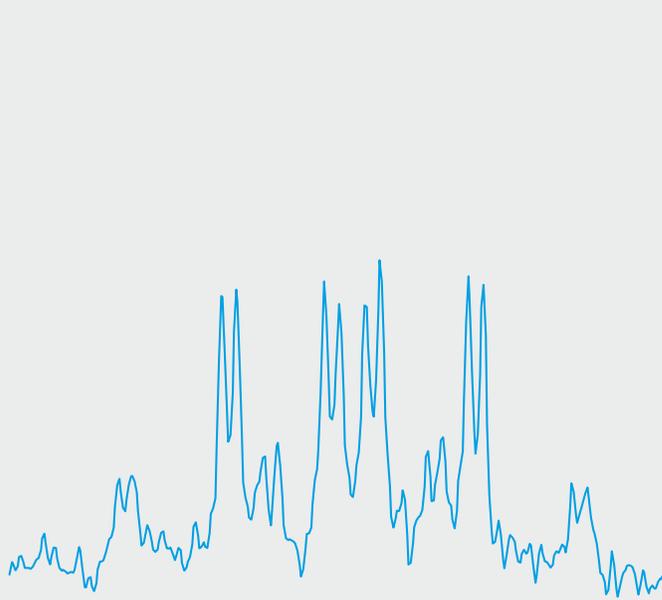


Übung plus Lösung – Schnellüberblick

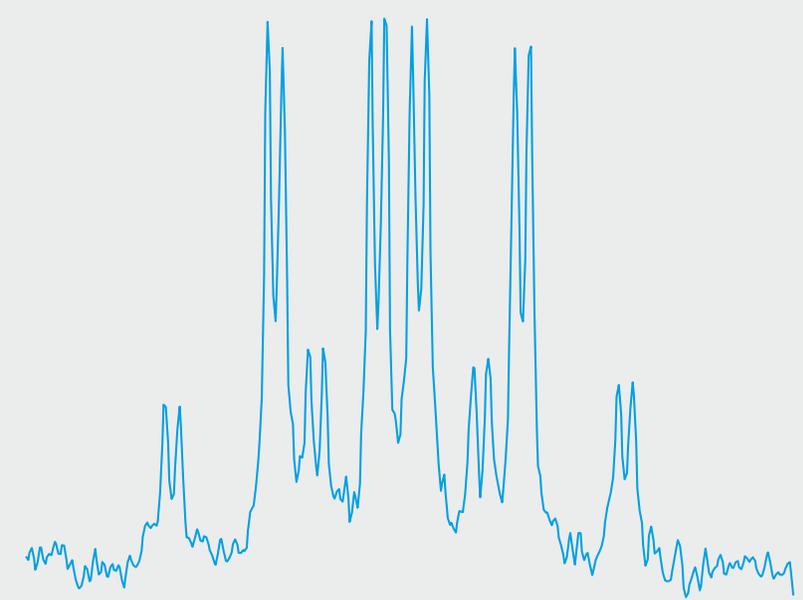
Diese Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

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

4142.24
4141.67
4137.70
4137.04
4135.83
4135.23
4133.16
4132.48
4131.34
4130.69
4128.61
4127.94
4126.79
4126.14
4122.21



Hz
3999.27
3998.63
3994.72
3994.07
3992.92
3992.25
3990.17
3989.52
3988.36
3987.70
3985.62
3984.99
3983.80
3983.15
3979.23
3978.61



step



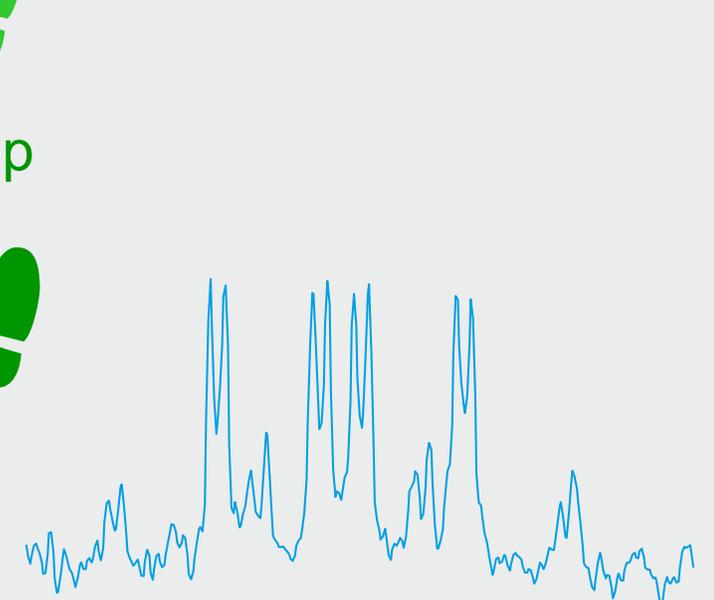
by



step

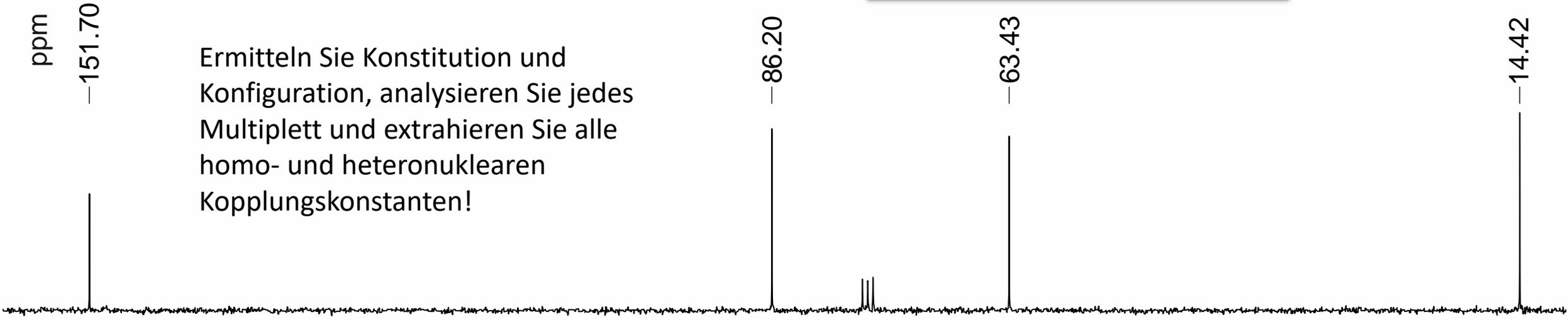


3851.72
3851.07
3849.94
3849.22
3847.19
3846.54
3845.36
3844.72
3842.63
3842.04
3840.83
3840.17
3835.68



C_4H_8O gelöst in $CDCl_3$

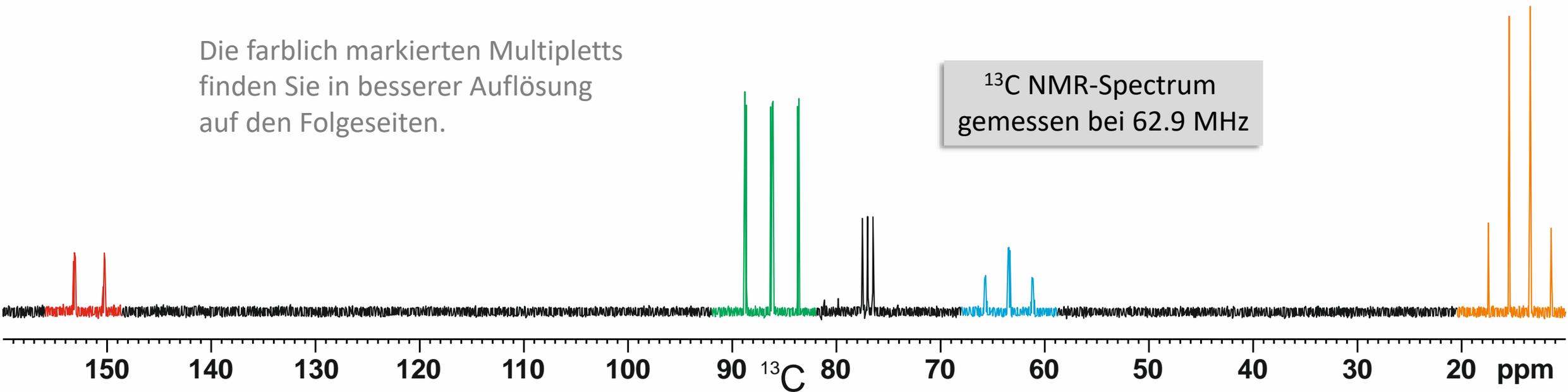
$^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektrum
gemessen bei 62.9{250.13} MHz



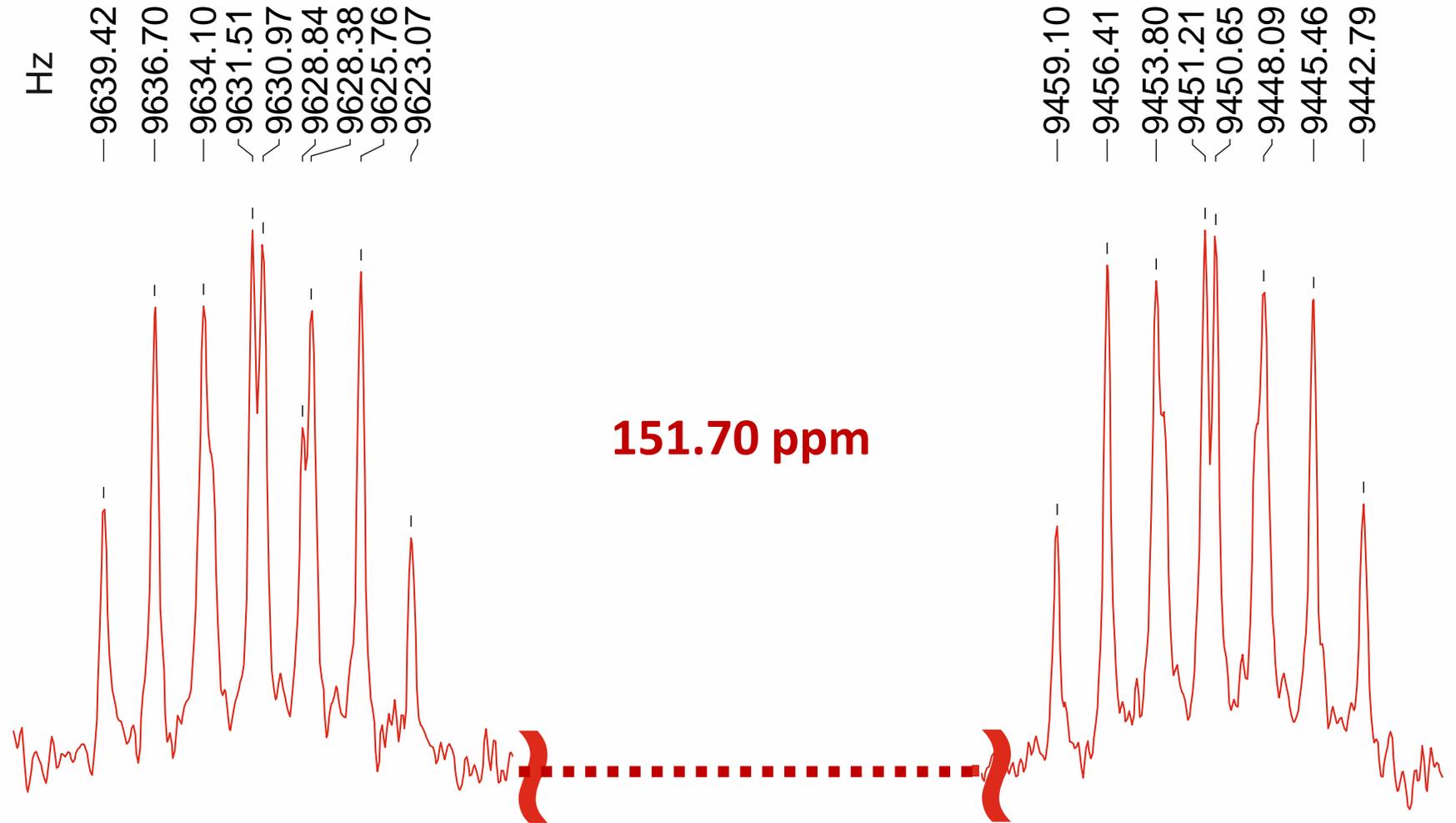
Ermitteln Sie Konstitution und Konfiguration, analysieren Sie jedes Multipllett und extrahieren Sie alle homo- und heteronuklearen Kopplungskonstanten!

Die farblich markierten Multipletts finden Sie in besserer Auflösung auf den Folgeseiten.

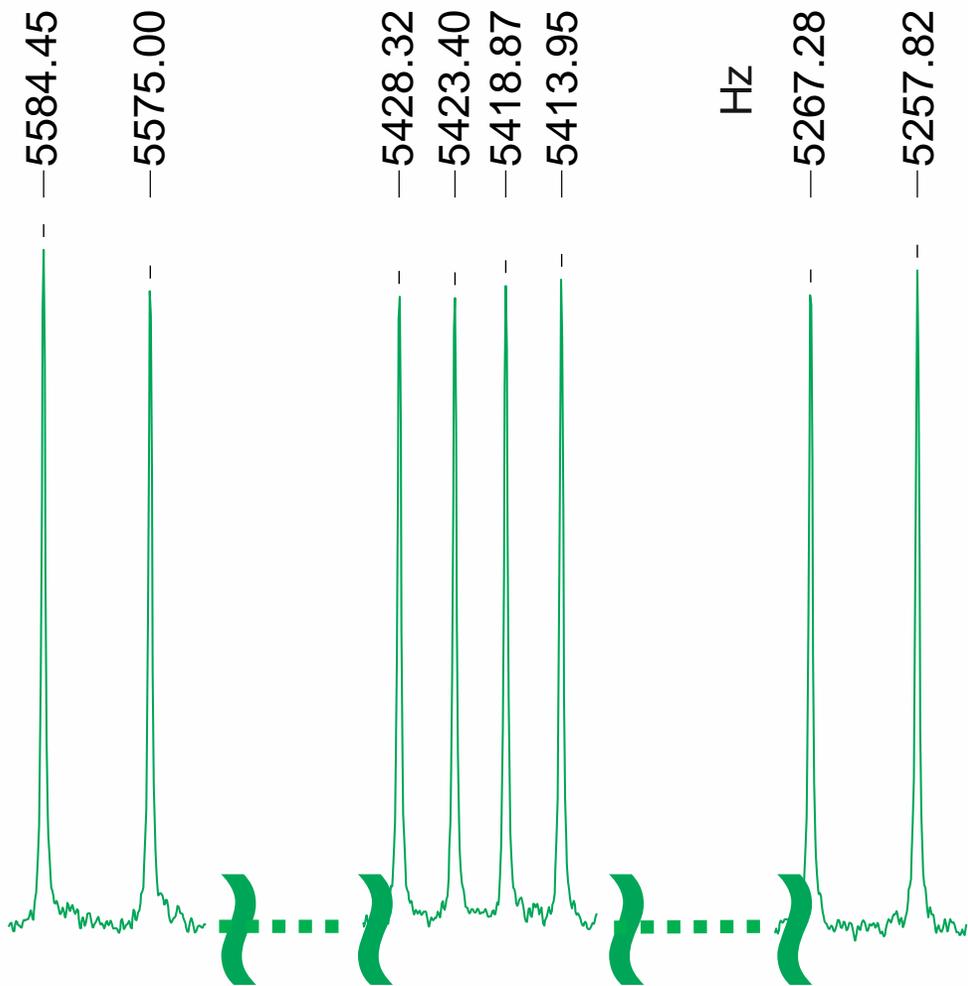
^{13}C NMR-Spektrum
gemessen bei 62.9 MHz



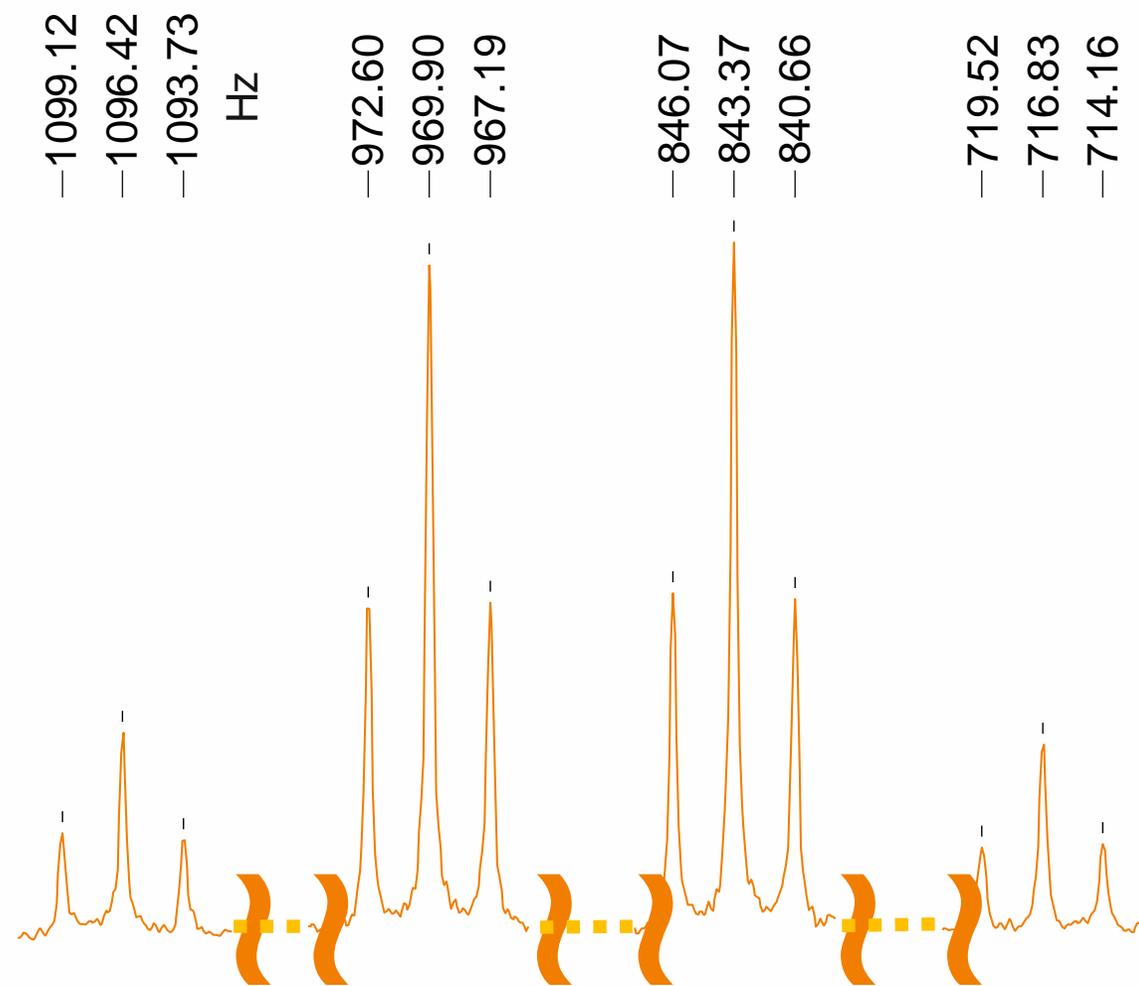
Um den verfügbaren Platz optimal zu nutzen wurden Bereiche innerhalb der Multipletts ausschließlich mit verrauschter Basislinie durch das Symbol <---> ersetzt. Das Symbol ersetzt immer ca. 100 Hz Spektrenbreite.



86.20 ppm



14.42 ppm

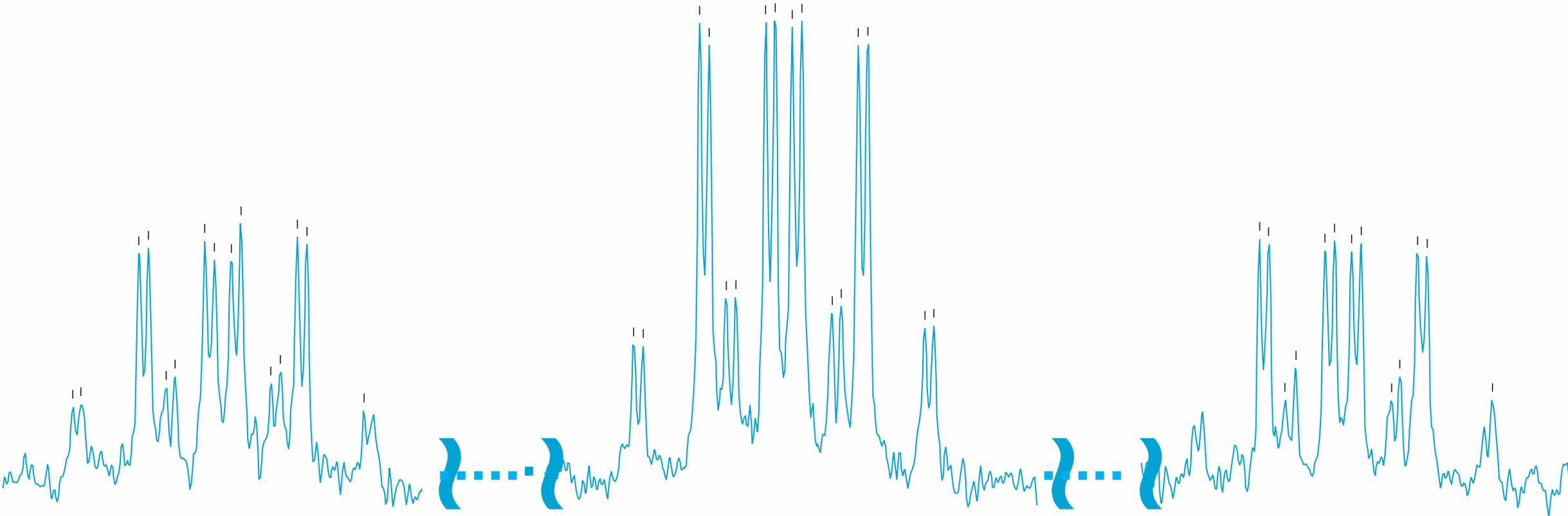


63.43 ppm

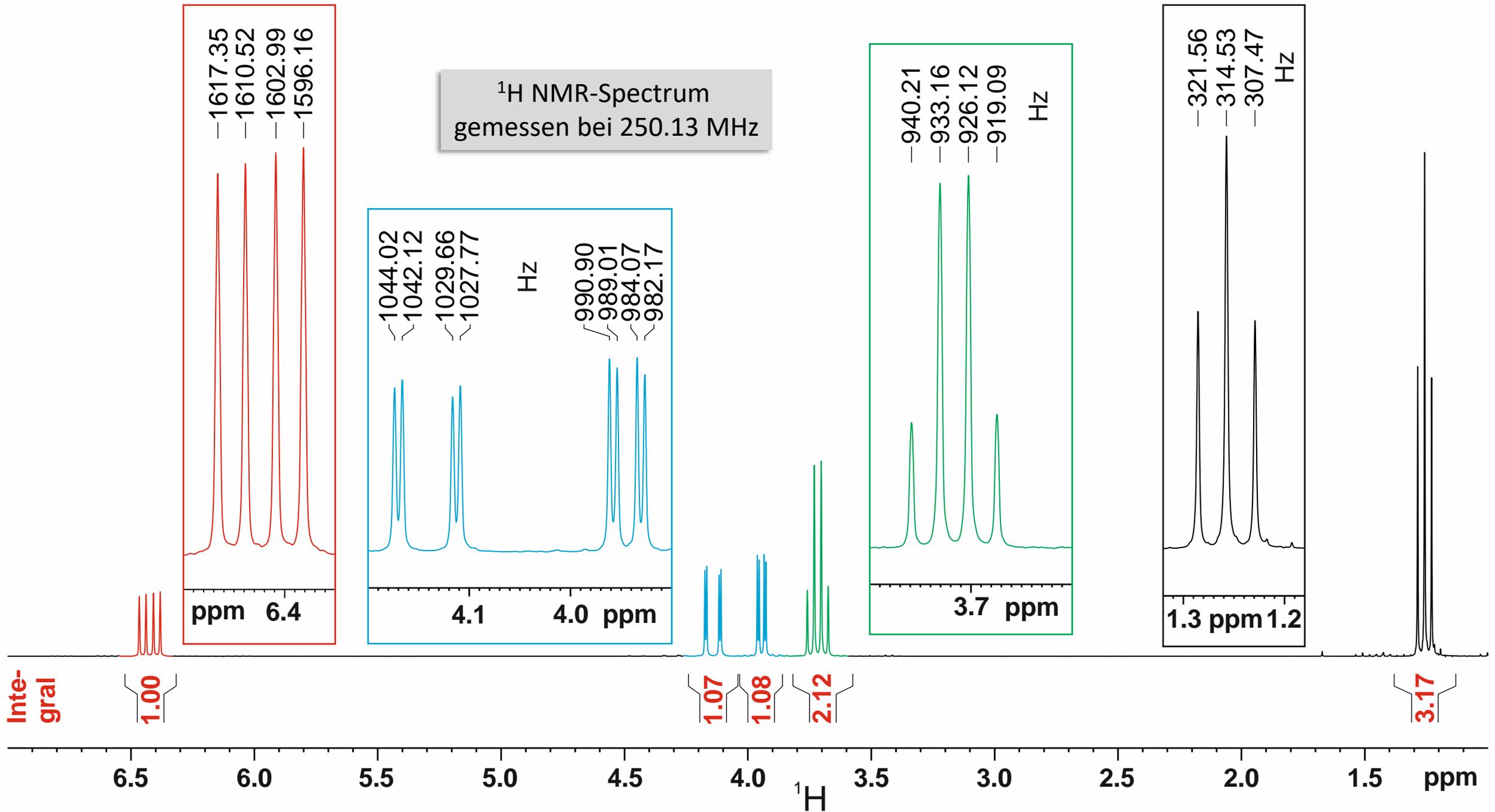
4142.24
4141.67
4137.70
4137.04
4135.83
4135.23
4133.16
4132.48
4131.34
4130.69
4128.61
4127.94
4126.79
4126.14
4122.21

Hz
3999.27
3998.63
3994.72
3994.07
3992.92
3992.25
3990.17
3989.52
3988.36
3987.70
3985.62
3984.99
3983.80
3983.15
3979.23
3978.61

3851.72
3851.07
3849.94
3849.22
3847.19
3846.54
3845.36
3844.72
3842.63
3842.04
3840.83
3840.17
3835.68



¹H NMR-Spectrum
gemessen bei 250.13 MHz



Erste Informationen

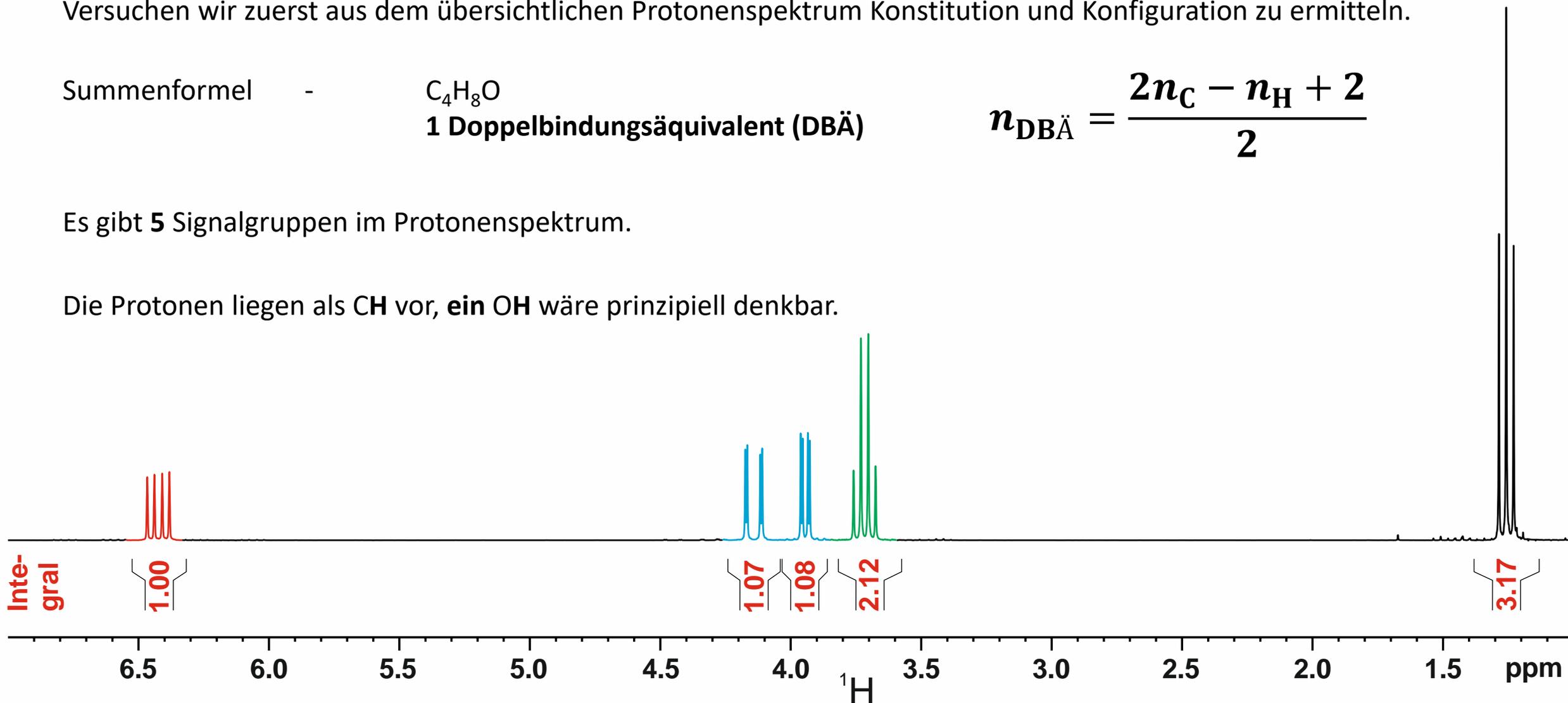
Versuchen wir zuerst aus dem übersichtlichen Protonenspektrum Konstitution und Konfiguration zu ermitteln.

Summenformel - C_4H_8O
1 Doppelbindungsäquivalent (DBÄ)

$$n_{\text{DBÄ}} = \frac{2n_C - n_H + 2}{2}$$

Es gibt **5** Signalgruppen im Protonenspektrum.

Die Protonen liegen als **CH** vor, **ein OH** wäre prinzipiell denkbar.



Integration

gemessene Integrale der 5 Signalgruppen

1.00

1.07

1.08

2.12

3.17

Summe der Integrale

8.44

Anzahl der Protonen laut Summenformel

8

Proportionalitätskoeffizient

0.95 (8 / 8.44)

Protonenanzahl je Signalgruppe

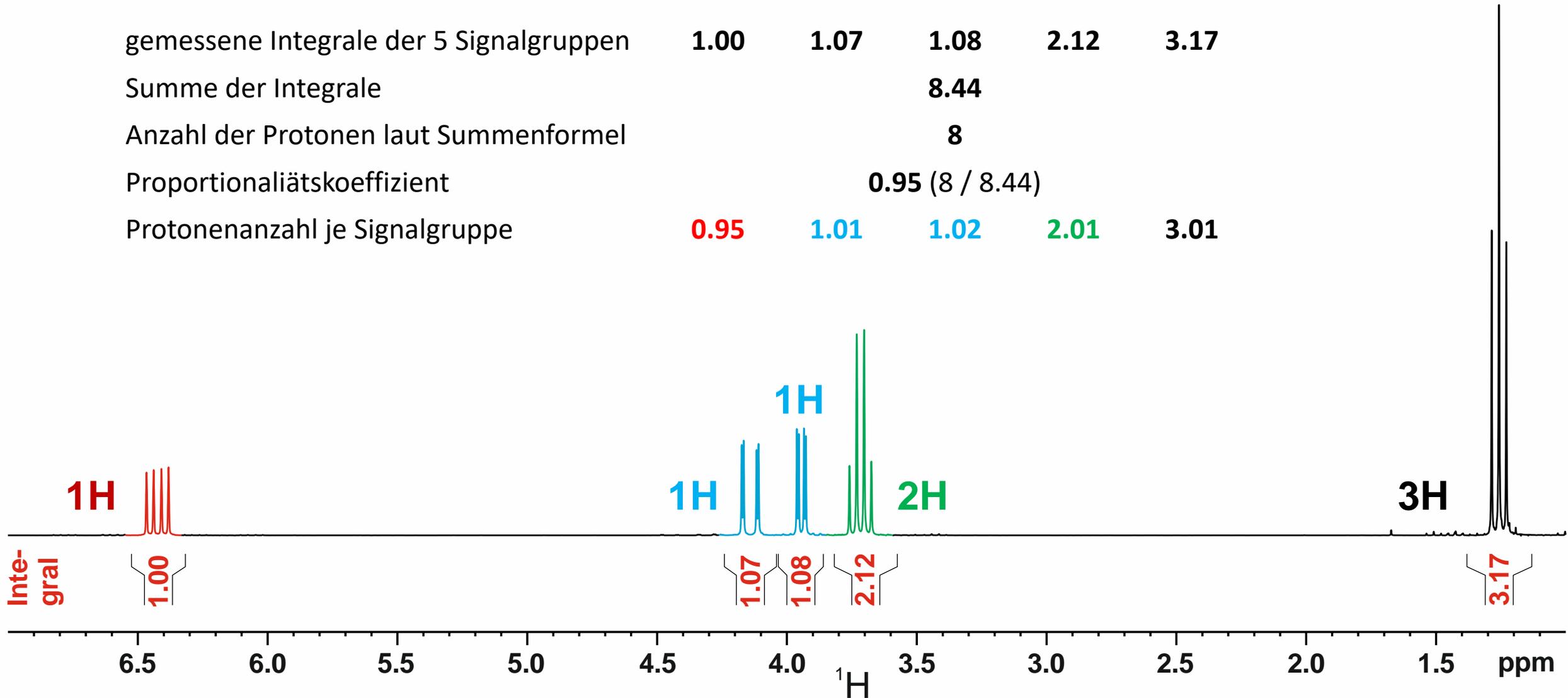
0.95

1.01

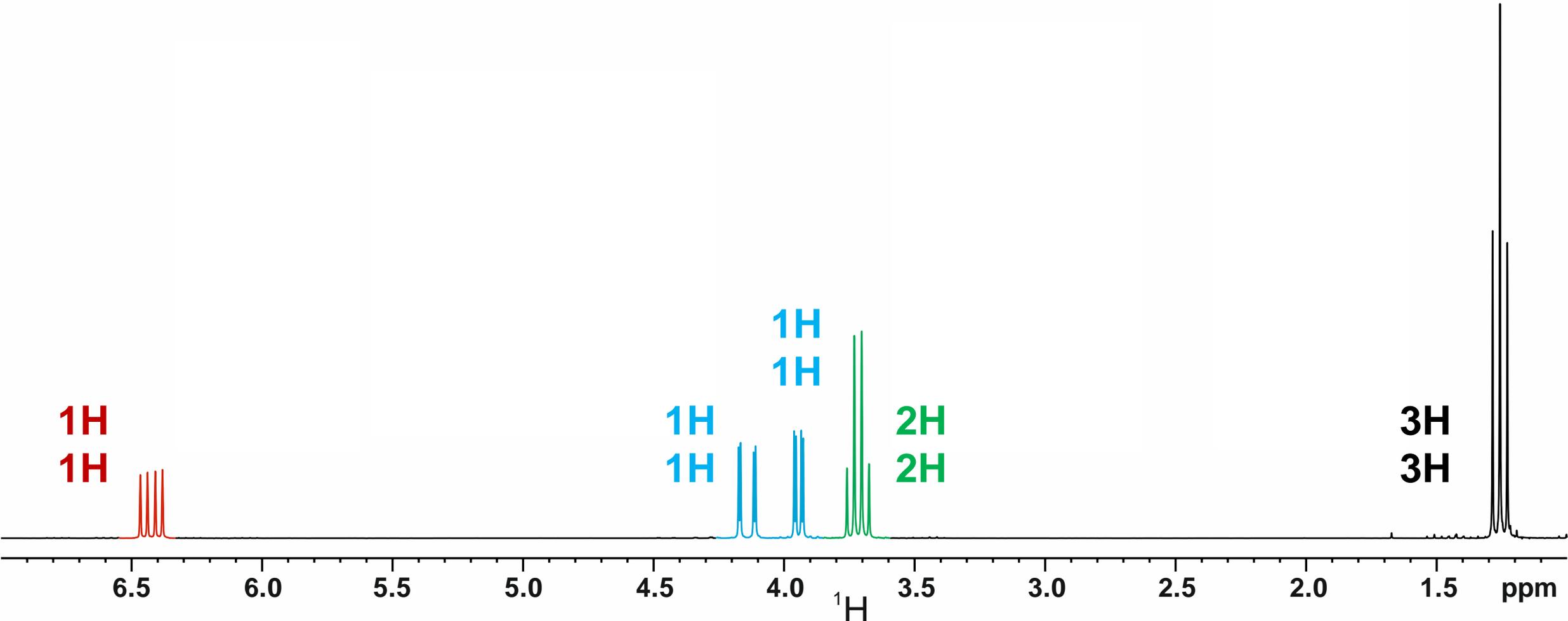
1.02

2.01

3.01

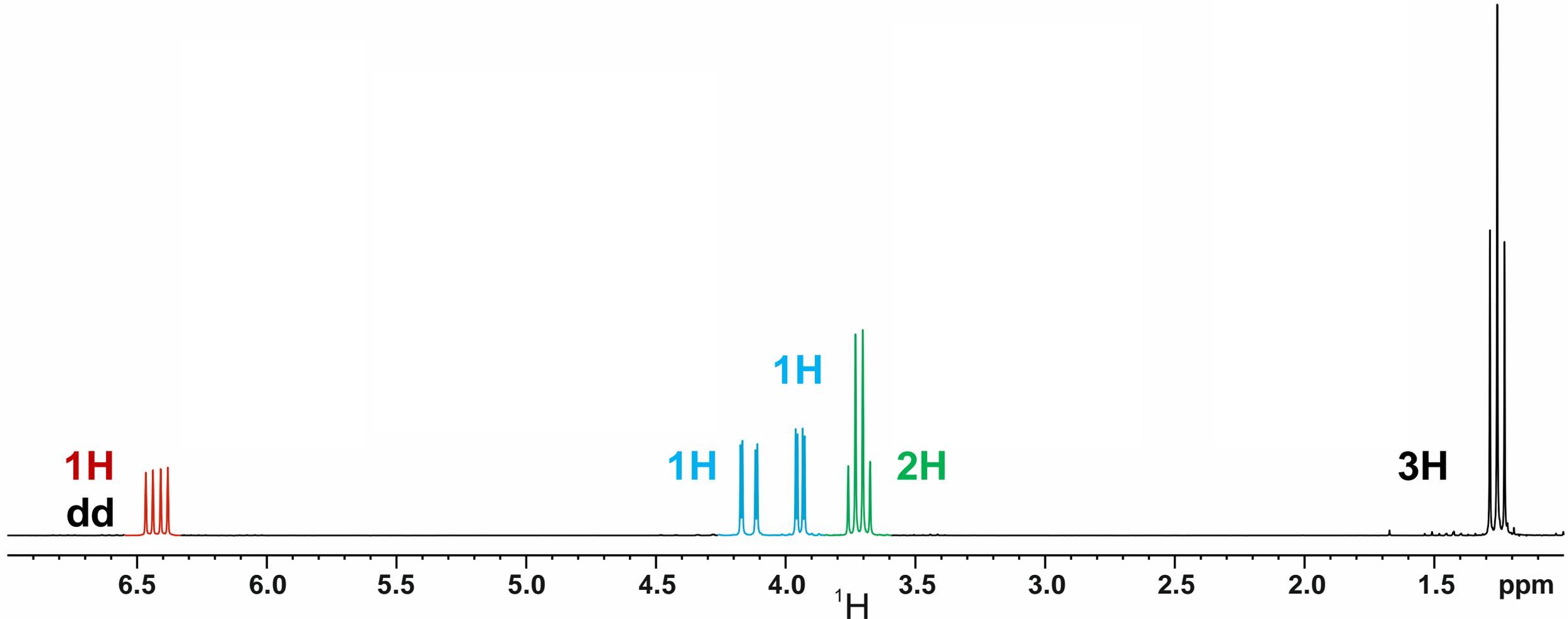


Multiplettstruktur



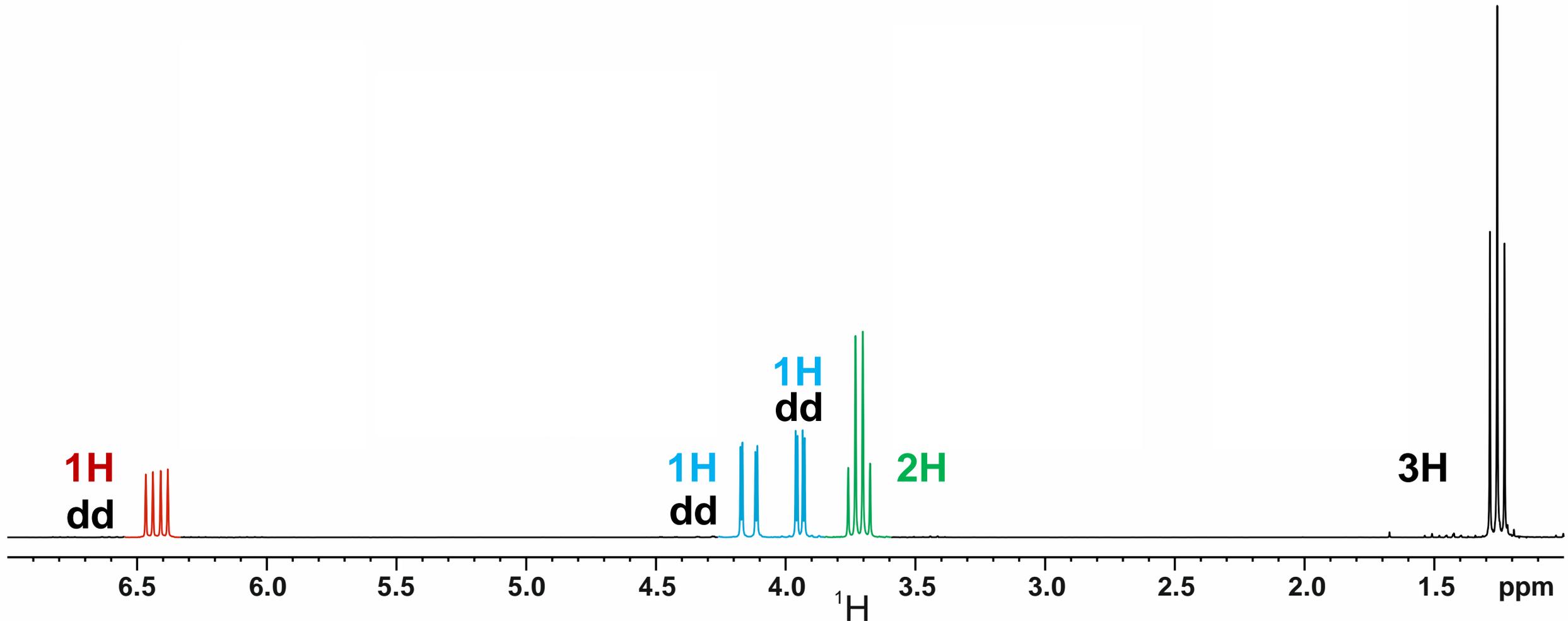
Multiplettstruktur

Das Multiplett bei ca. **6.4 ppm** ist ein Dublett von Dubletts (**dd**). Für vier Linien mit nahezu identischer Intensität gibt es keine andere Möglichkeit, wenn nur Kerne mit $I = \frac{1}{2}$ als Kopplungspartner zur Verfügung stehen.



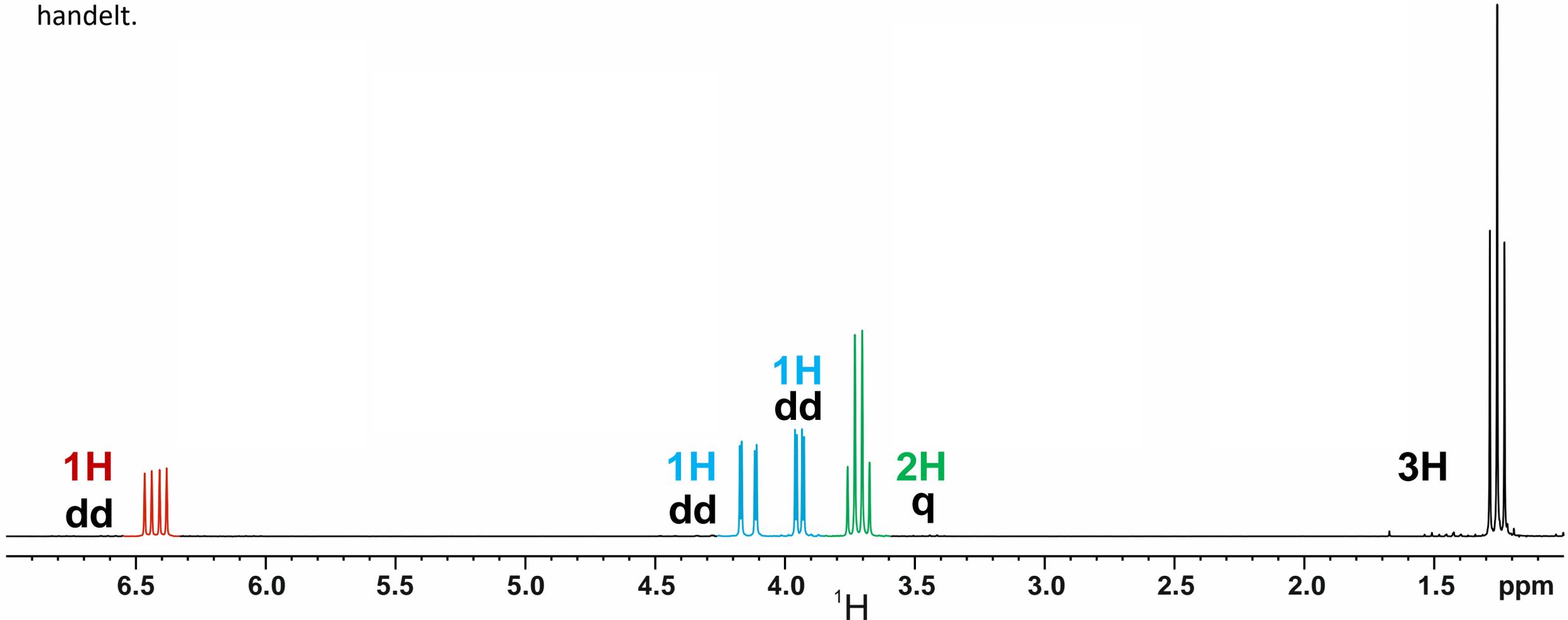
Multipllettstruktur

Bei ca. 4.15 ppm und bei ca. 3.95 ppm gibt es auch jeweils ein Dublett von Dubletts (**dd**). Es gilt die gleiche Begründung.



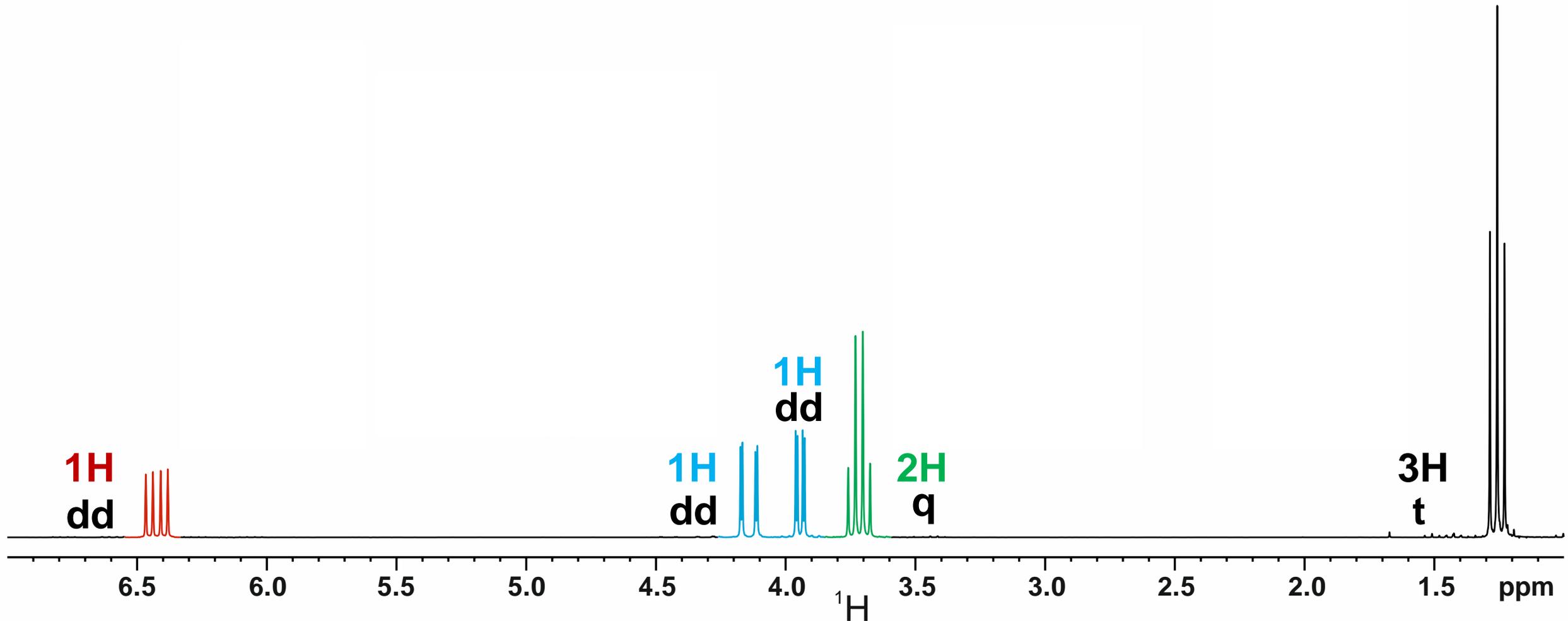
Multipllettstruktur

Bei ca. 3.8 ppm findet man ein sauberes Quartett (q) im Intensitätsverhältnis der einzelnen Linien von **1 : 3 : 3 : 1**. Bei einfachen Multipletts gehorcht das Verhältnis der Intensität der einzelnen Linien zueinander einer Binomialverteilung, solange es sich um Kopplungspartner mit $I = \frac{1}{2}$ handelt.



Multiplettstruktur

Es verbleibt ein Triplett (**t**) mit drei Einzellinien im Intensitätsverhältnis von **1 : 2 : 1** bei ca. 1.3 ppm.



Multiplettanalyse

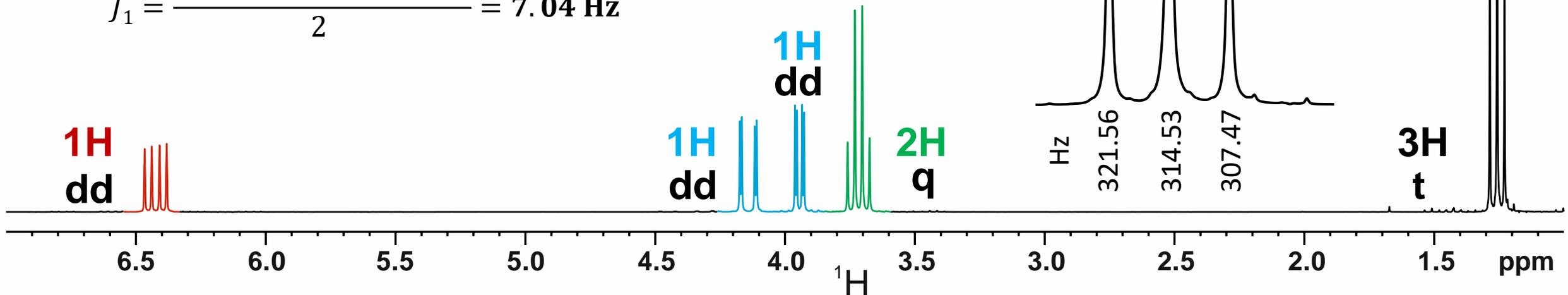
Bei dem höchstfeldigen Multiplett bei ca. 1.3 ppm kann es sich nur um eine Methylgruppe handeln. OH_3 ist schlecht möglich.

Ermitteln wir zuerst den genauen Wert der chemischen Verschiebung

$$\delta_1 = \frac{321.56 \text{ Hz} + 307.47 \text{ Hz}}{2 * 250.13 \text{ MHz}} = 1.26 \text{ ppm}$$

und die Kopplungskonstante dieses Triplets.

$$J_1 = \frac{321.56 \text{ Hz} - 307.47 \text{ Hz}}{2} = 7.04 \text{ Hz}$$

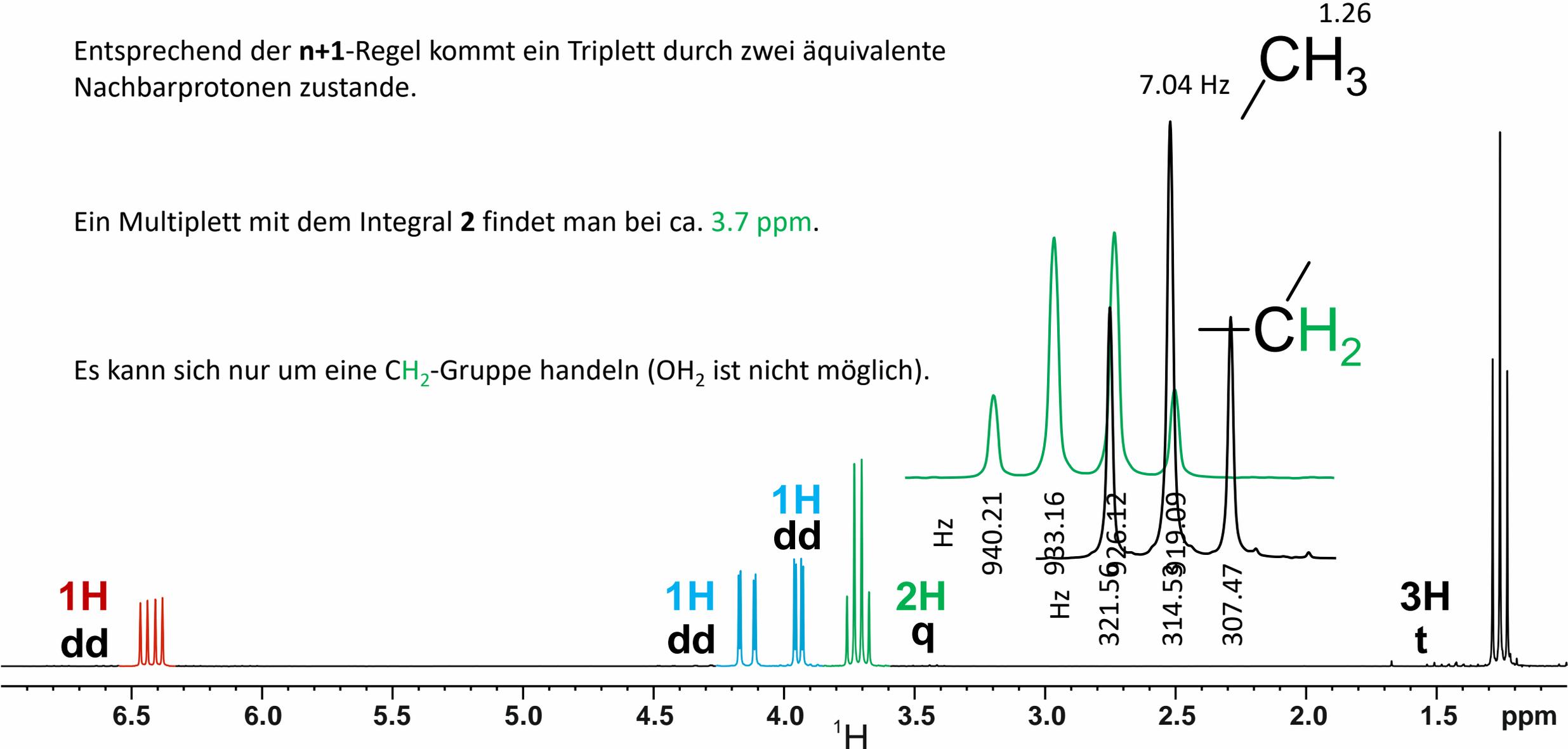


Multiplettanalyse

Entsprechend der **n+1**-Regel kommt ein Triplett durch zwei äquivalente Nachbarprotonen zustande.

Ein Multiplett mit dem Integral **2** findet man bei ca. **3.7 ppm**.

Es kann sich nur um eine **CH₂**-Gruppe handeln (OH₂ ist nicht möglich).



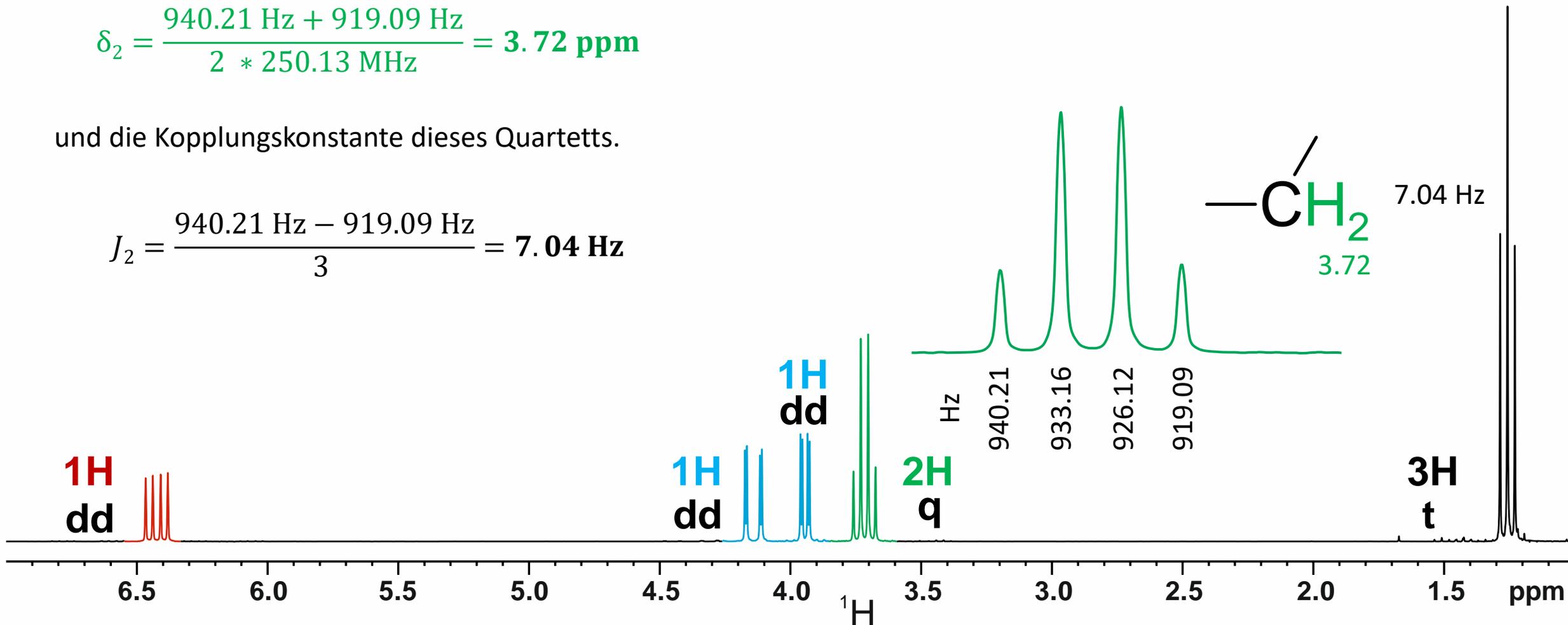
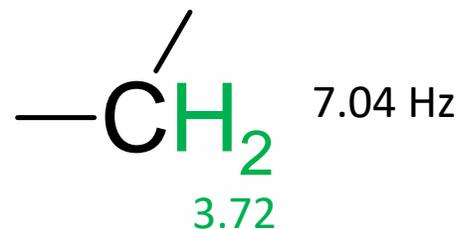
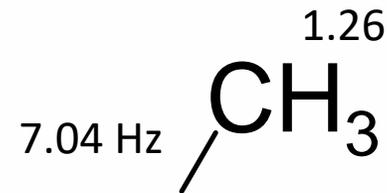
Multiplettanalyse

Ermitteln wir wie beim Triplet den genauen Wert der chemischen Verschiebung

$$\delta_2 = \frac{940.21 \text{ Hz} + 919.09 \text{ Hz}}{2 * 250.13 \text{ MHz}} = 3.72 \text{ ppm}$$

und die Kopplungskonstante dieses Quartetts.

$$J_2 = \frac{940.21 \text{ Hz} - 919.09 \text{ Hz}}{3} = 7.04 \text{ Hz}$$

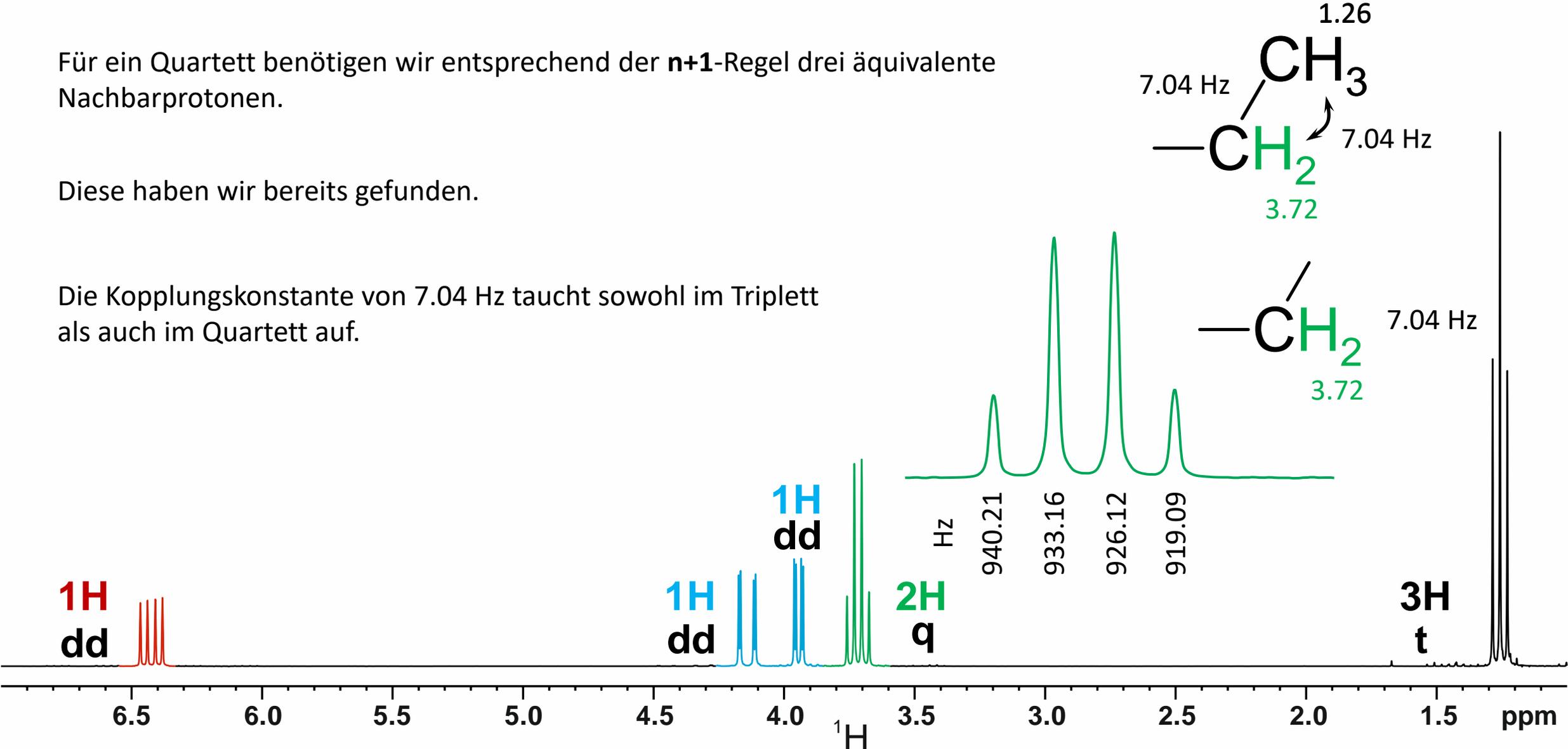


Multiplettanalyse

Für ein Quartett benötigen wir entsprechend der **n+1**-Regel drei äquivalente Nachbarprotonen.

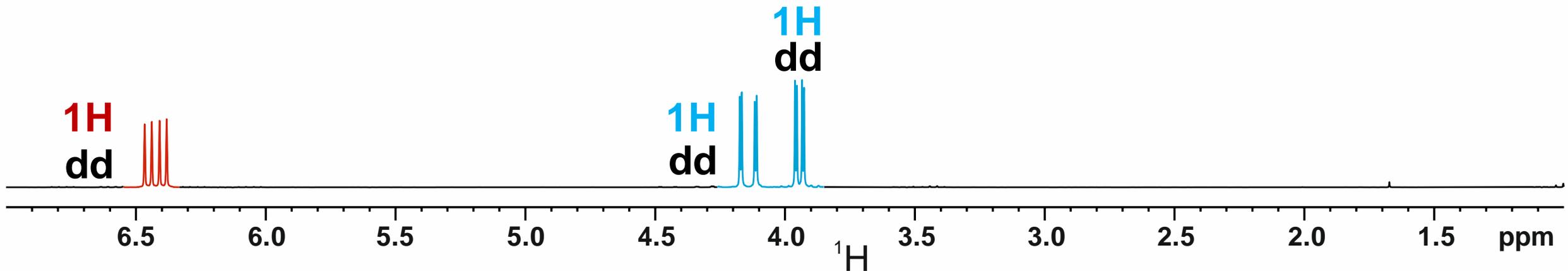
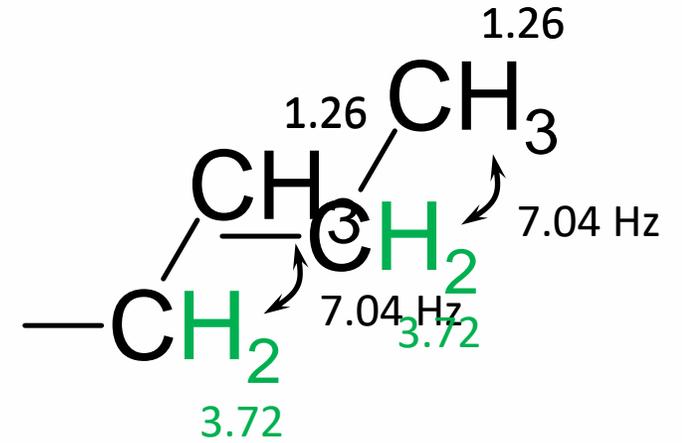
Diese haben wir bereits gefunden.

Die Kopplungskonstante von 7.04 Hz taucht sowohl im Triplet als auch im Quartett auf.



Multiplettanalyse

Für die weitere Auswertung benötigen wir die beiden Multipletts der Ethylgruppe nicht mehr. Um den Focus auf die verbleibenden Multipletts zu lenken, wurden die Signale der beiden Multipletts aus dem ^1H -NMR-Spektrum entfernt.

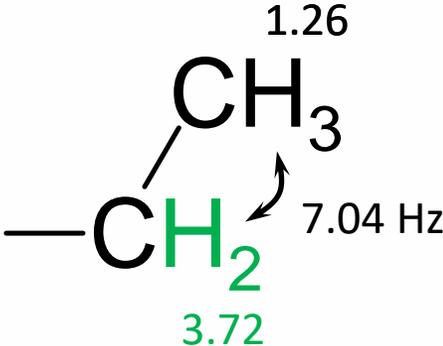


Multiplettanalyse

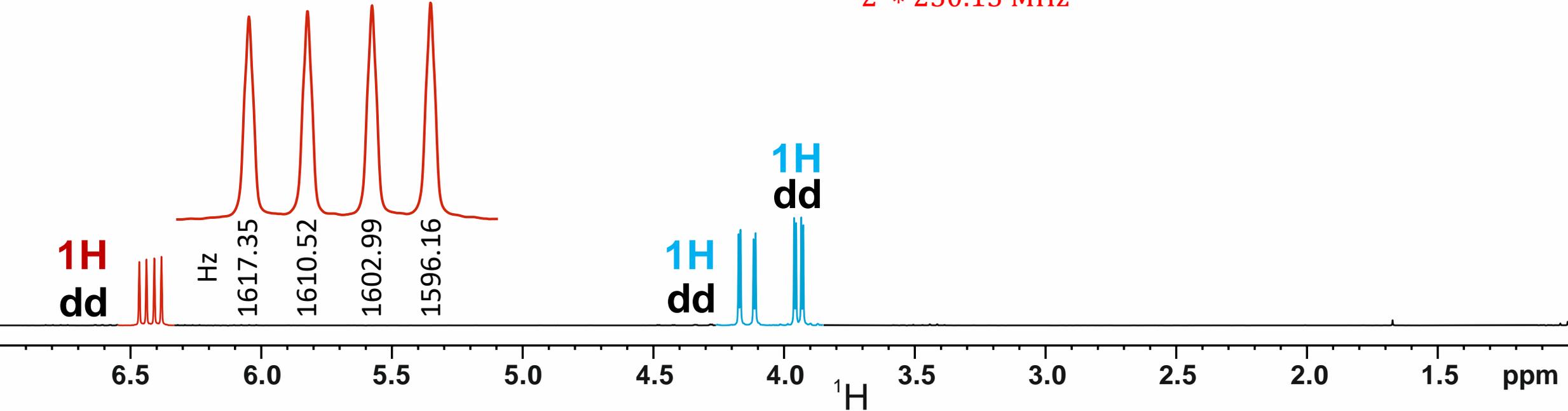
6.42 ppm



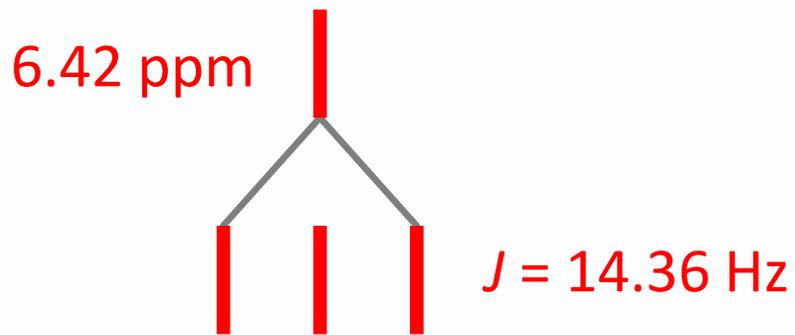
Die drei Dubletts von Dubletts können jeweils nach dem gleichen Schema analysiert werden. Fangen wir mit dem genauen Wert der chemischen Verschiebung des tiefstfeldigen Multipletts an.



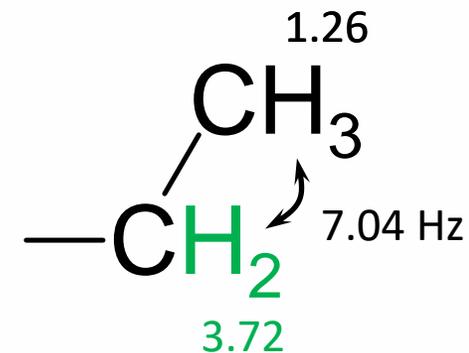
$$\delta_3 = \frac{1617.35 \text{ Hz} + 1596.16 \text{ Hz}}{2 * 250.13 \text{ MHz}} = 6.42 \text{ ppm}$$



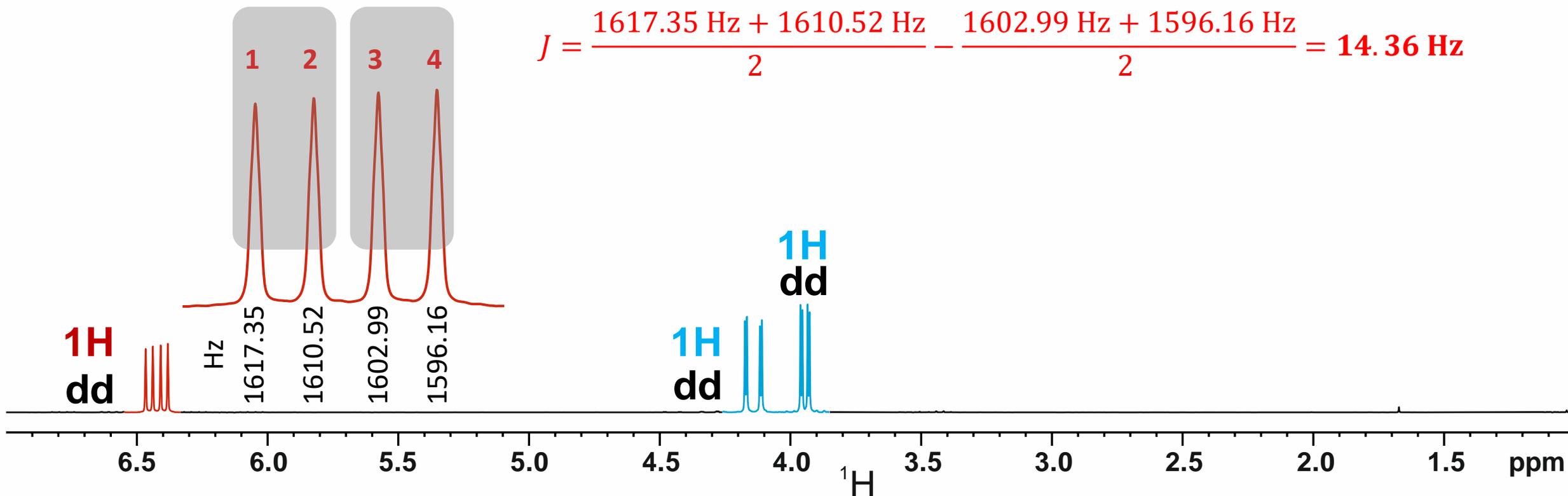
Multiplettanalyse



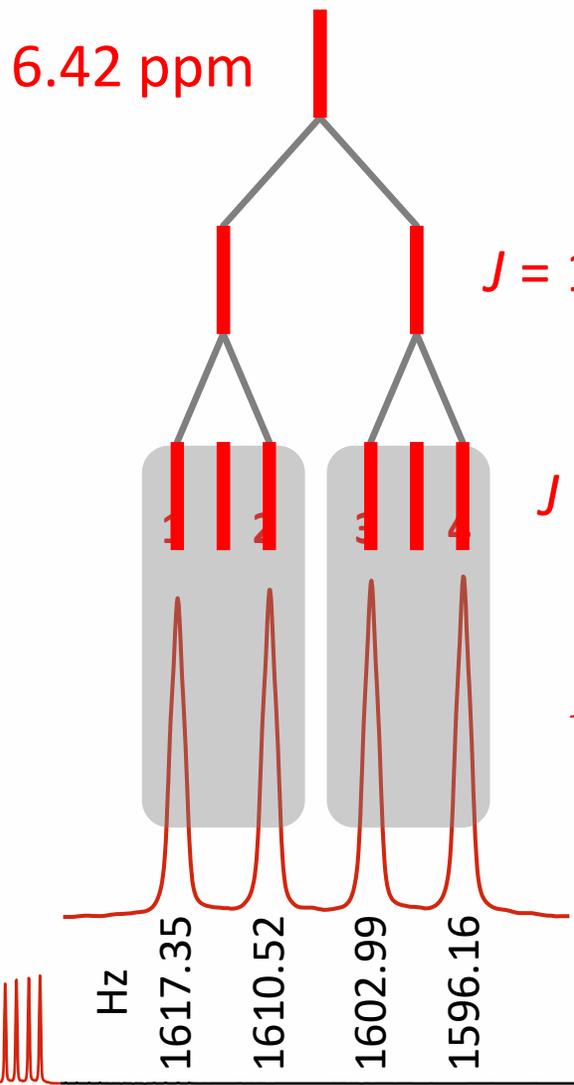
Die größere der beiden Kopplungskonstanten erhält man, indem man den Mittelwert der Linien **3** und **4** vom Mittelwert der Linien **1** und **2** subtrahiert (Zählung von links nach rechts).



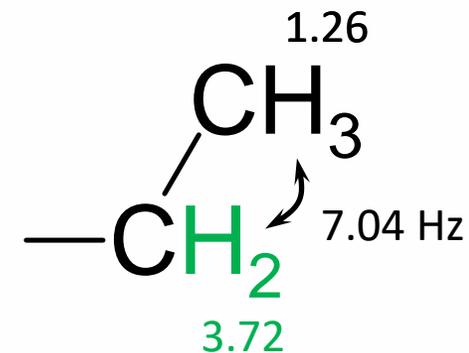
$$J = \frac{1617.35 \text{ Hz} + 1610.52 \text{ Hz}}{2} - \frac{1602.99 \text{ Hz} + 1596.16 \text{ Hz}}{2} = 14.36 \text{ Hz}$$



Multiplettanalyse



Die kleinere der beiden Kopplungskonstanten ergibt sich aus der Differenz der Linien **3** und **4** bzw. der Linien **1** und **2**, oder zur Verbesserung der Genauigkeit aus dem Mittelwert beider Differenzen.



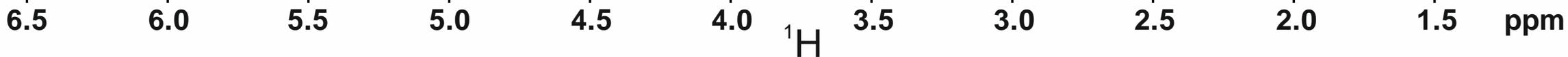
$$J = \frac{1617.35 \text{ Hz} + 1610.52 \text{ Hz}}{2} - \frac{1602.99 \text{ Hz} + 1596.16 \text{ Hz}}{2} = 14.36 \text{ Hz}$$

$$J = \frac{(1617.35 \text{ Hz} - 1610.52 \text{ Hz}) + (1602.99 \text{ Hz} - 1596.16 \text{ Hz})}{2} = 6.83 \text{ Hz}$$

1H
dd

1H
dd

1H
dd



Multiplettanalyse

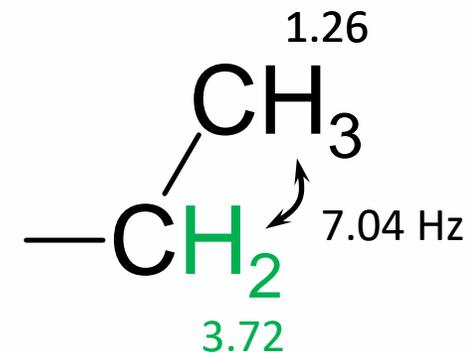
6.42 ppm

$J = 14.36$ Hz

$J = 6.83$ Hz

Die chemische Verschiebung und die beiden Kopplungskonstanten notieren wir vorläufig neben dem zugehörigen Multipllett.

Bei der analog vorgenommene Analyse der zwei weiteren Dubletts von Dubletts erhält man ebenfalls je eine chemische Verschiebung und je zwei Kopplungskonstanten.



6.42 ppm
 $J = 14.36$ Hz
 $J = 6.83$ Hz

1H
dd

3.94 ppm

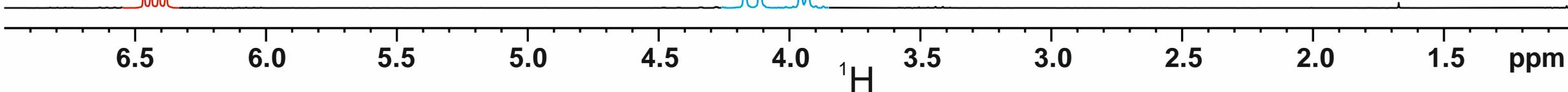
$J = 6.83$ Hz

$J = 1.90$ Hz

1H
dd

4.14 ppm
 $J = 14.36$ Hz
 $J = 1.90$ Hz

1H
dd



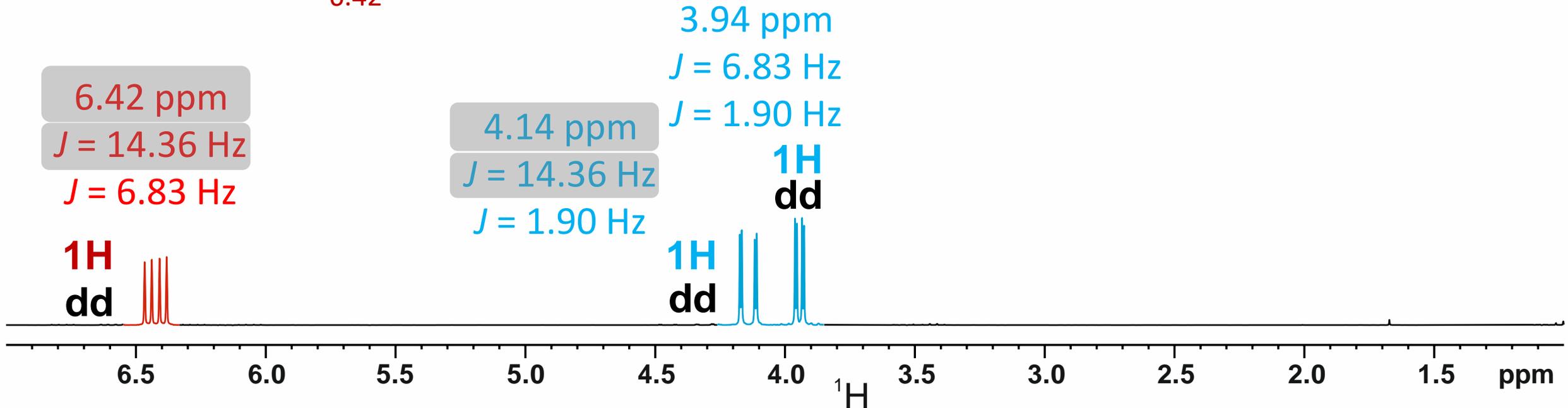
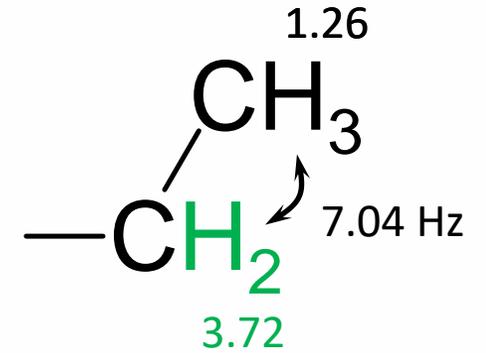
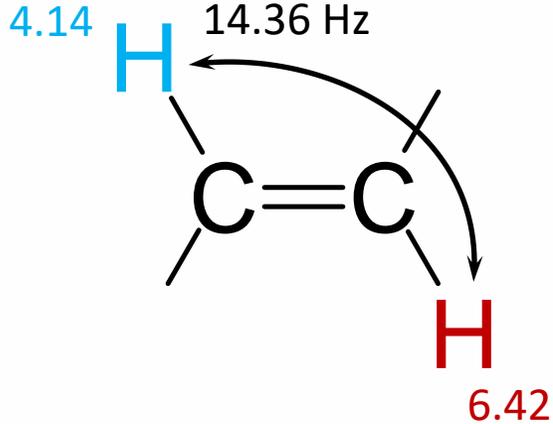
Erstes Strukturfragment

Eine chemische Verschiebung von **6.42 ppm** passt zu einem Proton, das an ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist.

Eine Kopplungskonstante von **14.36 Hz** ist sehr charakteristisch für zwei **E-ständige** Protonen an einem Ethenfragment.

Das hierzu fehlende zweite Proton mit einer Kopplungskonstante von **14.36 Hz** weist eine chemische Verschiebung von **4.14 ppm** auf.

Wir erwarten das folgende Strukturfragment.



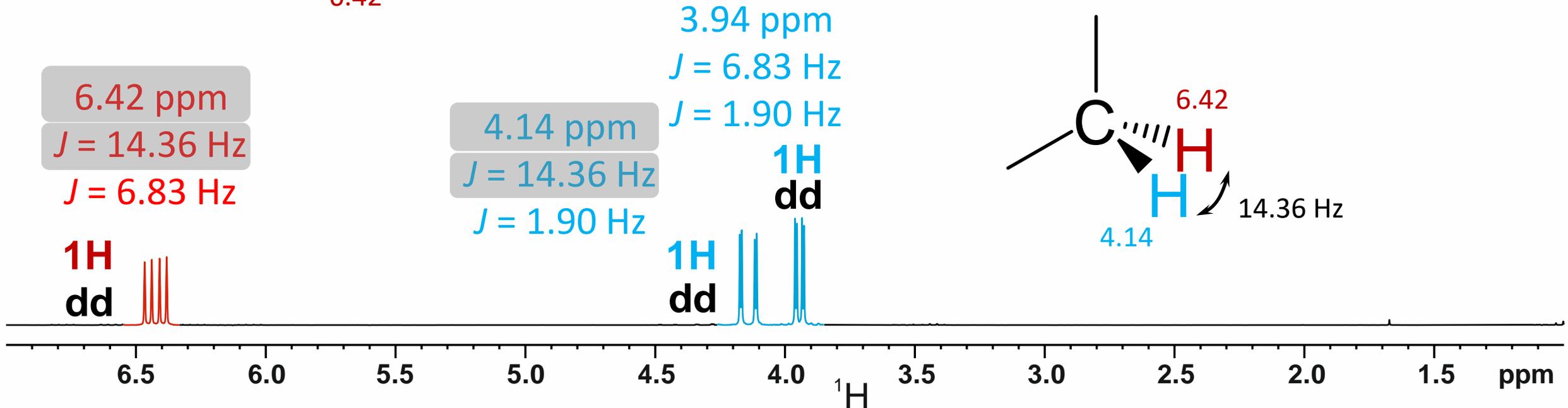
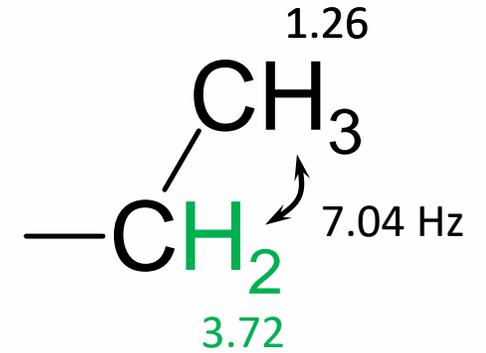
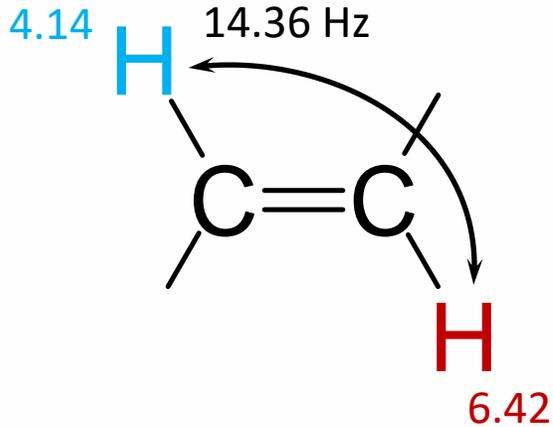
Erstes Strukturfragment

Aber ...

4.14 ppm für ein Proton gebunden an einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff?

14.36 Hz könnten auch einer geminalen Kopplungskonstante zwischen zwei diastereotopen Protonen an einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom entsprechen.

In diesem Fall wären dann die 6.42 ppm sehr merkwürdig. Bleiben wir einstweilen beim Ethenderivat. Ein paar Informationen benötigen wir nicht mehr.



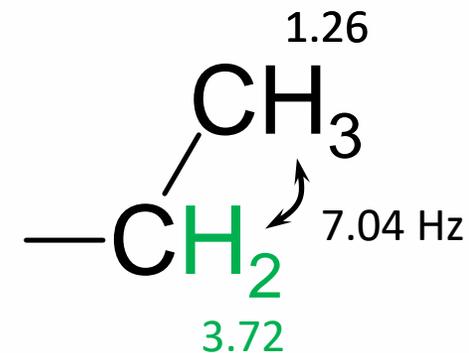
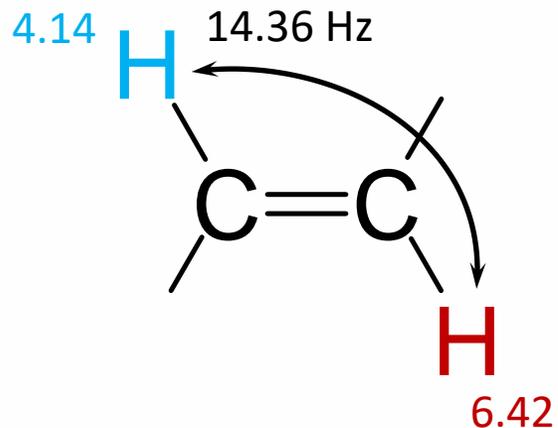
Erstes Strukturfragment

Was fehlt eigentlich?

Summenformel — C_4H_8O

bisherige Fragmente — C_4H_7

es fehlt — **OH**



6.42 ppm

$J = 6.83$ Hz

1H
dd

3.94 ppm

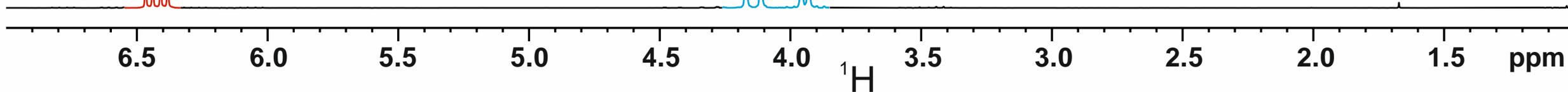
$J = 6.83$ Hz

4.14 ppm $J = 1.90$ Hz

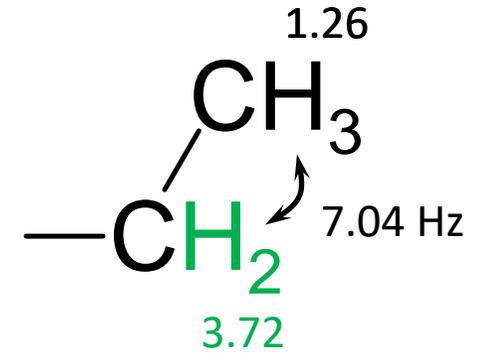
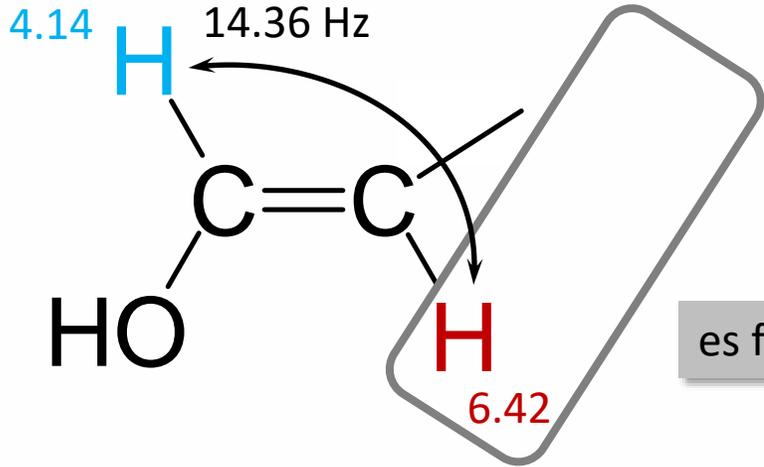
1H
dd

$J = 1.90$ Hz

1H
dd



Erstes Strukturfragment



es fehlt

OH

So?

Durch die benachbarten Protonen der Methylengruppe sollte im Multipllett des Protons bei 6.42 ppm eine Tripletstruktur sichtbar sein. OH- und Ethylgruppe könnten vertauscht sein, dann sollte das Triplet im Multipllett des Protons bei 4.14 ppm sichtbar sein.

Eine C-C-Verknüpfung von Ethylgruppe und Ethenfragment ist ausgeschlossen!

6.42 ppm

3.94 ppm

$J = 6.83$ Hz

4.14 ppm

$J = 1.90$ Hz

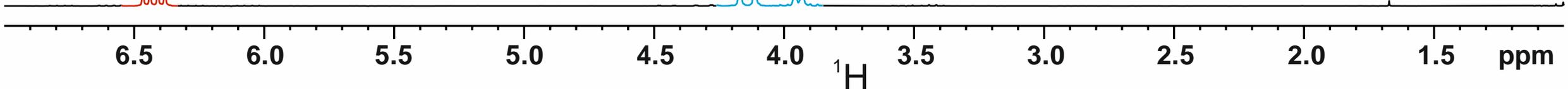
$J = 6.83$ Hz

1H
dd

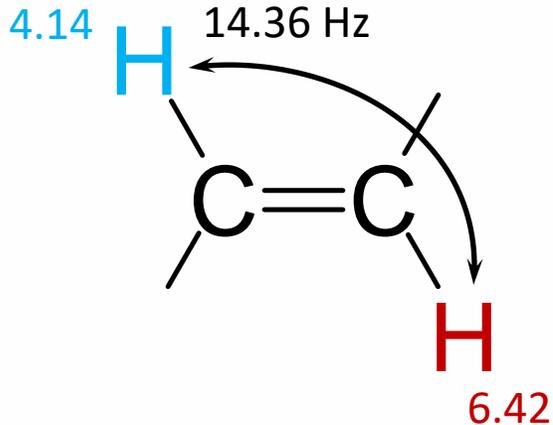
1H
dd

1H
dd

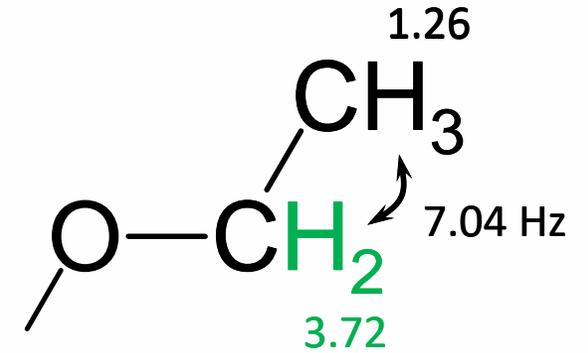
$J = 1.90$ Hz



Erstes Strukturfragment



Was wäre eine Alternative?



es fehlt

OH

3.94 ppm

$J = 6.83$ Hz

$J = 1.90$ Hz

Eine direkte C-C-Verknüpfung lässt sich mit den noch verfügbaren zwei Atomen nur durch ein **Sauerstoffatom** neben der Methylengruppe verhindern.

Der letzte verbleibende Baustein ist das Proton mit der chemischen Verschiebung von 3.94 ppm. Zwei Positionen sind möglich.

6.42 ppm

$J = 6.83$ Hz

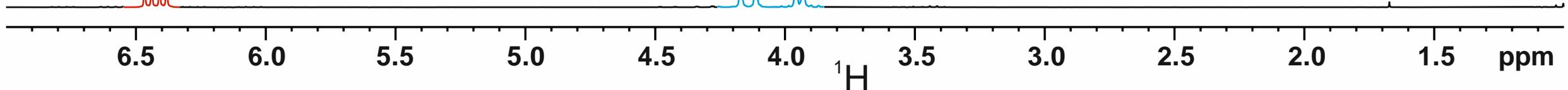
1H
dd

4.14 ppm

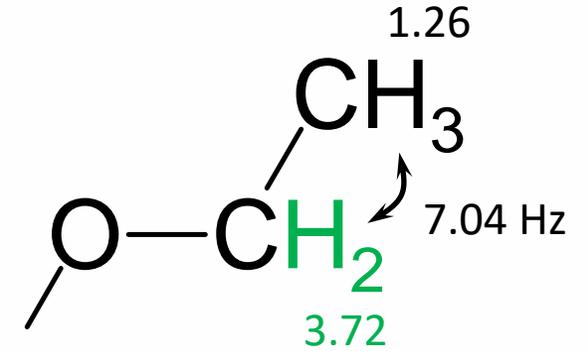
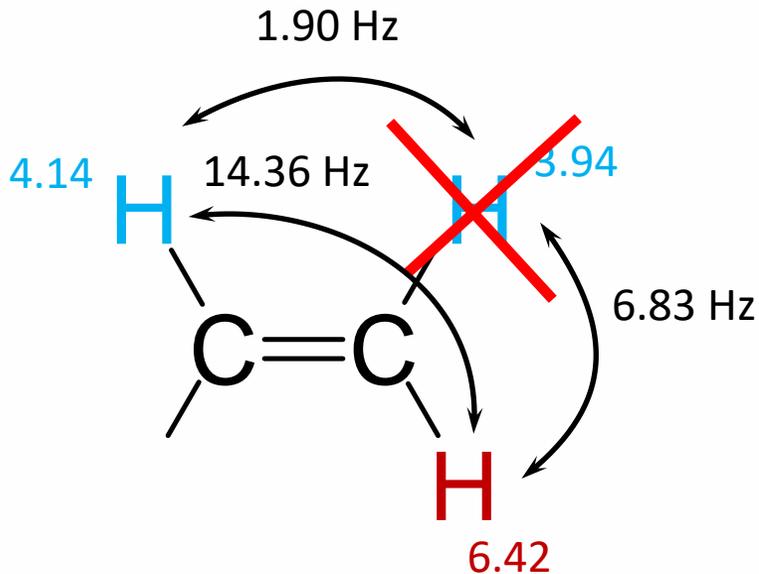
$J = 1.90$ Hz

1H
dd

1H
dd



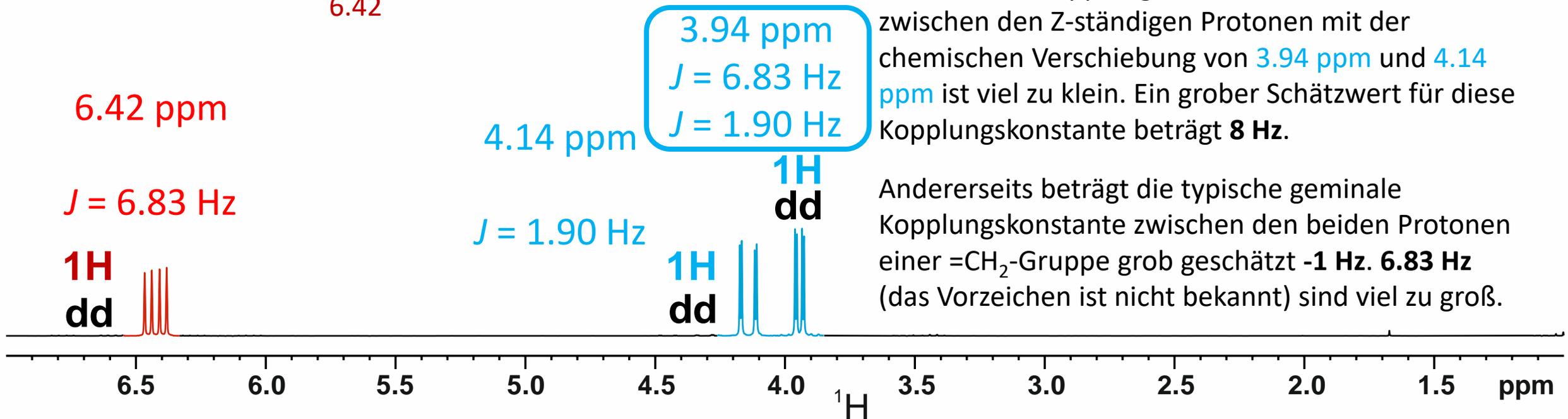
Erstes Strukturfragment



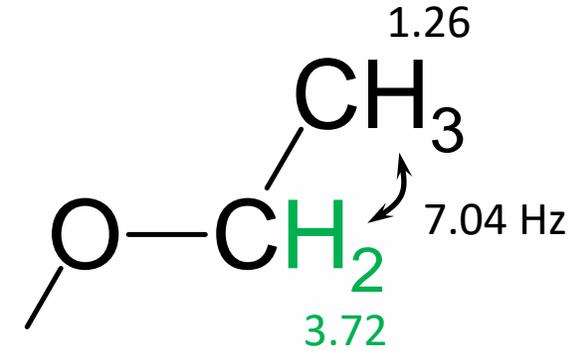
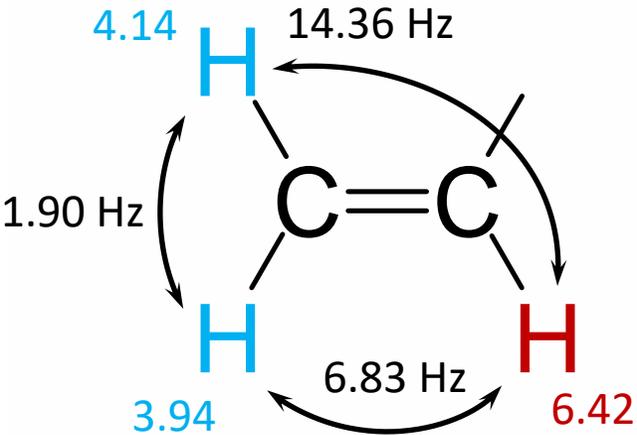
Probieren wir einfach eine der beiden Möglichkeiten.

Eine vicinale Kopplungskonstante von **1.90 Hz** zwischen den Z-ständigen Protonen mit der chemischen Verschiebung von **3.94 ppm** und **4.14 ppm** ist viel zu klein. Ein grober Schätzwert für diese Kopplungskonstante beträgt **8 Hz**.

Andererseits beträgt die typische geminale Kopplungskonstante zwischen den beiden Protonen einer =CH₂-Gruppe grob geschätzt **-1 Hz**. **6.83 Hz** (das Vorzeichen ist nicht bekannt) sind viel zu groß.

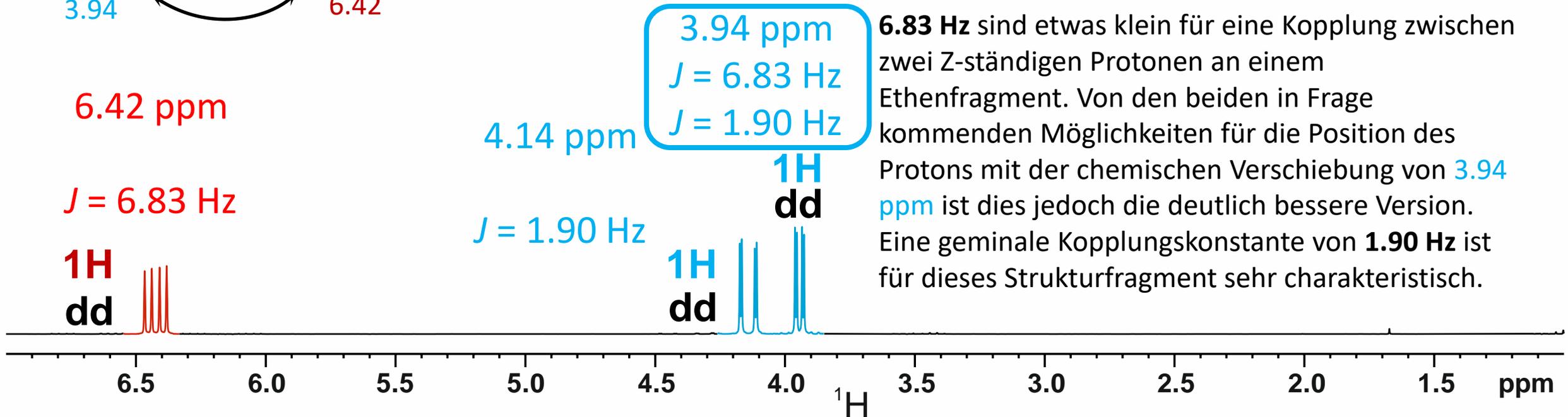


Erstes Strukturfragment

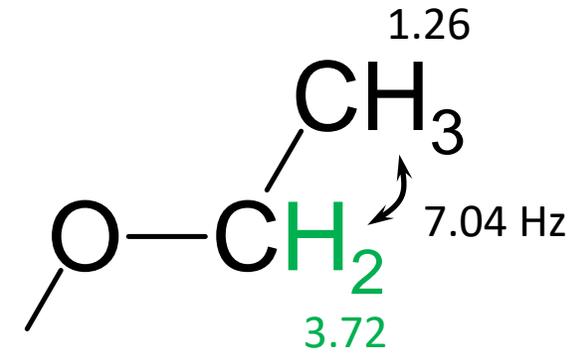
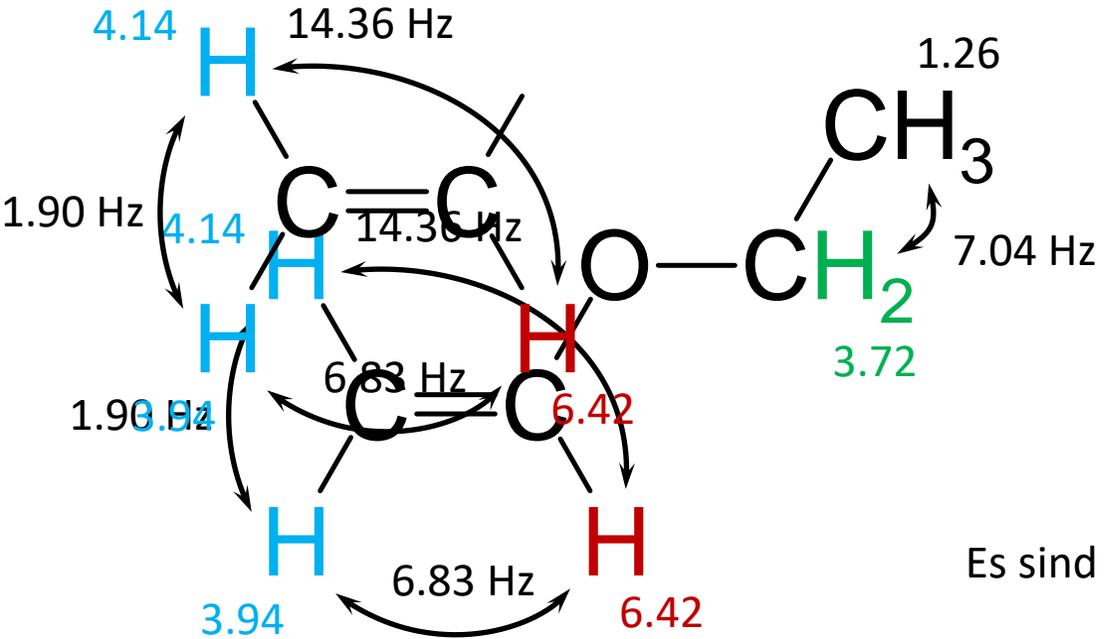


Wie sieht es mit der alternativen Position des Protons aus?

6.83 Hz sind etwas klein für eine Kopplung zwischen zwei Z-ständigen Protonen an einem Ethenfragment. Von den beiden in Frage kommenden Möglichkeiten für die Position des Protons mit der chemischen Verschiebung von **3.94 ppm** ist dies jedoch die deutlich bessere Version. Eine geminale Kopplungskonstante von **1.90 Hz** ist für dieses Strukturfragment sehr charakteristisch.



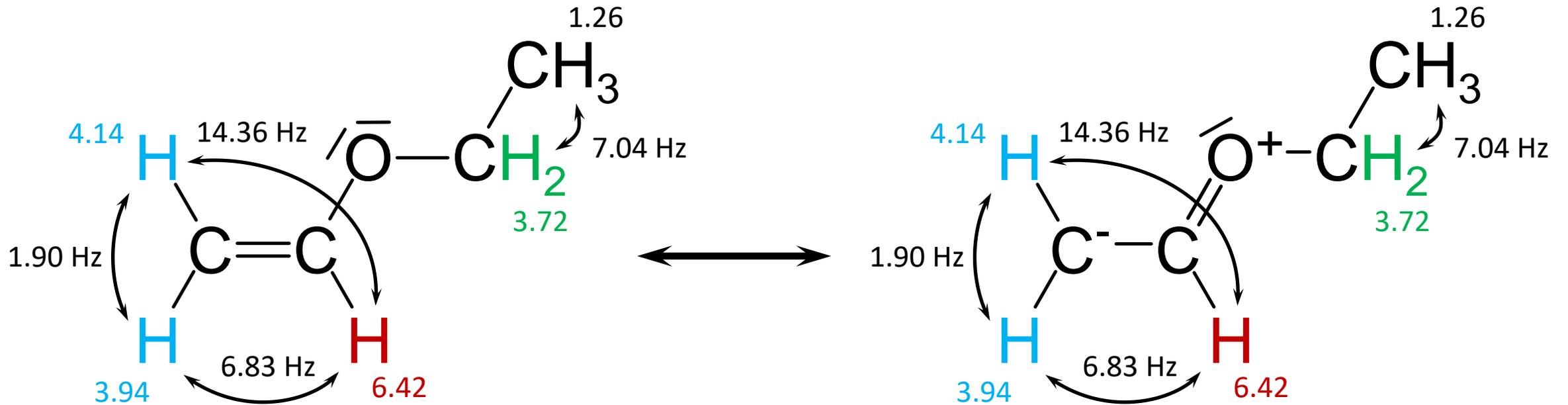
Finale Struktur



Es sind lediglich noch die beiden vorhandenen Bausteine zu kombinieren.

Aber woher kommen jetzt diese etwas merkwürdige chemischen Verschiebungen von 4.14 und 3.94 ppm?

Mesomerie im Ethylvinylether



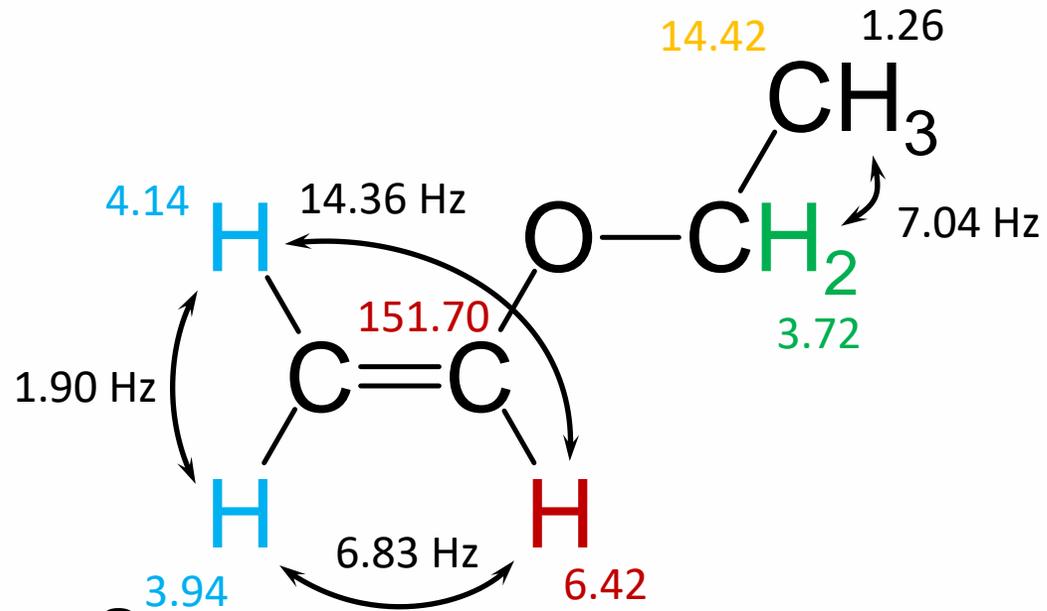
Der Sauerstoff weist zwei freie Elektronenpaare auf.

Unter Verwendung eines der beiden Elektronenpaare lässt sich leicht eine mesomere Struktur mit einer negativen elektrischen Ladung neben den beiden =CH₂-Protonen aufstellen.

Über die CH-Bindung findet sich ein Teil der Elektronen als zusätzliche Abschirmung um die beiden Protonen wieder, Folge ist eine Hochfeldverschiebung deren Signale.

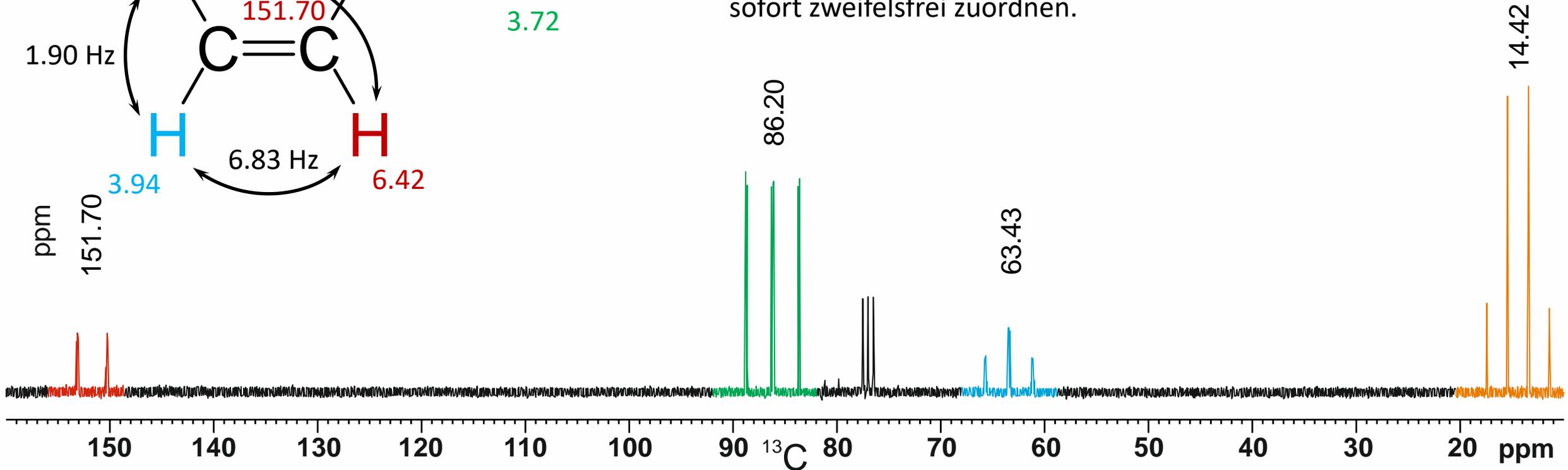
Den gleichen Effekt finden man bei den **o**- und **p**-Protonen im Phenol oder dessen Derivaten.

Zuordnung der Kohlenstoffsignale



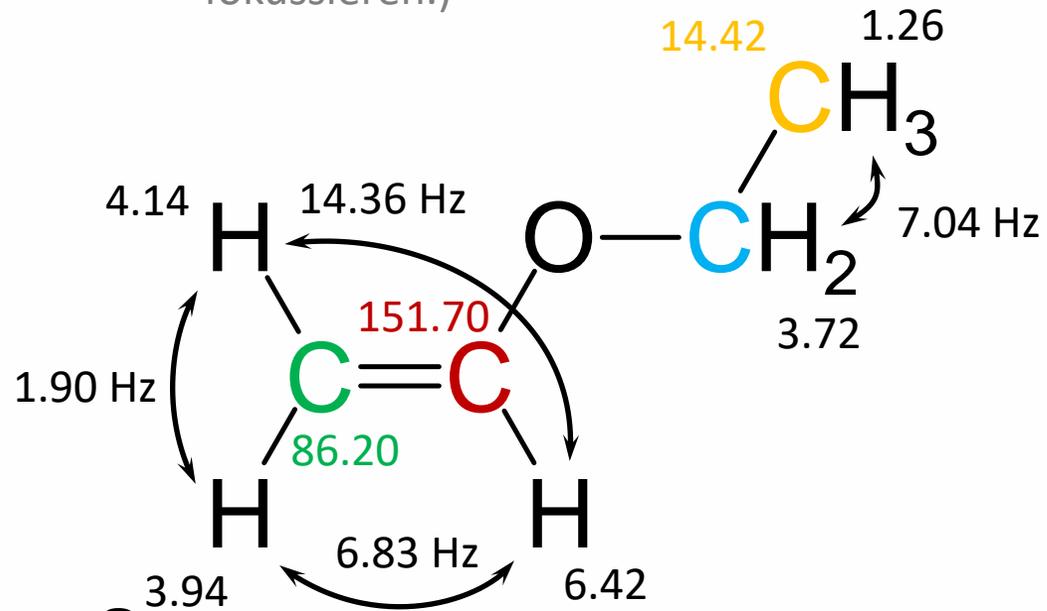
Misst man das Kohlenstoffspektrum ohne die übliche Protonenbreitbandenkopplung, wird das Kopplungsmuster von der Kopplung über eine Bindung zwischen ^{13}C und ^1H ($^1J_{\text{CH}}$) dominiert.

Wegen der Dublett- (151.70 ppm) und Quartettstruktur (14.42 ppm) lassen sich zwei der Kohlenstoffsignale sofort zweifelsfrei zuordnen.



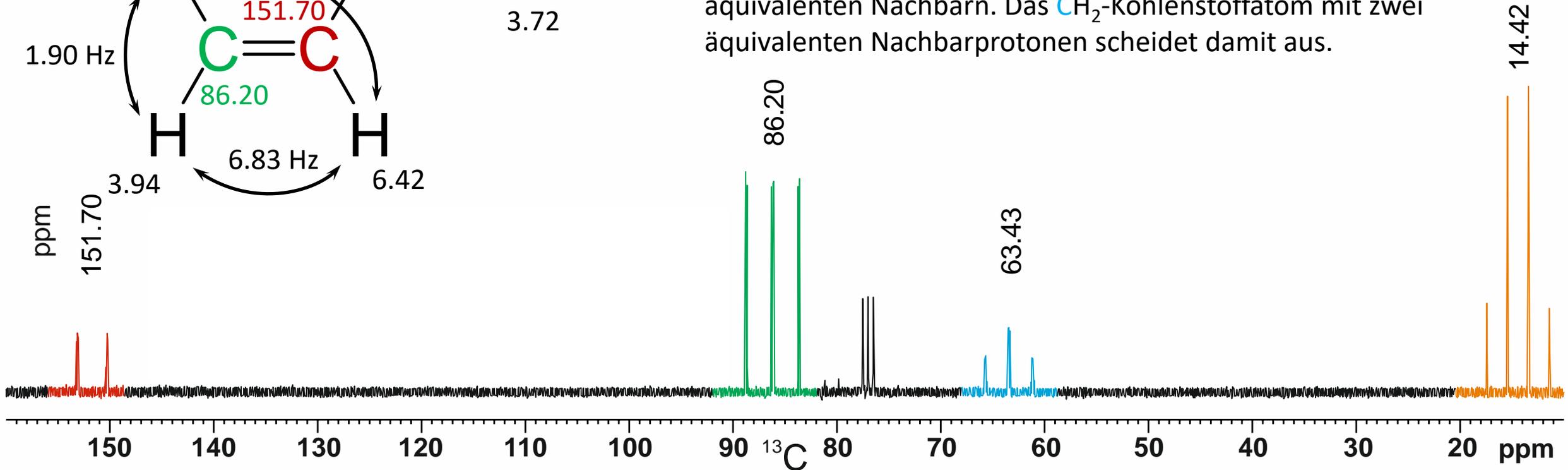
Zuordnung der Kohlenstoffsignale

(Die farbliche Markierung wurde geändert, um auf die Kohlenstoffzuordnung zu fokussieren.)



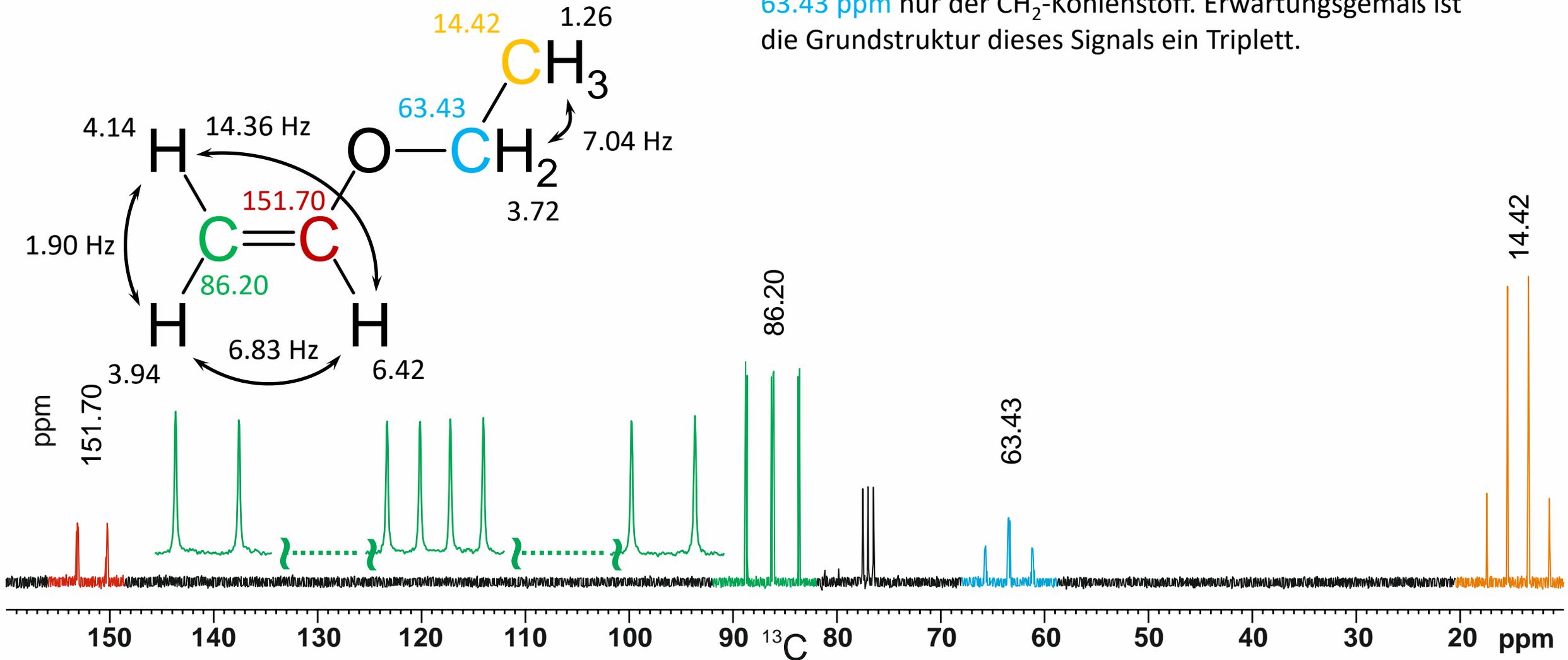
Obwohl von den beiden verbleibenden Kohlenstoffatomen eines sp^2 und das andere sp^3 hybridisiert sind, unterscheiden sich deren chemische Verschiebungen nicht allzu stark.

Das Signal bei 86.2 ppm besteht bei näherer Betrachtung aus acht gleich intensiven Linien, einem Dublett von Dubletts von Dubletts. Es gibt keine zwei chemisch äquivalenten Nachbarn. Das CH_2 -Kohlenstoffatom mit zwei äquivalenten Nachbarprotonen scheidet damit aus.



Zuordnung der Kohlenstoffsignale

Nach dem Ausschlußprinzip verbleibt für das Signal bei **63.43 ppm** nur der CH₂-Kohlenstoff. Erwartungsgemäß ist die Grundstruktur dieses Signals ein Triplet.



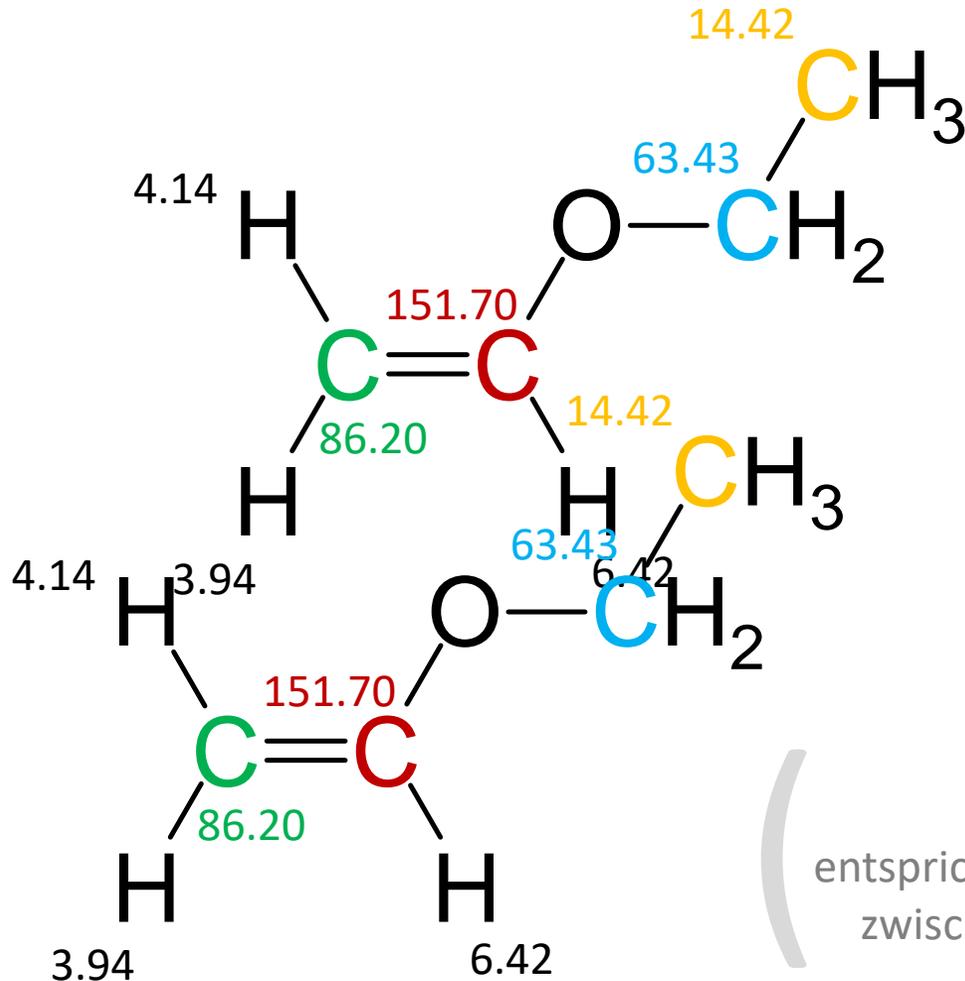
Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Die Struktur des Multipletts des Kohlenstoffsignals bei 86.20 ppm scheint am einfachsten lösbar.

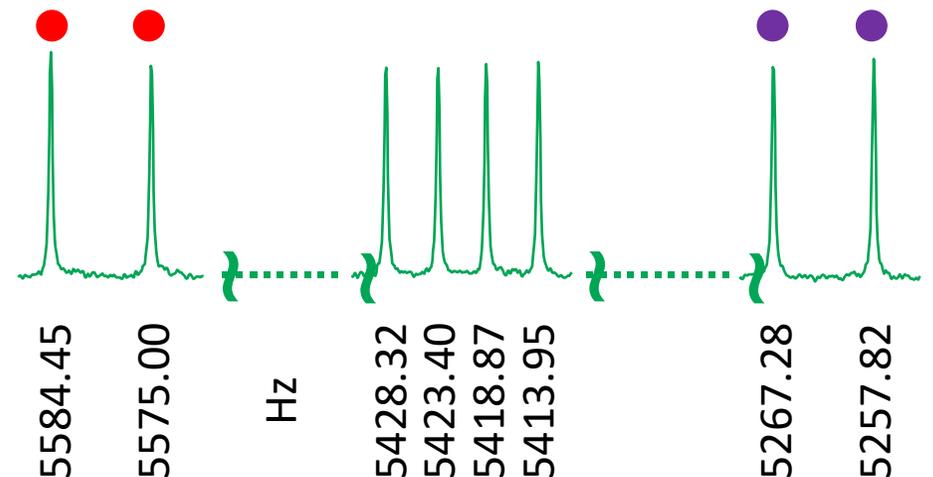
Es handelt sich eindeutig um ein **Dublett von Dubletts von Dubletts**, in der Nachbarschaft dieses Kohlenstoffatoms sollten sich drei unterscheidbare Protonen befinden.

Hierfür kommen die Protonen bei **3.94, 4.14 und 6.42 ppm** in Frage.

Zwei Dubletts sind leicht zu erkennen, die Kopplungskonstante dieser beiden Dubletts müsste insgesamt viermal zu beobachten sein. Markieren wir beide Dubletts unter Verwendung unterschiedlicher Farben.



(.....)
entspricht 100 Hz Basislinie
zwischen den Signalen



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

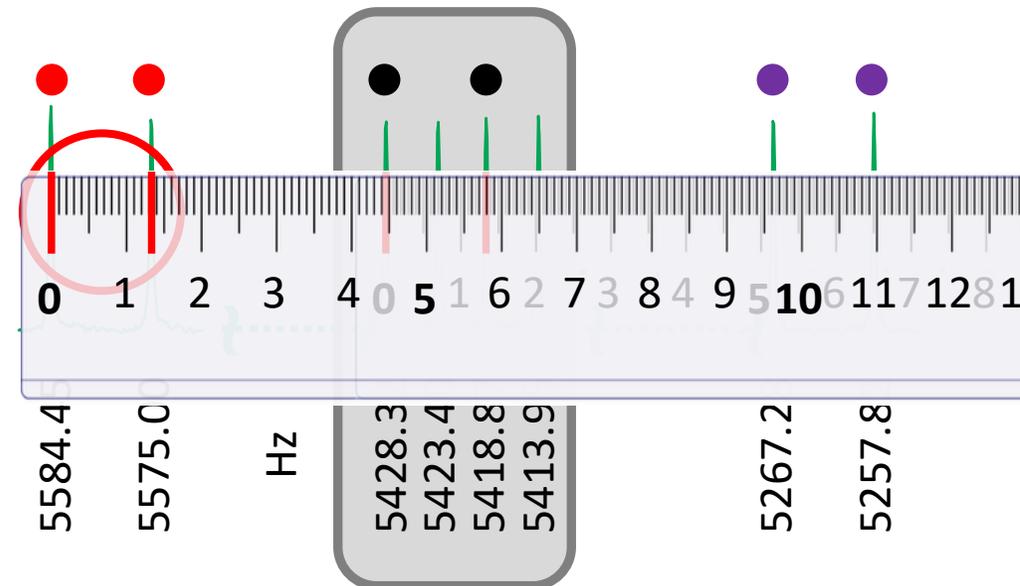
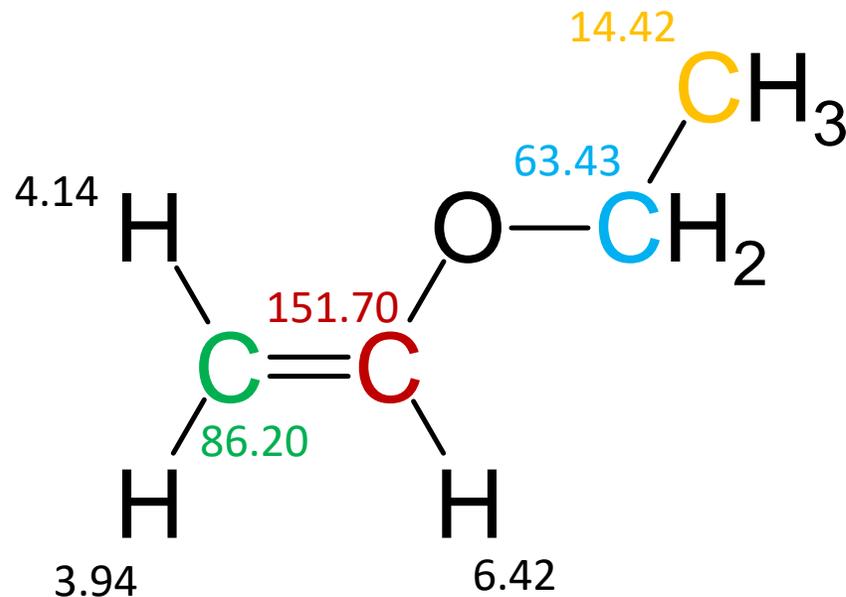
Die beiden anderen Dubletts müssen sich in den vier Linien in der Mitte des zusammengesetzten Multipletts verstecken.

Wo genau?

Markieren wir auf einem Lineal zunächst ein zweifelsfrei identifiziertes Dublett.

Mit diesem Muster können wir jetzt versuchen, das Dublett ein weiteres Mal zu finden.

Die zwei Linien im genau korrekten Abstand markieren wir.

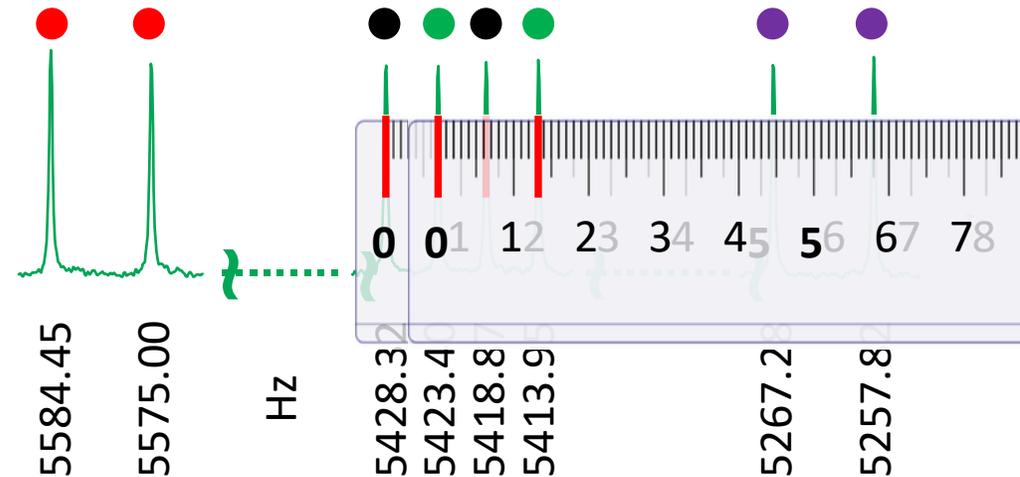
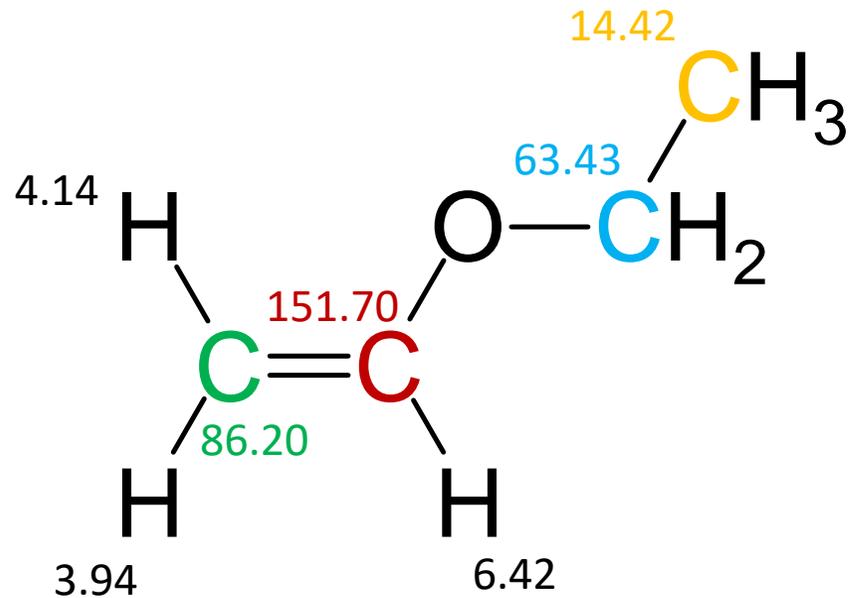


Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Es verbleiben zwei Linien, die das noch fehlende vierte Dublett bilden müssen.

Wir können das auch überprüfen.

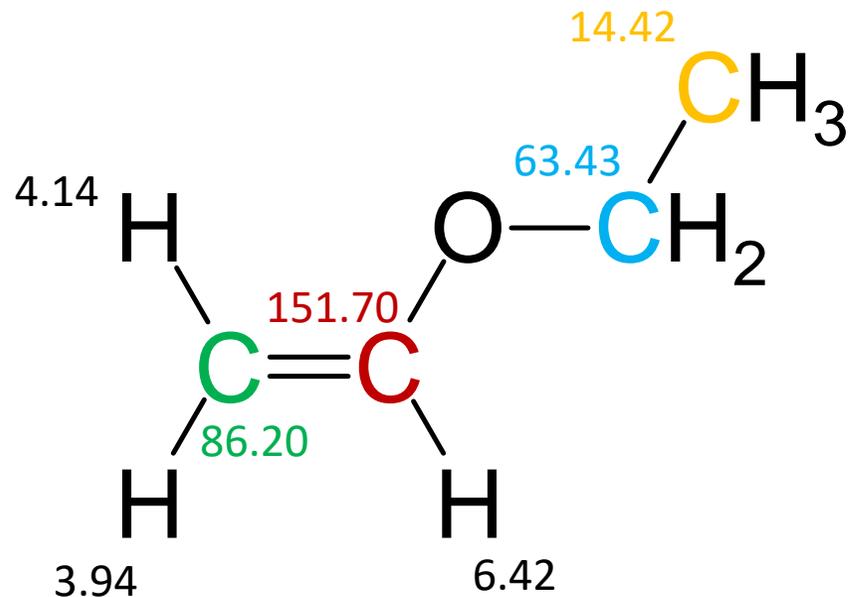
Wir haben jetzt vier farblich unterschiedliche Dubletts.



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

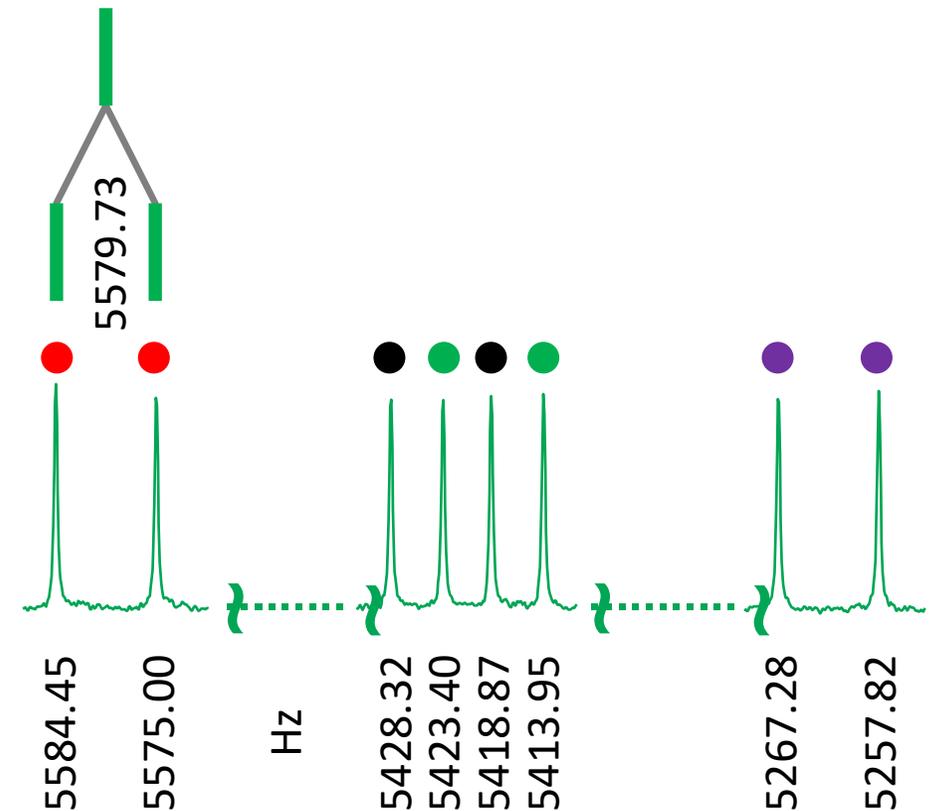
$$J = (5584.45 \text{ Hz} - 5575.00 \text{ Hz}) = 9.45 \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{(5584.45 \text{ Hz} + 5575.00 \text{ Hz})}{2} = 5579.73 \text{ Hz}$$



Die Analyse eines der Dubletts liefert eine Kopplungskonstante und die chemische Verschiebung des Signals, aus dem das Dublett hervorgeht.

$$J = 9.45 \text{ Hz}$$



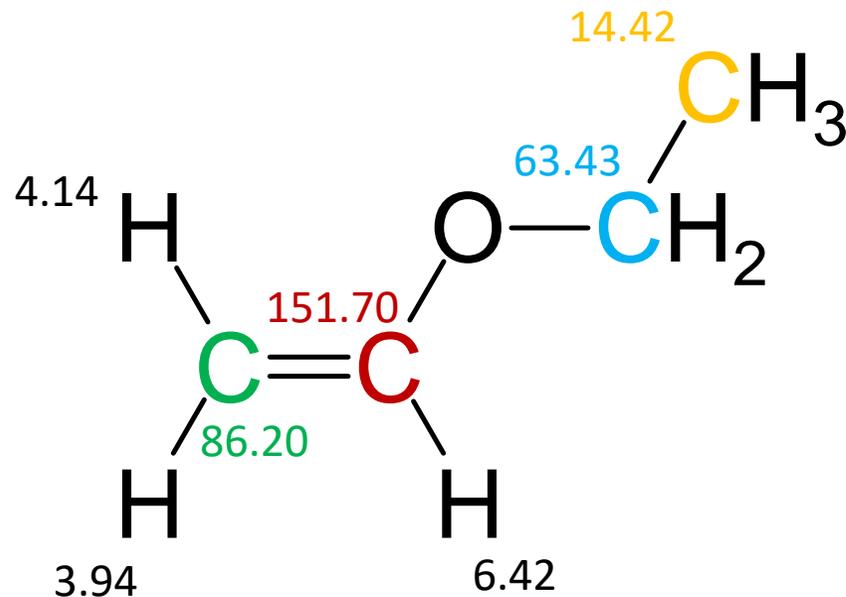
Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Die drei weiteren markierten Dubletts werden analog ausgewertet.

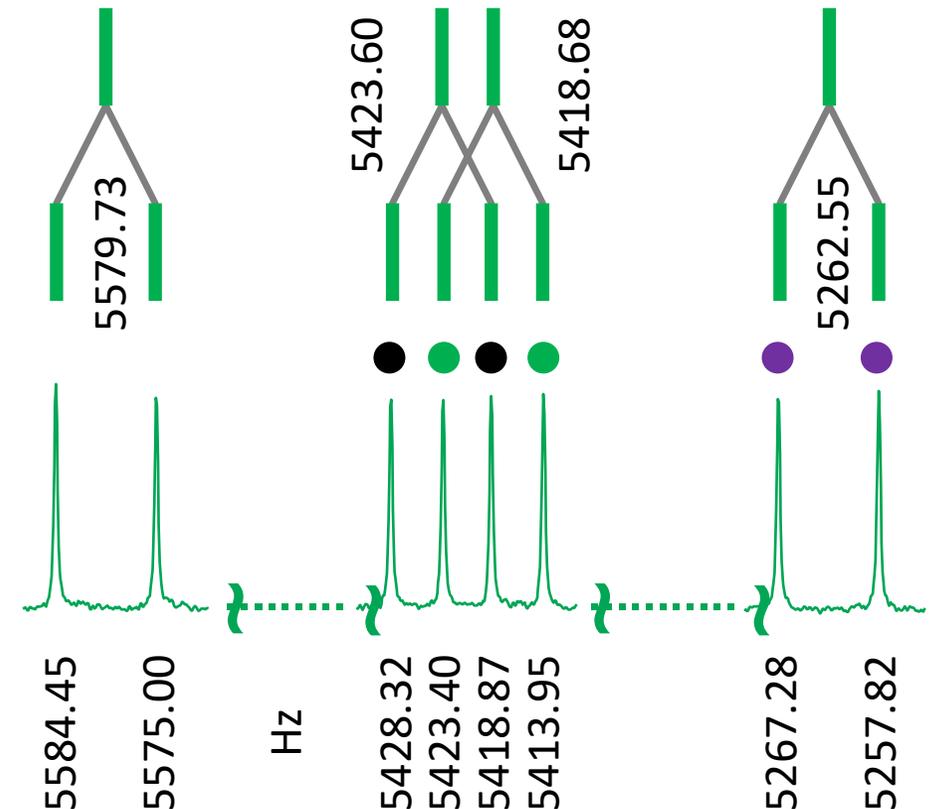
$$J = (5428.32 \text{ Hz} - 5418.84 \text{ Hz}) = 9.45 \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{(5428.32 \text{ Hz} + 5418.87 \text{ Hz})}{2} = 5423.60 \text{ Hz}$$

Die gefundenen Kopplungskonstanten können wir am einfachsten nach der vollständigen Analyse des Multipletts zuordnen.



$$J = 9.45 \text{ Hz}$$

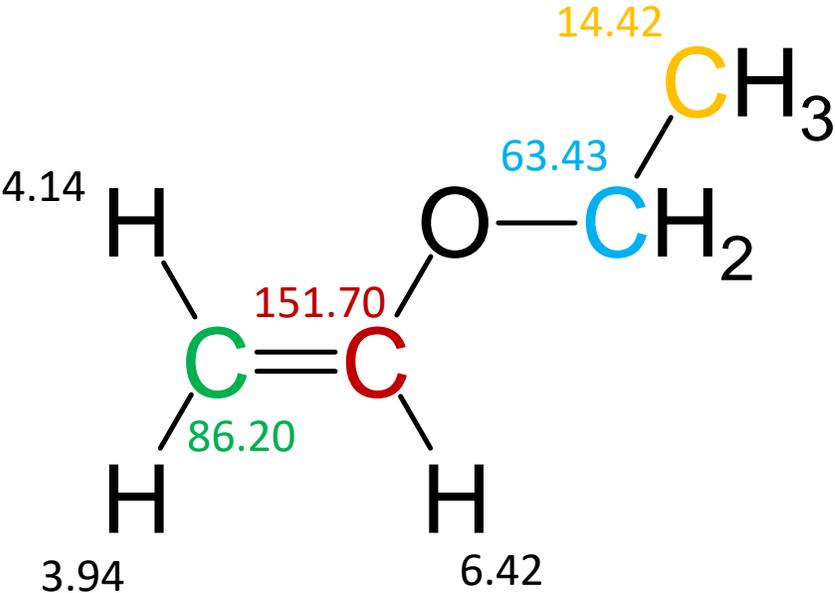


Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Das verbleibende Dublett von Dubletts ist einfach zu analysieren.

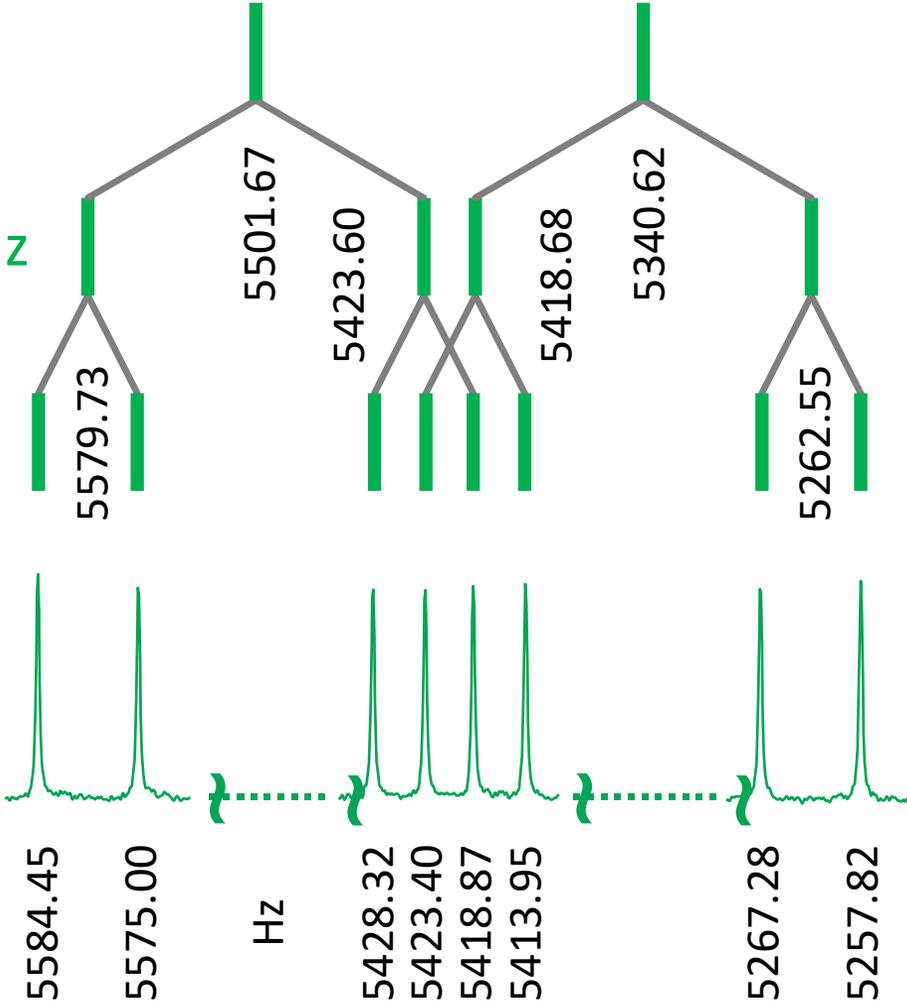
$$J = (5579.73 \text{ Hz} - 5423.60 \text{ Hz}) = 156.13 \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{(5579.73 \text{ Hz} + 5423.60 \text{ Hz})}{2} = 5501.67 \text{ Hz}$$



$$J = 156.13 \text{ Hz}$$

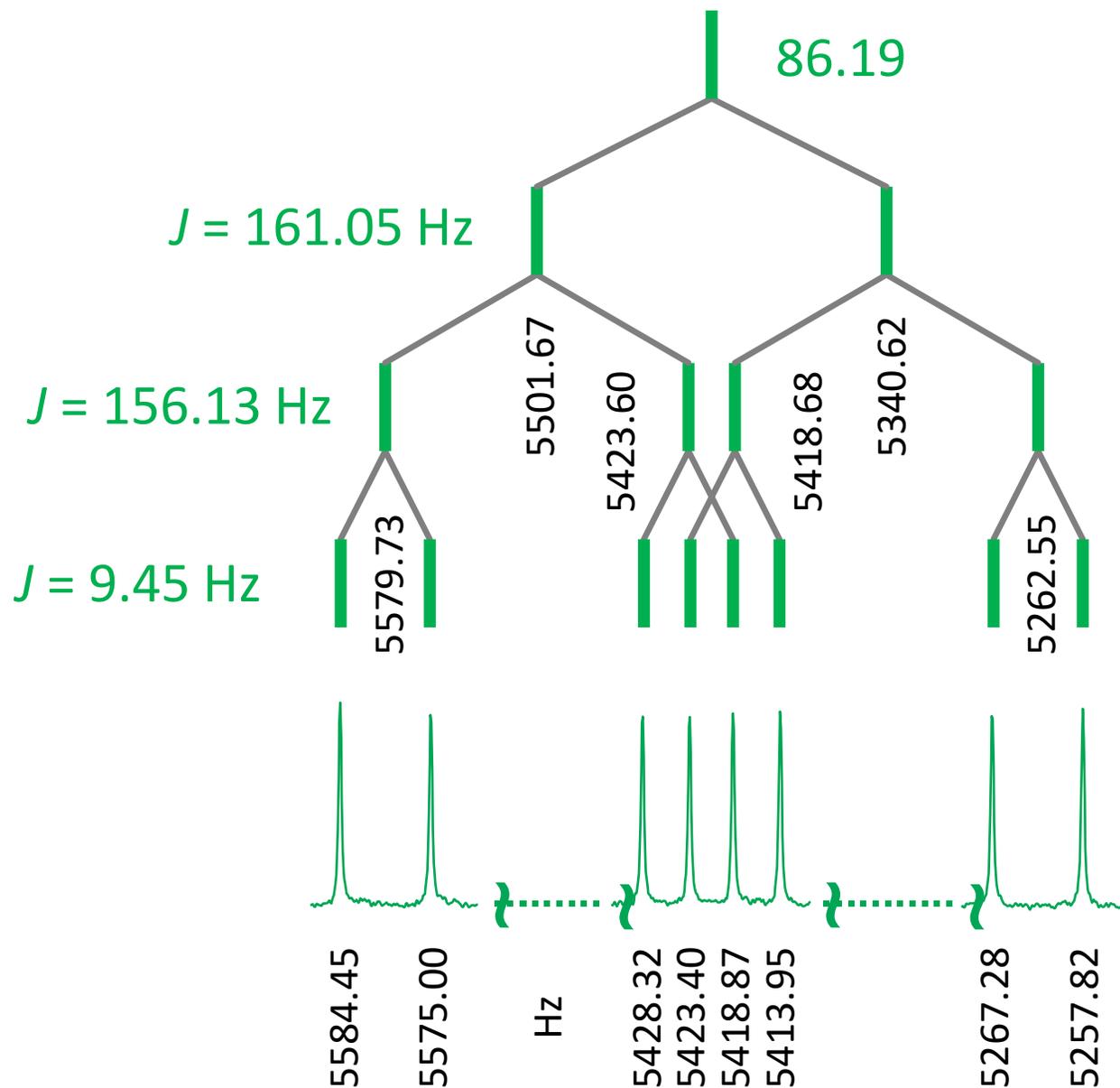
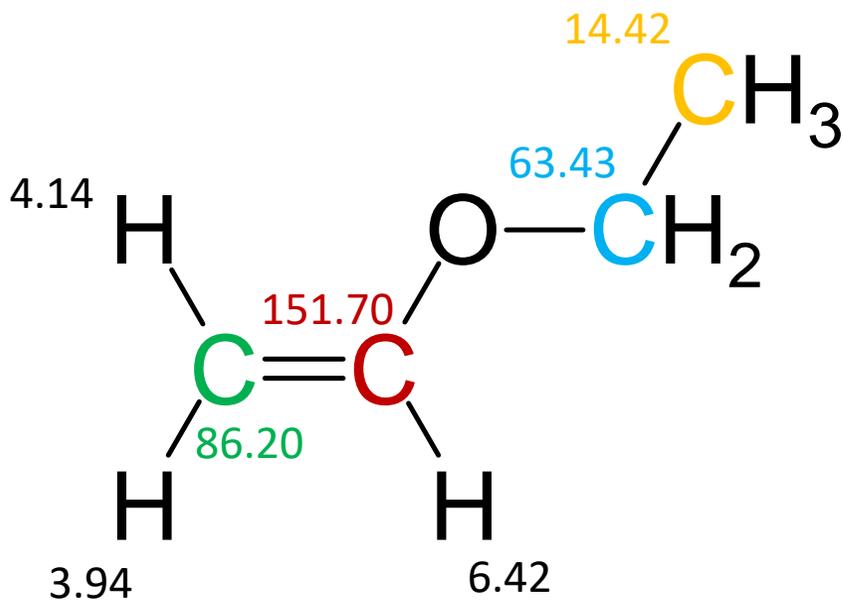
$$J = 9.45 \text{ Hz}$$



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

$$J = (5501.67 \text{ Hz} - 5340.62 \text{ Hz}) = 161.05 \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{(5501.67 \text{ Hz} + 5340.62 \text{ Hz})}{2 * 62.90 \text{ MHz}} = 86.19 \text{ ppm}$$



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Die Kopplungen müssen wir noch zuordnen.

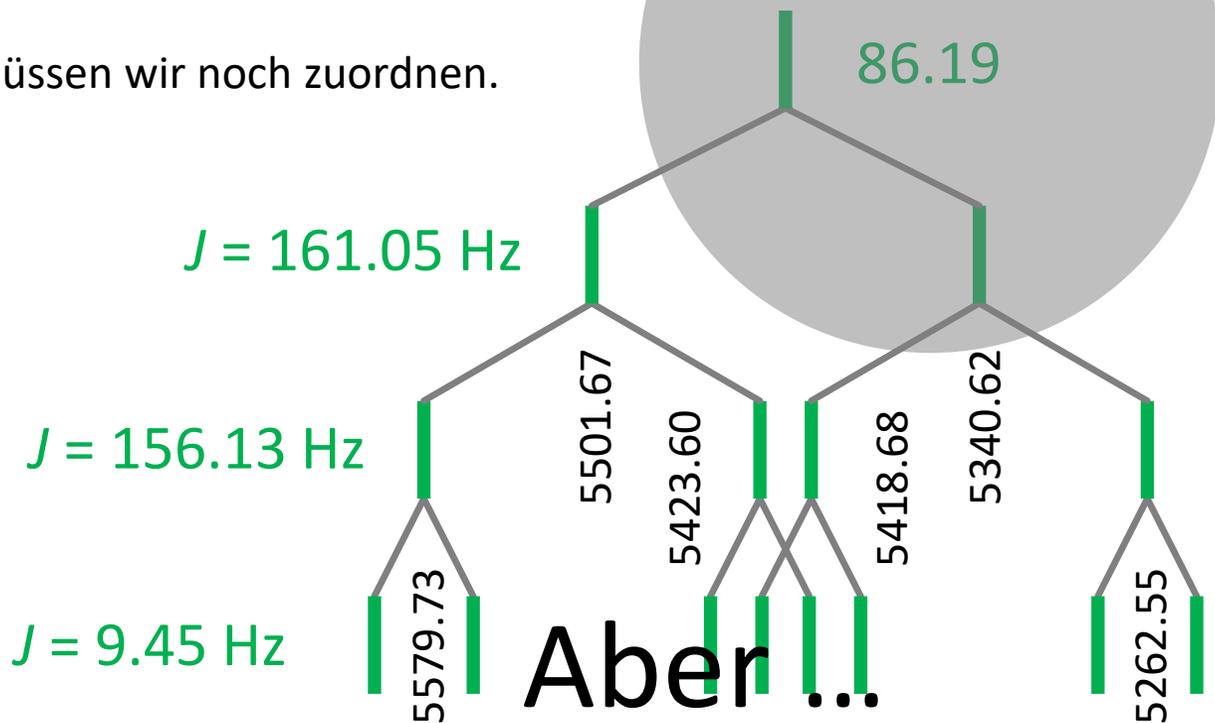
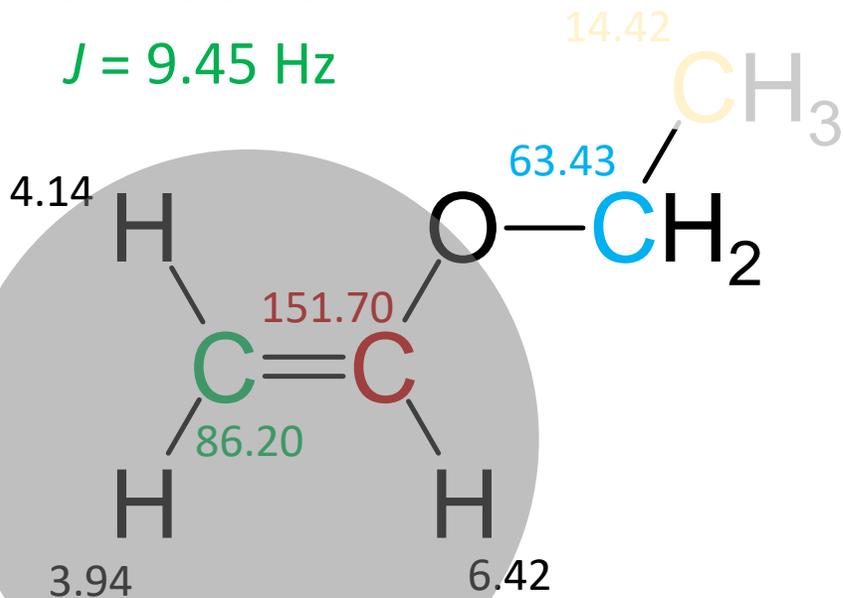
$$J = (5501.67 \text{ Hz} - 5340.62 \text{ Hz}) = 161.05 \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{(5501.67 \text{ Hz} + 5340.62 \text{ Hz})}{2 * 62.90 \text{ MHz}} = 86.19 \text{ ppm}$$

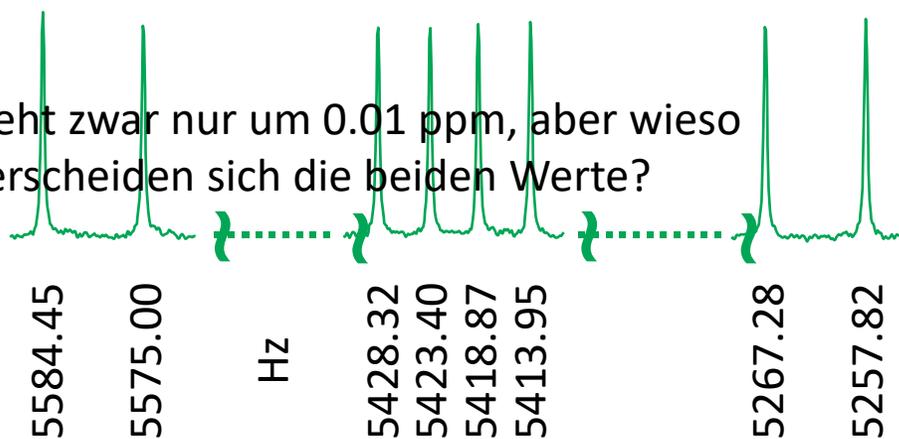
$$J = 161.05 \text{ Hz}$$

$$J = 156.13 \text{ Hz}$$

$$J = 9.45 \text{ Hz}$$



Es geht zwar nur um 0.01 ppm, aber wieso unterscheiden sich die beiden Werte?



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

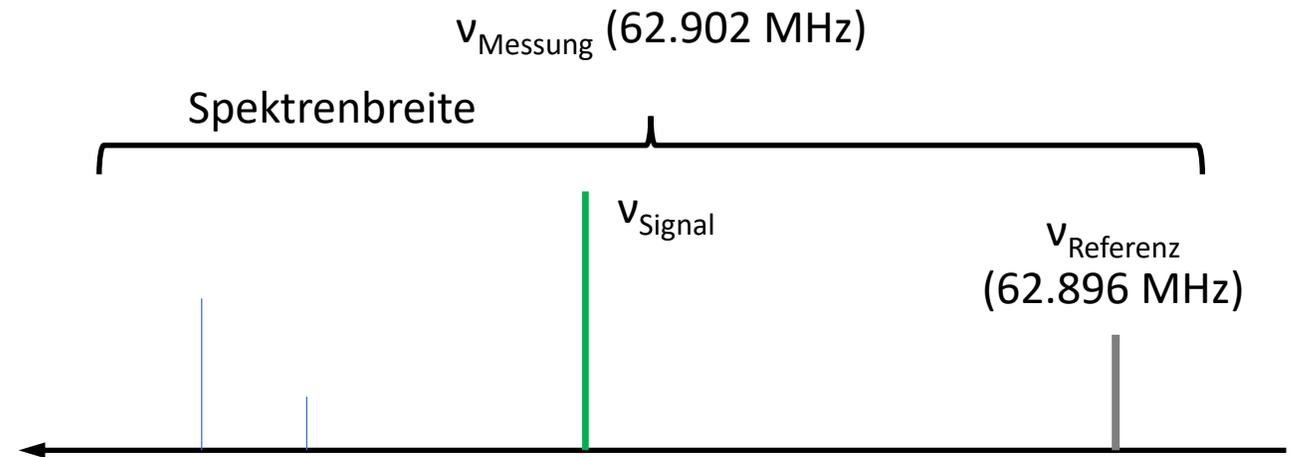
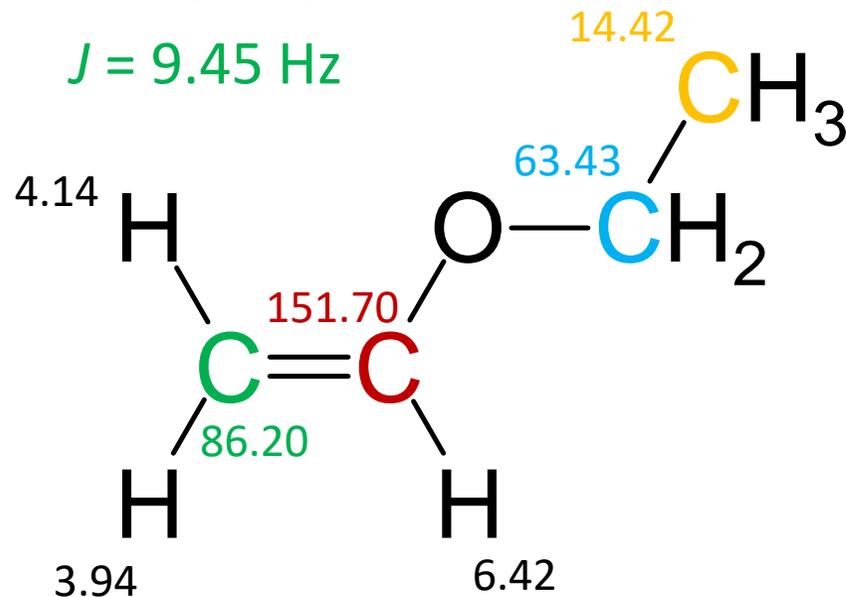
86.19

Für die Auswertung dieser Aufgabe ist es nicht notwendig, an dieser Stelle bietet sich aber eine nähere Erklärung an.

$$J = 161.05 \text{ Hz}$$

$$J = 156.13 \text{ Hz}$$

$$J = 9.45 \text{ Hz}$$



Gemessen wird mit einer festen Frequenz und einer durch die Dwelltime bestimmten Spektrenbreite.

Innerhalb der Spektrenbreite befinden sich das beobachtete und ein Referenzsignal, aus denen nach der bekannten Formel

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

die chemische Verschiebung ermittelt wird.

Die Frequenz des Referenzsignals hat mit der Messfrequenz nichts zu tun. Im konkreten Fall unterscheiden sich die beiden Frequenzen um etwa 6 kHz.

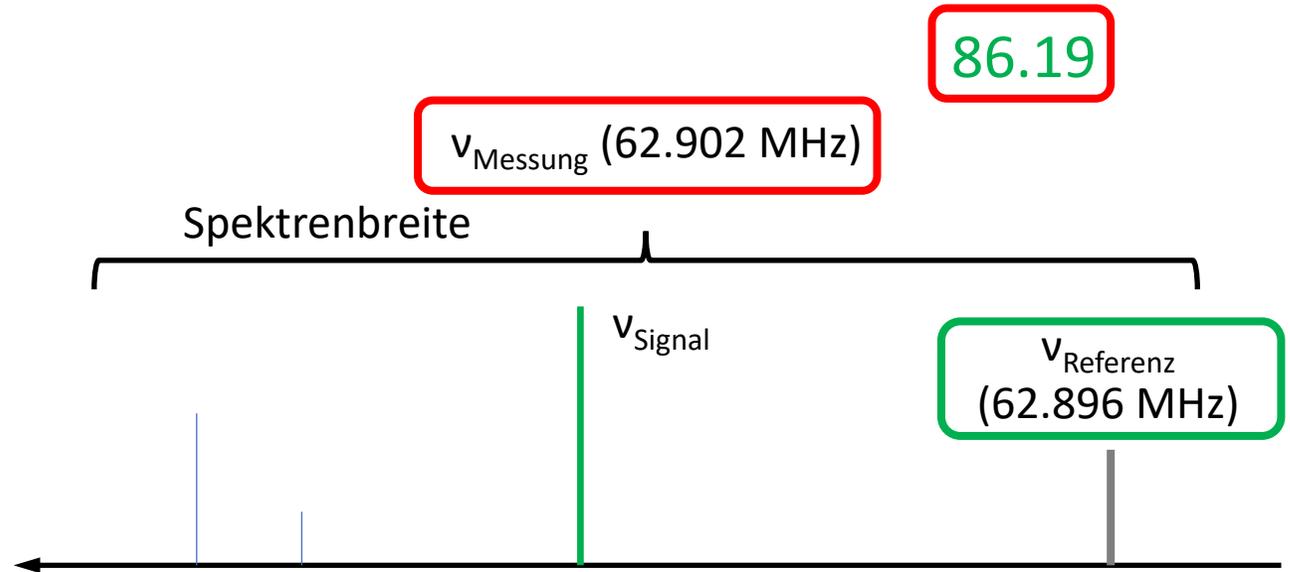
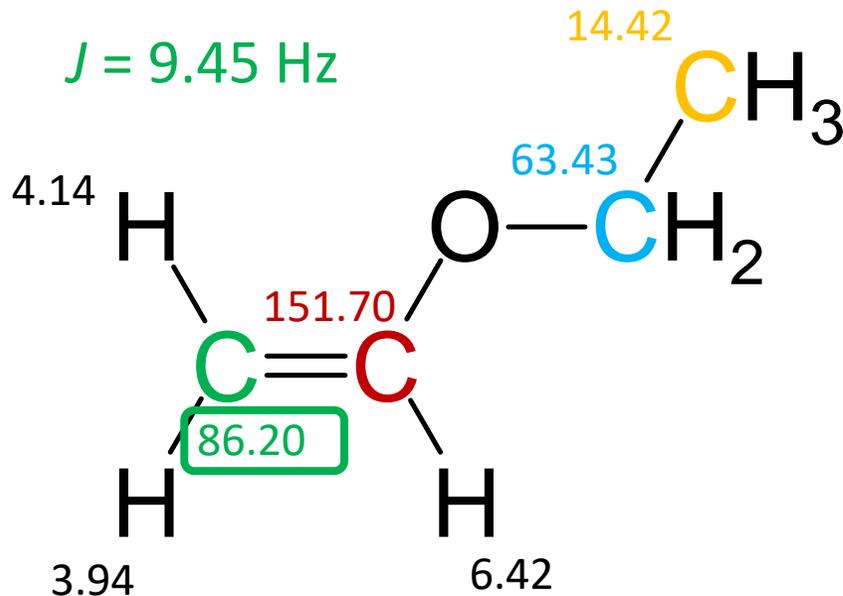
Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Für die Auswertung dieser Aufgabe ist es nicht notwendig, an dieser Stelle bietet sich aber eine nähere Erklärung an.

$$J = 161.05 \text{ Hz}$$

$$J = 156.13 \text{ Hz}$$

$$J = 9.45 \text{ Hz}$$



Die Diskrepanz von hier etwa 0.01 ppm rührt daher, dass die Prozessierungssoftware korrekt mit ν_{Referenz} von **Hz** auf **ppm** umrechnet, bei der Veröffentlichung von Spektren (wie in dieser Aufgabe) jedoch meist die Messfrequenz angegeben wird.

Bei Kernen mit einem sehr großen Bereich der chemischen Verschiebung (z.B. Platin) können daraus deutlich größere Fehler als 0.01 ppm resultieren.

Analyse der Kohlenstoffmultipletts

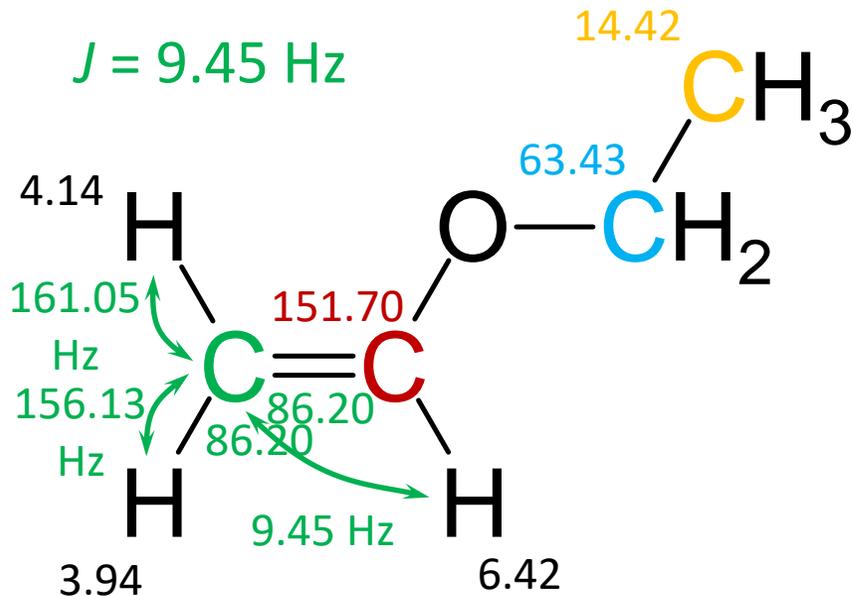
Die Zuordnung der Kopplungskonstanten gelingt nicht völlig eindeutig.

Eine typische $^1J_{\text{CH}}$ (mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff) beträgt etwa 165 Hz.

$$J = 161.05 \text{ Hz}$$

$$J = 156.13 \text{ Hz}$$

$$J = 9.45 \text{ Hz}$$



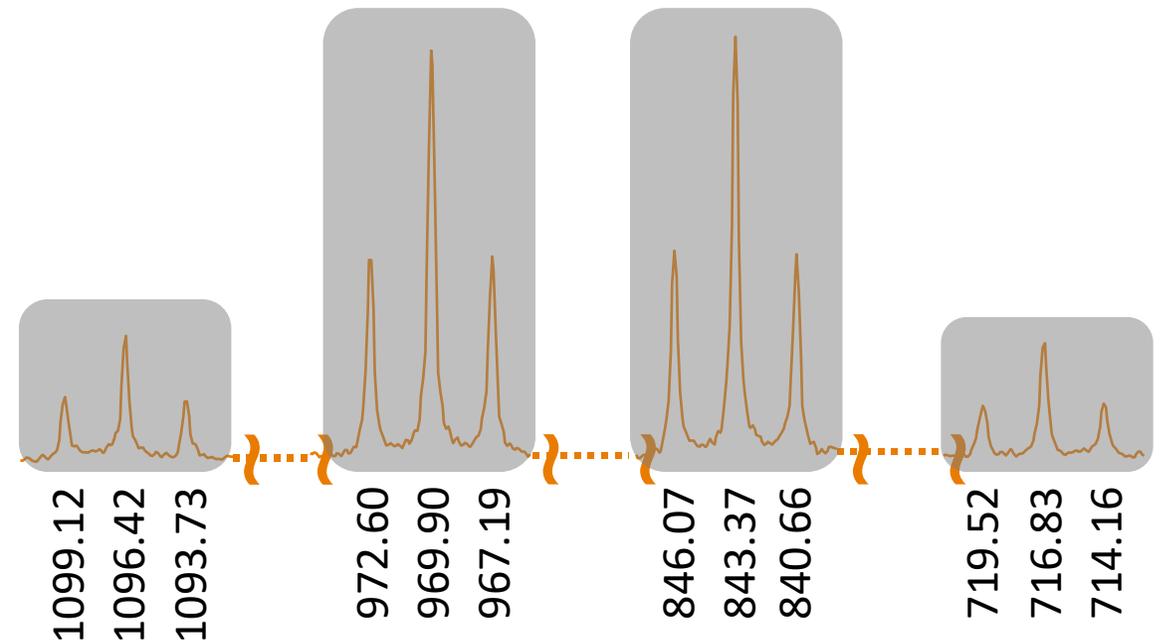
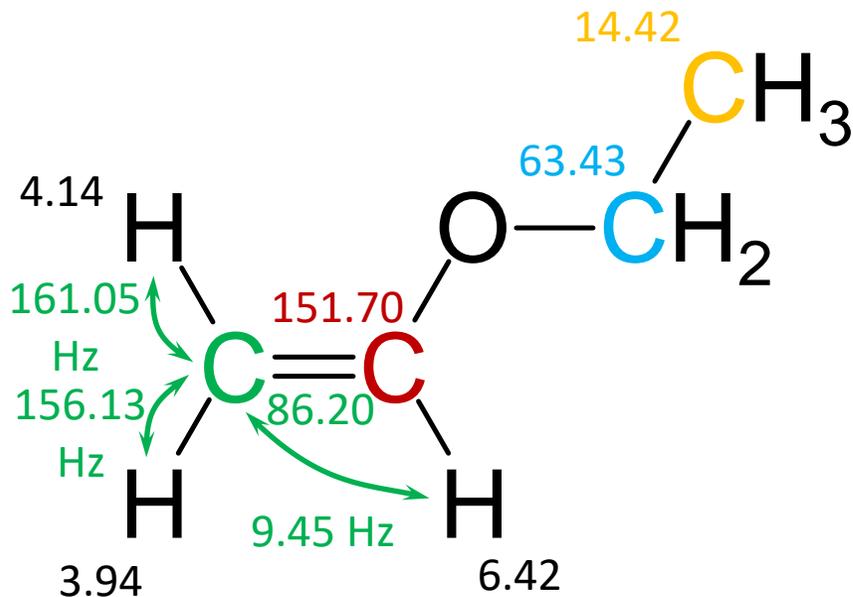
Eine eindeutige Zuordnung der beiden Werte wäre nur über eine selektive Entkopplung eines der beiden Protonen möglich. Technisch ist das wegen der Multiplettstruktur und der geringen Differenz der chemische Verschiebung zwischen beiden Protonen nicht ganz trivial.

Die letzte Kopplungskonstante ist leicht zuzuordnen.

Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Das Multiplett des Kohlenstoffatoms bei **14.42 ppm** lässt sich deutlich leichter analysieren.

Eine Tripletstruktur tritt insgesamt viermal auf, die Intensitätsverteilung der vier Blöcke mit Tripletstruktur beträgt etwa **1 : 3 : 3 : 1**.

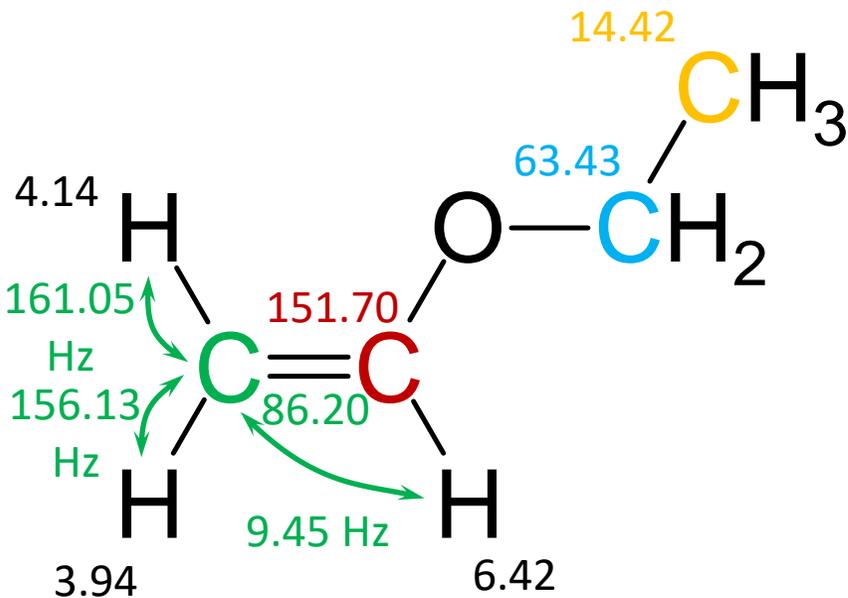


Analyse der Kohlenstoffmultipletts

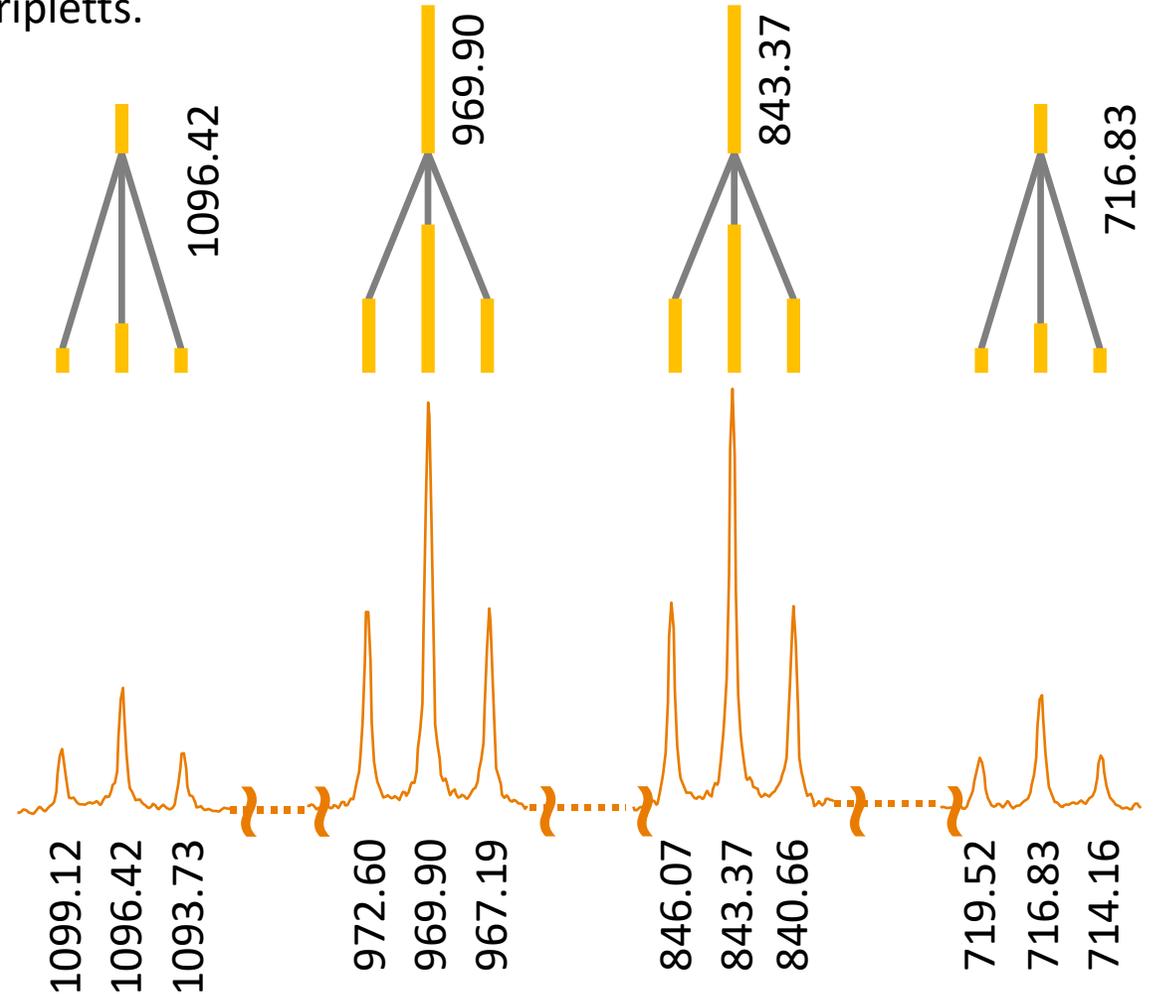
Für die Detailanalyse extrahiert man zuerst die Kopplungskonstanten der Triplets.

Die chemische Verschiebung zur Analyse des übergeordneten Multipletts entnimmt man einfach der mittleren Linie der Triplets.

$$J = \frac{(1099.12 \text{ Hz} - 1093.73 \text{ Hz})}{2} = 2.69 \text{ Hz}$$



$J = 2.69 \text{ Hz}$



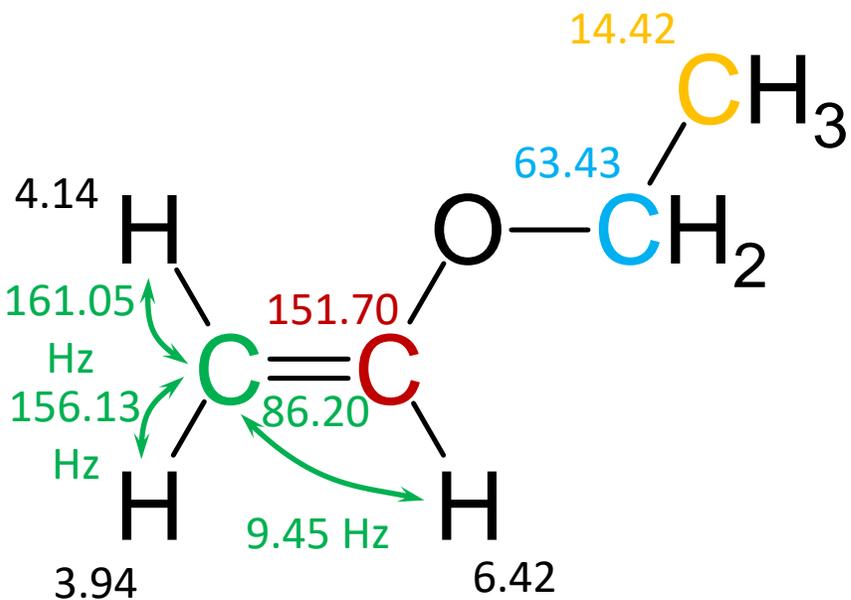
Analyse der Kohlenstoffmultipletts

Verbleibt noch die einfache Analyse des Quartetts.

Die Diskrepanz von 0.01 ppm wurde bereits erläutert.

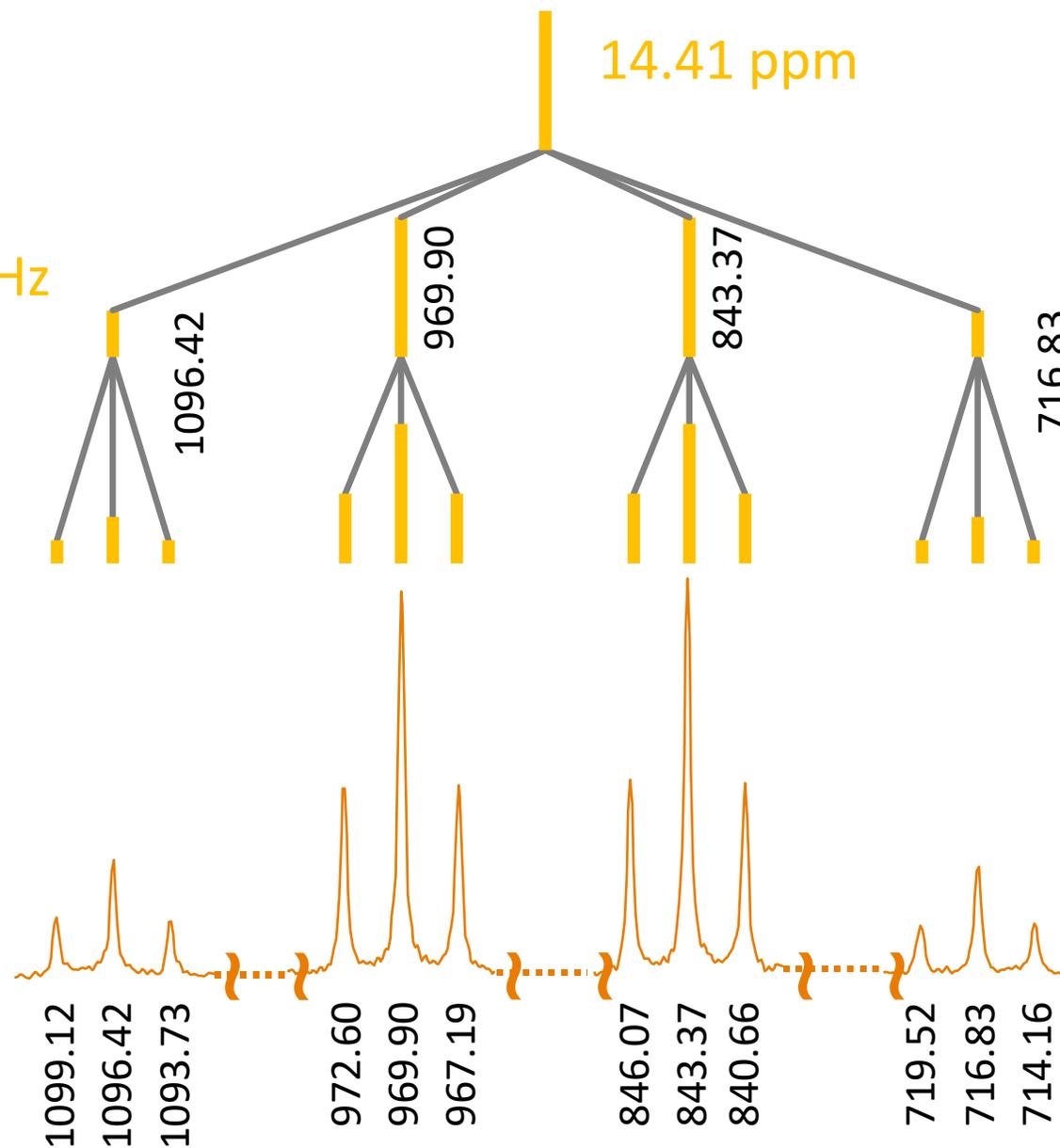
$$J = \frac{(1096.42 \text{ Hz} - 716.83 \text{ Hz})}{3} = 126.53 \text{ Hz}$$

$$\delta = \frac{(1096.42 \text{ Hz} + 716.83 \text{ Hz})}{2 * 62.90 \text{ MHz}} = 14.41 \text{ ppm}$$



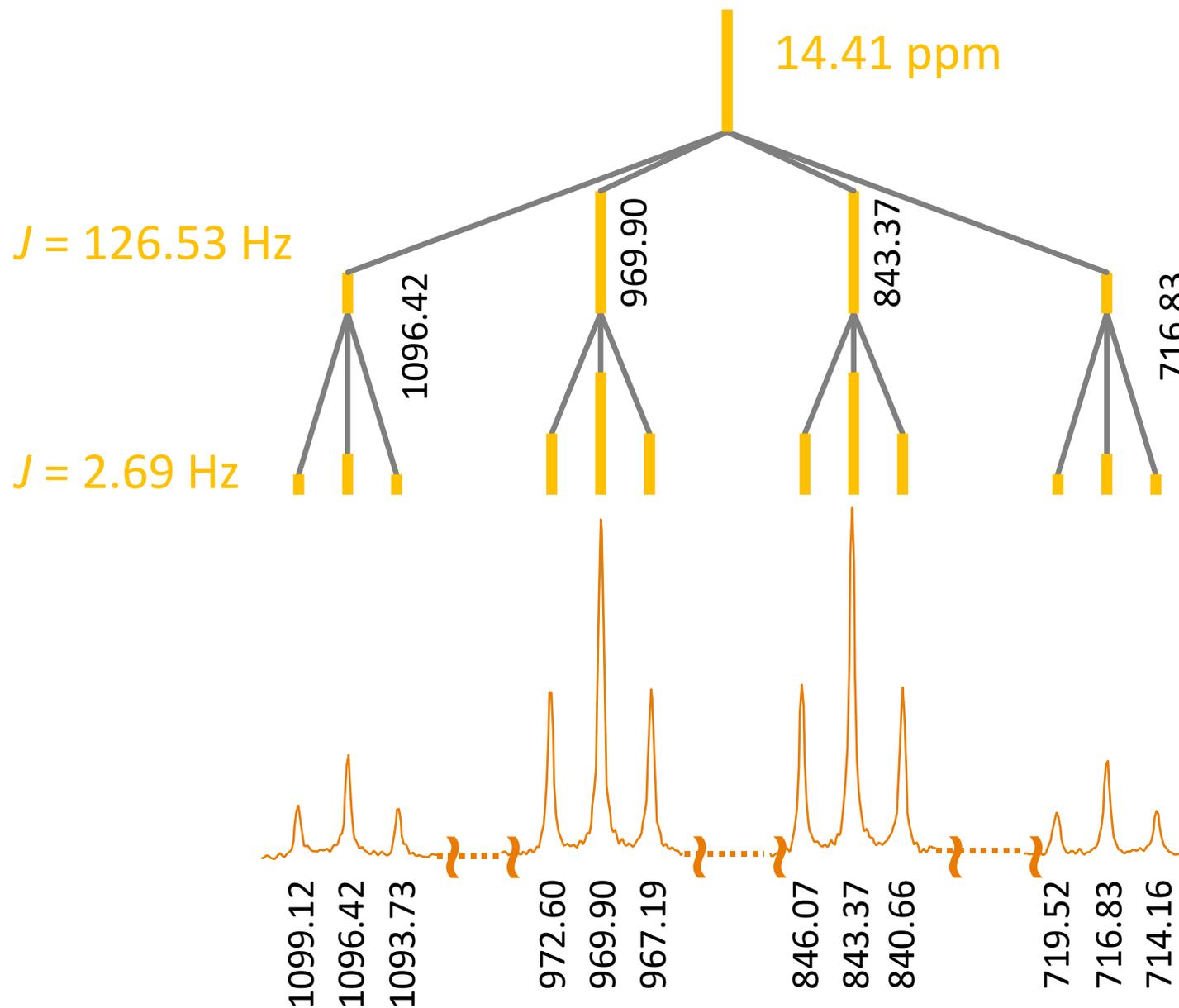
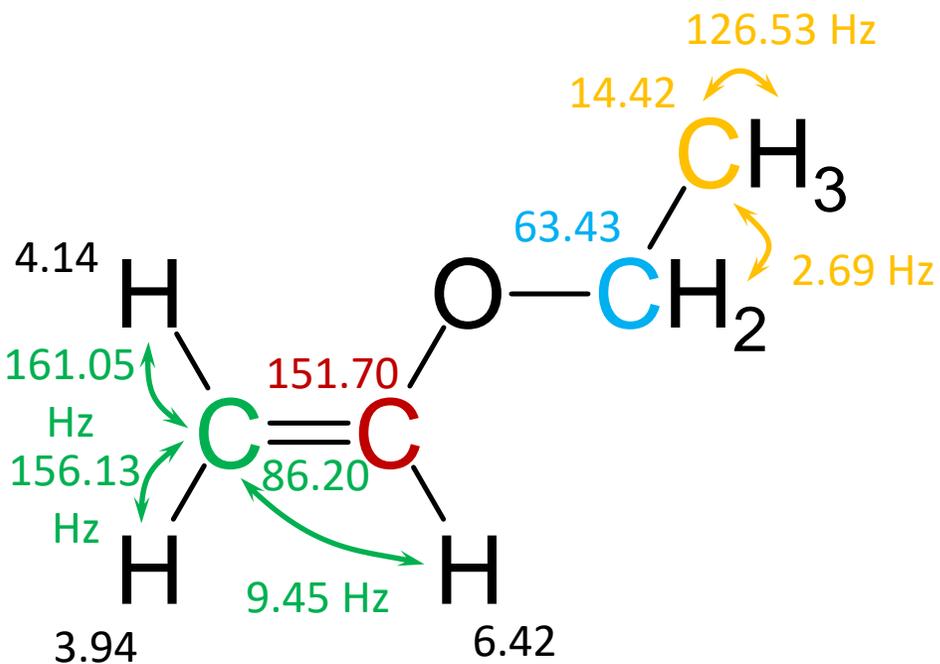
$$J = 126.53 \text{ Hz}$$

$$J = 2.69 \text{ Hz}$$

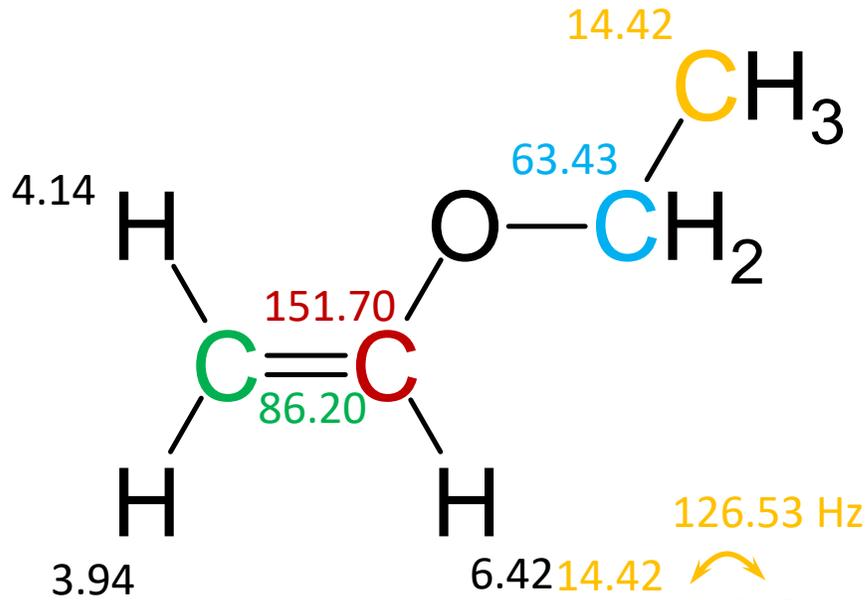


Analyse der Kohlenstoffmultipletts

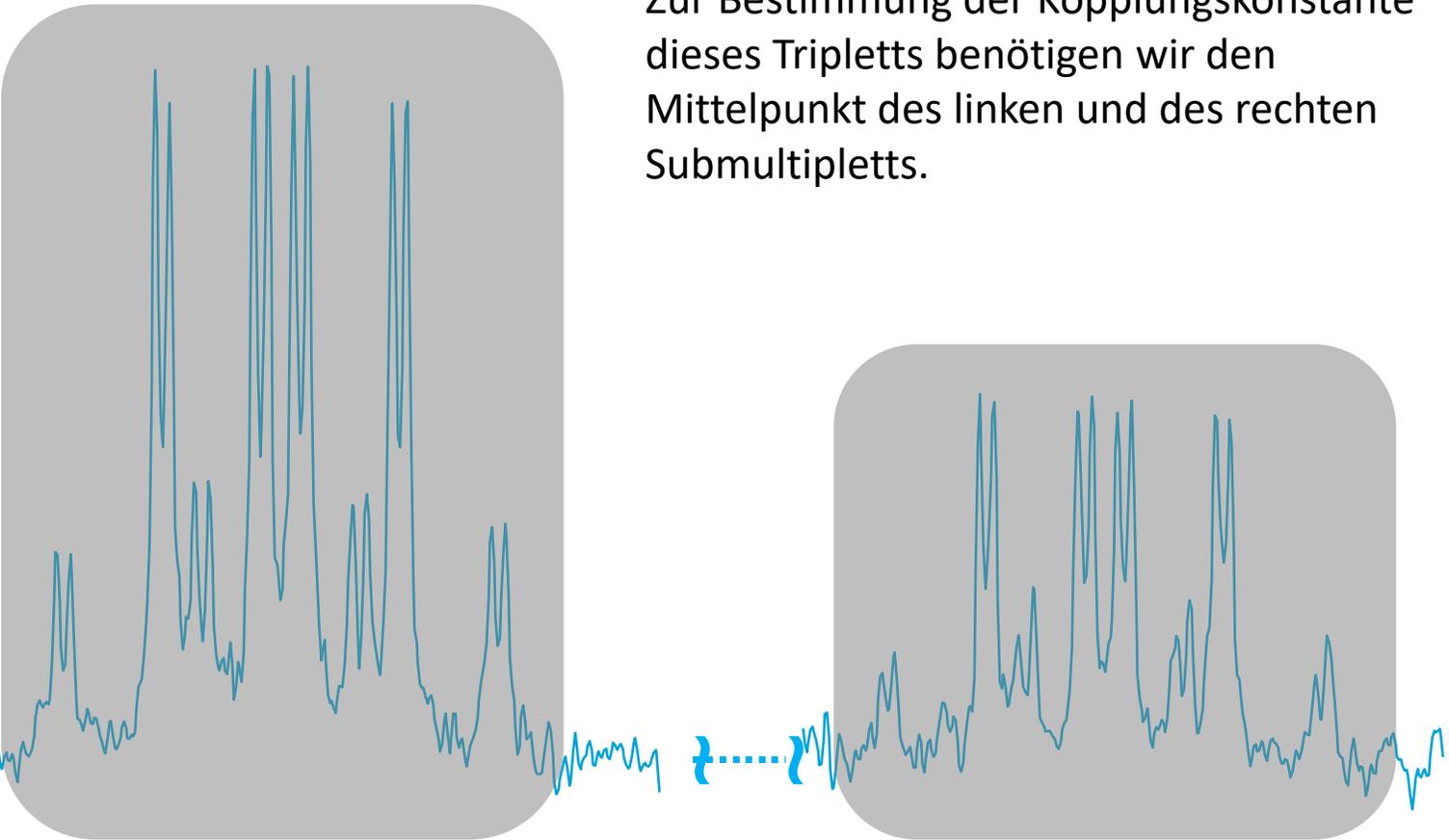
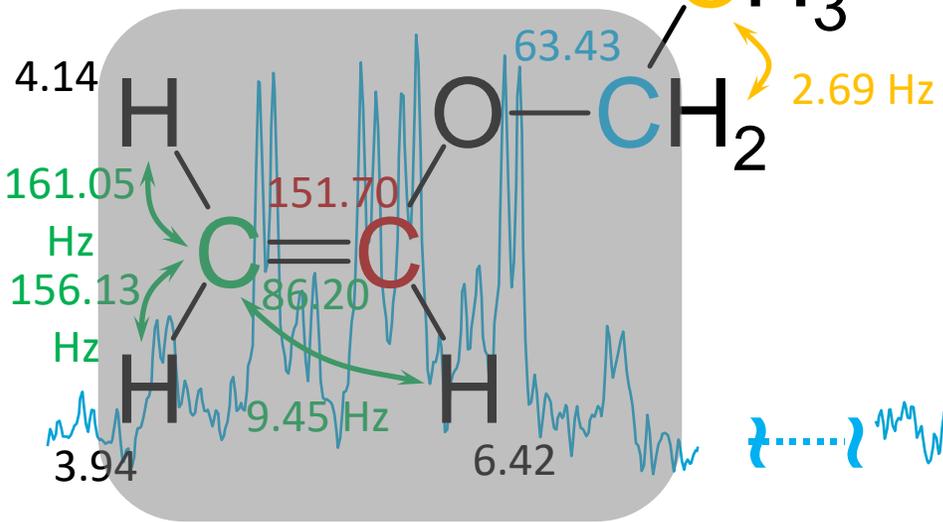
Die Zuordnung der Kopplungskonstanten ist dank der Multiplizitäten sehr einfach.



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

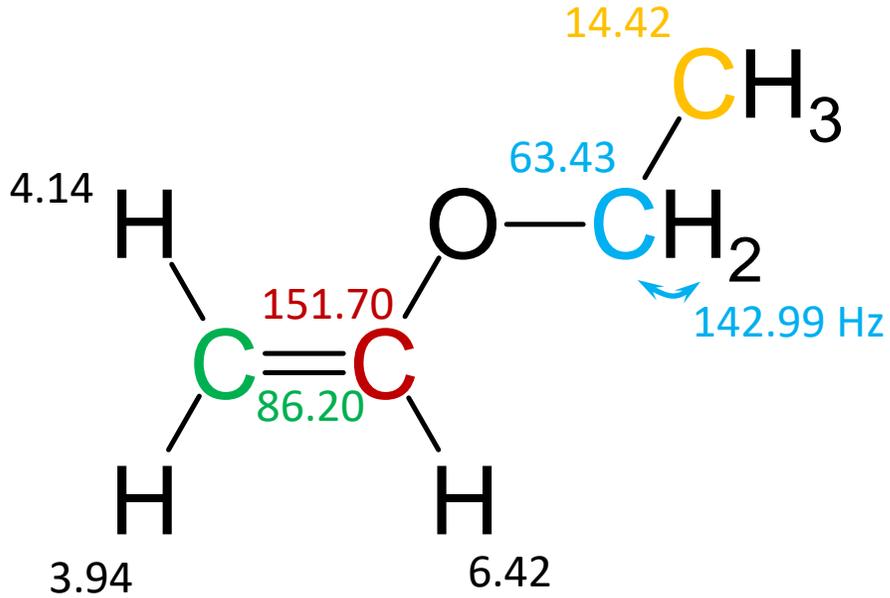


Die Grundstruktur des Kohlenstoffsignals bei **63.43 ppm** muss wegen der über eine Bindung benachbarten Methylenprotonen ein Triplet mit einer Kopplungskonstante von etwa **130 Hz** sein.



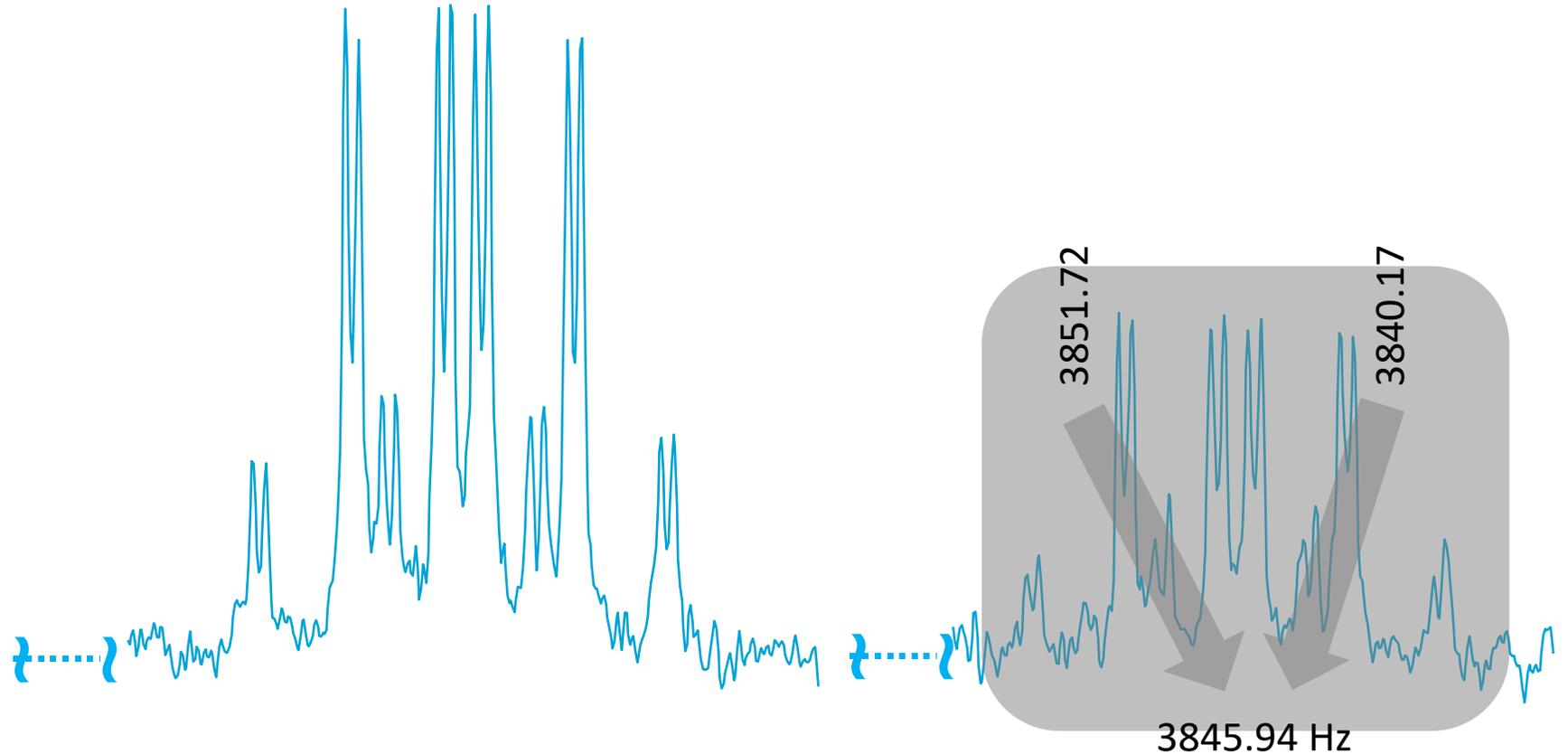
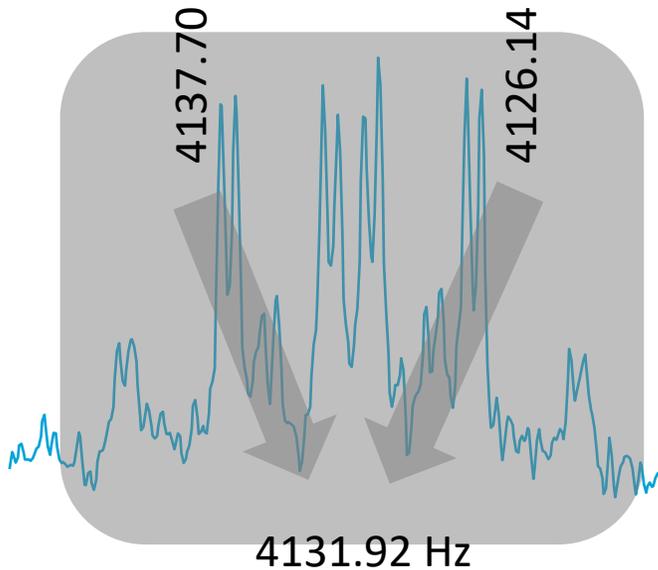
Zur Bestimmung der Kopplungskonstante dieses Triplets benötigen wir den Mittelpunkt des linken und des rechten Submultipletts.

Analyse der Kohlenstoffmultipletts

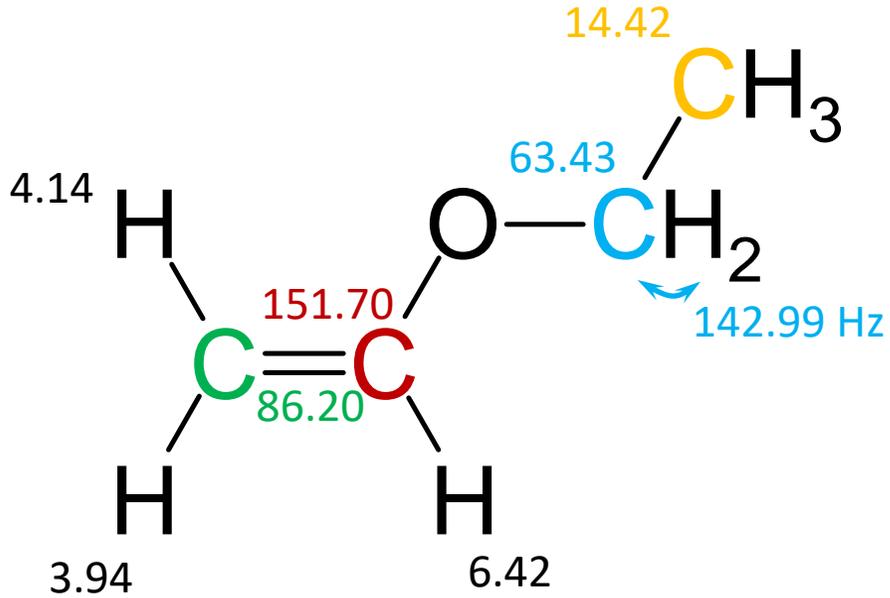


Wir benötigen nur die Frequenzen einiger ausgewählter Peaks.

$$J = \frac{(4131.92 \text{ Hz} - 3845.94 \text{ Hz})}{2} = 142.99 \text{ Hz}$$

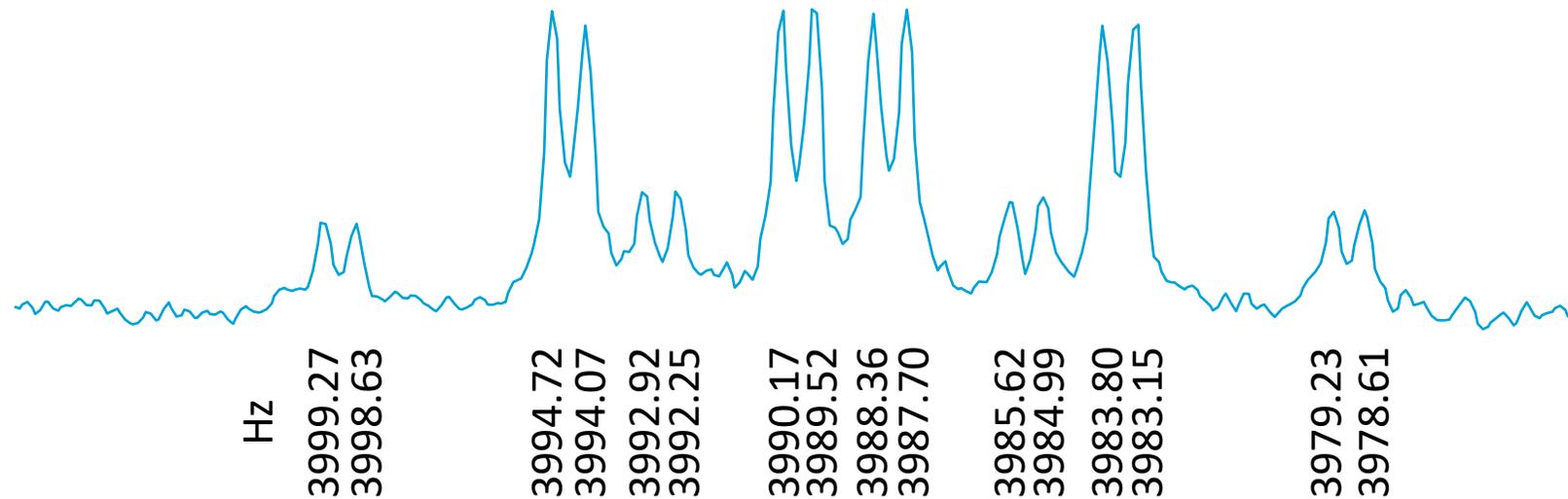


Analyse der Kohlenstoffmultipletts

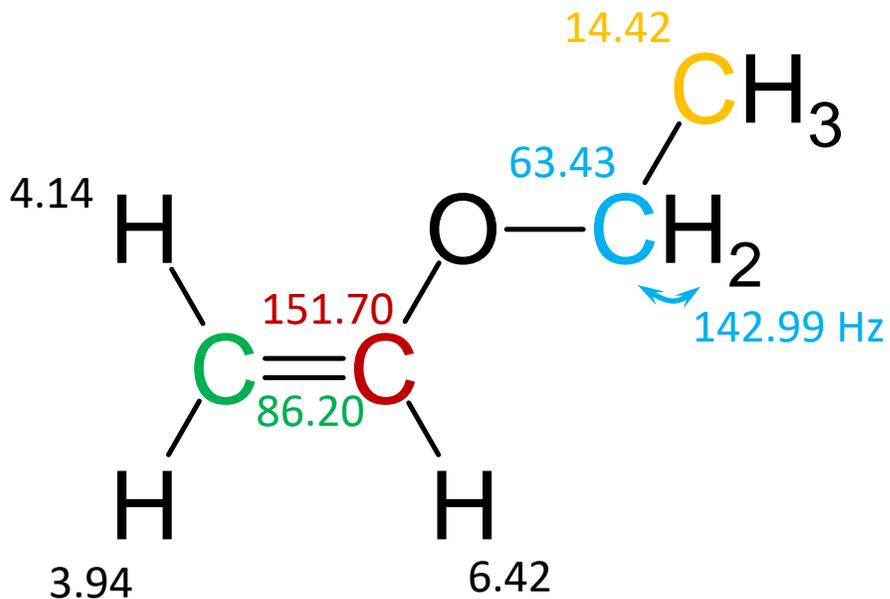


Die drei Teilmultipletts weisen jeweils eine identische Feinstruktur auf.

Zur weiteren Analyse genügt eines der drei Teilmultipletts, verwendet wird natürlich das mit dem besten Signal/Rausch-Verhältnis.



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

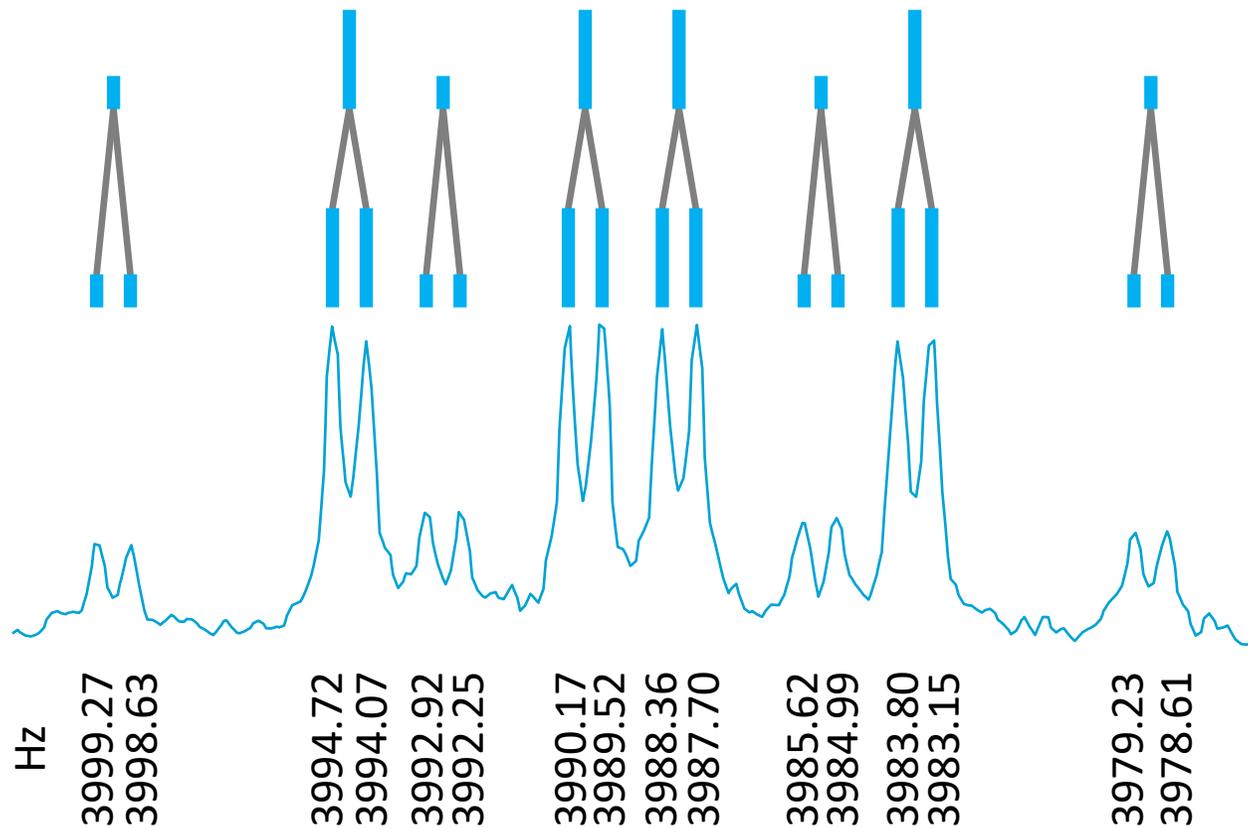


In dem sehr unübersichtlichen Multiplett fällt sofort ins Auge, dass alle Linien doppelt erscheinen.

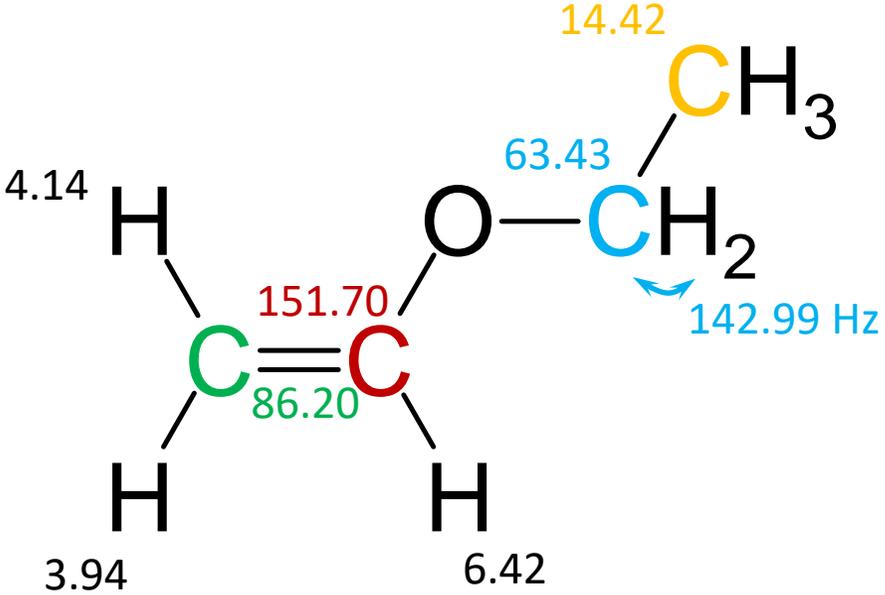
Nach Reduktion aller 8 Dubletts auf je eine Linie (die exemplarisch für ein Linienpaar ermittelte Kopplungskonstante kann man auch über alle 8 Dubletts mitteln), verbleibt ein nicht weniger übersichtliches Multiplett aus 8 Linien im Intensitätsverhältnis **1 : 3 : 1 : 3 : 3 : 1 : 3 : 1**.

$$J = 0.65 \text{ Hz}$$

$$J = (3990.17 \text{ Hz} - 3989.52 \text{ Hz}) = 0.65 \text{ Hz}$$

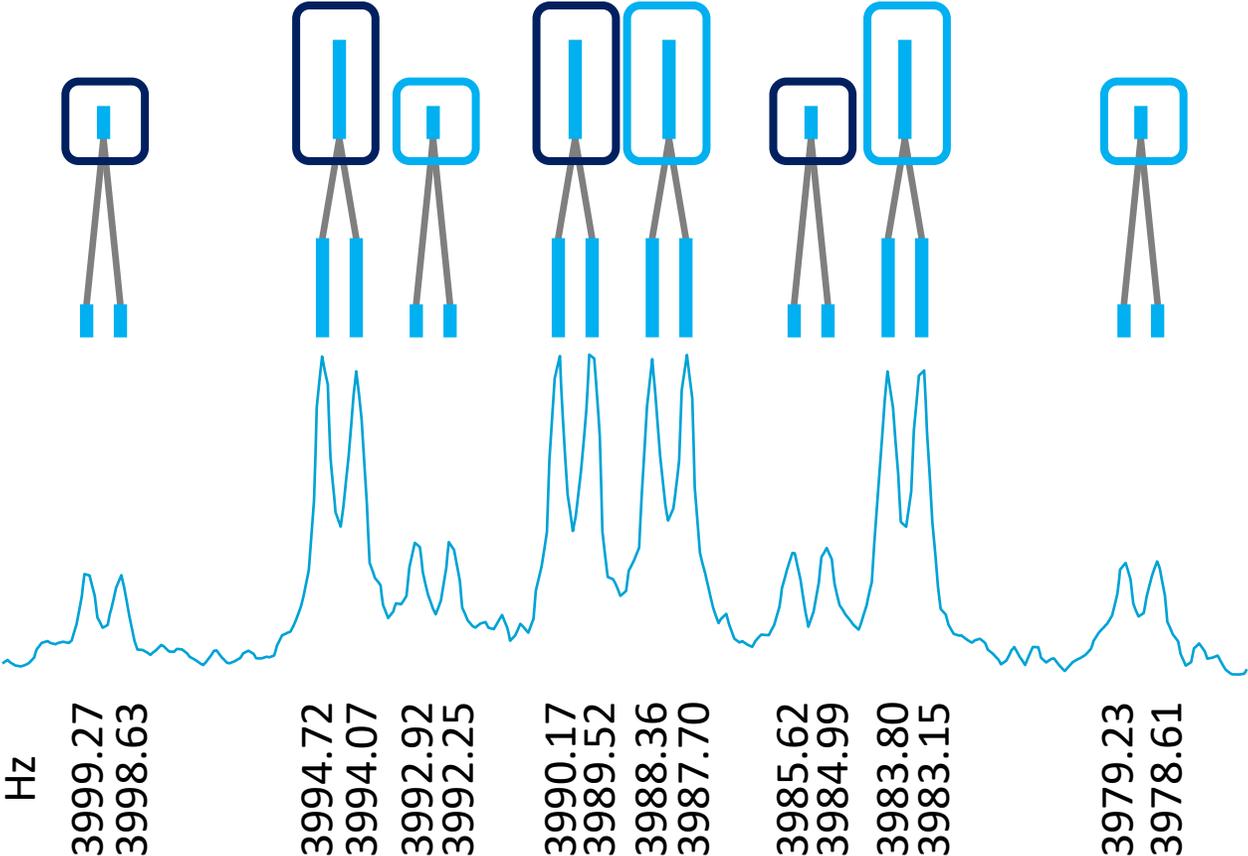


Analyse der Kohlenstoffmultipletts

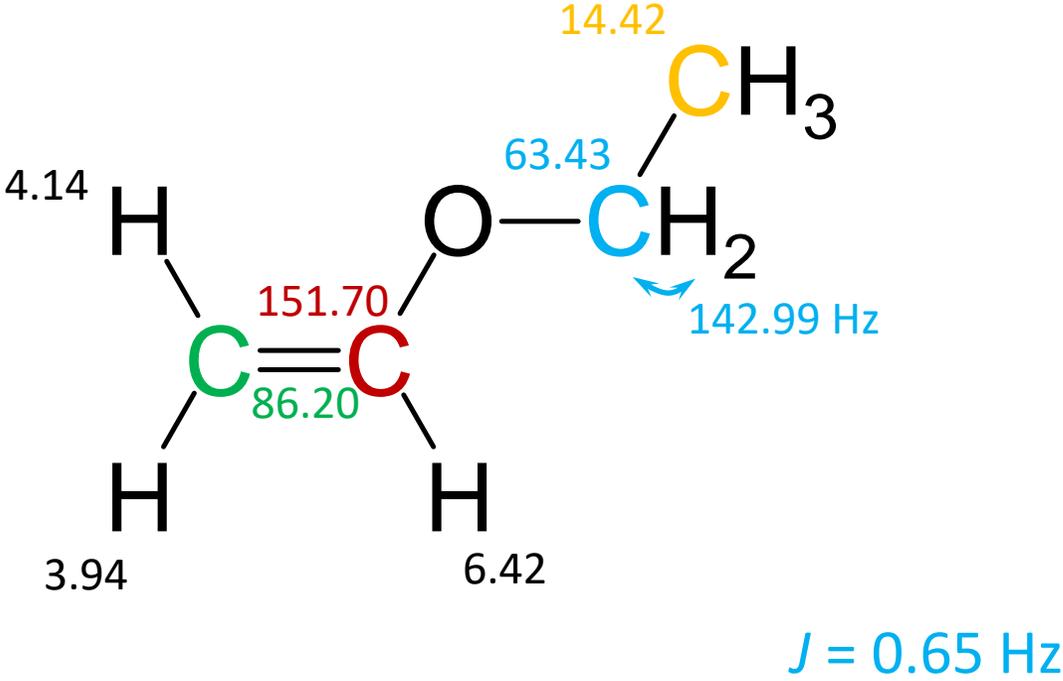


Mit der bereits einmal angewendeten „Linealmethode“ findet man vier äquidistante Linien.

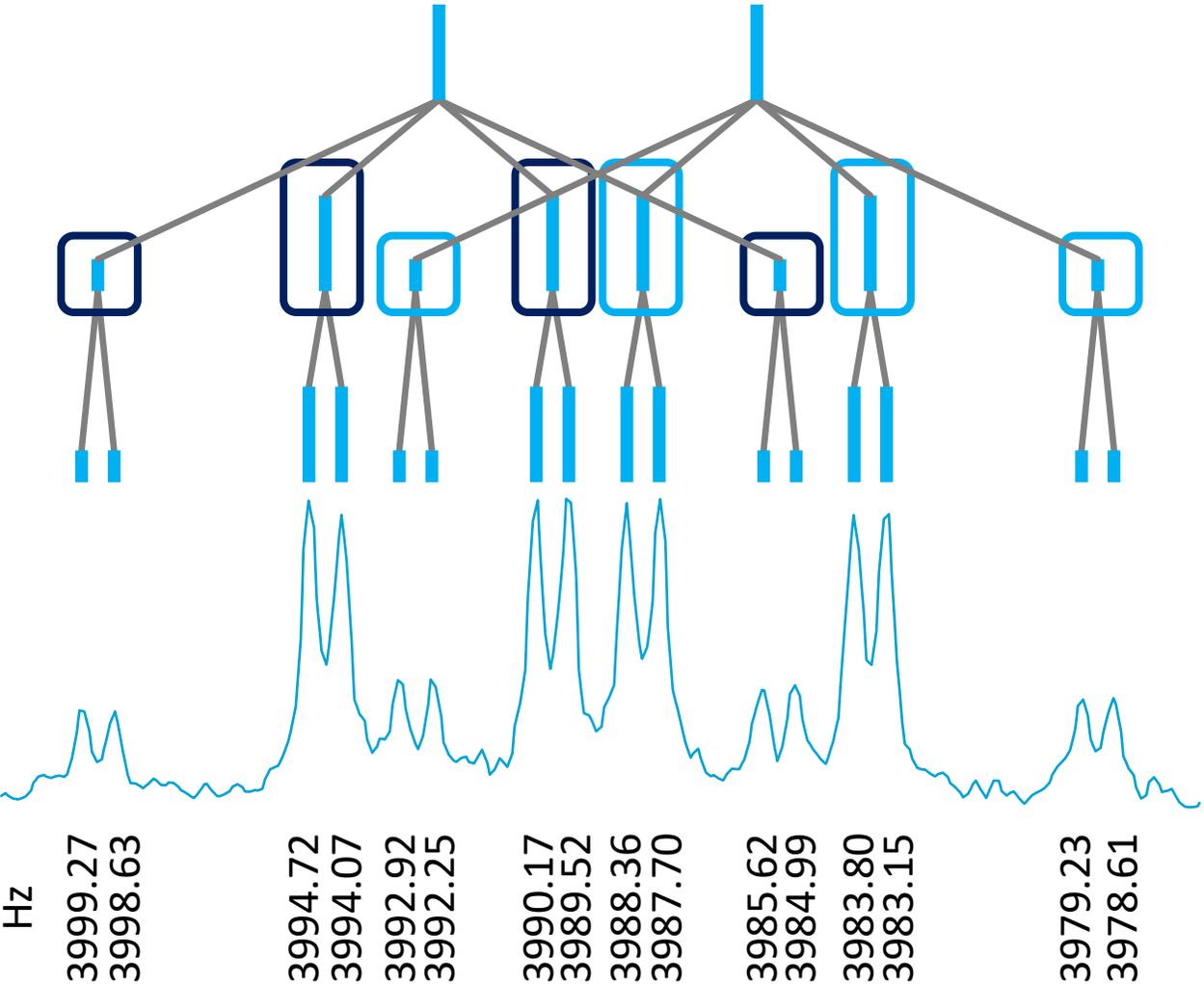
Es handelt sich um ein Quartett. Ein zweites Quartett ist jetzt recht leicht zu erkennen.



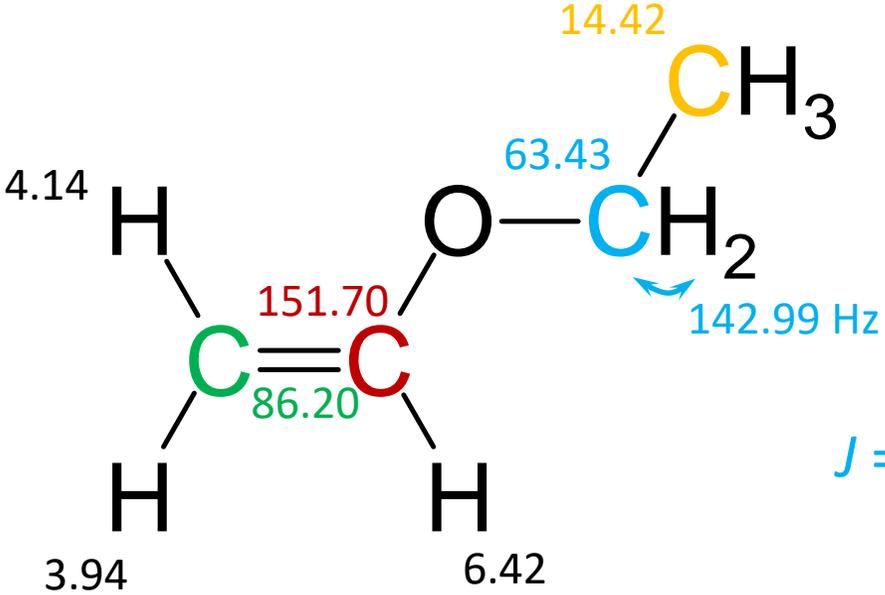
Analyse der Kohlenstoffmultipletts



Die Quartetts gehen aus zwei gleich intensiven Linien hervor.



Analyse der Kohlenstoffmultipletts



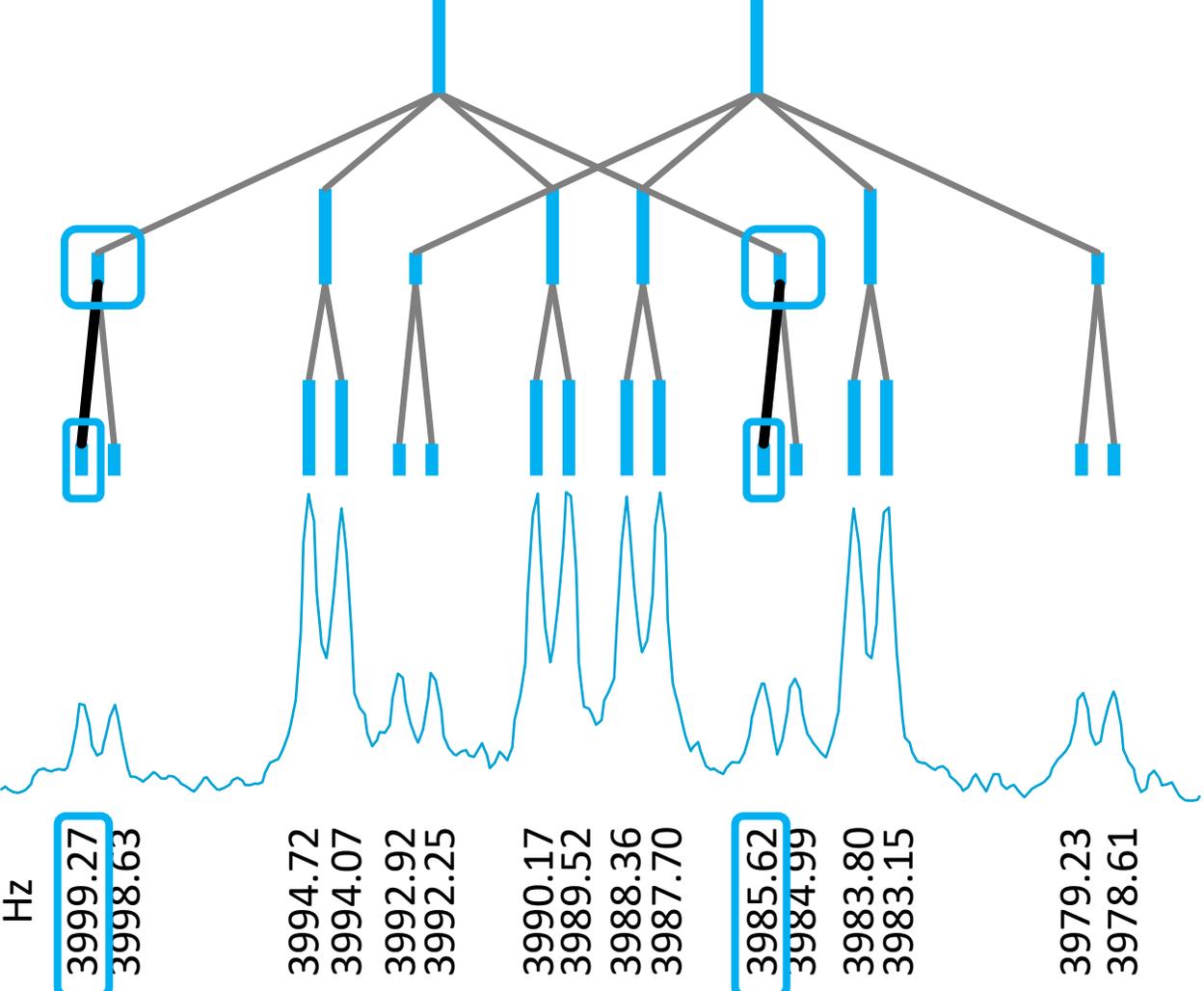
Die Kopplungskonstante des Quartetts ist das Dreifache des Abstands dieser beiden Linien.

Ablesen können wir die nötigen Werte beispielsweise hier.

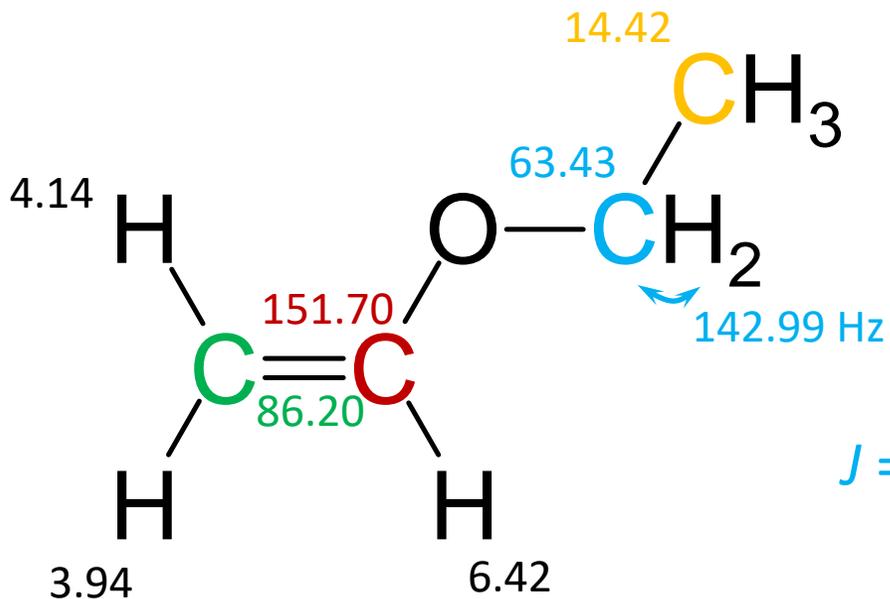
$J = 4.55 \text{ Hz}$

$J = 0.65 \text{ Hz}$

$J = (3999.27 \text{ Hz} - 3985.62 \text{ Hz})/3 = 4.55 \text{ Hz}$

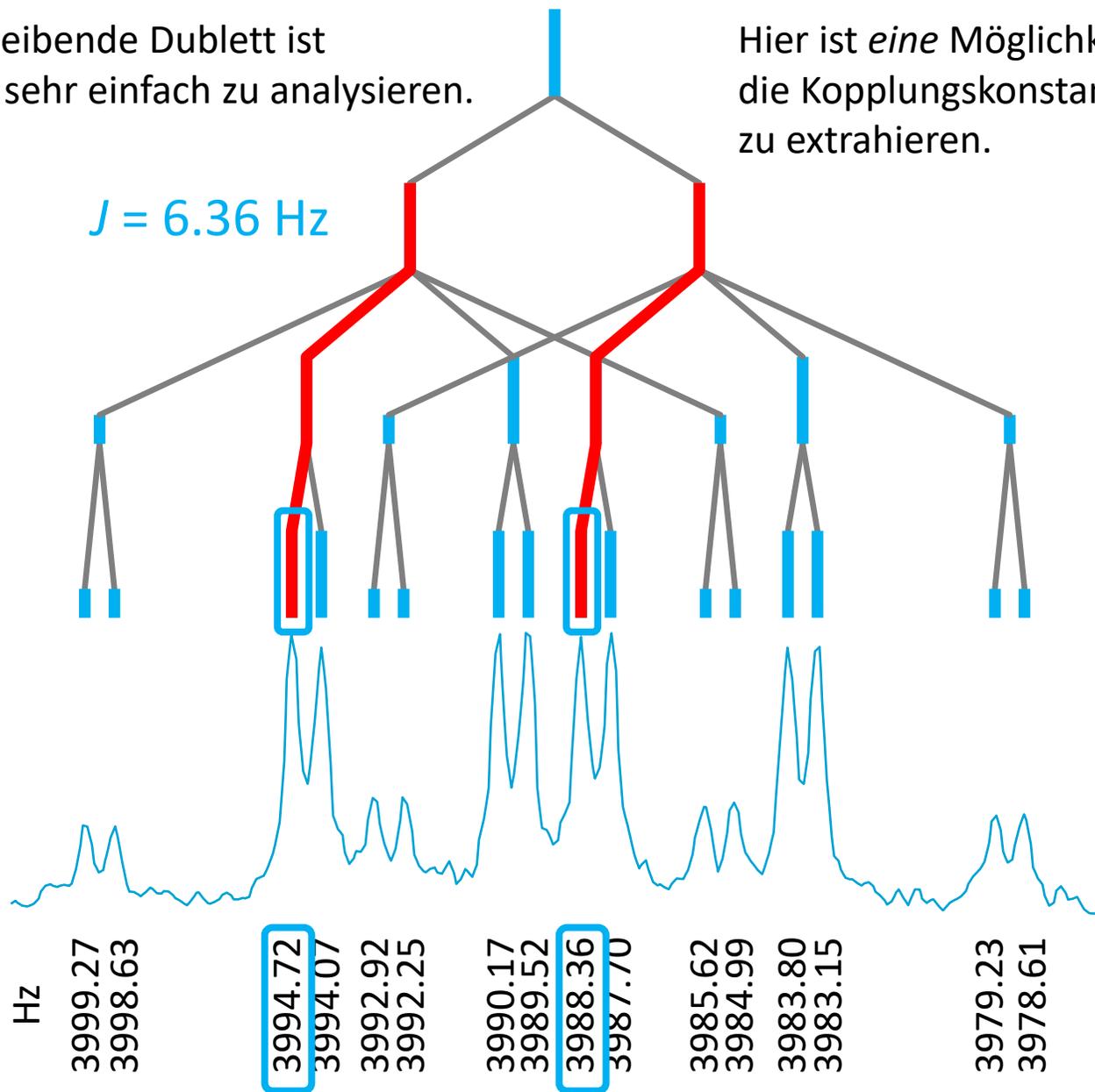


Analyse der Kohlenstoffmultipletts



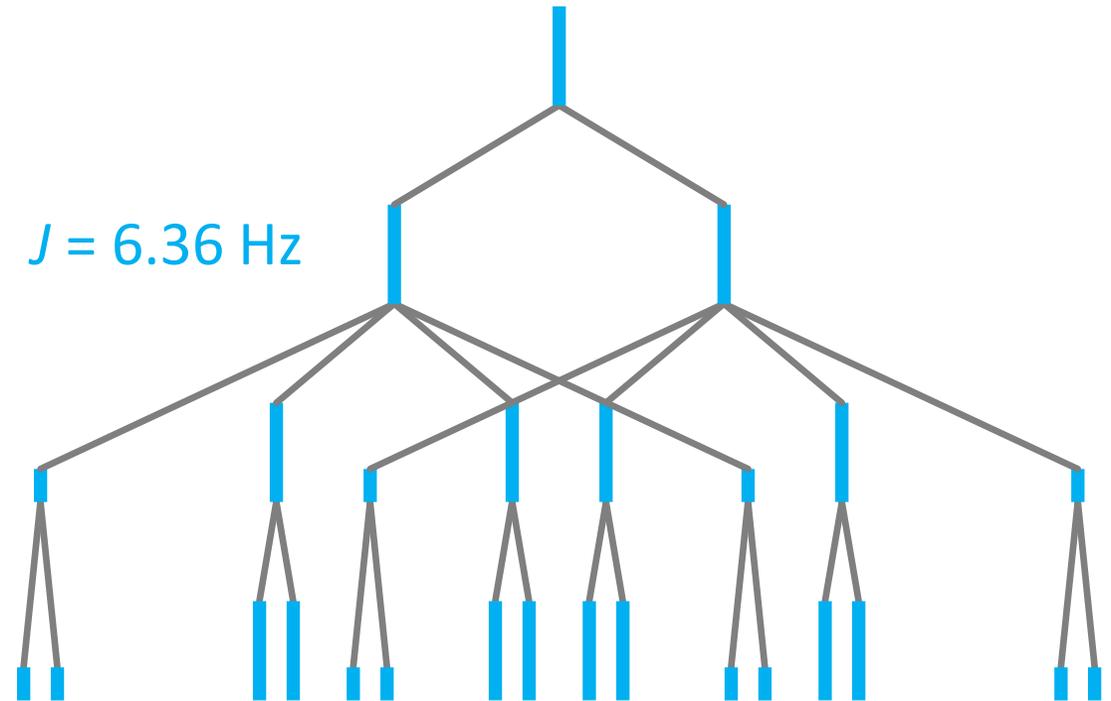
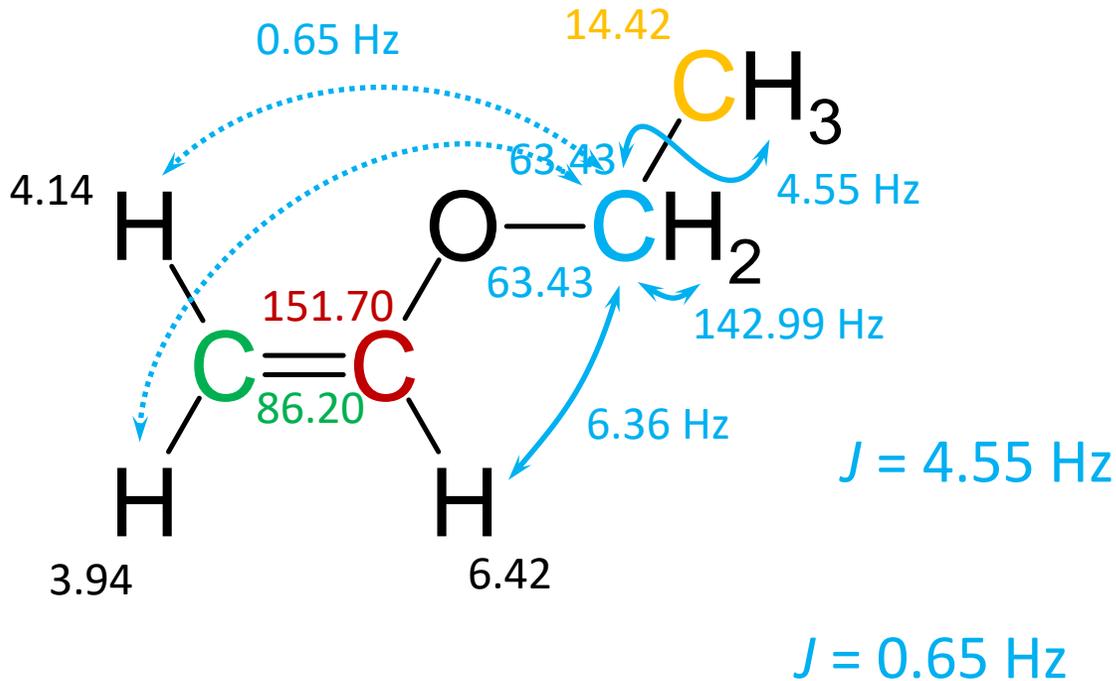
Das verbleibende Dublett ist natürlich sehr einfach zu analysieren.

Hier ist *eine* Möglichkeit, die Kopplungskonstante zu extrahieren.



$$J = (3994.72 \text{ Hz} - 3988.36 \text{ Hz}) = 6.36 \text{ Hz}$$

Analyse der Kohlenstoffmultipletts



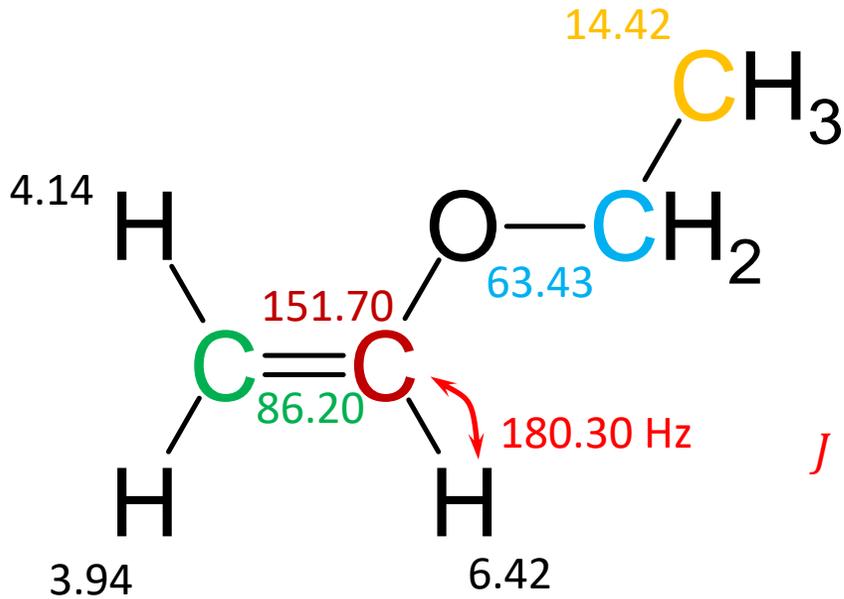
Die Zuordnung der drei Kopplungskonstanten ist nicht allzu schwierig.

Für das Quartett gibt es nur eine Möglichkeit.

Als Quelle für das Dublett mit der Kopplungskonstante von **6.36 Hz** kommen grundsätzlich drei Protonen in Frage. Zwei davon sind vier Bindungen vom Kohlenstoffatom entfernt. **6.36 Hz** sind für eine solche 4-Bindungs-Kopplungskonstante extrem unwahrscheinlich.

Bei den **0.65 Hz** muss es sich um eine 4-Bindungs-Kopplungskonstante zu einem der verbleibenden zwei Protonen handeln. Welches der beiden Protonen die Aufspaltung hervorruft, kann hier nicht ermittelt werden.

Analyse der Kohlenstoffmultipletts



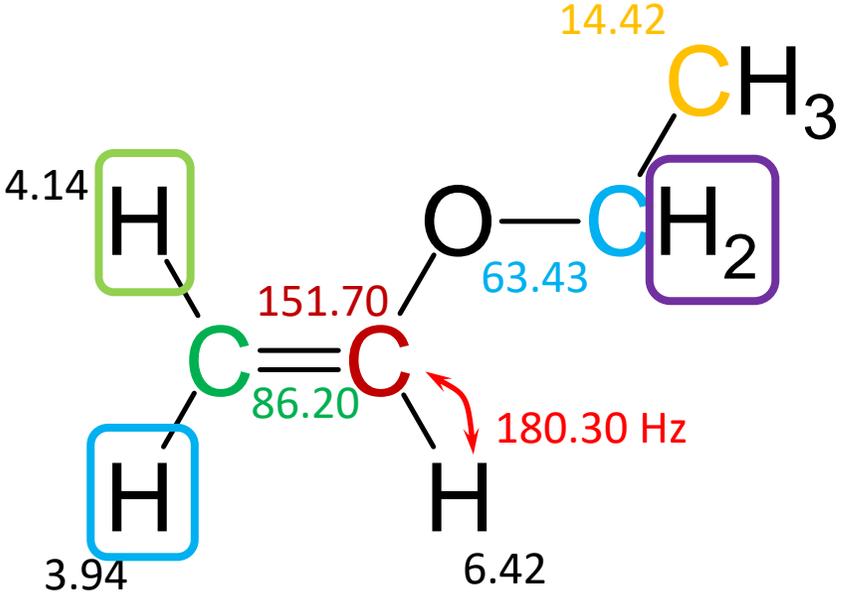
Die Grundstruktur des Multipletts des Kohlenstoffatoms bei **151.70 ppm** ist ein Dublett, hervorgerufen durch das Proton bei 6.42 ppm.

Die Kopplungskonstante ermittelt man aus der Differenz des Mittelwertes der beiden Teilmultipletts mit momentan unbekannter Feinstruktur.

$$J = \frac{(9639.42 \text{ Hz} + 9623.07 \text{ Hz})}{2} - \frac{(9459.10 \text{ Hz} - 9442.79 \text{ Hz})}{2} = \mathbf{180.30 \text{ Hz}}$$

Zur Auswertung der weiteren Kopplungskonstanten genügt eines der beiden Teilmultipletts.

Analyse der Kohlenstoffmultipletts



Bei diesem Teilmultiplett sollte es sich um ein

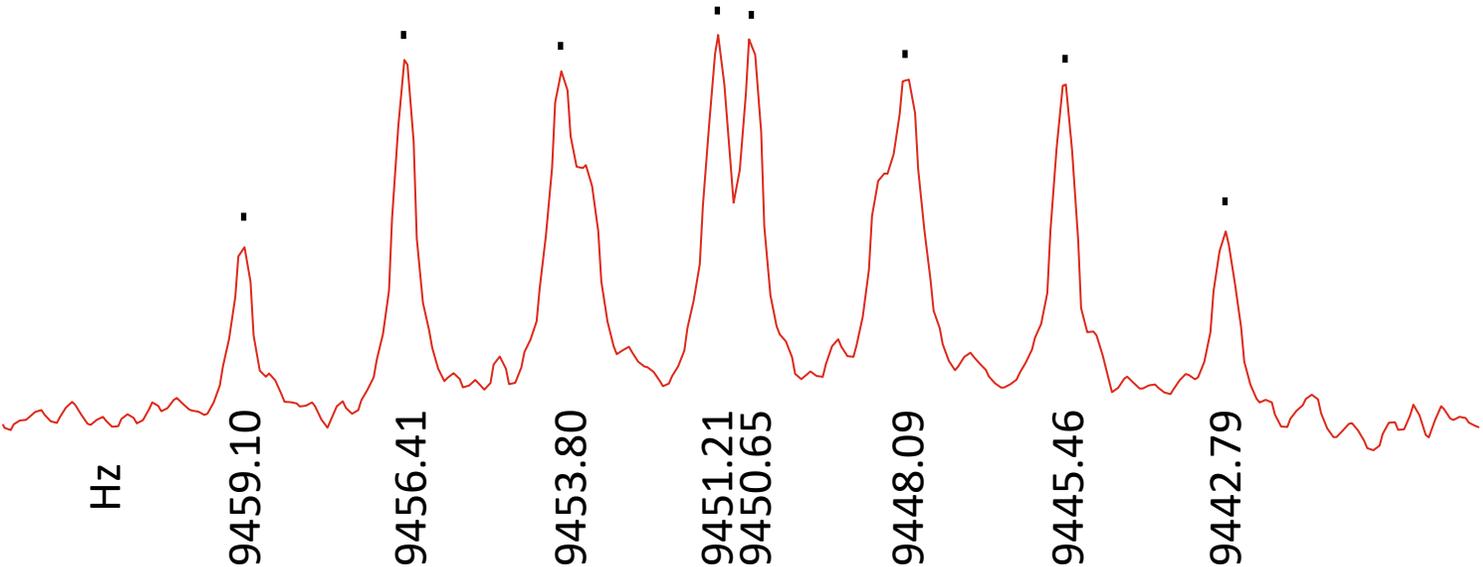
Dublett

von Dubletts

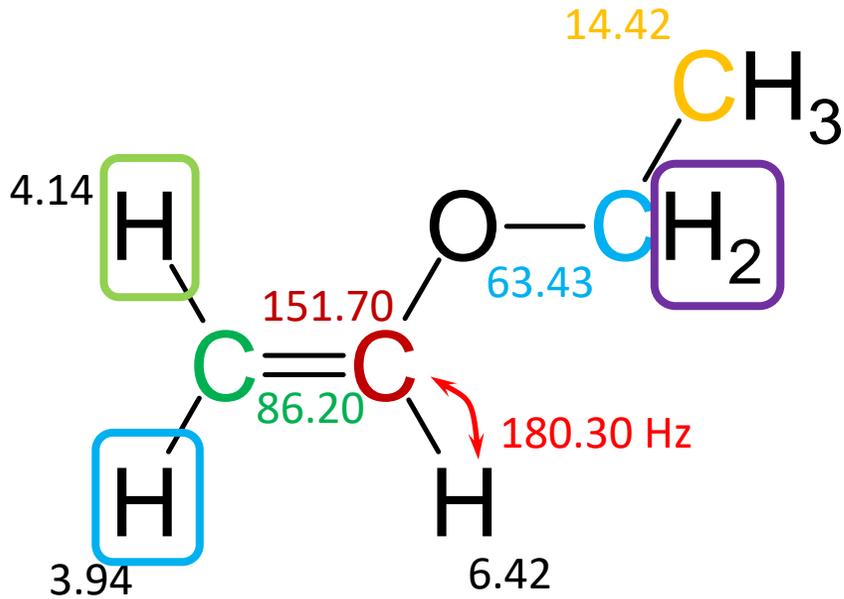
von Triplets

mit insgesamt 12 Linien handeln.

Sichtbar sind davon 8 (10 unter Einschluss der zwei Schultern) Linien



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

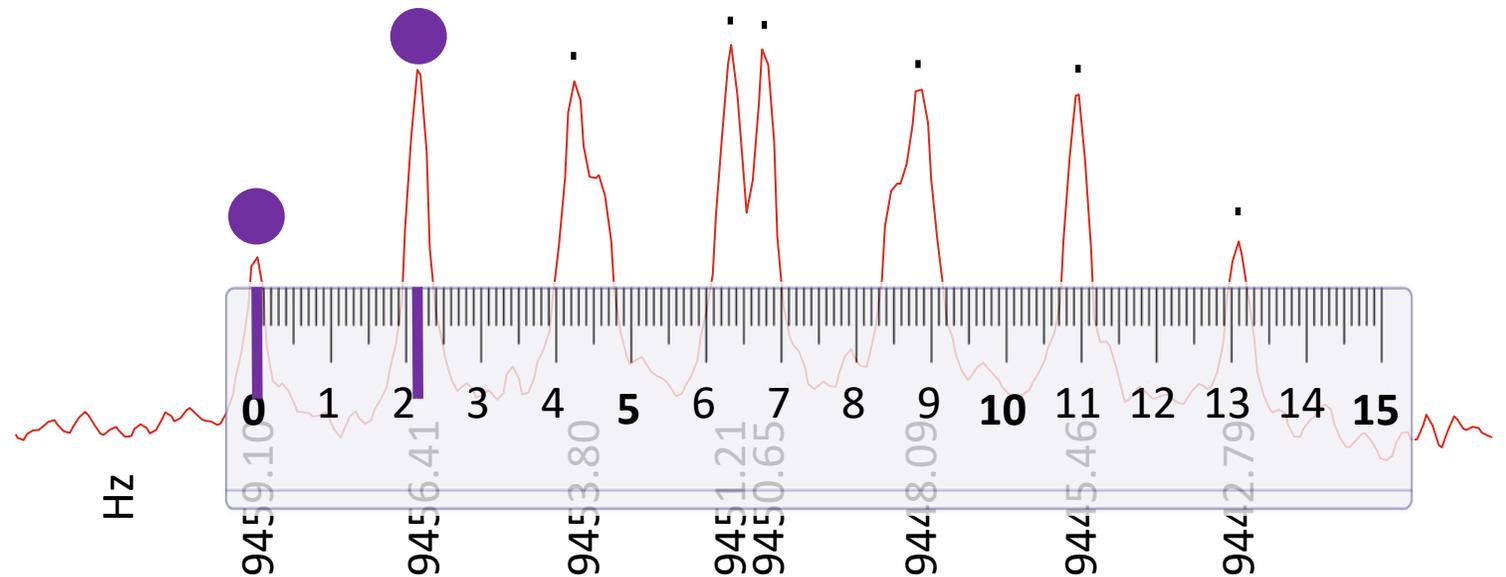


Am leichtesten sollte man eine Triplettstruktur erkennen können, vorausgesetzt, mindestens zwei der drei Linien des Tripletts zeigen keine Überlagerung mit anderen Linien.

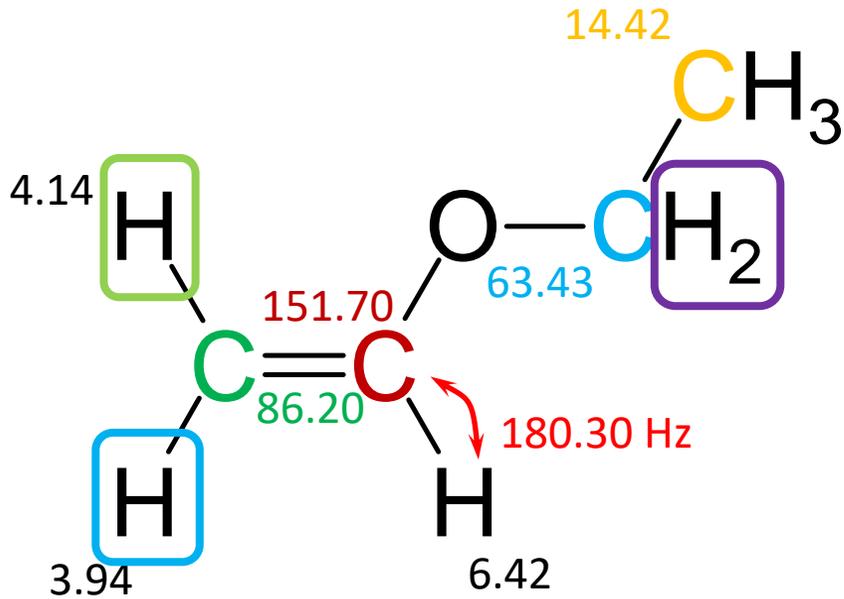
Zwei der Linien des Multipletts scheinen im Intensitätsverhältnis **1 : 2** vorzuliegen.

Markieren wir versuchsweise diese beiden Linien und markieren gleichzeitig die Differenz auf einem Lineal.

Finden wir durch Verschieben des Lineals die dritte Linie des Tripletts? Versuchen wir es einfach.



Analyse der Kohlenstoffmultipletts

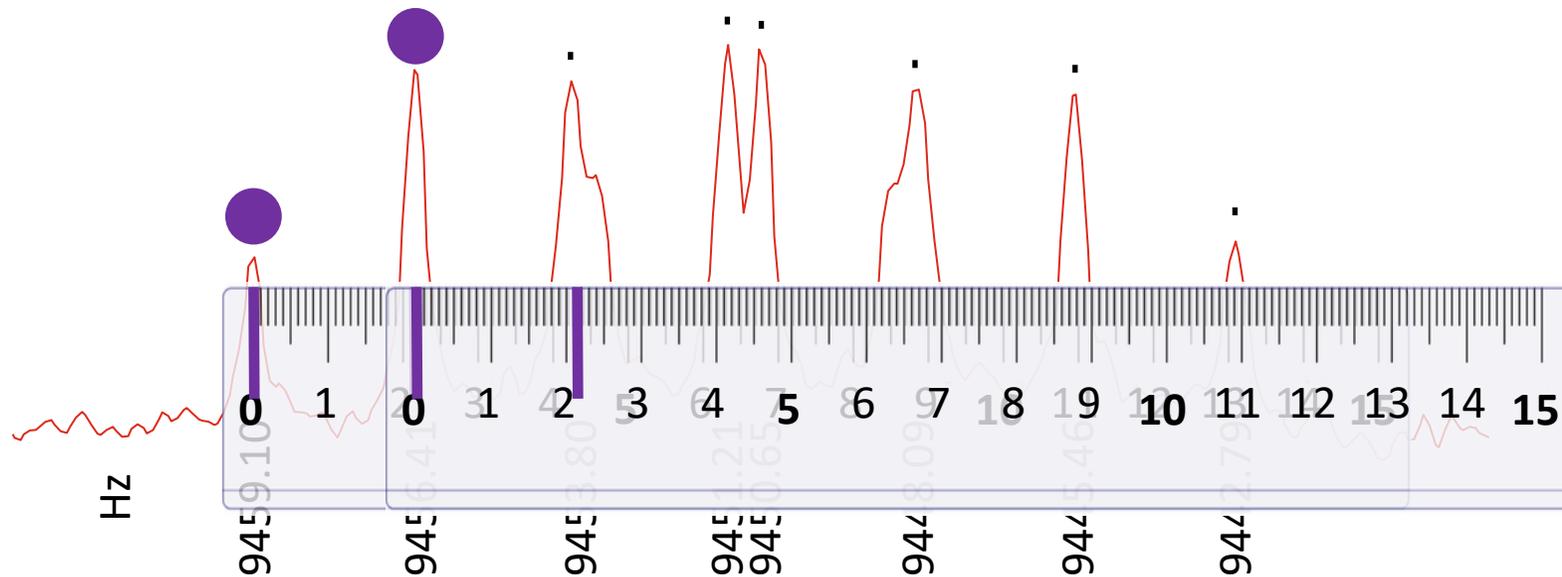


Am leichtesten sollte man eine Triplettstruktur erkennen können, vorausgesetzt, mindestens zwei der drei Linien des Tripletts zeigen keine Überlagerung mit anderen Linien.

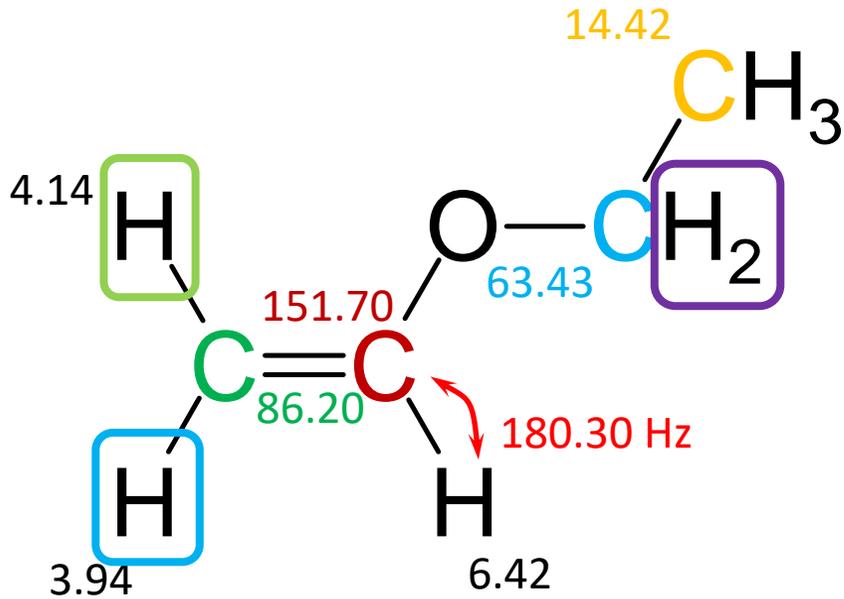
Zwei der Linien des Multipletts scheinen im Intensitätsverhältnis **1 : 2** vorzuliegen.

Markieren wir versuchsweise diese beiden Linien und markieren gleichzeitig die Differenz auf einem Lineal.

Finden wir durch Verschieben des Lineals die dritte Linie des Tripletts? Versuchen wir es einfach.



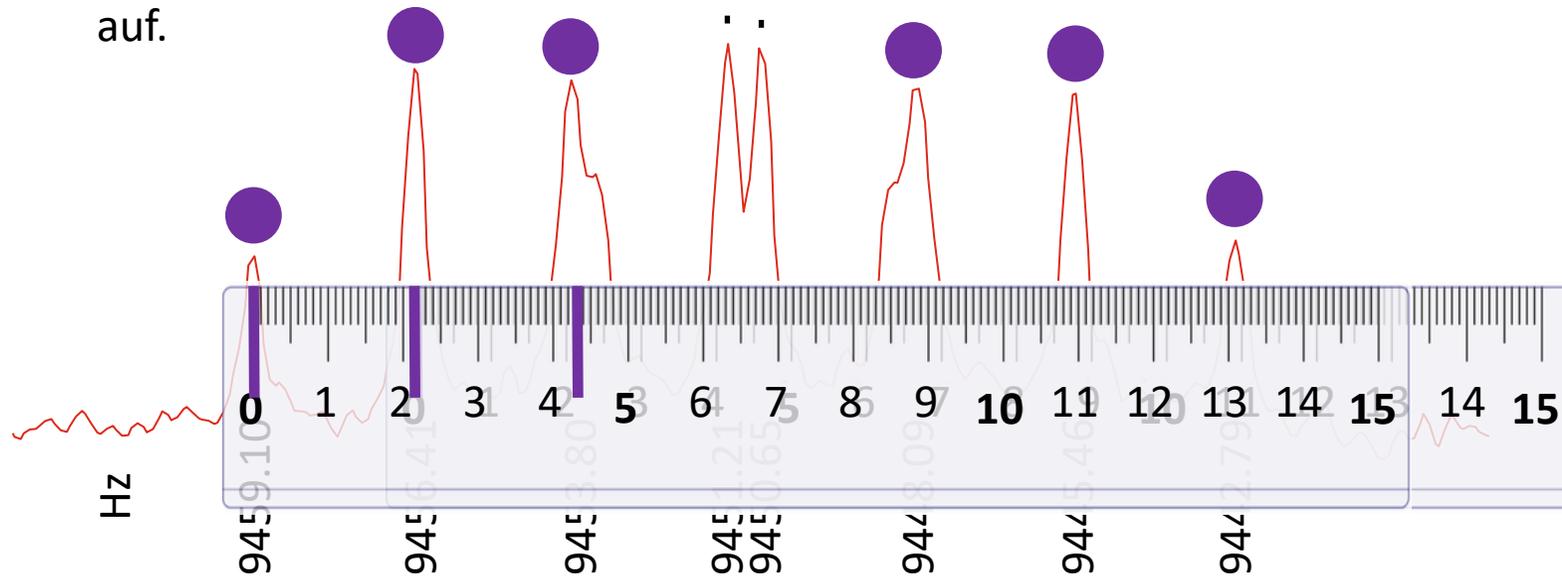
Analyse der Kohlenstoffmultipletts



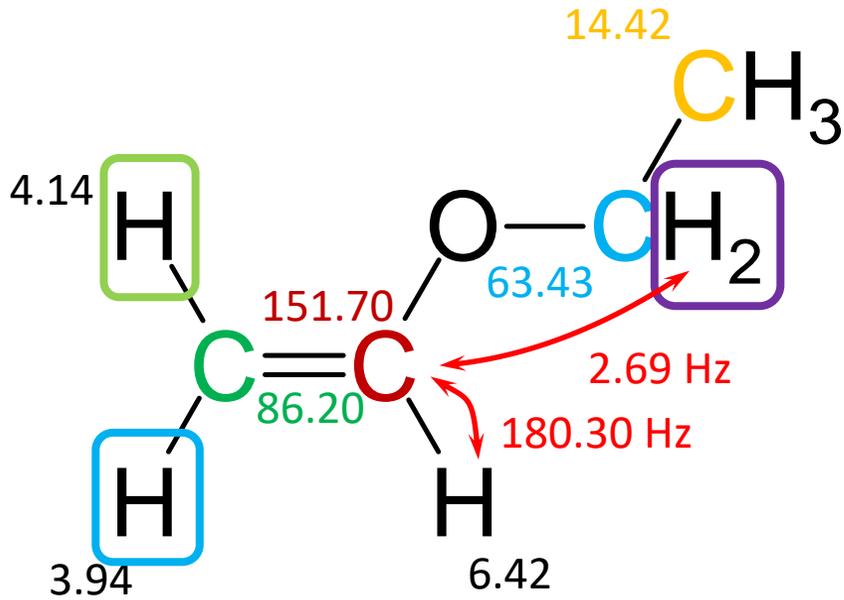
Die dritte Linie unseres Triplets könnte sich in diesem Bereich überlagerter Linien verbergen.

Setzen wir eine Markierung und markieren anschließend das komplette Triplet auf dem Lineal.

Die gleiche Struktur finden wir auf der rechten Seite des Multipletts noch einmal. Wir können jetzt aus beiden Triplets die Linie rekonstruieren, aus der durch Kopplung mit den Methylenprotonen die Tripletstruktur entsteht. Das Lineal mit den drei Markierungen heben wir für eine spätere Verwendung auf.



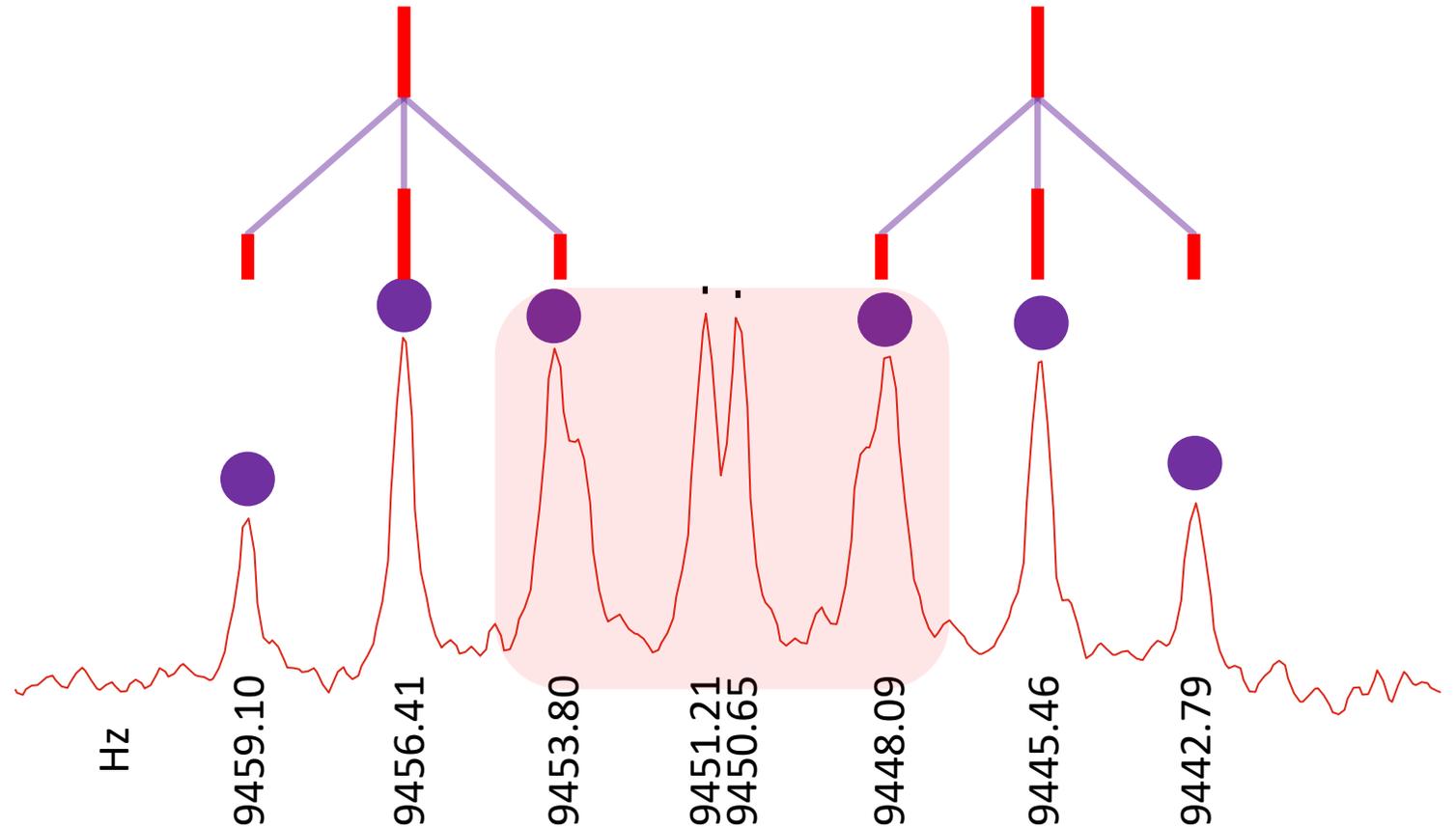
Analyse der Kohlenstoffmultipletts



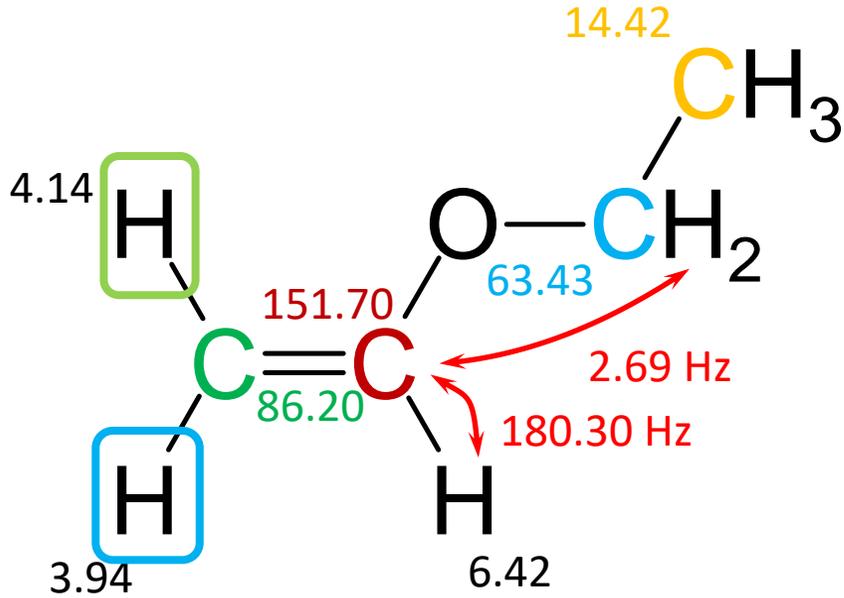
$$J = 9459.10 \text{ Hz} - 9456.41 \text{ Hz} = \mathbf{2.69 \text{ Hz}}$$

Um das theoretisch vorausgesagte Dublett von Dubletts von Triplets zu erhalten, müssten sich in dem Multiplett noch zwei weitere Triplets verstecken.

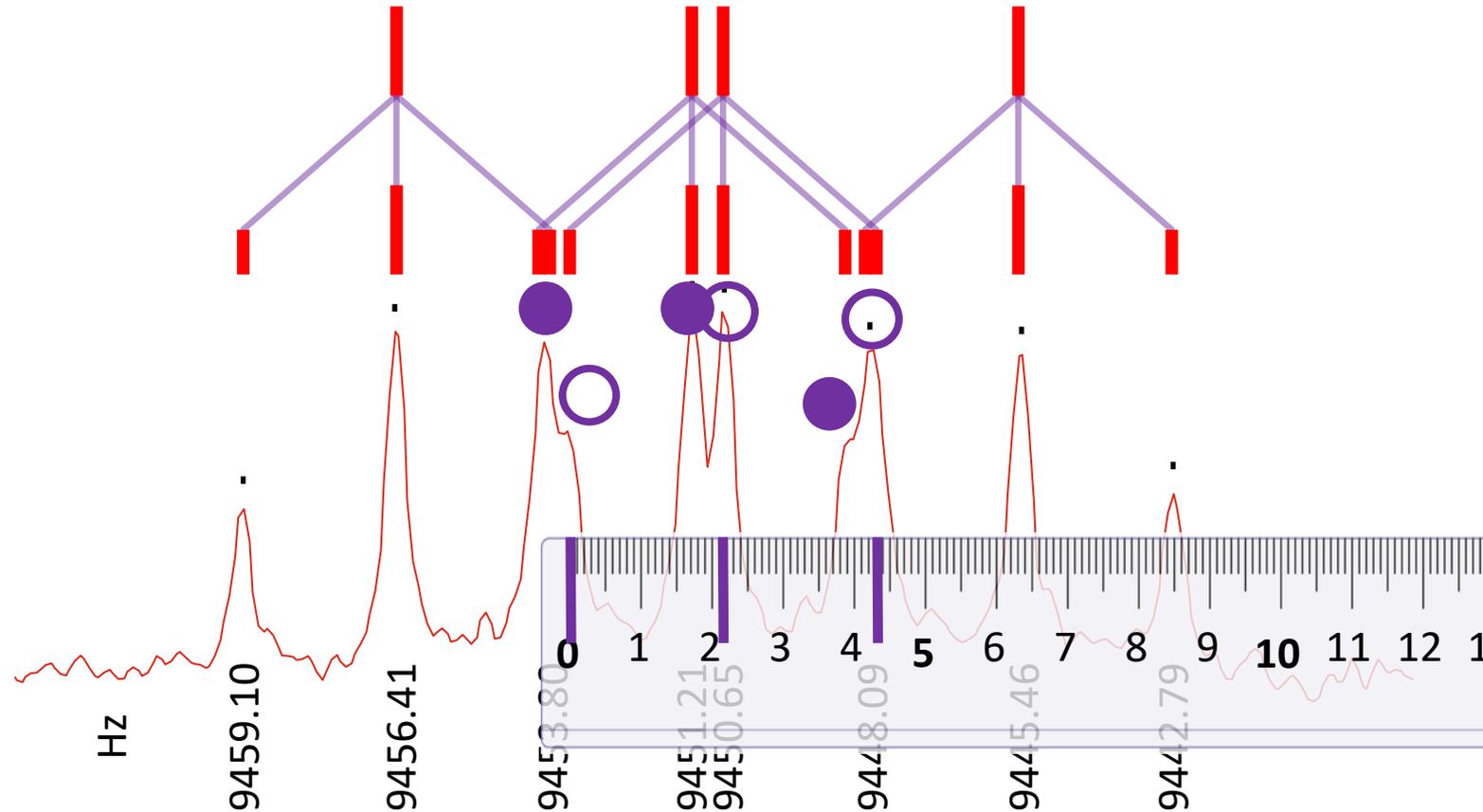
Hierfür kommt nur der markierte Bereich des Multipletts in Frage. Die Linien außerhalb des Bereiches werden mit sehr hoher Sicherheit durch die bereits gefundenen Triplets vollständig erklärt.



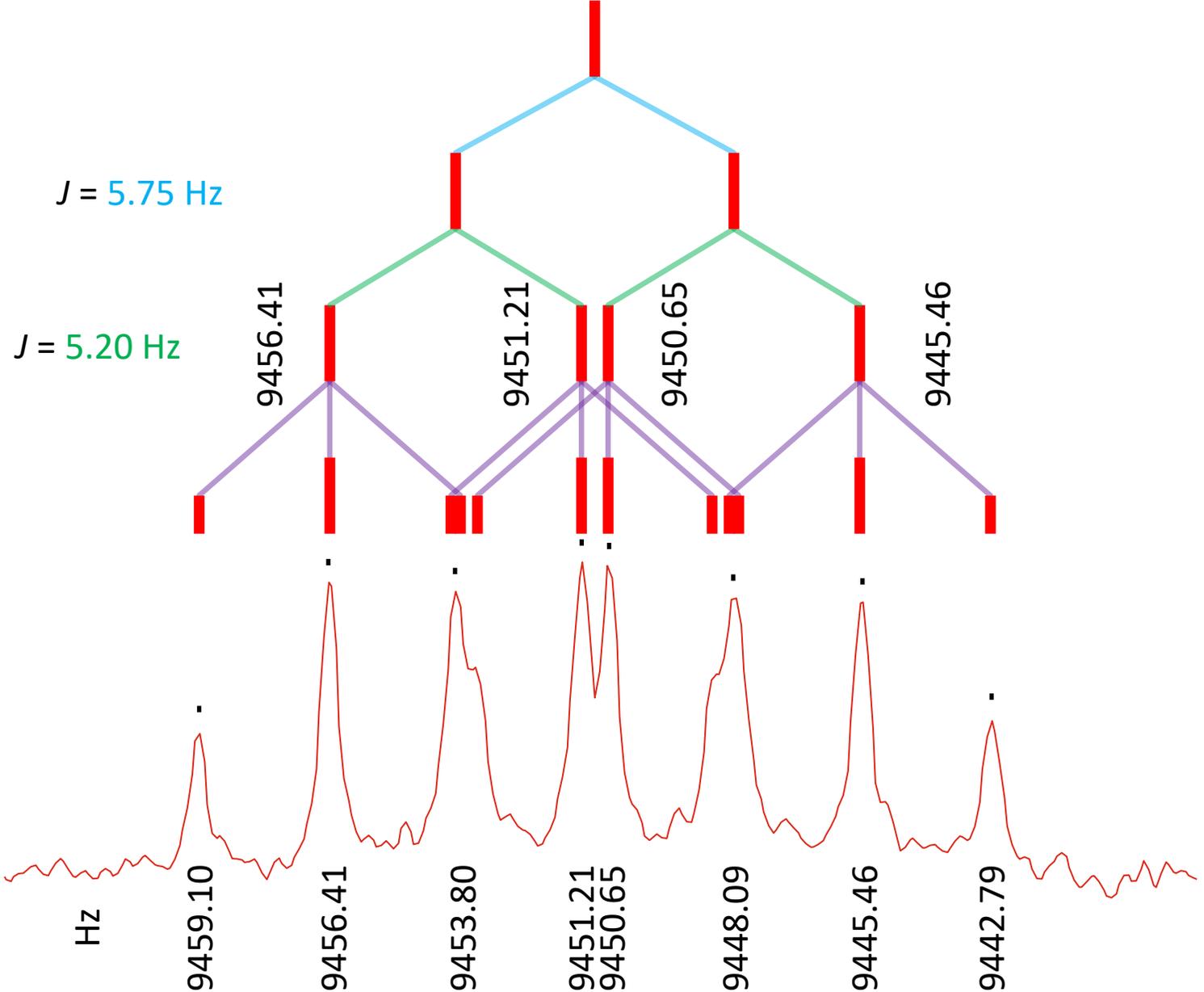
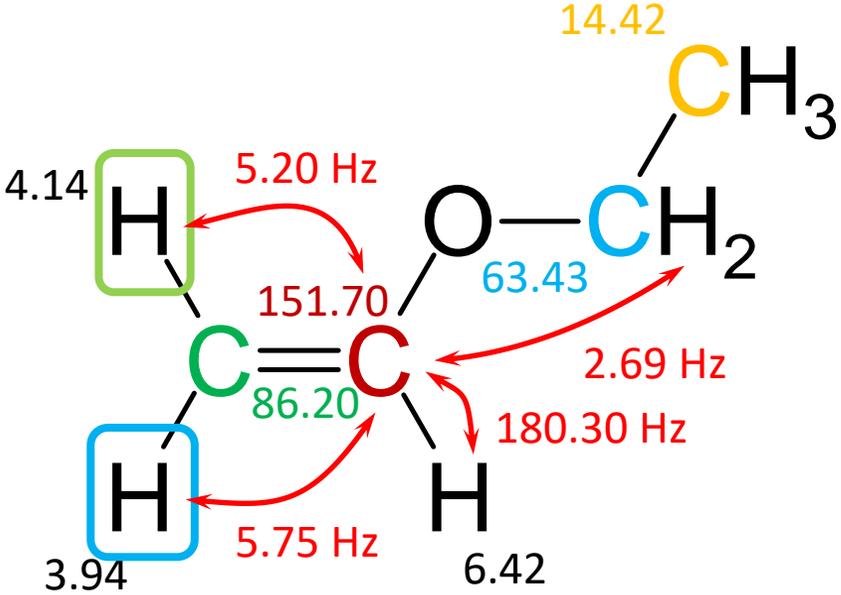
Analyse der Kohlenstoffmultipletts



Nur für die mittlere Linie der beiden Triplets beobachtet man keine Überlagerung. Eine Kopplungskonstante kann hier nicht gemessen werden, die ist allerdings auch bereits bekannt.

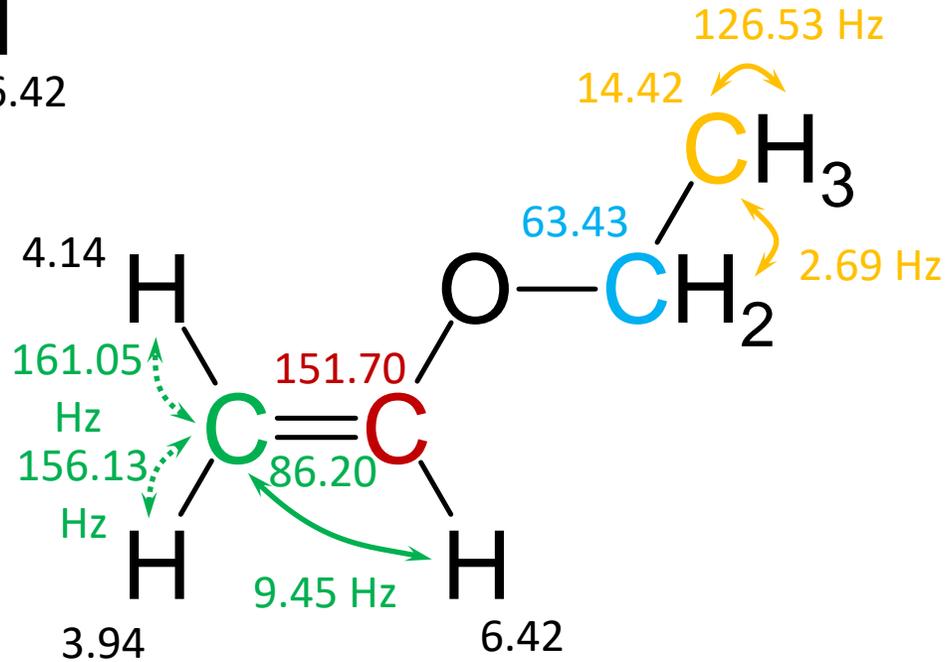
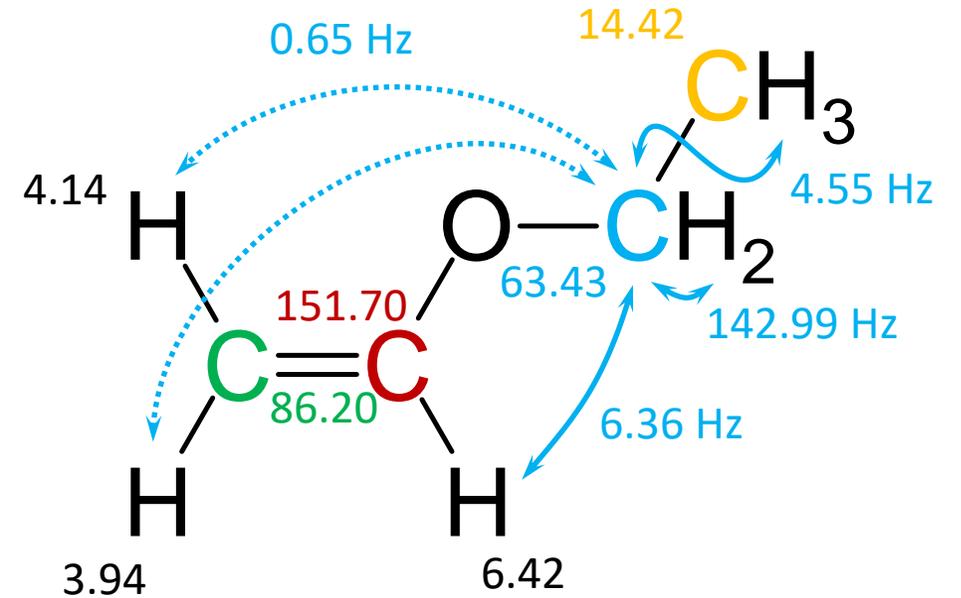
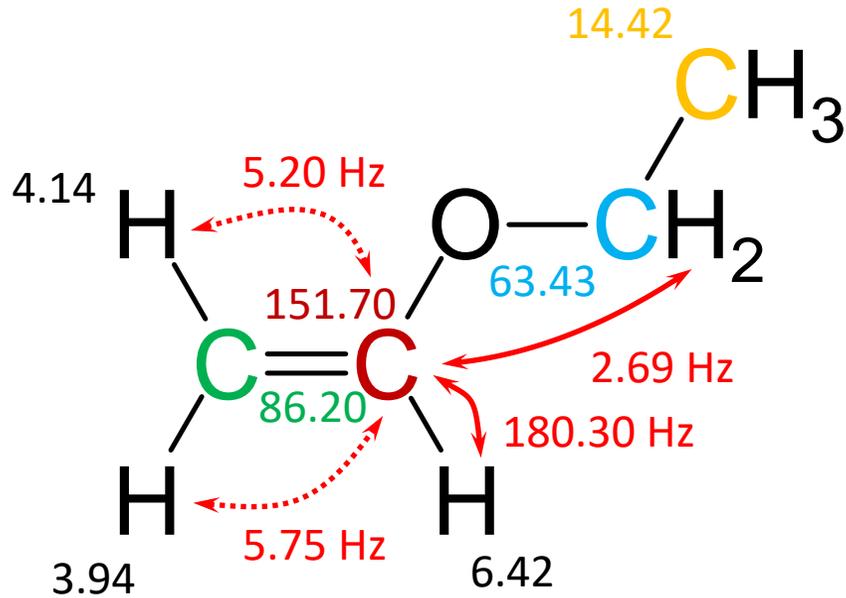


Analyse der Kohlenstoffmultipletts



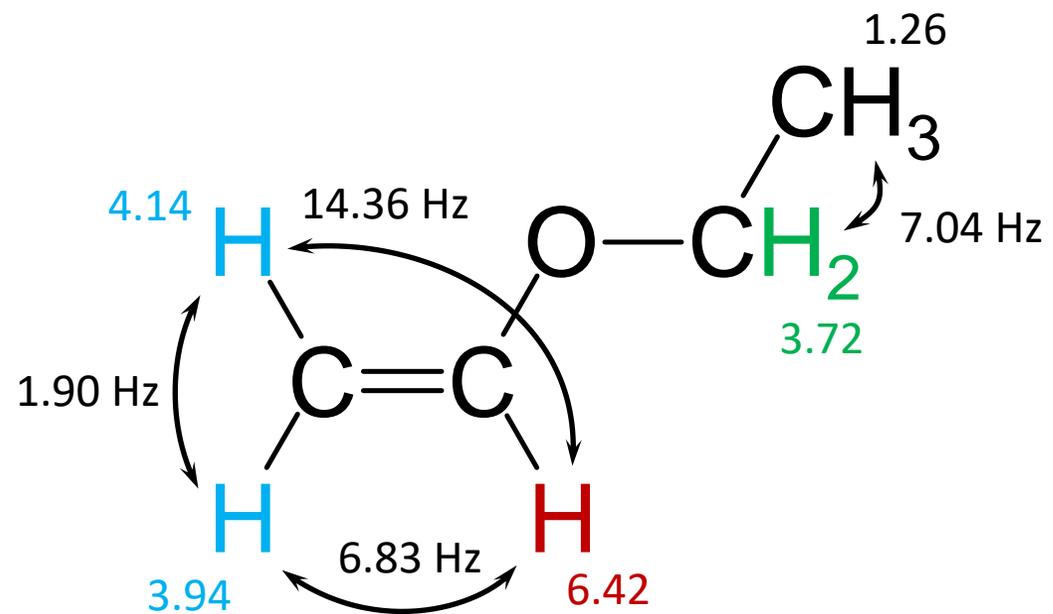
Die Analyse des verbleibenden Dubletts von Dubletts ist jetzt einfach.
 Die nötigen chemischen Verschiebungen können ohne Rechnung direkt dem Multiplett entnommen werden.

Carbon chemical shifts and carbon proton coupling constants

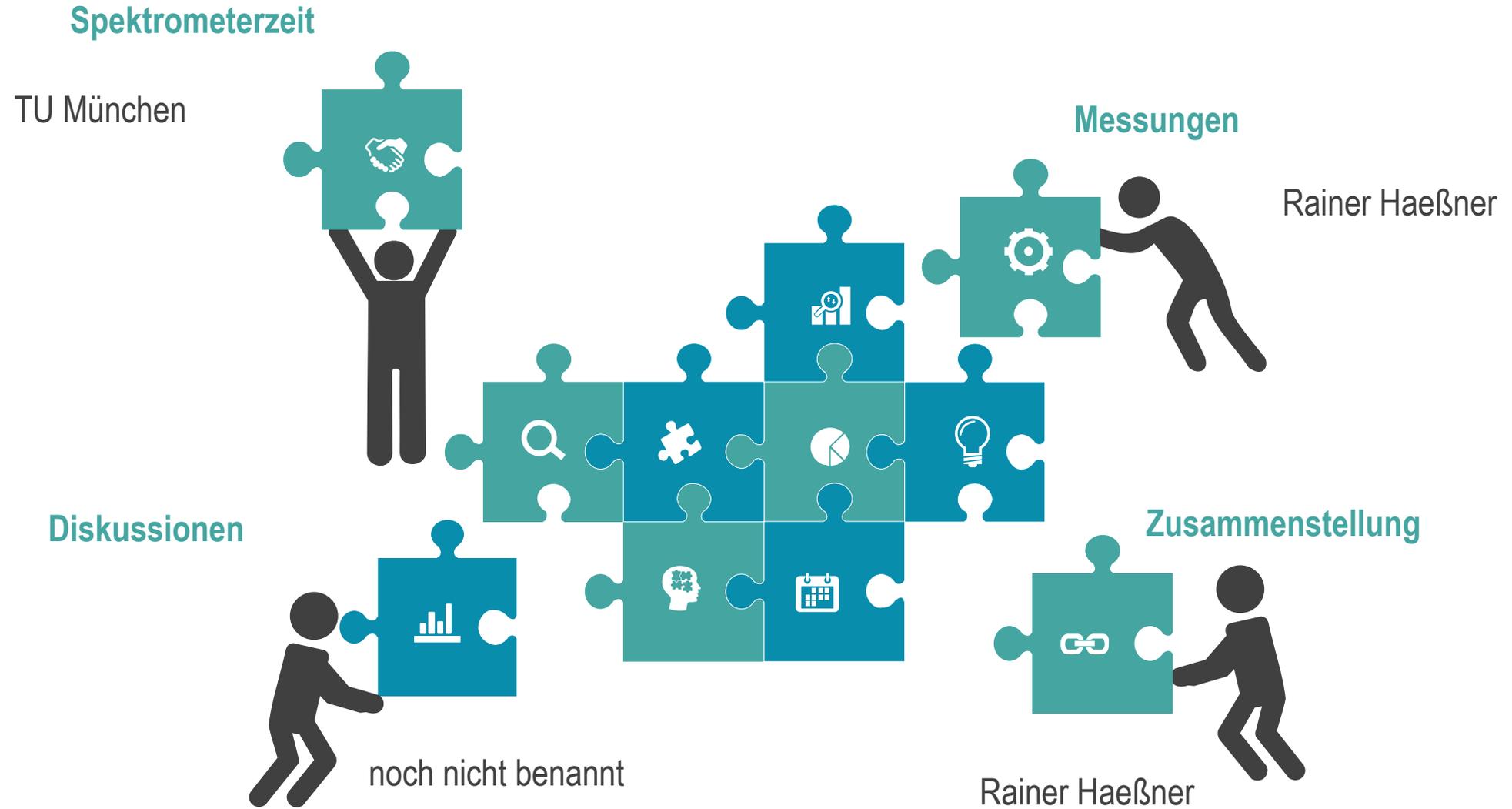


(Bei den gestrichelten Linien ist die Zuordnung nicht eindeutig.)

Proton chemical shifts and proton proton coupling constants



Beiträge



[Weitere Beispiele ...](#)