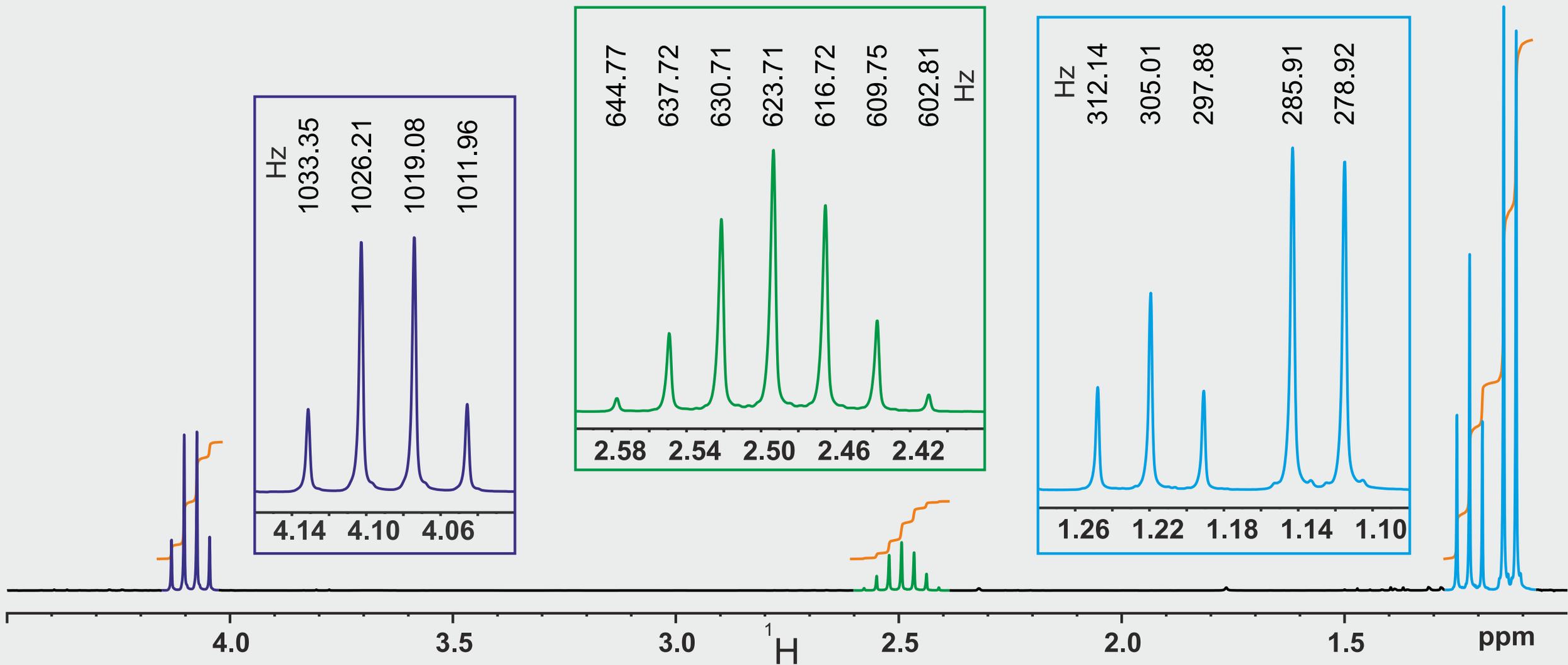


# Übung plus Lösung – Schnellüberblick

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.

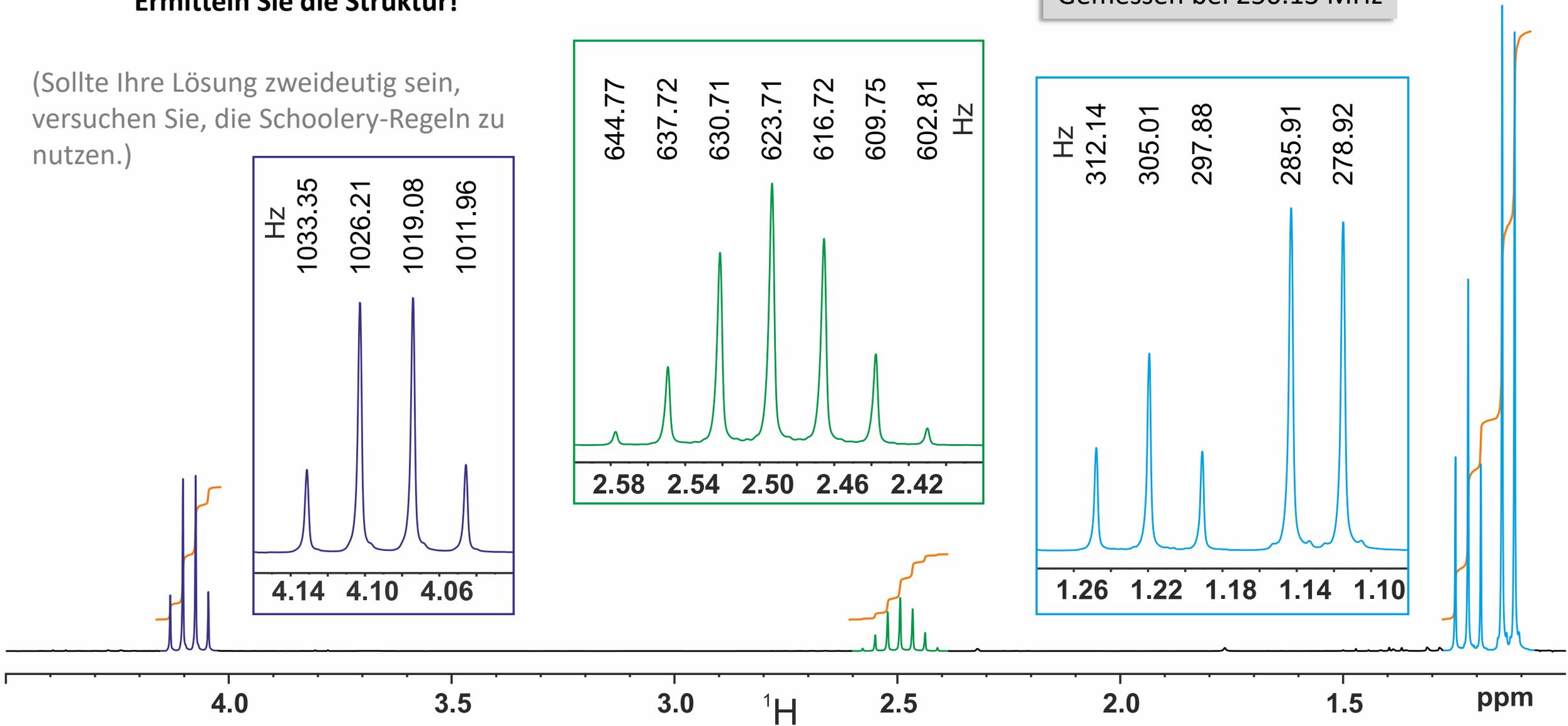


# $C_6H_{12}O_2$ gelöst in $CDCl_3$

Ermitteln Sie die Struktur!

(Sollte Ihre Lösung zweideutig sein, versuchen Sie, die Schoolery-Regeln zu nutzen.)

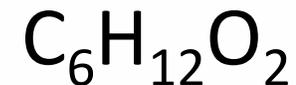
$^1H$  NMR-Spektrum  
Gemessen bei 250.13 MHz



# Grundüberlegungen

Doppelbindungsäquivalente,  
Anzahl Signalgruppen,  
Integration

## Lösung

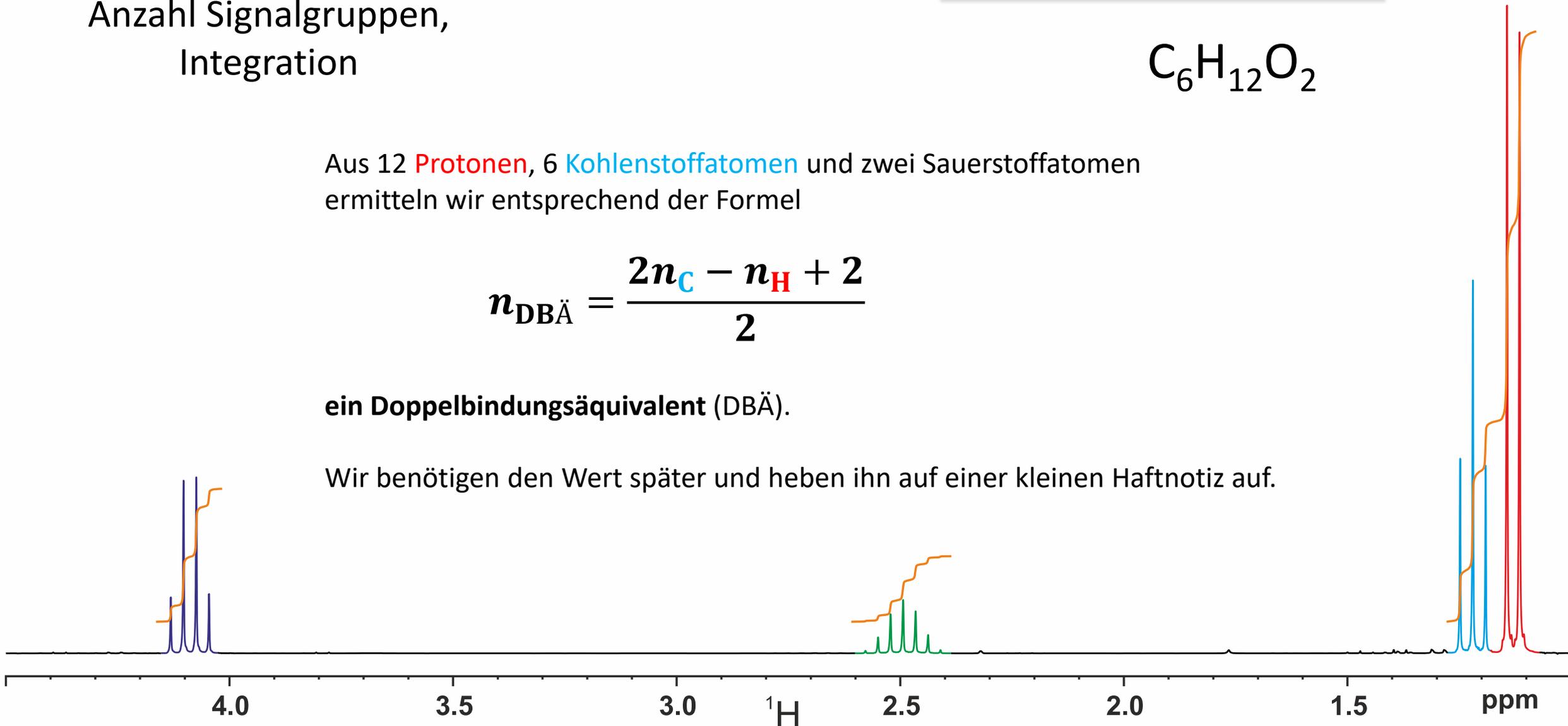


Aus 12 **Protonen**, 6 **Kohlenstoffatomen** und zwei Sauerstoffatomen ermitteln wir entsprechend der Formel

$$n_{DB\ddot{A}} = \frac{2n_C - n_H + 2}{2}$$

ein **Doppelbindungsäquivalent (DBÄ)**.

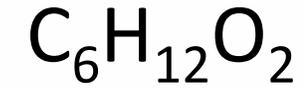
Wir benötigen den Wert später und heben ihn auf einer kleinen Haftnotiz auf.



# Grundüberlegungen

Doppelbindungsäquivalente,  
Anzahl Signalgruppen,  
Integration

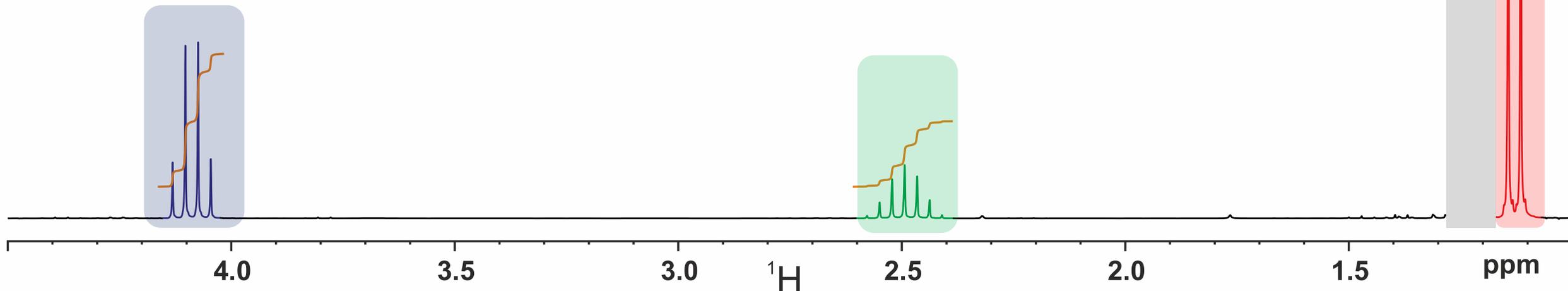
## Lösung



Zwei Signalgruppen sind leicht zu erkennen.

Mit der hier vorgenommenen farblichen Markierung sind auch die beiden hochfeldigen Signalgruppen gut zu erkennen.  
Ohne dieses Hilfsmittel hilft es manchmal, dicht nebeneinander liegende Spektrenbereiche teilweise zu verdecken.

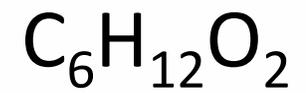
Ein Dublett ist jetzt eindeutig zu erkennen.



# Grundüberlegungen

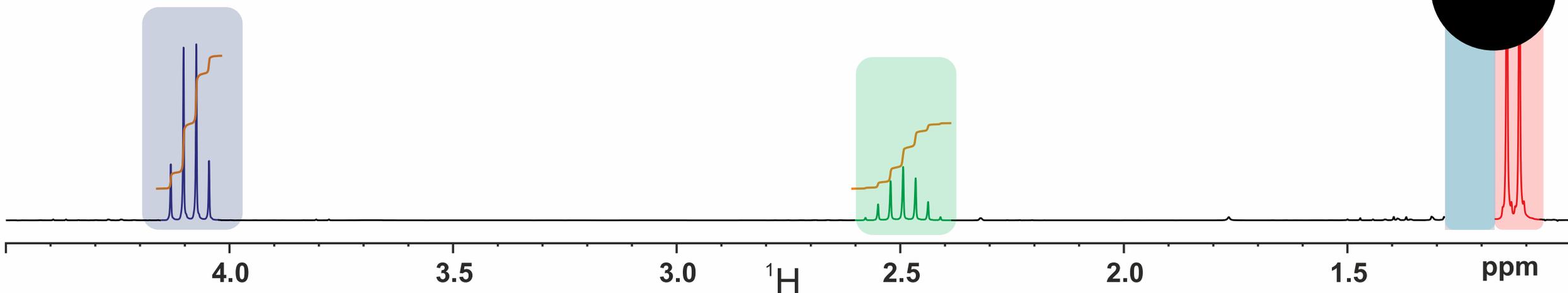
Doppelbindungsäquivalente,  
Anzahl Signalgruppen,  
Integration

Lösung



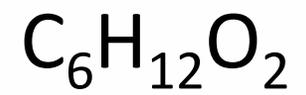
Wenn man die Abdeckung entfernt, bleibt ein Triplett übrig.

Die Trennung der beiden dicht benachbarten Multipletts sollte man für den nächsten Schritt auch im Integral markieren.

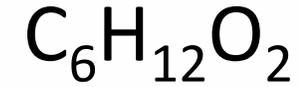


# Grundüberlegungen

Doppelbindungsäquivalente,  
Anzahl Signalgruppen,  
Integration



1 DBÄ

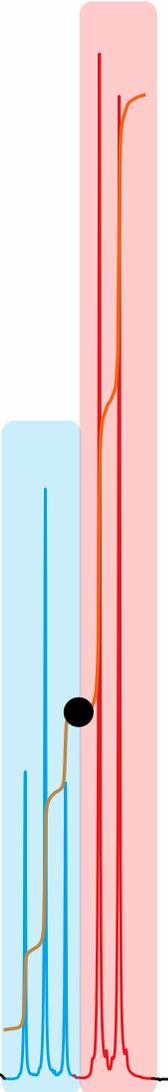
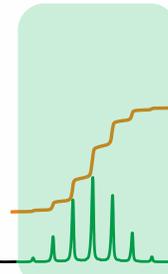
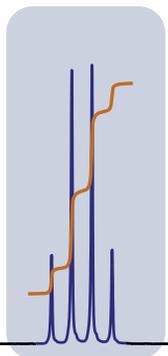


Natürlich könnte man Integrale absolut auswerten.

Allerdings fehlen uns dazu eine ganze Reihe an Faktoren, beispielsweise

- die Konzentration der Probe,
- der Durchmesser des Probenröhrchens,
- diverse Eigenschaften der Geräteelektronik und
- die Geometrie des Darstellungsmediums.

Sinnvoll nutzbar ist nur der Quotient von Integralen. Die Integrale selbst messen wir in willkürlichen Einheiten (a.u., *arbitrary unit*) beispielsweise der Füllhöhe von Glasröhrchen.



4.0

3.5

3.0

<sup>1</sup>H

2.5

2.0

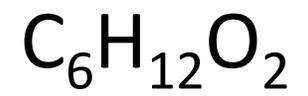
1.5

ppm

# Grundüberlegungen

Doppelbindungsäquivalente,  
Anzahl Signalgruppen,  
Integration

Mit dem einfachen Dreisatz kann man jetzt die **12** Protonen proportional entsprechend der vier Füllstände verteilen.



1 DBÄ

89%

6H

3H

2H

1H

30%

15%

45%

4.0

3.5

3.0

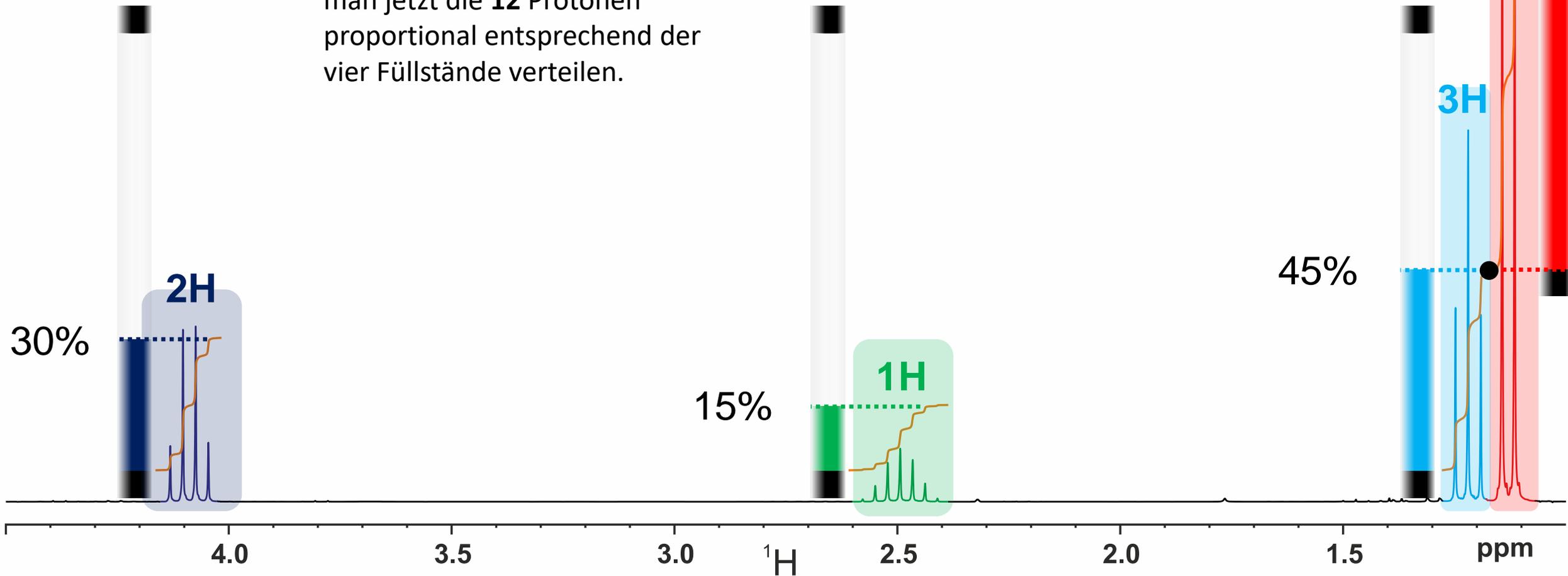
$^1\text{H}$

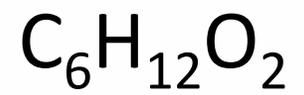
2.5

2.0

1.5

ppm





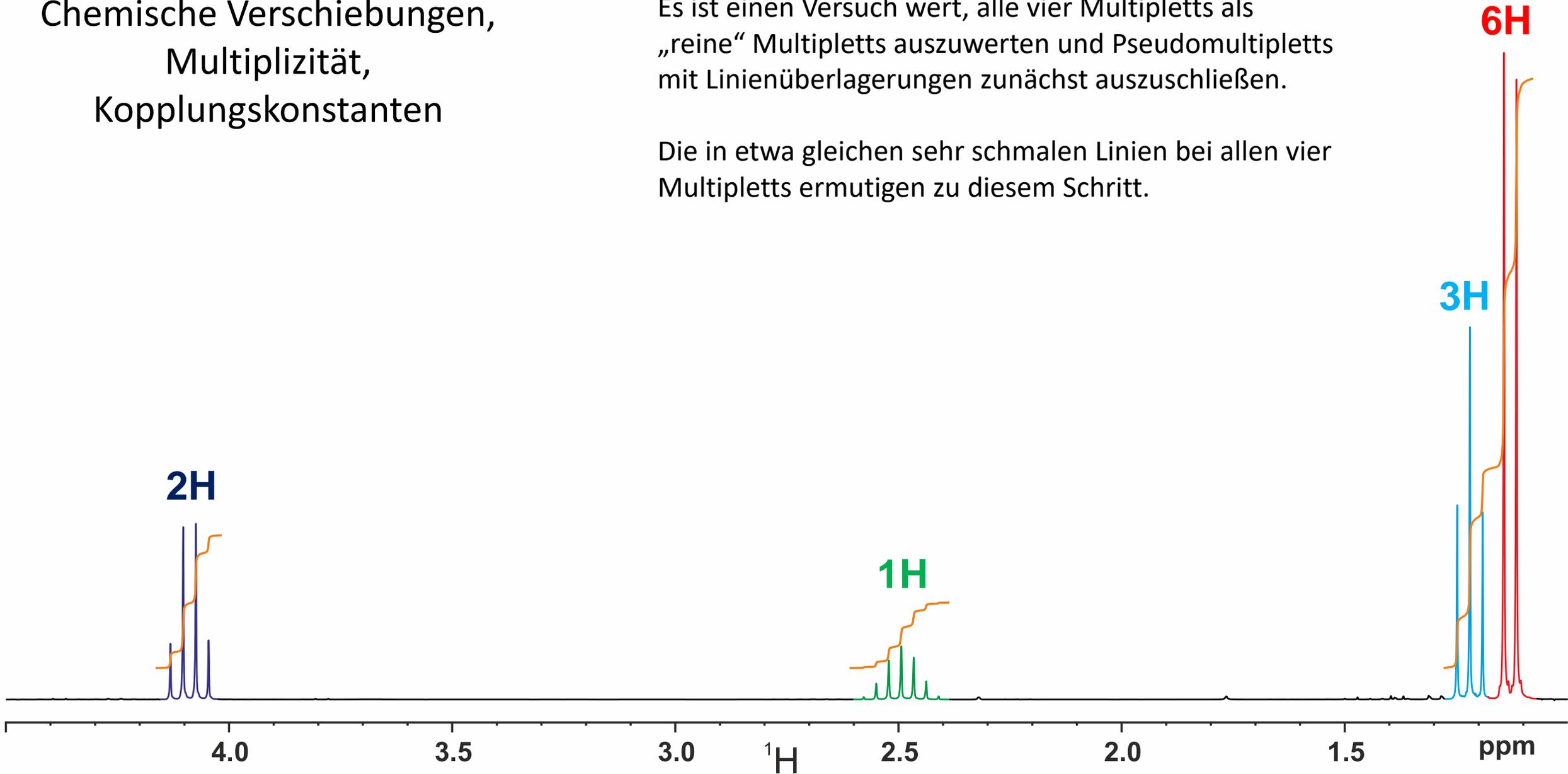
1 DBÄ

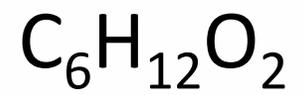
# NMR-Parameter

Chemische Verschiebungen,  
Multiplizität,  
Kopplungskonstanten

Es ist einen Versuch wert, alle vier Multipletts als „reine“ Multipletts auszuwerten und Pseudomultipletts mit Linienüberlagerungen zunächst auszuschließen.

Die in etwa gleichen sehr schmalen Linien bei allen vier Multipletts ermutigen zu diesem Schritt.



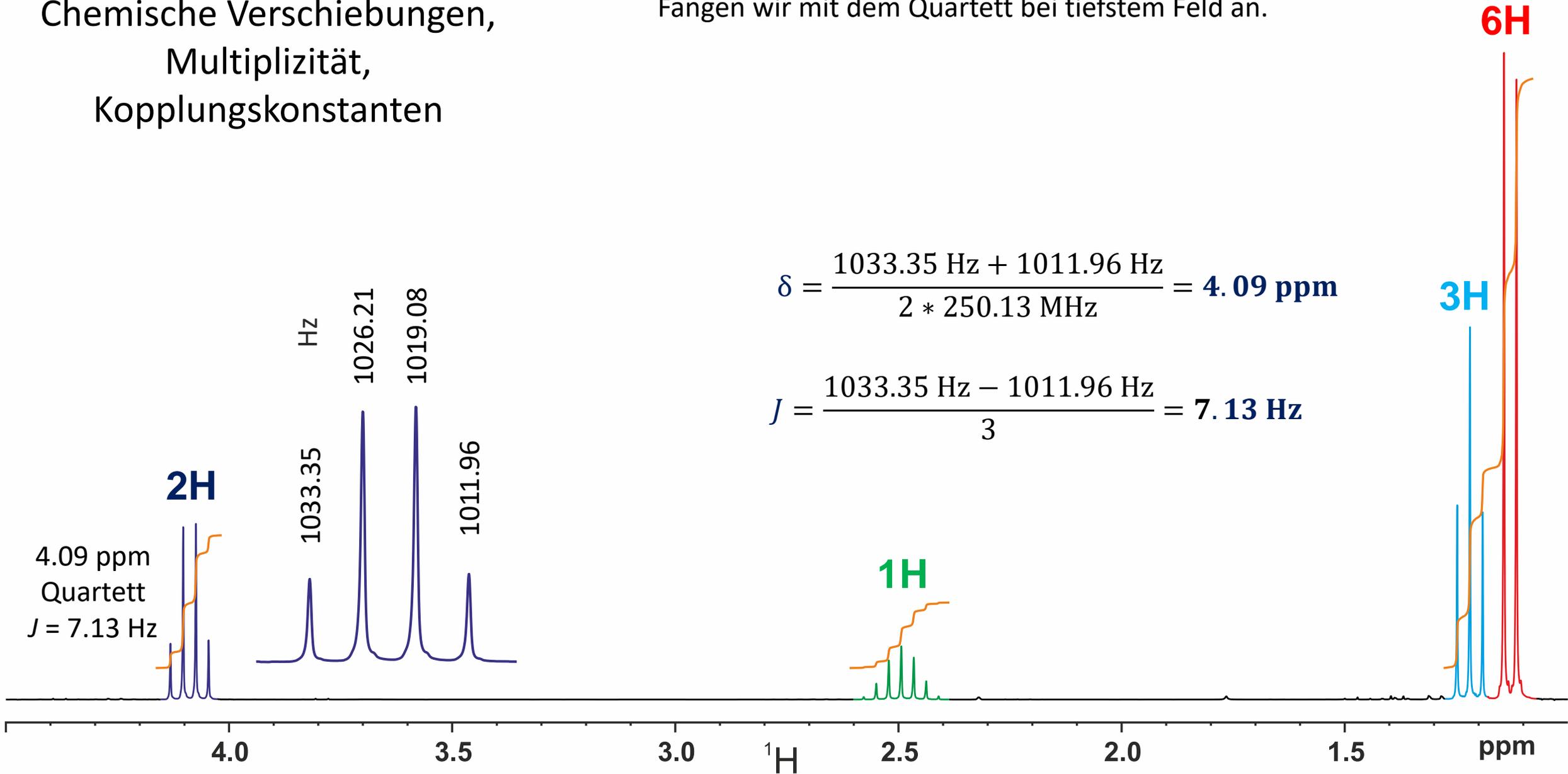


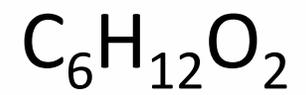
1 DBÄ

# NMR-Parameter

Chemische Verschiebungen,  
Multiplizität,  
Kopplungskonstanten

Fangen wir mit dem Quartett bei tiefstem Feld an.





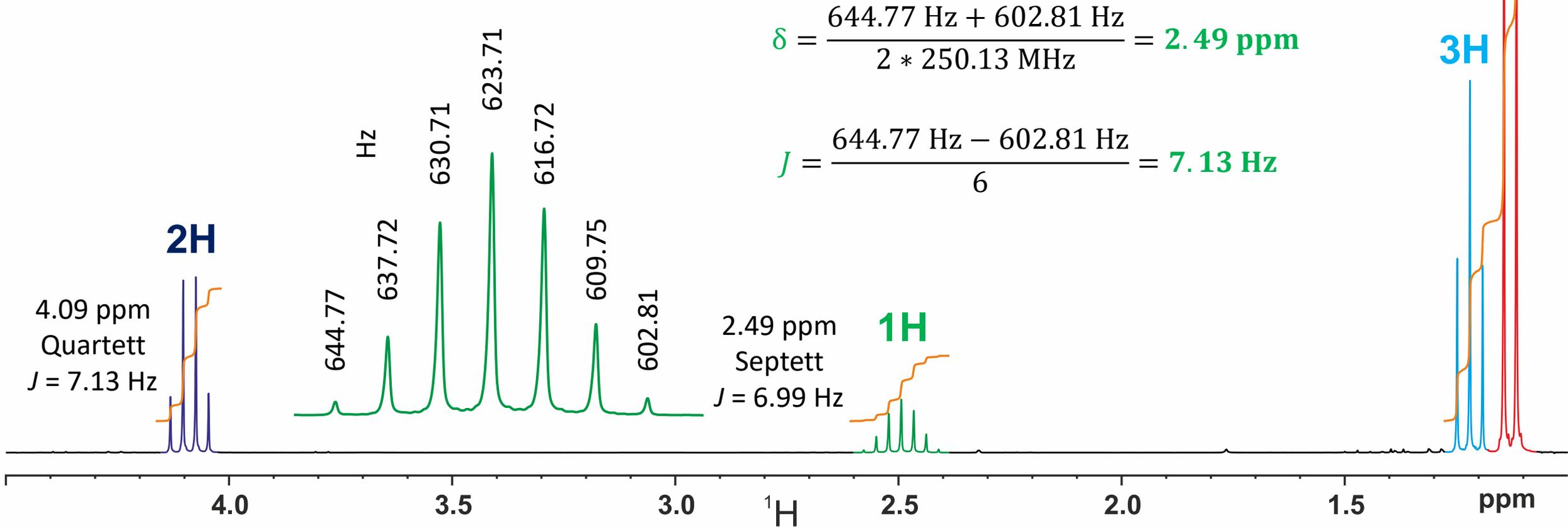
1 DBÄ

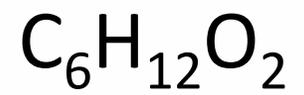
# NMR-Parameter

Chemische Verschiebungen,  
Multiplizität,  
Kopplungskonstanten

Wegen der sehr intensitätsschwachen beiden äußersten Linien, erkennt man das Multipllett bei ca. 2.5 ppm erst in der Vergrößerung als Septett.

Anmerkung: Im Routinemessbetrieb könnten diese beiden Linien u.U. auch im Rauschen verschwinden.



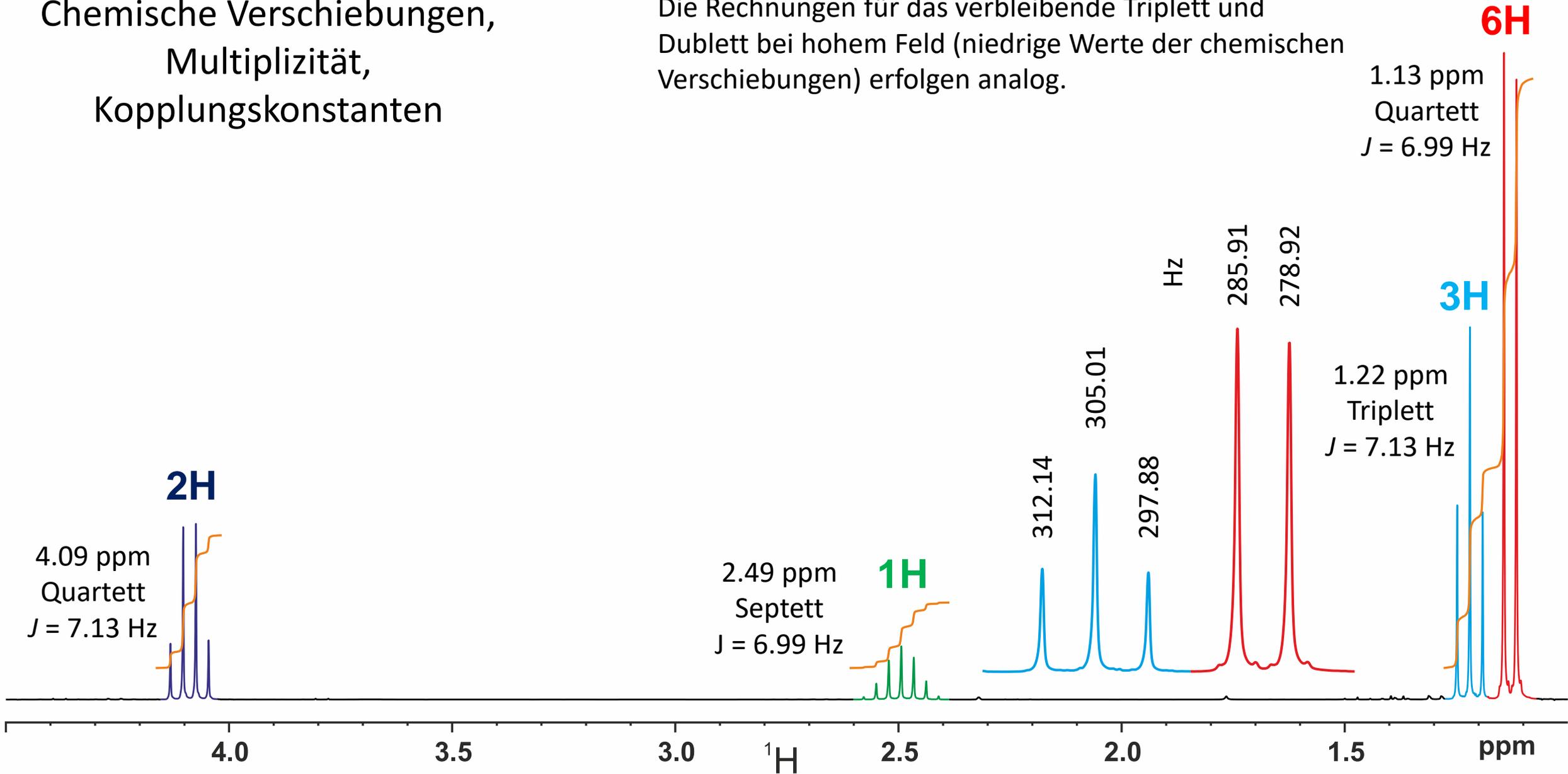


1 DBÄ

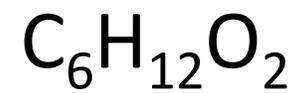
# NMR-Parameter

Chemische Verschiebungen,  
Multiplizität,  
Kopplungskonstanten

Die Rechnungen für das verbleibende Triplet und  
Dublett bei hohem Feld (niedrige Werte der chemischen  
Verschiebungen) erfolgen analog.



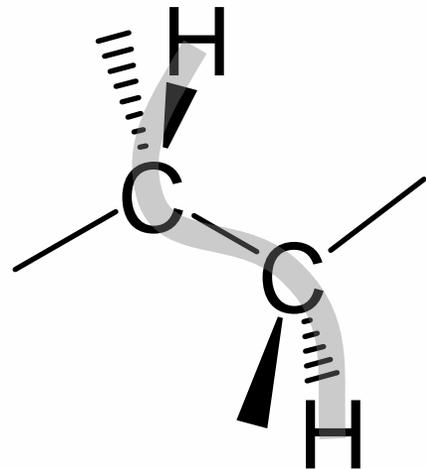
# Strukturelemente



1 DBÄ

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

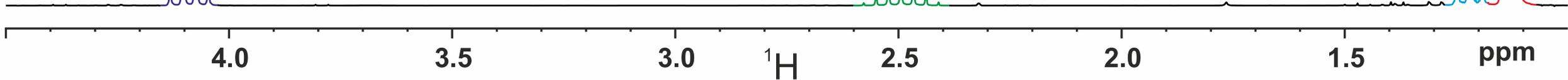
Eine Kopplungskonstante von **7 Hz** beobachtet man sehr häufig. Es handelt sich um eine Kopplung über drei Bindung (Fachbegriff: *vicinale Kopplung*) entlang der Kette  $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H}$  unter der Voraussetzung einer freien Rotation um die  $\text{C} - \text{C}$ -Einfachbindung.



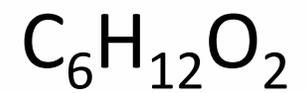
**2H**  
4.09 ppm  
Quartett  
 $J = 7.13 \text{ Hz}$

2.49 ppm  
Septett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$   
**1H**

**6H**  
1.13 ppm  
Quartett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$   
**3H**  
1.22 ppm  
Triplett  
 $J = 7.13 \text{ Hz}$



# Strukturelemente

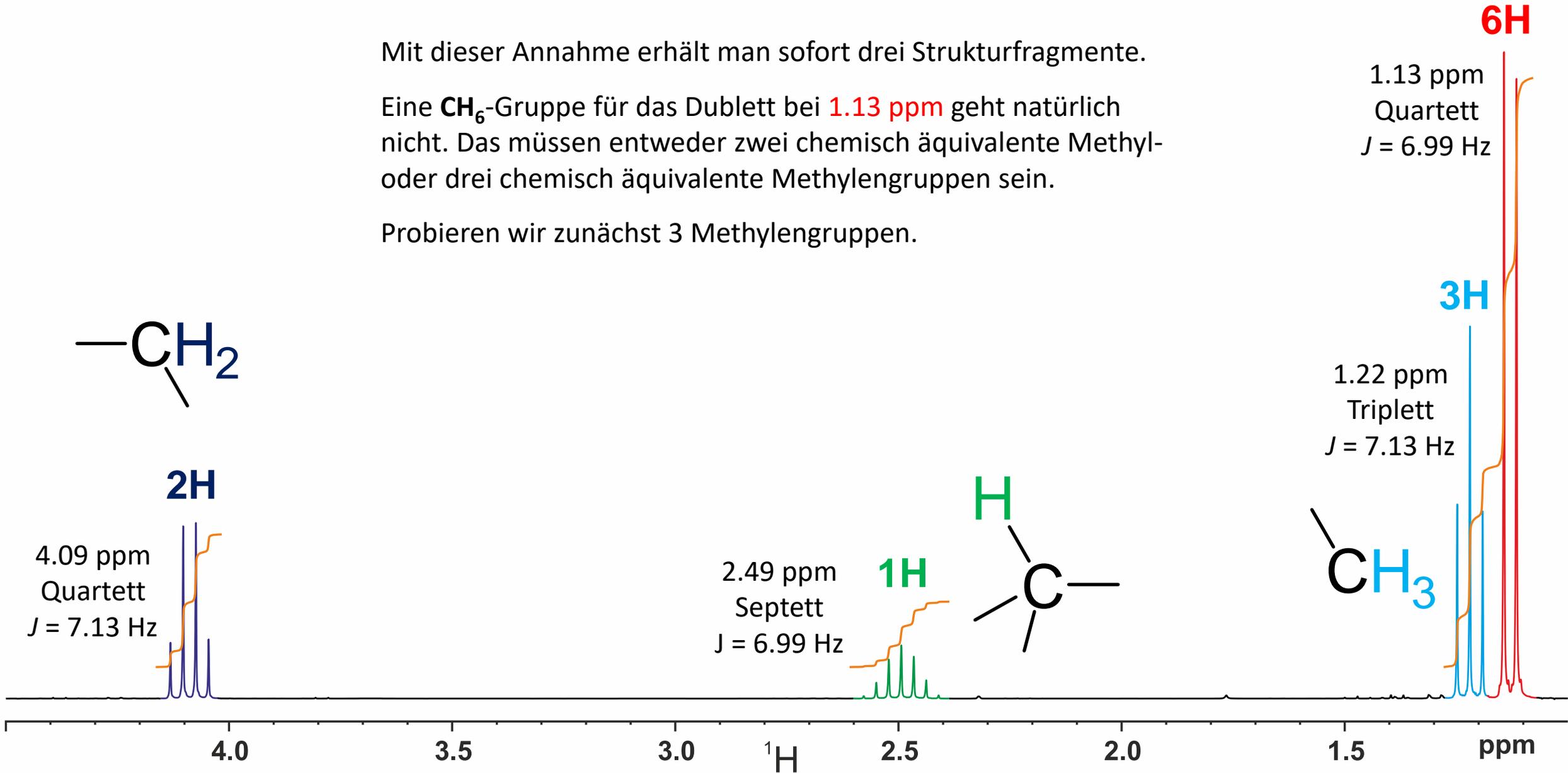


1 DBÄ

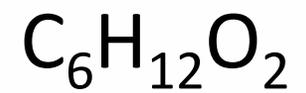
Mit dieser Annahme erhält man sofort drei Strukturfragmente.

Eine  $\text{CH}_6$ -Gruppe für das Dublett bei 1.13 ppm geht natürlich nicht. Das müssen entweder zwei chemisch äquivalente Methyl- oder drei chemisch äquivalente Methylengruppen sein.

Probieren wir zunächst 3 Methylengruppen.



# Strukturelemente

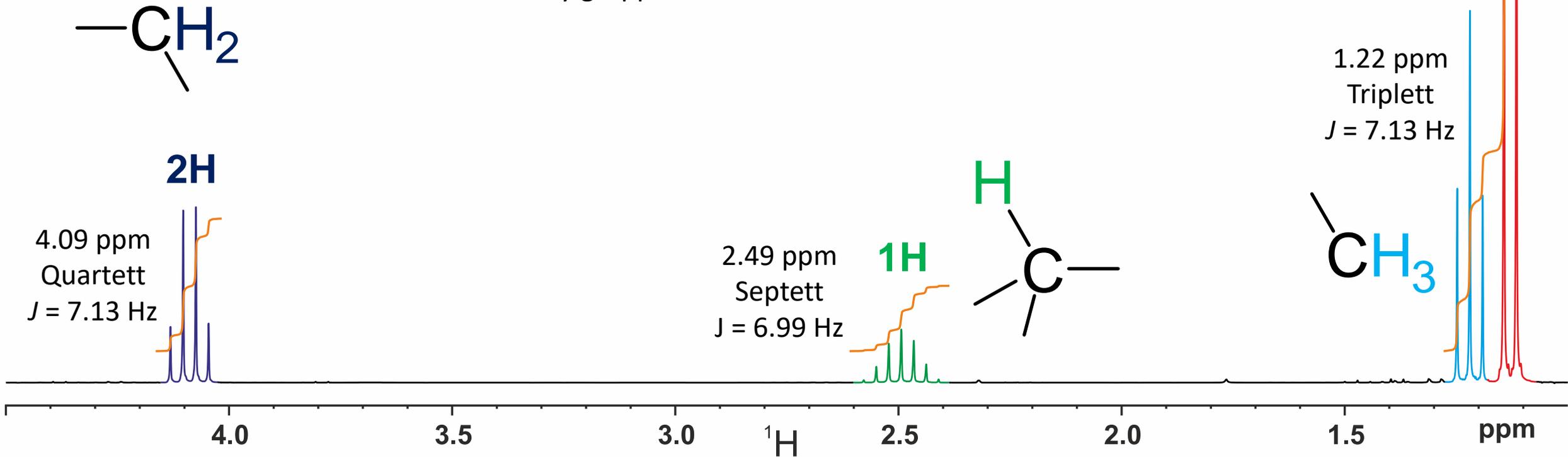


1 DBÄ

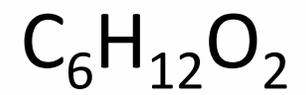
Alle 6  $\text{CH}_n$ -Fragmente würden sich zu  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  addieren.

Vergleicht man mit der Summenformel und der kleinen Haftnotiz wären jetzt lediglich noch zwei Sauerstoffatome und vor allem ein Doppelbindungsäquivalent zuzuordnen. Das ist unmöglich.

Damit können die 6 Protonen des Dubletts bei 1.13 ppm nur von zwei Methylgruppen stammen.

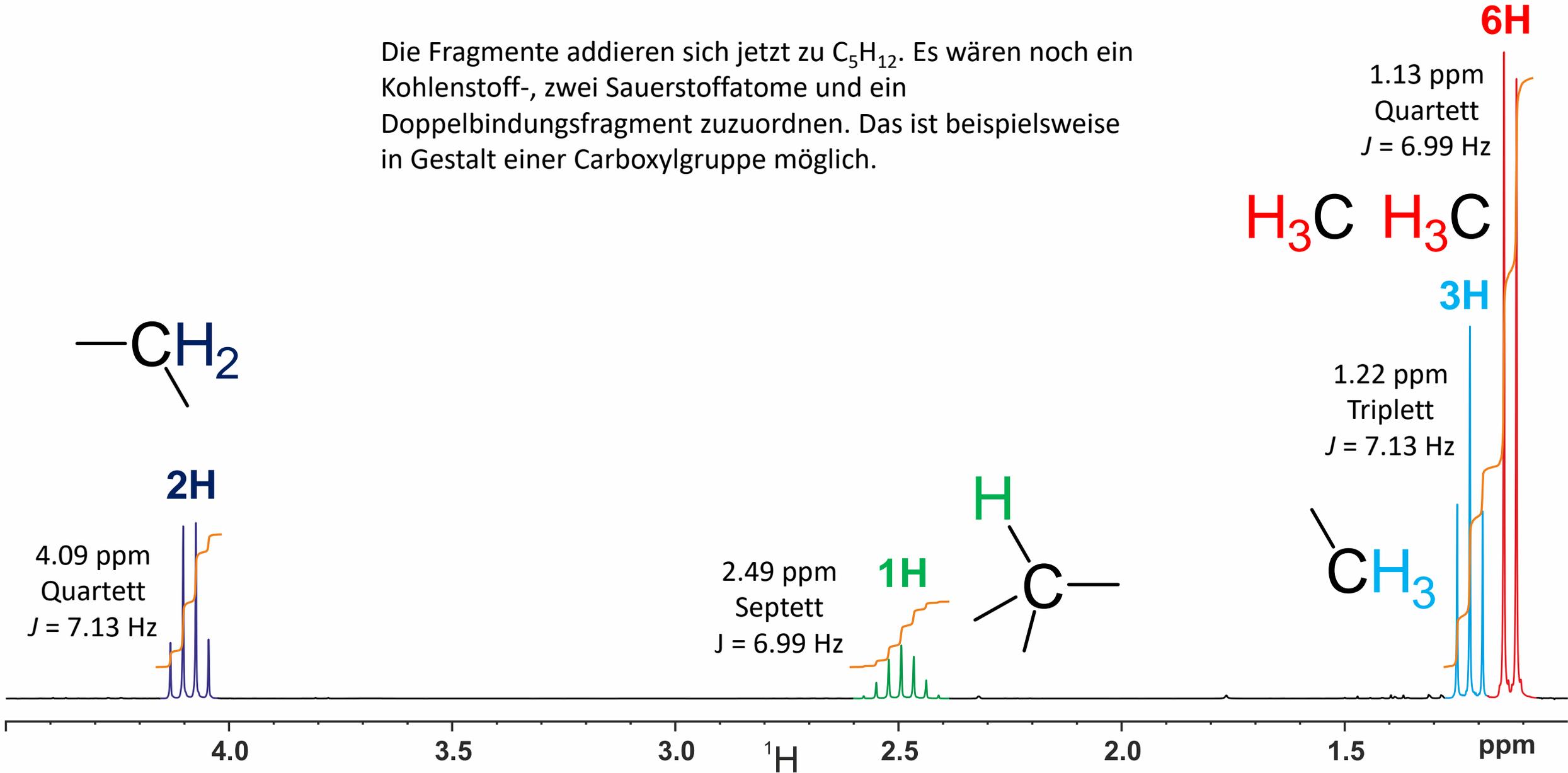


# Strukturelemente



1 DBÄ

Die Fragmente addieren sich jetzt zu  $C_5H_{12}$ . Es wären noch ein Kohlenstoff-, zwei Sauerstoffatome und ein Doppelbindungsfragment zuzuordnen. Das ist beispielsweise in Gestalt einer Carboxylgruppe möglich.

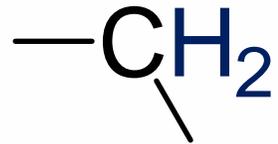


# Strukturelemente

## Verknüpfung

Wenn die Annahme mit den „reinen“ Multipletts korrekt ist, kann keine Kette der Art  $-\text{CH}_x - \text{CH}_y - \text{CH}_z -$  vorliegen. In einer solchen Kette, läge in der Mitte bei  $\text{CH}_y$  ein Multiplett der Art *Dublett von Triplets* o.ä. vor.

Die Fragmente können nur paarweise verknüpft und die Paare voneinander separiert sein. Als „Abstandshalter“ kommt hier der Sauerstoff in Frage.

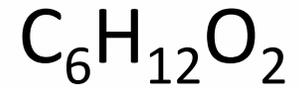
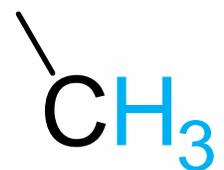
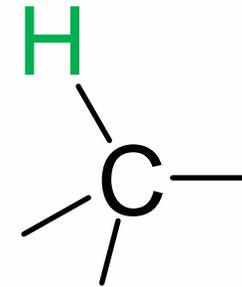


2H

4.09 ppm  
Quartett  
 $J = 7.13 \text{ Hz}$

1H

2.49 ppm  
Septett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$



1 DBÄ

6H

1.13 ppm  
Quartett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$



3H

1.22 ppm  
Triplett  
 $J = 7.13 \text{ Hz}$

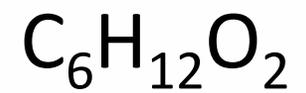


# Strukturelemente

## Verknüpfung

In einem Fragment des Type  $-\text{CH}_x - \text{CH}_y -$  muss die im Multipllett von  $\text{CH}_x$  beobachtete Kopplungskonstante mit der von Multipllett  $\text{CH}_y$  identisch sein.

Sowohl bei 4.09 als auch bei 1.22 ppm beobachten wir die gleiche Kopplungskonstante von 7.13 Hz.



1 DBÄ

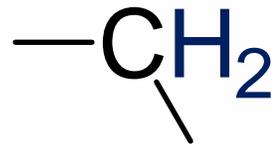
6H

1.13 ppm  
Quartett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$



3H

1.22 ppm  
Triplet  
 $J = 7.13 \text{ Hz}$

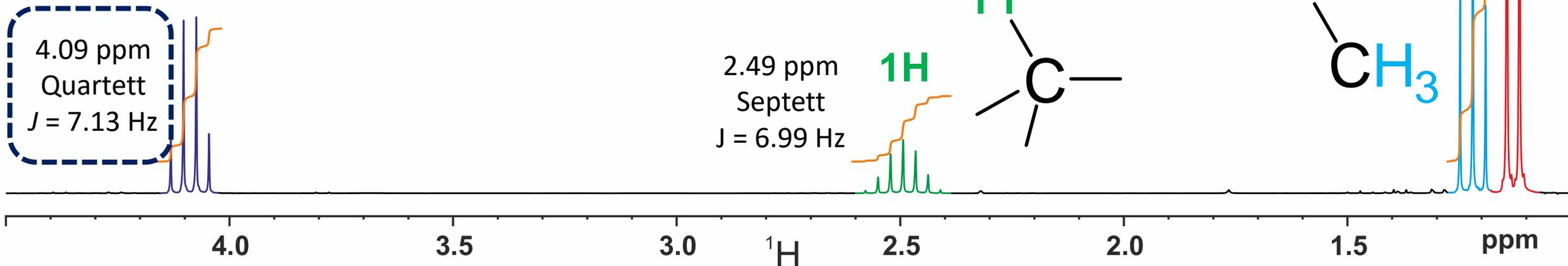
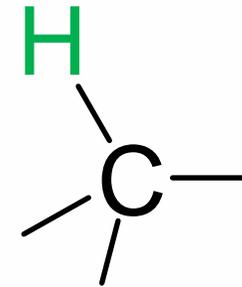


2H

4.09 ppm  
Quartett  
 $J = 7.13 \text{ Hz}$

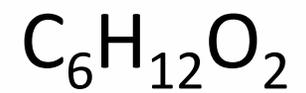
2.49 ppm  
Septett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$

1H



# Strukturelemente

## Verknüpfung



1 DBÄ

Identische Kopplungskonstanten von jeweils 6.99 Hz gibt es in den Multipletts bei 2.49 ppm und 1.13 ppm. Unter dem Multiplett bei 1.13 ppm verstecken sich zwei äquivalente Methylgruppen.

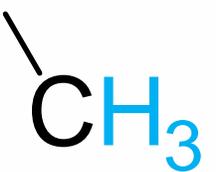
6H

1.13 ppm  
Quartett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$



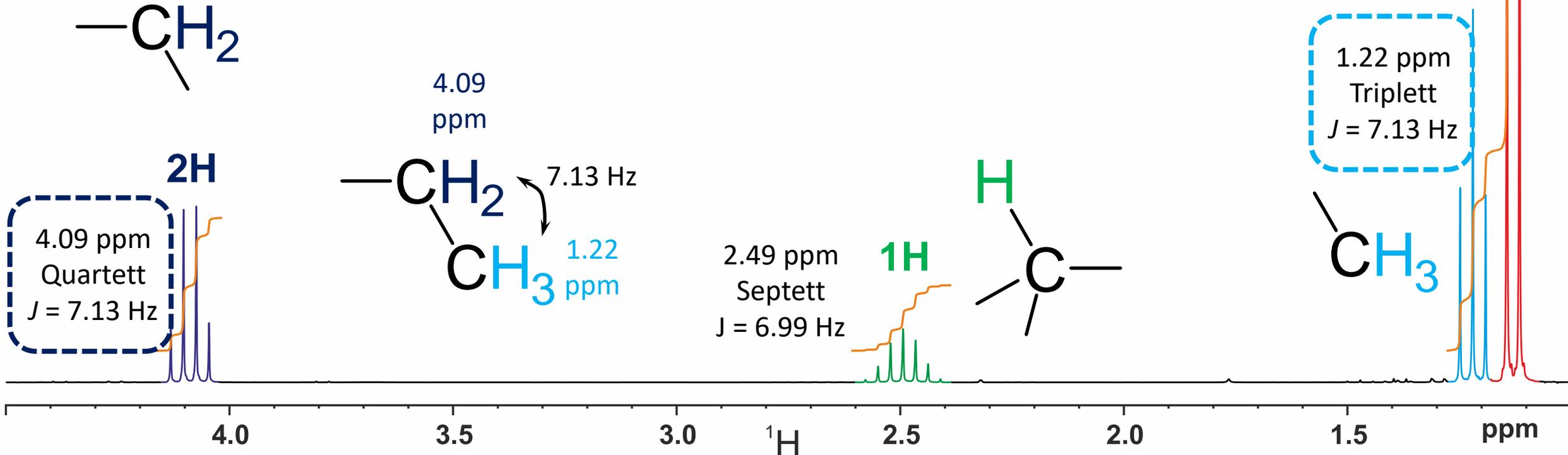
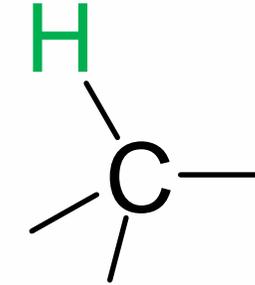
3H

1.22 ppm  
Triplett  
 $J = 7.13 \text{ Hz}$



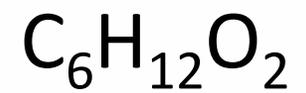
2.49 ppm  
Septett  
 $J = 6.99 \text{ Hz}$

1H



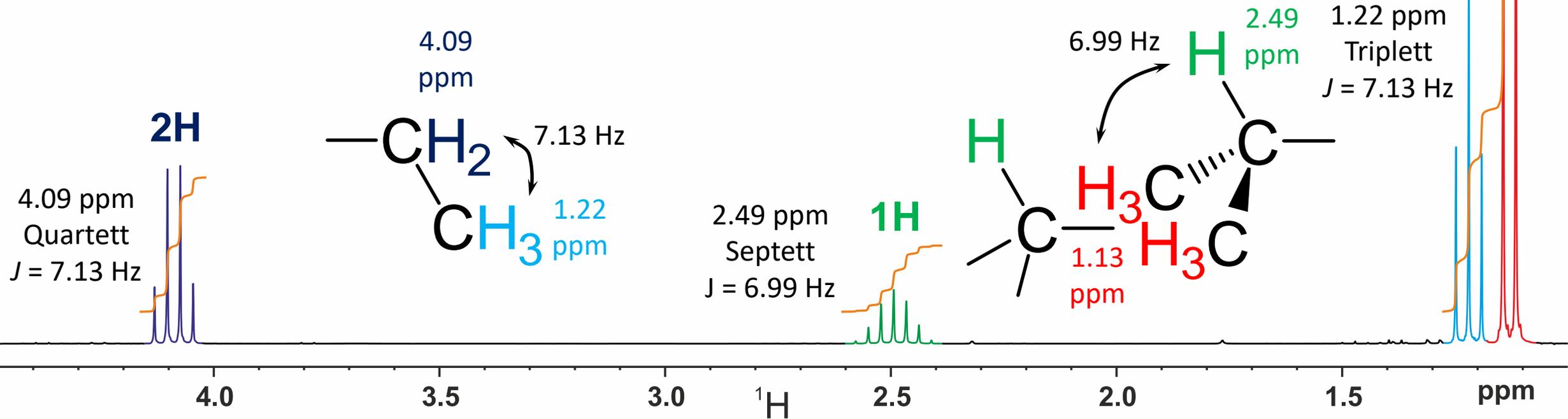
# Strukturelemente

## Verknüpfung



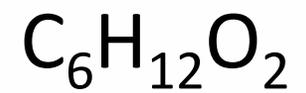
1 DBÄ

Identische Kopplungskonstanten von jeweils 6.99 Hz gibt es in den Multipletts bei 2.49 ppm und 1.13 ppm. Unter dem Multiplett bei 1.13 ppm verstecken sich zwei äquivalente Methylgruppen.



# Strukturelemente

## Eine kleine Kontrolle

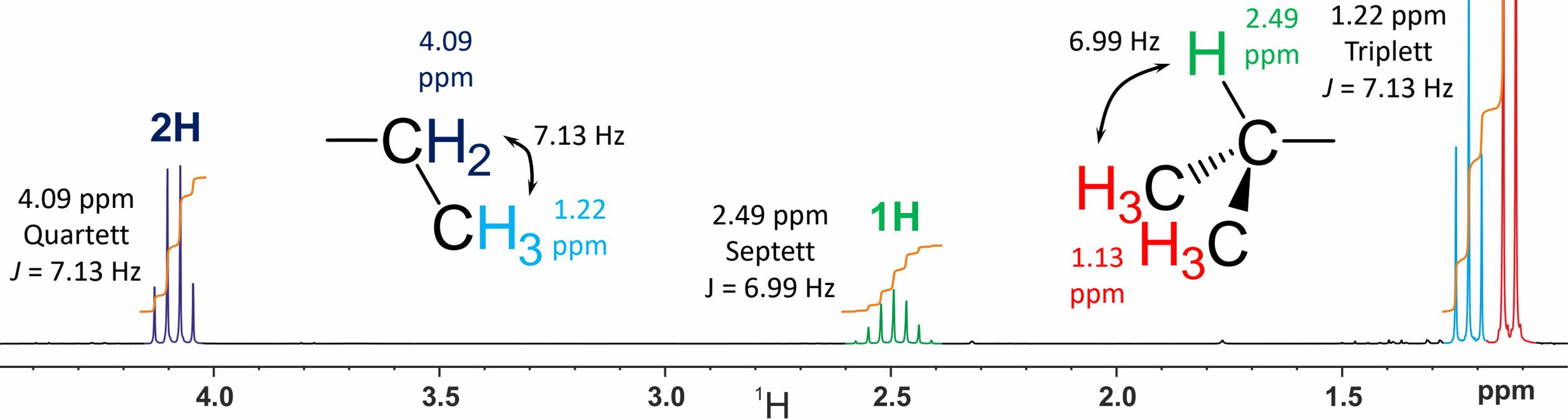


1 DBÄ

Stimmen die Multiplizitäten der Multipletts?

Nehmen wir exemplarisch das Septett bei 2.49 ppm.

Dem zugehörigen Proton sind entlang einer  $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}-$  Kette über drei Bindungen **6 äquivalente Protonen** zweier Methylgruppen benachbart. Entsprechend der **n+1-Regel** ergibt sich das beobachtete Septett.



# Fertigstellung

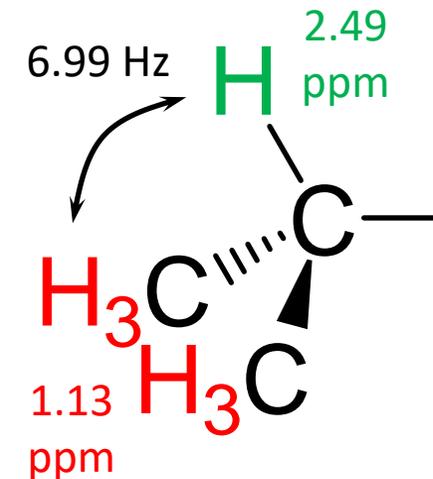
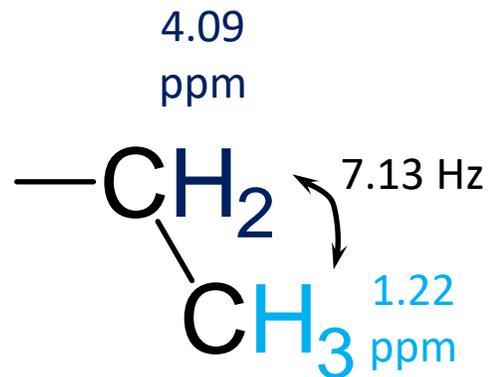
## Zwei Möglichkeiten

Die Isopropyl- und die Ethylgruppe ergeben summarisch  $C_5H_{12}$ .

Es fehlen

- ein Kohlenstoffatom
- zwei Sauerstoffatome und
- ein Doppelbindungsäquivalent.

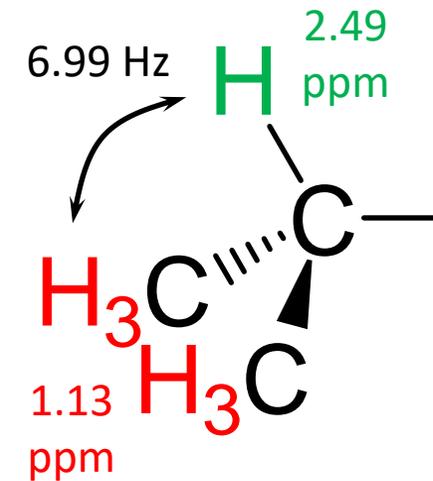
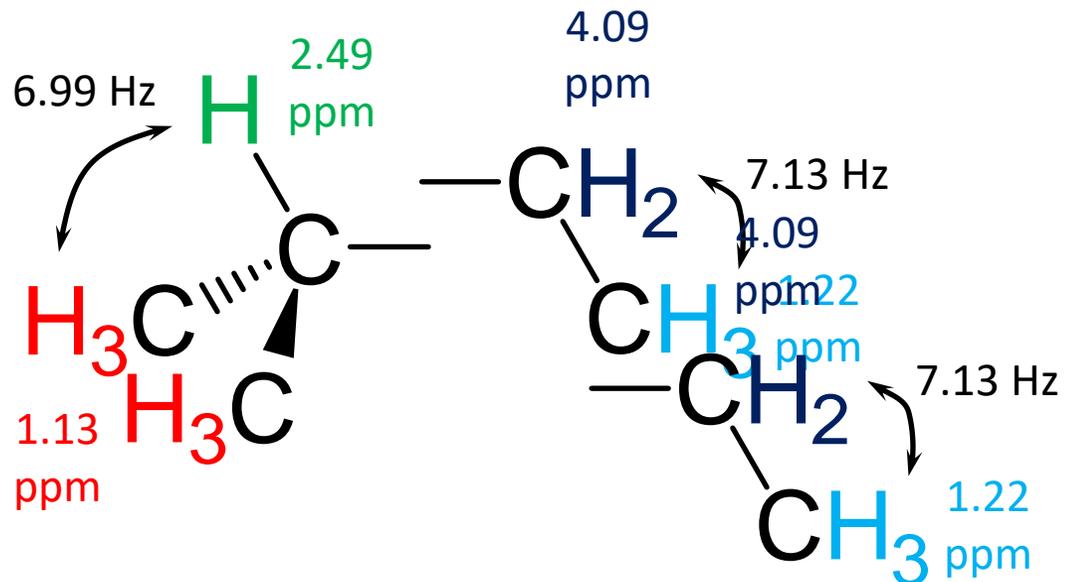
Das ist eine Carboxylgruppe, die zwischen die beiden Fragmente angeordnet werden muss. Ordnen wir diese Fragmente ein wenig um.



# Fertigstellung

Zwei Möglichkeiten

Und jetzt können wir versuchsweise die Carboxylgruppe einfügen.



# Fertigstellung

## Zwei Möglichkeiten

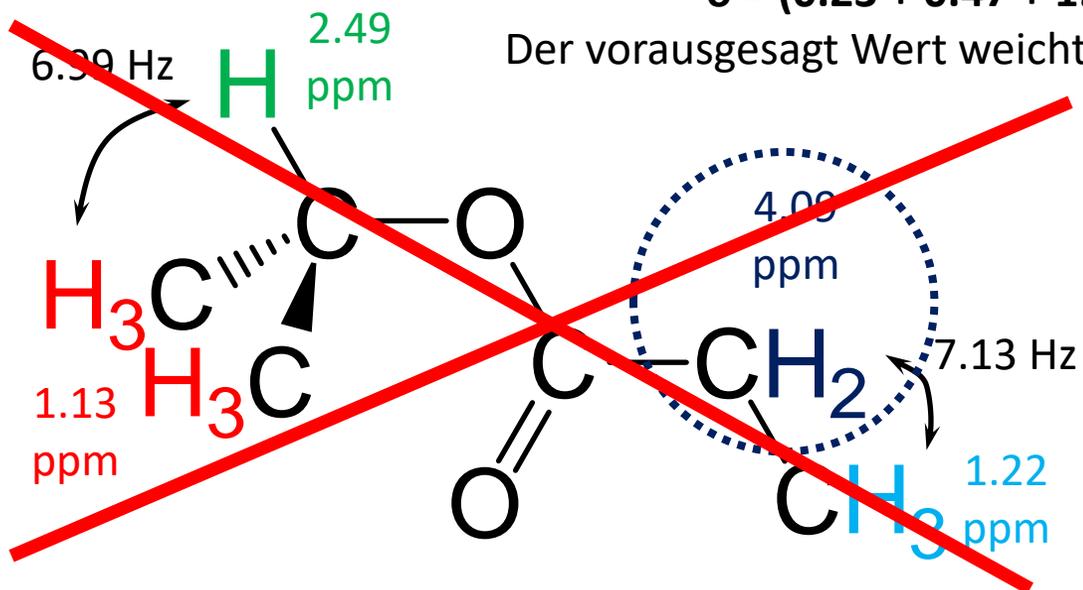
Ist diese Struktur korrekt? Es liegen keine Messergebnisse vor, die die hier gezeigte Verknüpfung direkt bestätigen könnten.

Die zu erwartende chemische Verschiebung von Methylenprotonen lässt sich mit Hilfe einer einfachen Rechnung recht gut abschätzen. Eine Recherche nach *Schoolery-Regel* sollte schnell den einfachen Rechenweg zeigen.

Für die Methylenprotonen im hier dargestellten Propionsäuremethylester ergibt die Abschätzung

$$\delta = (0.23 + 0.47 + 1.55) \text{ ppm} = 2.25 \text{ ppm}$$

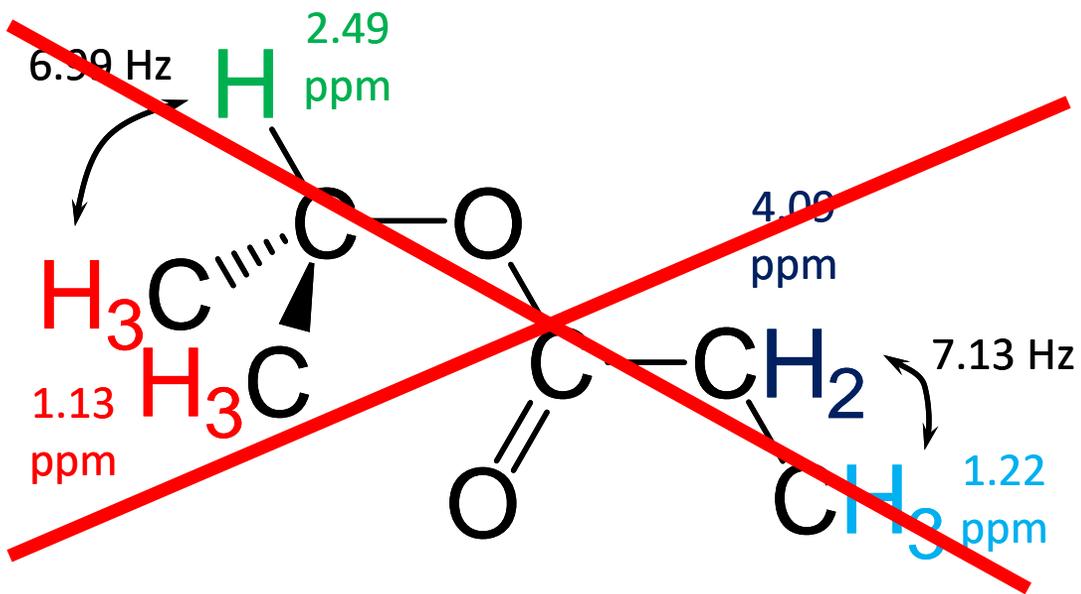
Der vorausgesagt Wert weicht sehr stark vom Messwert ab.



# Fertigstellung

Zwei Möglichkeiten

Duplizieren wir unsere Struktur einmal ...

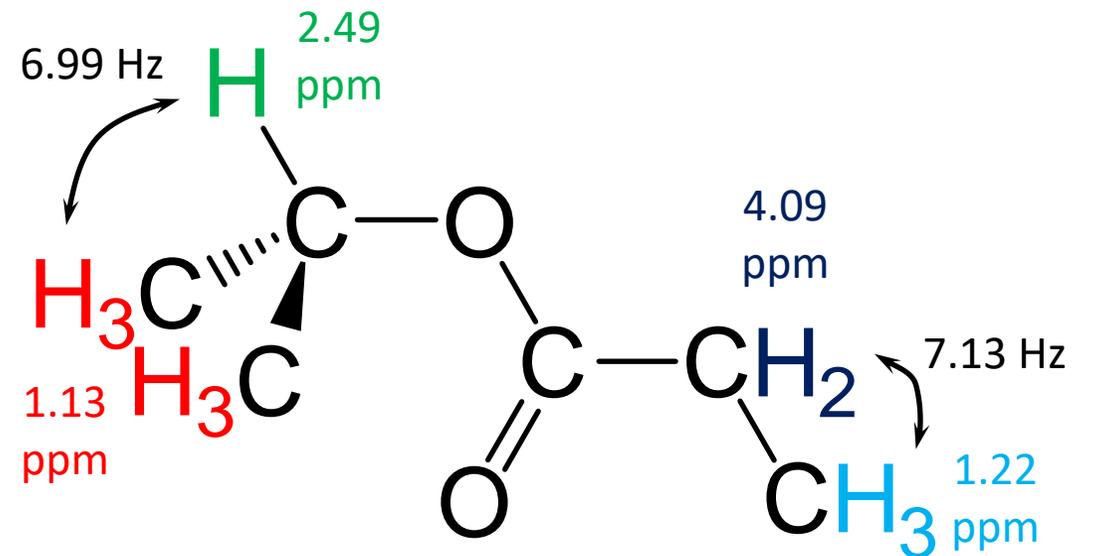
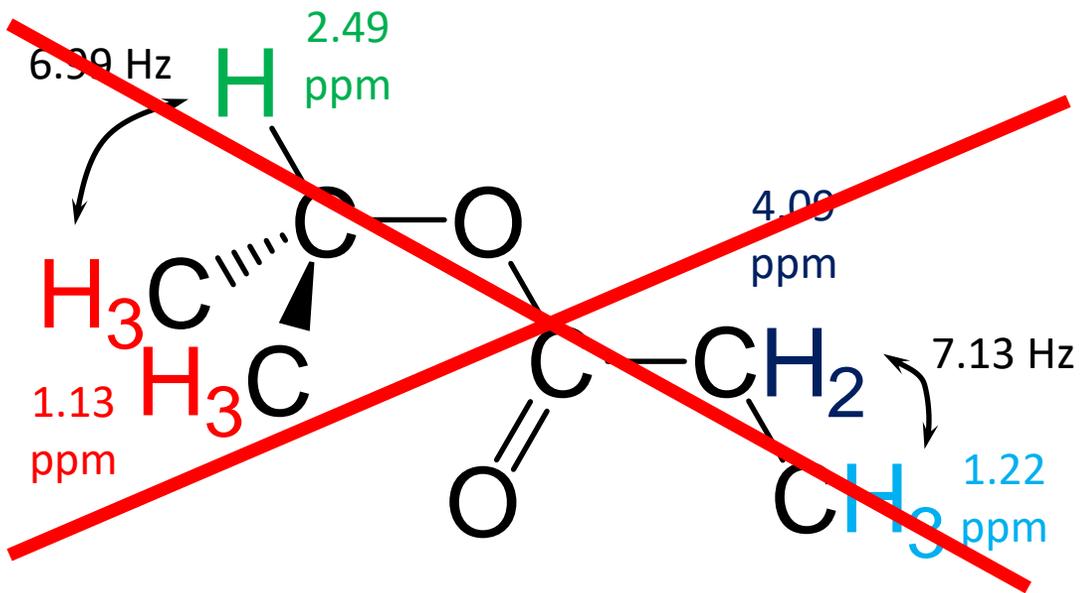


# Fertigstellung

Zwei Möglichkeiten

... und invertieren die Carboxylgruppe.

Mit ein wenig Kosmetik ...

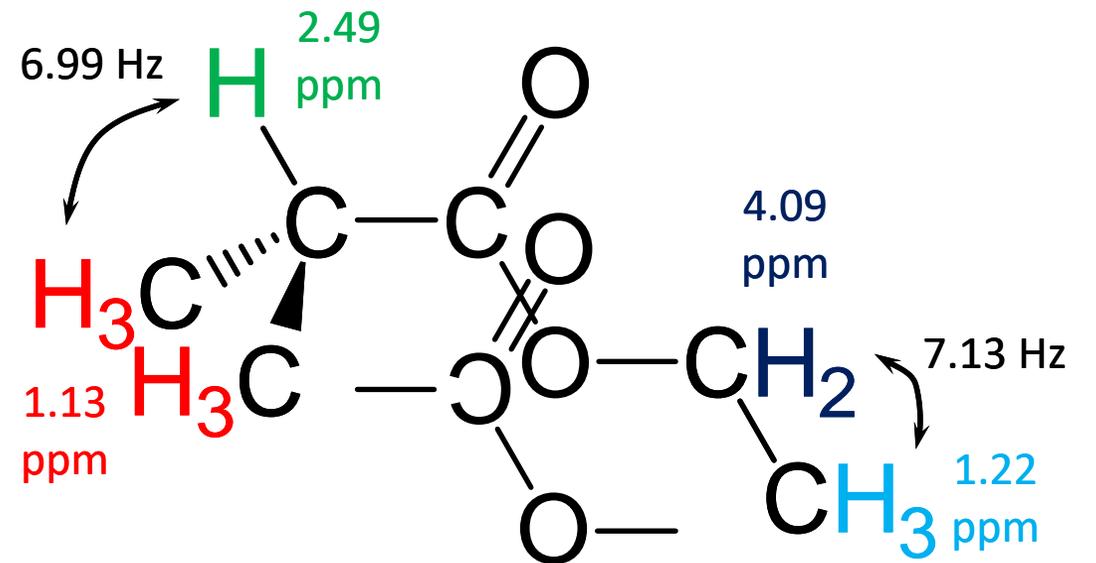
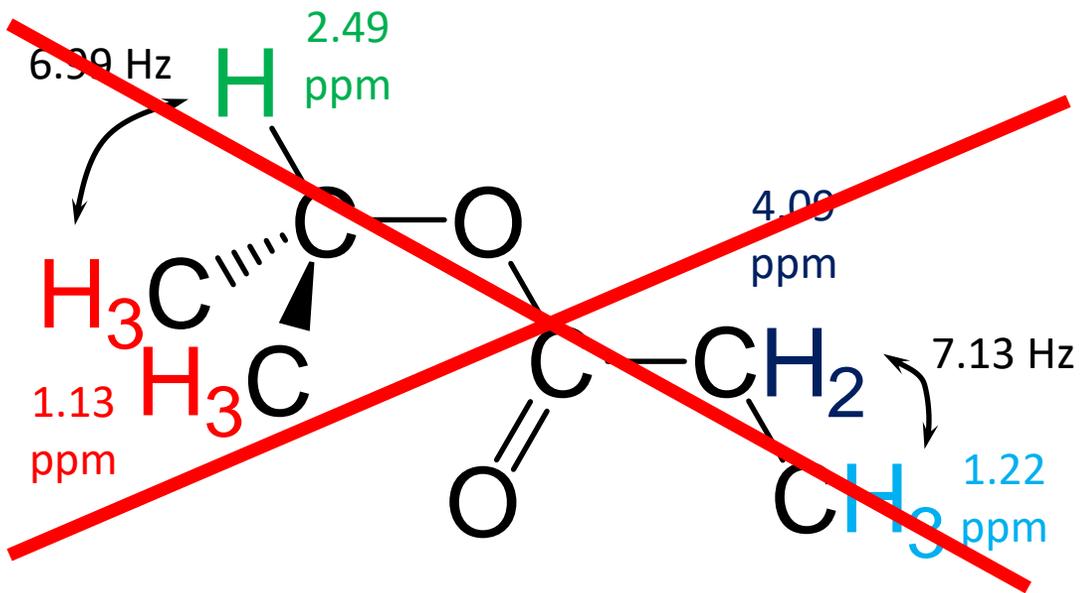


# Fertigstellung

Zwei Möglichkeiten

... passen die Bindungen wieder und ...

... steht auch das Kohlenstoffatom nicht mehr auf dem Kopf.



# Fertigstellung

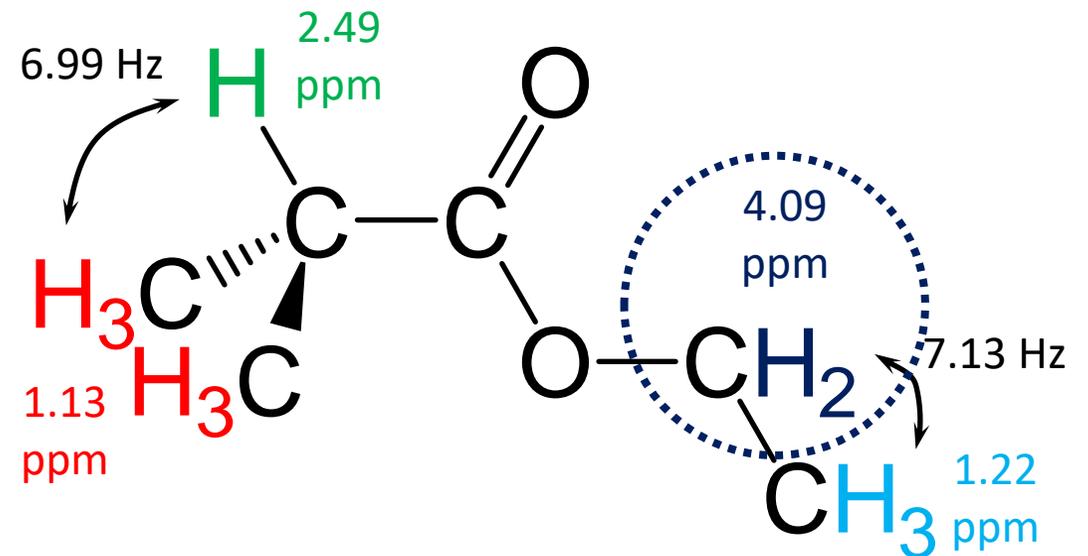
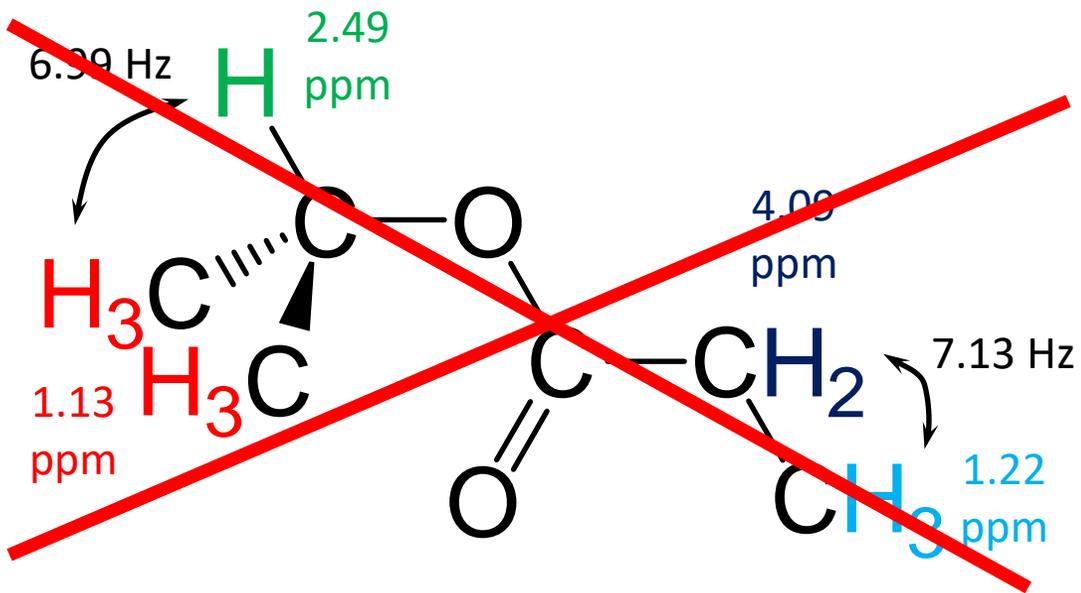
## Zwei Möglichkeiten

Und wie sieht es jetzt mit der Vorhersage der chemischen Verschiebungen für die Protonen der Methylengruppe aus?

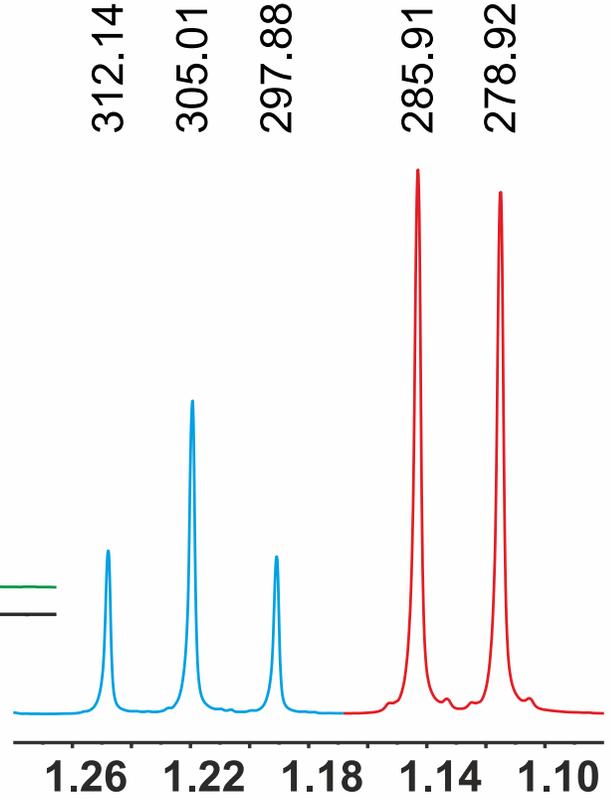
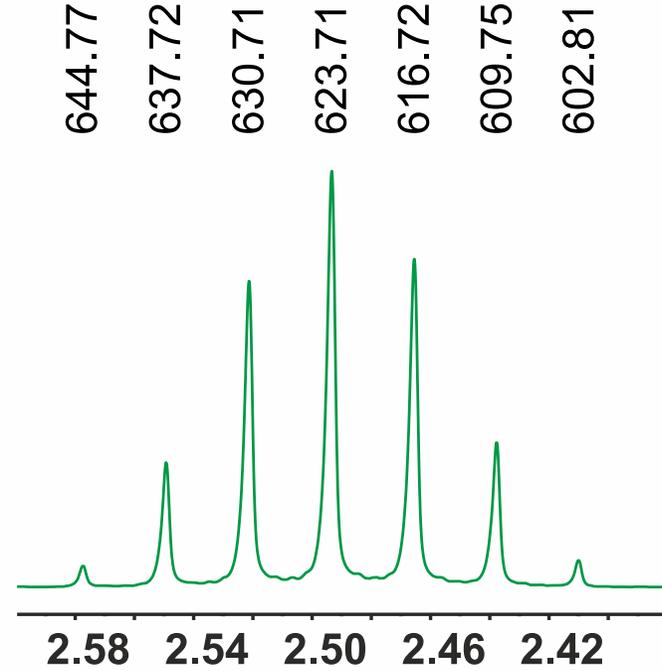
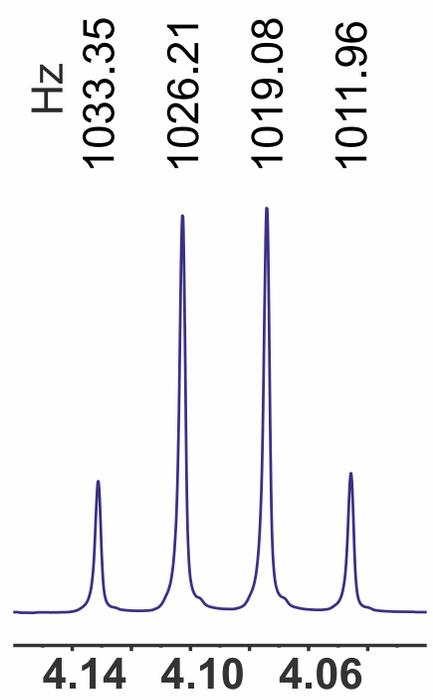
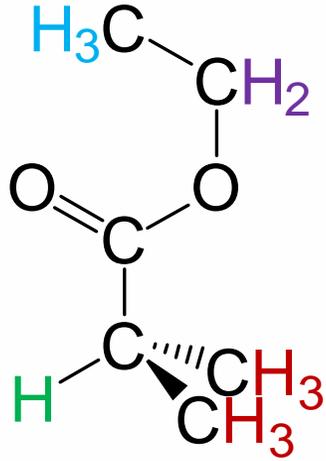
Diesmal ergibt die Abschätzung

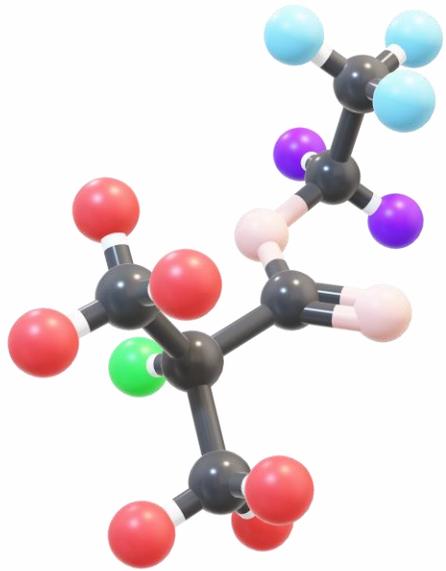
$$\delta = (0.23 + 0.47 + 3.13) \text{ ppm} = 3.83 \text{ ppm}$$

Nicht absolut perfekt, aber sehr viel besser als zuvor bei der linken Struktur.



# Zusammenfassung

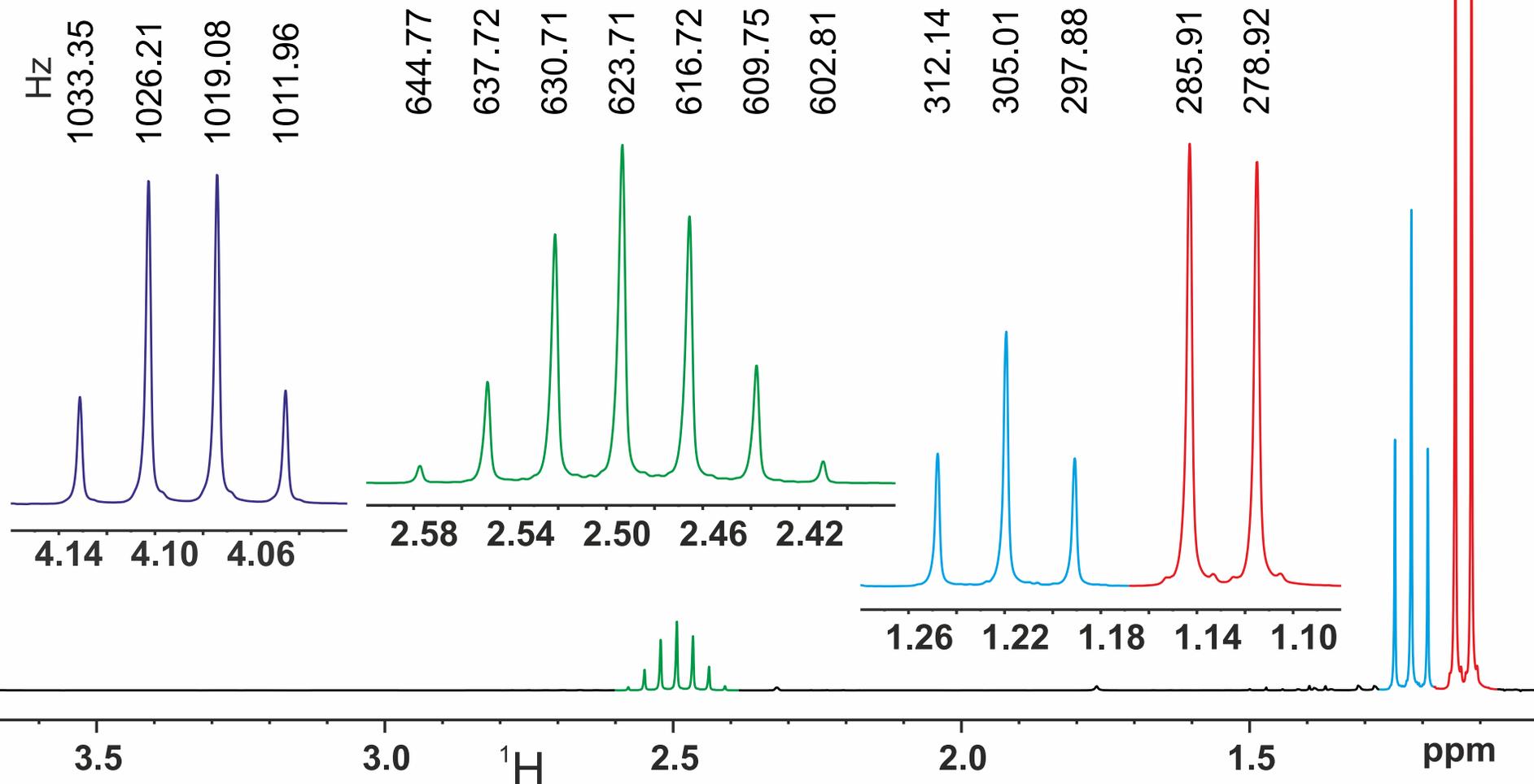




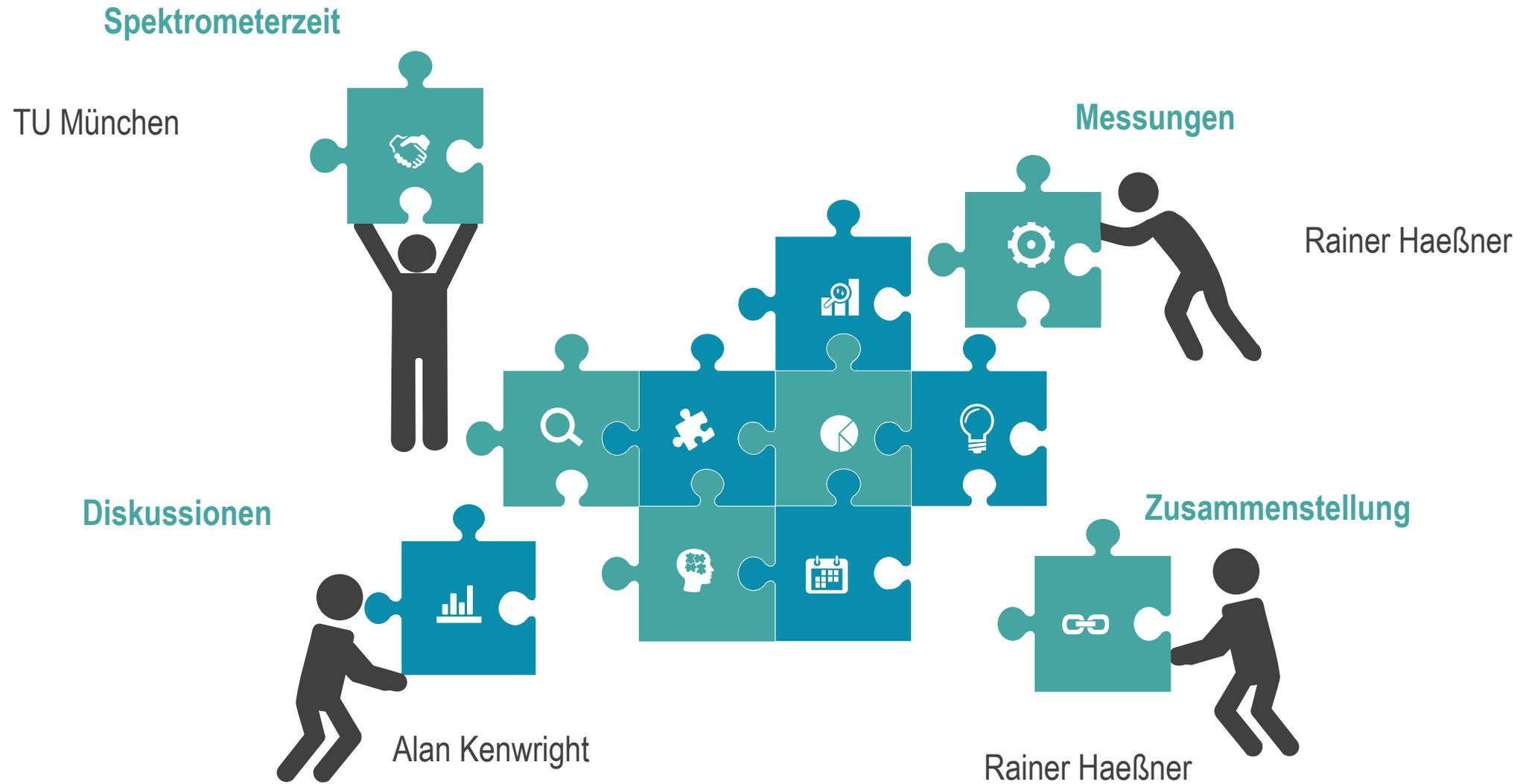
Isobuttersäureethylester

# Zusammenfassung

(3D-Struktur is manipulierbar)



# Beiträge



[Weitere Beispiele ...](#)