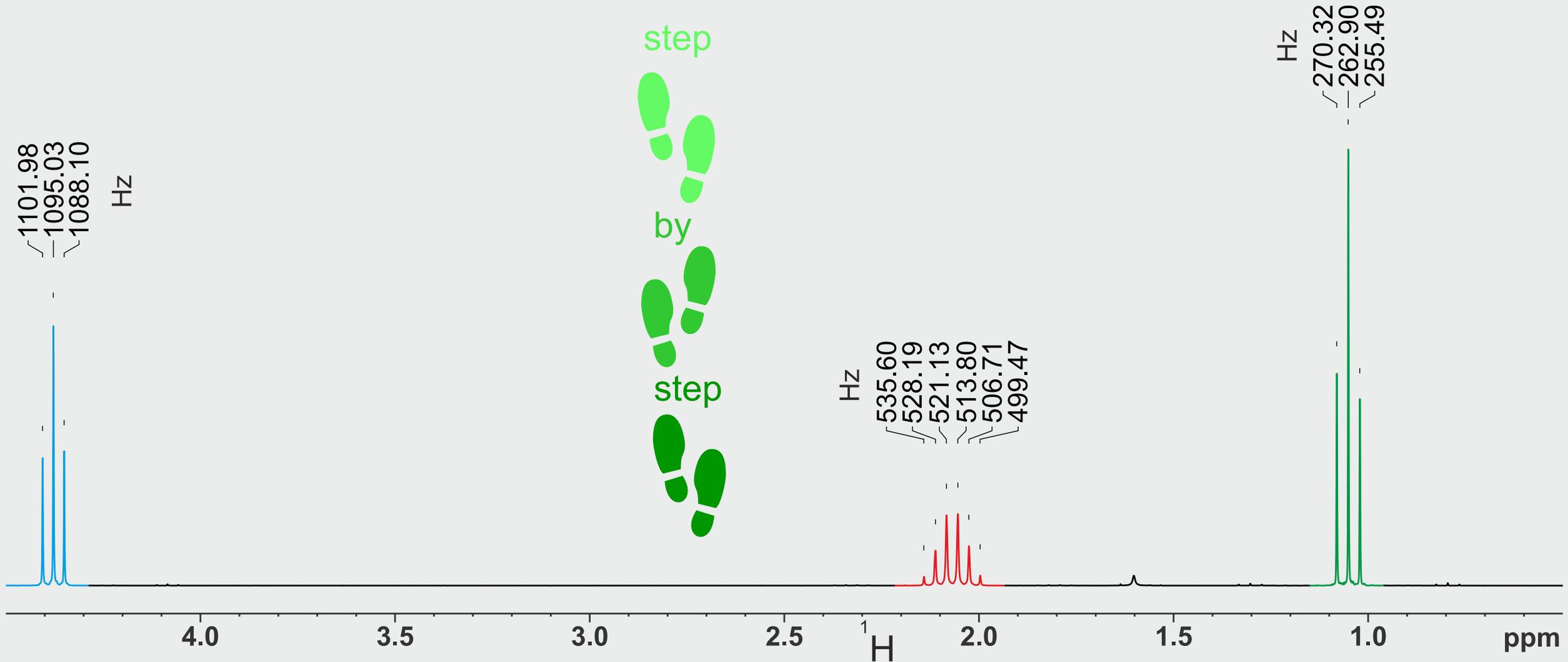


Übung plus Lösung – PDF-Schnellüberblick

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.

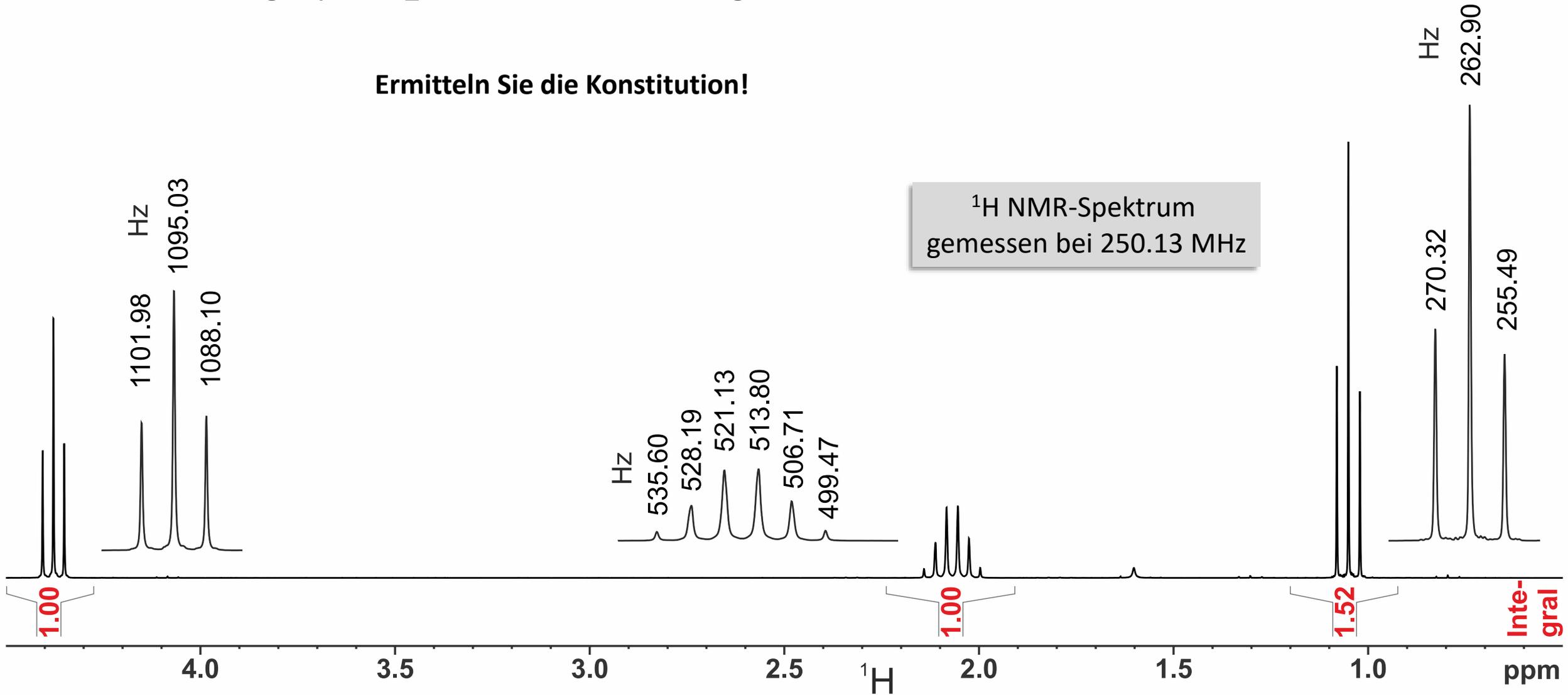
Die qualitativ hochwertigen PowerPoint-Originale stehen jederzeit zum freien Download zur Verfügung.



$C_3H_7NO_2$ gelöst in $CDCl_3$

Ermitteln Sie die Konstitution!

1H NMR-Spektrum
gemessen bei 250.13 MHz



Grundüberlegungen

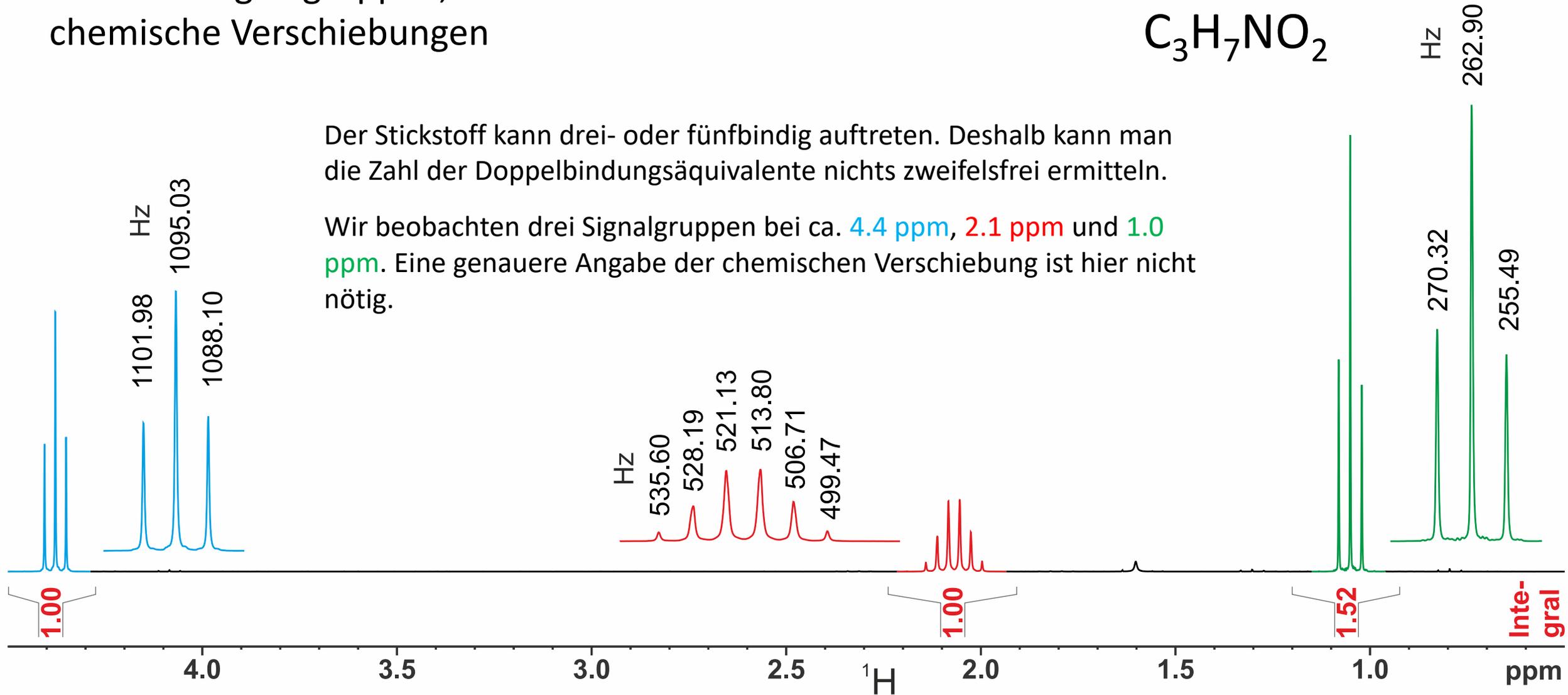
Doppelbindungsäquivalente,
Anzahl Signalgruppen,
chemische Verschiebungen

Lösung



Der Stickstoff kann drei- oder fünfbindig auftreten. Deshalb kann man die Zahl der Doppelbindungsäquivalente nichts zweifelsfrei ermitteln.

Wir beobachten drei Signalgruppen bei ca. 4.4 ppm, 2.1 ppm und 1.0 ppm. Eine genauere Angabe der chemischen Verschiebung ist hier nicht nötig.



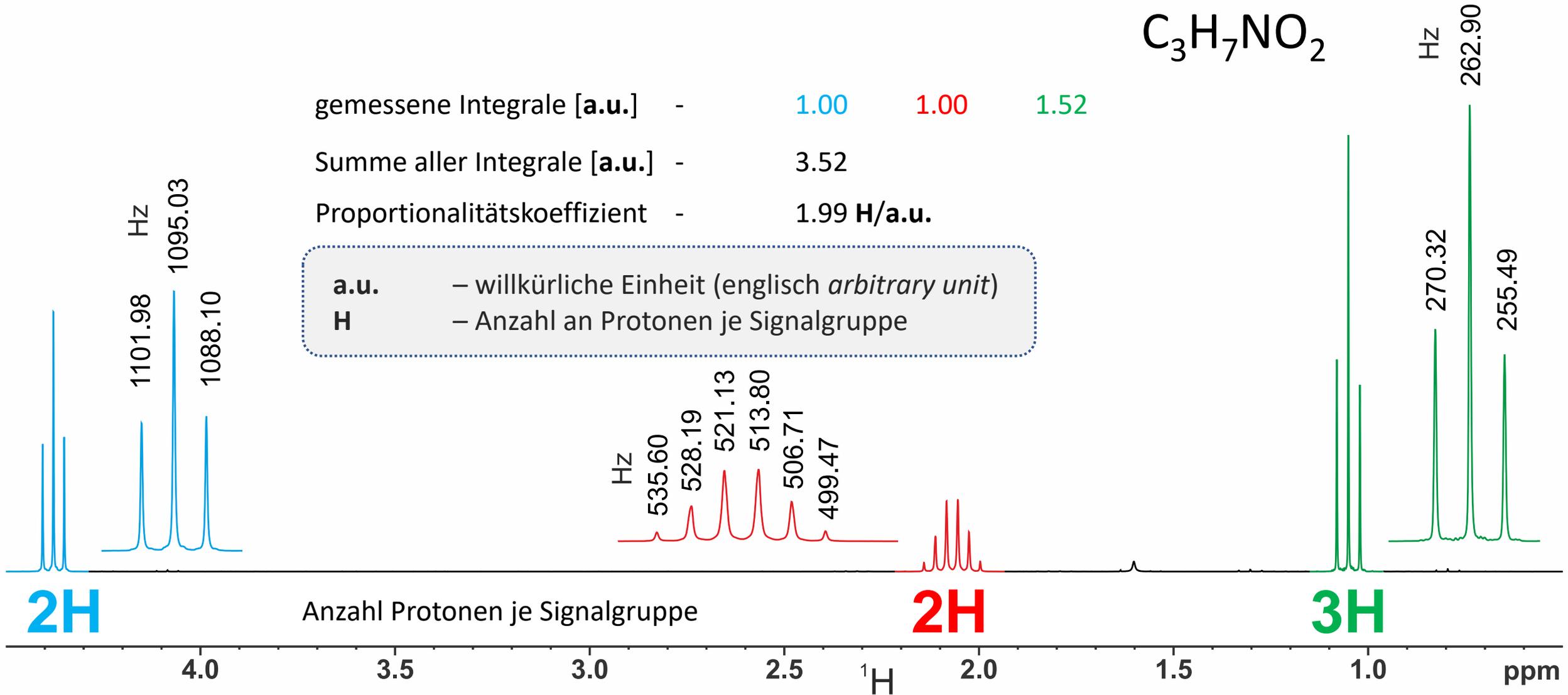
Grundüberlegungen

Integration



gemessene Integrale [a.u.]	-	1.00	1.00	1.52
Summe aller Integrale [a.u.]	-	3.52		
Proportionalitätskoeffizient	-	1.99 H/a.u.		

a.u. – willkürliche Einheit (englisch *arbitrary unit*)
H – Anzahl an Protonen je Signalgruppe



Grundüberlegungen

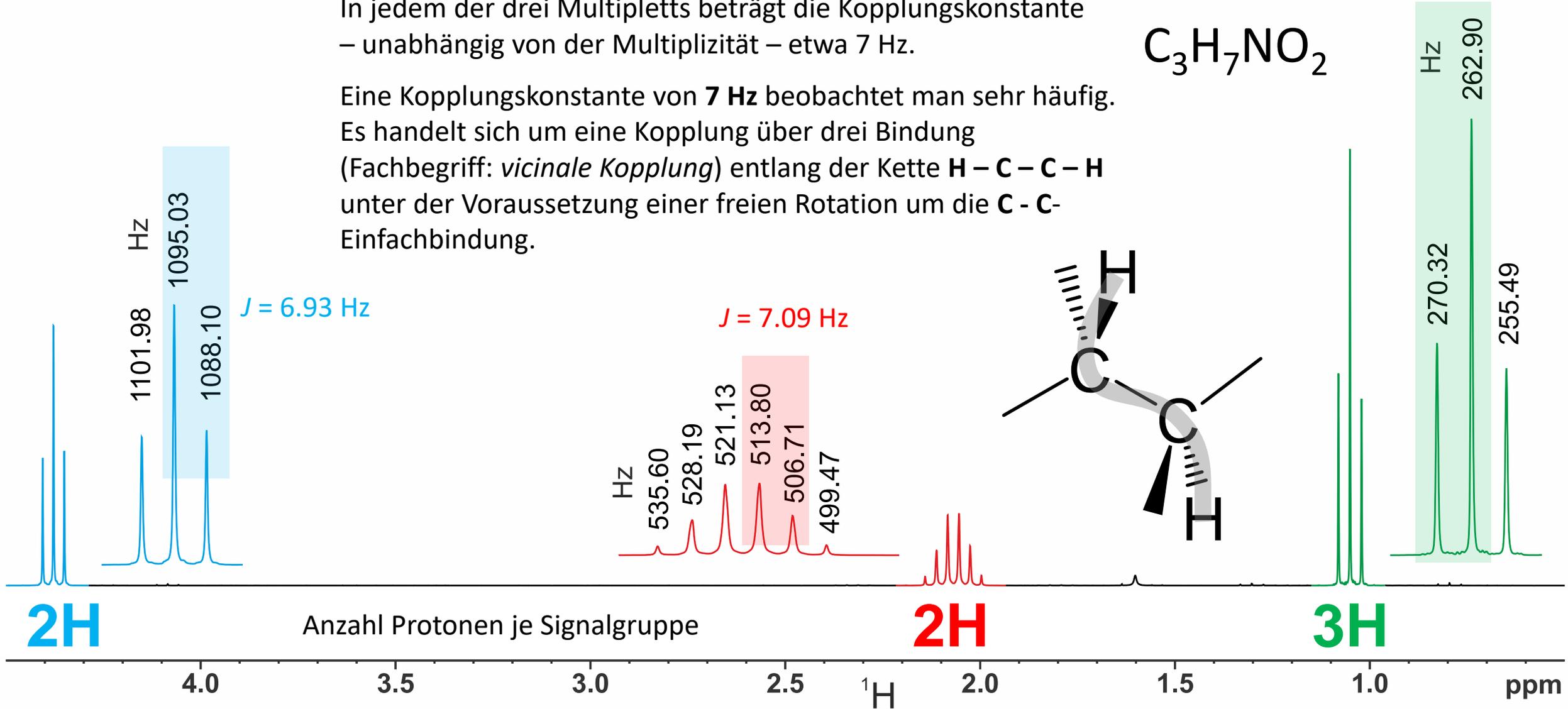
Strukturelemente

In jedem der drei Multipletts beträgt die Kopplungskonstante – unabhängig von der Multiplizität – etwa 7 Hz.

Eine Kopplungskonstante von **7 Hz** beobachtet man sehr häufig. Es handelt sich um eine Kopplung über drei Bindung (Fachbegriff: *vicinale Kopplung*) entlang der Kette **H – C – C – H** unter der Voraussetzung einer freien Rotation um die C – C-Einfachbindung.



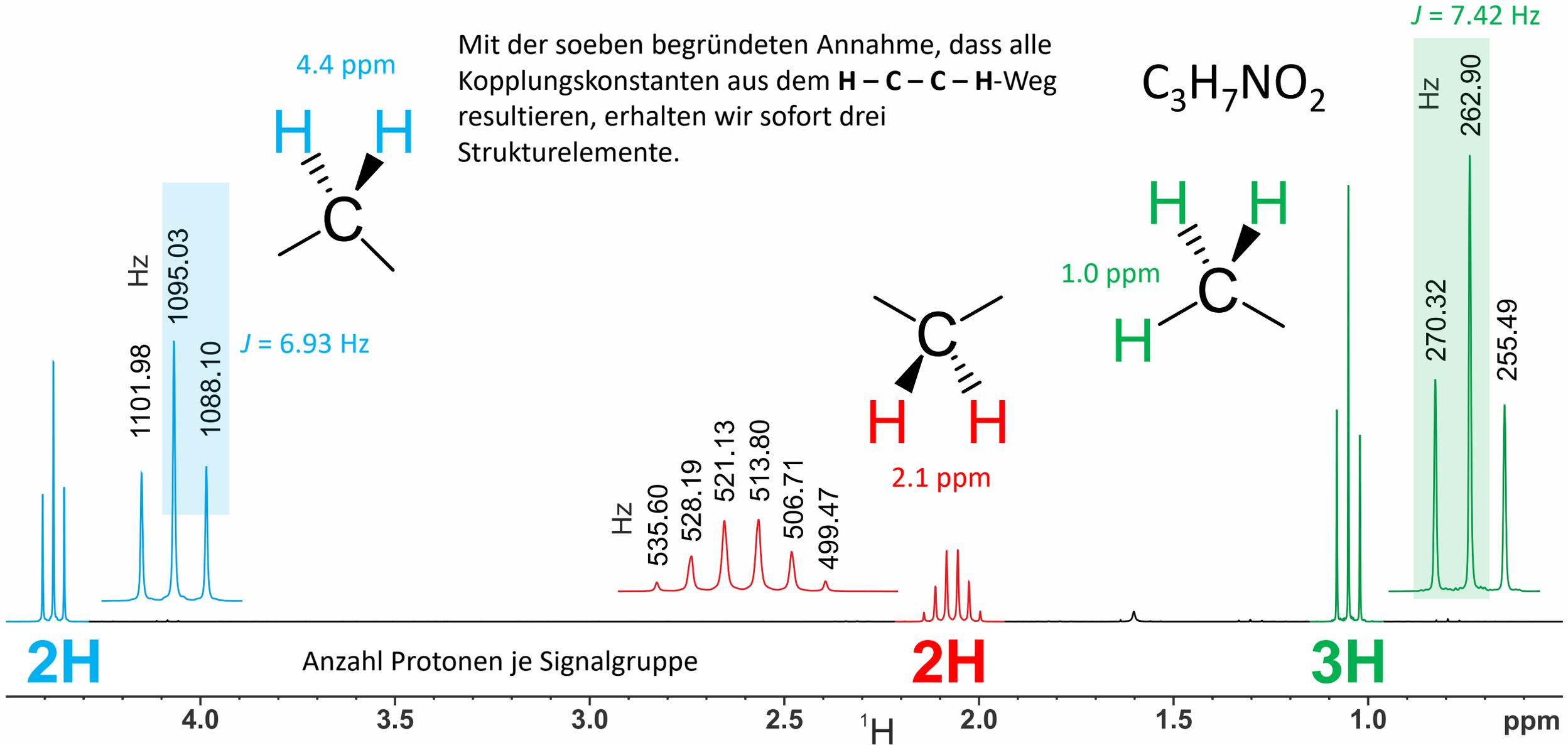
$J = 7.42 \text{ Hz}$



Grundüberlegungen

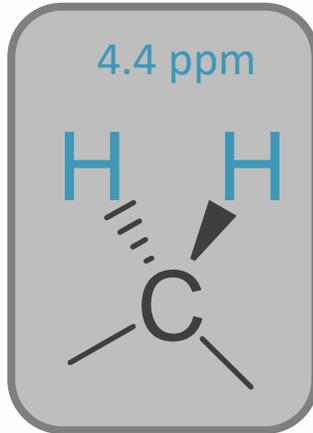
Strukturelemente

Mit der soeben begründeten Annahme, dass alle Kopplungskonstanten aus dem $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -Weg resultieren, erhalten wir sofort drei Strukturelemente.



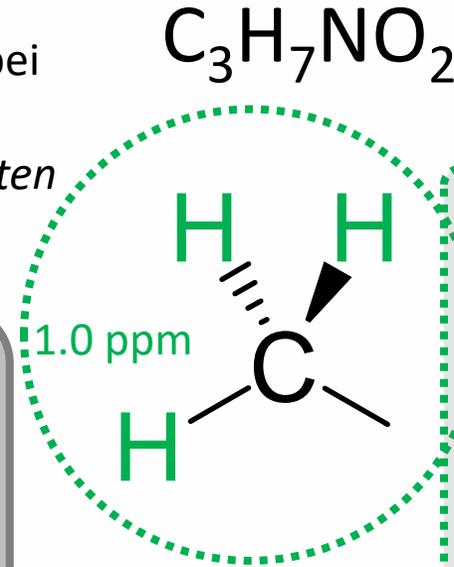
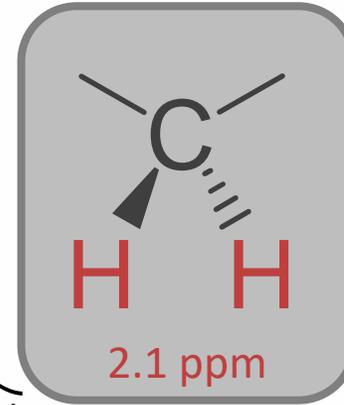
Grundüberlegungen

Strukturelemente

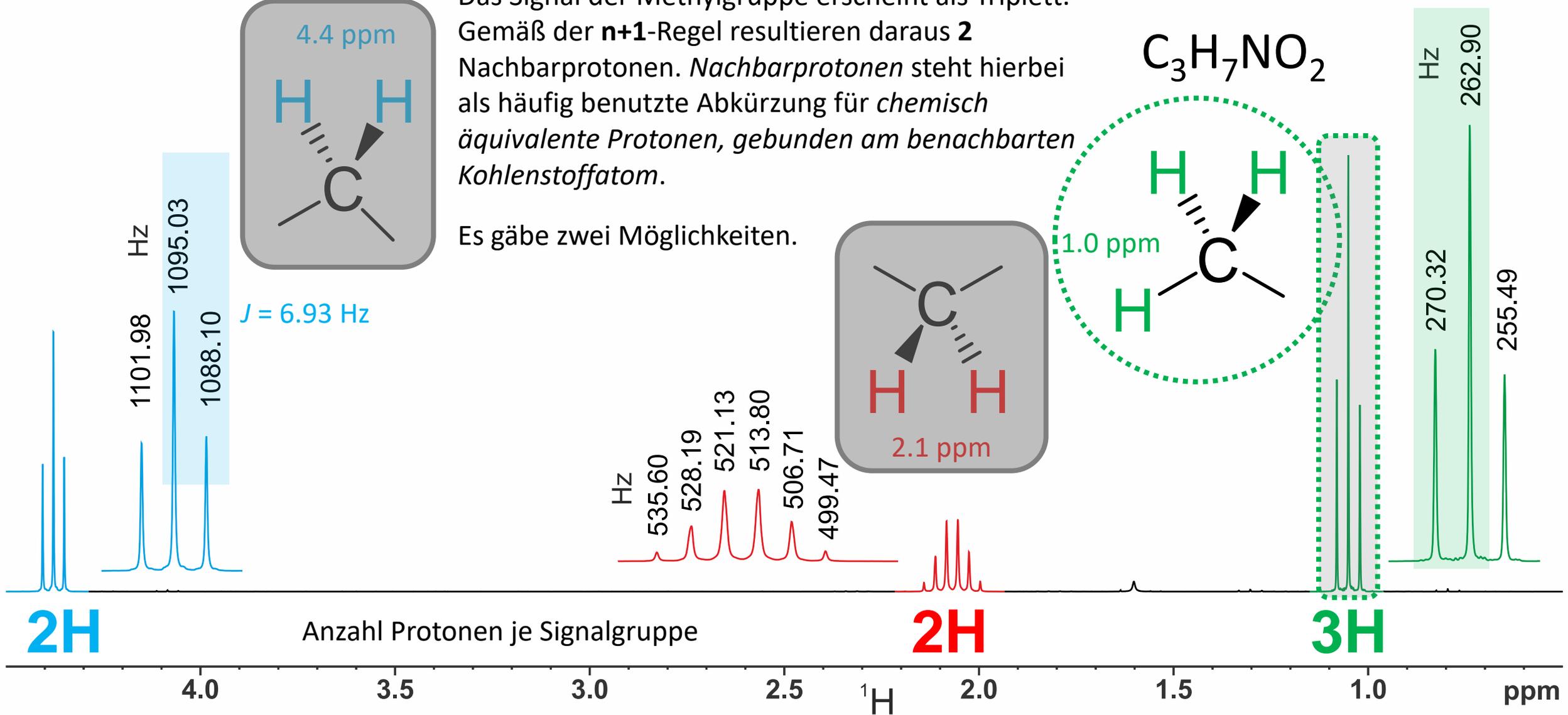


Das Signal der Methylgruppe erscheint als Triplet. Gemäß der **n+1**-Regel resultieren daraus **2** Nachbarprotonen. *Nachbarprotonen* steht hierbei als häufig benutzte Abkürzung für *chemisch äquivalente Protonen, gebunden am benachbarten Kohlenstoffatom*.

Es gäbe zwei Möglichkeiten.

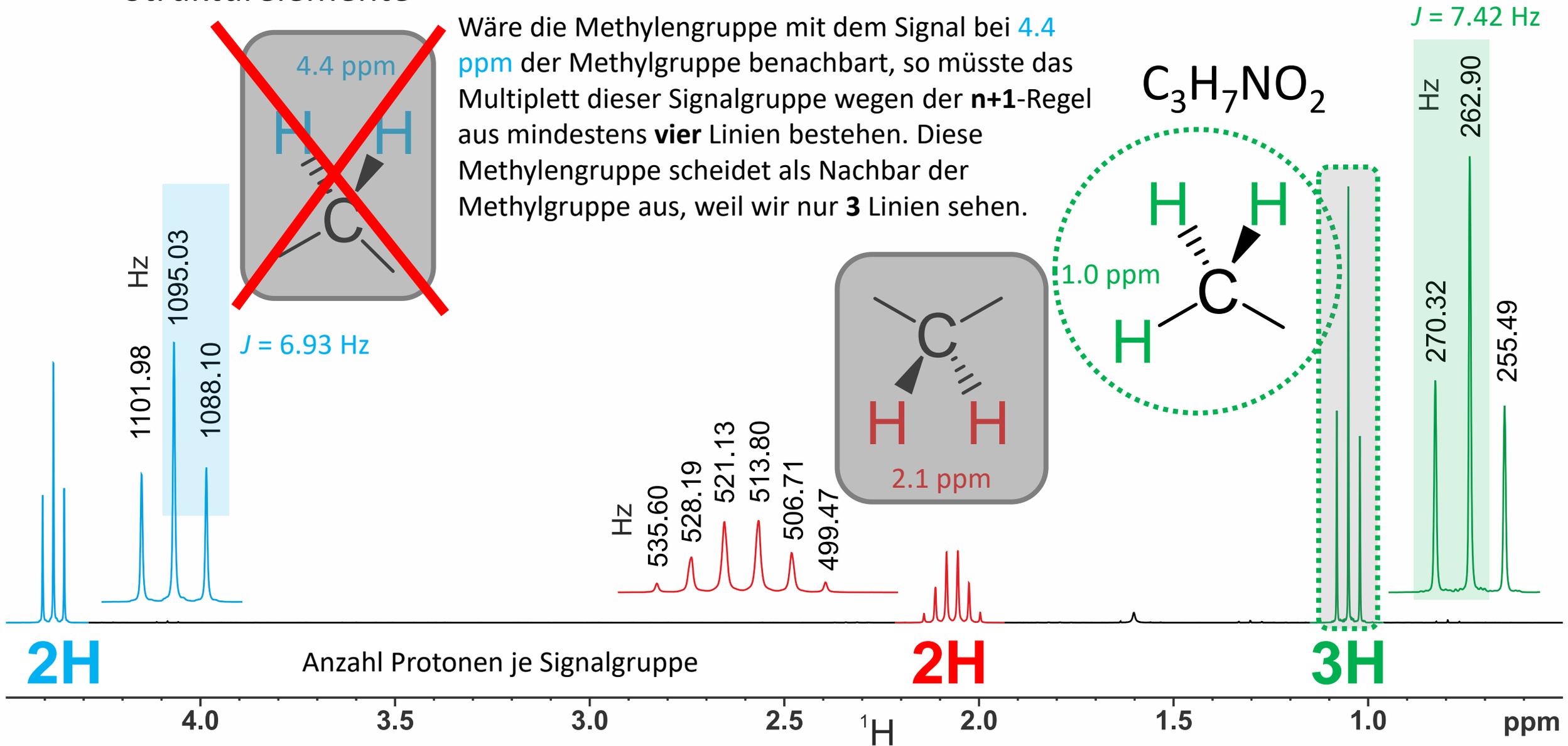


$J = 7.42 \text{ Hz}$



Grundüberlegungen

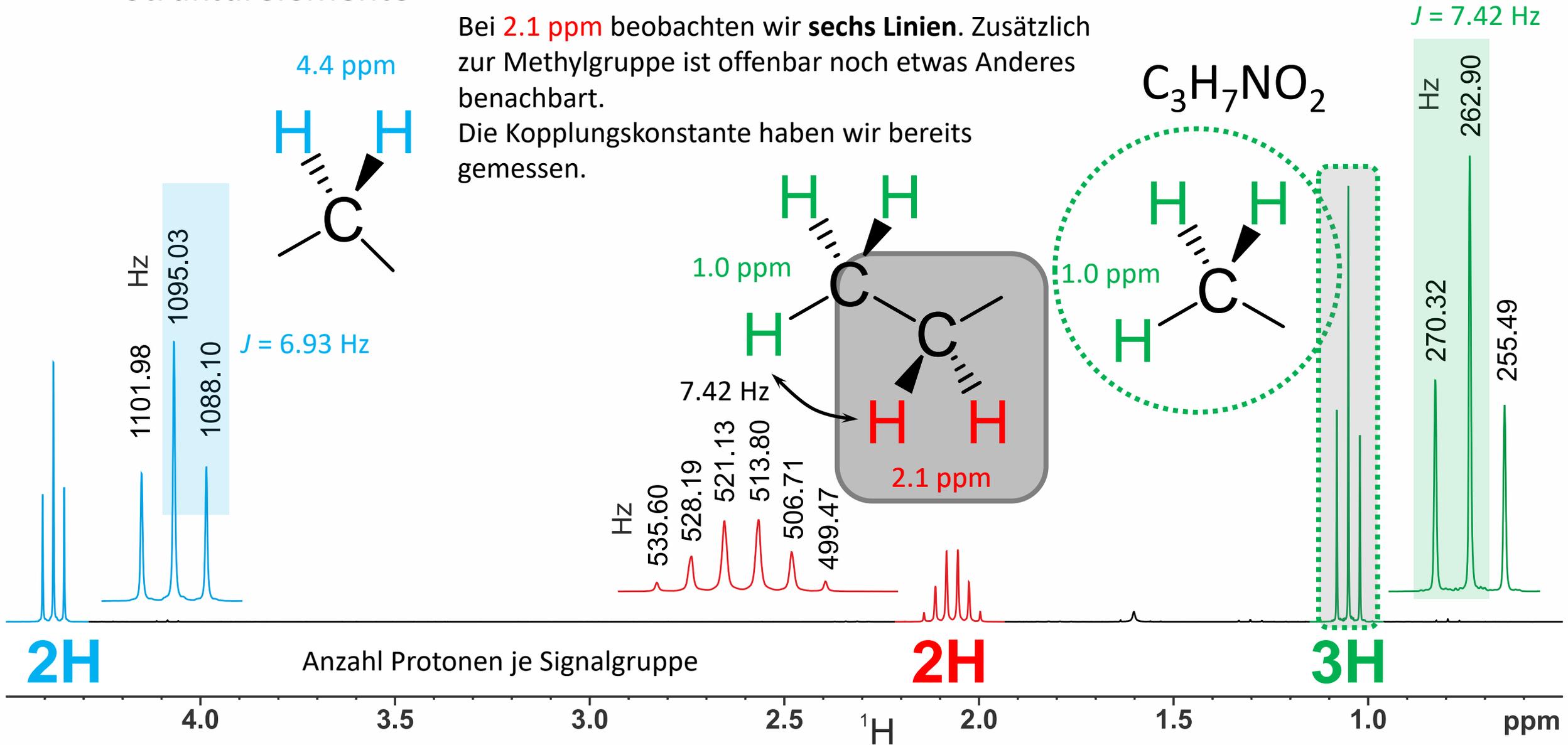
Strukturelemente



Grundüberlegungen

Strukturelemente

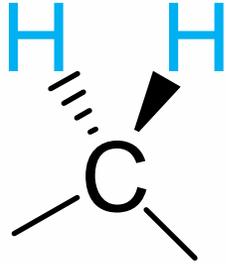
Bei **2.1 ppm** beobachten wir **sechs Linien**. Zusätzlich zur Methylgruppe ist offenbar noch etwas Anderes benachbart. Die Kopplungskonstante haben wir bereits gemessen.



Grundüberlegungen

Strukturelemente

4.4 ppm



$J = 6.93 \text{ Hz}$

Das Triplet bei 4.4 ppm können wir gut erklären, wenn die Methylengruppe mit der freien Bindungsstelle der Ethylgruppe verknüpft wird. Die erforderlichen Nachbarn für die $n+1$ -Regel wären die beiden Methylene protonen bei 2.1 ppm. 4.4 ppm

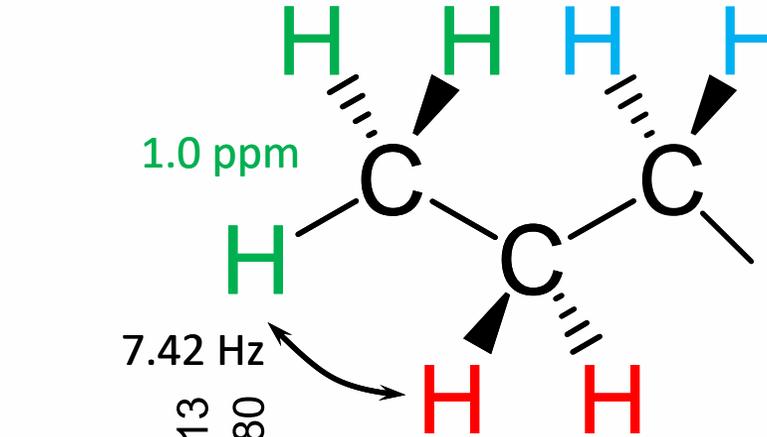


Hz
262.90

1.0 ppm

7.42 Hz

2.1 ppm



Hz
535.60

528.19

521.13

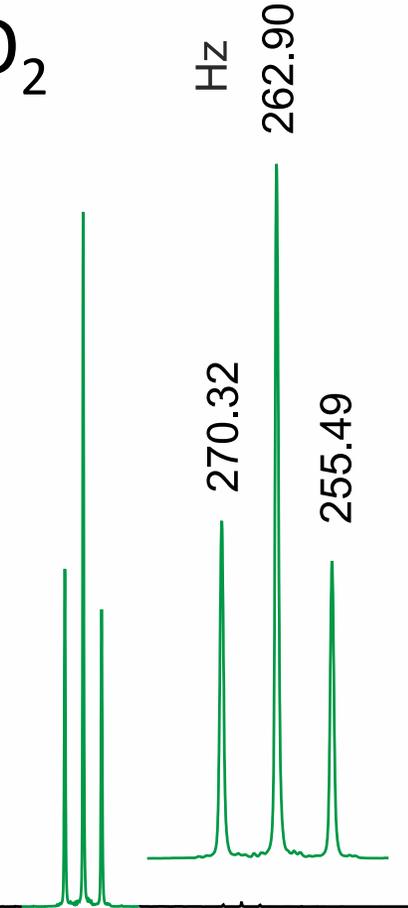
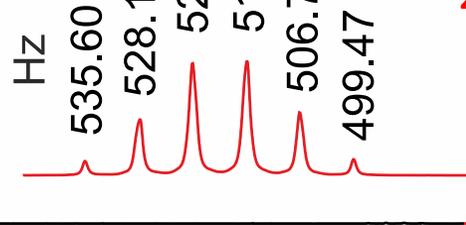
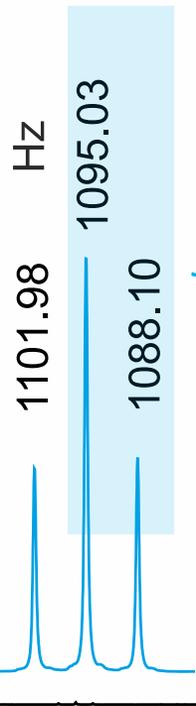
513.80

506.71

499.47

Hz
270.32

255.49



2H

Anzahl Protonen je Signalgruppe

2H

3H

4.0

3.5

3.0

2.5

^1H

2.0

1.5

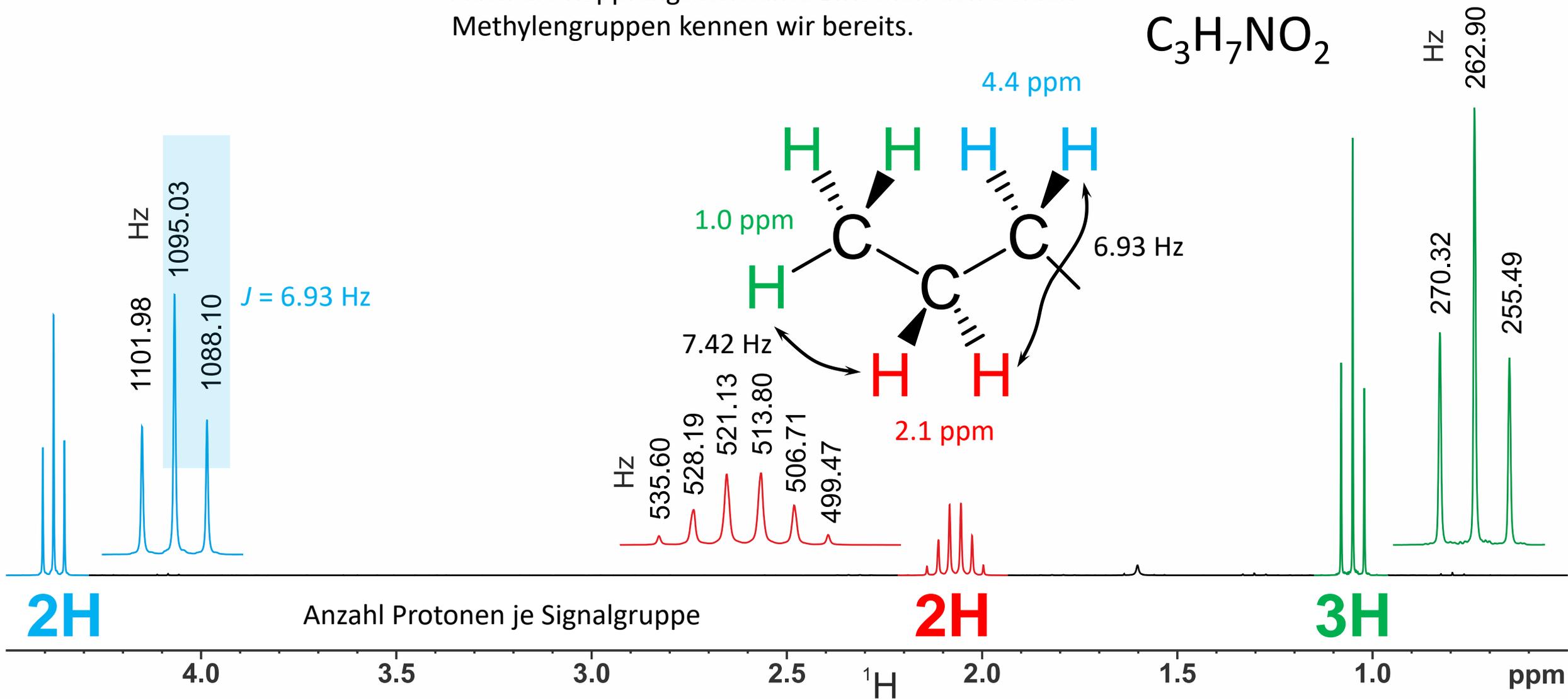
1.0

ppm

Grundüberlegungen

Strukturelemente

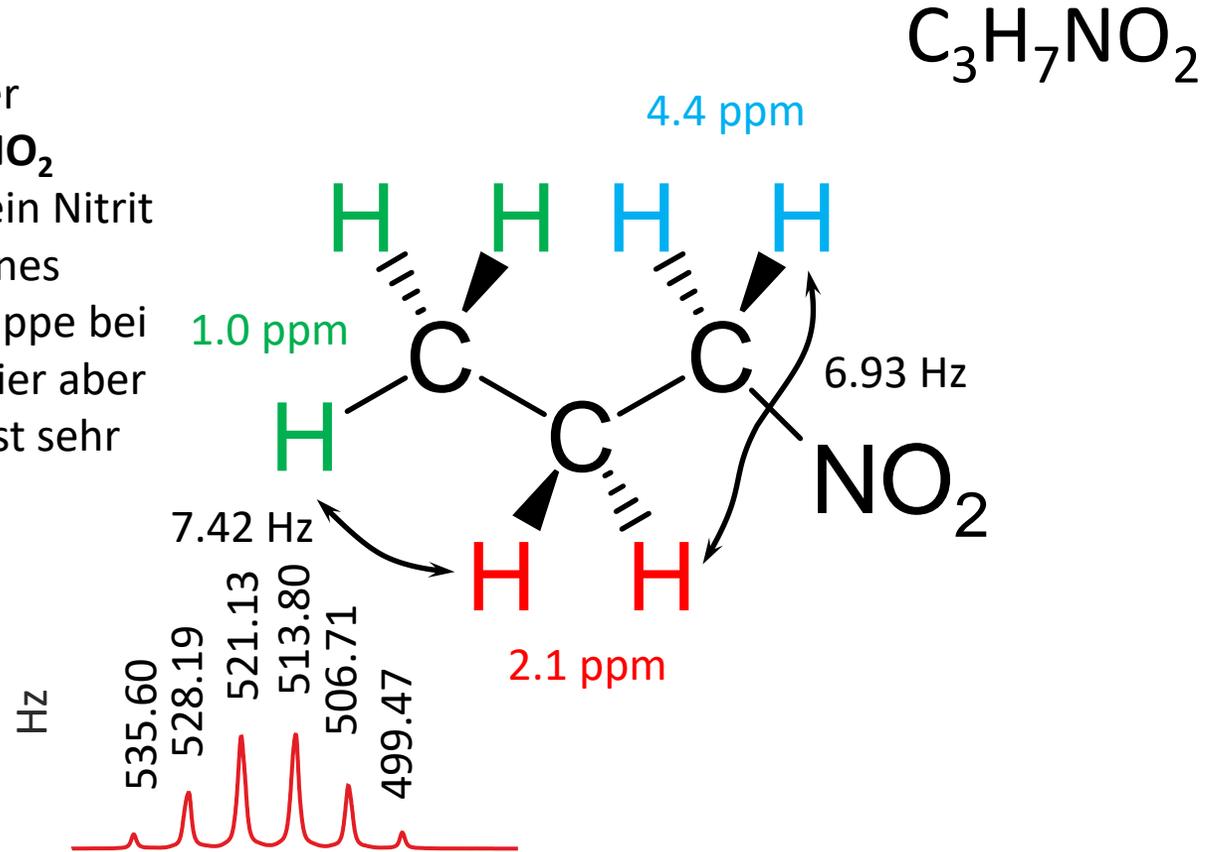
Auch die Kopplungskonstante zwischen den beiden Methylengruppen kennen wir bereits.



Finale Struktur

Zwei Möglichkeiten

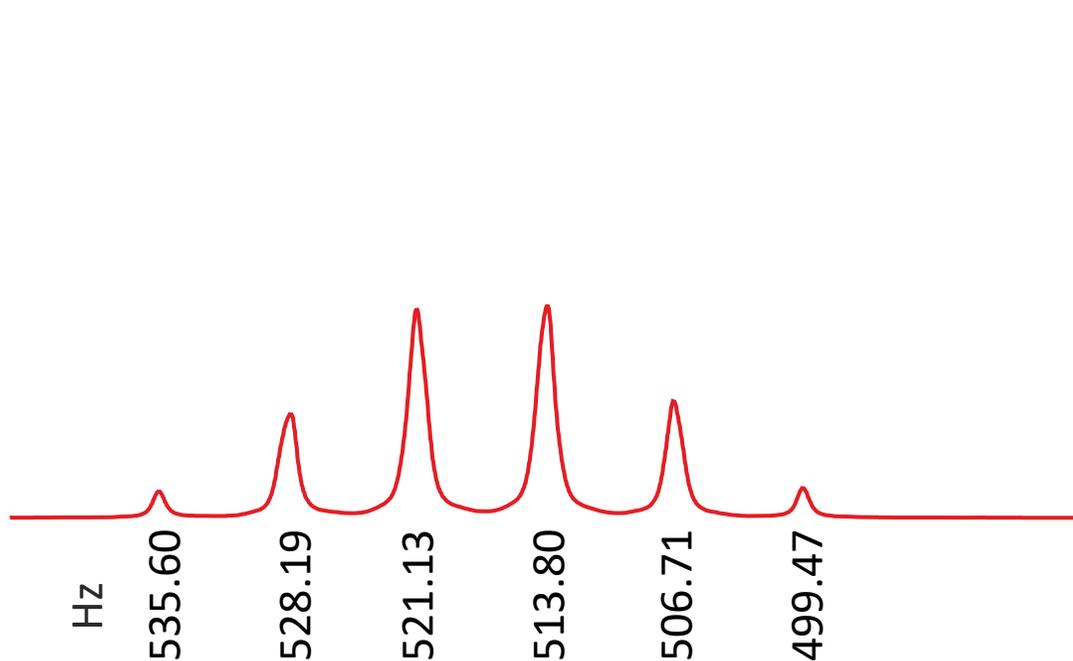
Wenn wir das gefundene Fragment mit der Summenformel vergleichen, bleibt noch NO_2 übrig. Das könnte eine Nitrogruppe oder ein Nitrit sein. Eventuell wäre unter Verwendung eines Inkrementenschemas für die Methylengruppe bei 4.4 ppm eine Entscheidung möglich, die hier aber nicht getroffen werden soll. Nitropropan ist sehr viel wahrscheinlicher.



Multiplettstruktur

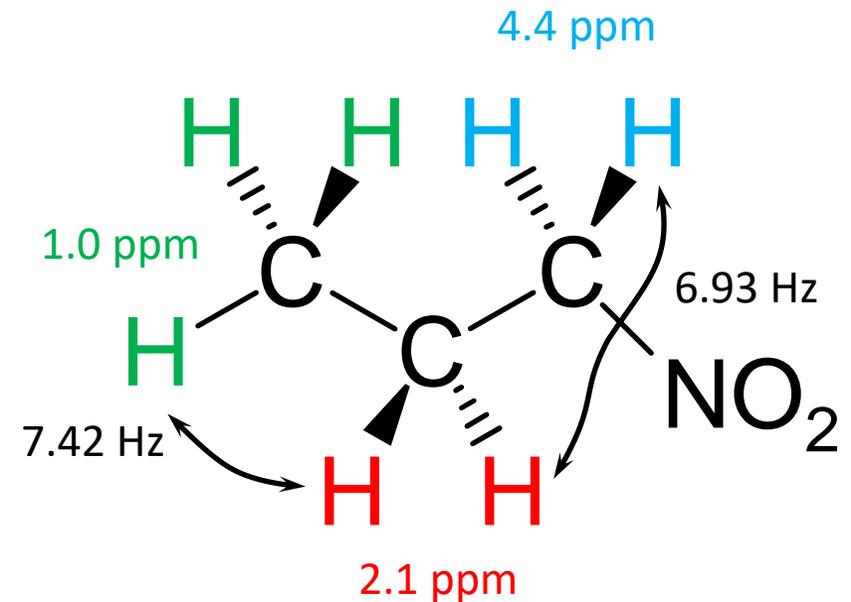
Ein Pseudosextett

2.1 ppm



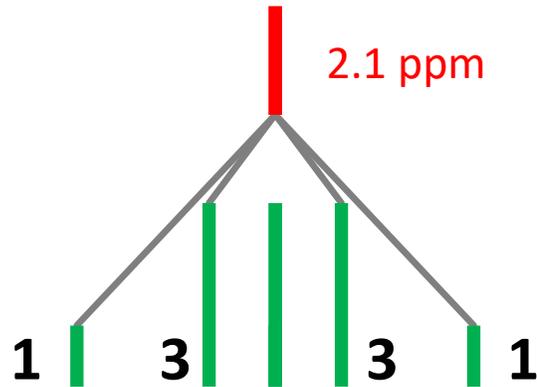
Wie setzt sich eigentlich das Signal bei 2.1 ppm zusammen?

Die benachbarten 3 äquivalenten Protonen der Methylgruppe bewirken zunächst eine Quartetaufspaltung.



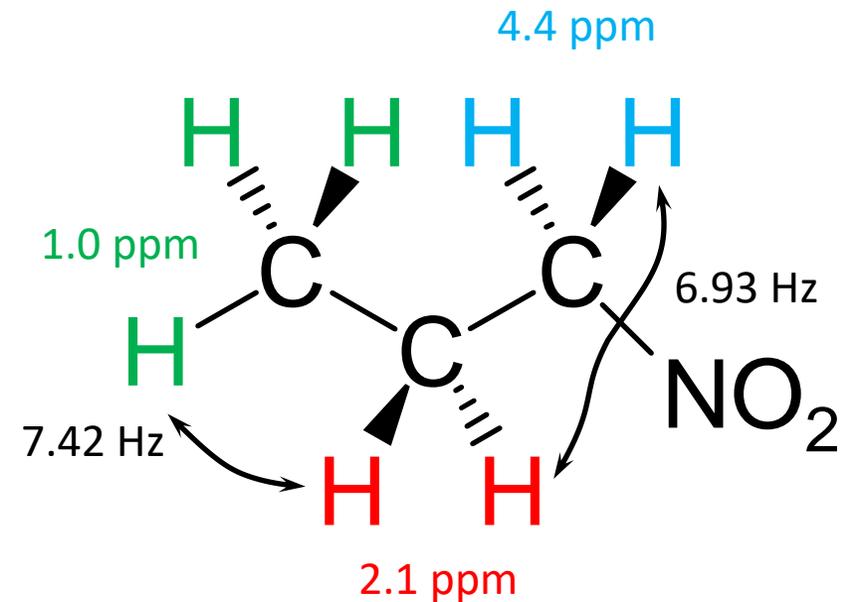
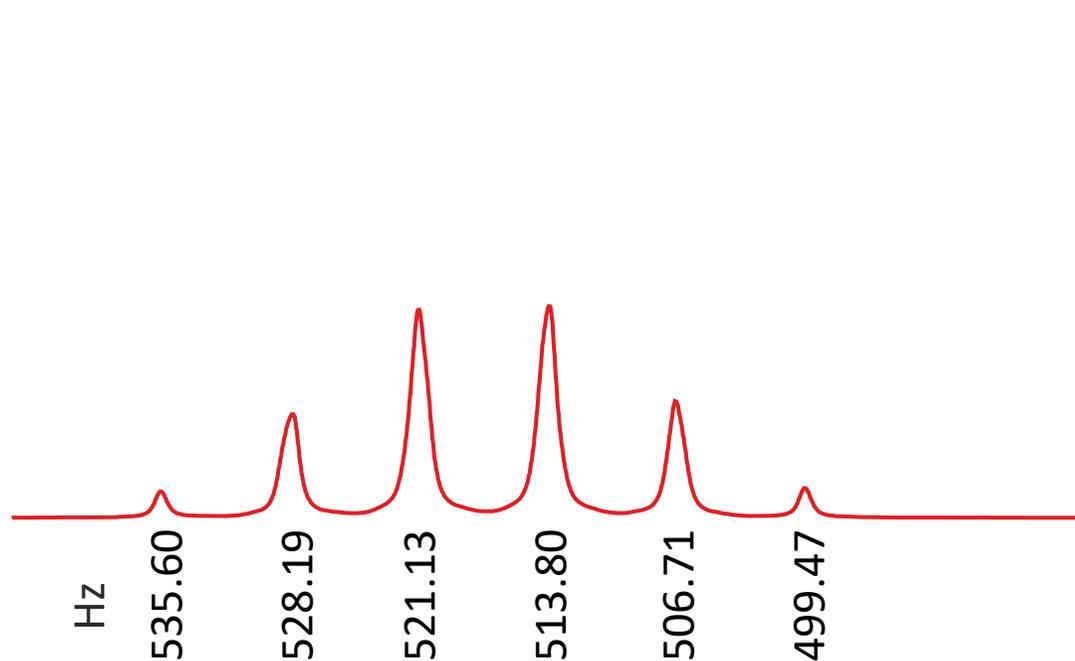
Multiplettstruktur

Ein Pseudosextett



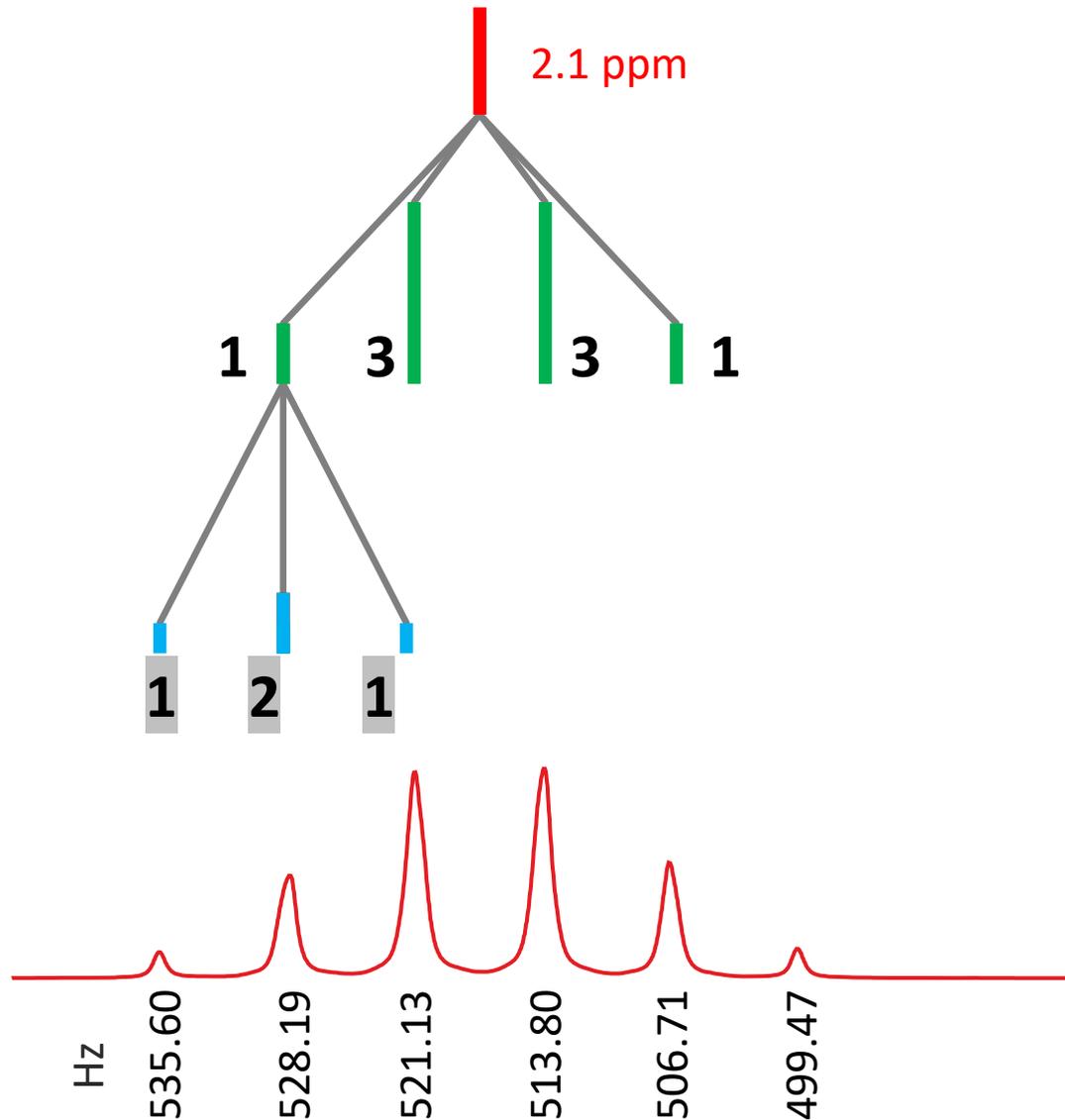
Das Integralverhältnis der vier Quartettlinien beträgt **1 : 3 : 3 : 1**.

Aus jeder der vier Linien des Quartetts entsteht durch die zwei äquivalenten Protonen bei **4.4 ppm** ein Triplett. Beginnen wir mit der linken Linie des Quartetts.



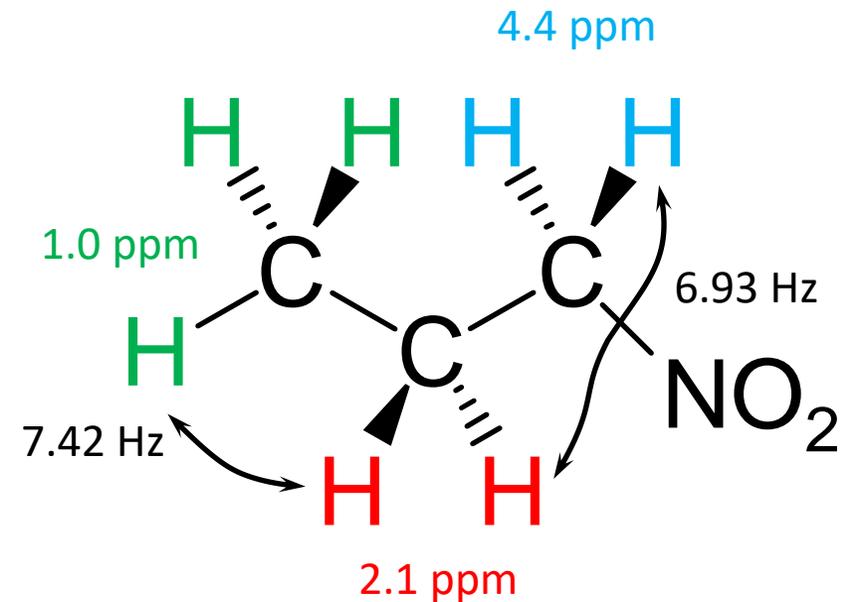
Multiplettstruktur

Ein Pseudosextett



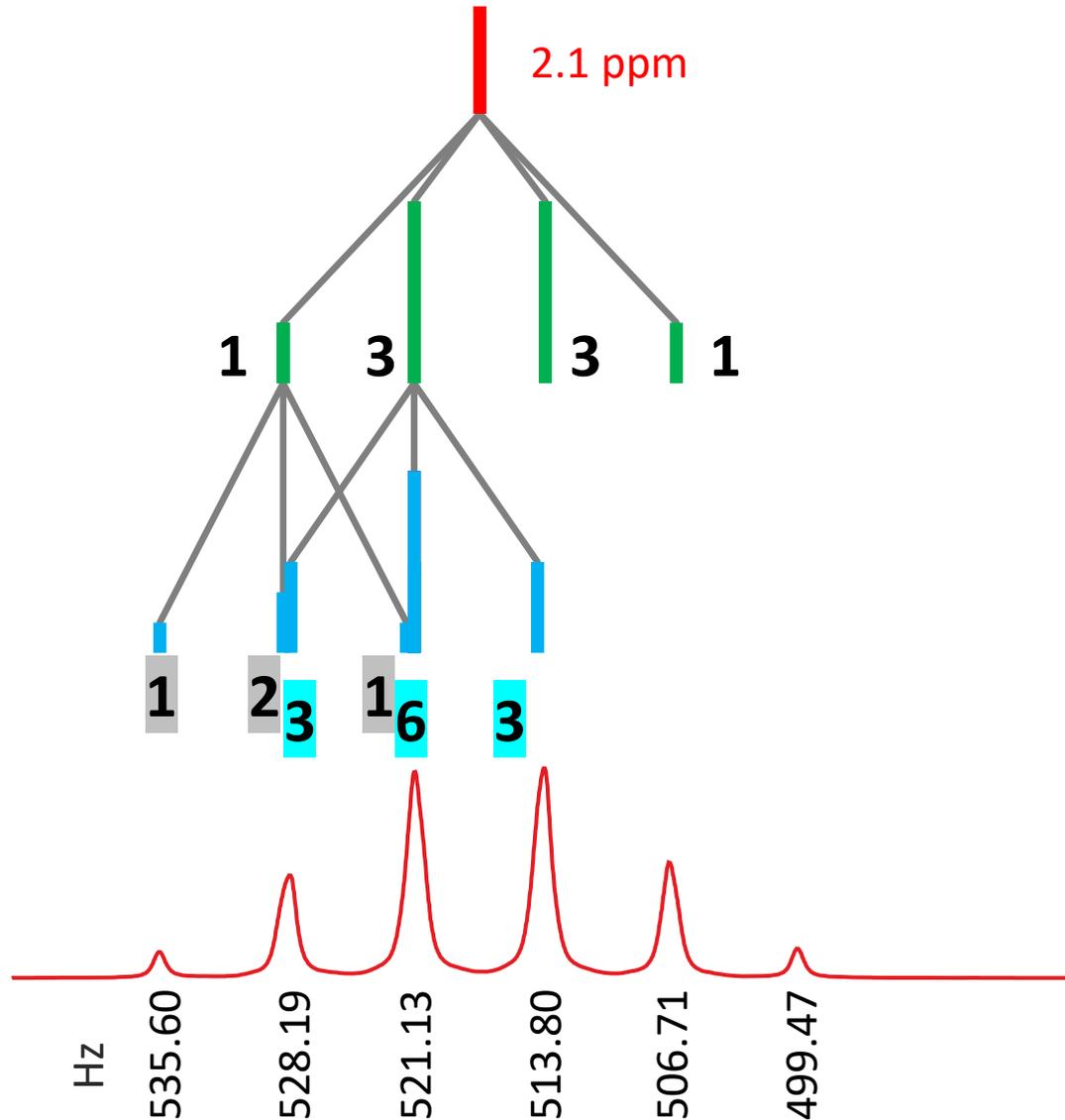
Das Integralverhältnis der drei Triplettlinien beträgt **1 : 2 : 1**.

Aus der zweiten Linie des Quartetts entsteht ebenfalls ein Triplett im Integralverhältnis **1 : 2 : 1**.



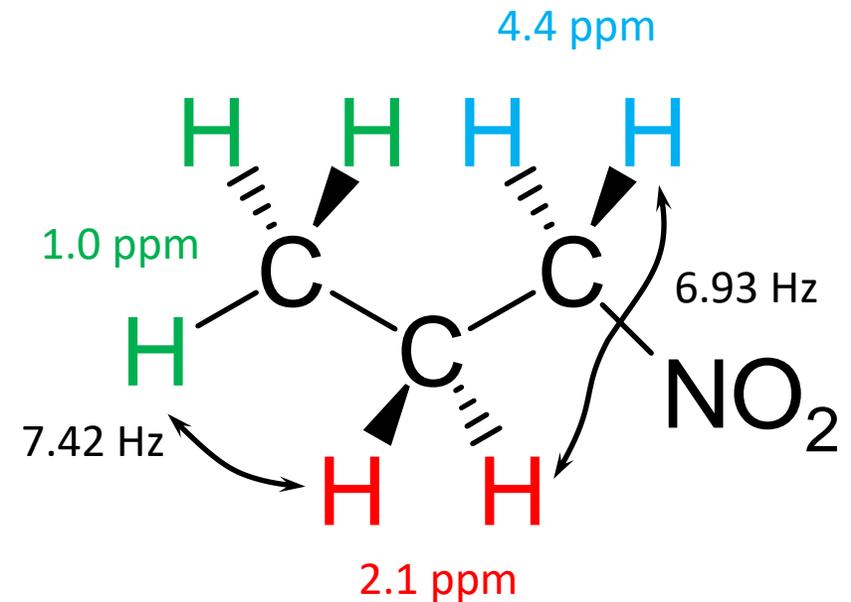
Multiplettstruktur

Ein Pseudosextett



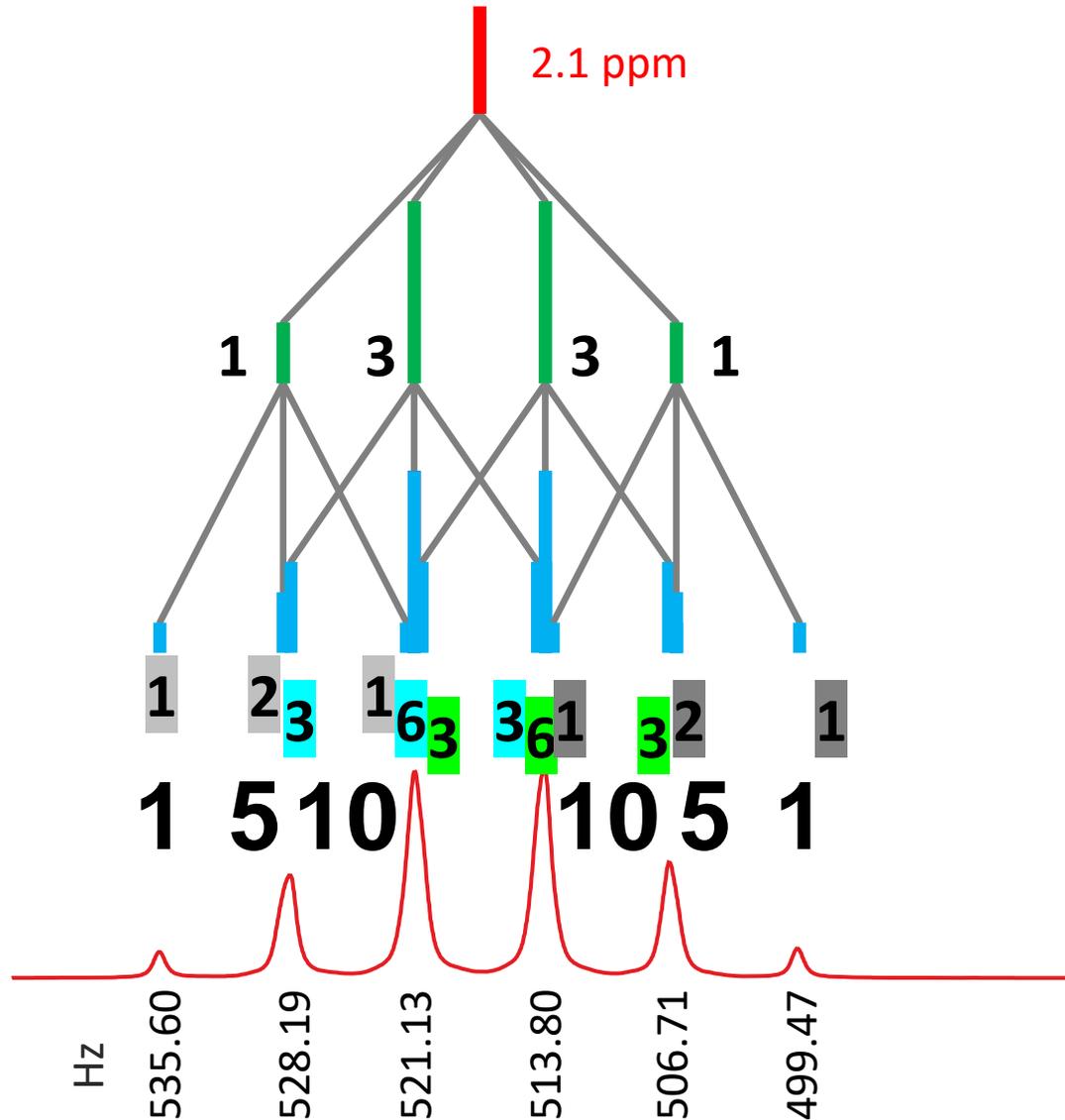
Da wir aber von einer dreifach intensiven Linie des Quartetts ausgegangen sind müssen wir auch das Verhältnis von $1 : 2 : 1$ auf $3 : 6 : 3$ verdreifachen.

Mit den zwei weiteren Linien des Quartetts können wir analog verfahren.

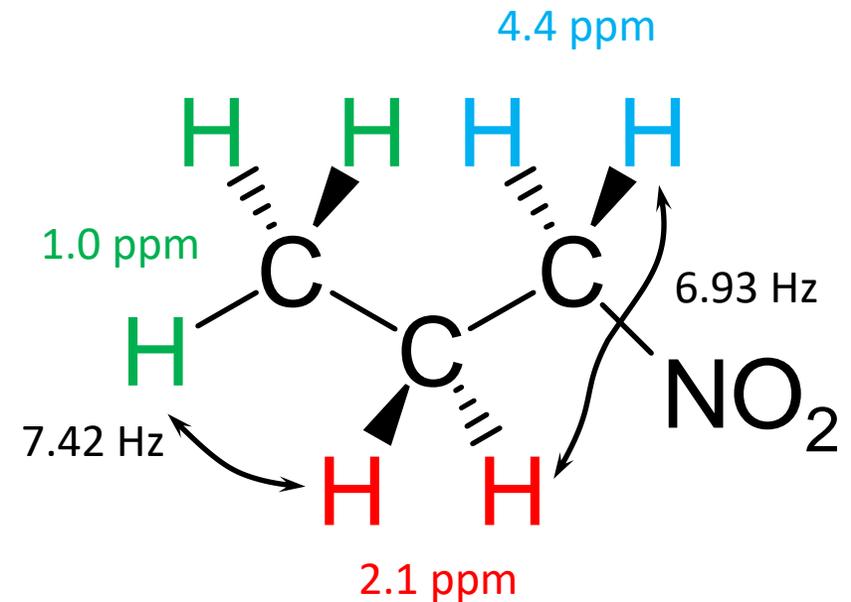


Multiplettstruktur

Ein Pseudosextett

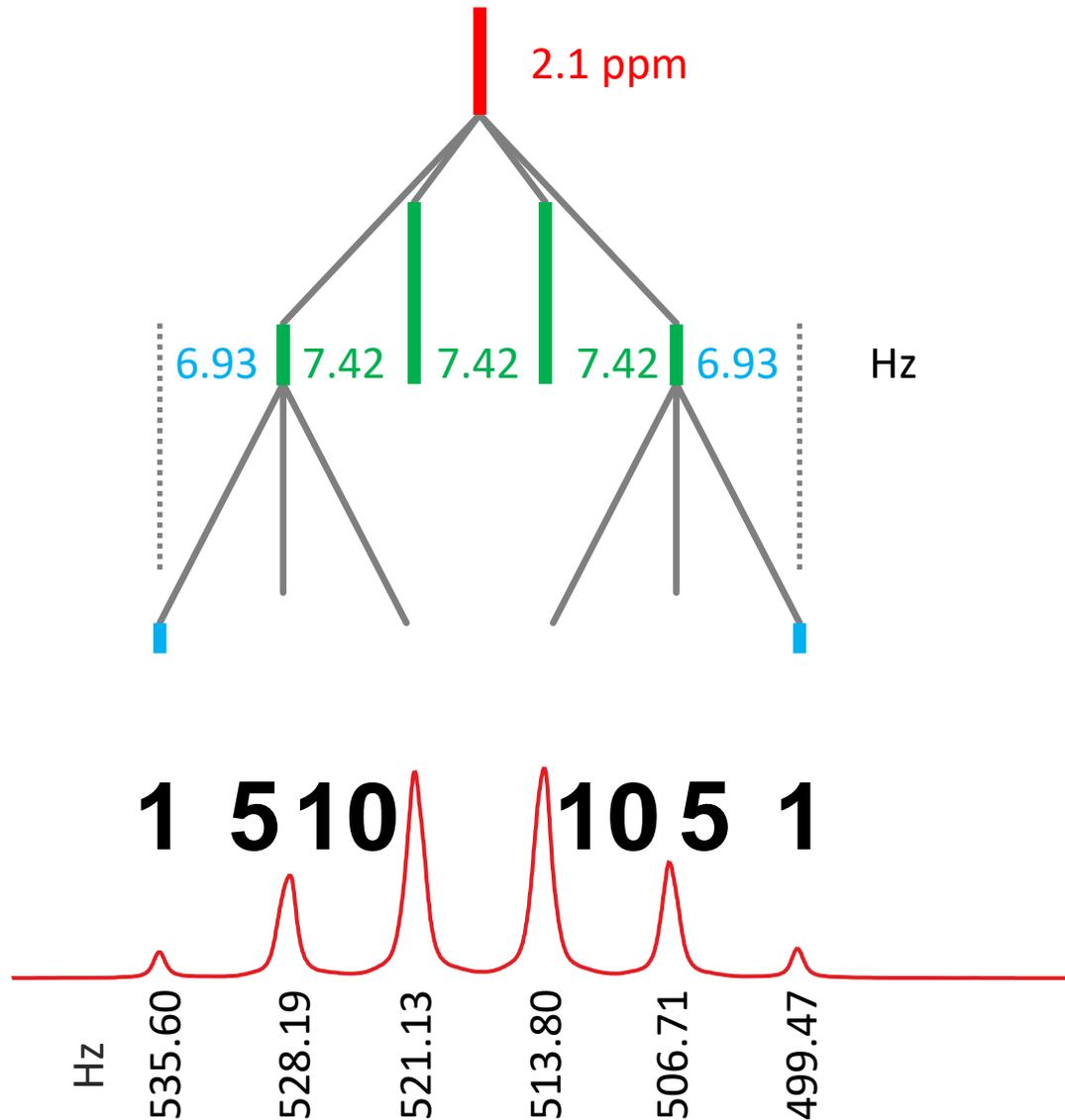


Wegen der sehr ähnlichen Kopplungskonstanten fallen einige der insgesamt **12** Linien fast zusammen. Wegen der natürlichen Linienbreite der NMR-Signale können diese überlagerten Linien nicht separat beobachten. Wir können aber die Integrale summieren und erhalten ein Integralverhältnis von **1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1**.

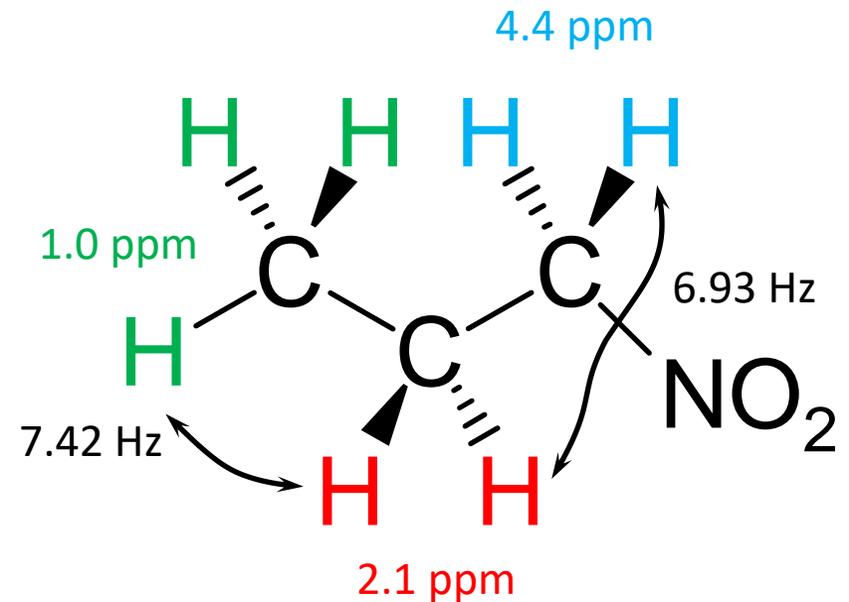


Multiplettstruktur

Ein Pseudosextett

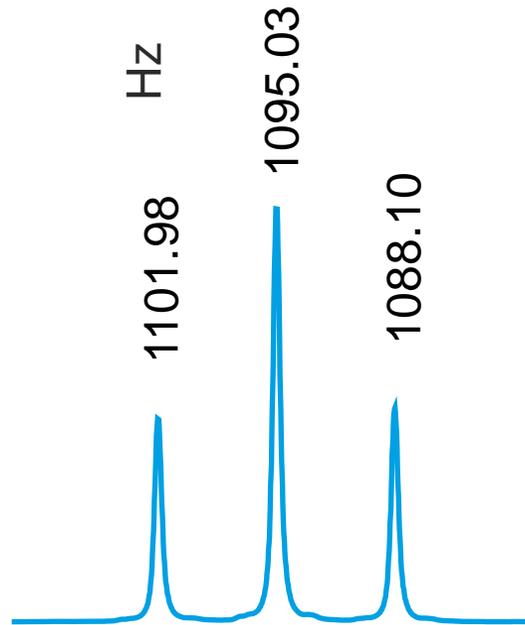


Nur die beiden äußersten Linien dieses Pseudosextetts sind nicht überlagert. Die Frequenzdifferenz dieser beiden Linien sollte $3 * 7.42 + 2 * 6.93 \text{ Hz} = 36.12 \text{ Hz}$ sein. Gemessen werden 36.13 Hz (535.60 Hz – 499.47 Hz). Die Abstände zwischen den inneren Linien sind wegen der Überlagerung Linearkombinationen der beiden gemessenen Kopplungskonstanten.



Schlussbemerkung

Die Wirklichkeit ist diffiziler

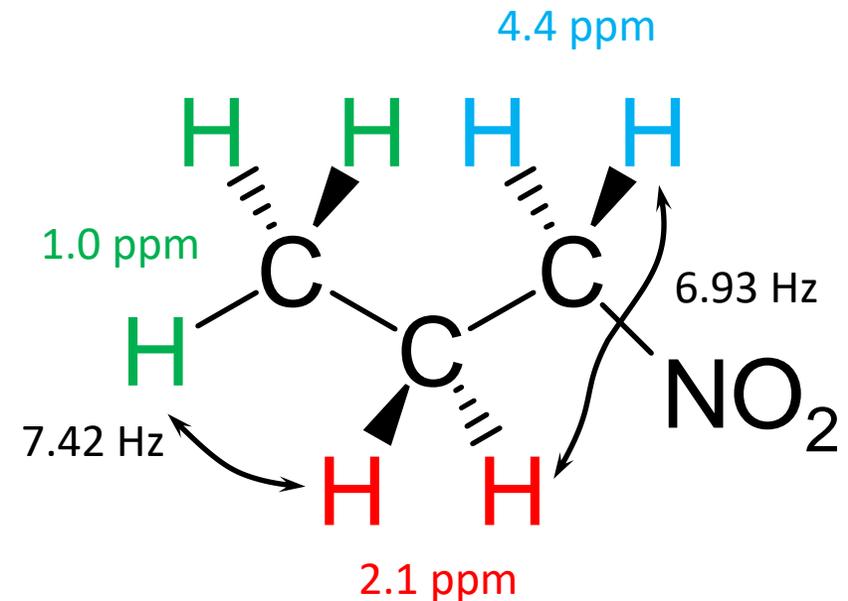


Ein Hinweis für – weit – Fortgeschrittene:

Das Multiplett bei 4.4 ppm sieht wie ein ideales Triplett aus.

Tatsächlich ist die Symmetrie des Moleküls diffiziler und keinesfalls auf den ersten Blick zu erkennen. Die keinesfalls einfache Erklärung soll hier nicht gegeben werden.

Ein Beispiel, wie stark das Multiplett in unsymmetrischen achiralen Verbindungen mit $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Substruktur von der erwarteten Tripletstruktur abweichen kann ist 1-Br-2-Cl-ethan (nächste Seite).

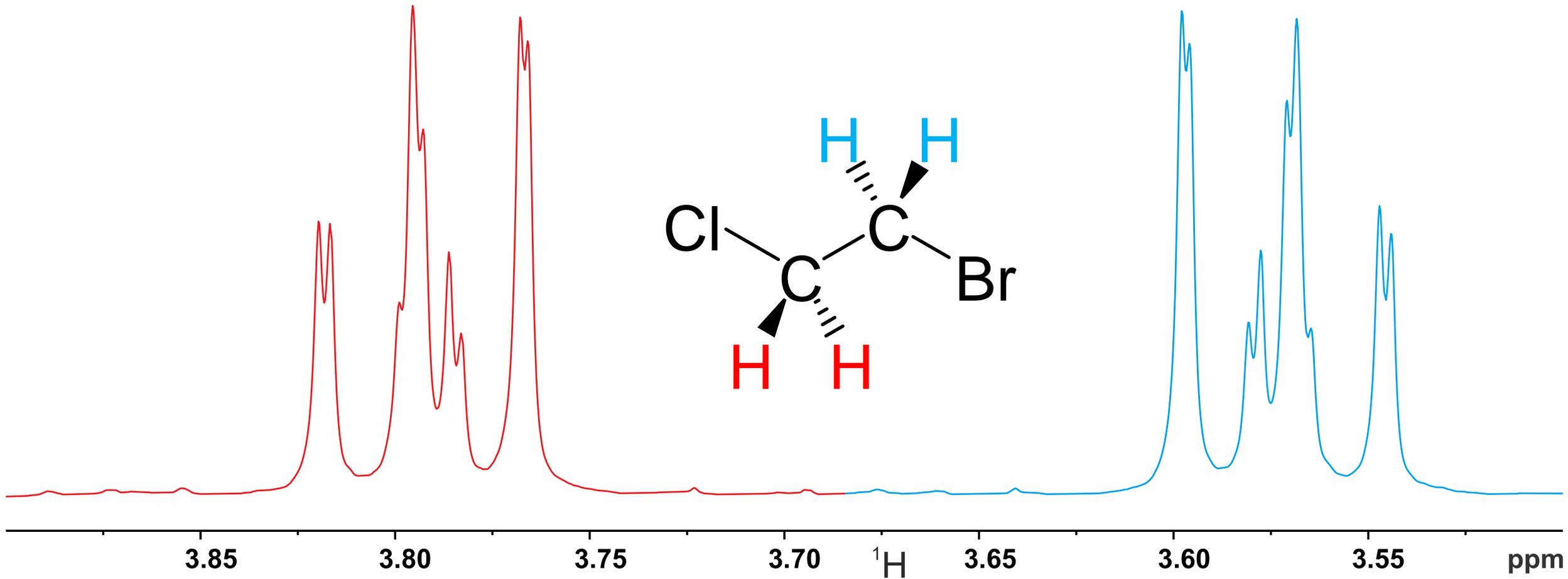


Schlussbemerkung

Die Wirklichkeit ist diffiziler

300.08 MHz

Quelle: Maik Icker, Universität Leipzig



Beiträge

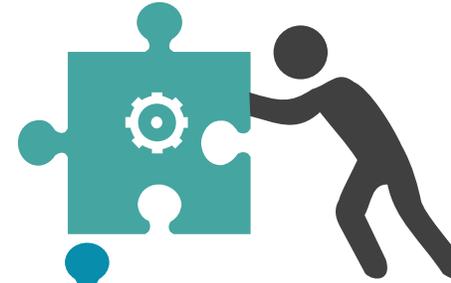
Spektrometerzeit

TU München
Universität Leipzig



Messungen

Rainer Haeßner
Maik Icker



Diskussionen



Alan Kenwright

Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)