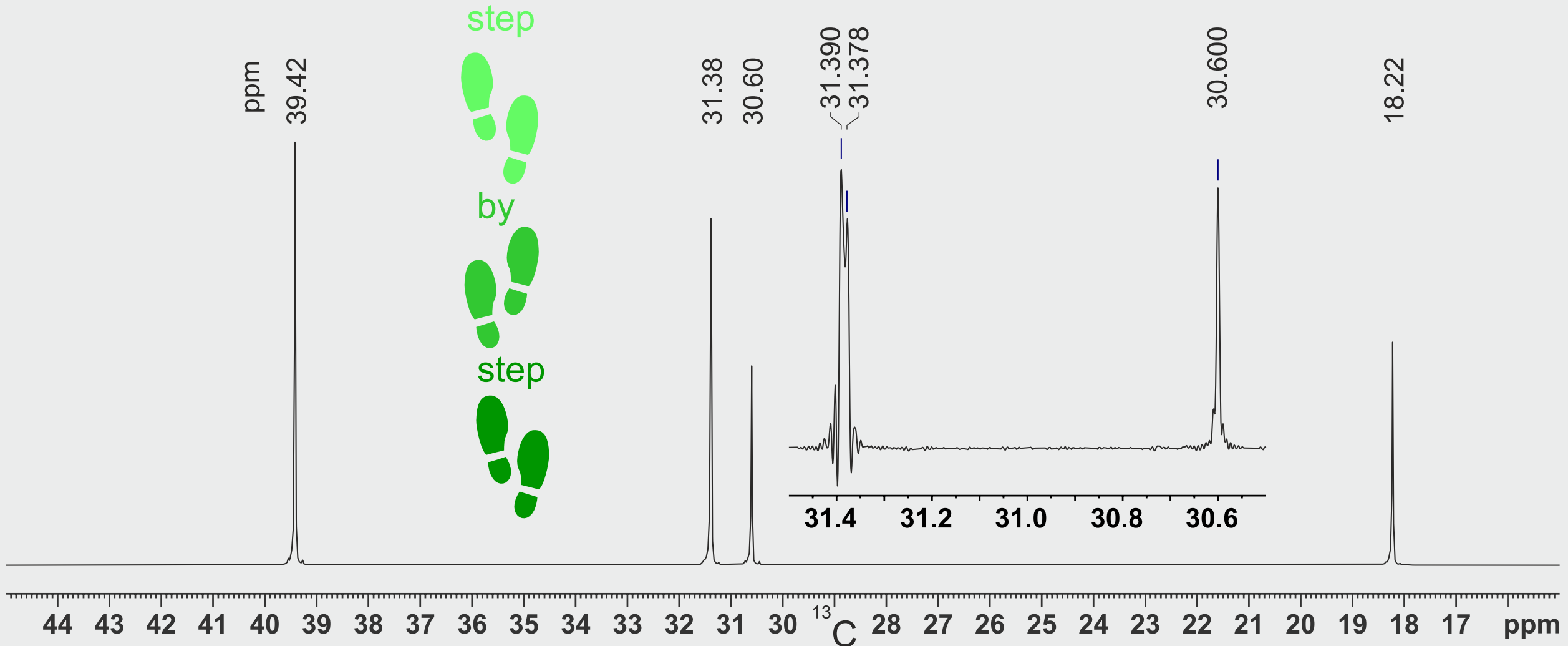


Übung plus Lösung – Schnellüberblick

Diese 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.



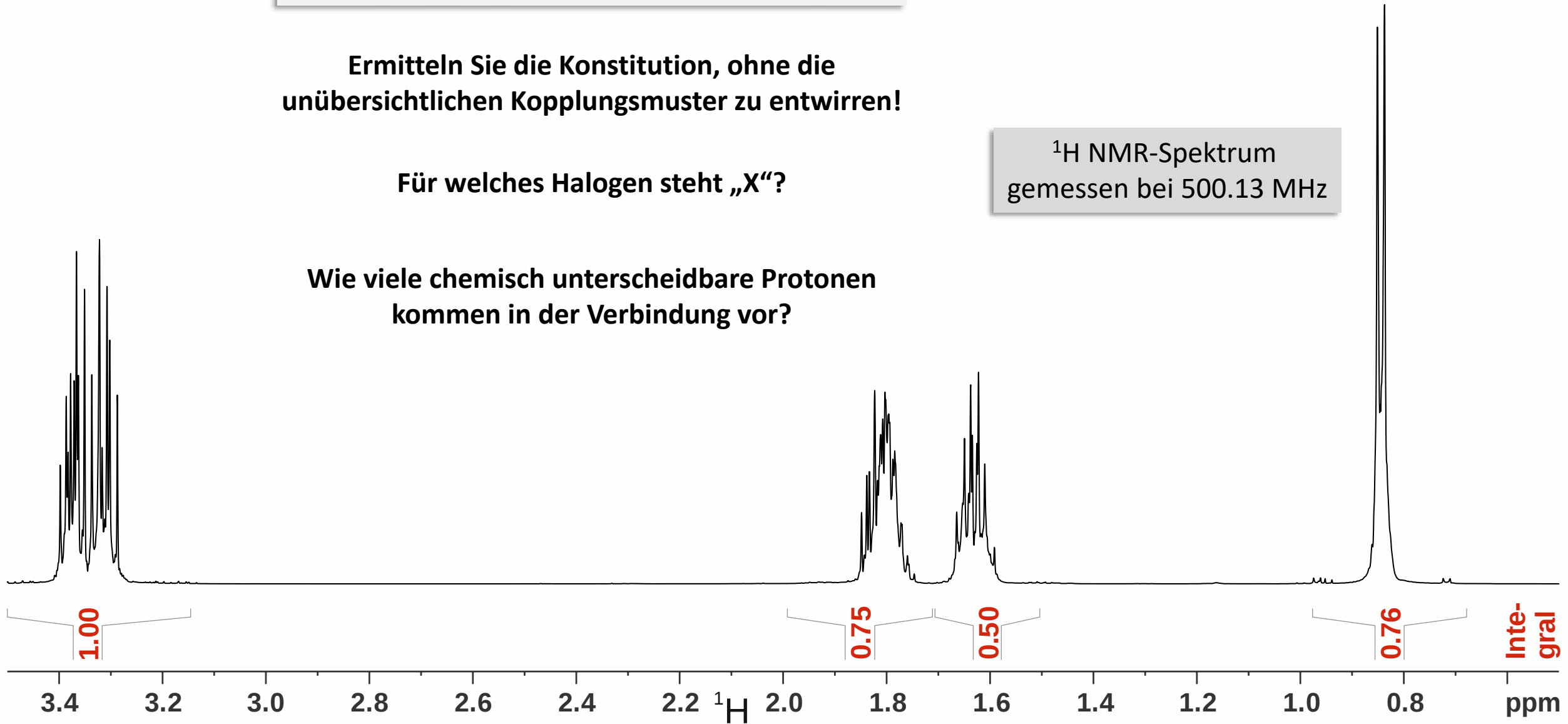
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{X}_2$ gelöst in CDCl_3

Ermitteln Sie die Konstitution, ohne die
unübersichtlichen Kopplungsmuster zu entwirren!

Für welches Halogen steht „X“?

Wie viele chemisch unterscheidbare Protonen
kommen in der Verbindung vor?

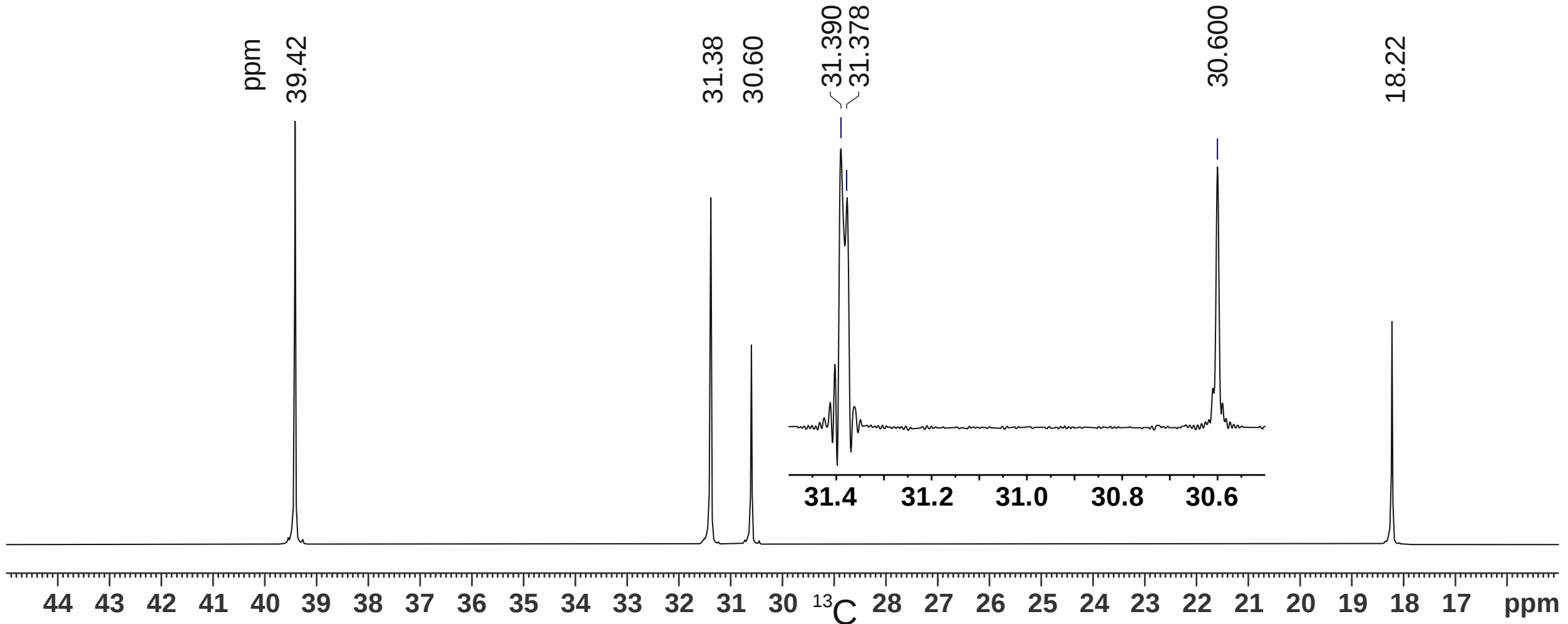
^1H NMR-Spektrum
gemessen bei 500.13 MHz



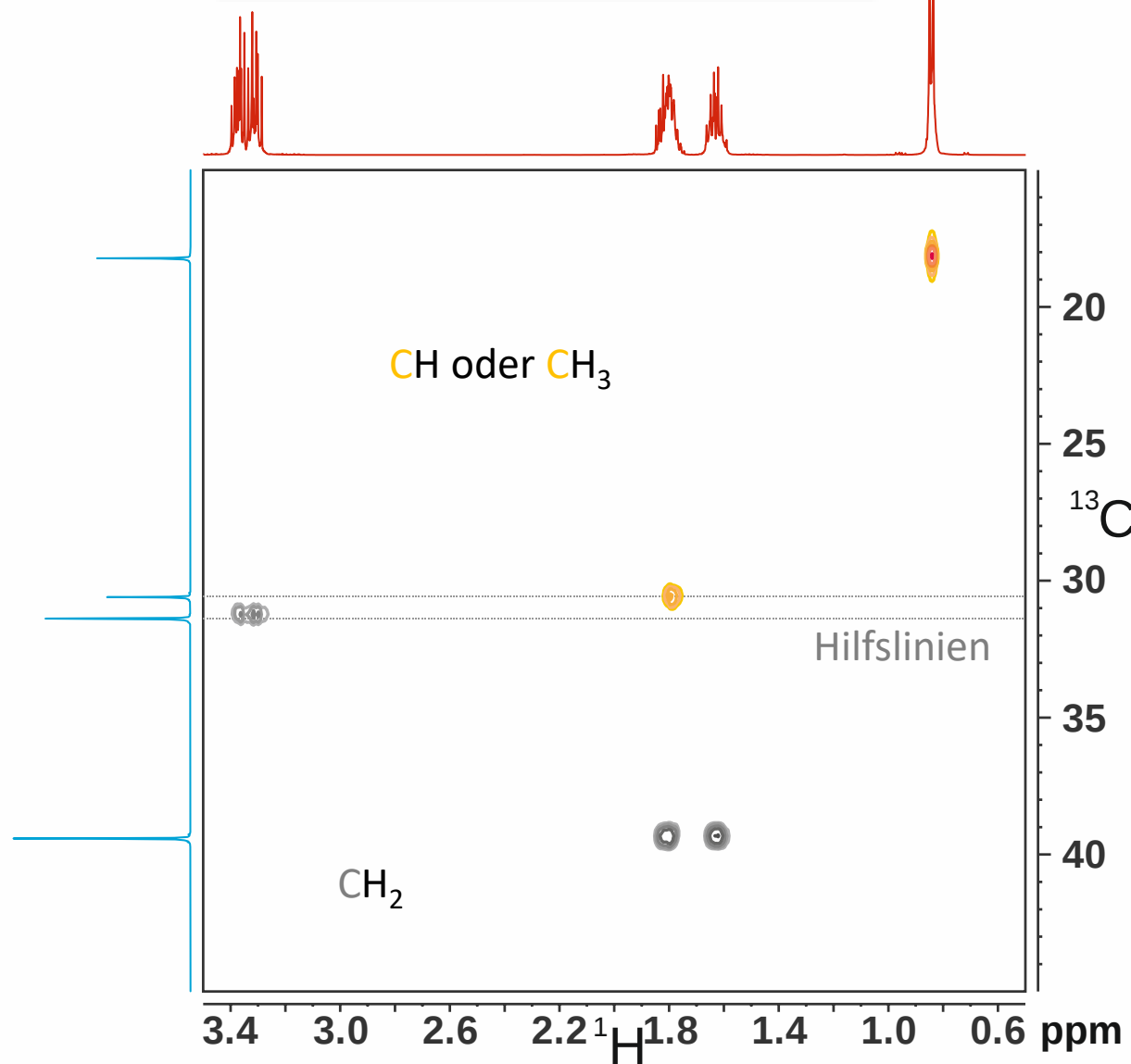
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum
gemessen bei 125.83{500.13} MHz

Für die Prozessierung des Spektrenausschnittes um
31 ppm wurde ein wenig „Magie“ (wissenschaftlich:
Referenzdekonvolution) eingesetzt.

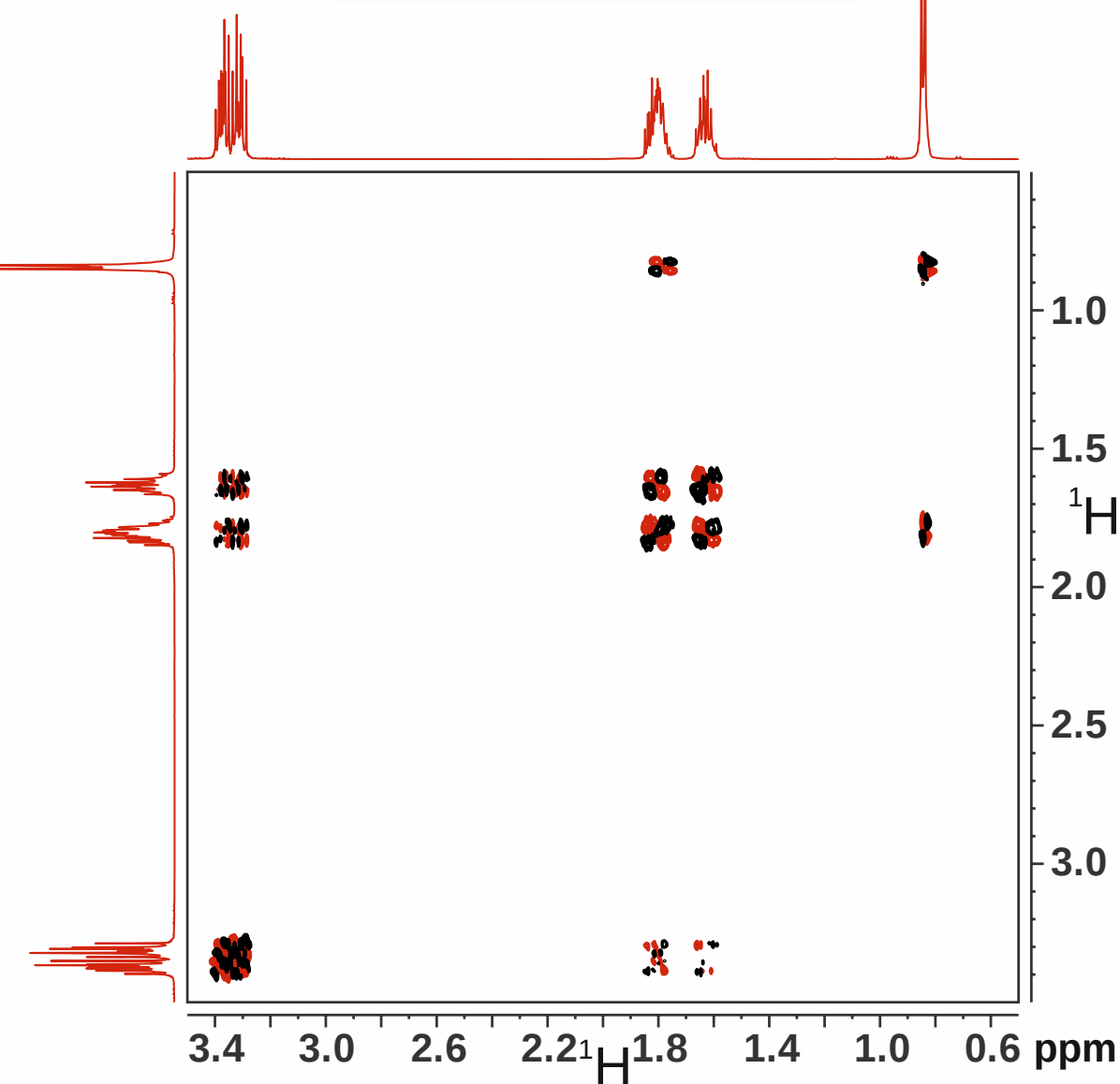
Was mag es mit der Aufspaltung des Signals bei
31.8 ppm auf sich haben?



editiertes $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC
gemessen bei 500.13/125.83 MHz



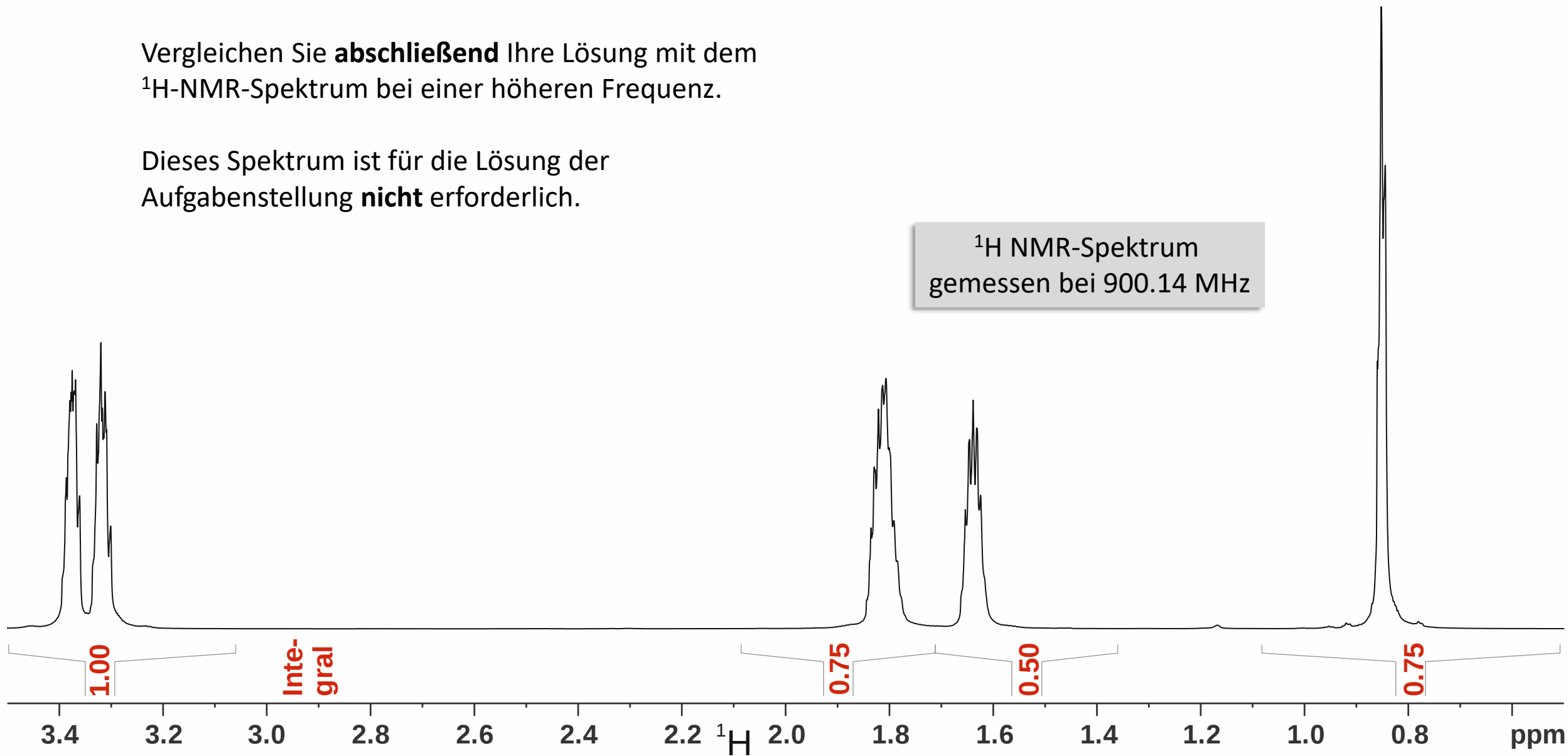
$^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY
gemessen bei 500.13 MHz



Vergleichen Sie **abschließend** Ihre Lösung mit dem ^1H -NMR-Spektrum bei einer höheren Frequenz.

Dieses Spektrum ist für die Lösung der Aufgabenstellung **nicht** erforderlich.

^1H NMR-Spektrum
gemessen bei 900.14 MHz



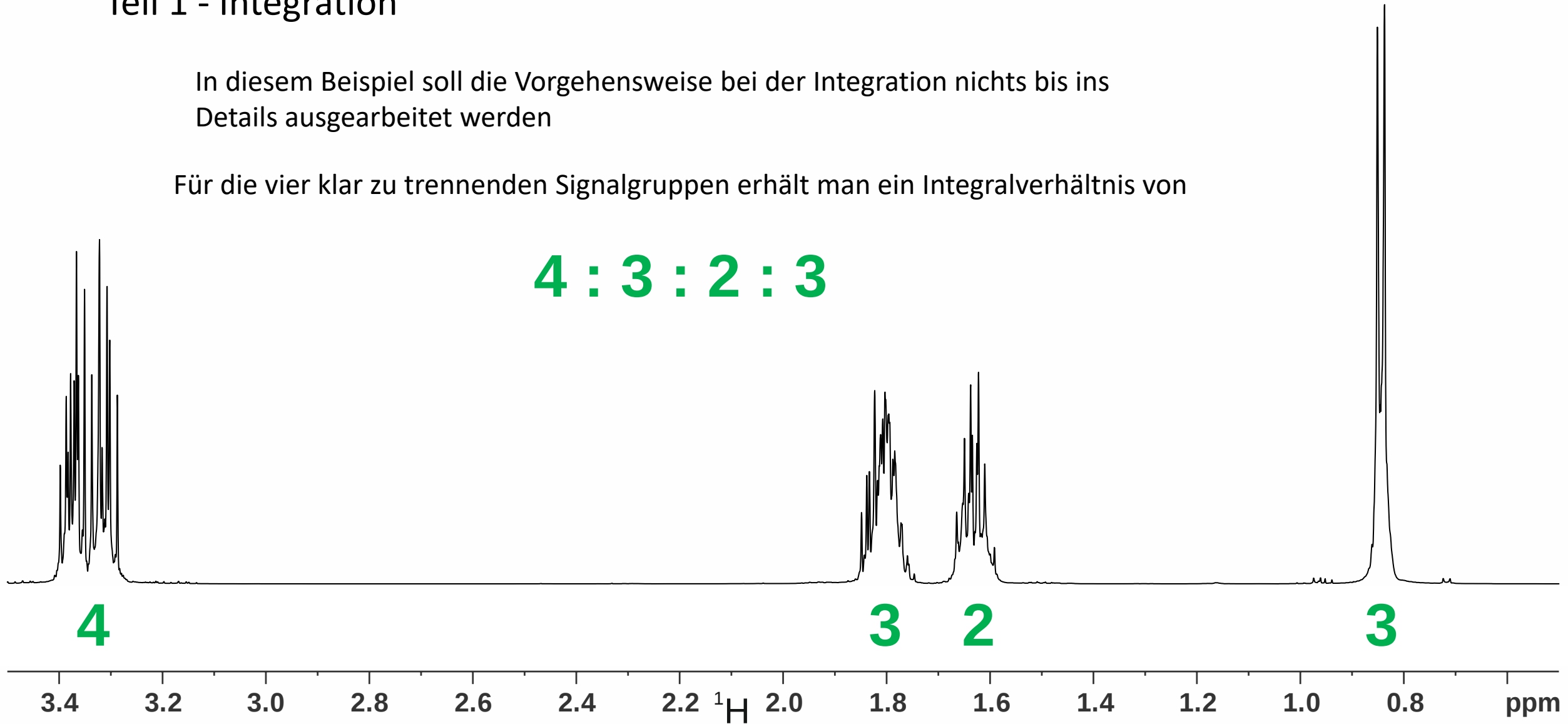
Lösung

Teil 1 - Integration

In diesem Beispiel soll die Vorgehensweise bei der Integration nichts bis ins Details ausgearbeitet werden

Für die vier klar zu trennenden Signalgruppen erhält man ein Integralverhältnis von

4 : 3 : 2 : 3



Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

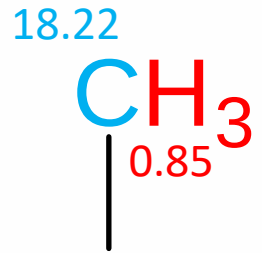
Wenn verfügbar, ist das HSQC/HMQC fast immer der beste Startpunkt, alle oder eine Vielzahl von Teilstrukturen zunächst als losen Haufen von Bausteinen zu sammeln.

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

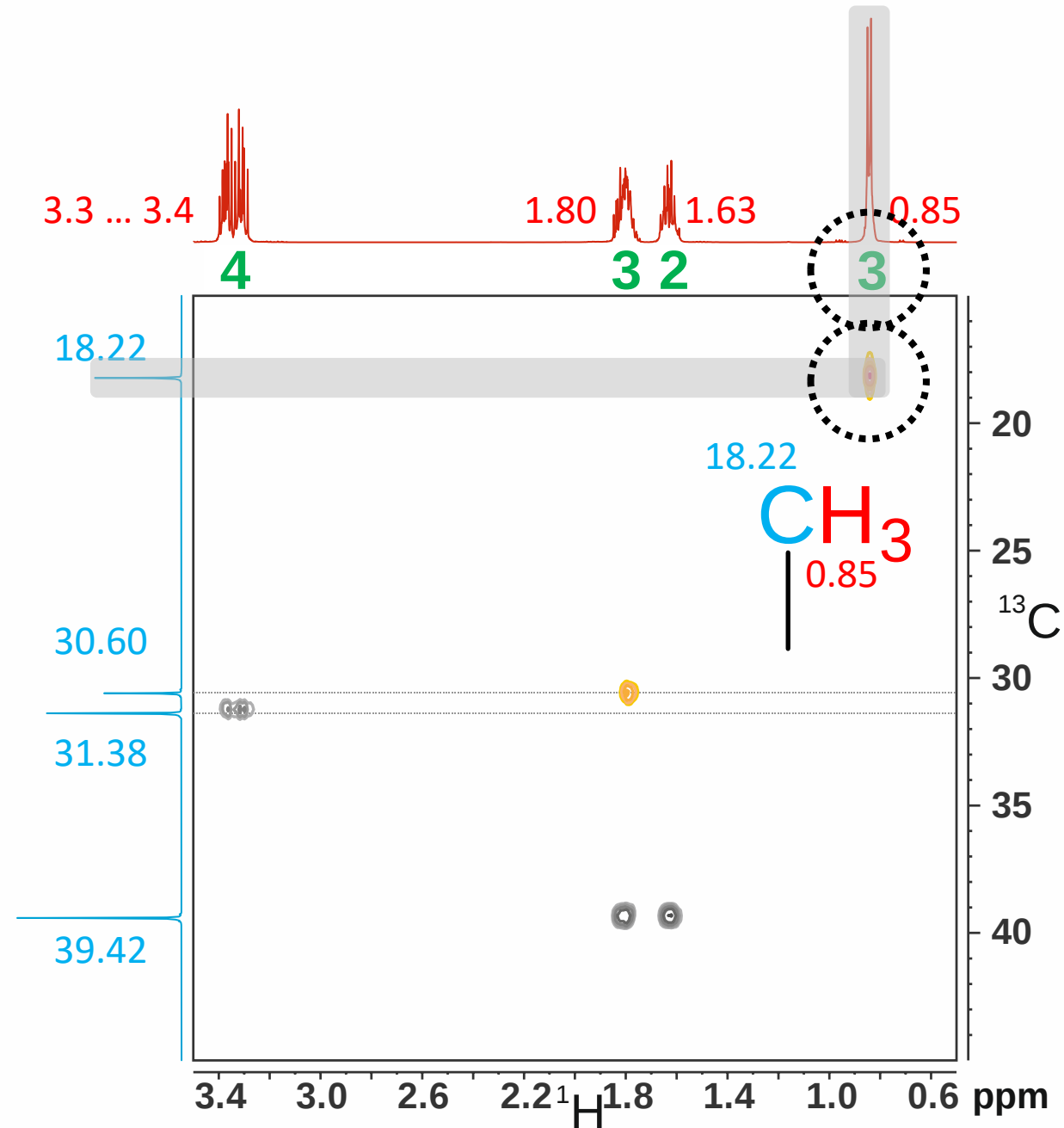
Für die chemischen Verschiebungen der Protonenmultipletts sind wegen des Fehlens der Peakmarkierungen nur Schätzwerte möglich.

Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine

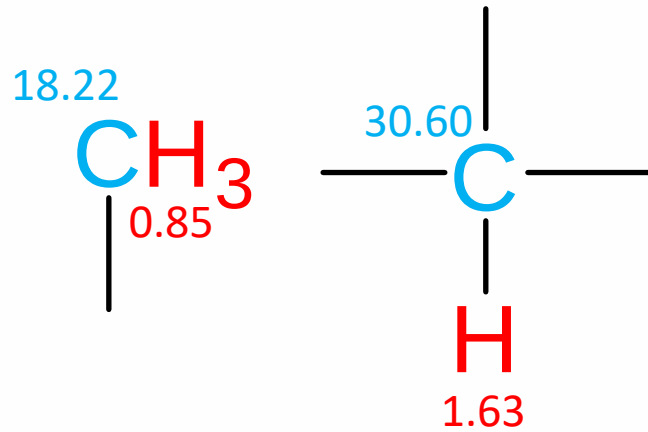


Das erste aus dem HSQC zu entnehmende Fragment ist zweifelsfrei eine Methylgruppe.



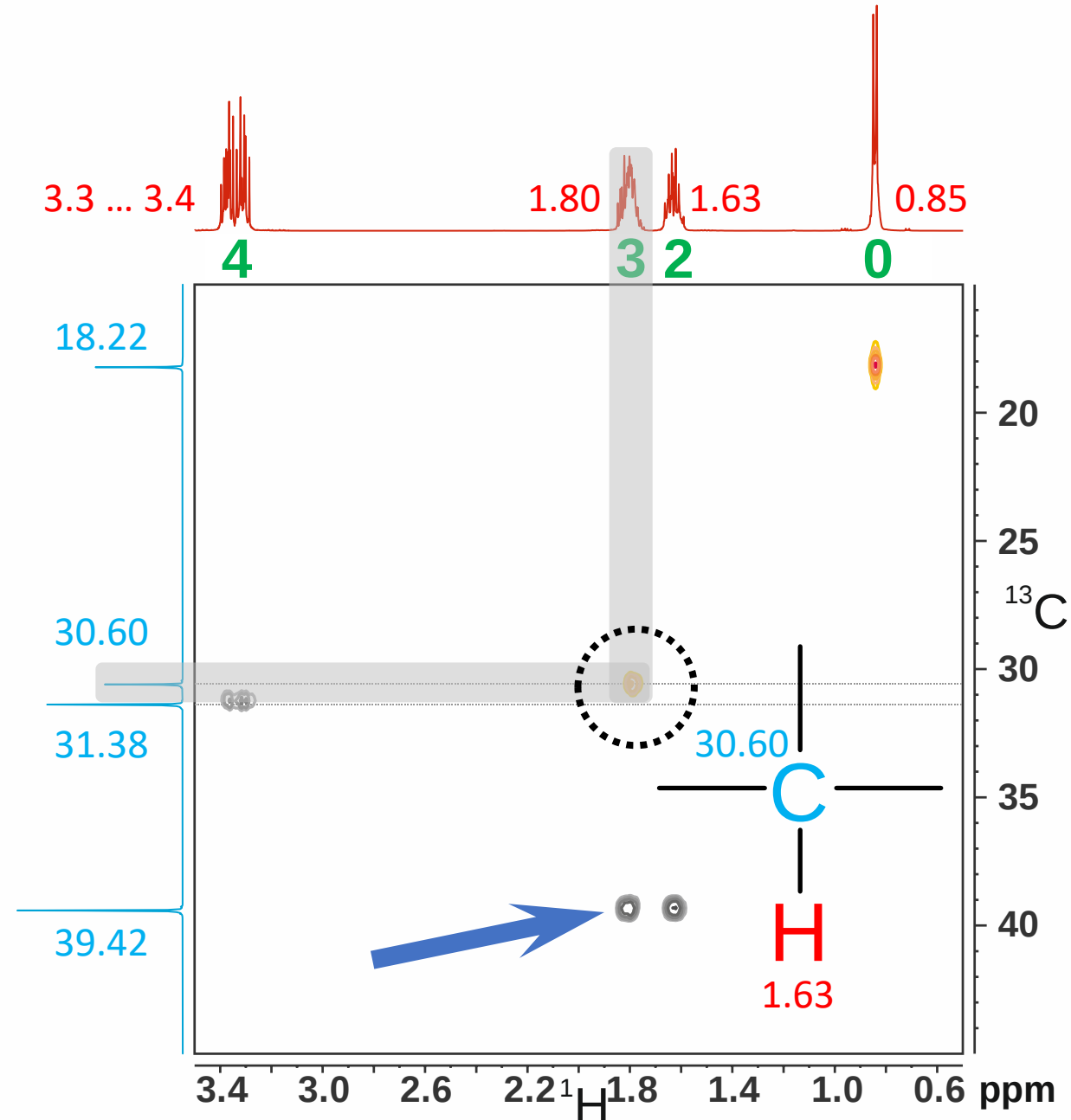
Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine



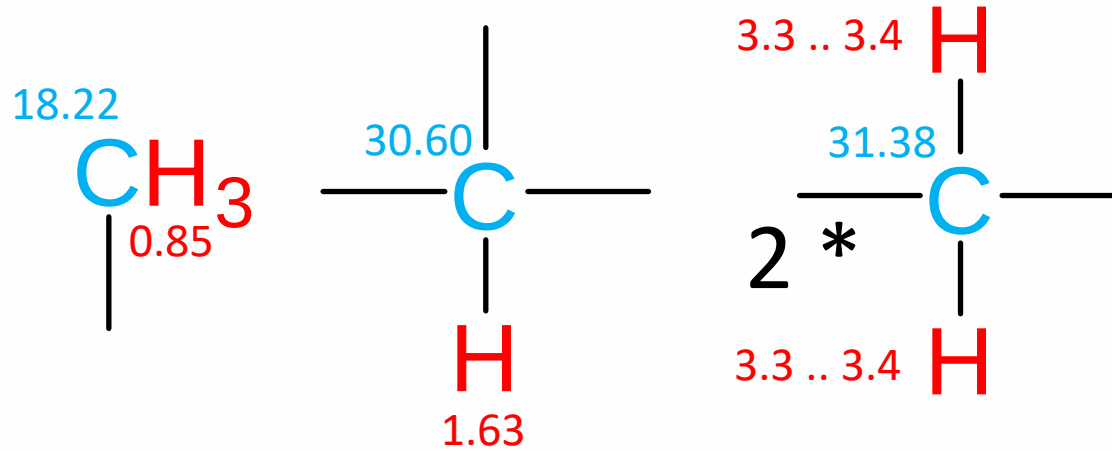
Beim nächsten Fragment könnte es sich laut Vorzeichen des Kreuzpeaks sowohl um eine Methyl- als auch eine Methingruppe handeln.

Im HSQC gibt es noch einen weiteren Kreuzpeak mit der gleichen ^1H -chemischen Verschiebung. Damit stehen für das zweite Fragment weniger als die laut Integral maximal verfügbaren 3 Protonen zur Verfügung. Eine Methylgruppe ist damit ausgeschlossen.



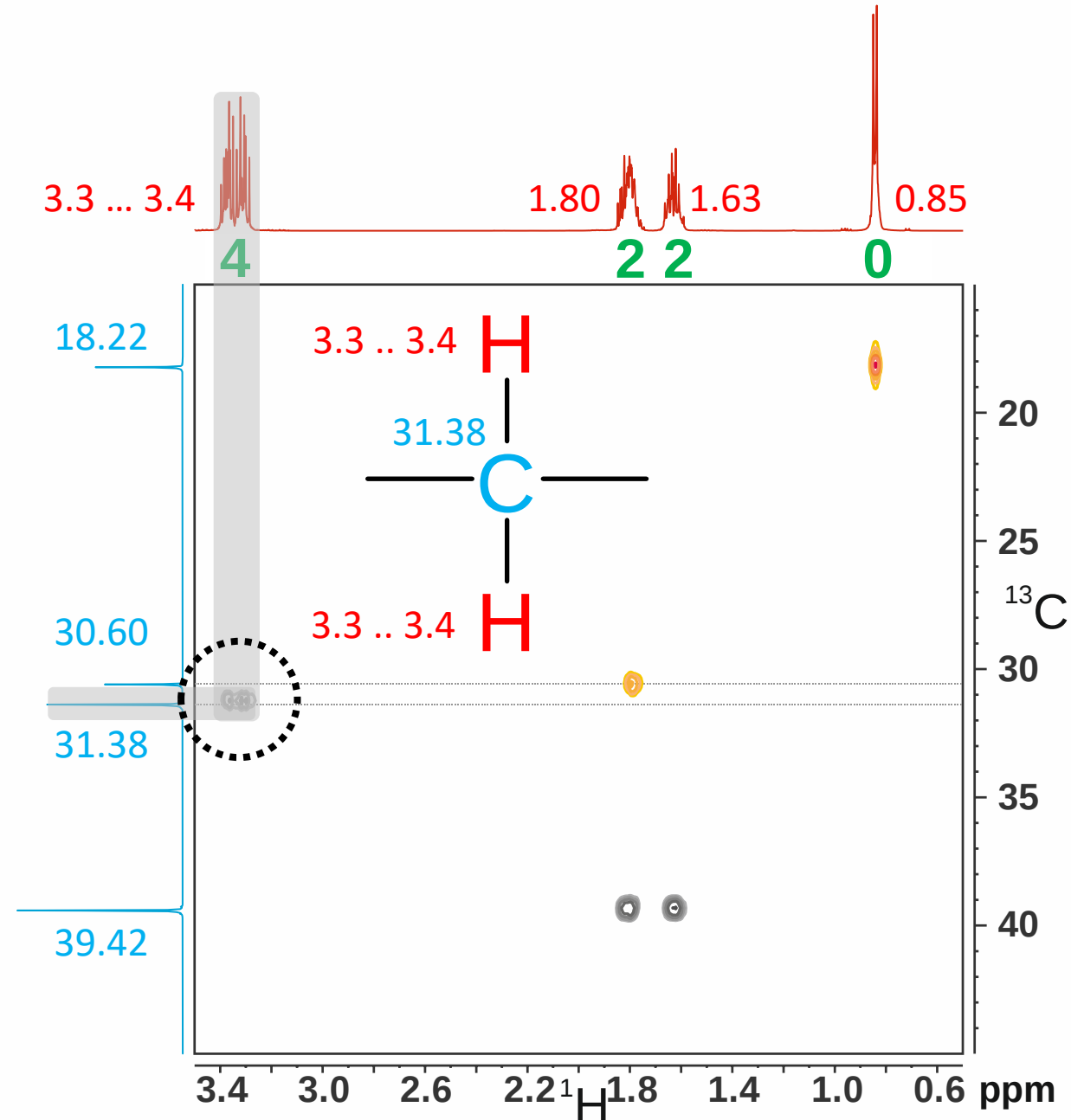
Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine



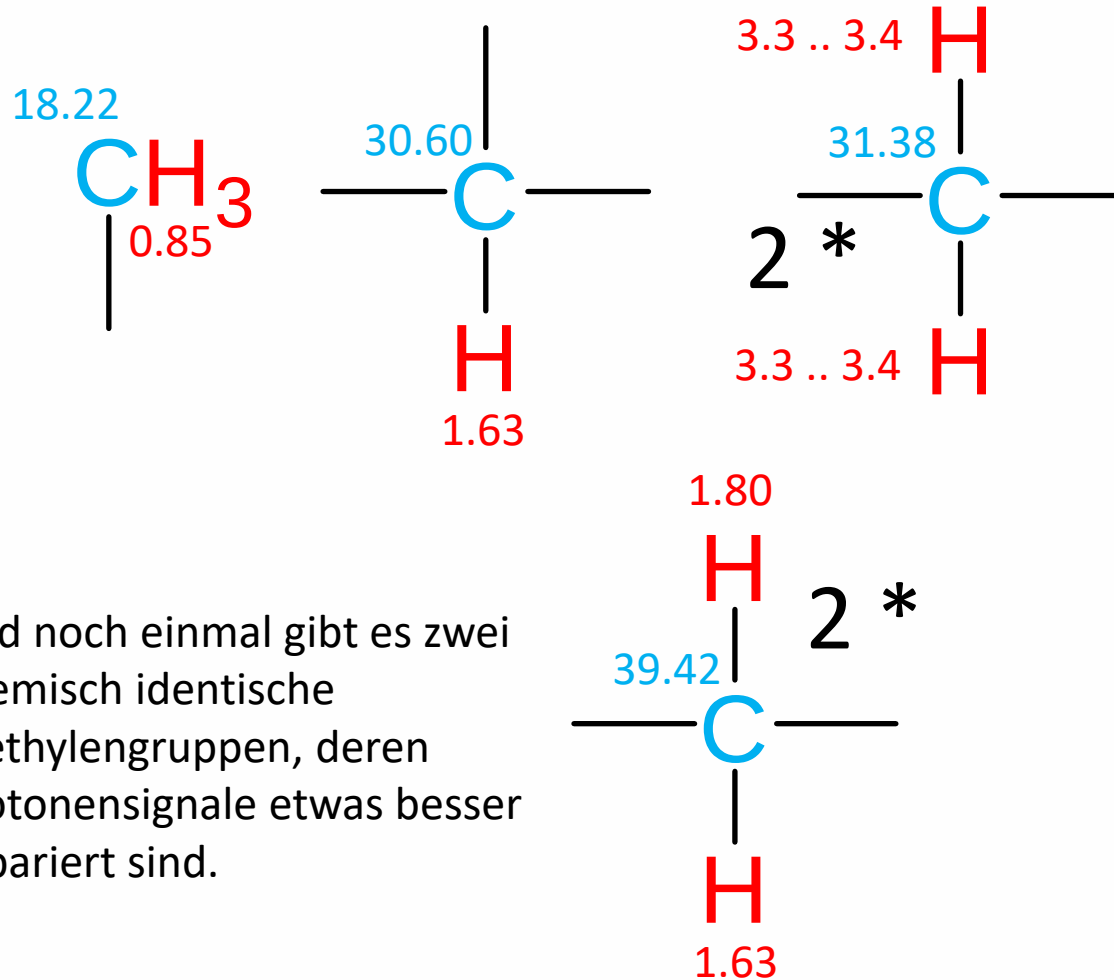
Gemäß dem Vorzeichen des Kreuzpeaks im editierten HSQC kann das komplexe Protonensignal bei ca. 3.4 ppm nur zu einer CH_2 -Gruppe gehören.

Vier Protonen, aber nur ein Kohlenstoffsignal?
Im Molekül gibt es zwei äquivalente Methylengruppen!

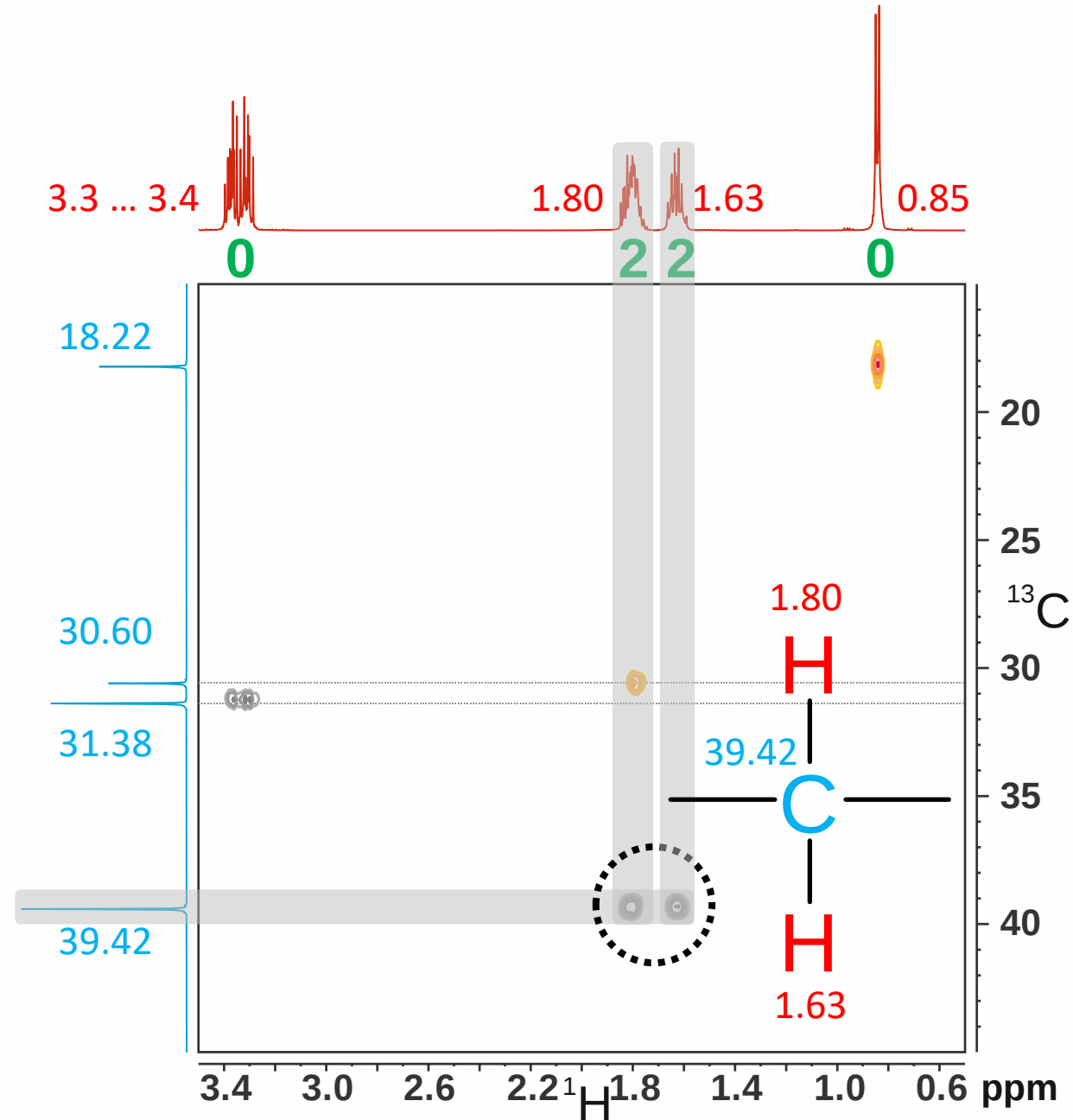


Lösung

Teil 2 - Molekülbausteine



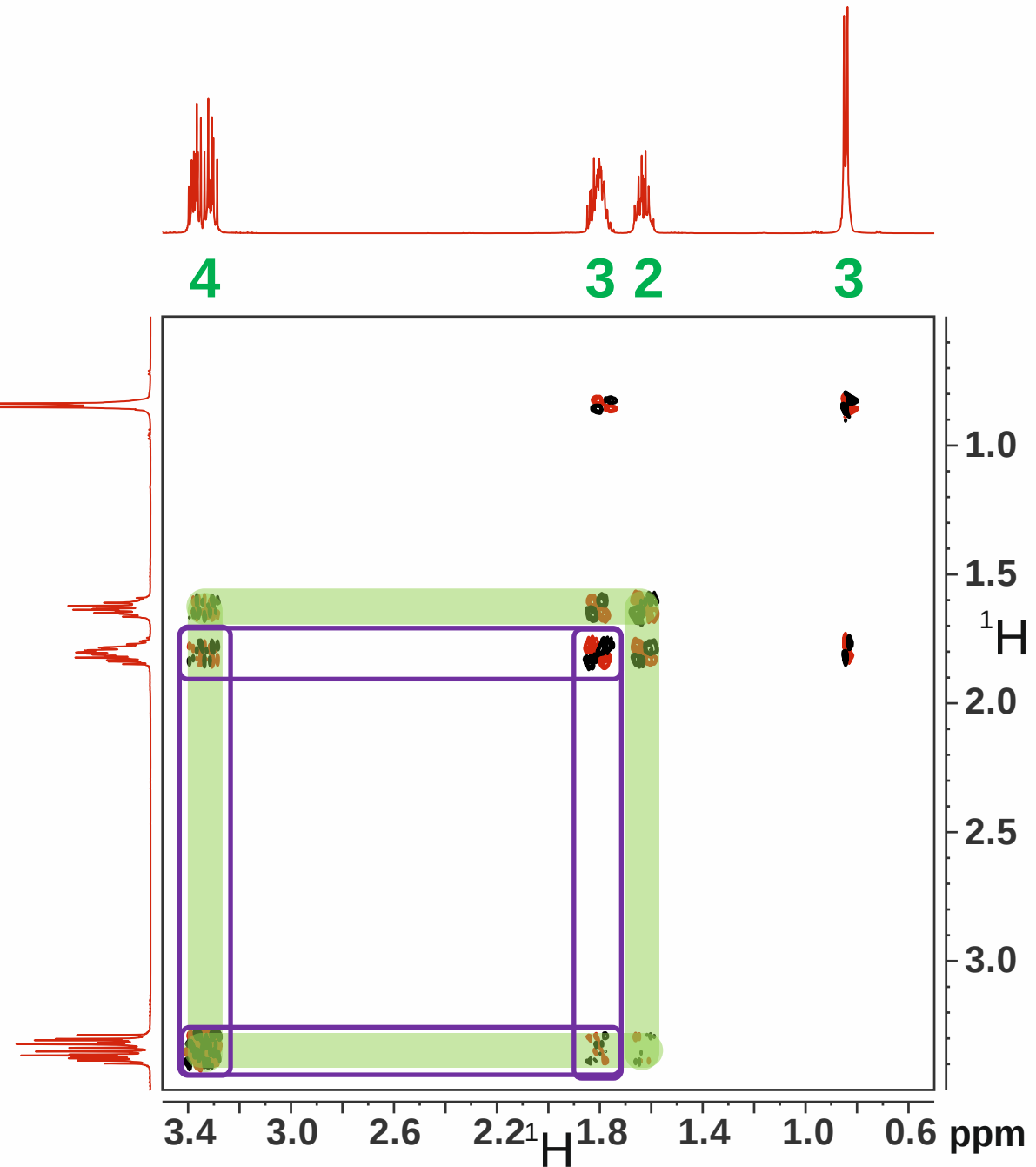
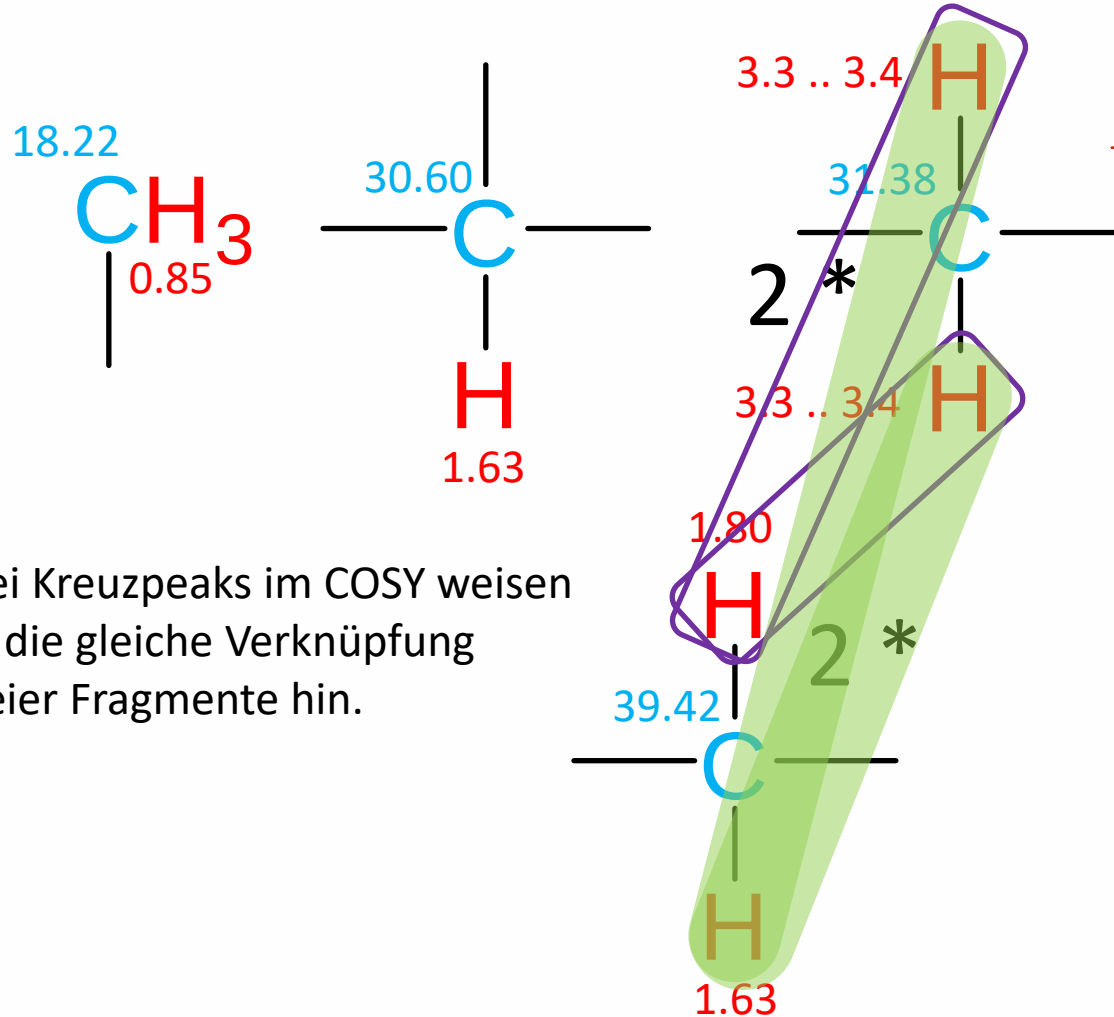
Und noch einmal gibt es zwei chemisch identische Methylengruppen, deren Protonensignale etwas besser separiert sind.



Lösung

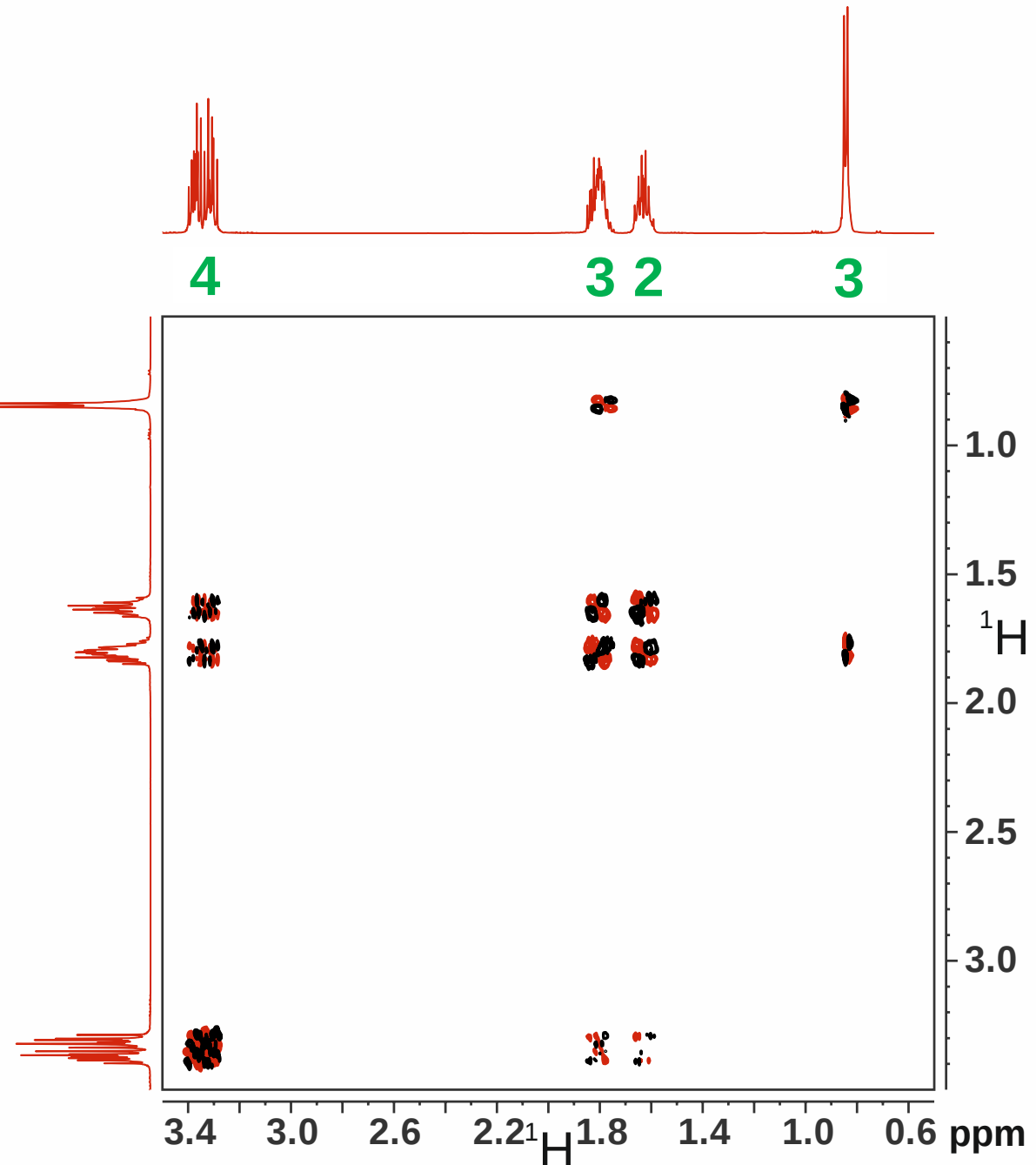
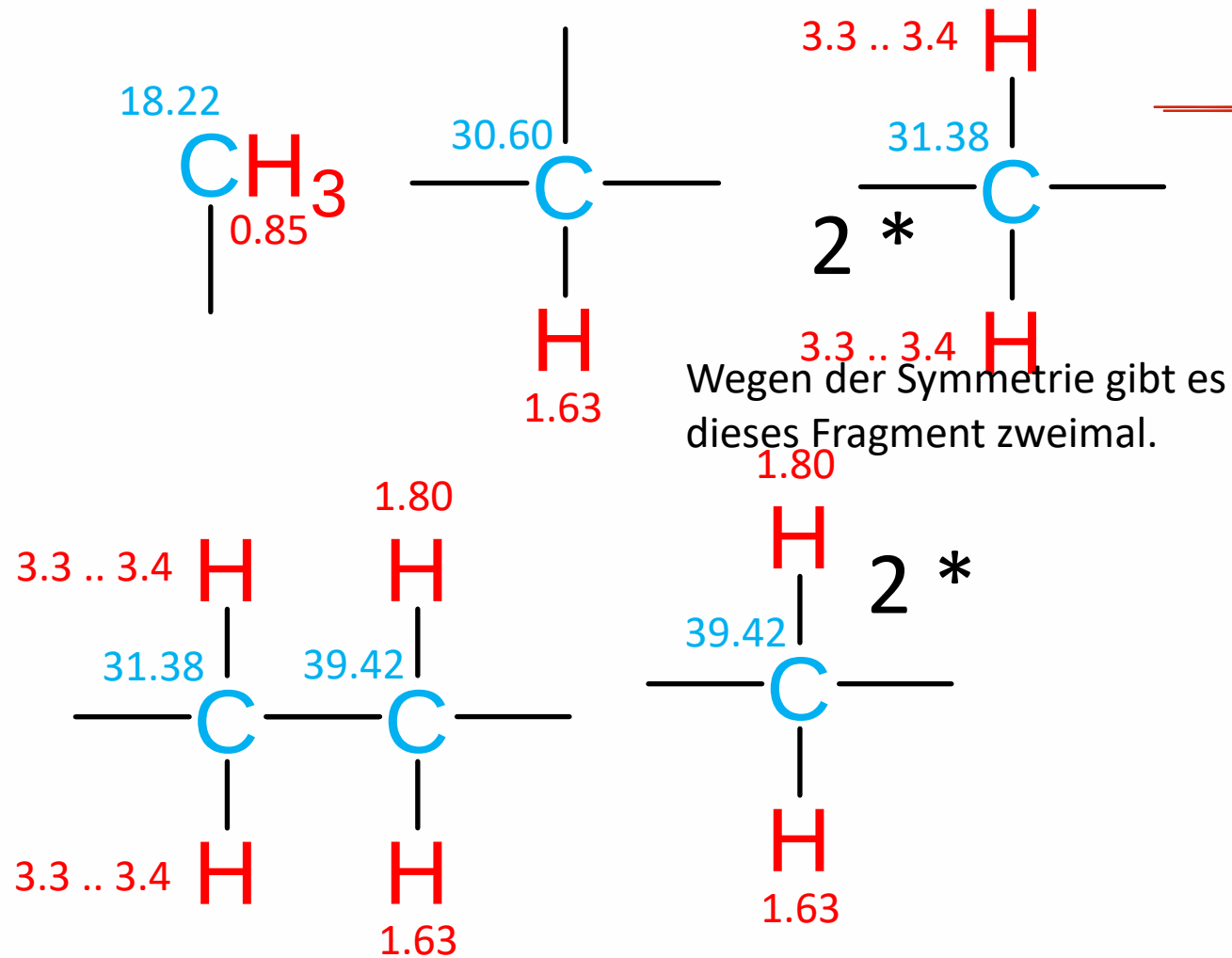
Teil 3 – Verknüpfung der Bausteine

Zwei Kreuzpeaks im COSY weisen auf die gleiche Verknüpfung zweier Fragmente hin.



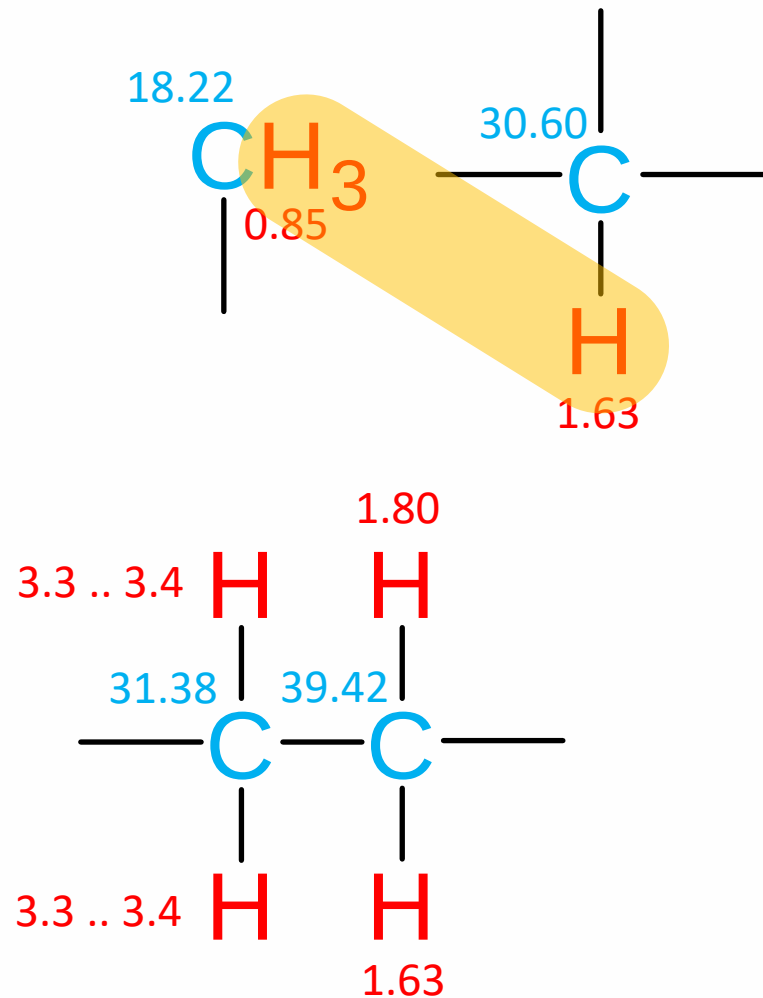
Lösung

Teil 3 – Verknüpfung der Bausteine

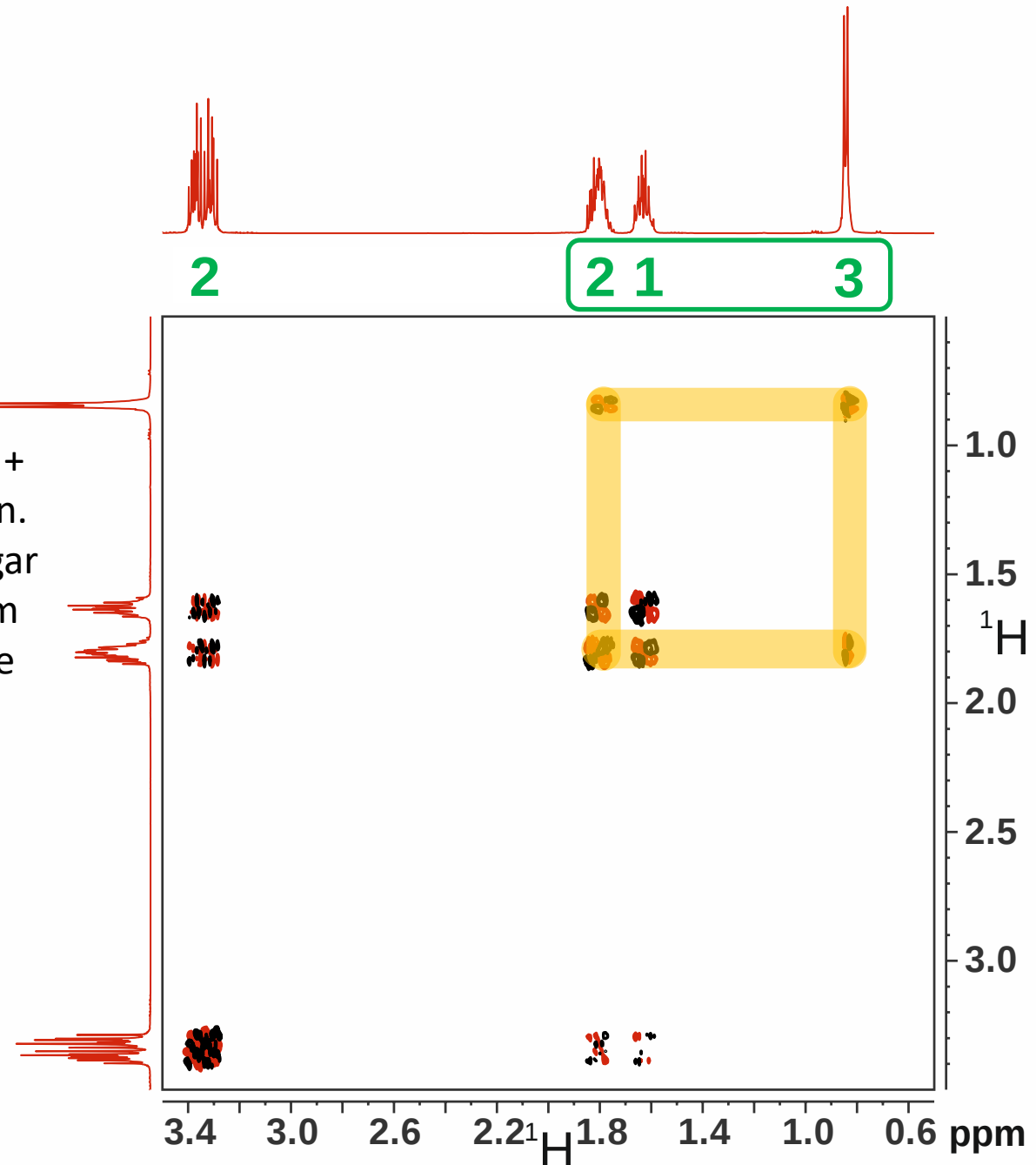
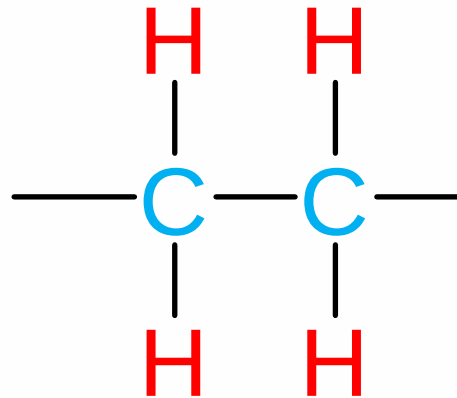


Lösung

Teil 3 – Verknüpfung der Bausteine

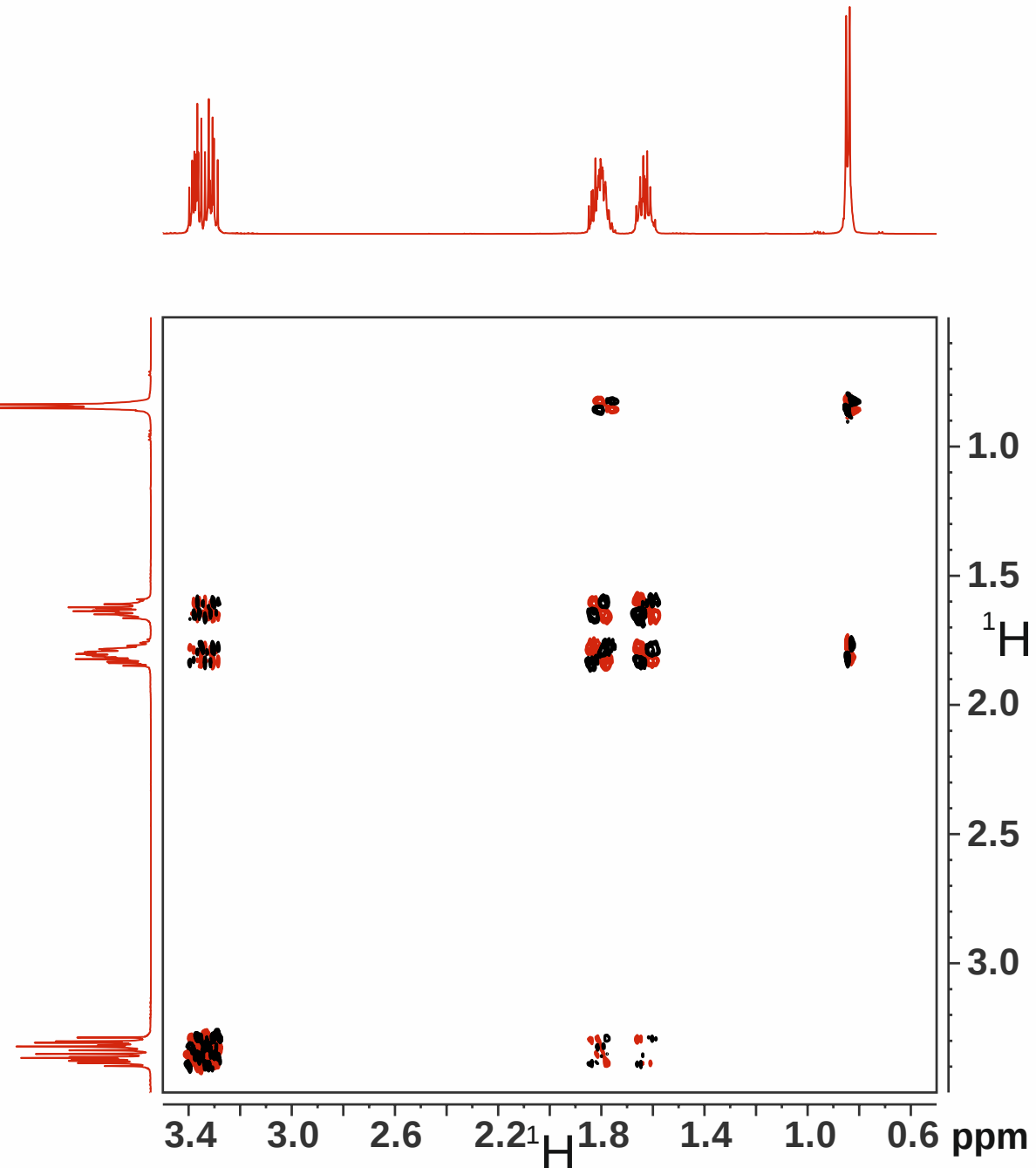
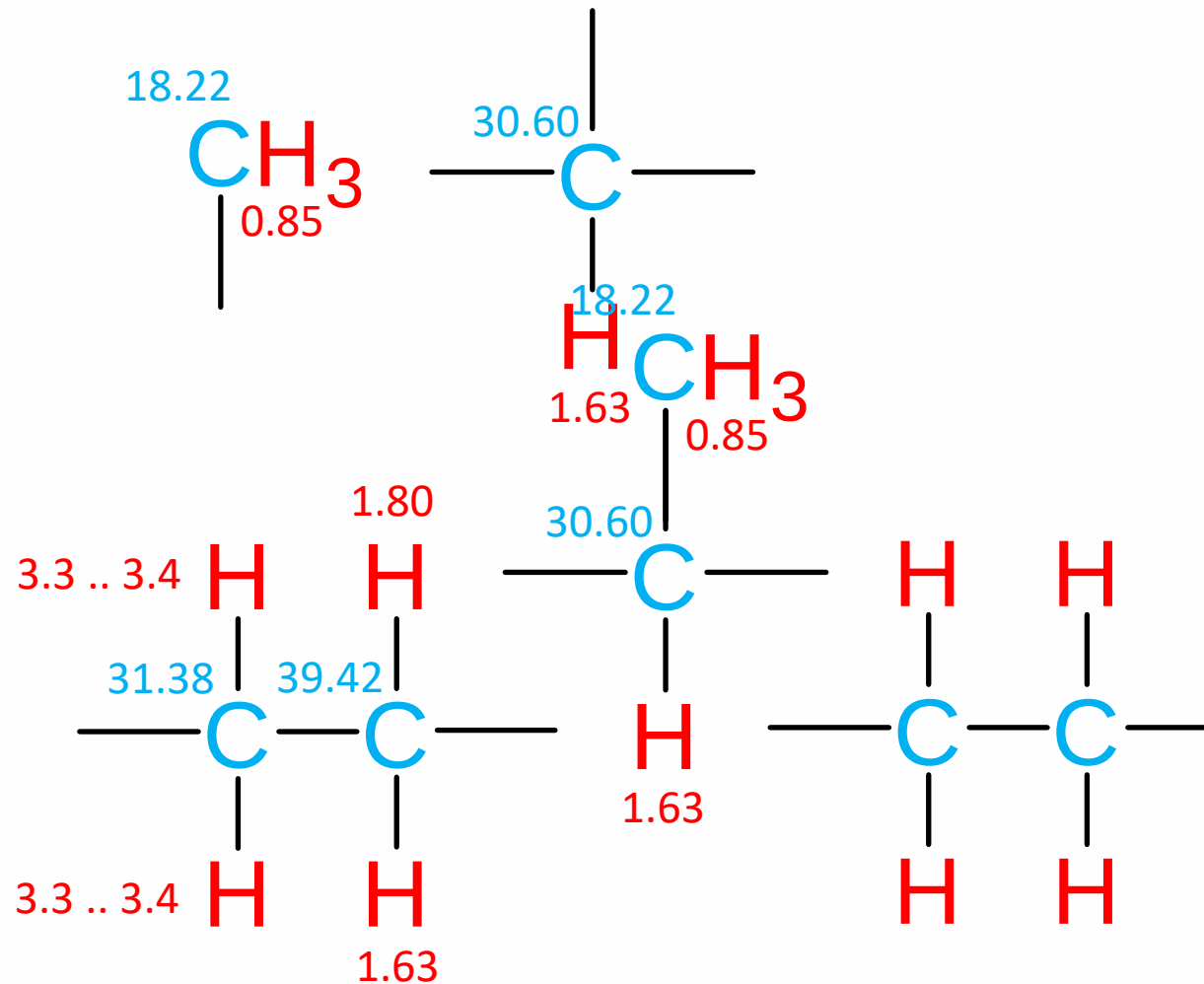


Laut Integral sind noch 1 + 3 Protonen zu verknüpfen. Der COSY-Kreuzpeak ist gar nicht unbedingt nötig, um die passenden Fragmente zu finden.



Lösung

Teil 3 – Verknüpfung der Bausteine

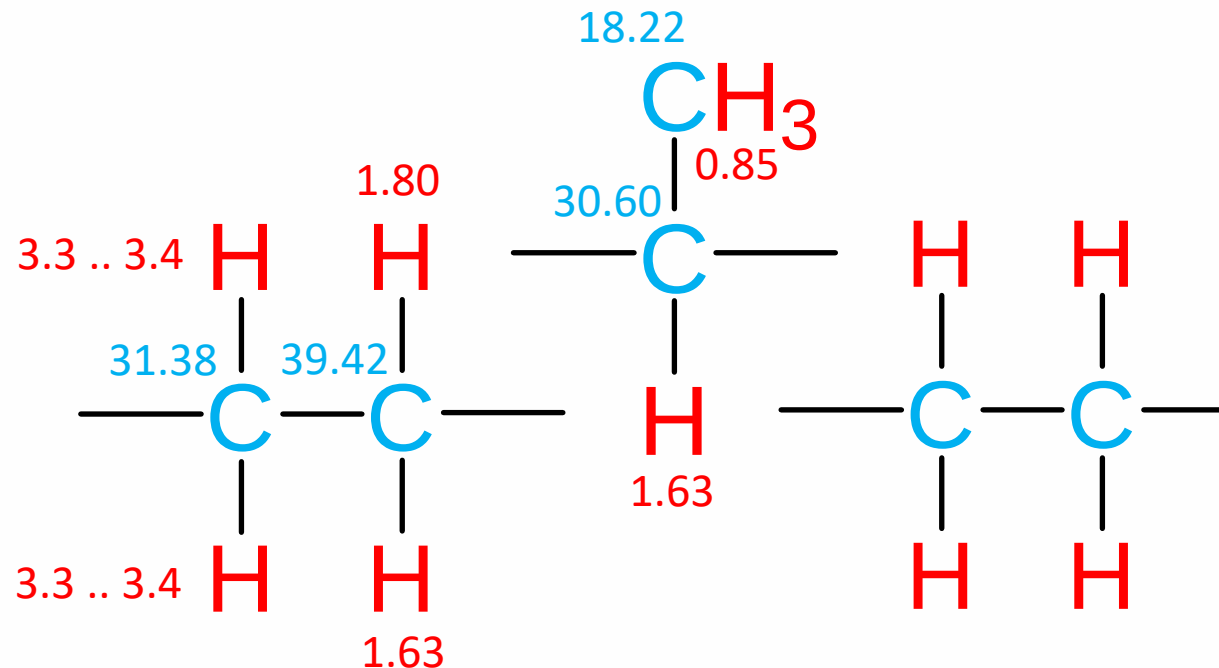


Lösung

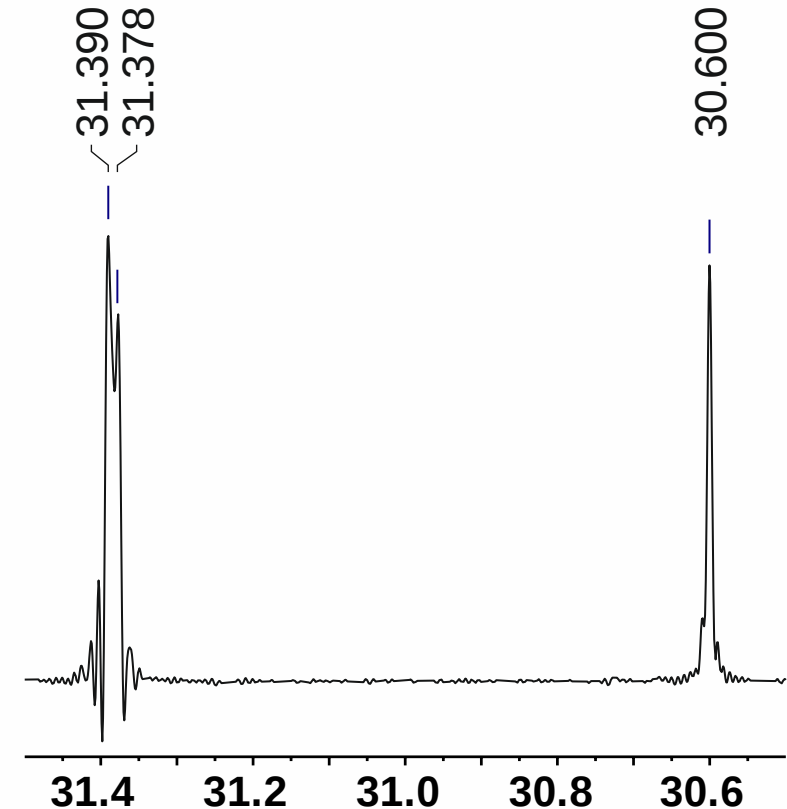
Teil 4 – Das Halogen

Eine sorgfältige Messung und/oder eine geeignete Prozessierung zeigen eine Isotopenaufspaltung des C-13-Signals bei 31.38 ppm etwa im Verhältnis 1:1.

Bei welchem Halogen beobachtet man eine natürliche Isotopenverteilung etwa im Verhältnis 1:1?



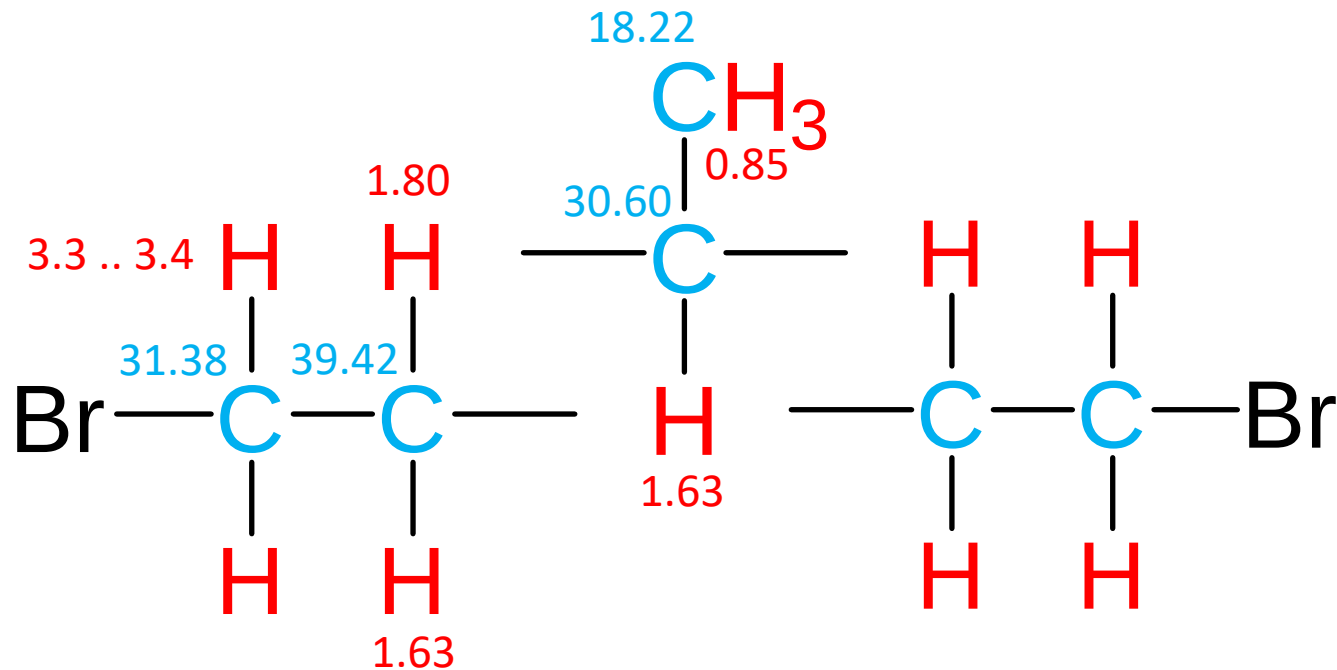
¹⁹ F	-	100 %
³⁵ Cl / ³⁷ Cl	-	76/24 %
⁷⁹ Br / ⁸¹ Br	-	51/49%
¹²⁷ I	-	100%



Lösung

Teil 5 – Halbfinale

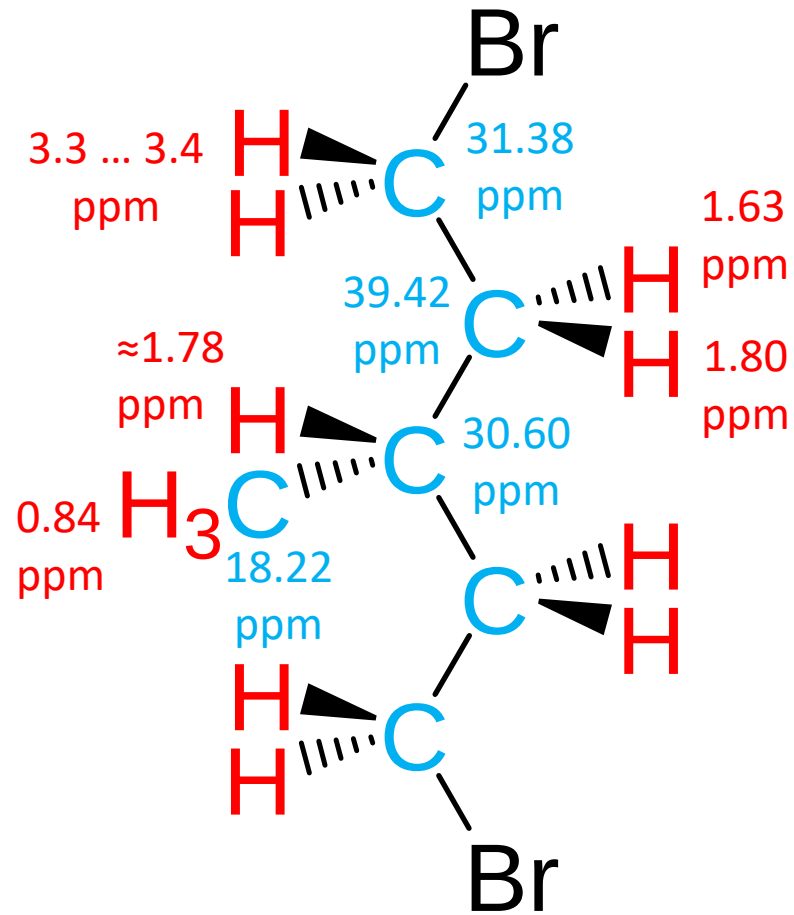
Auch ohne das im Bereich zwischen 1.63 und 1.80 ppm hoffnungslos überlagerte COSY auszuwerten, gibt es nur eine finale Verknüpfung aller Bausteine.



Lösung

Teil 6 – Finalfrage

Wieso sind eigentlich die Methylenprotonen diastereotop?

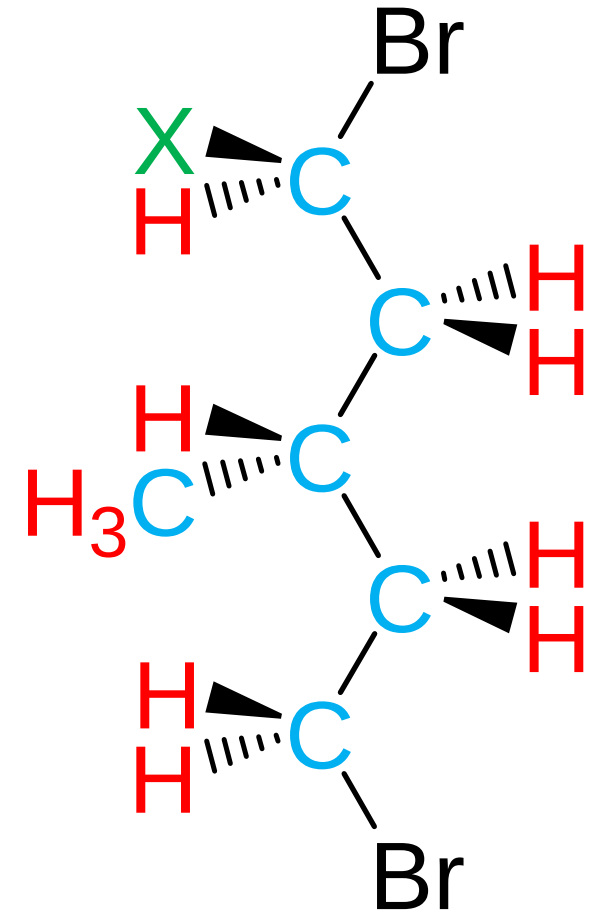
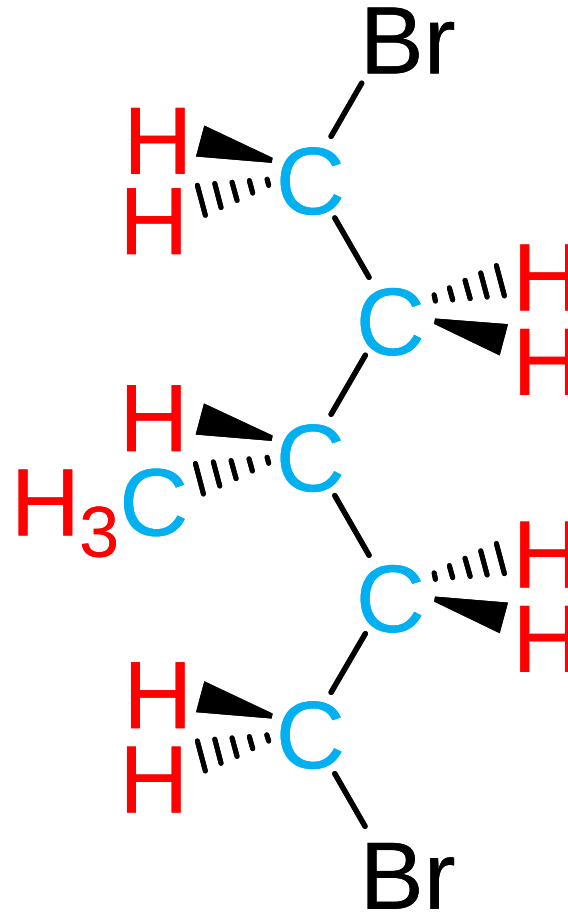
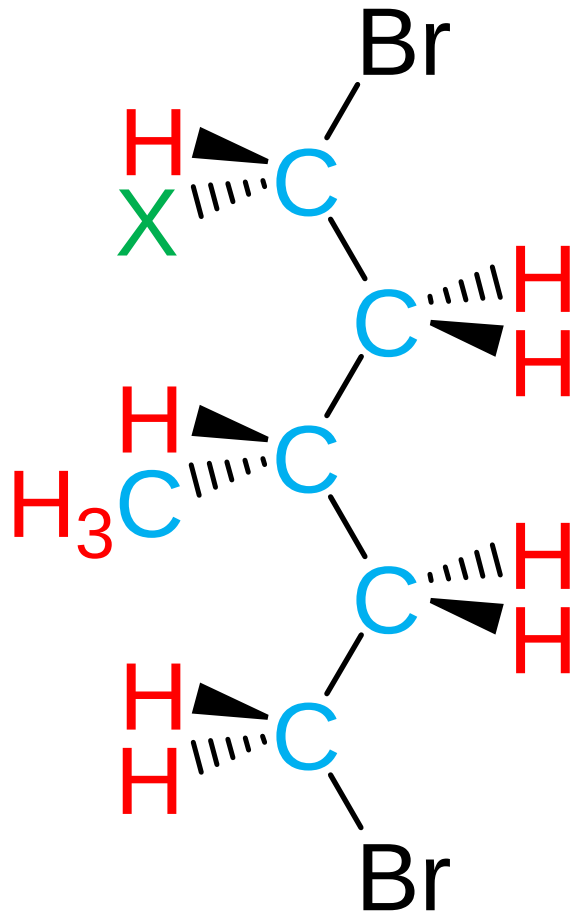


Ein Chiralitätszentrum ist nirgendwo zu sehen.

Lösung

Teil 6 – Finalfrage

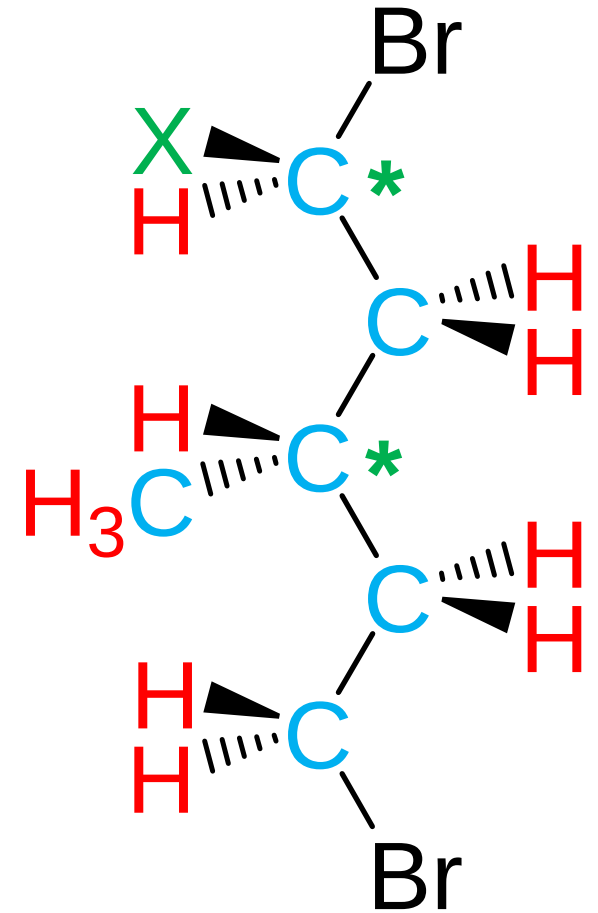
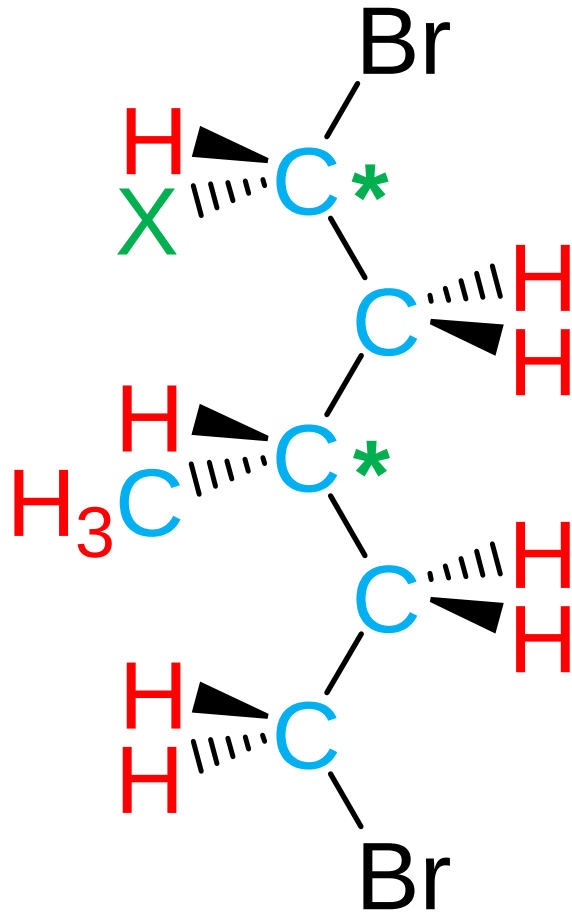
Tauschen wir versuchsweise die beiden Protonen einer beliebigen Methylengruppe nacheinander durch einen imaginären Kern X aus.

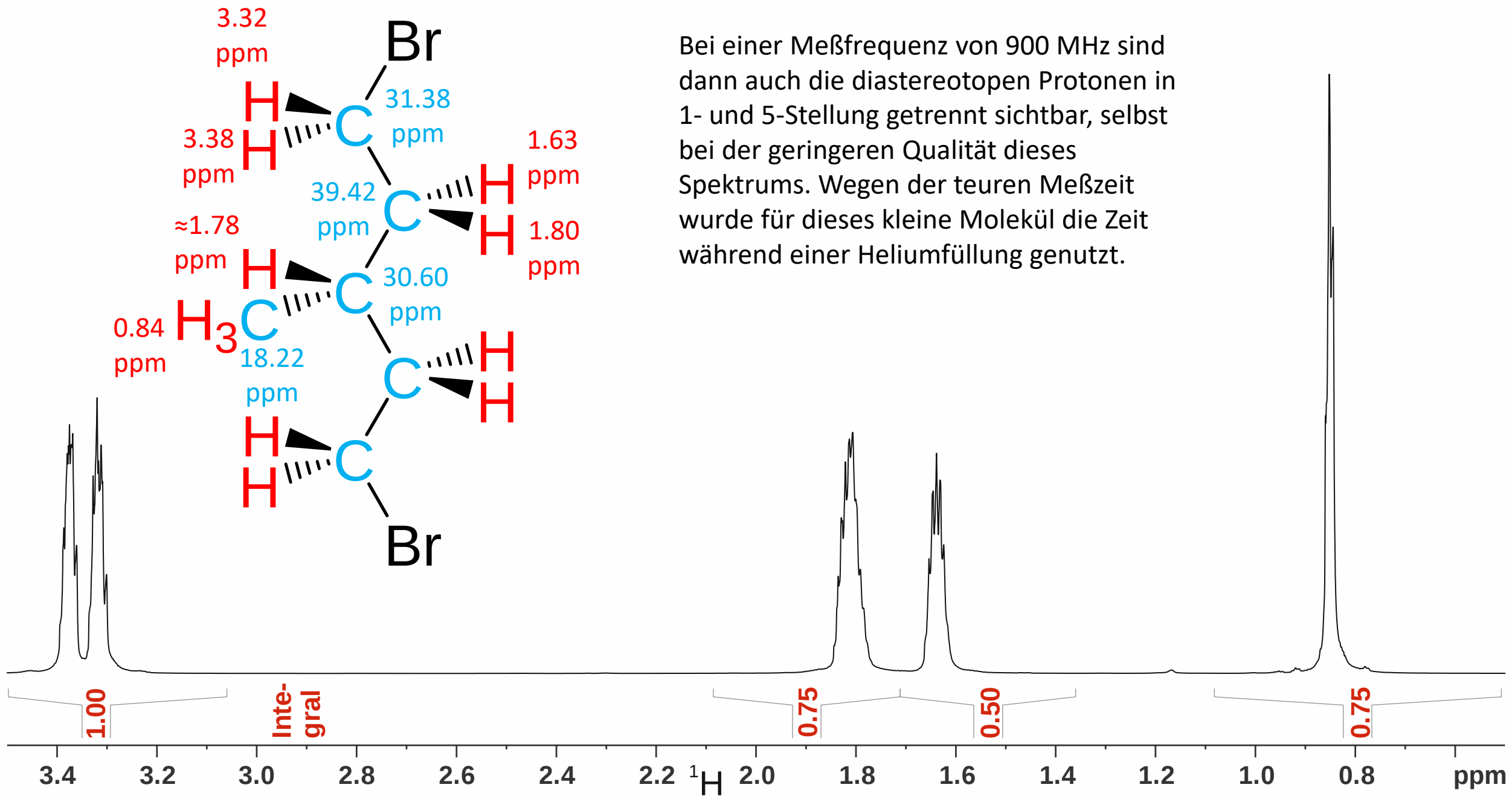


Lösung

Teil 6 – Finalfrage

Jetzt verfügt jedes der beiden imaginären Moleküle über zwei Chiralitätszentren und beide Verbindungen sind zueinander diastereotop und damit chemisch nicht äquivalent. Die beiden Protonen jeder der vier Methylengruppen sind voneinander unterscheidbar.





Beiträge

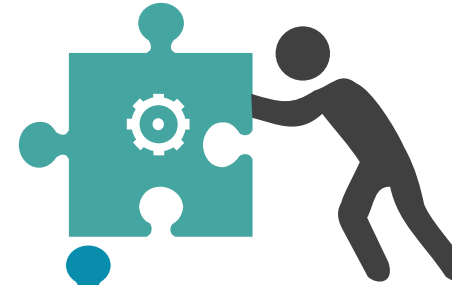
Spektrometerzeit

TU München



Messungen

Christine Schwarz
Ralf Stehle



Diskussionen



Alan Kenwright

Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)