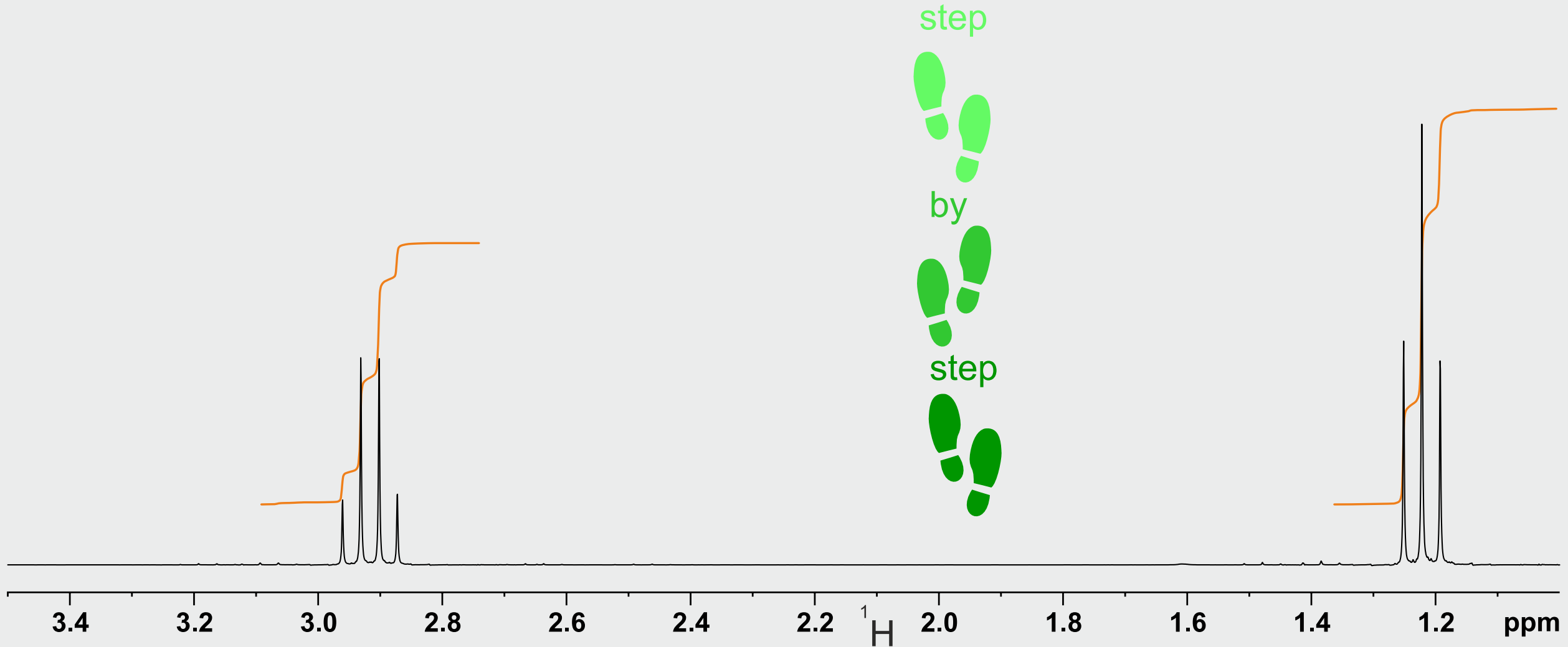


Übung plus Lösung – Schnellüberblick

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.



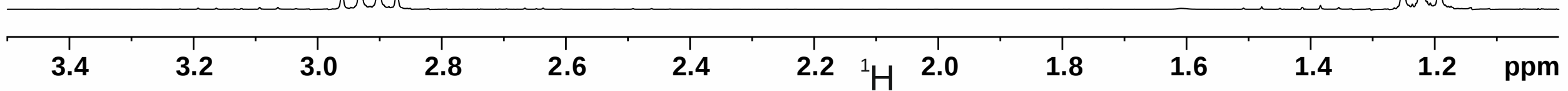
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ gelöst in CDCl_3

Ermitteln Sie die Konstitution!

Hz
740.44
733.05
725.65
718.37

312.89
305.53
298.13

^1H NMR-Spektrum
gemessen bei 250.13 MHz



Erste Überlegungen

Hz
740.44
733.05
725.65
718.37

Das Protonenspektrum besteht aus zwei Signalgruppen. Es gibt zwei chemisch unterscheidbare Protonen, deren Zahl noch nicht bekannt ist, d.h. $n H_a$ und $m H_b$. n und m müssen ermittelt werden.

Aus der Summenformel resultiert ein Doppelbindungsäquivalent.

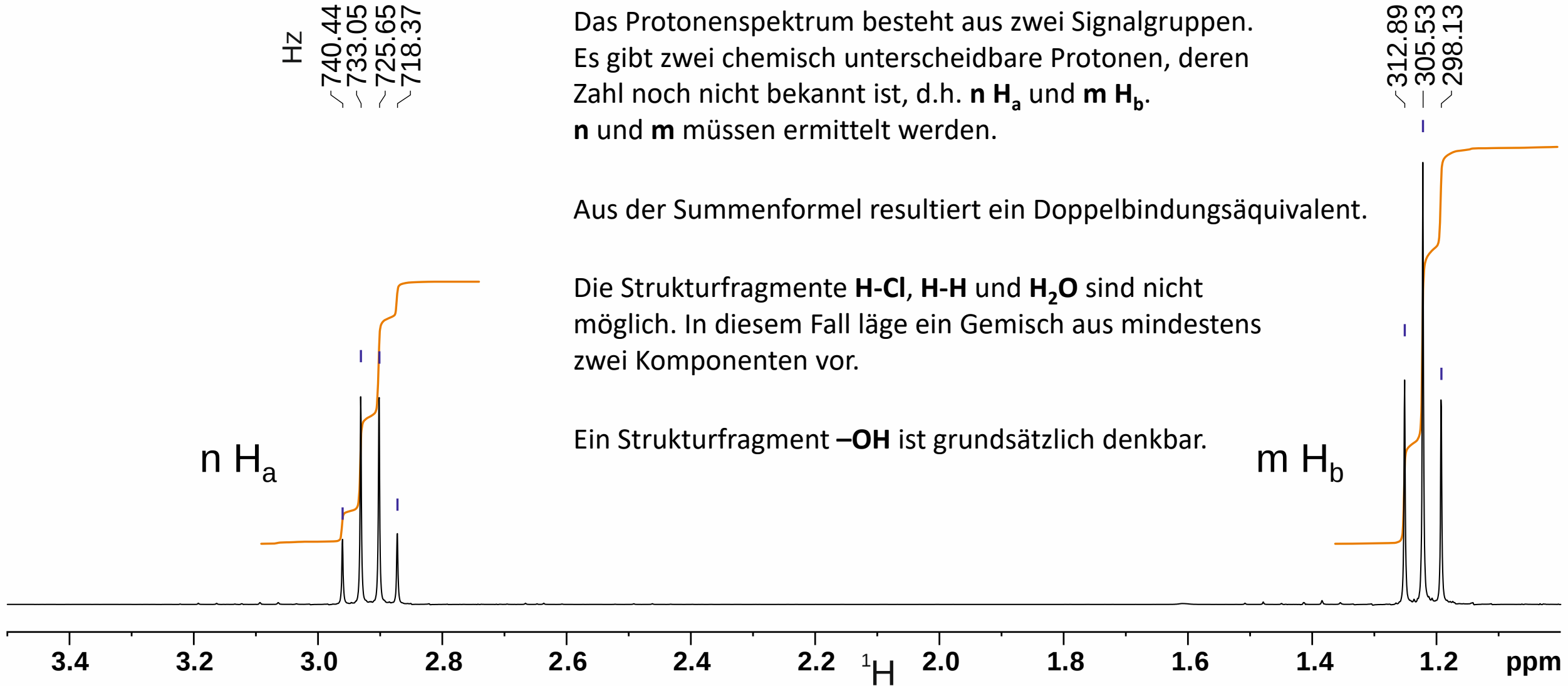
Die Strukturfragmente **H-Cl**, **H-H** und **H₂O** sind nicht möglich. In diesem Fall läge ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten vor.

Ein Strukturfragment **-OH** ist grundsätzlich denkbar.

312.89
305.53
298.13

$n H_a$

$m H_b$



Chemische Verschiebungen

Hz

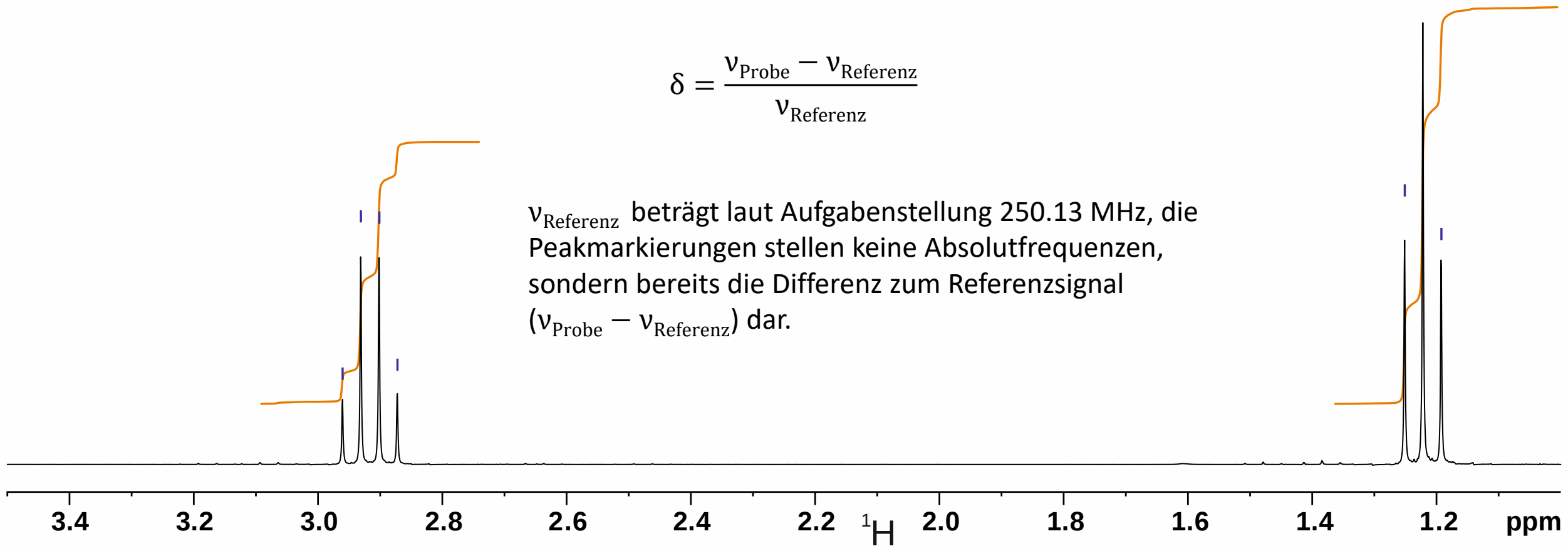
740.44
733.05
725.65
718.37

Um die chemischen Verschiebungen nicht nur anhand der Skala abzuschätzen, benötigen wir die in Hz angegebenen Peakmarkierungen zusammen mit der bekannten Formel

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}}$$

ν_{Referenz} beträgt laut Aufgabenstellung 250.13 MHz, die Peakmarkierungen stellen keine Absolutfrequenzen, sondern bereits die Differenz zum Referenzsignal ($\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}$) dar.

312.89
305.53
298.13



Chemische Verschiebungen

Hz
740.44
733.05
725.65
718.37

$$\delta_a = \frac{(740.44 \text{ Hz} + 718.37 \text{ Hz})}{2 * 250.13 \text{ MHz}} = \mathbf{2.92 \text{ ppm}}$$

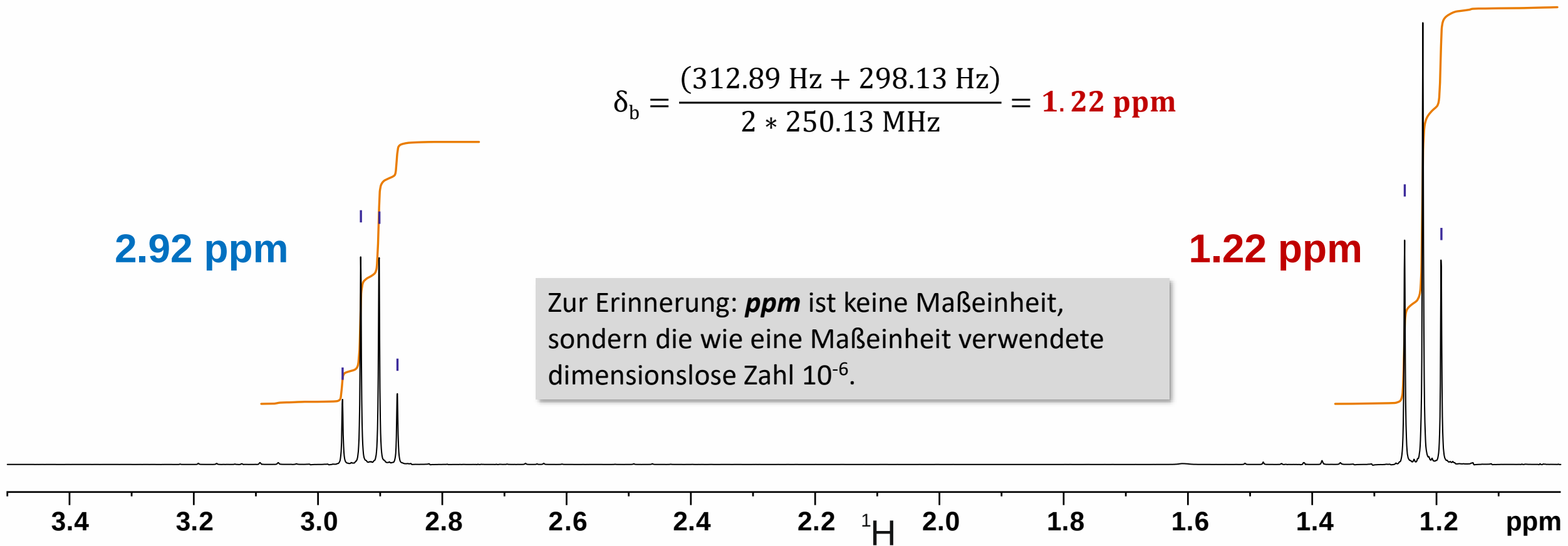
$$\delta_b = \frac{(312.89 \text{ Hz} + 298.13 \text{ Hz})}{2 * 250.13 \text{ MHz}} = \mathbf{1.22 \text{ ppm}}$$

312.89
305.53
298.13

2.92 ppm

1.22 ppm

Zur Erinnerung: **ppm** ist keine Maßeinheit, sondern die wie eine Maßeinheit verwendete dimensionslose Zahl 10^{-6} .



Integration

Die Fläche unter den beiden Signalgruppen enthält einen unbekannten Proportionalitätsfaktor, der jedoch für beide Signalgruppen identisch ist.

Ein möglicher Proportionalitätsfaktor wäre beispielsweise

Hz
~740.44
~733.05
~725.65
~718.37

Goldstücke/Proton

Messen wir unsere Integrale mit Goldstücken.

Und woher kennen wir
jetzt den genauen
Proportionalitätsfaktor?

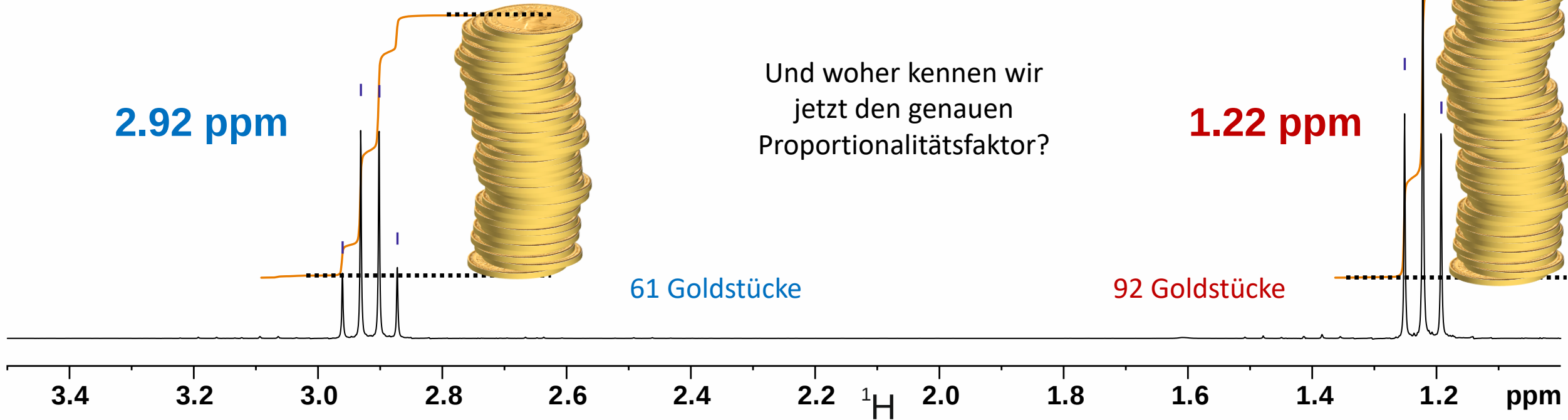
~312.89
~305.53
~298.13

2.92 ppm

1.22 ppm

61 Goldstücke

92 Goldstücke



Integration

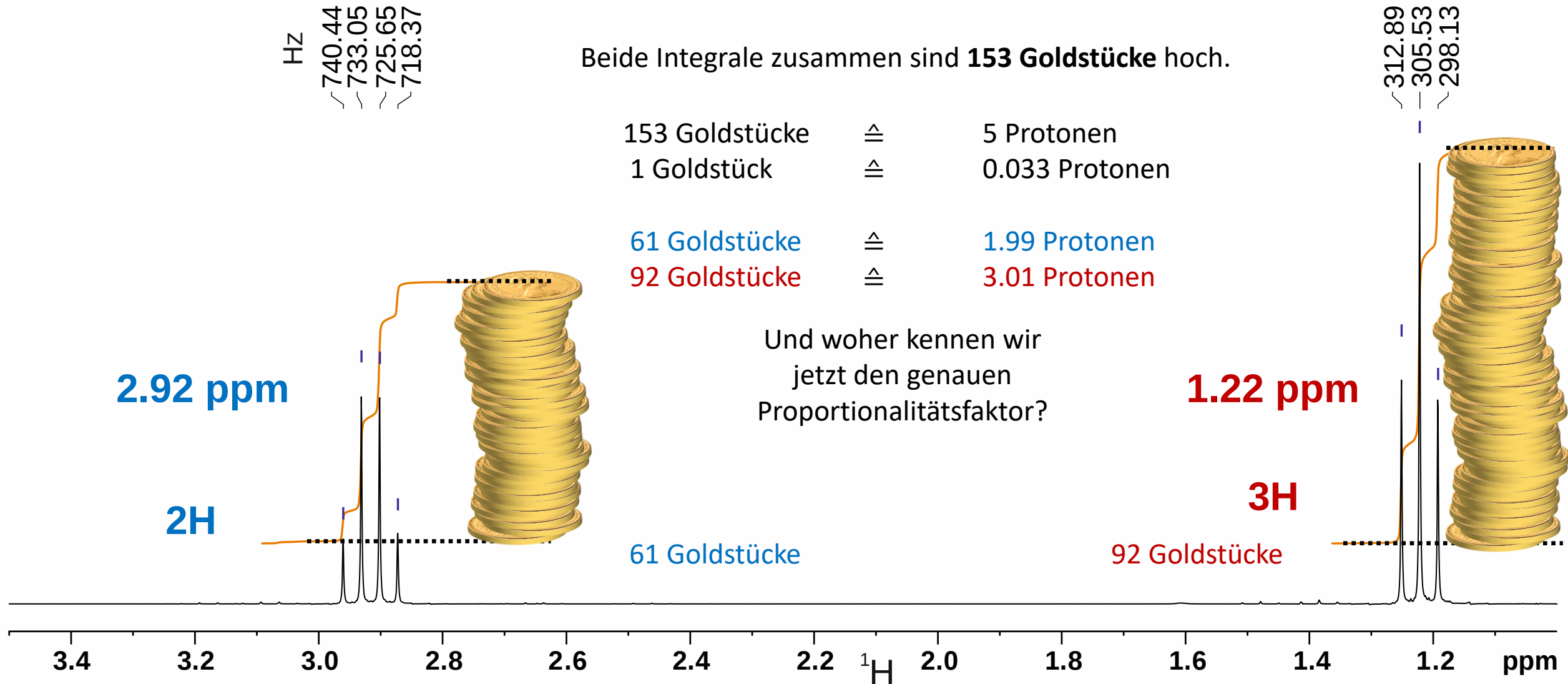
Unsere Summenformel ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$) beinhaltet 5 Protonen.

Beide Integrale zusammen sind **153 Goldstücke** hoch.

153 Goldstücke	$\triangleq$	5 Protonen
1 Goldstück	$\triangleq$	0.033 Protonen

61 Goldstücke	$\triangleq$	1.99 Protonen
92 Goldstücke	$\triangleq$	3.01 Protonen

Und woher kennen wir
jetzt den genauen
Proportionalitätsfaktor?



Strukturfragmente

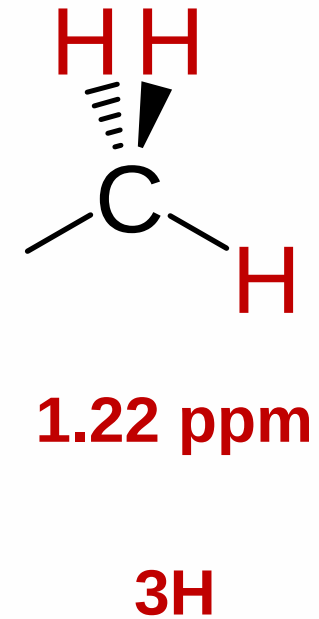
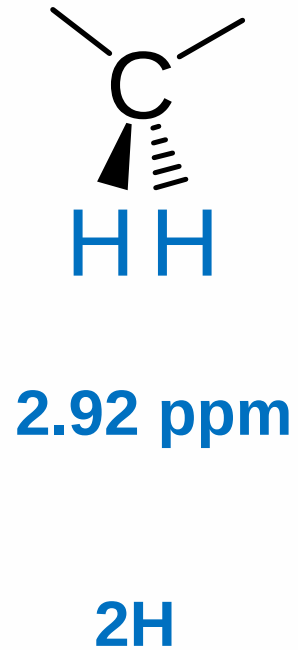
Hz
740.44
733.05
725.65
718.37

Drei äquivalente Protonen können bei gegebener Summenformel nur an einem Kohlenstoffatom gebunden sein.

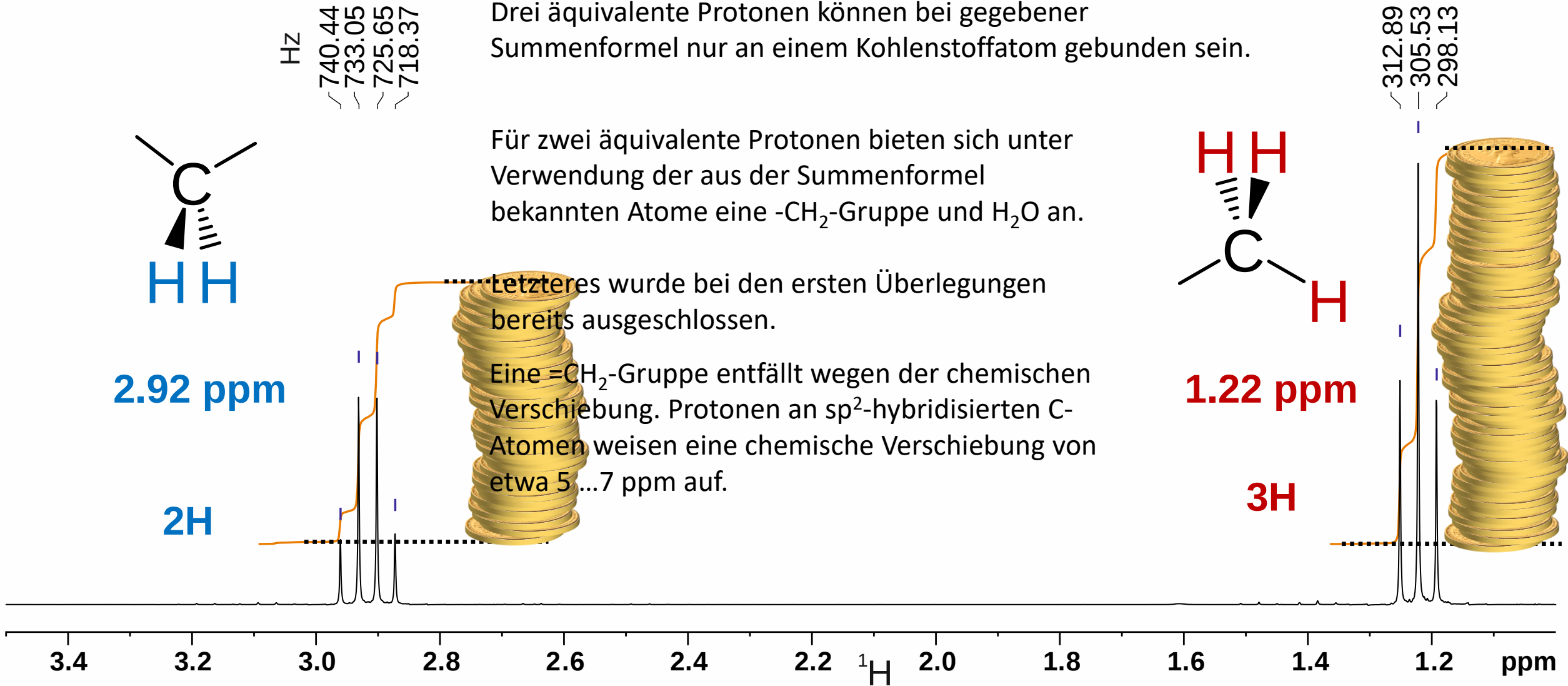
Für zwei äquivalente Protonen bieten sich unter Verwendung der aus der Summenformel bekannten Atome eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe und H_2O an.

Letzteres wurde bei den ersten Überlegungen bereits ausgeschlossen.

Eine $=\text{CH}_2$ -Gruppe entfällt wegen der chemischen Verschiebung. Protonen an sp^2 -hybridisierten C-Atomen weisen eine chemische Verschiebung von etwa 5...7 ppm auf.



312.89
305.53
298.13



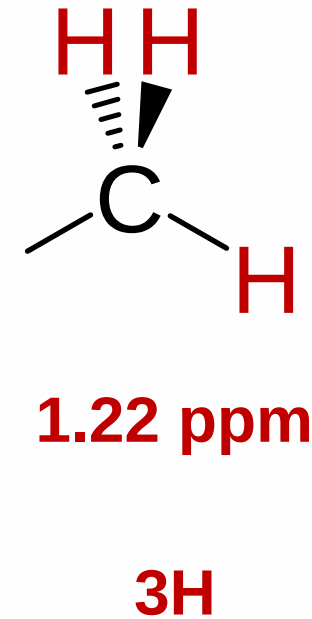
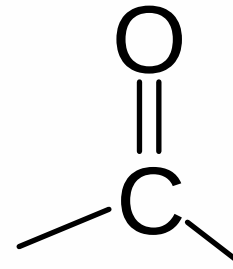
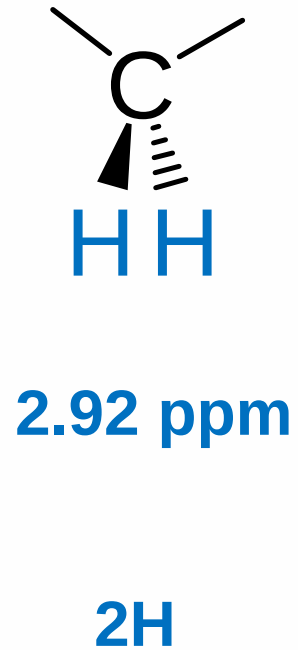
Strukturfragmente

Eine kleine Inventur

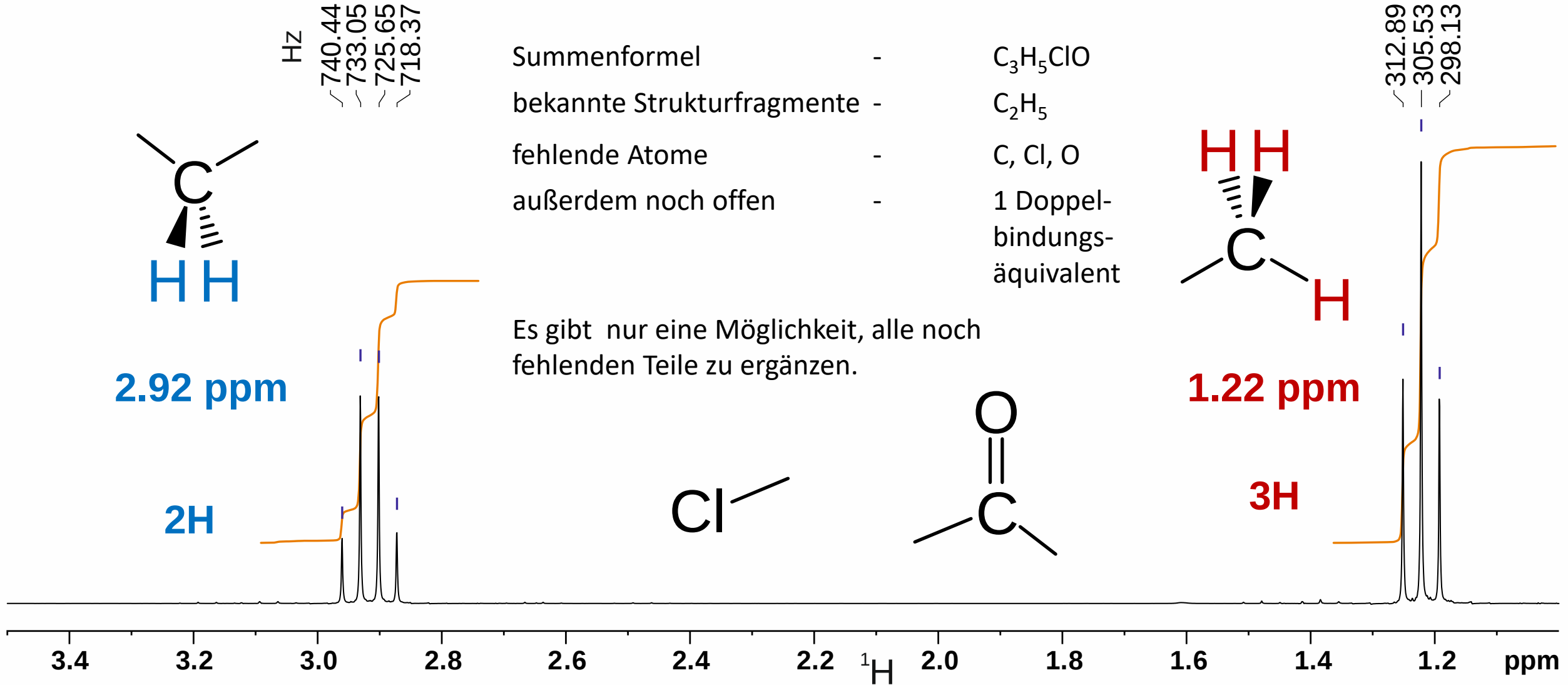
Hz
 740.44
 733.05
 725.65
 718.37

Summenformel	-	C_3H_5ClO
bekannte Strukturfragmente	-	C_2H_5
fehlende Atome	-	C, Cl, O
außerdem noch offen	-	1 Doppelbindungsäquivalent

Es gibt nur eine Möglichkeit, alle noch fehlenden Teile zu ergänzen.



312.89
 305.53
 298.13



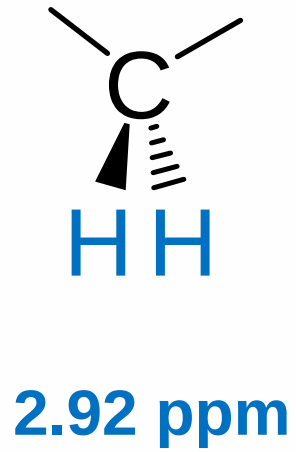
Strukturfragmente

Hz
740.44
733.05
725.65
718.37

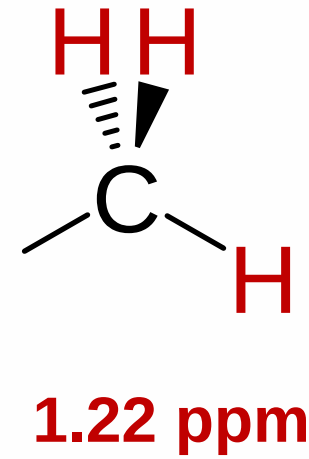
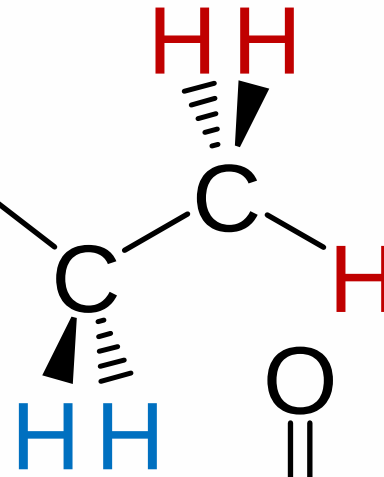
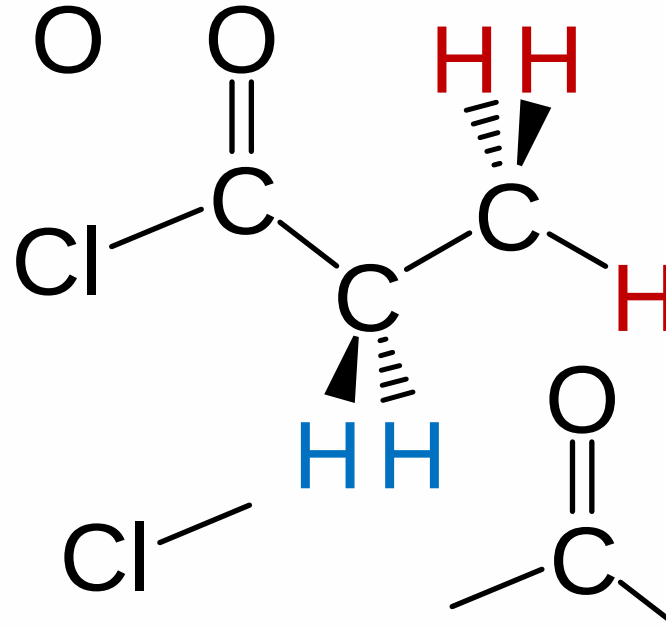
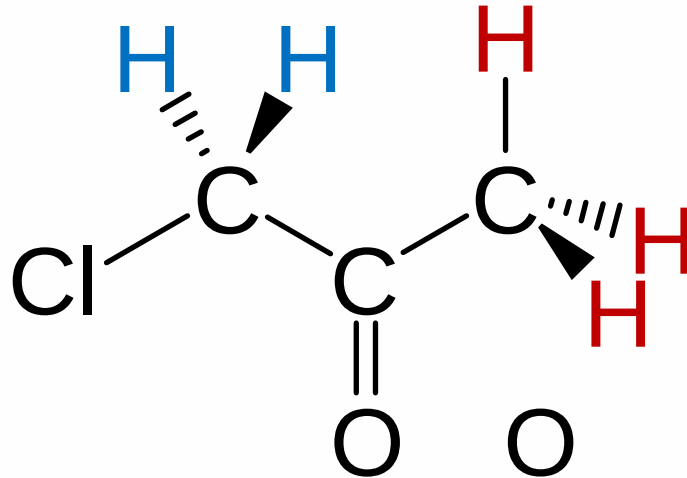
Die Kombination der vier
Fragmente lässt zwei
Möglichkeiten zu.

Welche davon ist die Richtige?

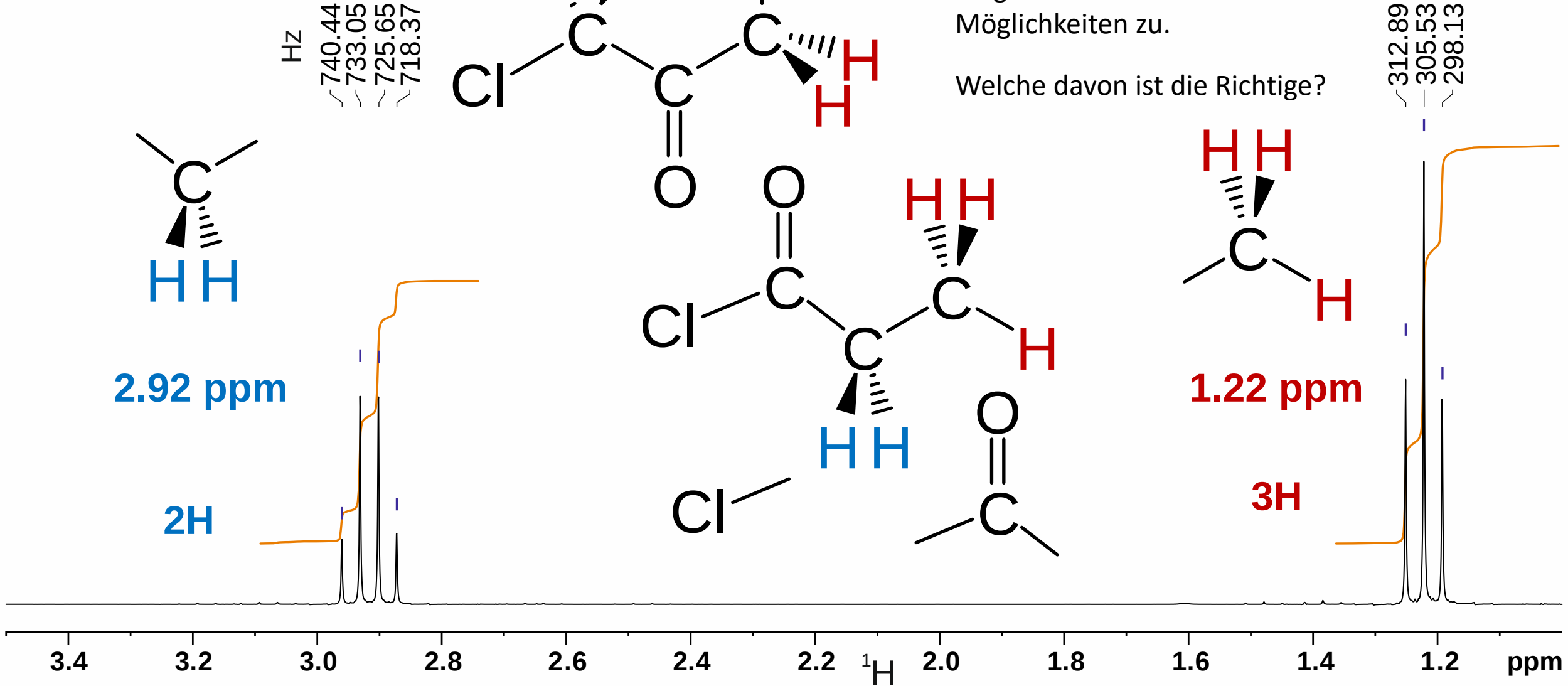
312.89
305.53
298.13



2H

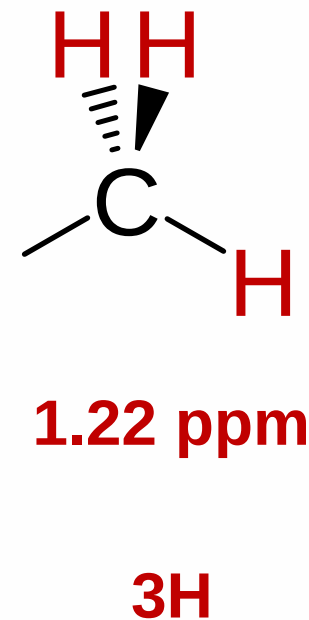
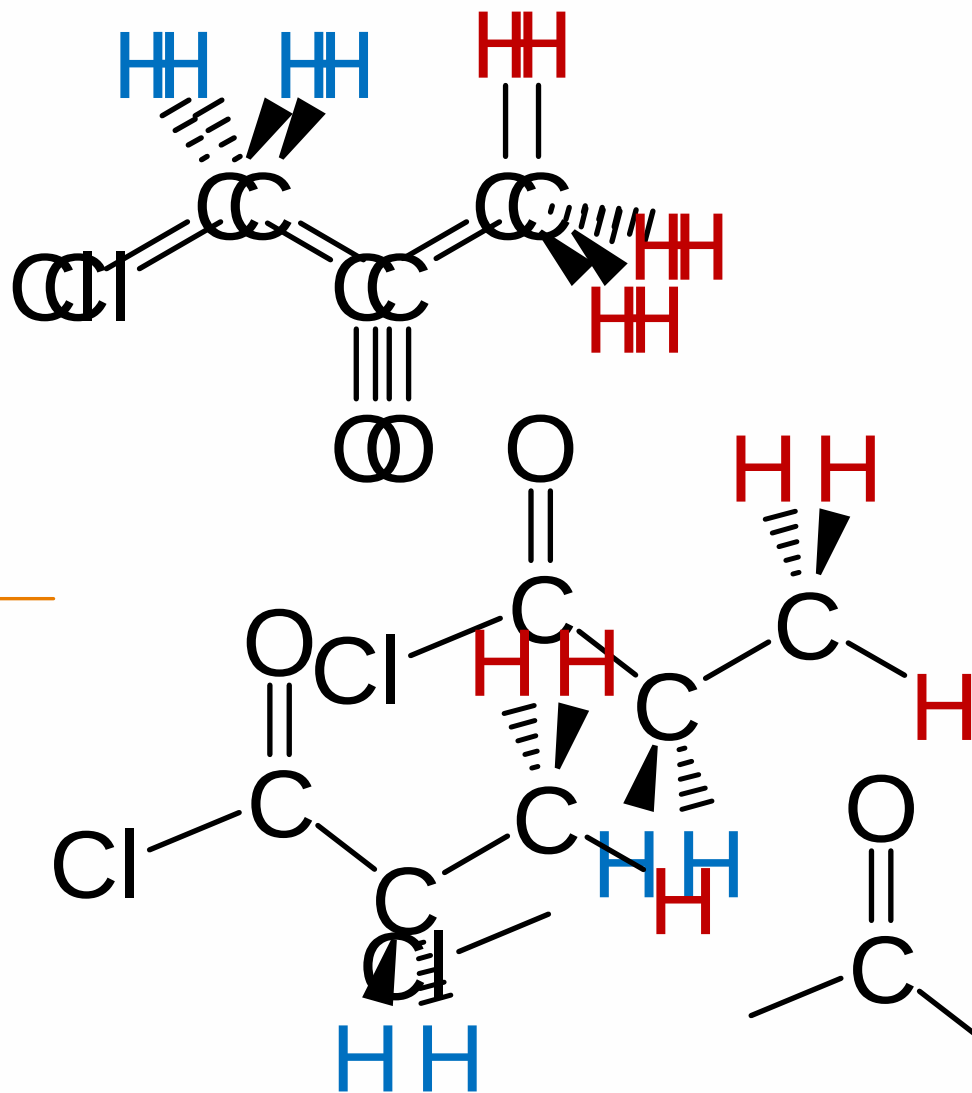
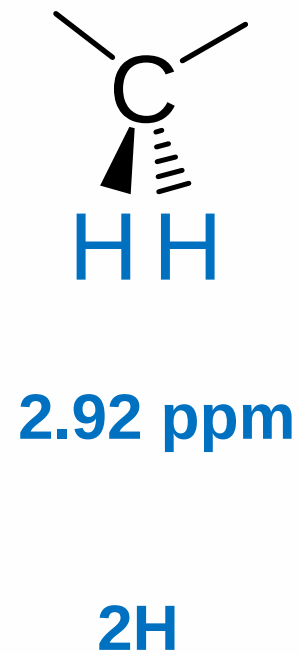


3H

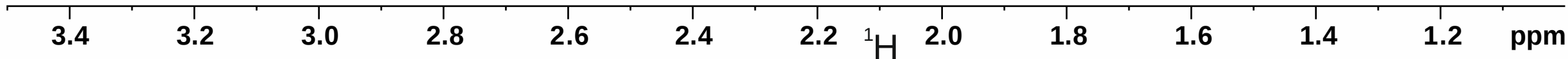


Strukturfragmente

Hz
 ~740.44
 ~733.05
 ~725.65
 ~718.37



~312.89
 ~305.53
 ~298.13

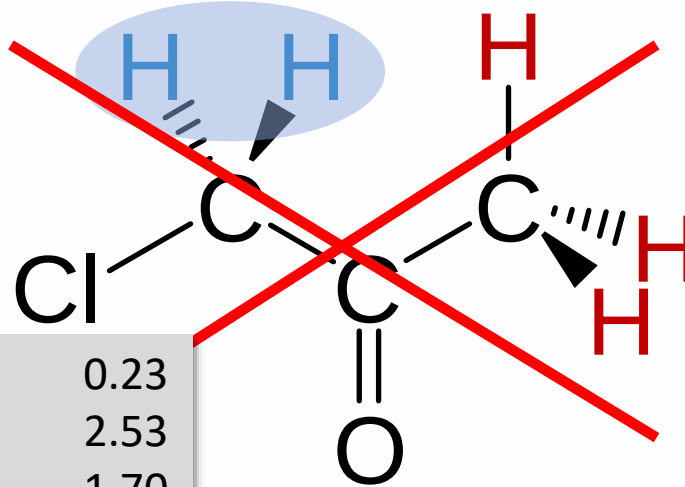


Finale Strukturen

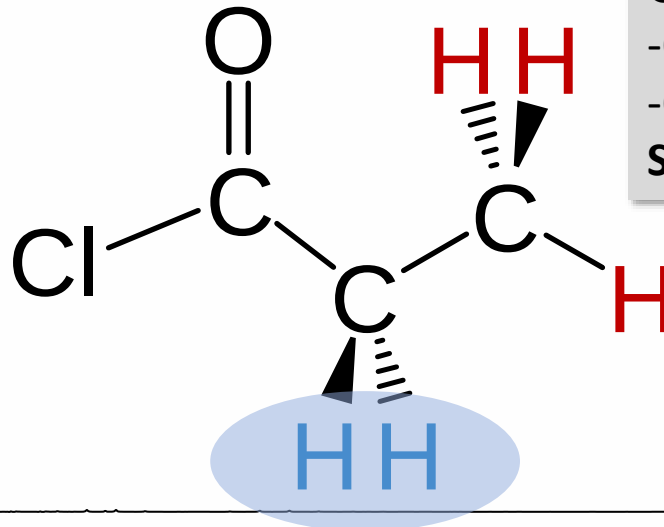
Probieren wir zur Auswahl der richtigen Struktur zuerst die Schoolery-Regeln für Methylenprotonen.

Hz
 740.44
 733.05
 725.65
 718.37

Grundwert	0.23
-Cl	2.53
-COR	1.70
Summe	4.43



Grundwert	0.23
-CH ₃	0.47
-COR	1.70
Summe	2.40



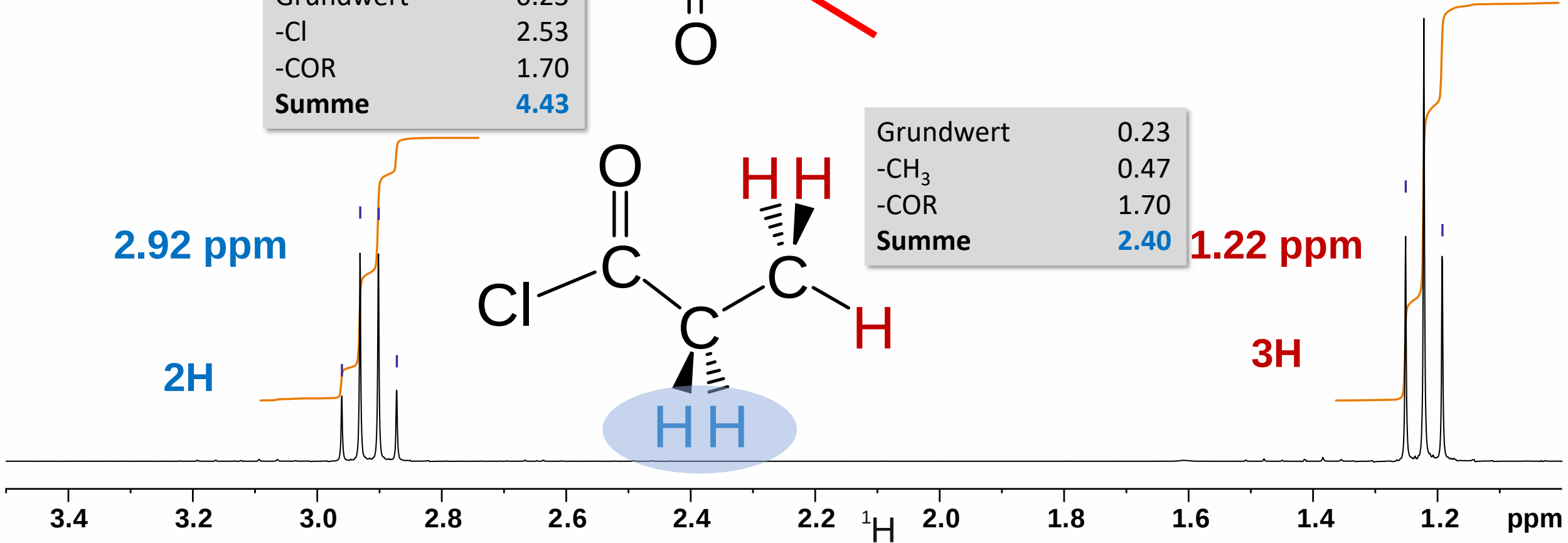
2.92 ppm

2H

1.22 ppm

3H

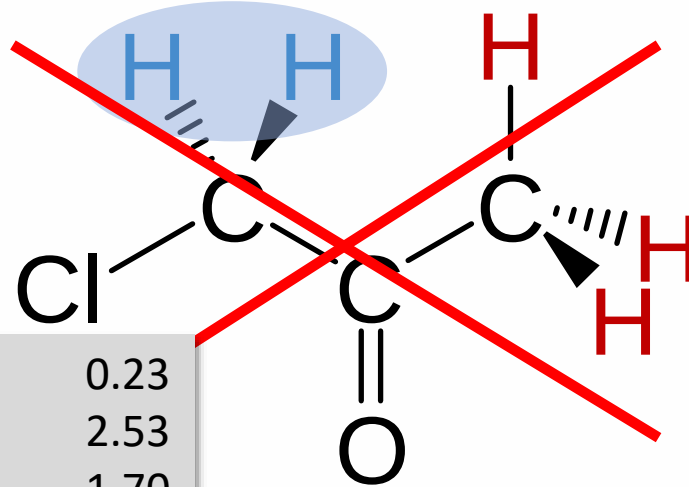
312.89
 305.53
 298.13



Finale Strukturen

Hz
 ~740.44
 ~733.05
 ~725.65
 ~718.37

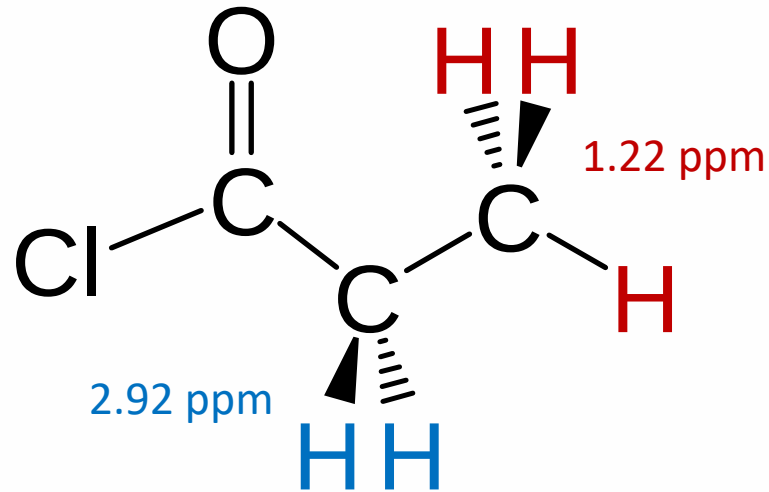
Grundwert	0.23
-Cl	2.53
-COR	1.70
Summe	4.43



Außerdem sind in dieser Verbindung die Protonen der CH₂-Gruppe 4 Bindungen von den Protonen der CH₃-Gruppe entfernt. Anstelle der Multipletts würden wir zwei Singulets beobachten.

2.92 ppm

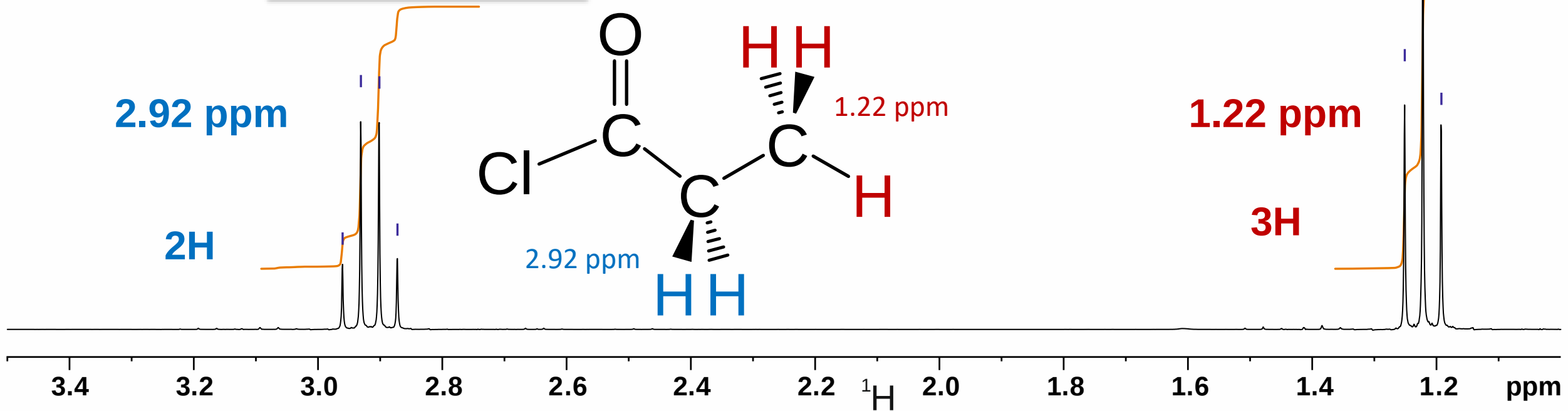
2H



1.22 ppm

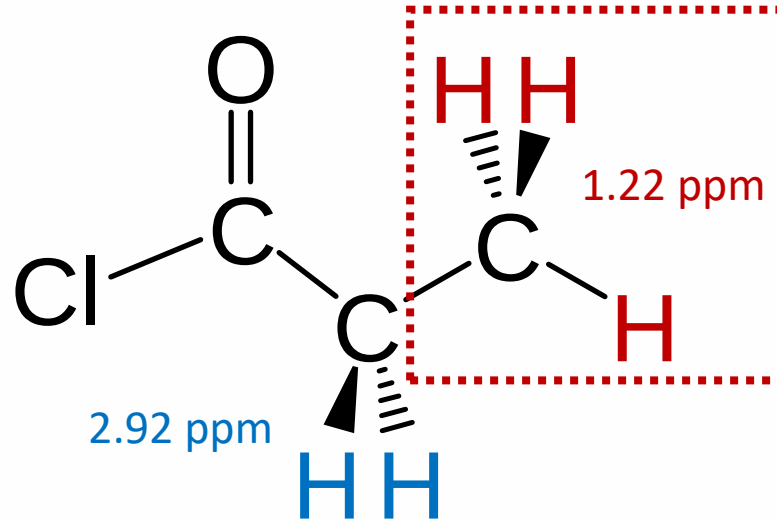
3H

~312.89
 ~305.53
 ~298.13



Finale Struktur

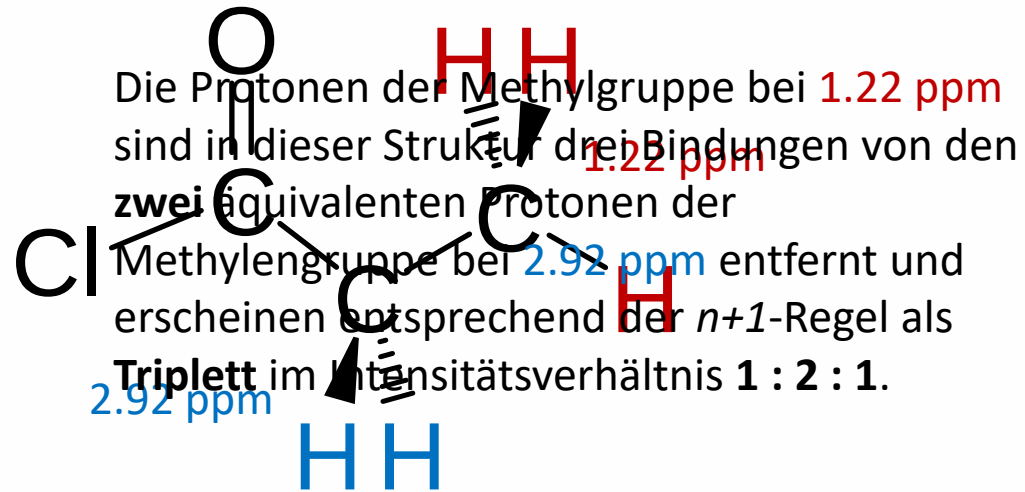
Hz
 740.44
 733.05
 725.65
 718.37



312.89
 305.53
 298.13

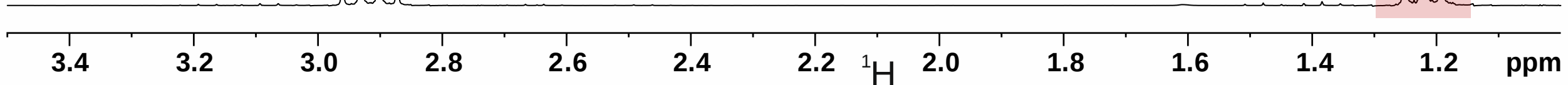
2.92 ppm

2H



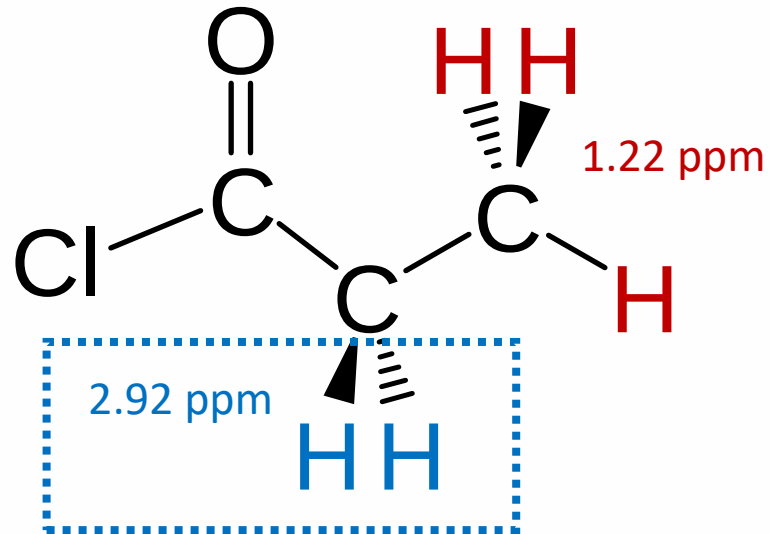
1.22 ppm

3H



Finale Struktur

Hz
740.44
733.05
725.65
718.37



2.92 ppm

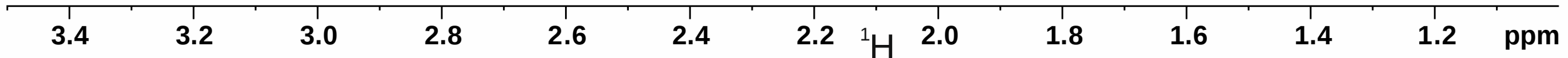
2H

Umgekehrt sind die Protonen der Methylengruppe bei 2.92 ppm ebenfalls drei Bindungen von den **drei** äquivalenten Protonen der Methylgruppe bei 1.22 ppm entfernt. Aus der $n+1$ -Regel ergibt sich hieraus für die Protonen der Methylengruppe ein **Quartett** im Intensitätsverhältnis **1 : 3 : 3 : 1**.

1.22 ppm

3H

312.89
305.53
298.13

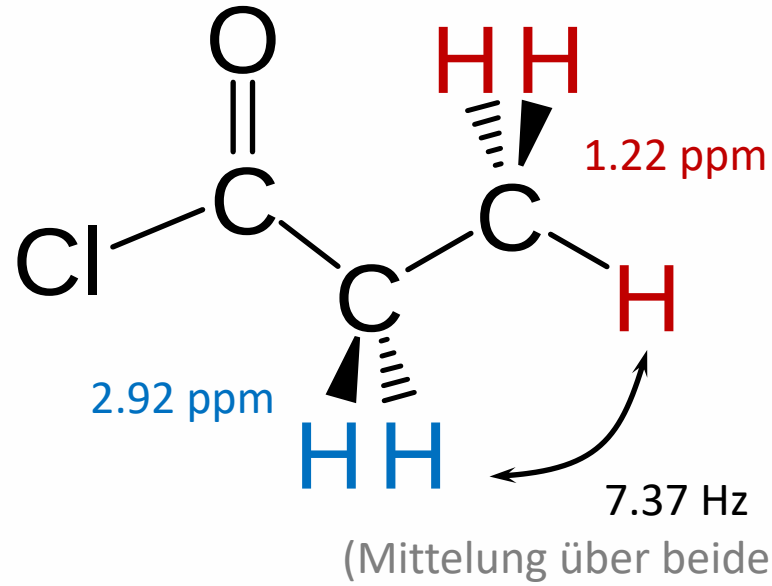


Finale Struktur

$$J = \frac{740.44 \text{ Hz} - 718.37 \text{ Hz}}{3} = 7.36 \text{ Hz}$$

$$J = 305.53 \text{ Hz} - 298.13 \text{ Hz} = 7.40 \text{ Hz}$$

Hz
 740.44
 733.05
 725.65
 718.37



312.89
 305.53
 298.13

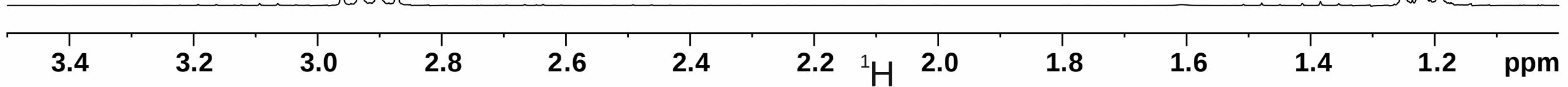
2.92 ppm

2H

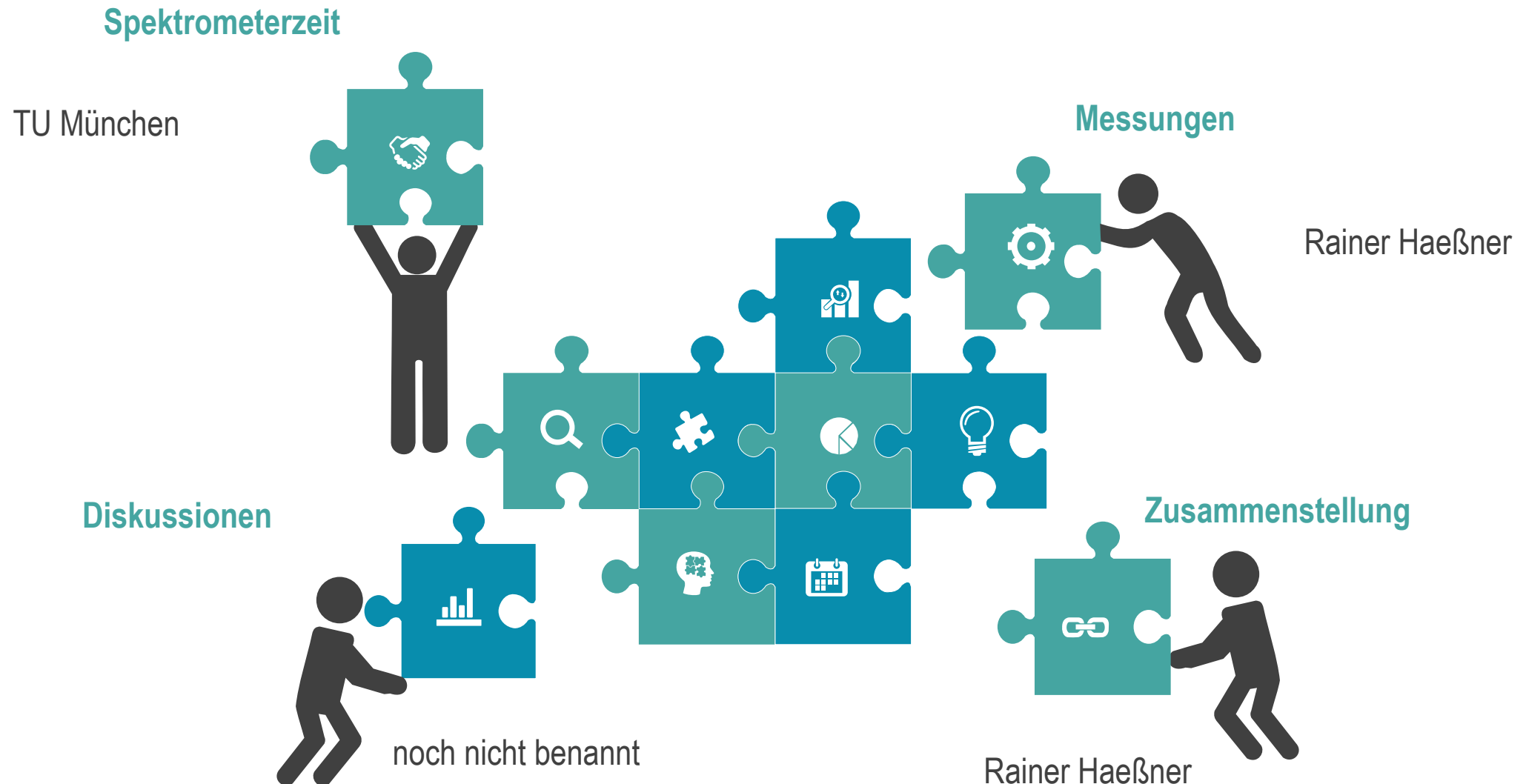
Die Kopplungskonstante kann man jetzt entweder aus zwei benachbarten Linien direkt ablesen oder im Interesse einer besseren Genauigkeit mitteln.

1.22 ppm

3H



Beiträge



[Weitere Beispiele ...](#)