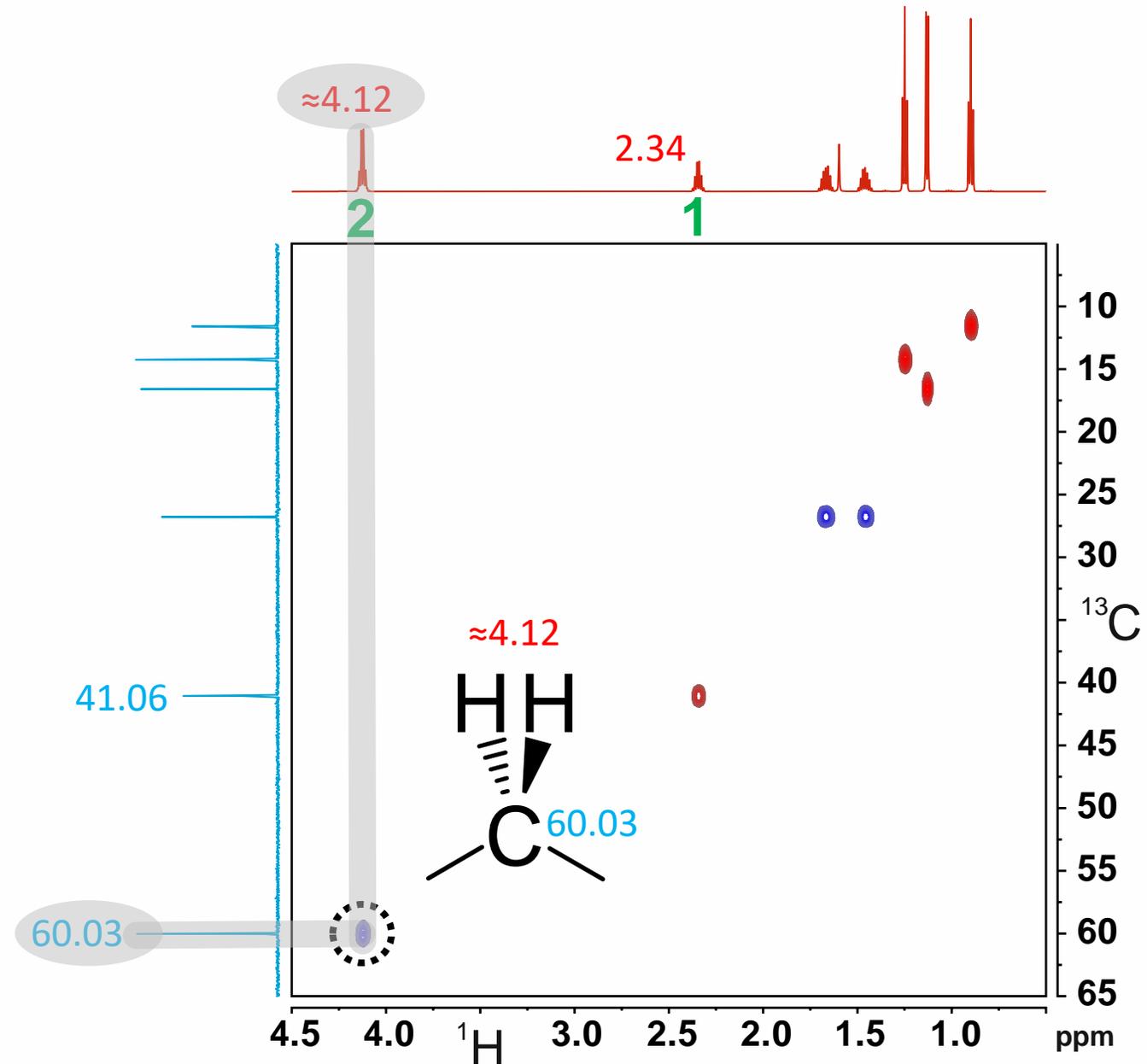
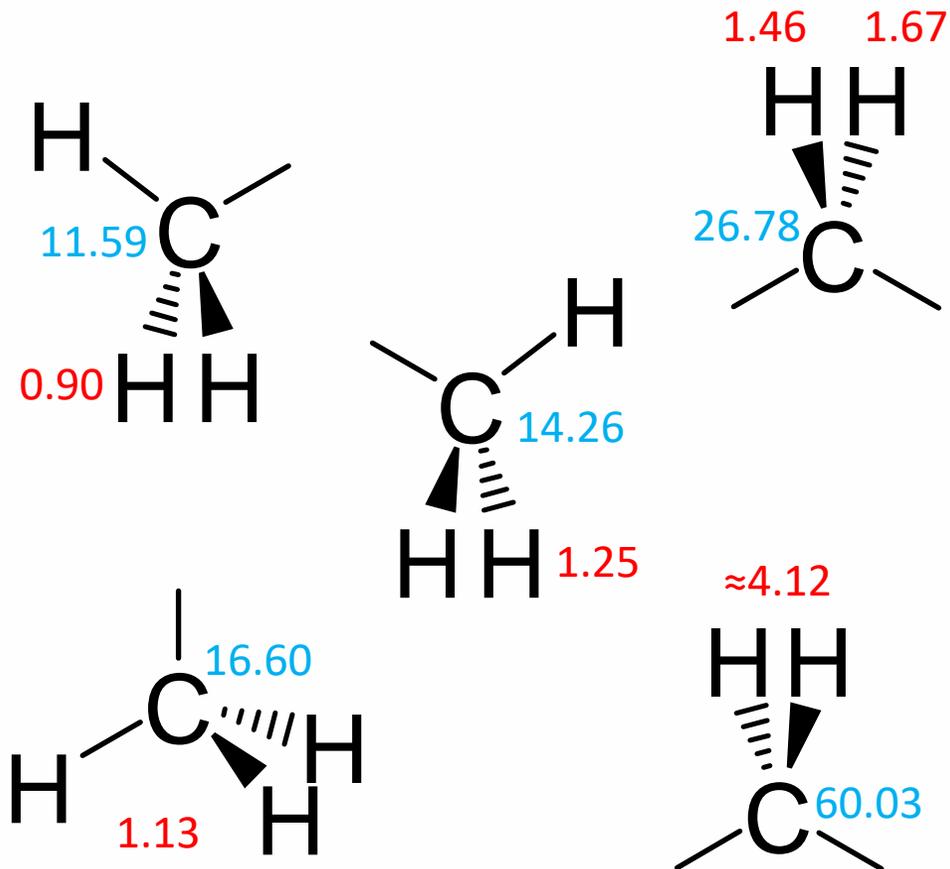
Das Vorzeichen im HSQC verrät, dass es sich beim nächsten Baustein um eine Methylengruppe handeln muss.



Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

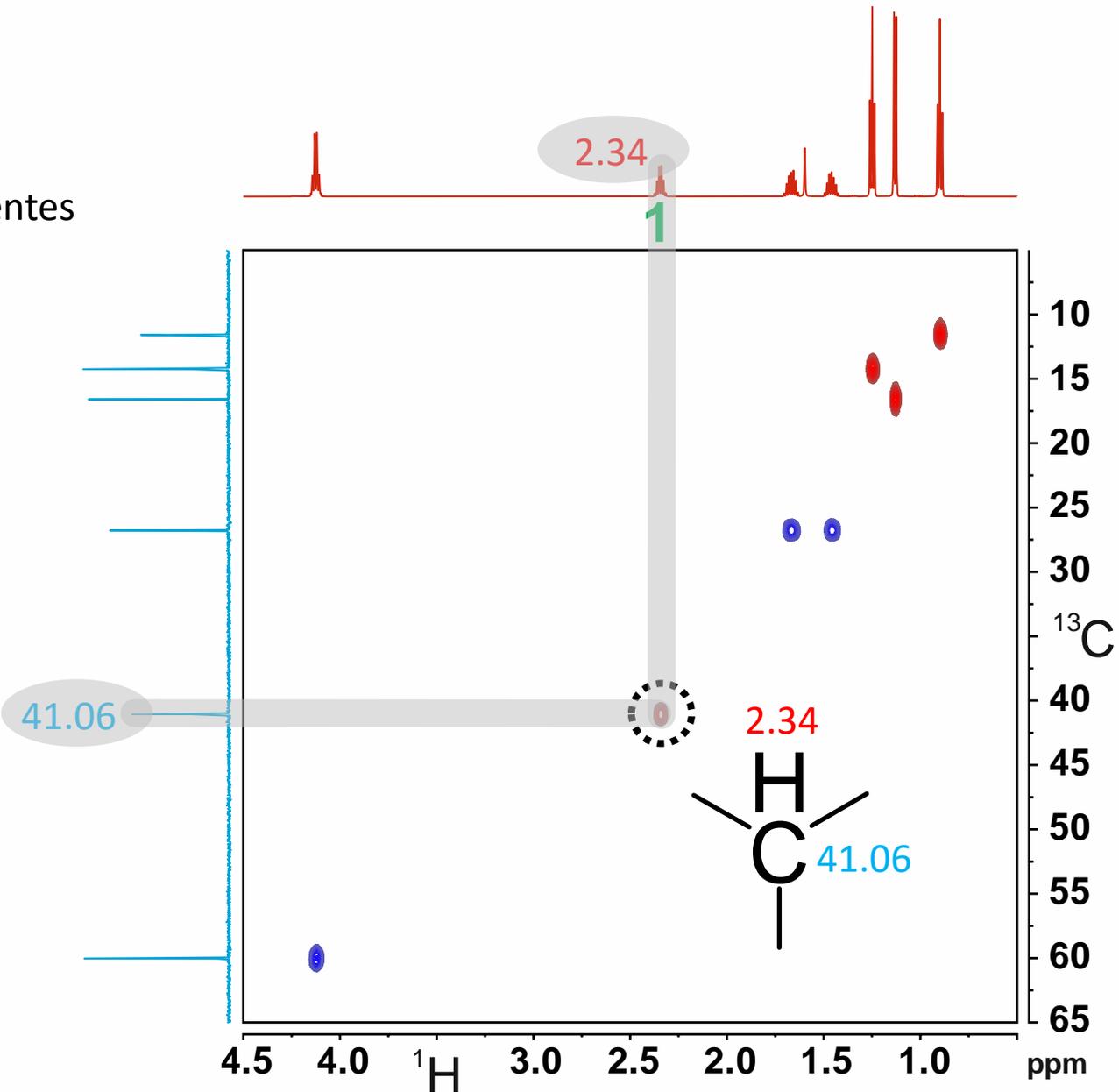
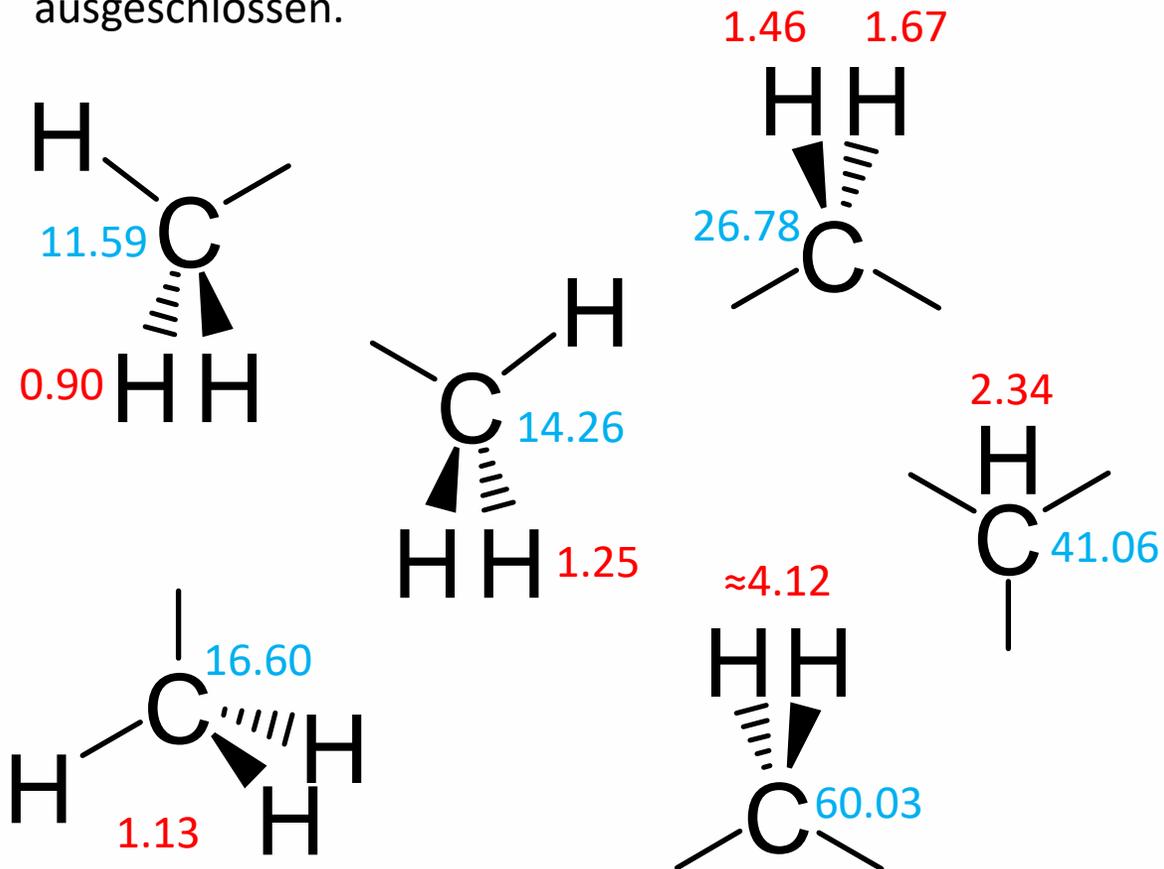
Das Vorzeichen im HSQC verweist auf eine weitere Methylengruppe.



Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

Es verbleibt eine Methingruppe. Eine CH-Gruppe in sp-Hybridisierung ist wegen nur eines Doppelbindungsäquivalentes ausgeschlossen.

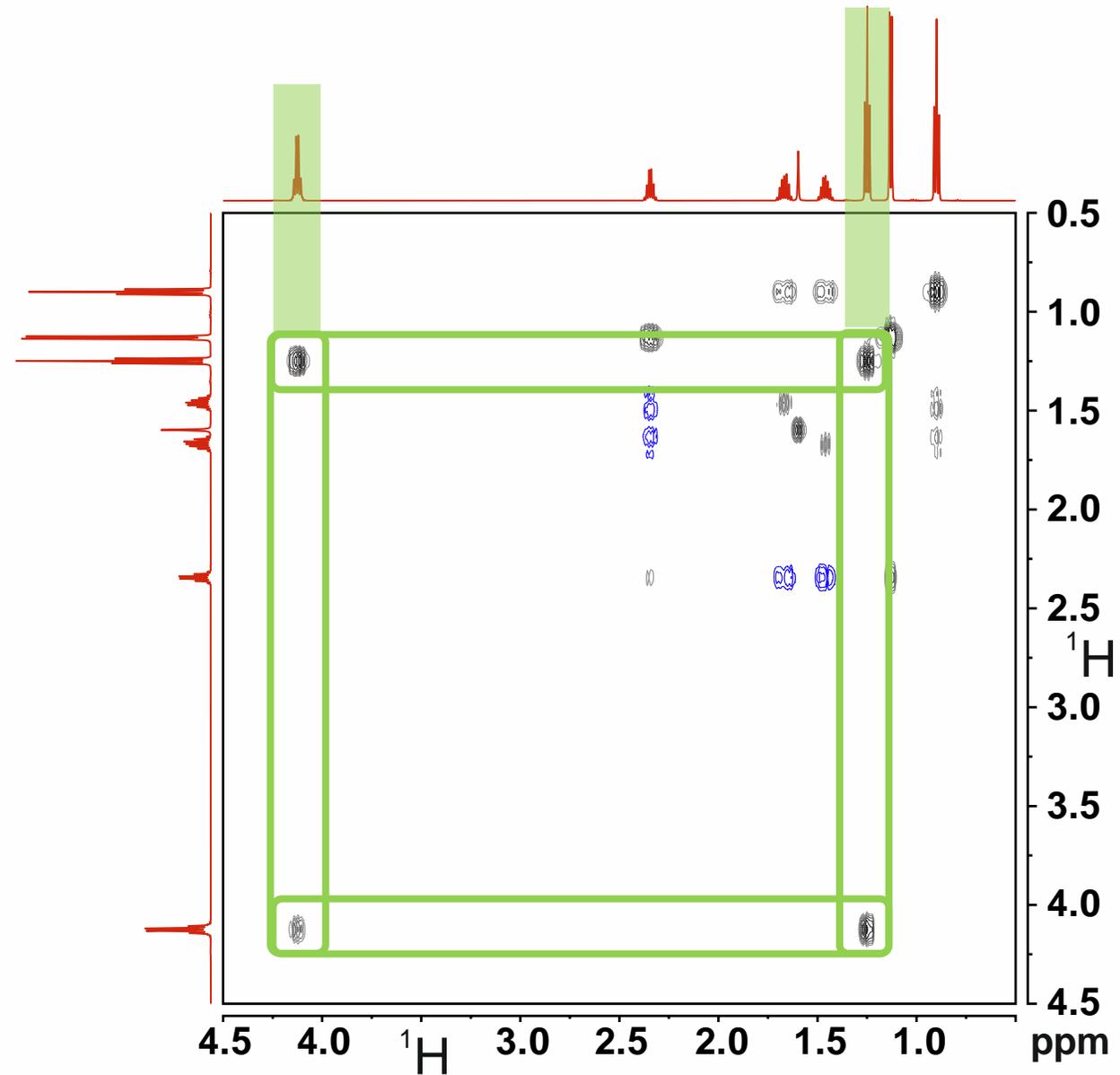
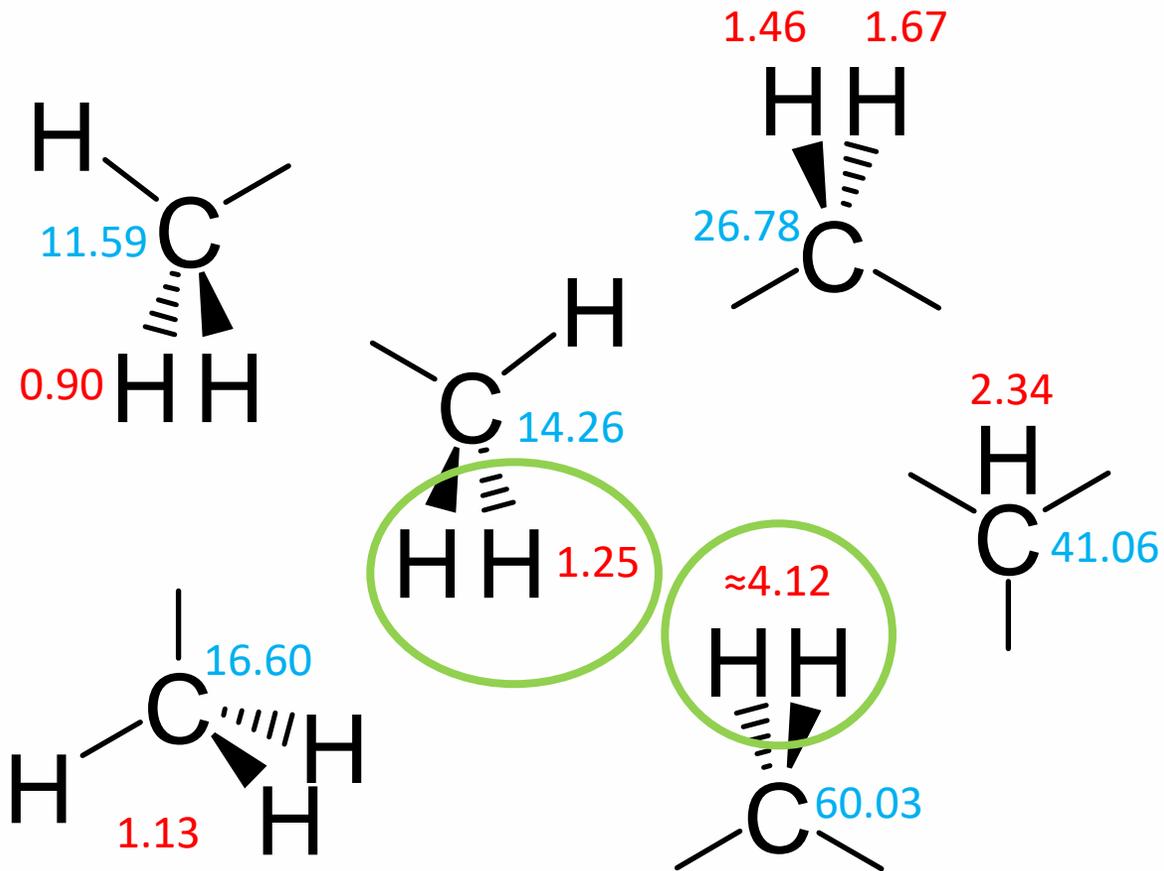


Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

Im COSY sind zwei Spinsysteme zu erkennen.

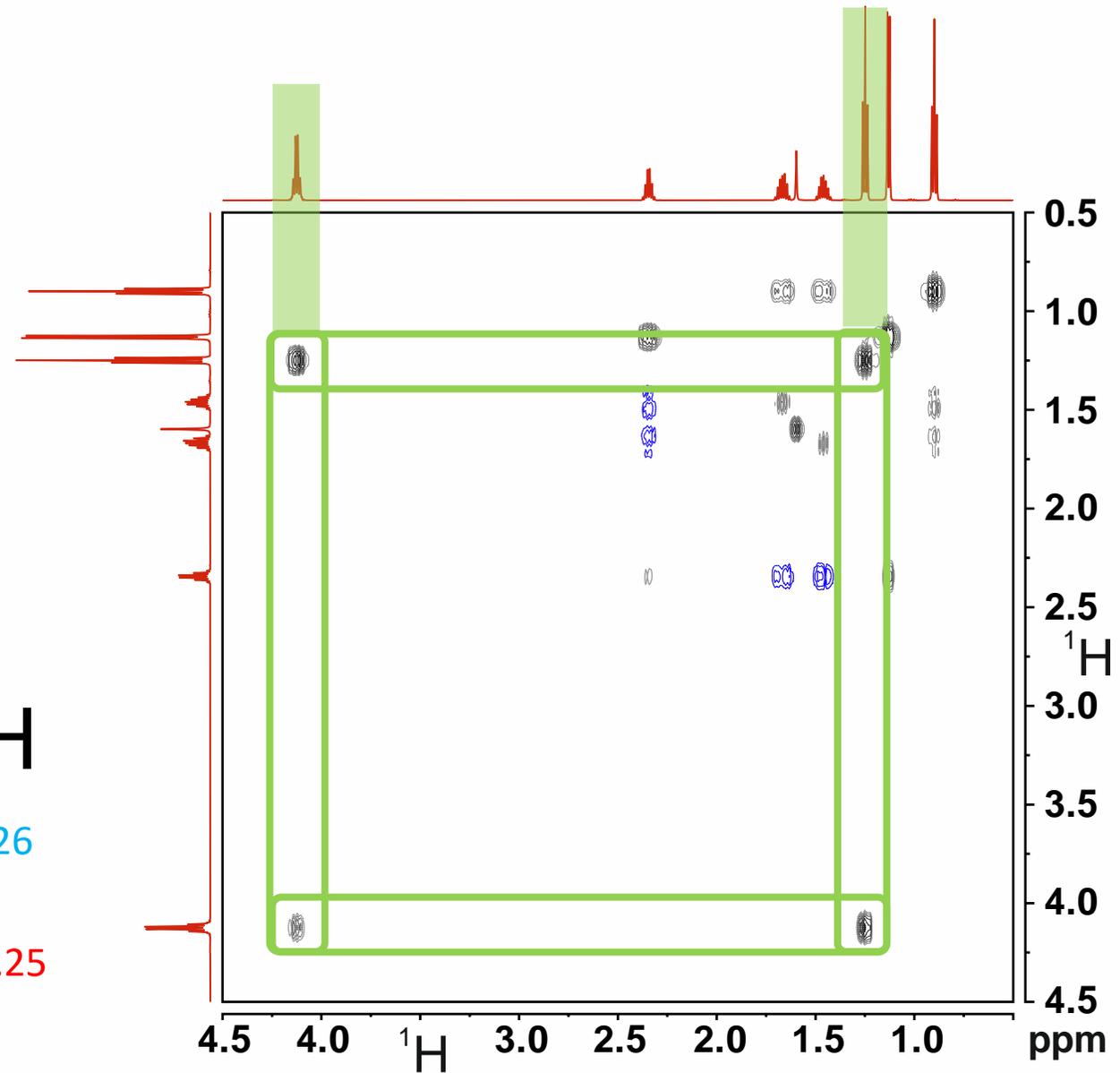
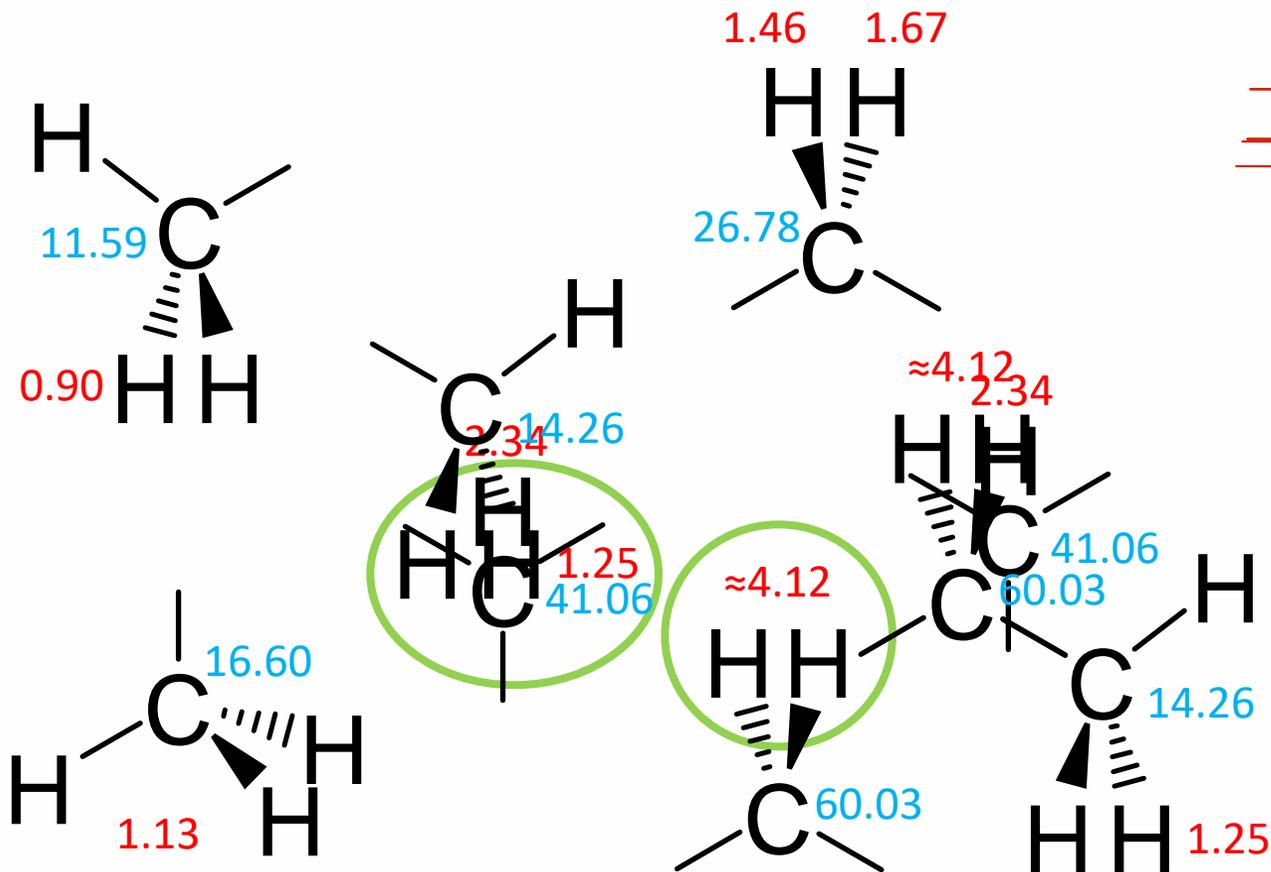
Zum ersten Spinsystem gehören zwei Multipletts.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

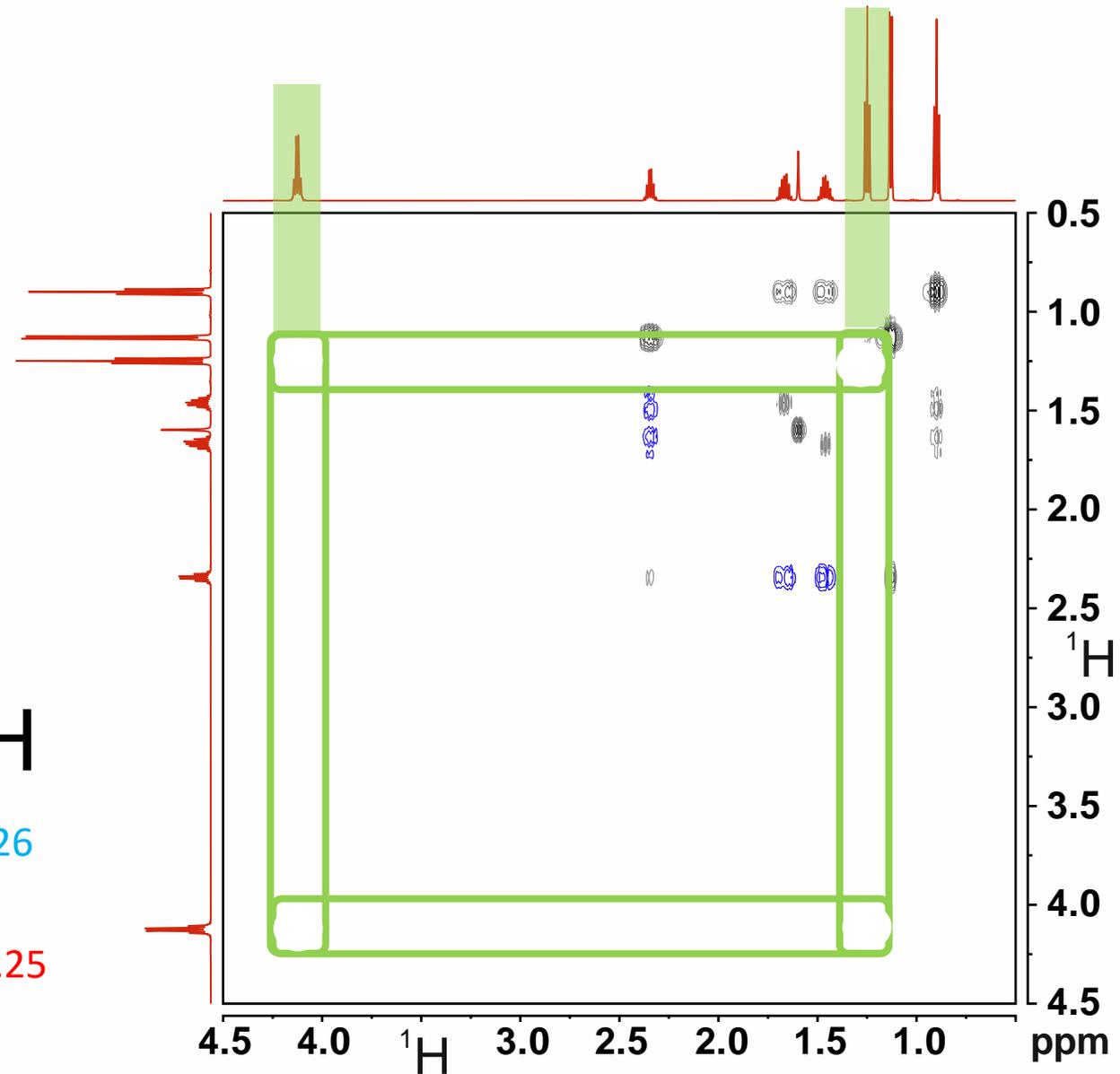
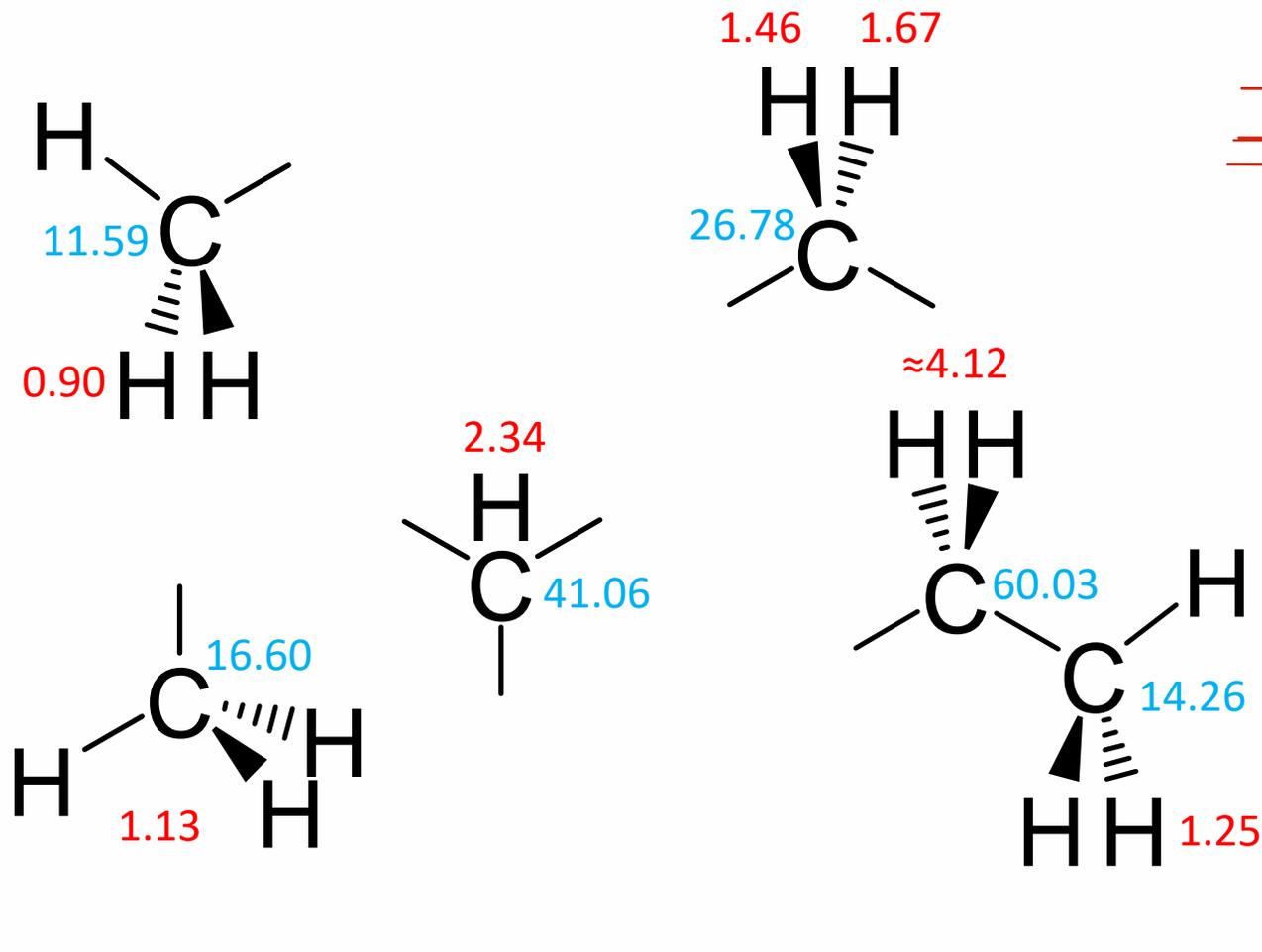
Die beiden CH_n-Fragmente sind miteinander verknüpft.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

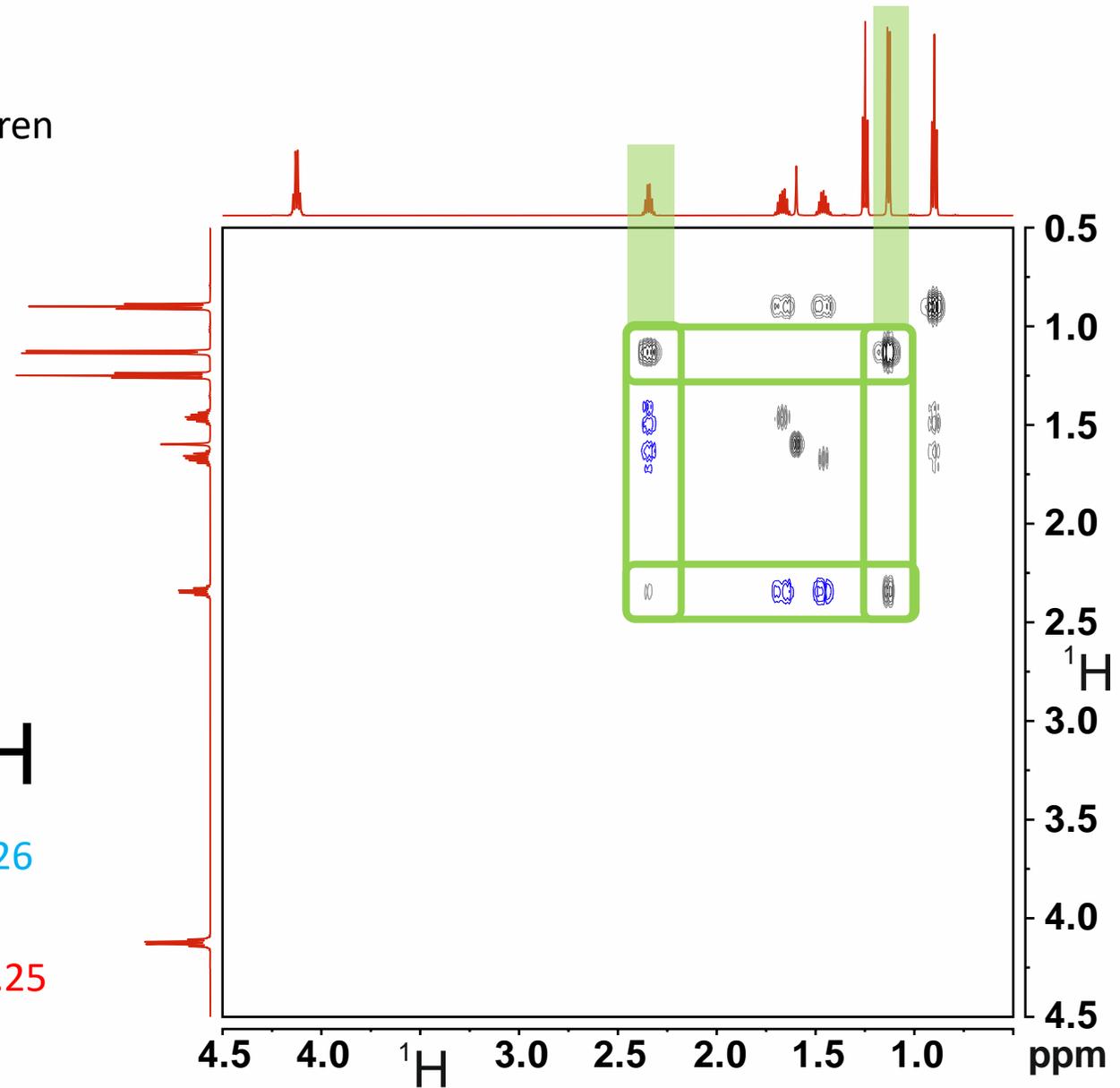
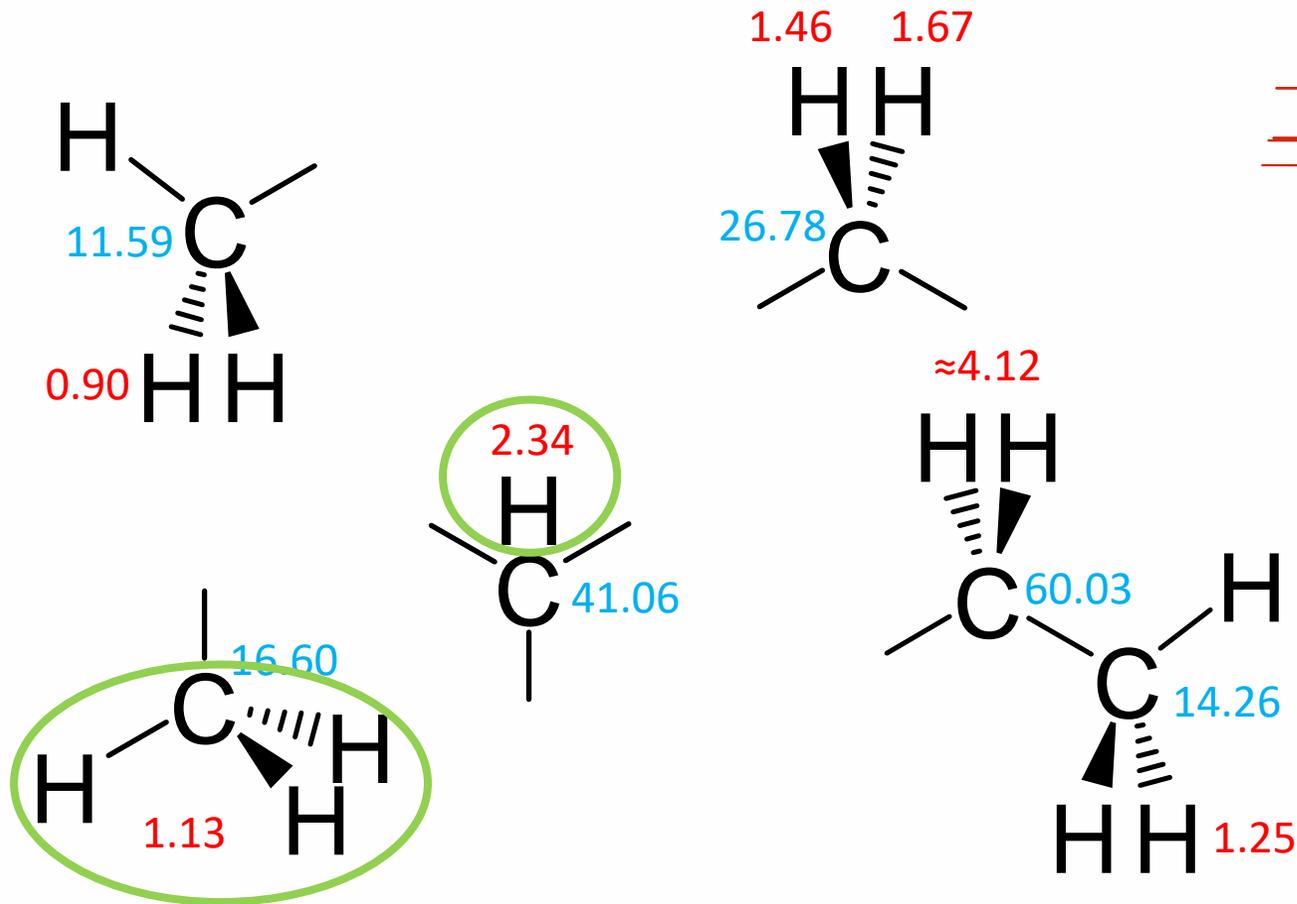
Im Interesse der Übersichtlichkeit löschen wir Diagonal- und Kreuzpeaks dieses jetzt zugeordneten ersten Teilstruktur.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

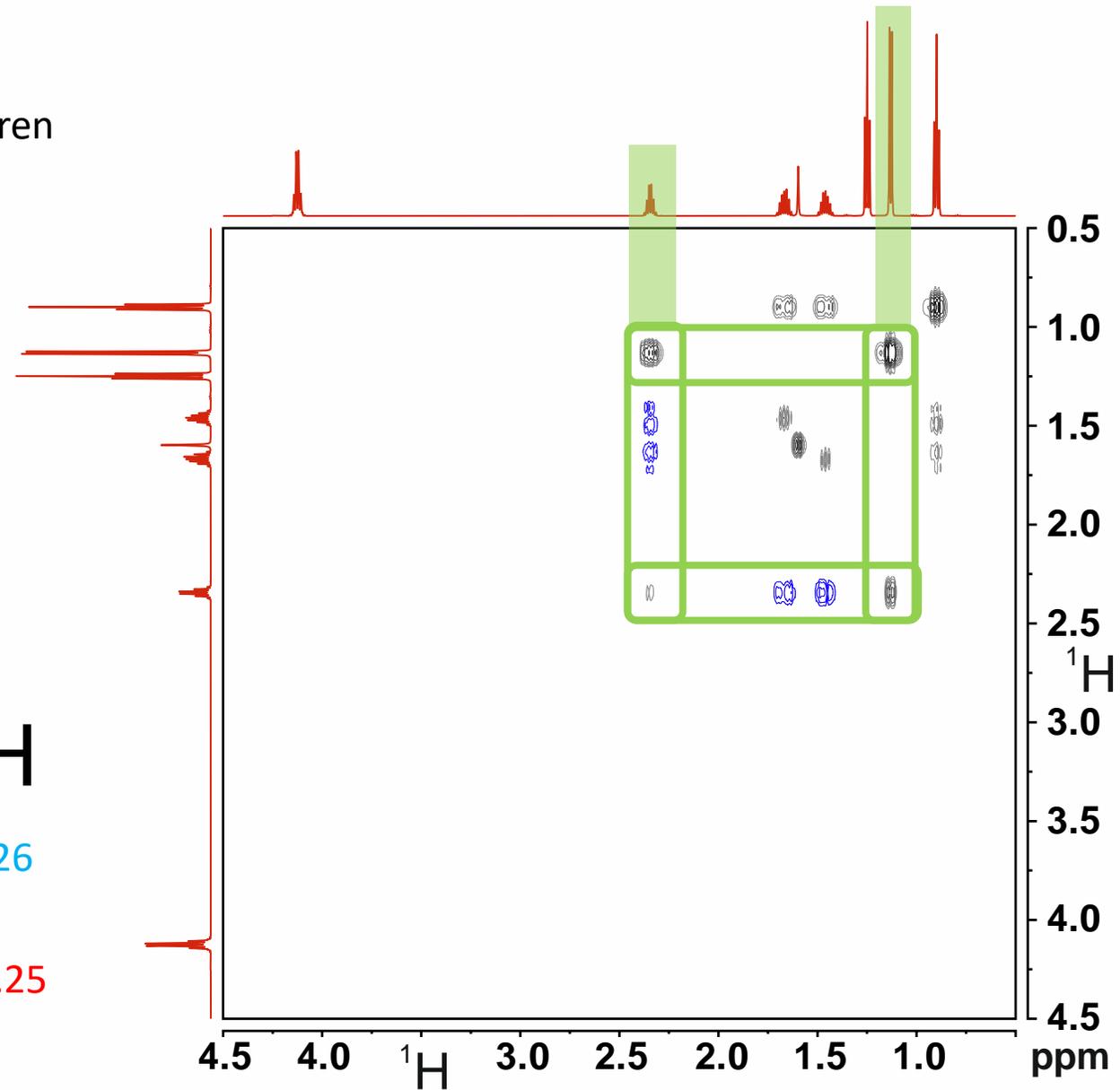
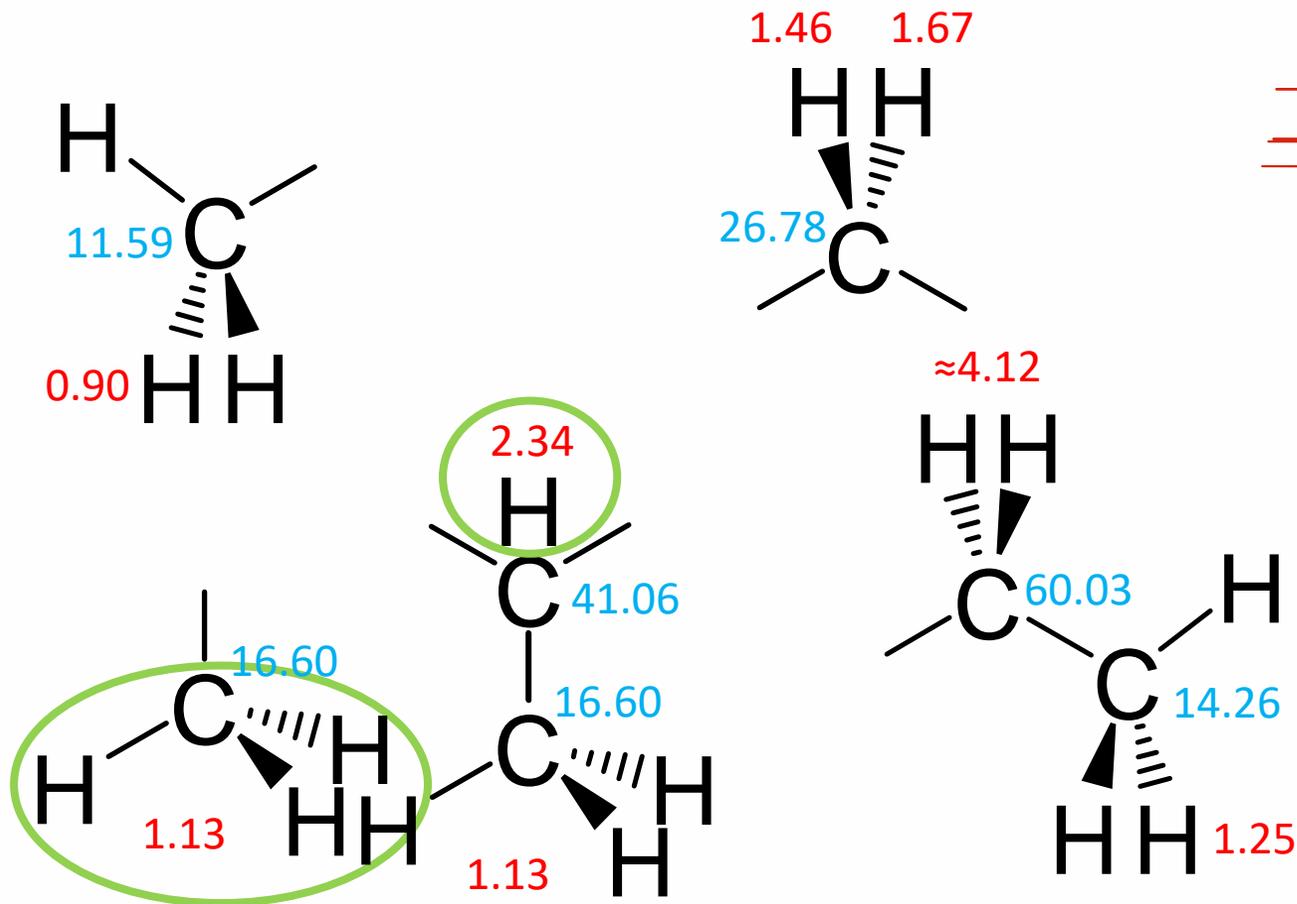
Eine weitere Nachbarschaft findet man zwischen einer weiteren Methyl- und der Methingruppe.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

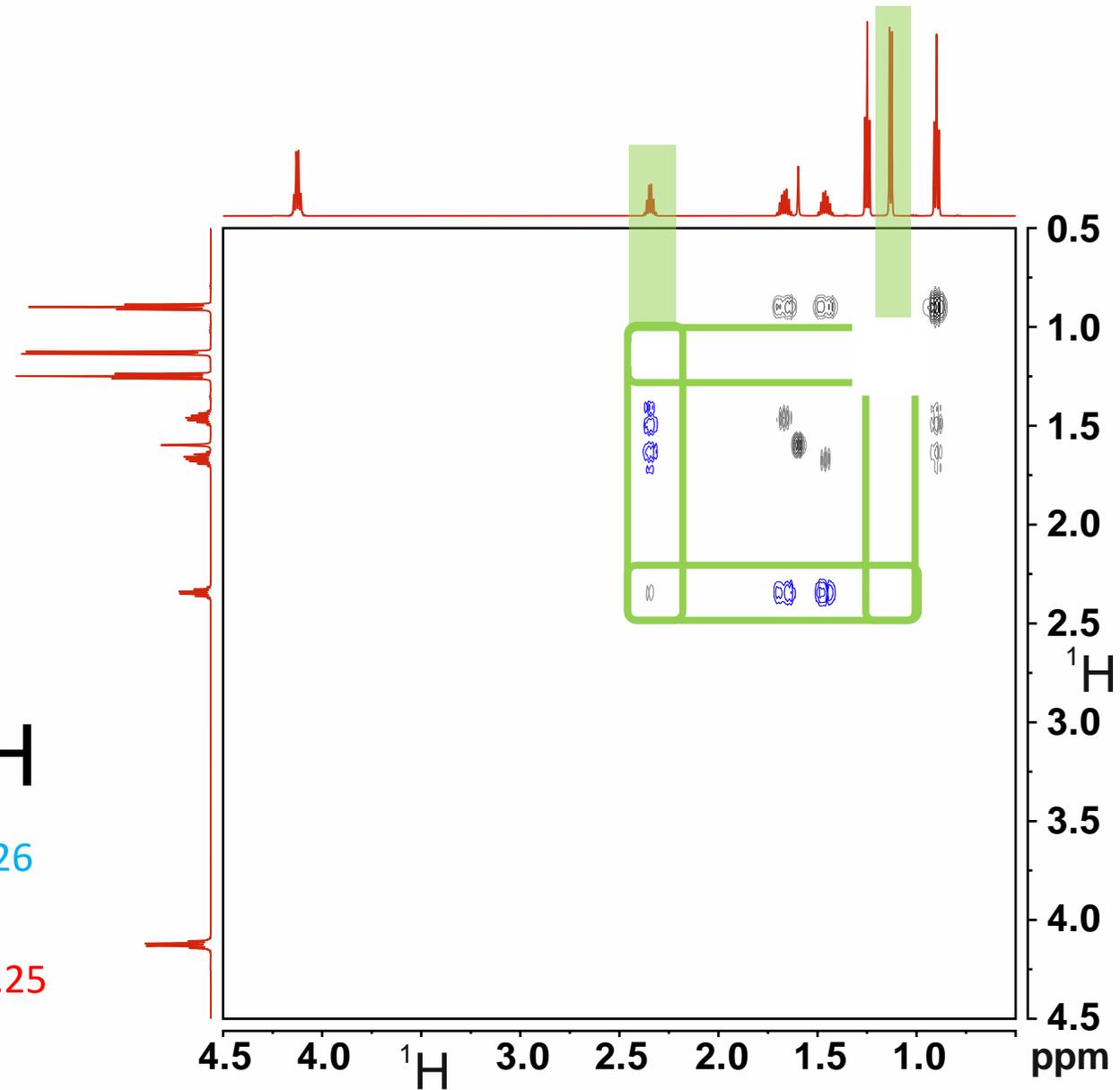
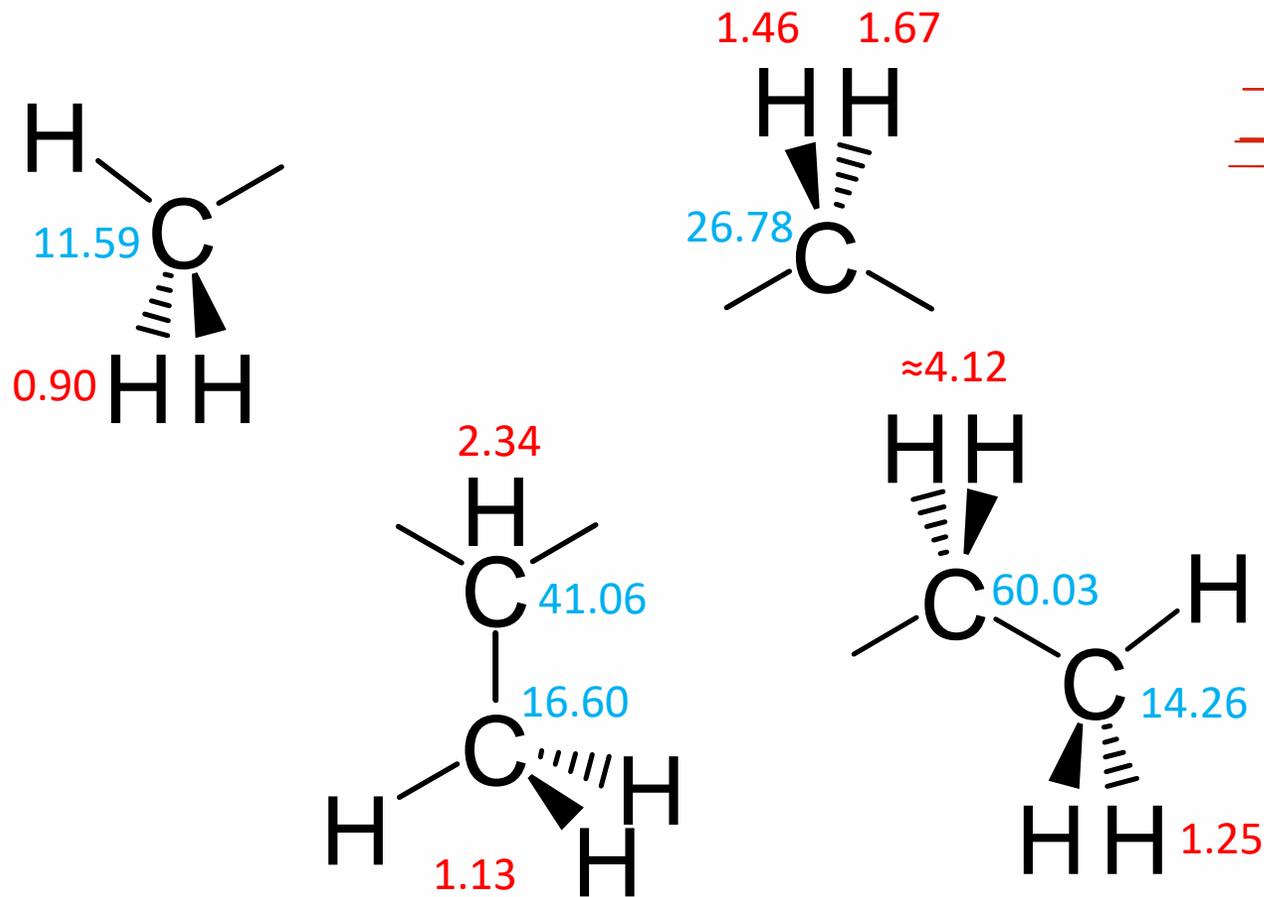
Eine weitere Nachbarschaft findet man zwischen einer weiteren Methyl- und der Methingruppe.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

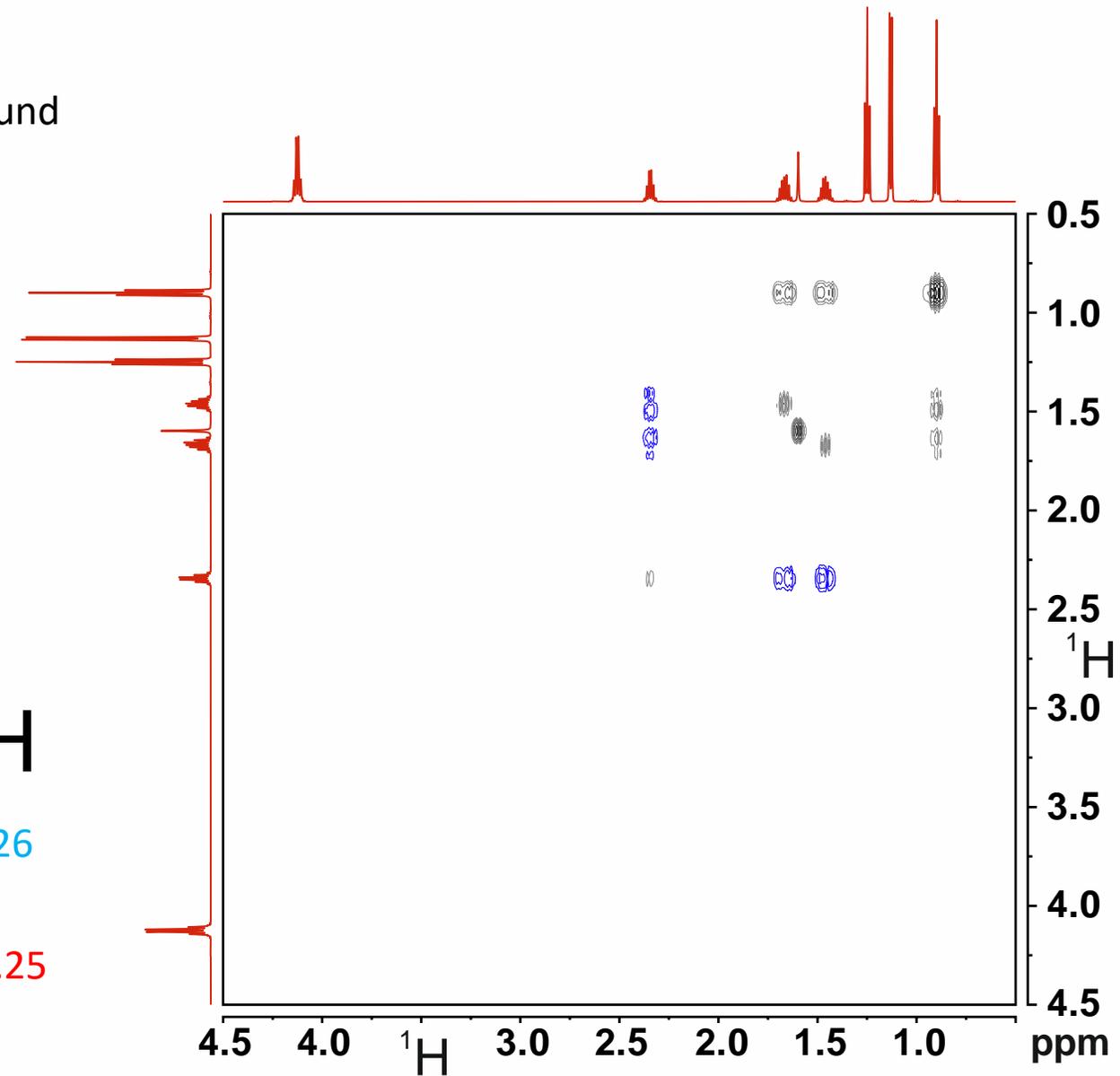
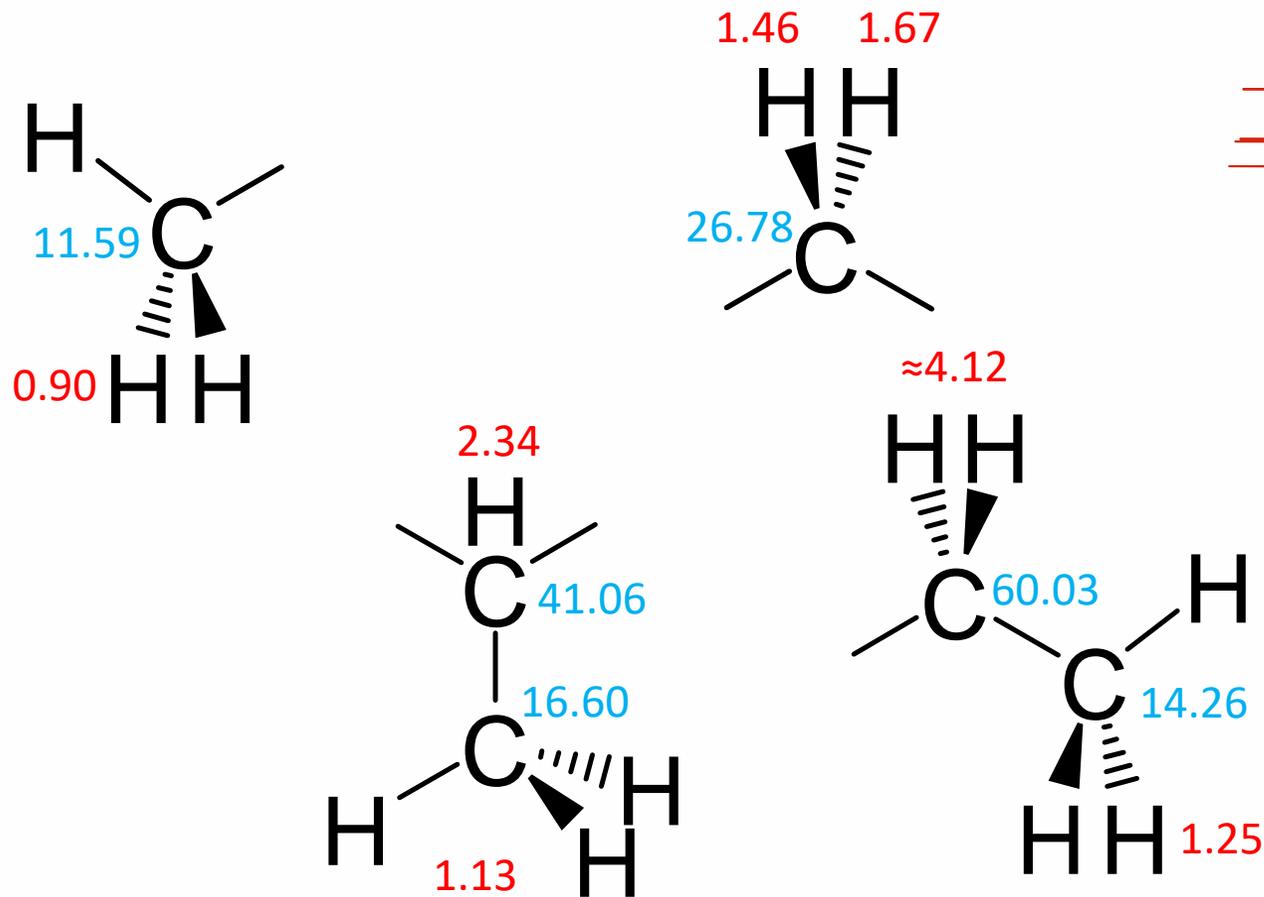
Auch diesen Kreuzpeak schließen wir im Interesse der Übersichtlichkeit ab sofort aus.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

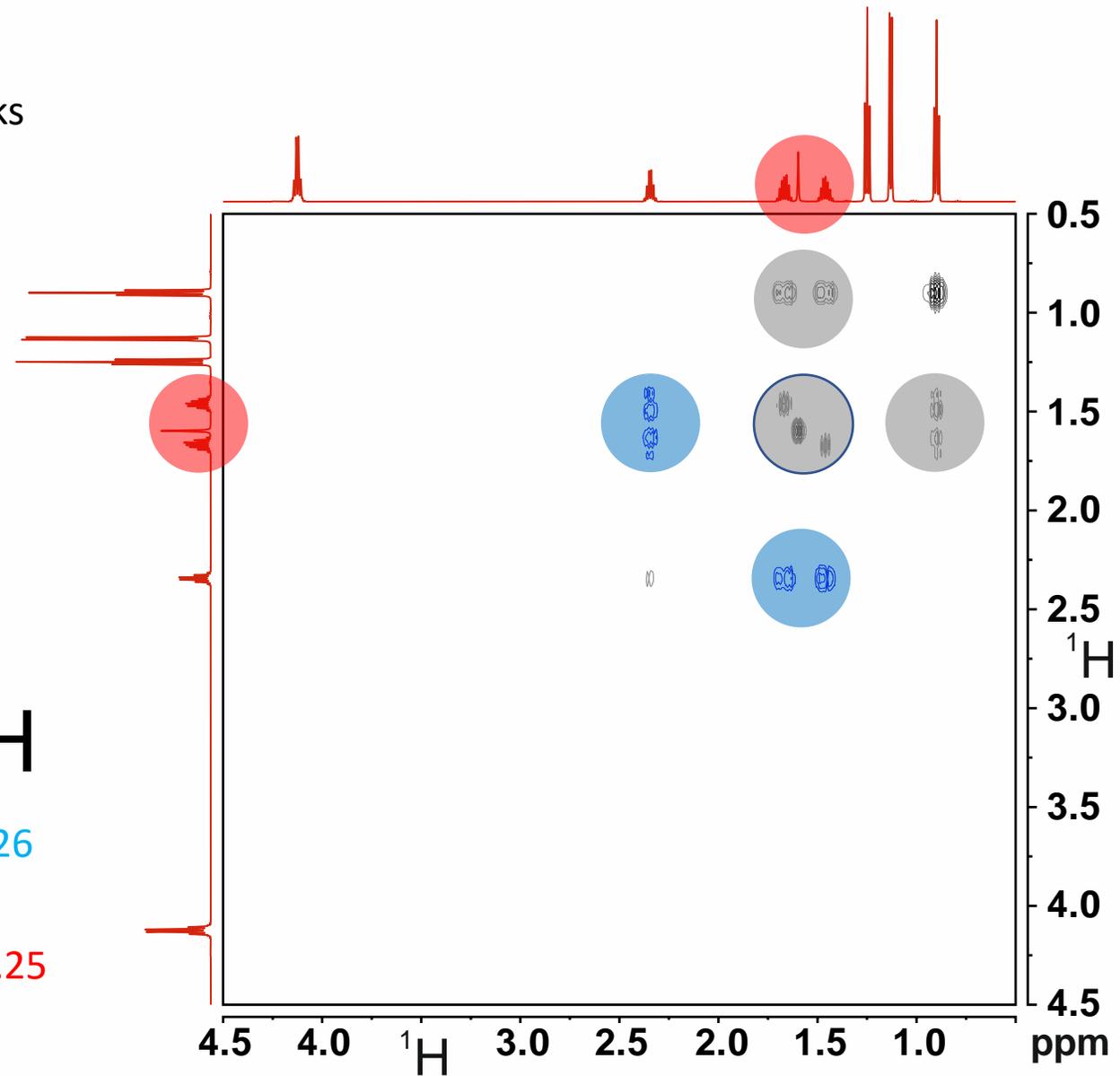
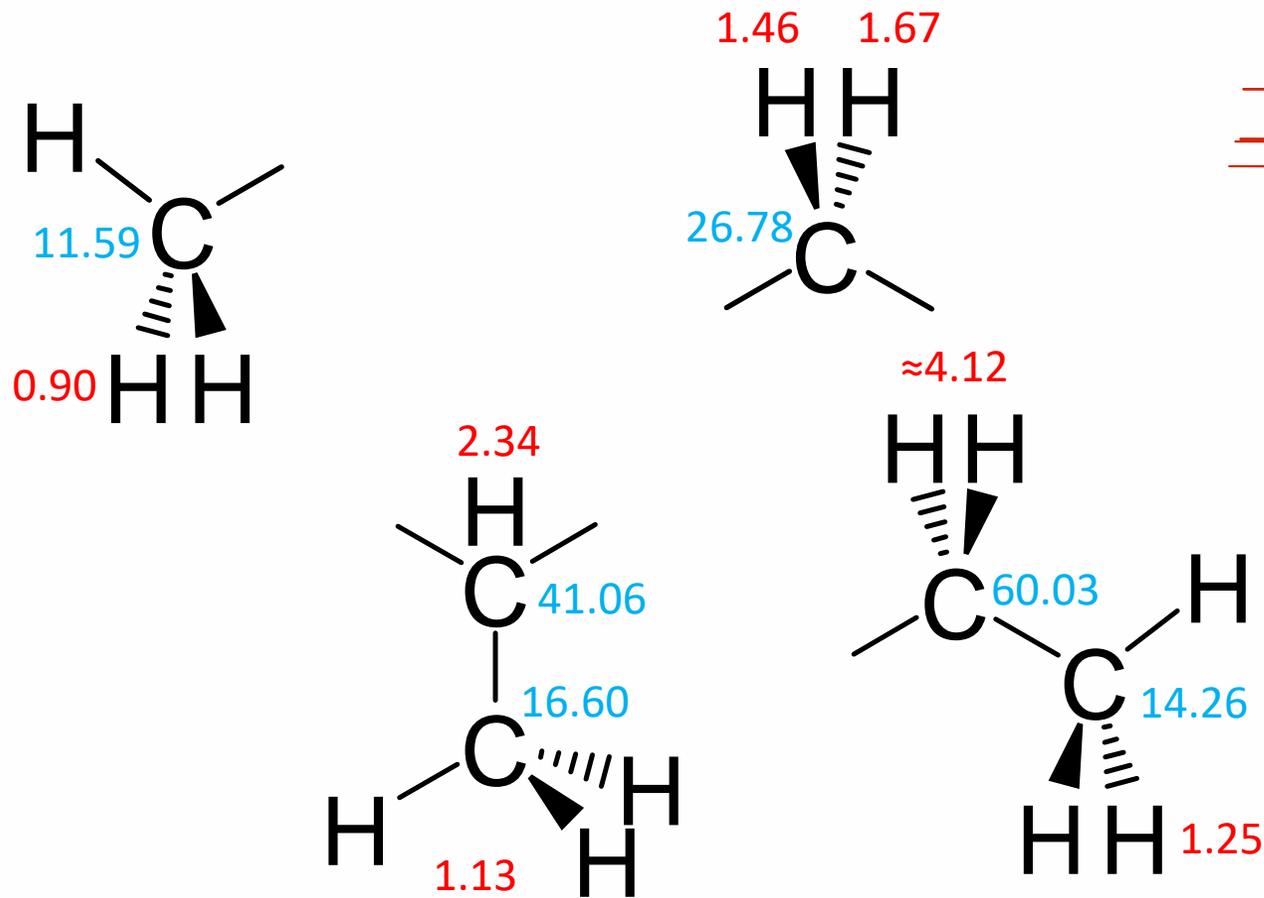
Die Protonen mit den chemischen Verschiebungen von **1.46** und **1.67 ppm** gehören zum gleichen CH_n -Fragment.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

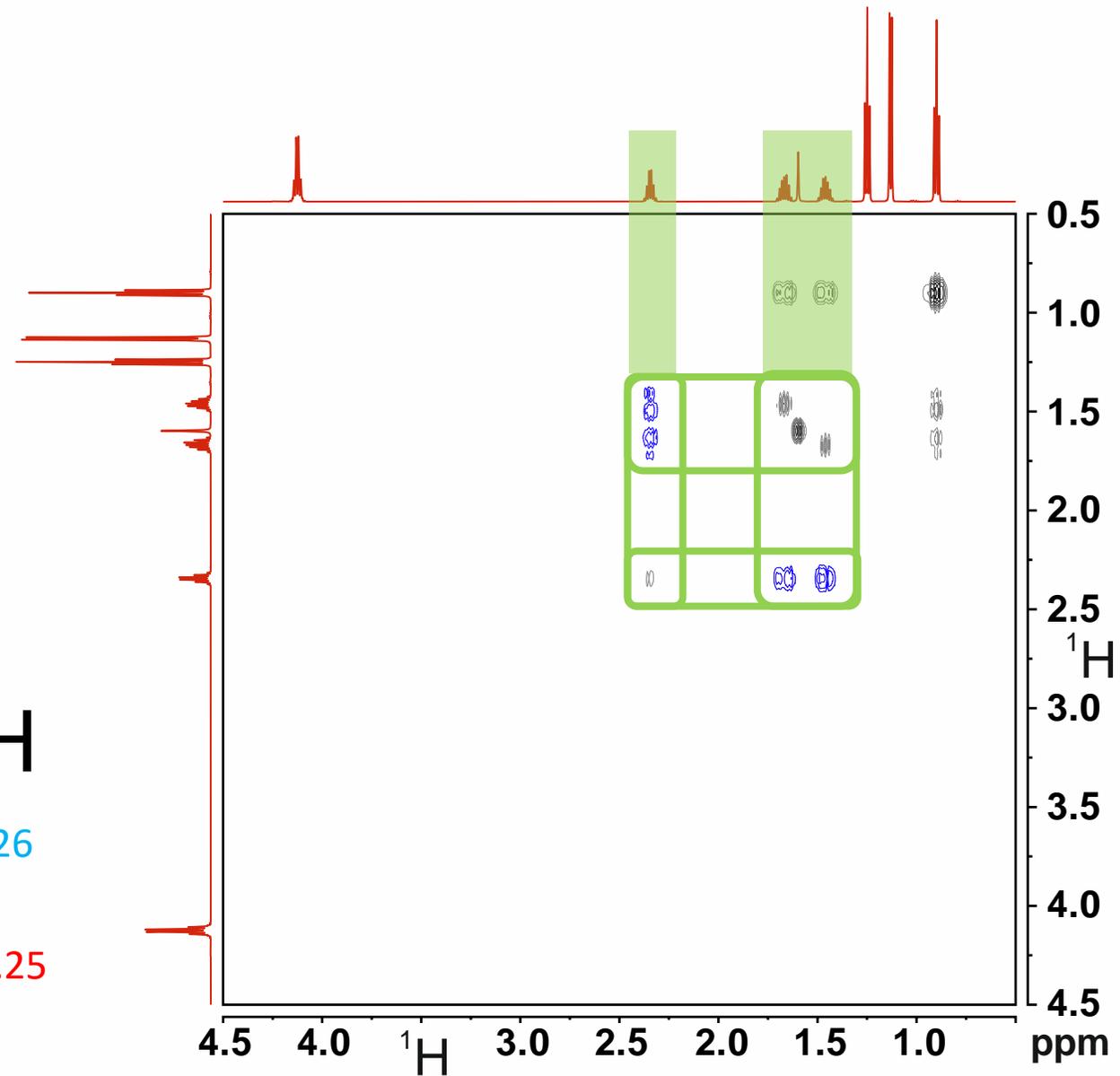
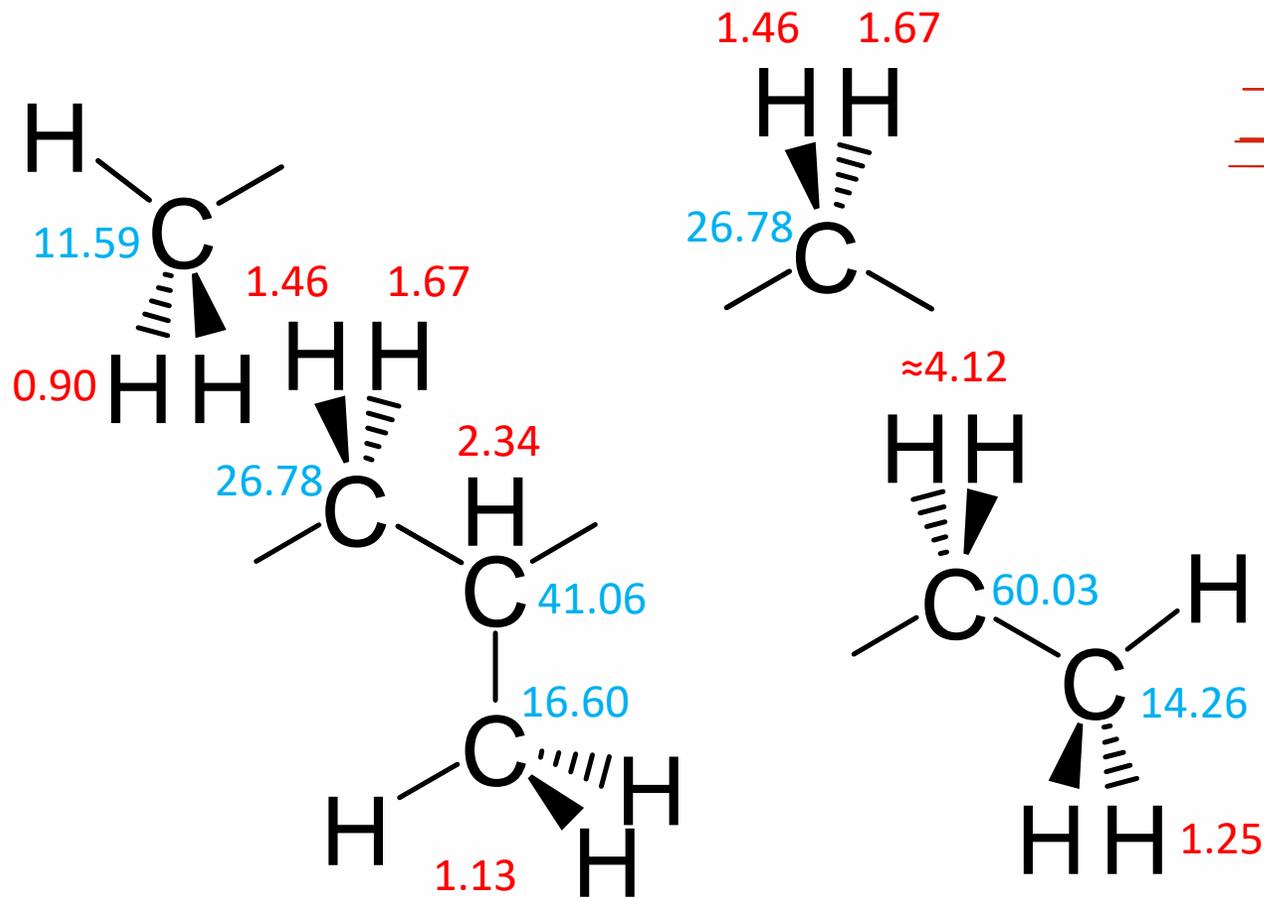
Wir können deren Projektionen, die Diagonal- und Kreuzpeaks gemeinsam behandeln.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

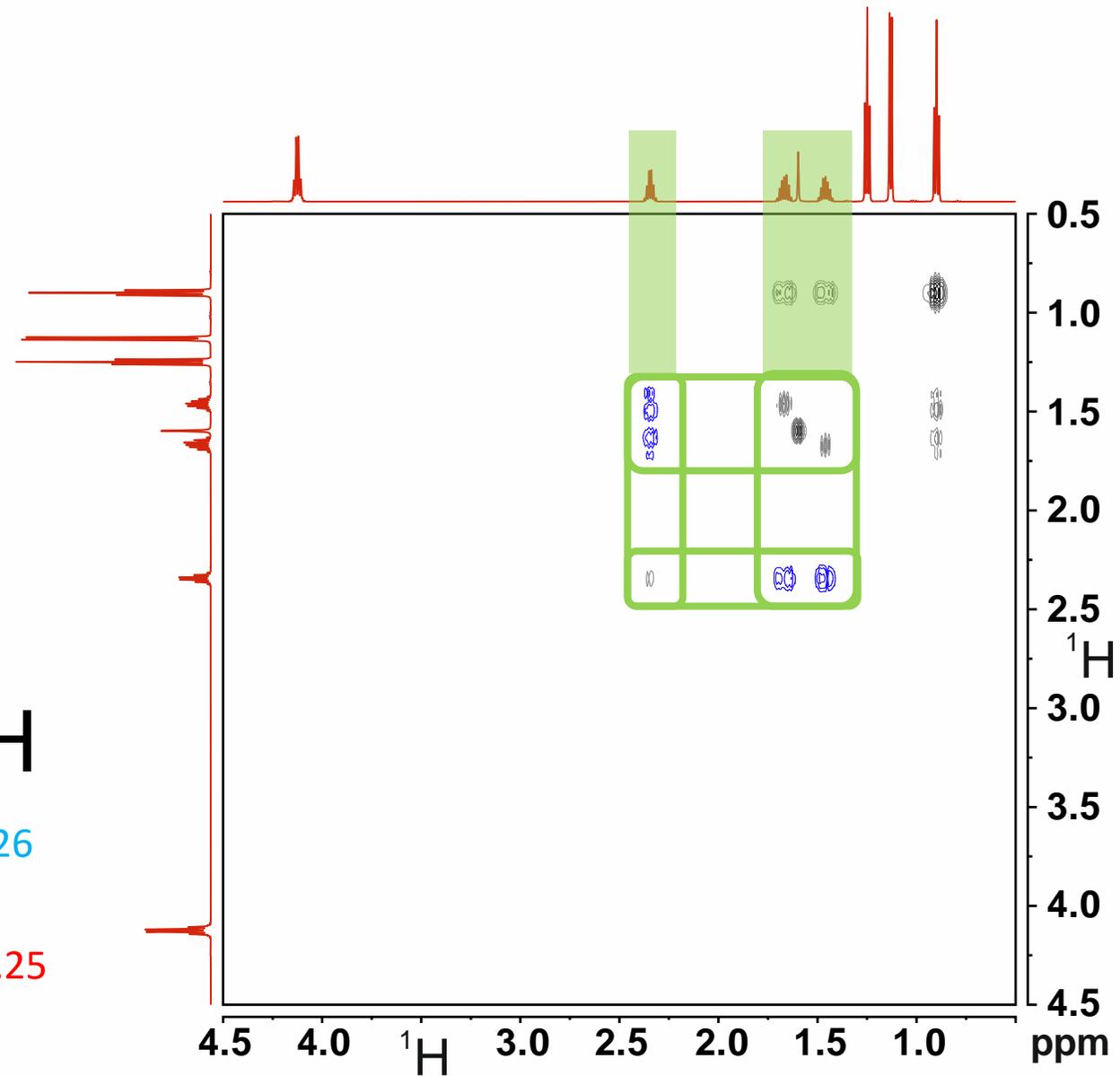
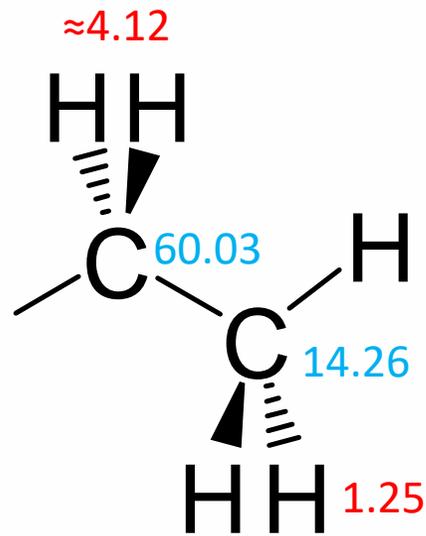
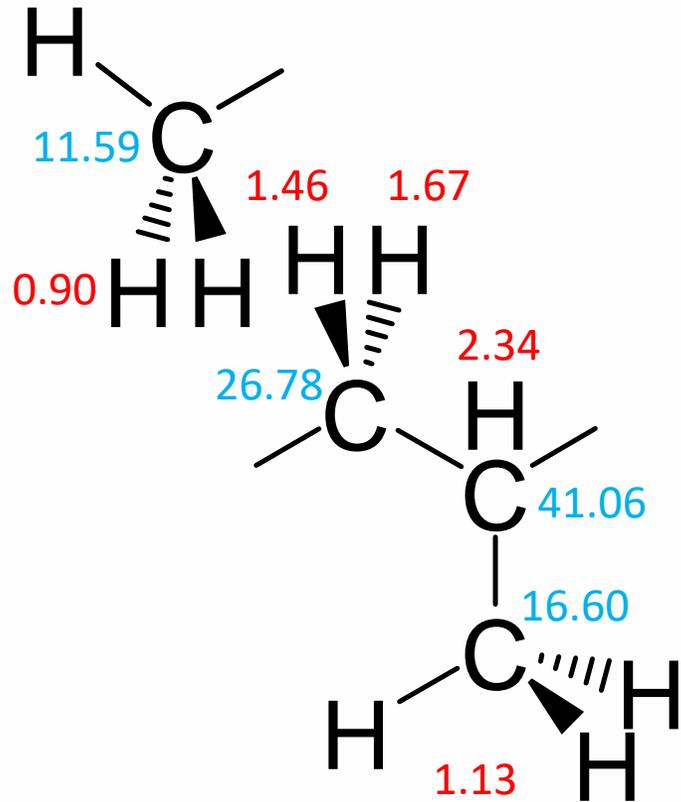
Der erste „kombinierte Kreuzpeak“ zeigt die Nachbarschaft zwischen der Methin- und einer Methylengruppe.



Lösung

Teil 3 - Teilstrukturen

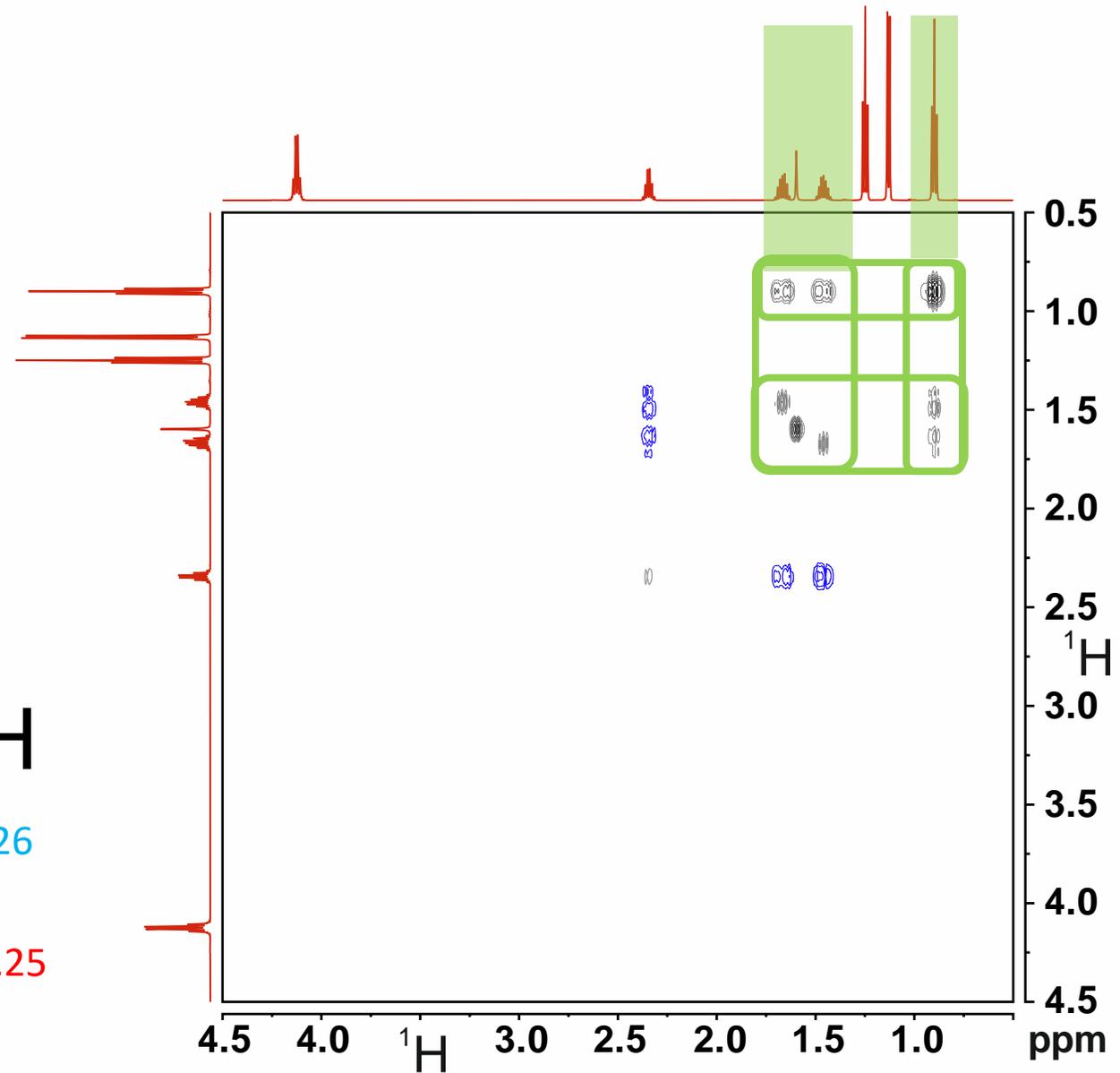
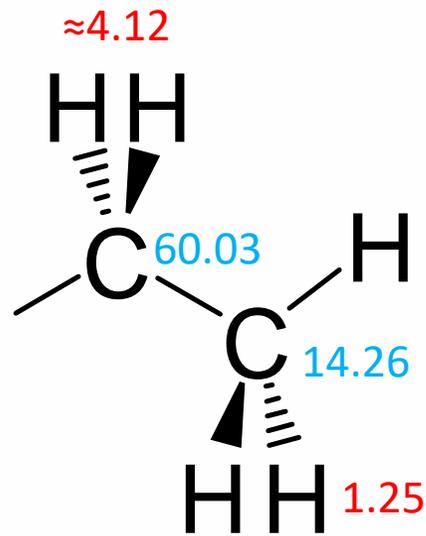
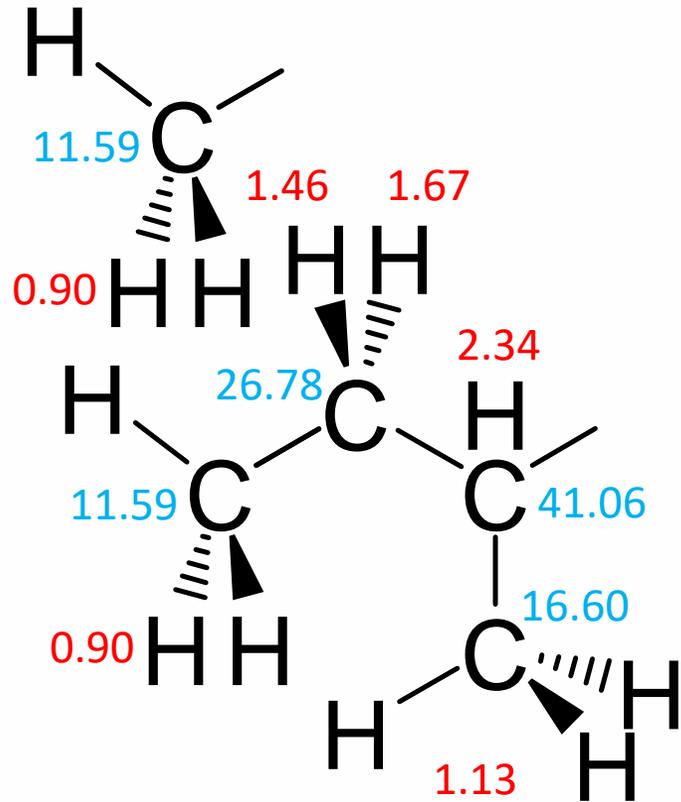
Es verbleibt ein letzter Kreuzpeak.



Lösung

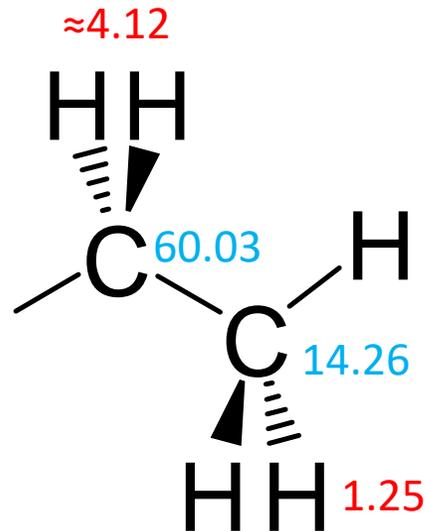
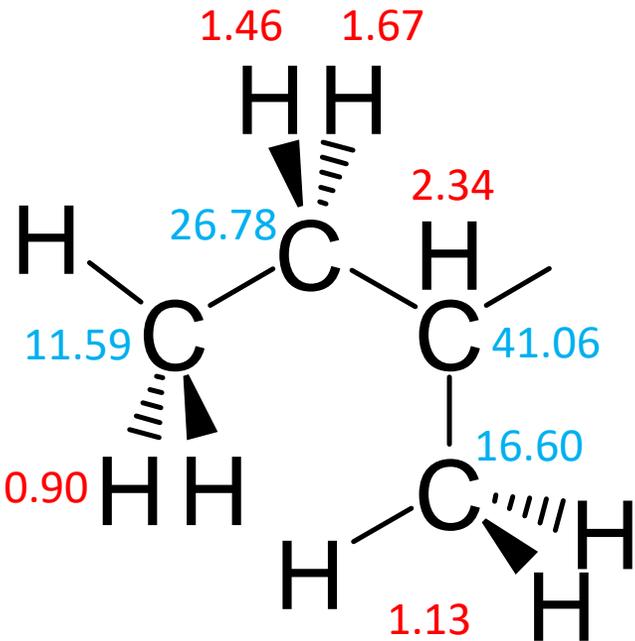
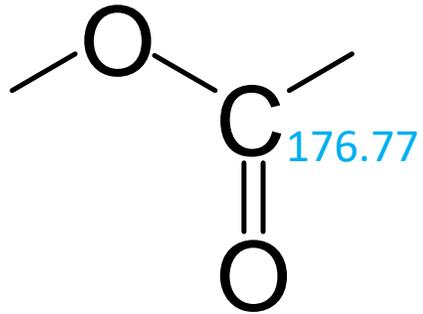
Teil 3 - Teilstrukturen

Es verbleibt ein letzter Kreuzpeak.



Lösung

Teil 4 – Zusammenfügen der Teilstrukturen



Summenformel	-	$C_7H_{14}O_2$
Anzahl Doppelbindungsäquivalente	-	1
ermittelte Strukturfragmente	-	C_6H_{14}

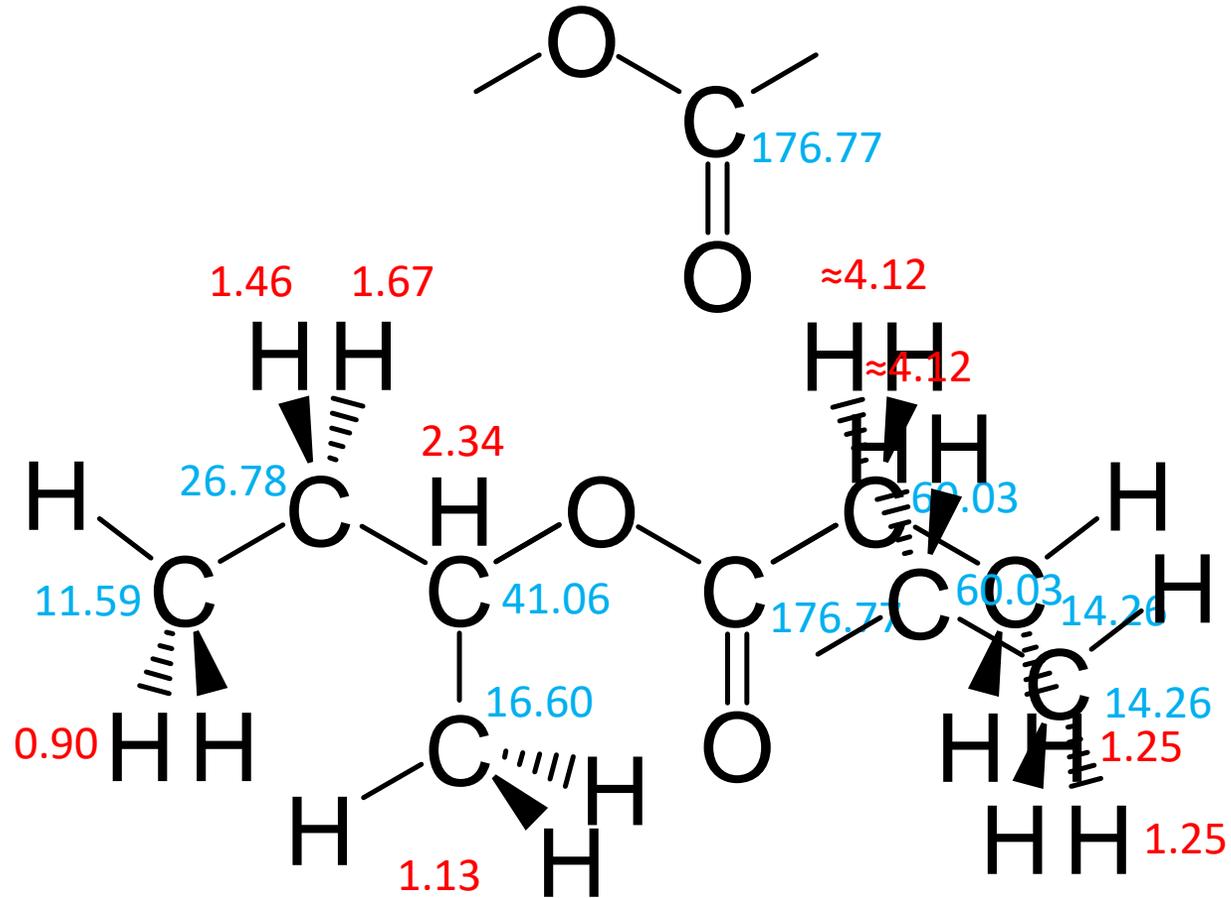
es fehlen

- CO_2
- 1 Doppelbindungsäquivalent
- das quartäre C bei 176.77 ppm

Die fehlenden Fragmente lassen nur ein Fragment mit zwei freien Valenzen zu.

Lösung

Teil 4 – Zusammenfügen der Teilstrukturen

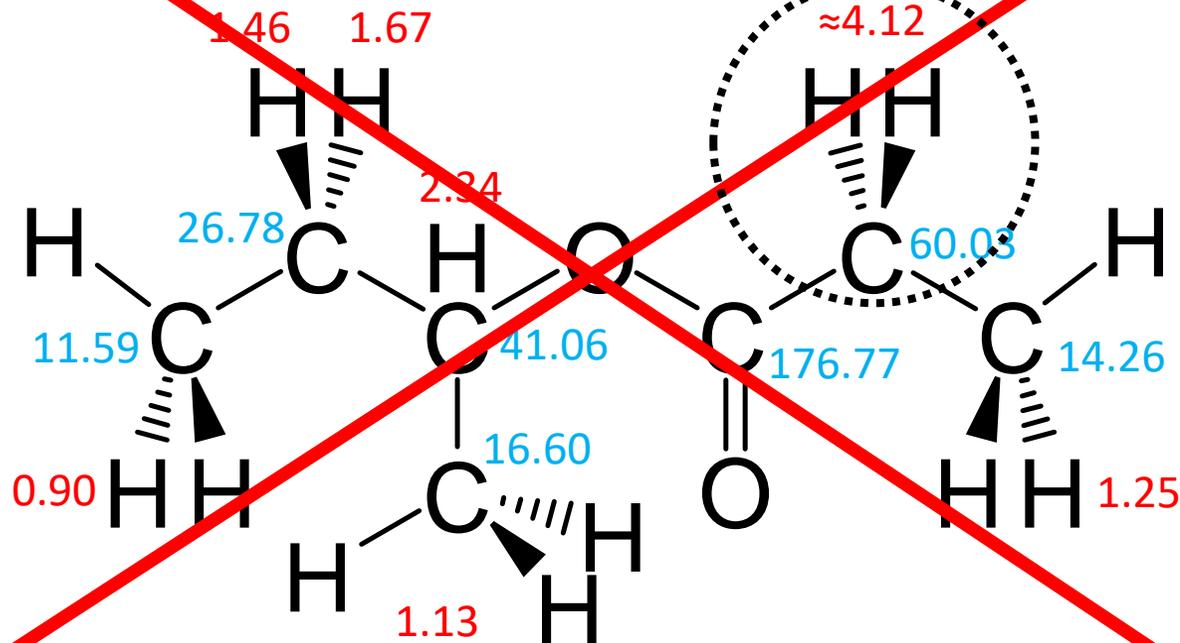


Lösung

Teil 4 – Zusammenfügen der Teilstrukturen

Schätzwert

2.25 ppm



Es gäbe zwei Möglichkeiten die Carboxylgruppe zwischen den beiden Kohlenwasserstofffragmenten einzubauen.

Zum Test der Richtigkeit dieser Struktur bietet sich die Methylengruppe mit einem Protonensignal bei ca. 4.12 ppm an.

Die chemische Verschiebung dieser Methylenprotonen ist über die Schoolery-Regel sehr gut abzuschätzen.

Wir erwarten für die Methylenprotonen eine chemische Verschiebung von

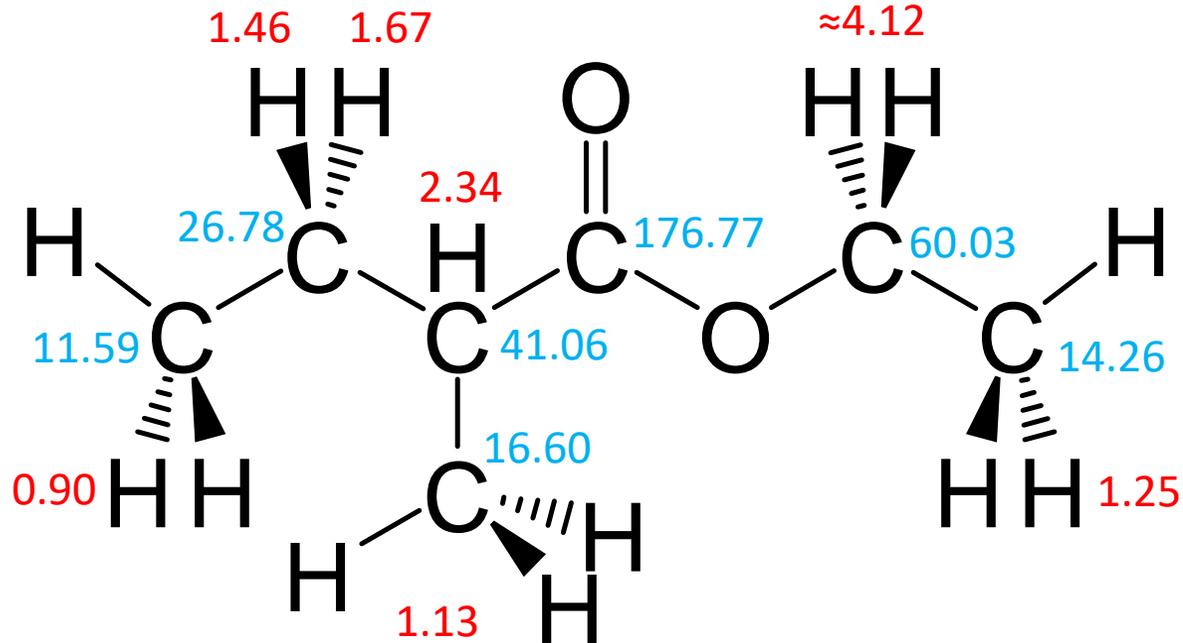
2.25 ppm

Lösung

Teil 4 – Zusammenfügen der Teilstrukturen

Schätzwert

3.83 ppm



Testen wir zum Vergleich die Vorhersage der chemischen Verschiebung für die gleichen Methylenprotonen in der alternativen Struktur.

Wir erhalten einen Wert von

3.83 ppm

Das ist zwar nicht perfekt, aber signifikant besser als die Vorhersage auf der vorangegangenen Seite.

Lösung

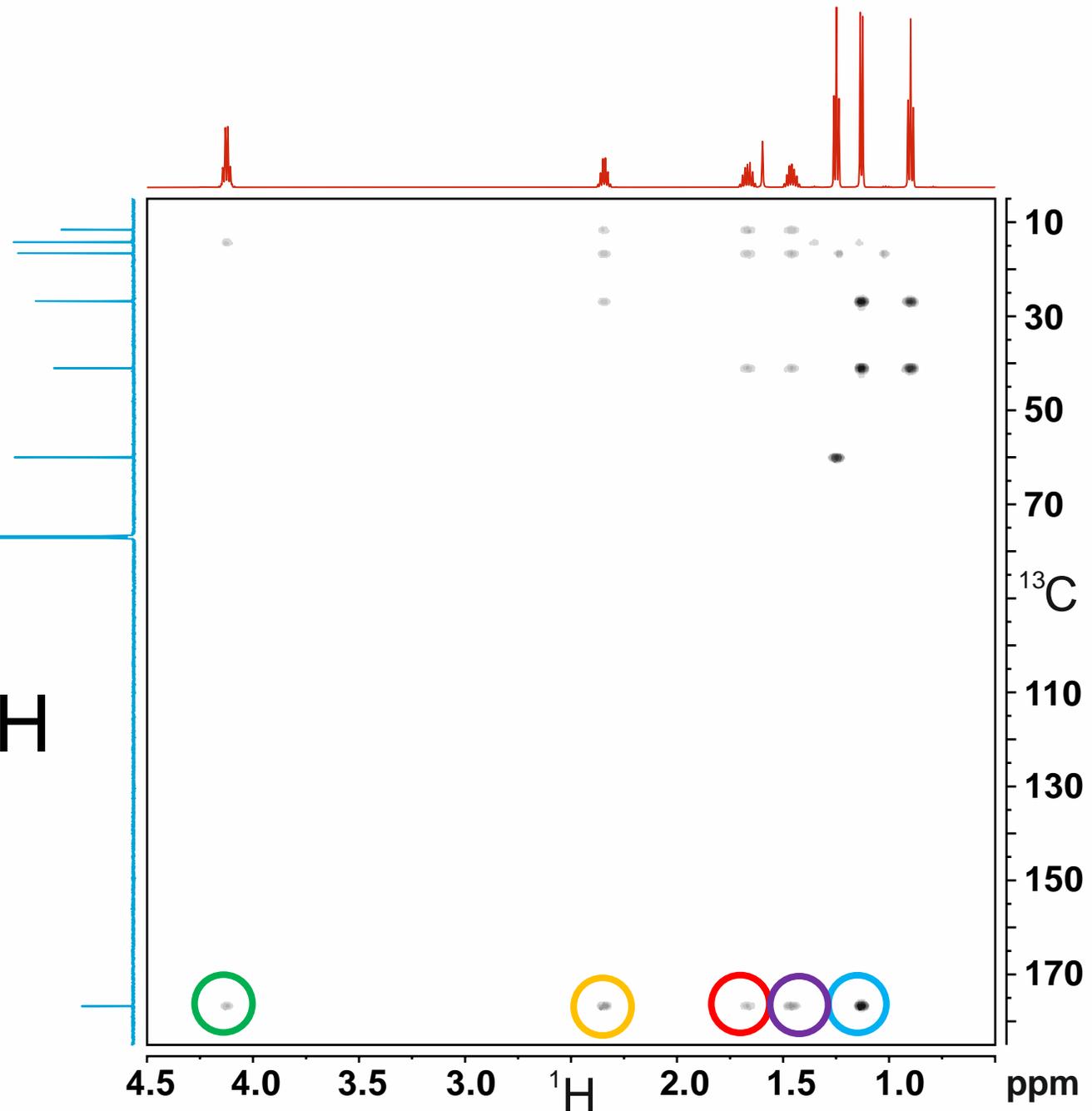
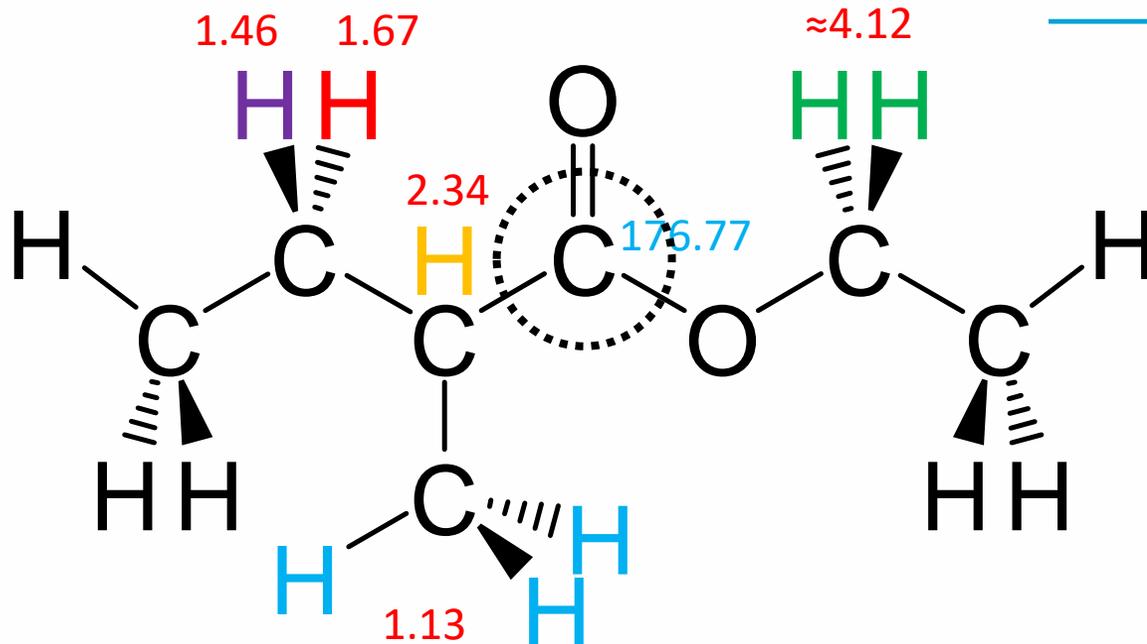
Teil 4 – Zusammenfügen der Teilstrukturen

Alternativ können wir mit dem HMBC testen, ob wir die richtige der beiden alternativen Strukturen gewählt haben.

Lösung

Teil 4 – Zusammenfügen der Teilstrukturen

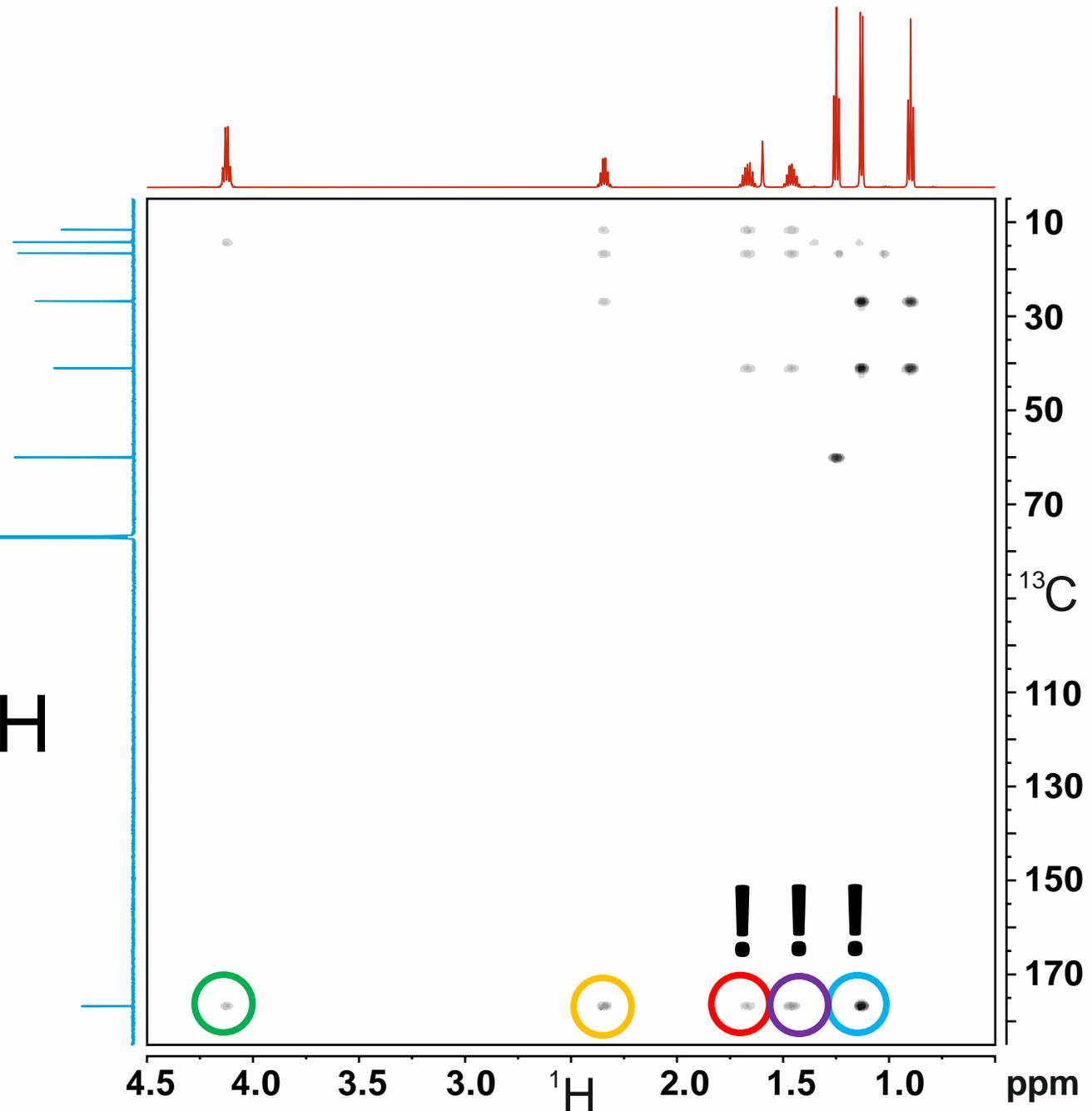
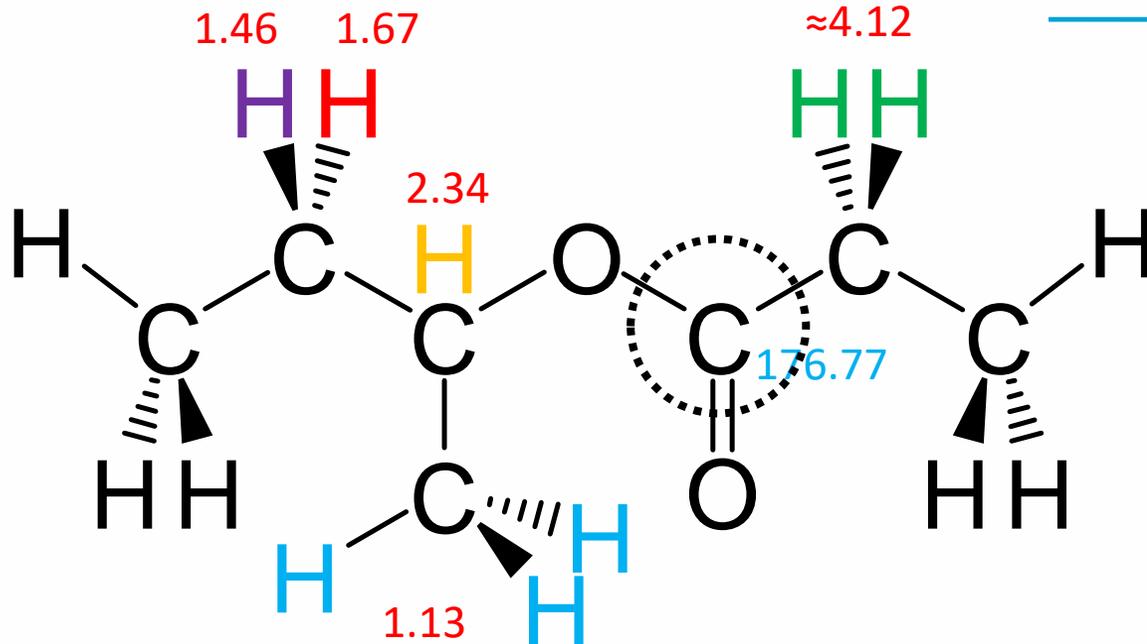
Im HMBC sind ausgehend vom Carbonylkohlenstoff fünf Kreuzsignale zu sehen. Jedes der zugehörigen Protonen ist zwei oder drei Bindungen entfernt. Zwei- und Dreibindungskorrelationen sind HMBC-Standard.



Lösung

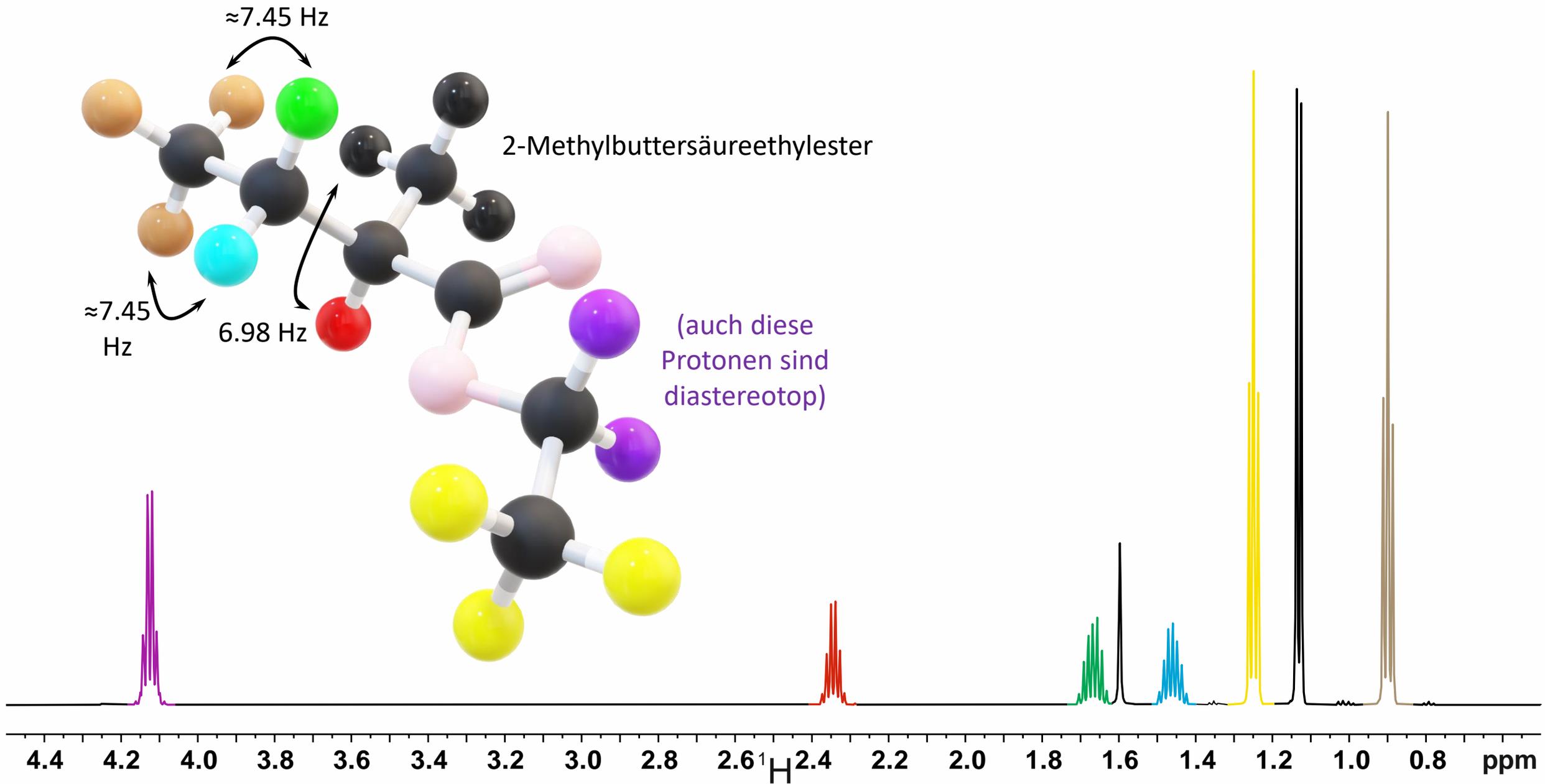
Teil 4 – Zusammenfügen der Teilstrukturen

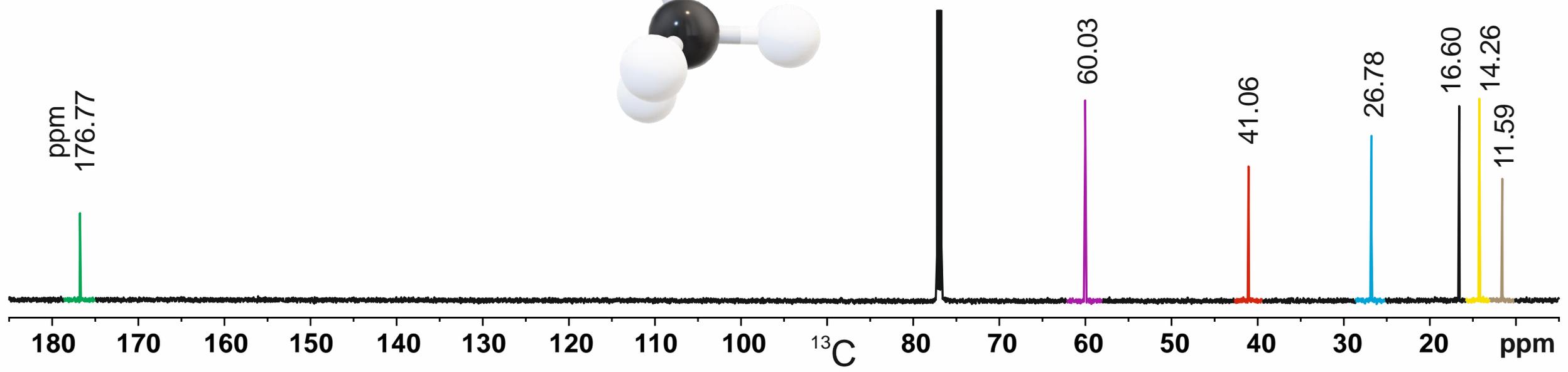
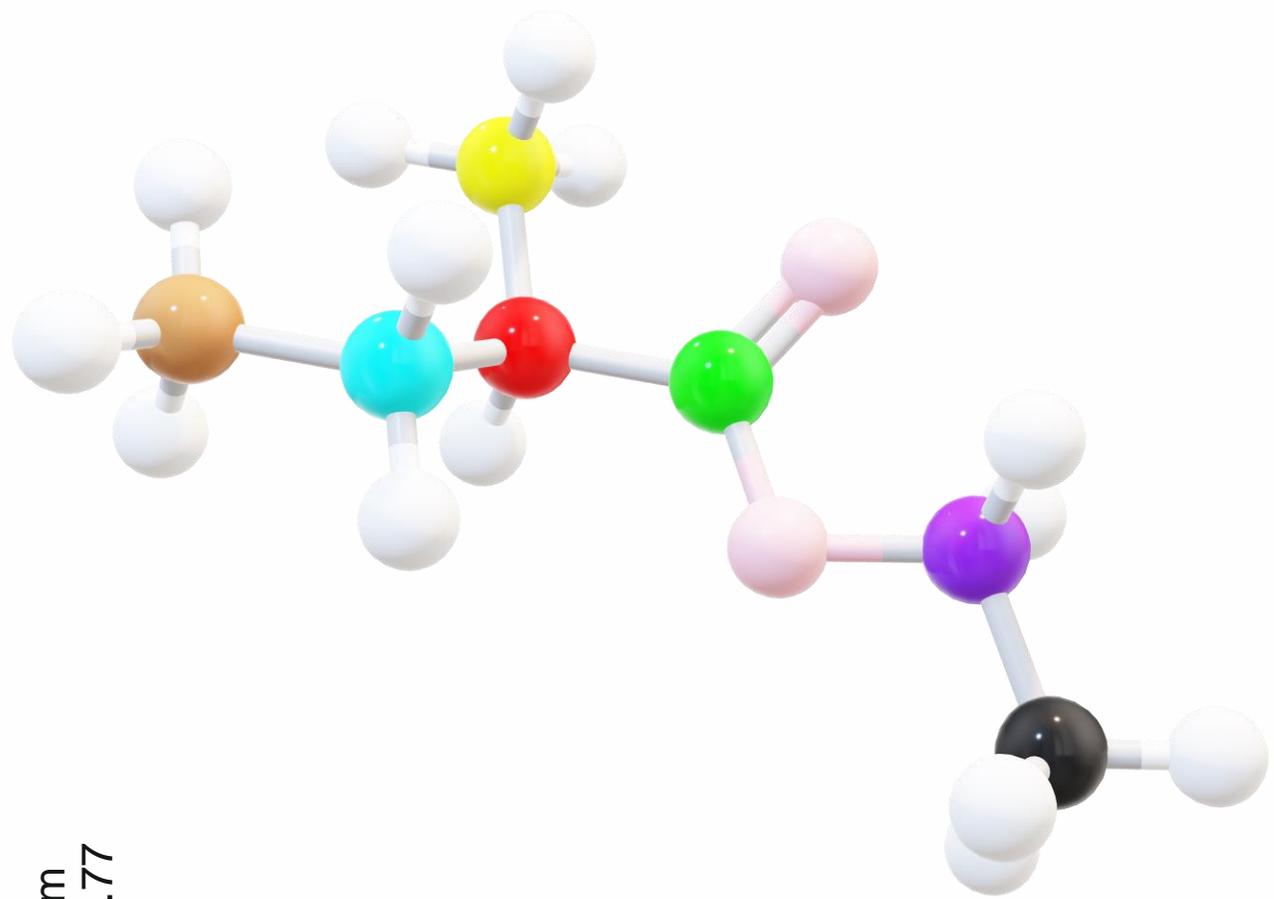
In der alternativen Struktur würden die mit **!** markierten Signale im HMBC jeweils Vierbindungskorrelationen entsprechen. Das ist nicht unmöglich, ohne Doppelbindungen entlang des Kopplungsweges aber sehr unwahrscheinlich.



Grafische Zusammenfassung

Die Farbe der Protonenmultipletts oder der Kohlenstoffsignale korreliert mit der Farbe der Protonen oder der Kohlenstoffatome in der 3D-Struktur.





Beiträge

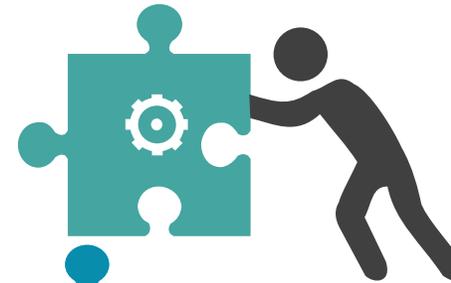
Spektrometerzeit

Universität Durham



Messungen

Alan M. Kenwright



Diskussionen



Alan M. Kenwright

Zusammenstellung



Rainer Haeßner
Alan M. Kenwright

[Weitere Beispiele ...](#)