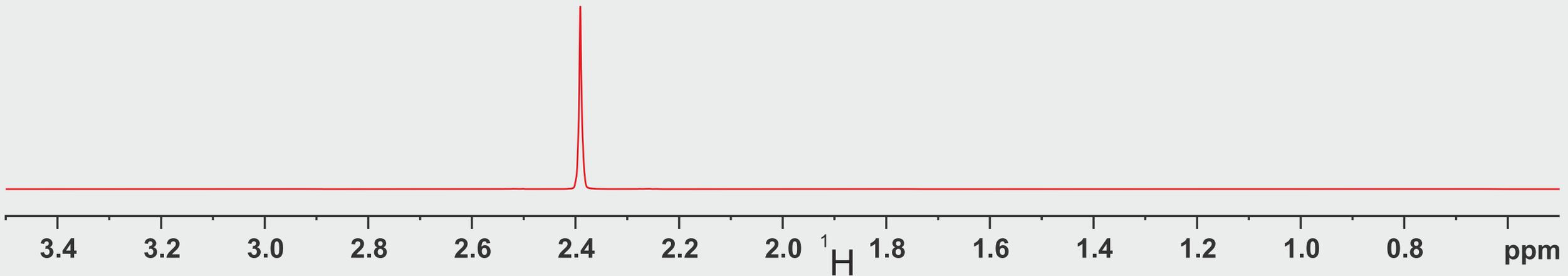
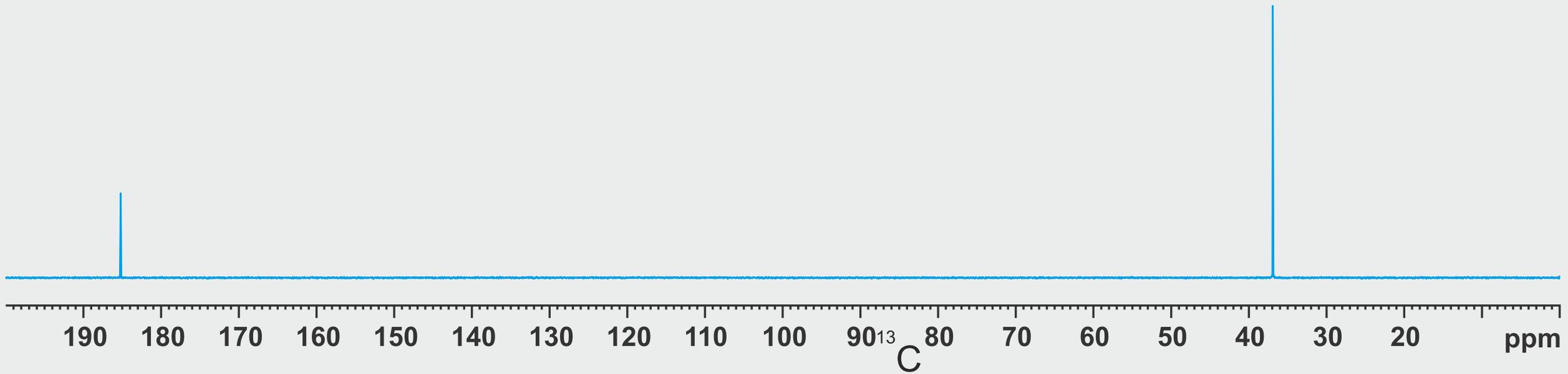


# Übung plus Lösung – Schnellüberblick

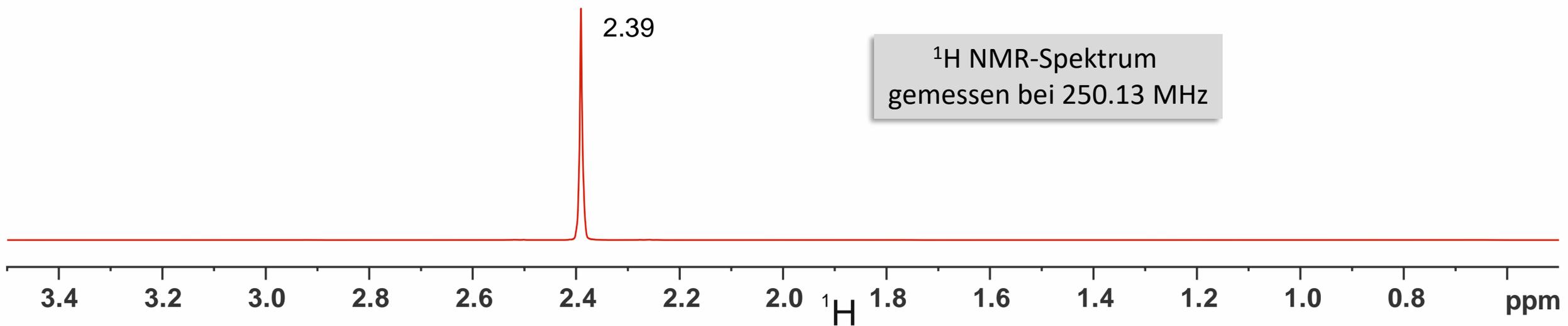
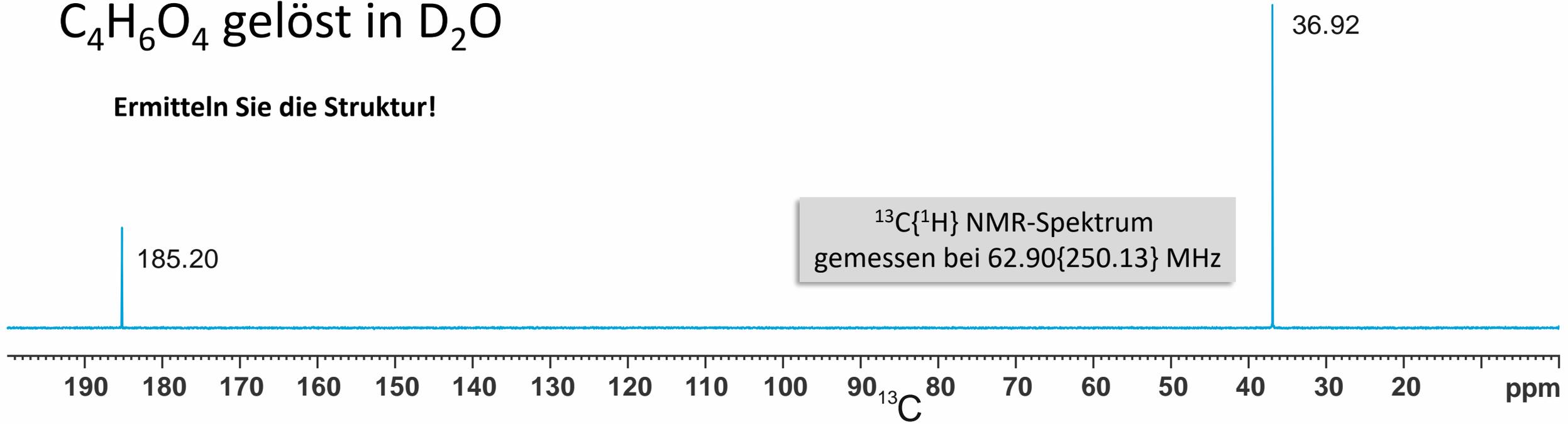
Diese Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

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



$C_4H_6O_4$  gelöst in  $D_2O$

Ermitteln Sie die Struktur!



Erste Ergebnisse:

- zwei Doppelbindungsäquivalente
- **vier** C-Atome, aber nur **zwei** Kohlenstoffsignale im NMR-Spektrum
- **sechs** Protonen, aber nur **ein einziges Singulett**

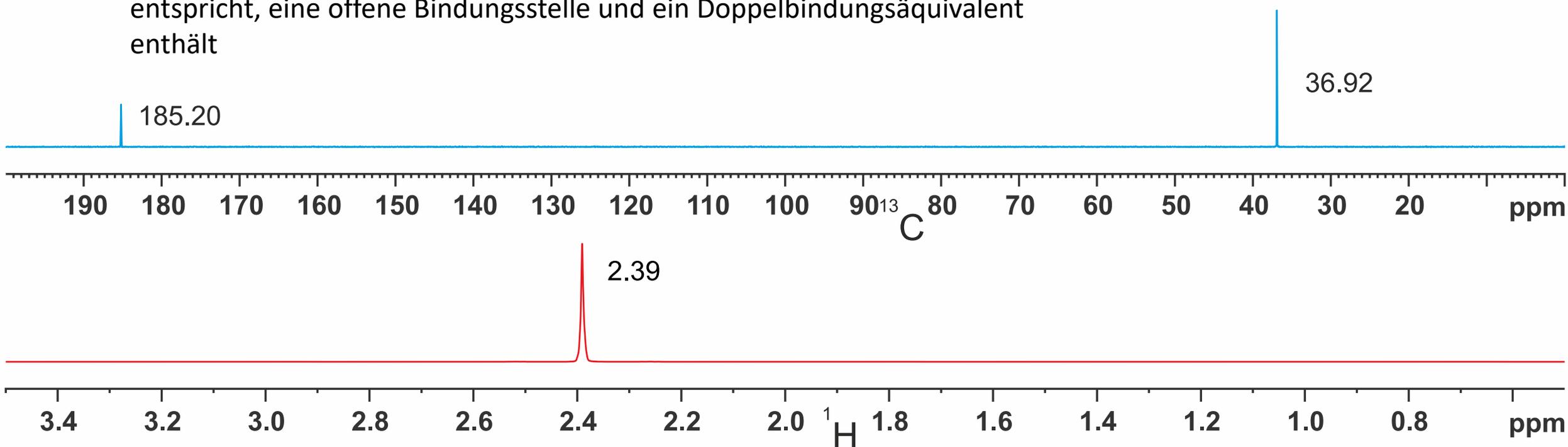
Vermutung:

- ein symmetrische Molekül **R – R**, wobei **– R** der Summenformel  $C_2H_3O_2$  entspricht, eine offene Bindungsstelle und ein Doppelbindungsäquivalent enthält

## Lösung



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



gesucht:  $-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  mit 1 DBÄ

H: 2.39 ppm

C: 36.92 ppm

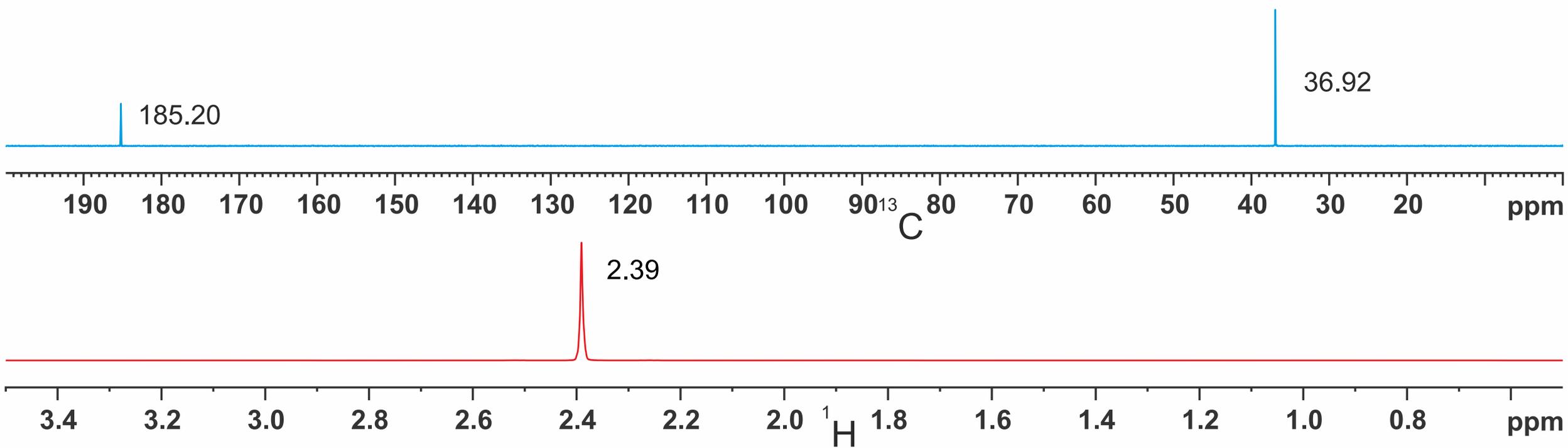
C: 185.20 ppm

Halten wir das gesuchte halbe Molekülfragment und die wenigen bekannten Informationen einmal auf Haftnotizen fest.

## Lösung



$$n_{\text{DBÄ}} = \frac{2n_{\text{C}} - n_{\text{H}} + 2}{2}$$



gesucht:  $-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  mit 1 DBÄ

H: 2.39 ppm

C: 36.92 ppm

C: 185.20 ppm

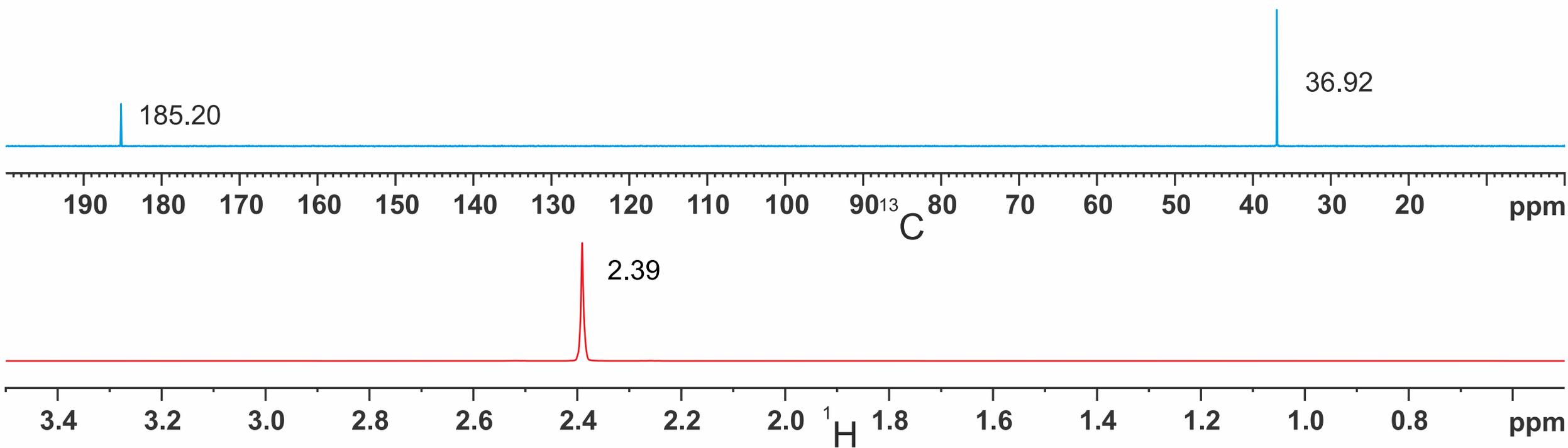
Halten wir das gesuchte halbe Molekülfragment und die wenigen bekannten Informationen einmal auf Haftnotizen fest.

Die informationsarmen Spektren benötigen wir nicht mehr.

## Lösung



$$n_{\text{DBÄ}} = \frac{2n_{\text{C}} - n_{\text{H}} + 2}{2}$$



gesucht:  $-C_2H_3O_2$  mit 1 DBÄ

H: 2.39 ppm

C: 36.92 ppm

C: 185.20 ppm

Halten wir das gesuchte halbe Molekülfragment und die wenigen bekannten Informationen einmal auf Haftnotizen fest.

Die informationsarmen Spektren benötigen wir nicht mehr.

Das Kohlenstoffsignal bei 185.20 ppm fällt sofort auf.

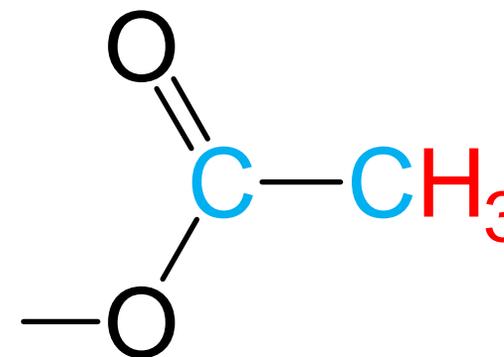
Das ist natürlich eine Carbonylgruppe.

Eine kleine Zwischenrechnung:

- gesucht:  $-C_2H_3O_2$  + 1 DBÄ
- gefunden:  $-CO-$  + 1 DBÄ
- es fehlt:  $CH_3O$  ohne DBÄ

Auf den ersten Blick sieht das entweder wie eine Methoxygruppe oder ein einzelnes Sauerstoffatom plus Methylgruppe aus. Versuchen wir es einmal mit der zweiten Version. Ein Blick in Übersichtstabellen der chemischen Verschiebungen lässt etwa die gemessenen Werte sowohl im Kohlenstoff- als auch im Protonenbereich erwarten.

Aber ...



gesucht:  $-C_2H_3O_2$  mit 1 DBÄ

H: 2.39 ppm

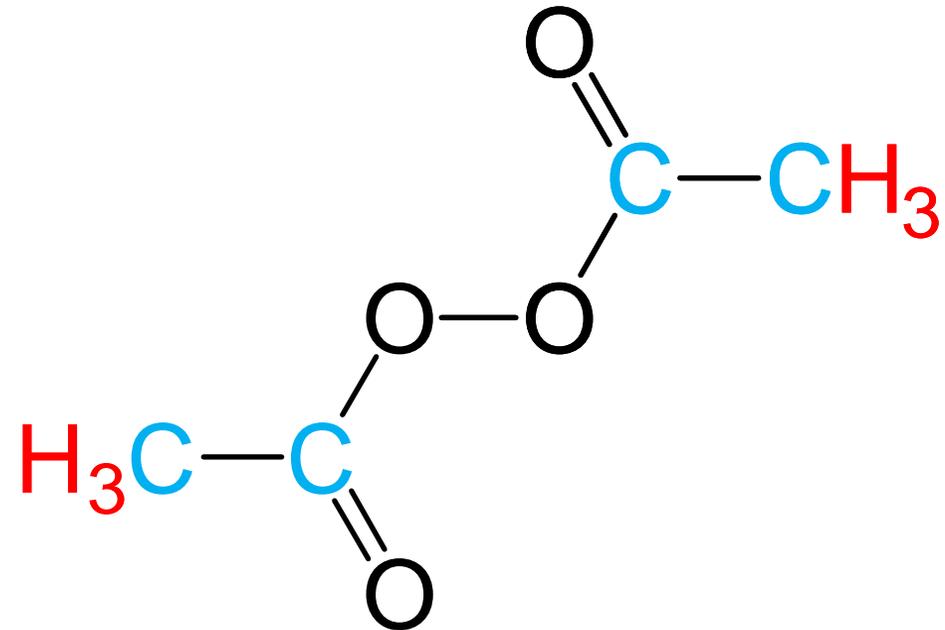
C: 36.92 ppm

C: 185.20 ppm

... das war ja nur das halbe Molekül und nach dem Hinzufügen der spiegelbildlichen zweiten Hälfte erhält man eine reichlich explosiv aussehende Verbindung.

Natürlich ist „reichlich explosiv“ keine spektroskopisch relevante Größe. Dennoch bieten sich eine offensichtliche und zwei weniger offensichtliche Permutationsmöglichkeiten an, die wir zunächst einmal testen können.

Am einfachsten erscheint der Tausch von  $-O-$  und  $-CO-$ .  
Probieren wir das einmal aus.



H : 2.39 ppm

C : 36.92 ppm

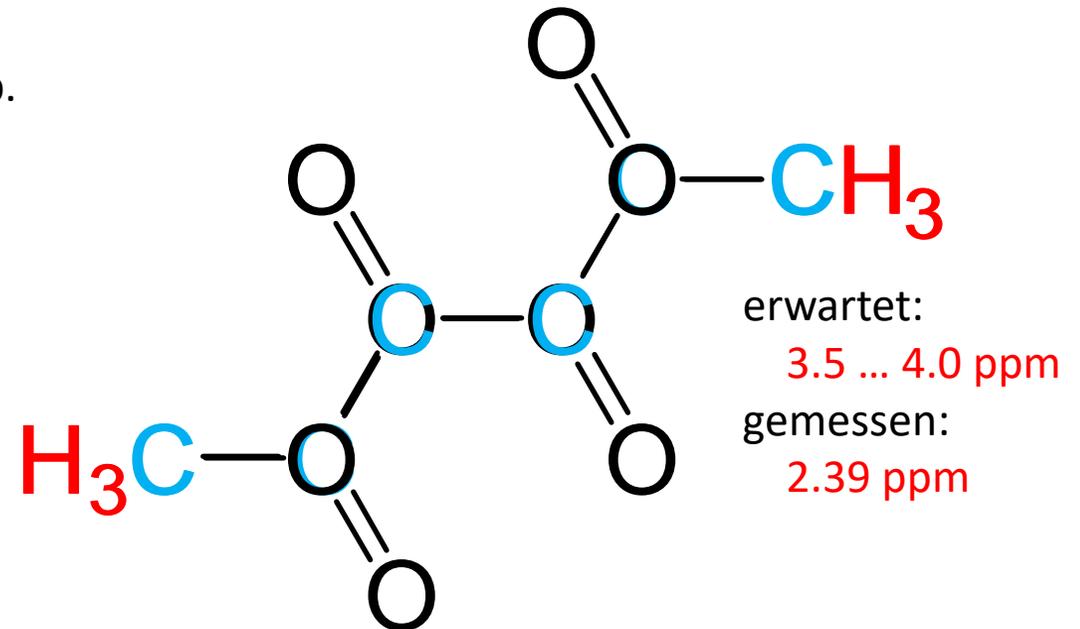
C : 185.20 ppm

Nach diesem molekülinternem Tausch hätten wir Oxalsäuredimethylester, eine sehr häufig genutzte Verbindung.

Leider passt diese Verbindung überhaupt nicht mit den Messdaten zusammen. Ein schneller Blick in eine Übersichtstabelle der chemischen Verschiebungen, zu finden in vielen Büchern über NMR-Spektroskopie, lässt für die Protonen der Methoxygruppe eine chemische Verschiebung von 3.5 ... 4.0 ppm erwarten.

Dieser Wert weicht signifikant von den gemessenen 2.39 ppm ab.

Wir können aber noch einige Atome verschieben, auch, wenn das nicht auf den ersten Blick offensichtlich ist. Ändern wir zunächst einmal die Schreibweise der Methylgruppen. Die neue Schreibweise mag vielleicht erst einmal etwas merkwürdig aussehen.



H : 2.39 ppm

C : 36.92 ppm

C : 185.20 ppm

In dieser etwas merkwürdigen Schreibweise bieten sich jetzt die Fragmente – CH<sub>2</sub> – und – O – zum gegenseitigen Tausch an.

Ja, aber ... jetzt gibt es zwei verschiedene Protonengruppen im Verhältnis **2 : 1**?

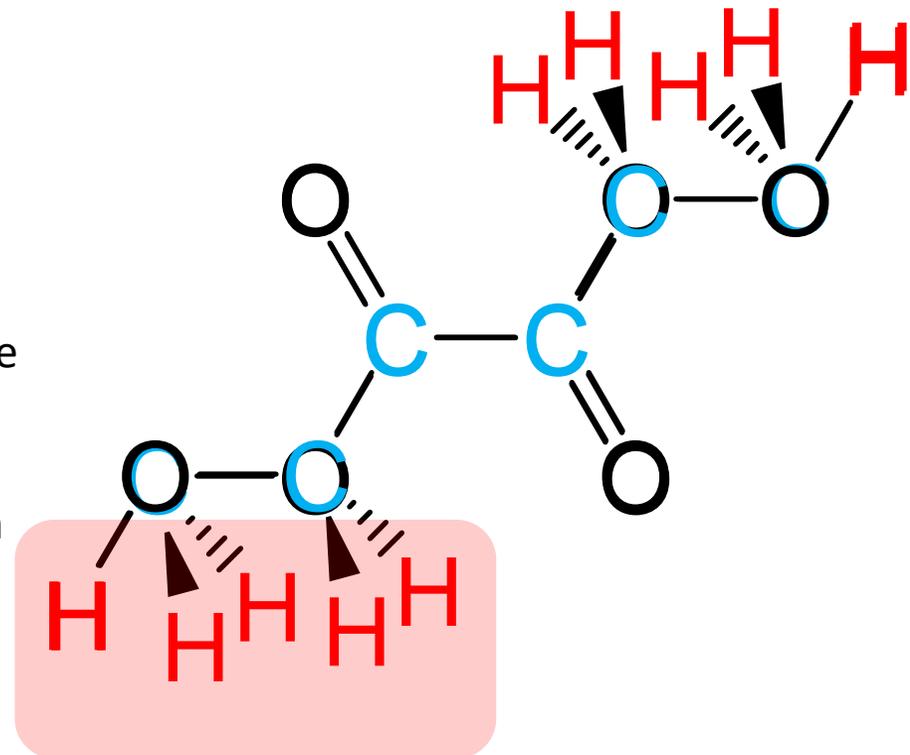
An dieser Stelle empfiehlt sich ein nochmaliger Blick auf die Aufgabenstellung. Ein kleines Detail ist vielleicht untergegangen.

Lösungsmittel: **D<sub>2</sub>O!**

Was heißt das?

Die Konzentration der Probe beträgt vielleicht 10 mMol, damit die Konzentration an OH-Gruppen 20 mMol. Die Konzentration der OD-Gruppen in D<sub>2</sub>O beträgt 110 Mol.

Wegen des großen Deuteriumüberschusses werden die chemisch leicht austauschbaren OH-Protonen nahezu vollständig in OD-Gruppen umgewandelt, die kein Signal im Protonenspektrum ergeben.



H : 2.39 ppm

C : 36.92 ppm

C : 185.20 ppm

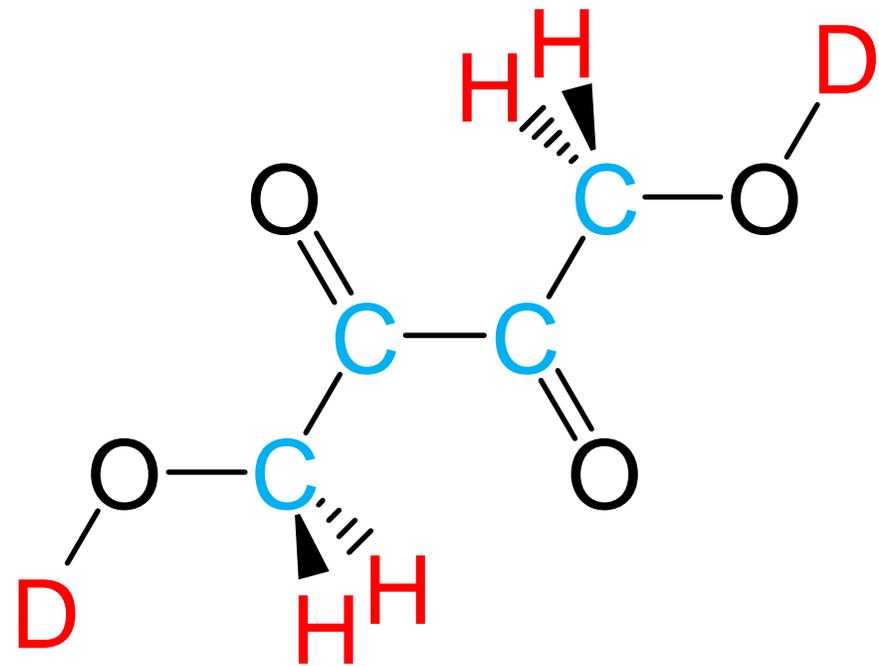
Natürlich sind die OH-Protonen nicht verschwunden. Sie tauchen in Form von HOD bei etwa 4.7 ppm auf und damit nicht im hier dargestellten Bereich.

Für die Abschätzung der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen bietet sich die Schoolery-Regel an. Die Abschätzung liefert

$$\delta(\text{CH}_2) = 1.70 \text{ ppm} + 2.56 \text{ ppm} = 4.26 \text{ ppm}$$

und weicht damit fast 2 ppm vom Messwert (2.39 ppm, siehe Haftnotiz) ab.

Eine Permutationsmöglichkeit hätten wir aber noch.



H : 2.39 ppm

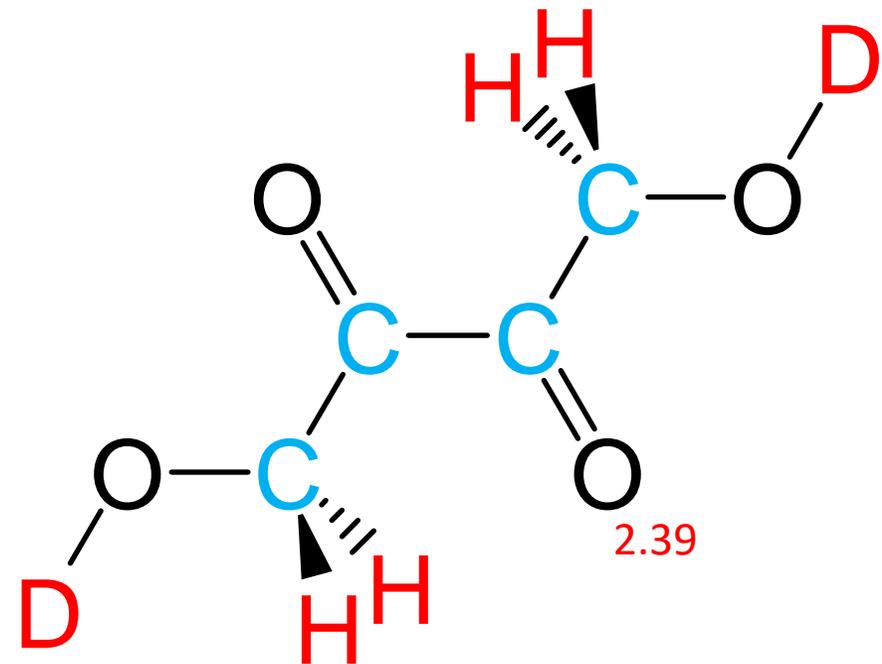
C : 36.92 ppm

C : 185.20 ppm

Eine erneute Abschätzung der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen mit der Schoolery-Regel liefert jetzt

$$\delta(\text{CH}_2) = 0.47 \text{ ppm} + 1.55 \text{ ppm} = 2.12 \text{ ppm}$$

und kommt dem Messwert (2.39 ppm, siehe Haftnotiz) sehr nahe.

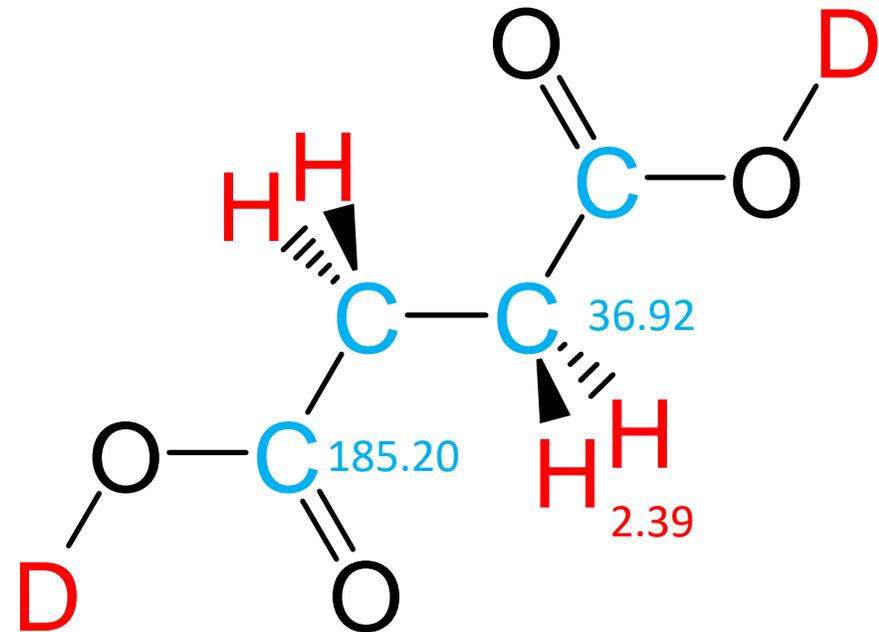


C : 36.92 ppm

C : 185.20 ppm

Die Zuordnung der beiden Kohlenstoffsignale ist einfach.

Für die OH/OD-Gruppen ist wegen des chemischen Austausches keine Zuordnung möglich.



# Beiträge

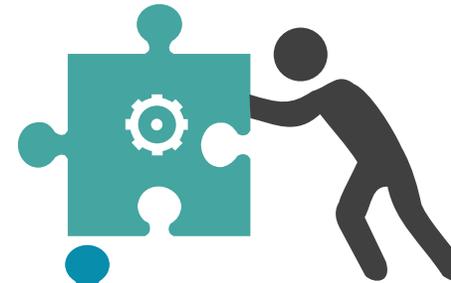
## Spektrometerzeit

University of Wisconsin-Madison  
(BioMagResBank)



## Messungen

Francisca Jofre,  
Mark E. Anderson,  
John L. Markley



## Diskussionen



Alan Kenwright

## Zusammenstellung



Rainer Haeßner

[Weitere Beispiele ...](#)