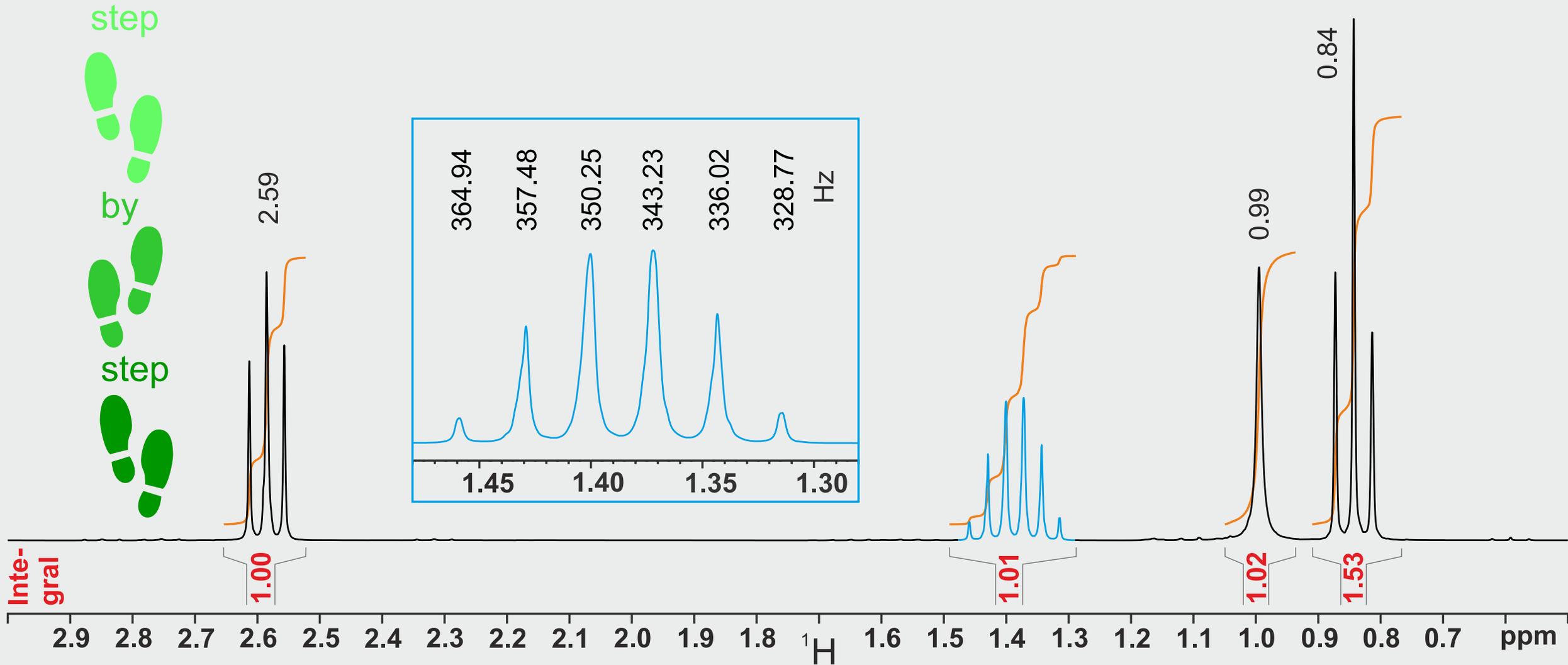


# Übung plus Lösung – Schnellüberblick

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.

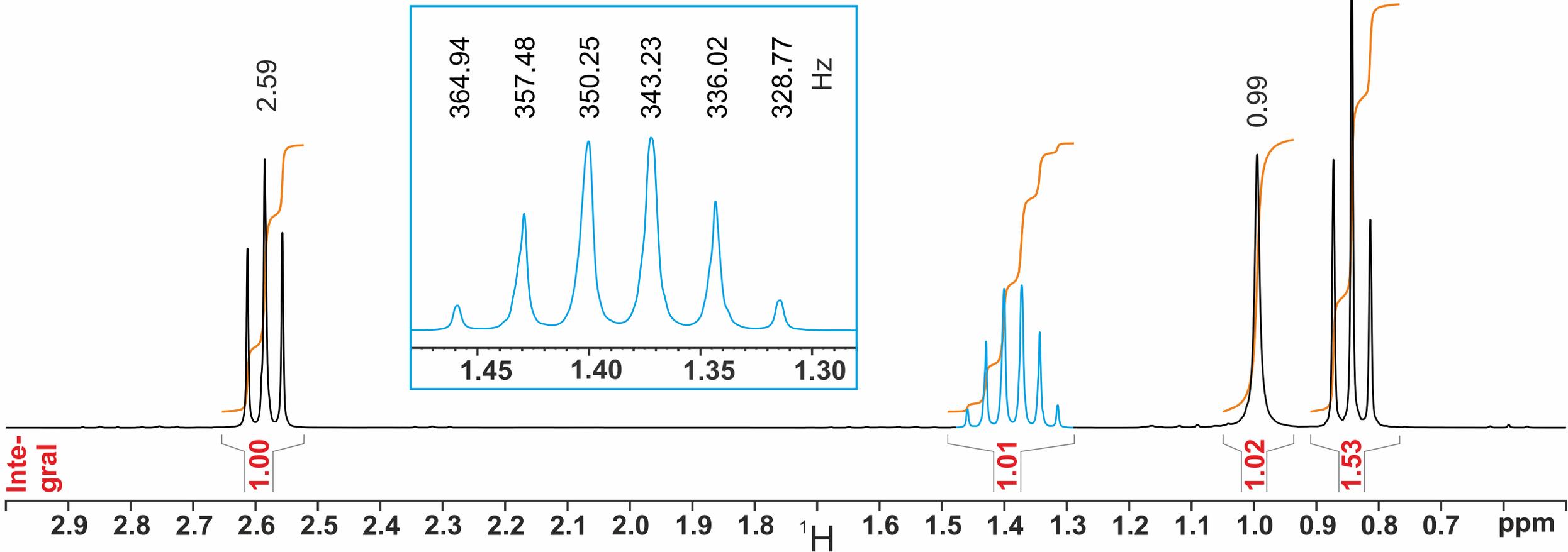
Die qualitativ hochwertigen PowerPoint-Originale stehen jederzeit zum freien Download zur Verfügung.



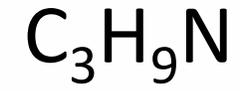
# $C_3H_9N$ gelöst in $CDCl_3$

Ermitteln Sie die Struktur!

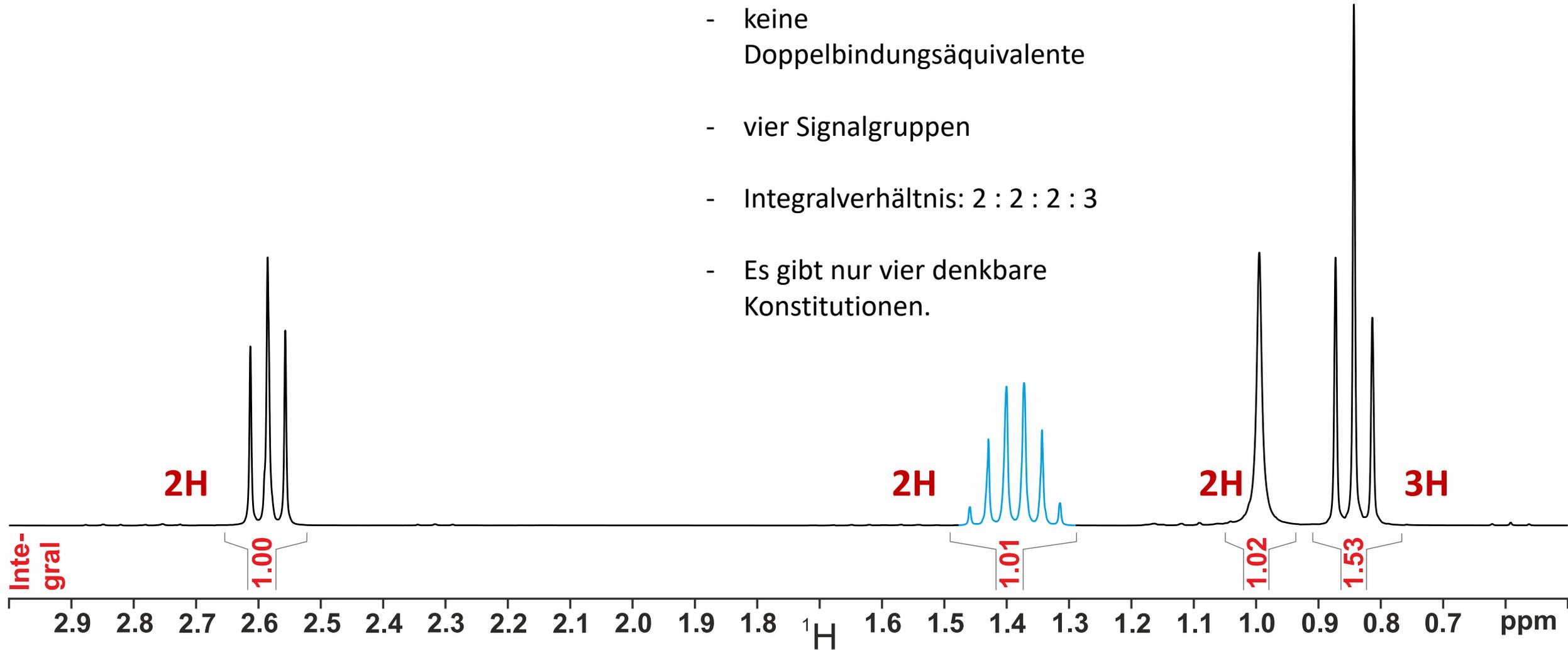
$^1H$  NMR-Spektrum  
gemessen bei 250.13 MHz



# Lösung



- keine Doppelbindungsäquivalente
- vier Signalgruppen
- Integralverhältnis: 2 : 2 : 2 : 3
- Es gibt nur vier denkbare Konstitutionen.

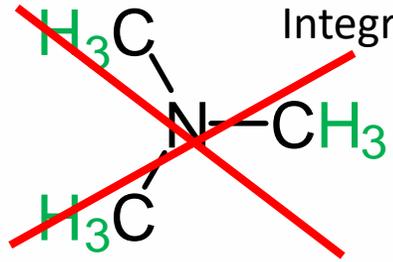


In welchem der vier möglichen Isomeren kommen vier chemisch unterscheidbare Protonen im gemessenen Integralverhältnis vor?

<sup>1</sup>H-Integralverhältnis

erwartet

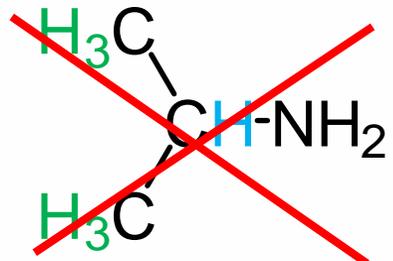
gemessen



Trimethylamin

Nur eine Signalgruppe.

9H



Isopropylamin

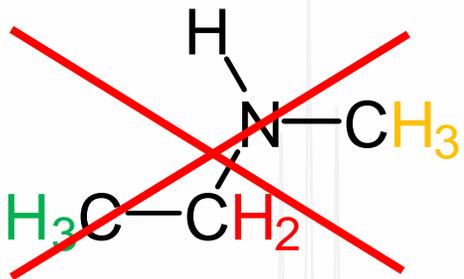
Nur drei Signalgruppen.

6H

2H

1H

**3H** (Triplett)  
**2H** (Singulett)  
**2H** (Sextett ?)  
**2H** (Triplet)



N-Ethylmethylamin

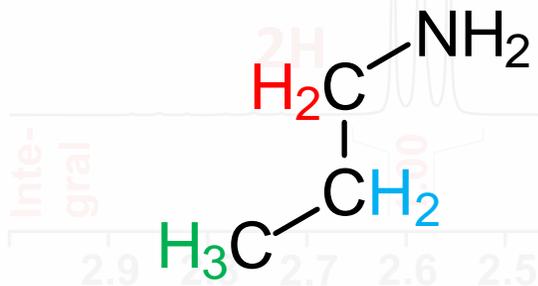
Vier Signalgruppen im falschen Integralverhältnis.

3H

3H

2H

1H



n-Propylamin

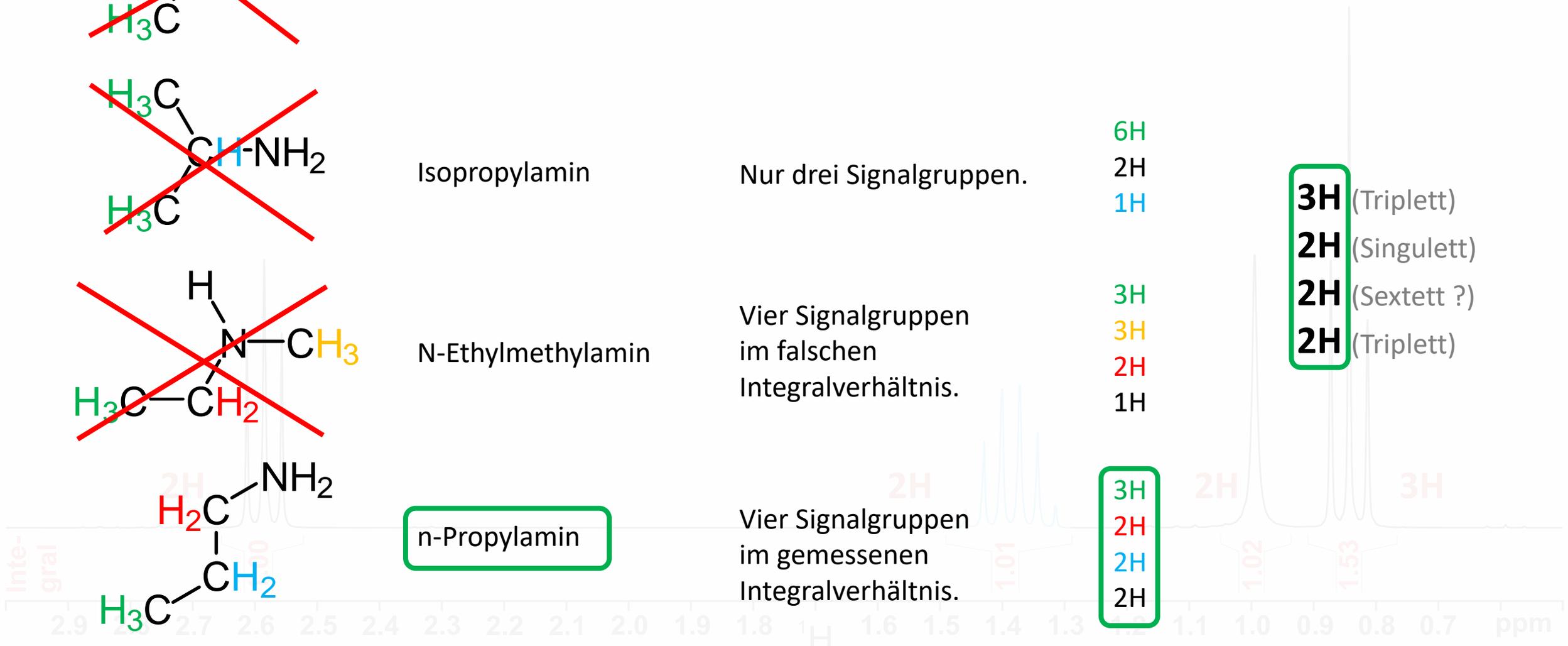
Vier Signalgruppen im gemessenen Integralverhältnis.

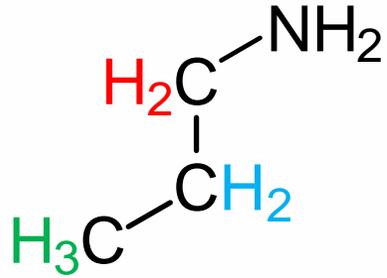
3H

2H

2H

2H

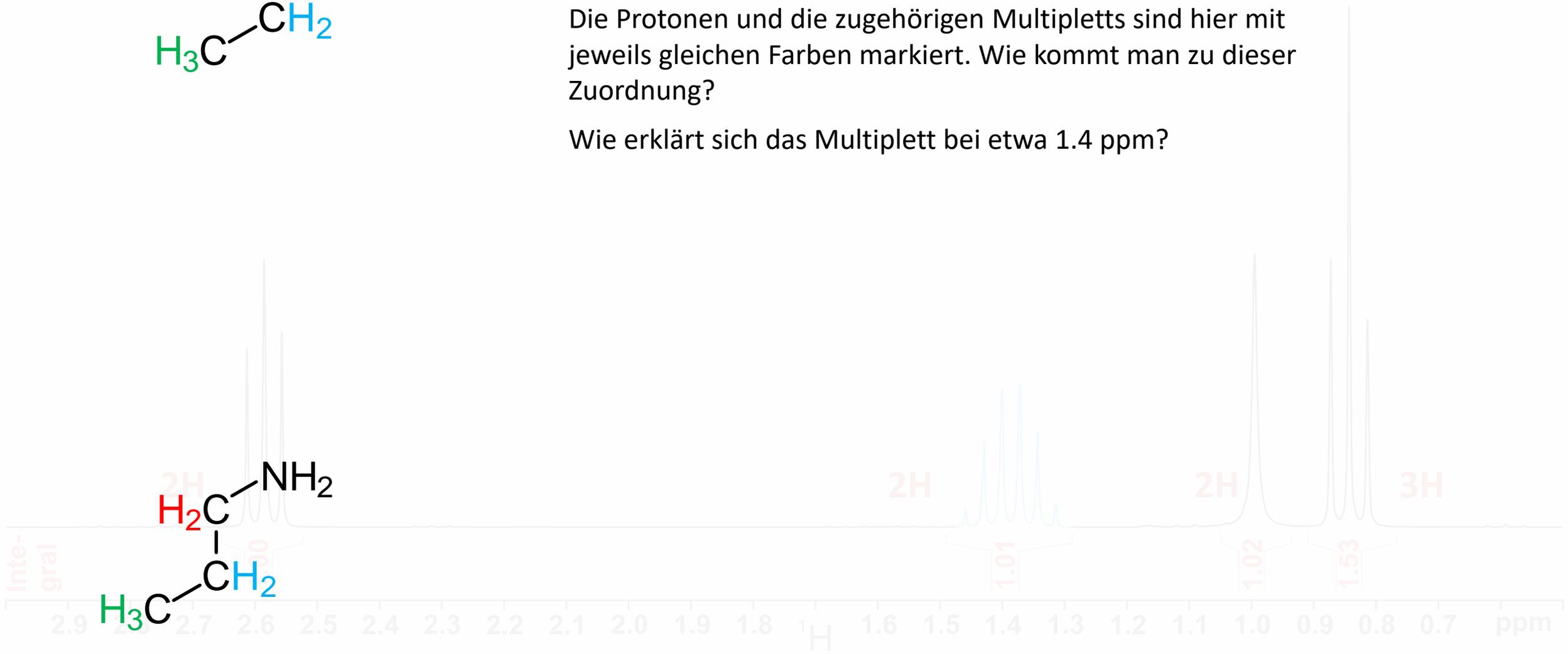


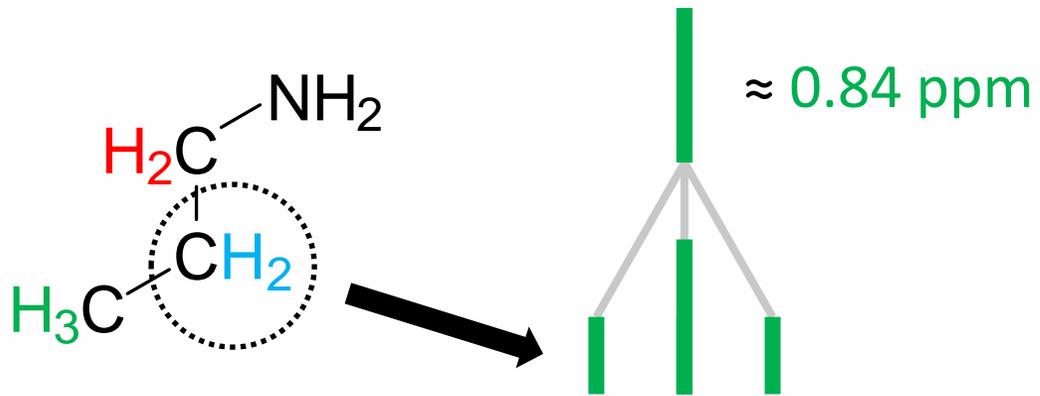


Die Konstitution ließ sich allein aus der Zahl der Signalgruppen und dem Integralverhältnis zwischen den Signalgruppen ableiten.

Die Protonen und die zugehörigen Multipletts sind hier mit jeweils gleichen Farben markiert. Wie kommt man zu dieser Zuordnung?

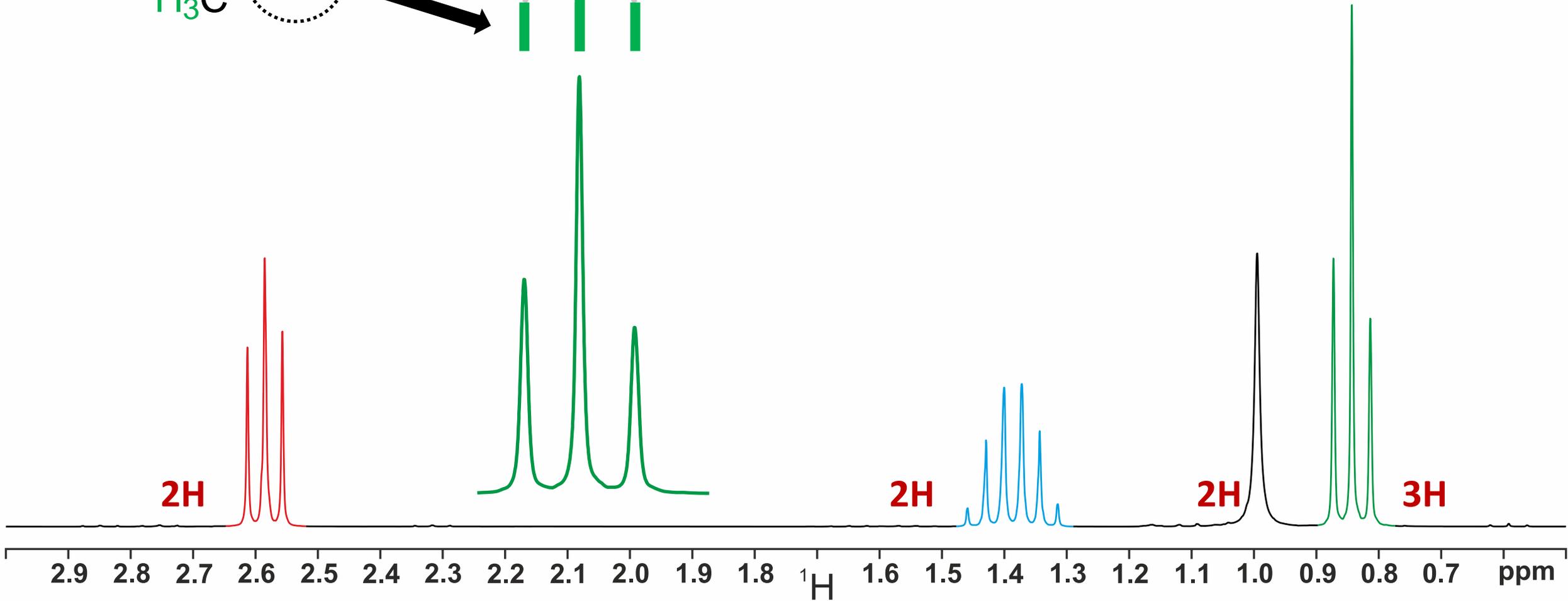
Wie erklärt sich das Multiplett bei etwa 1.4 ppm?

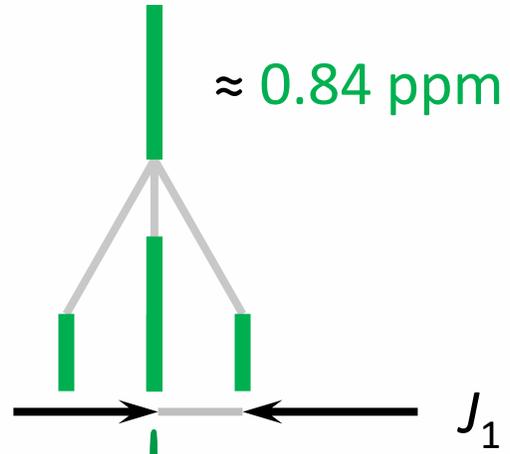
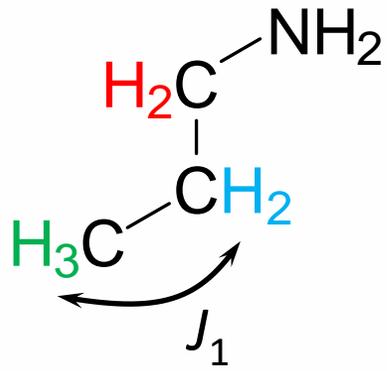




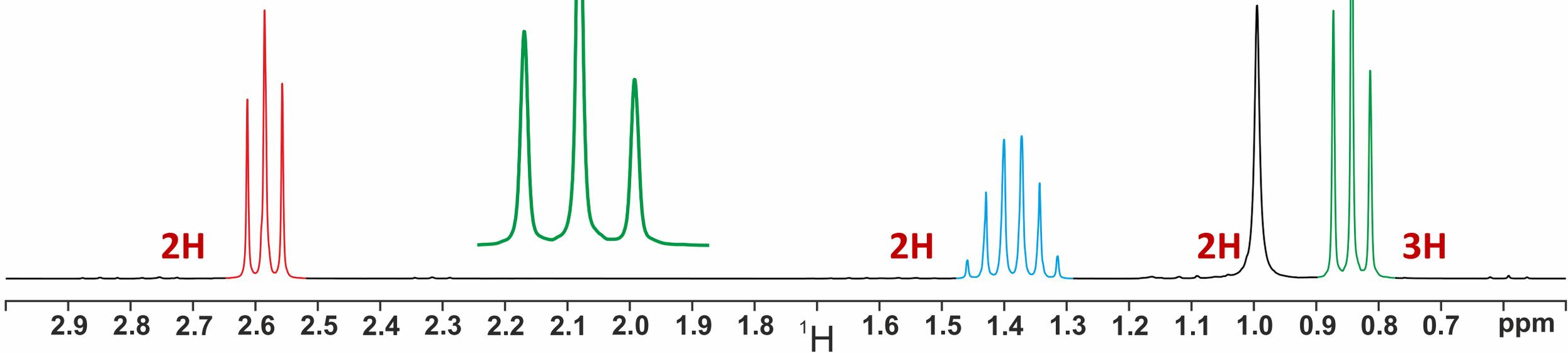
Am einfachsten findet man die Methylgruppe wegen des Integrals von **3**.

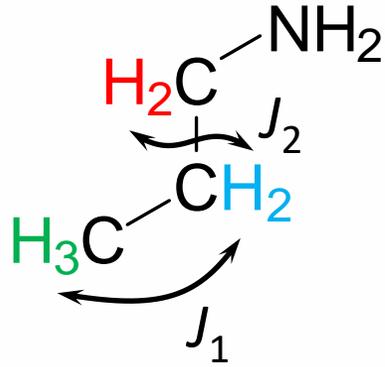
Die beiden Protonen der benachbarten Methylengruppe bewirken die Aufspaltung zum Triplett.





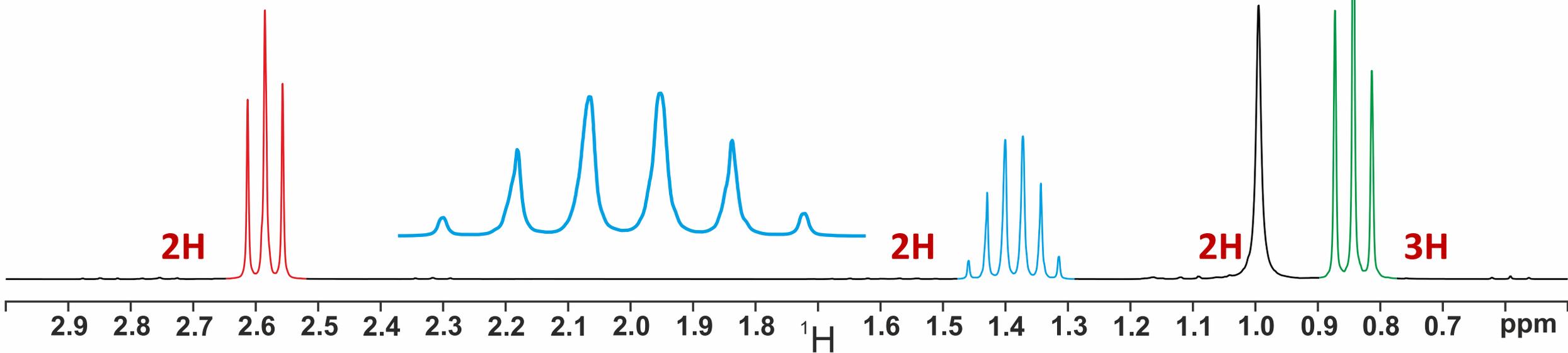
Der Abstand zweier benachbarter Linien des Triplets ist die Kopplungskonstante  $J_1$  zwischen den Methyl- und den Methylenprotonen.

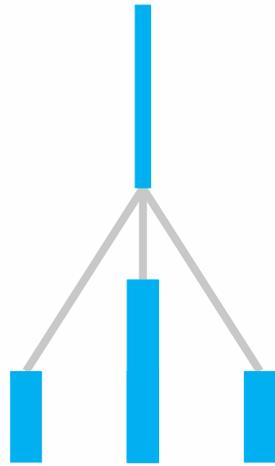
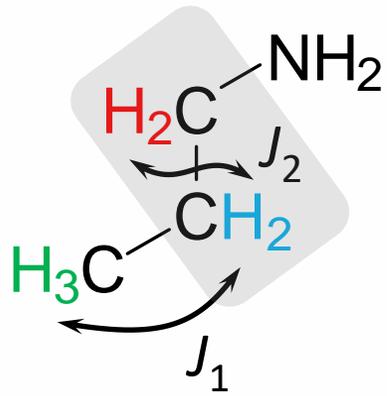




Die Kopplungskonstante  $J_1$  müsste jetzt selbstverständlich auch im Multiplett der Methylenprotonen bei ca. 1.4 ppm auftauchen.

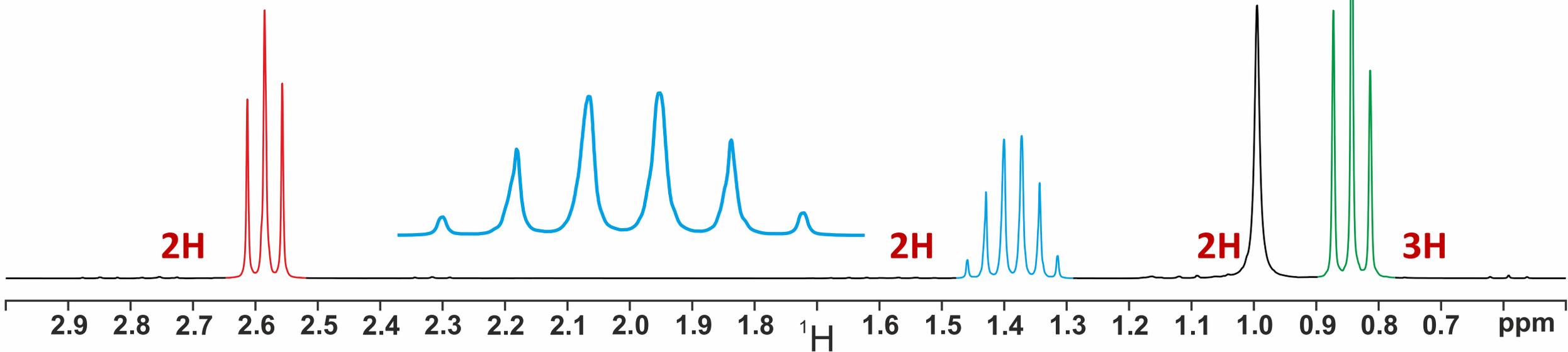
Im Abstand von drei Bindungen befinden sich zwei weitere äquivalente Methylenprotonen. Die vicinale Kopplungskonstante  $J_2$  sollte sich nicht sehr von  $J_1$  unterscheiden.  $J_1$  und  $J_2$  sind aber nicht identisch.

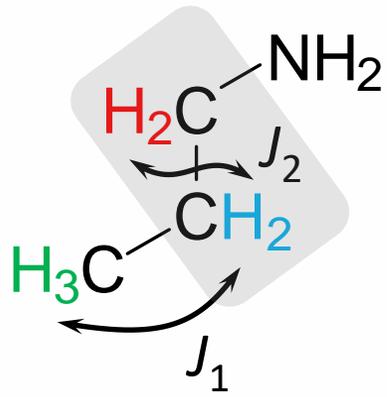




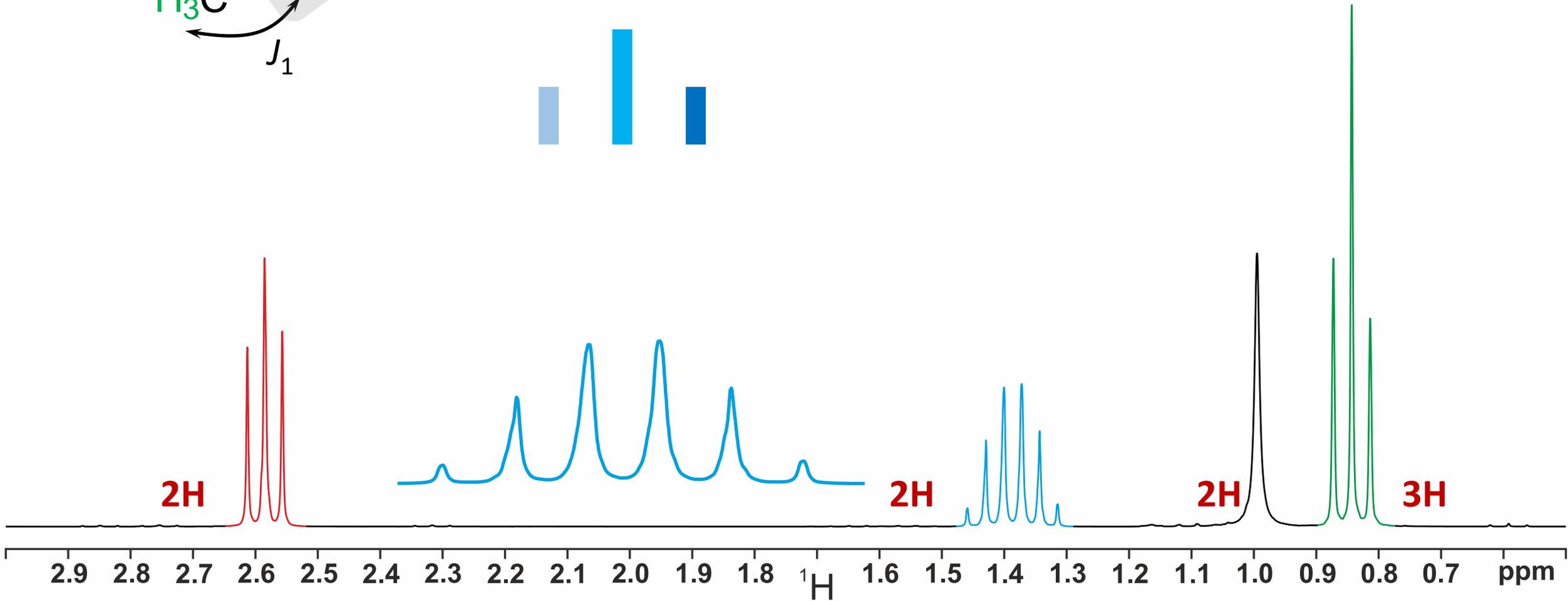
Theoretisch erwarten wir für das Multiplett bei 1.4 ppm damit ein Triplett von Quartetts mit insgesamt **12 Linien**. Sichtbar sind lediglich **sechs Linien**.

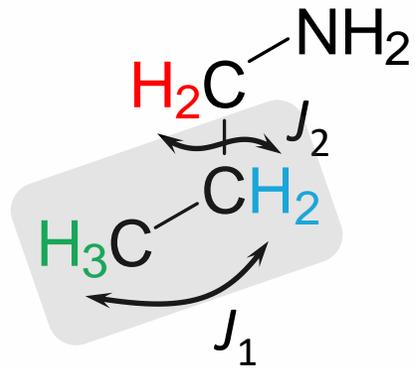
Bei der Simulation des Multipletts ist es ein wenig übersichtlicher mit der Triplettaufspaltung durch die zweite Methylengruppe zu beginnen. Für  $J_2$  wird bei dieser Simulation eine Kopplungskonstante von **7.3 Hz** angenommen.



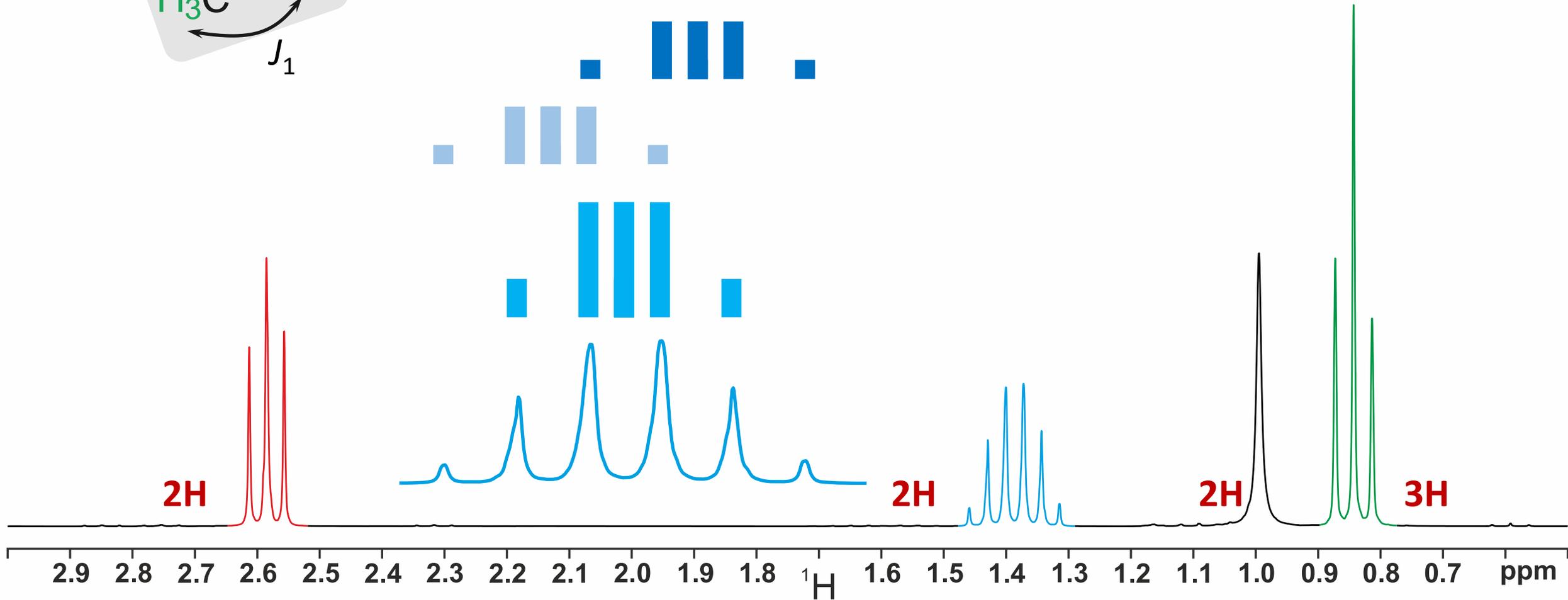


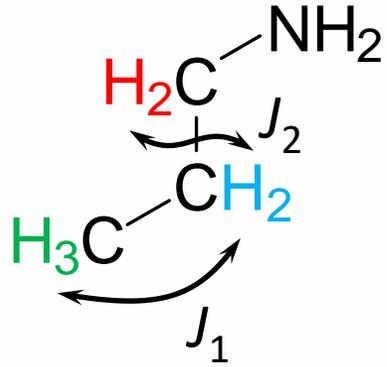
Die Farben der drei Linien wurden etwas modifiziert, um sie unterscheiden zu können. Verschieben wir sie nun in der senkrechten Richtung ein wenig, um Platz für die Darstellung der Kopplung mit den Methylprotonen zu erhalten.





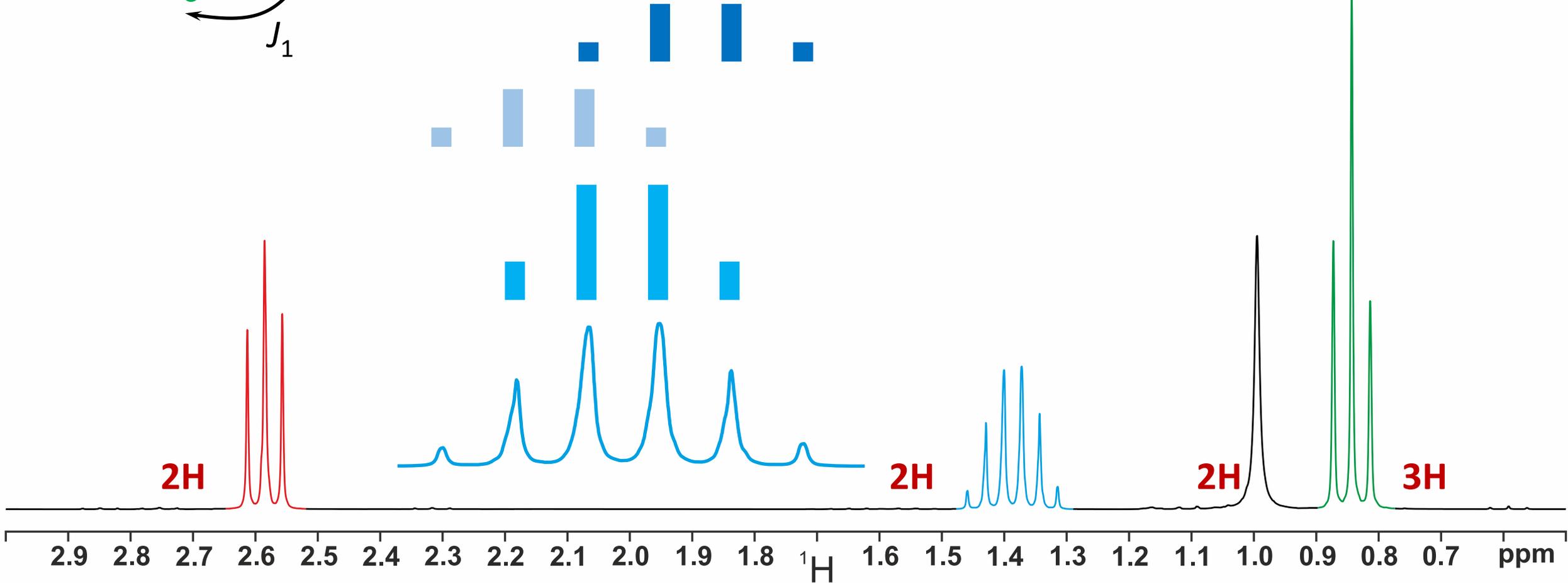
Durch die drei äquivalenten Methylprotonen entsteht jetzt aus jeder Linie des Triplets ein Quartett. Die Kopplungskonstante  $J_1$  wurde hier mit **7.1 Hz** ein wenig kleiner als  $J_2$  angenommen.

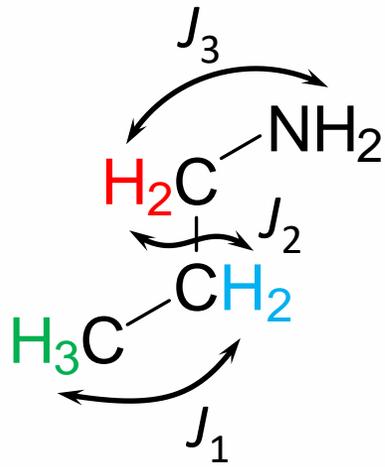




Insgesamt liegen tatsächlich 12 Linien vor. Addieren wir diese einmal.

Wegen der unterschiedlichen Werte für  $J_1$  und  $J_2$  ist die Addition nicht perfekt. Die kleinen Unterschiede können innerhalb der natürlichen Linienbreite der NMR-Signale nicht aufgelöst werden und wir erhalten ein *Pseudosextett* im Integralverhältnis **1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1**.

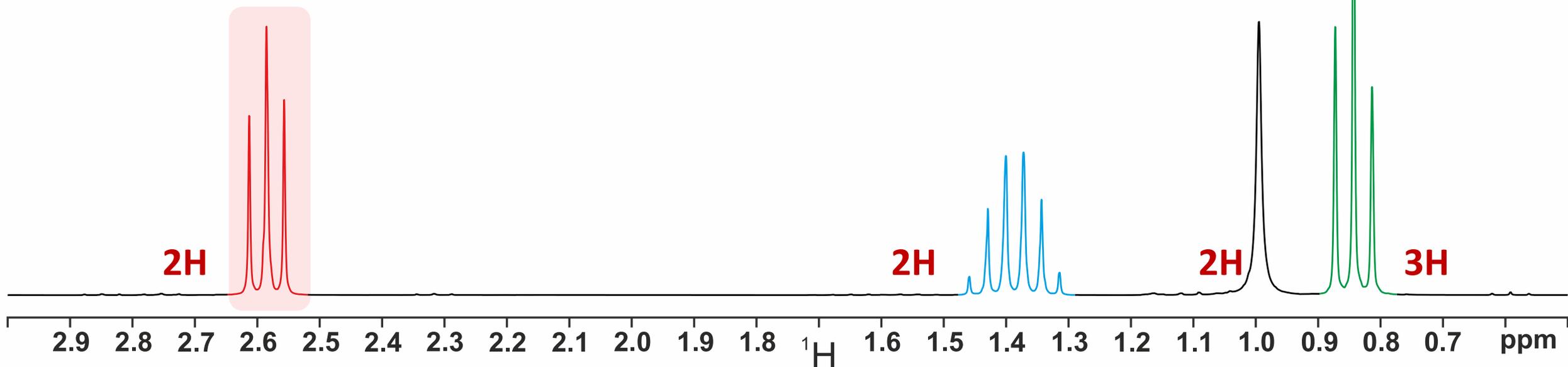




Zwischen den **Protonen der zweiten Methylengruppe** und den Protonen der Aminogruppe liegen drei Bindungen. Wir erwarten eigentlich eine vicinale Kopplungskonstante  $J_3$ .

Die Protonen dieser Methylengruppe erscheinen aber ebenso wie die Protonen der Methylgruppe als Triplet. Mit der Annahme von  $J_3 = 0 \text{ Hz}$  kann man das Triplett gut erklären.

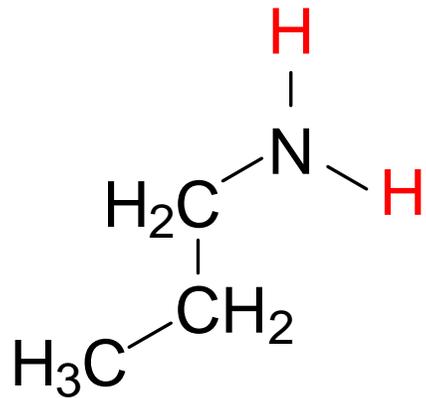
Aber wieso sollte diese vicinale Kopplung fehlen?



Zu OH- und NH-Gruppen sieht man oft keine Kopplung. Ursache ist der häufig schnelle chemische Austausch dieser Protonen.

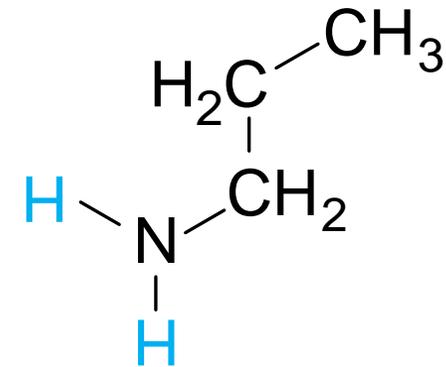
Nehmen wir zwei separate Moleküle n-Propylamin an. Unseren Fokus legen wir allein auf die magnetische Orientierung der Protonen der Aminogruppe.

Statistisch liegen fast genauso viele Protonen mit  $m = \frac{1}{2}$  wie mit  $m = -\frac{1}{2}$  vor.



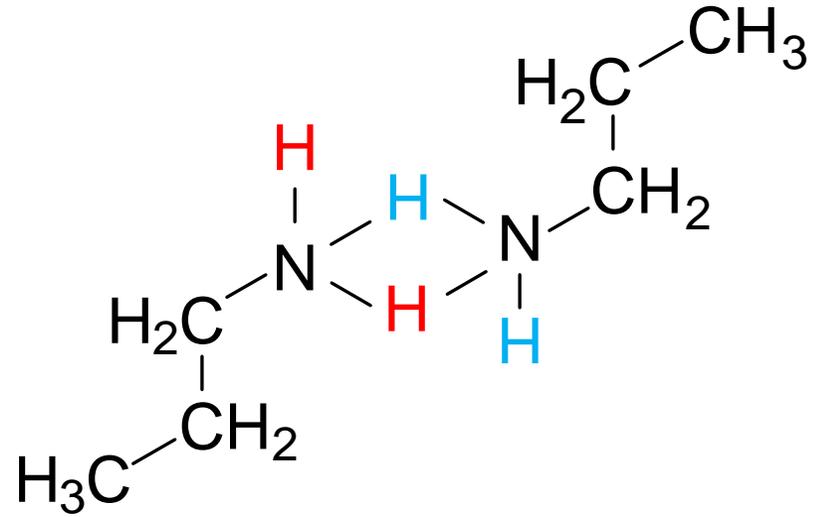
H:  $m = \frac{1}{2}$

H:  $m = -\frac{1}{2}$





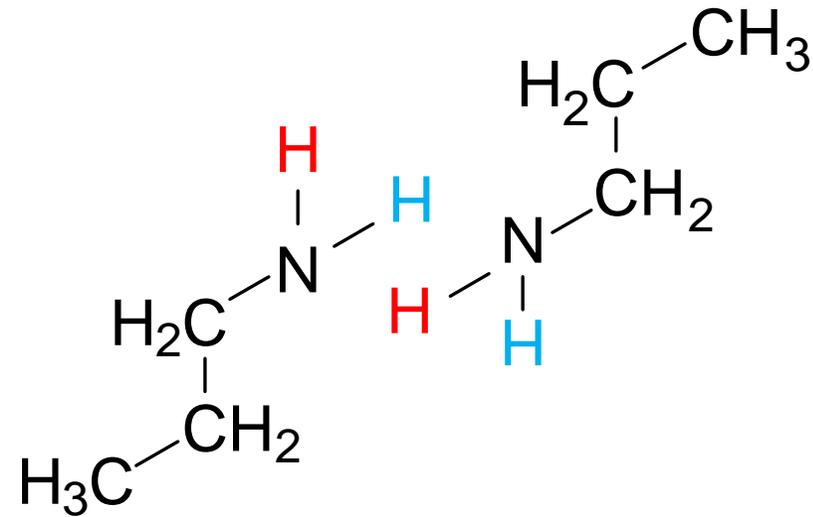
Nach einer kleinen Verschiebung der Bindungselektronen hat sich die magnetische Orientierung der am Stickstoff gebundenen Protonen geändert. Die Protonen selbst sind unverändert, aber anders gebunden.



H:  $m = \frac{1}{2}$

H:  $m = -\frac{1}{2}$

Nachdem sich die Moleküle wieder getrennt haben, ist die magnetische Orientierung der Protonen der Aminogruppe eine andere.



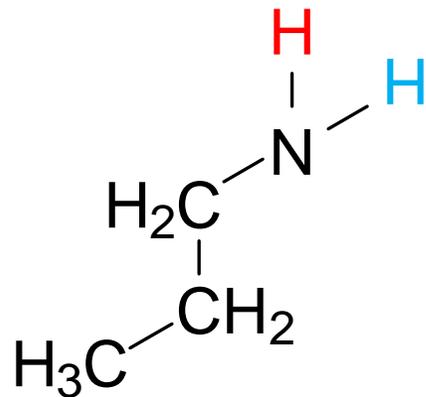
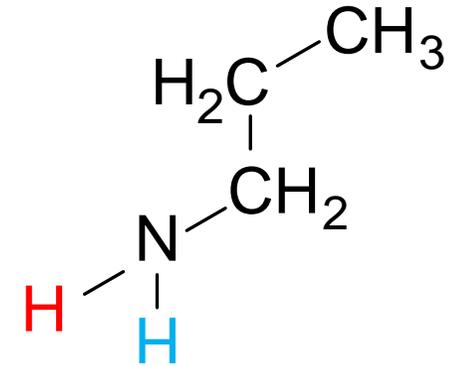
H:  $m = \frac{1}{2}$

H:  $m = -\frac{1}{2}$

Nachdem sich die Moleküle wieder getrennt haben, ist die magnetische Orientierung der Protonen der Aminogruppe eine andere.

Wenn dieser Prozess sich schnell genug zufällig wiederholt, ändert sich  $m$  der Aminogruppenprotonen statistisch. Das ist grundsätzlich der gleiche Effekt, den man in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bei der Protonenbreitbandentkopplung zur Unterdrückung der  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen ausnutzt.

Die Kopplung zwischen den Protonen der Aminogruppe und der benachbarten Methylengruppe kann nicht mehr beobachtet werden.



$$\text{H: } m = \frac{1}{2}$$

$$\text{H: } m = -\frac{1}{2}$$

# Eine Schlussbemerkung

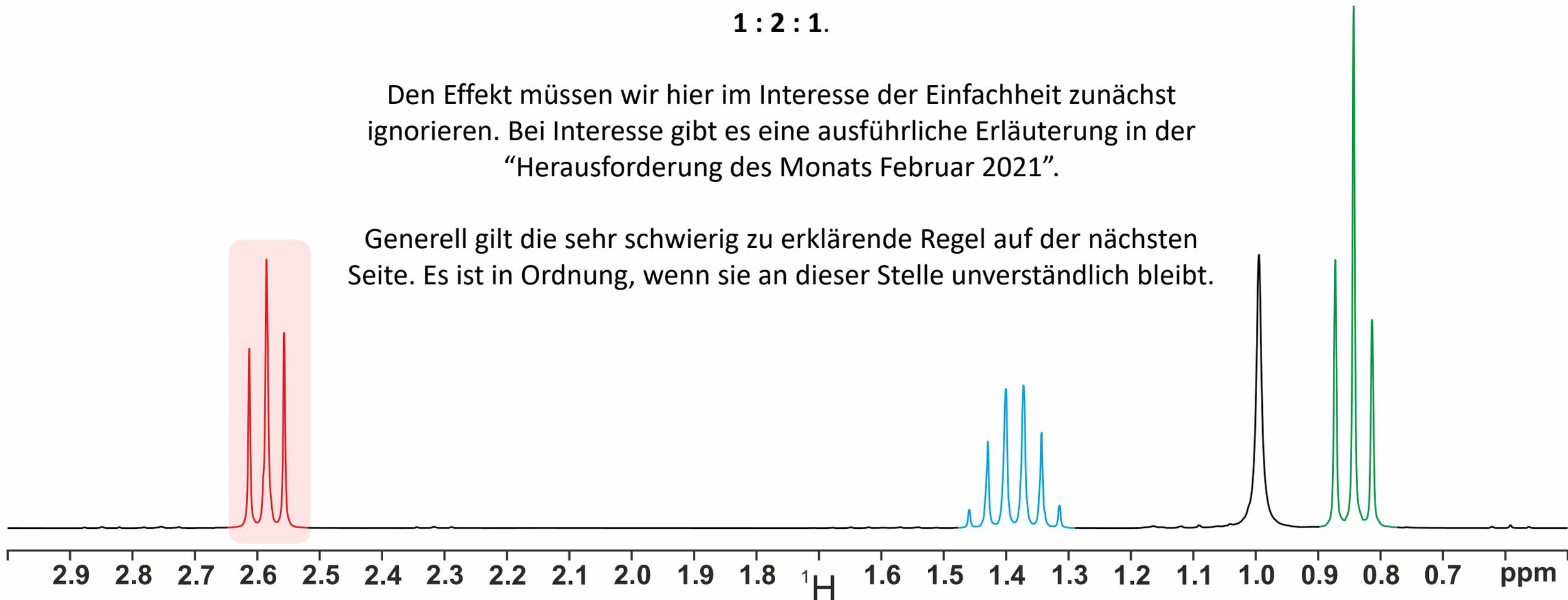
Es ist nicht ganz so einfach

Sehen Sie genau hin! Das Intensitätsverhältnis dieses Triplets beträgt nicht exakt

**1 : 2 : 1.**

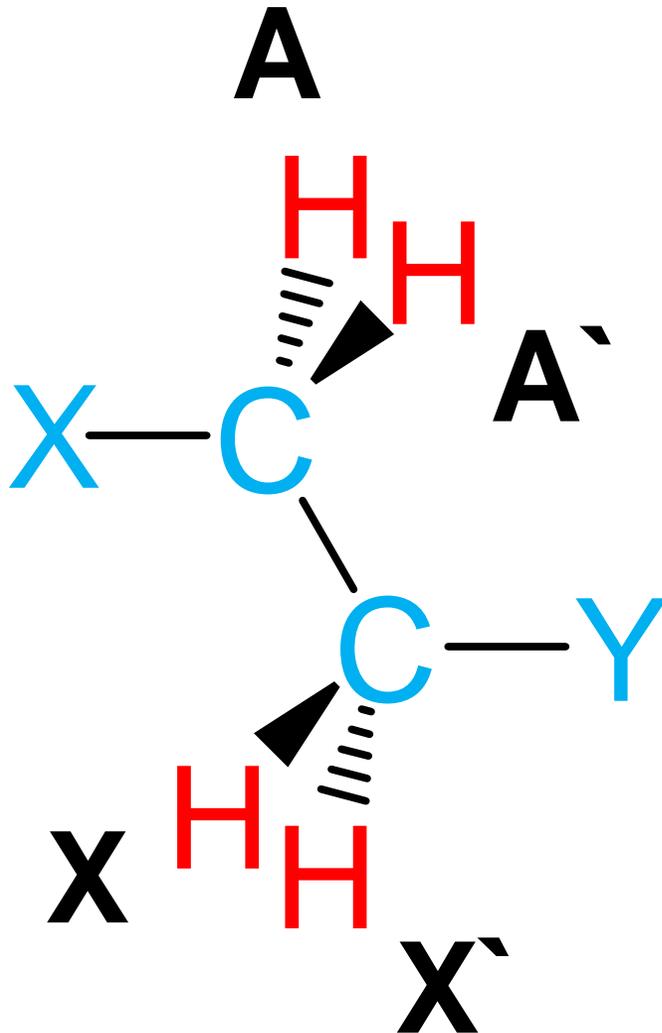
Den Effekt müssen wir hier im Interesse der Einfachheit zunächst ignorieren. Bei Interesse gibt es eine ausführliche Erläuterung in der “Herausforderung des Monats Februar 2021”.

Generell gilt die sehr schwierig zu erklärende Regel auf der nächsten Seite. Es ist in Ordnung, wenn sie an dieser Stelle unverständlich bleibt.



# Eine Schlussbemerkung

Es ist nicht ganz so einfach

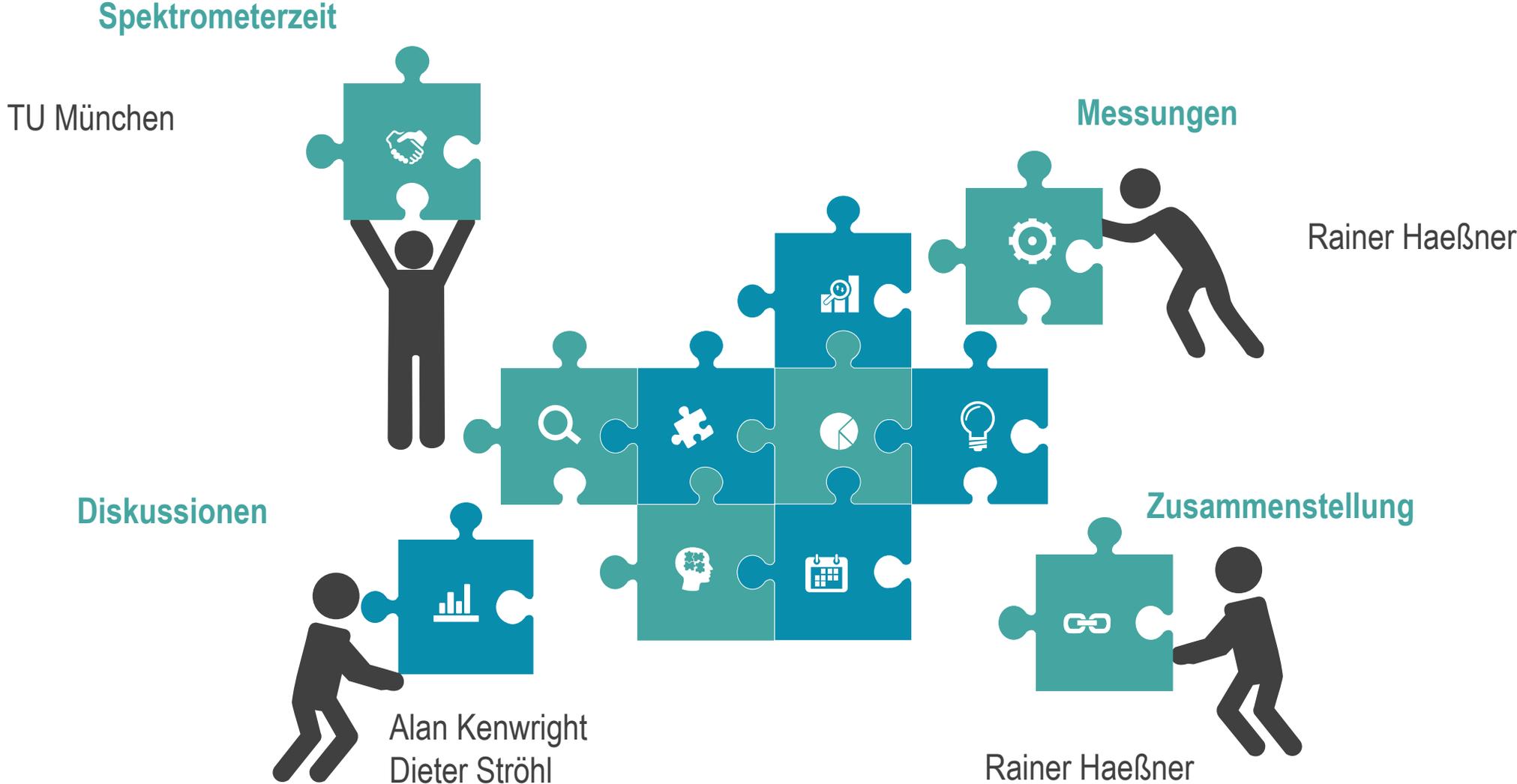


Sobald in einer *achiralen* Verbindung ein unsymmetrisches Ethan als Strukturfragment auftritt, sind die Protonen jeder der beiden Methylengruppen **immer chemisch äquivalent** und **immer magnetisch nicht äquivalent**.

Warum die Betonung auf *achiral*?

Sehr einfach. In chiralen Verbindungen tritt dieser Fall nicht auf, weil die Protonen einer Methylengruppe **chemisch nicht äquivalent** sind.

# Beiträge



[Weitere Beispiele ...](#)