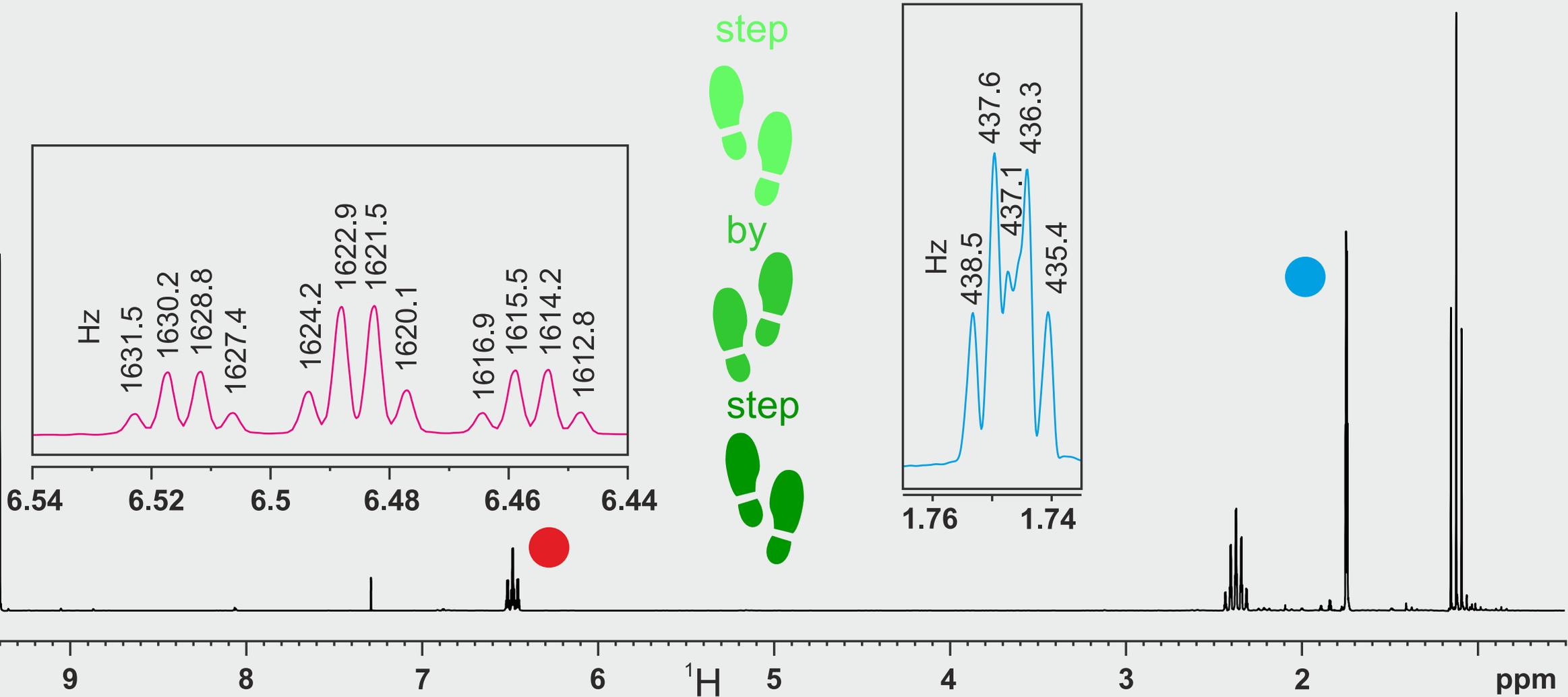


Übung plus Lösung – PDF-Schnellüberblick

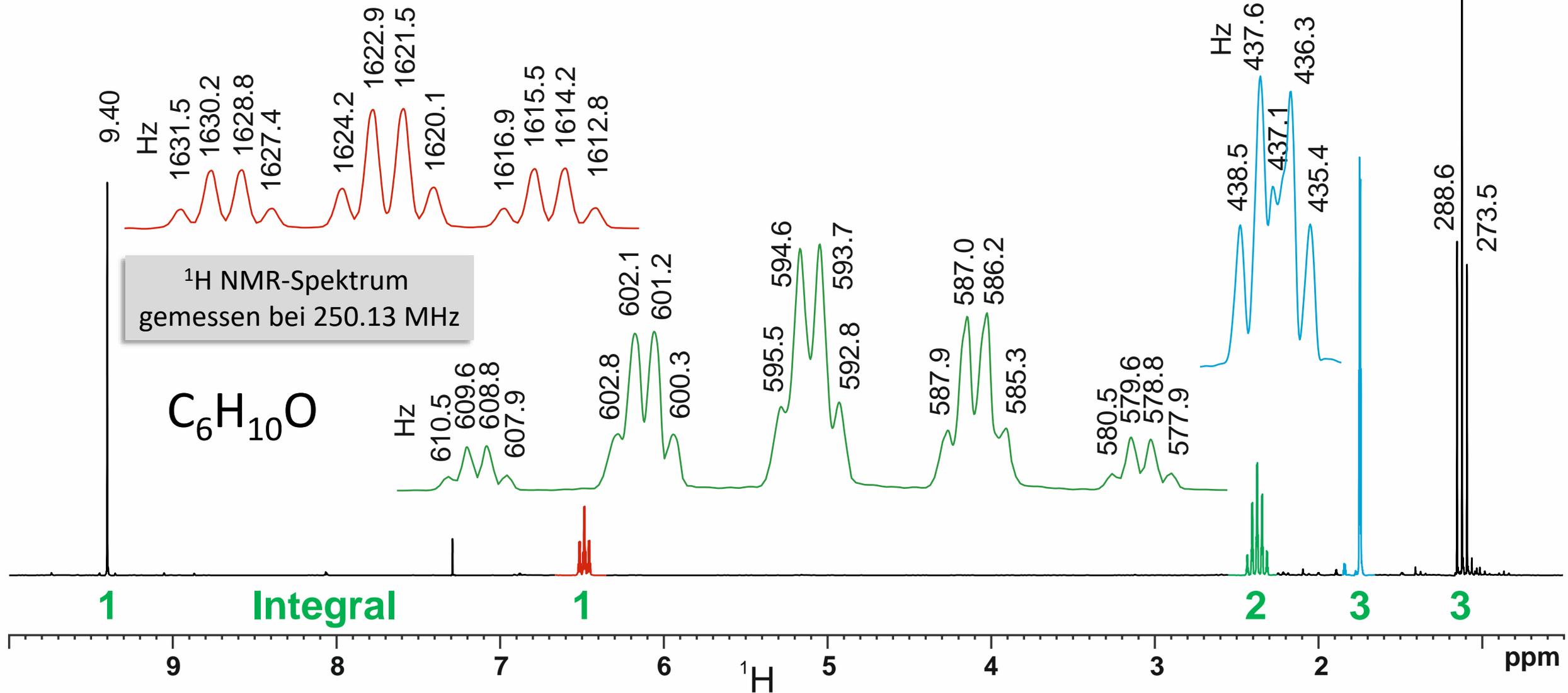
Diese PDF-Version soll nur dem schnellen Überblick über die Fragestellung dienen. Sämtliche PowerPoint-Animationen fehlen, in einigen Fällen könnte die Umsetzung von PowerPoint auf PDF merkwürdig aussehen.

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



Herausforderung des Monats

Februar 2020



Ermitteln Sie die Konstitution!

Ordnen Sie alle Protonen- und Kohlenstoffsignale zu!

Ermitteln Sie alle homonuklearen Kopplungskonstanten!

(Analysieren Sie das Kopplungsmuster des Protonenmultipletts bei 2.38 ppm!)

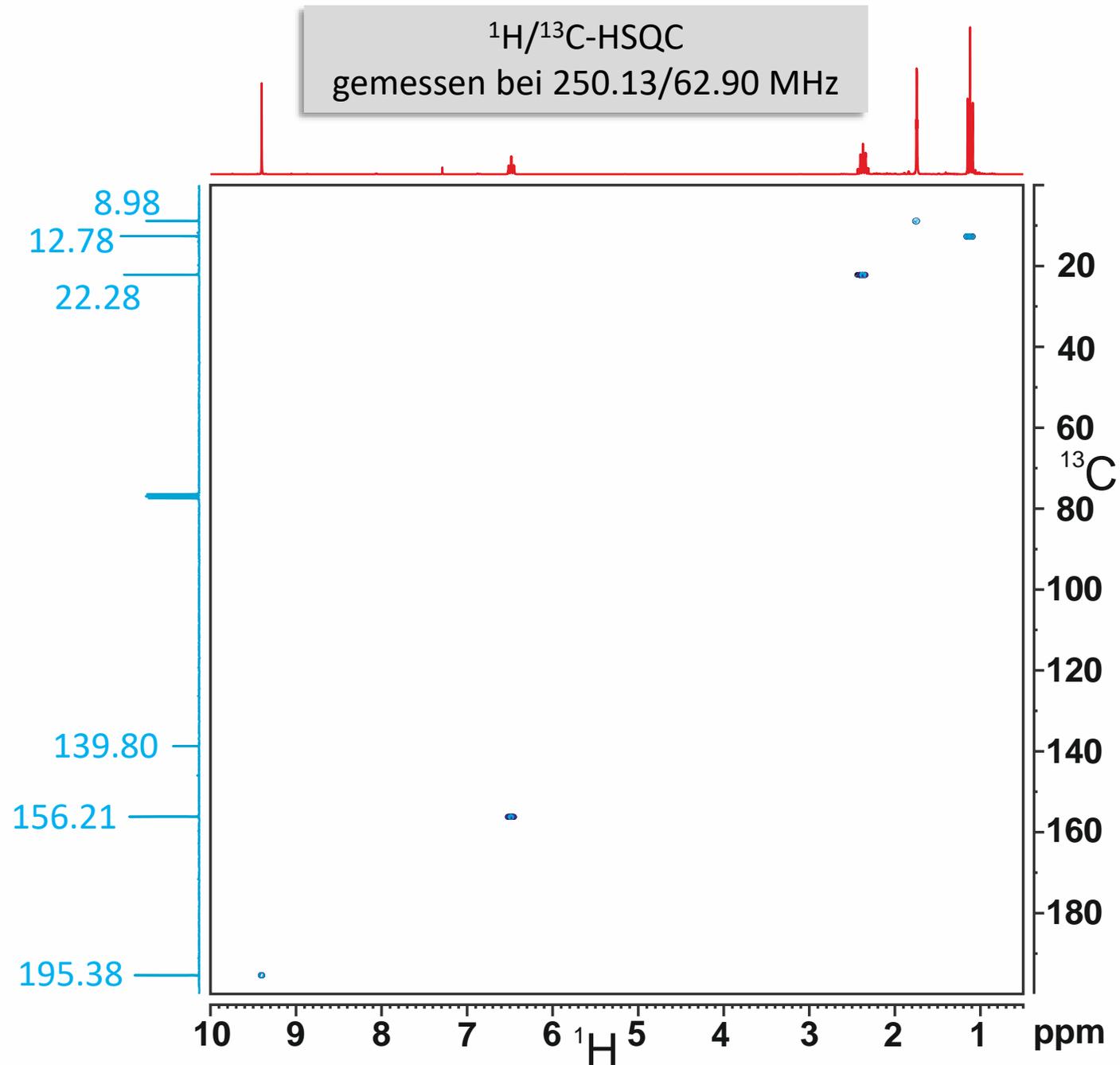
Die f_1 -Projection beinhaltet alle sechs Kohlenstoffsignale der Verbindung.

Ein separates Kohlenstoffspektrum ist entbehrlich.

Hinweise

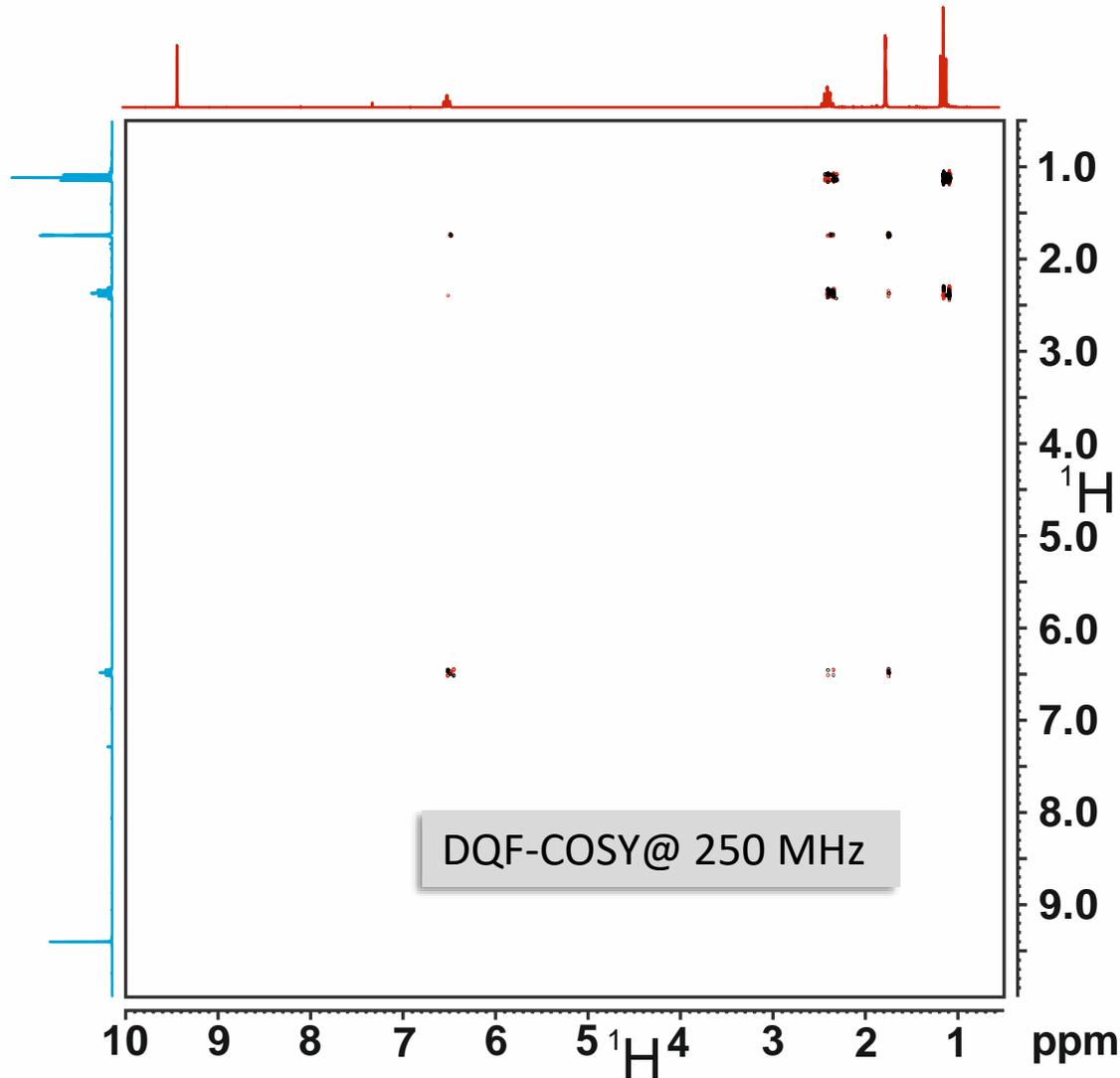
Die Ermittlung der Doppelbindungsäquivalente aus der Summenformel ist einfach und oft hilfreich.

Das HSQC ist normalerweise die beste Methode zumindest einen großen Teil an Einzelbausteinen zusammenzutragen.



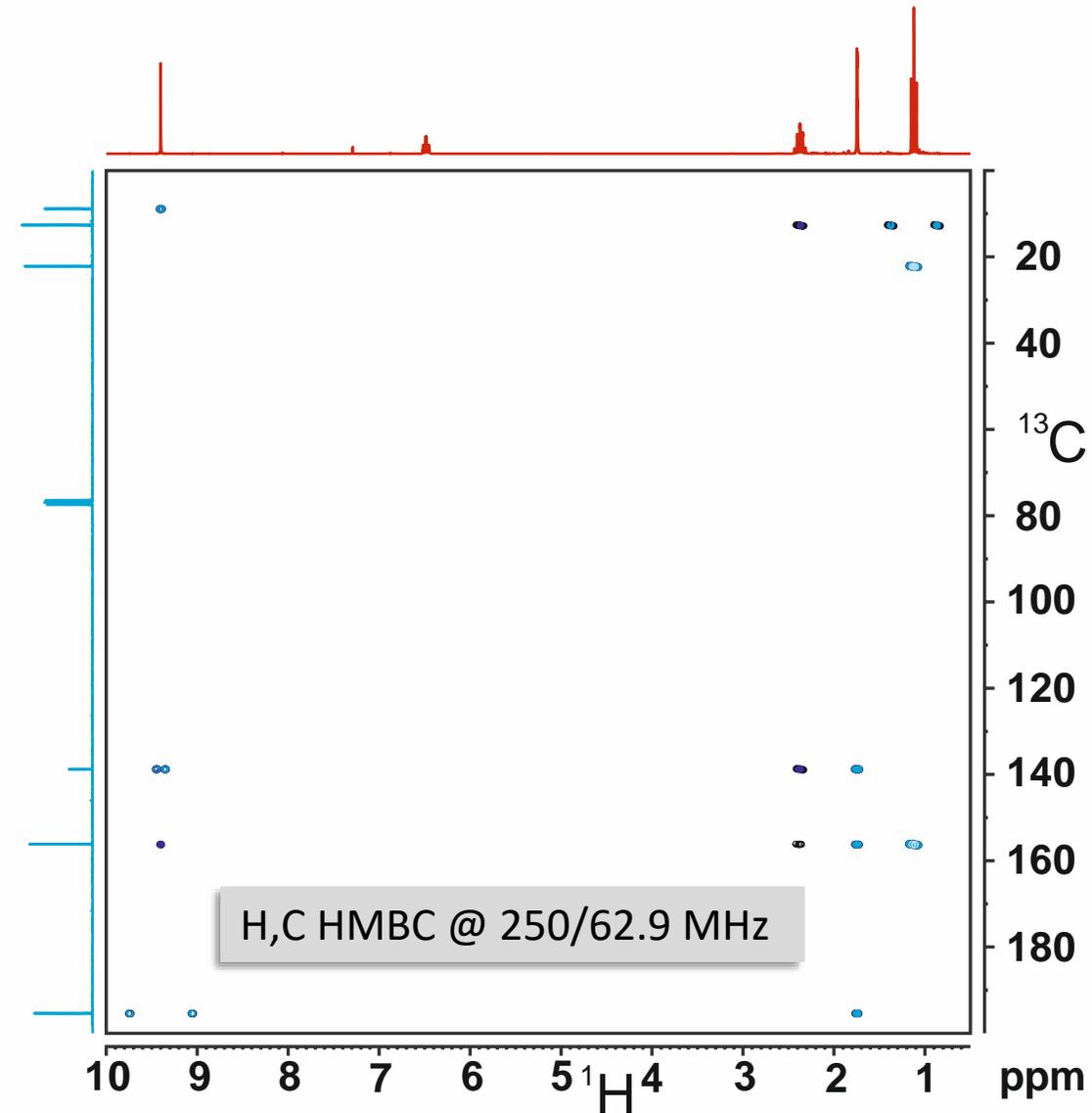
Hinweis

Ein Kreuzpeak verrät nichts über die Anzahl der Bindungen zwischen den Kopplungspartnern. Typisch sind 3 Bindungen, es können aber auch zwei, vier oder fünf sein.



Das HMBC ist nicht unbedingt nötig.

Man kann damit das Ergebnis verifizieren.



Herausforderung des Monats

Februar 2020

Lösung

Grundlegendes

Aus der Summenformel ergeben sich sofort

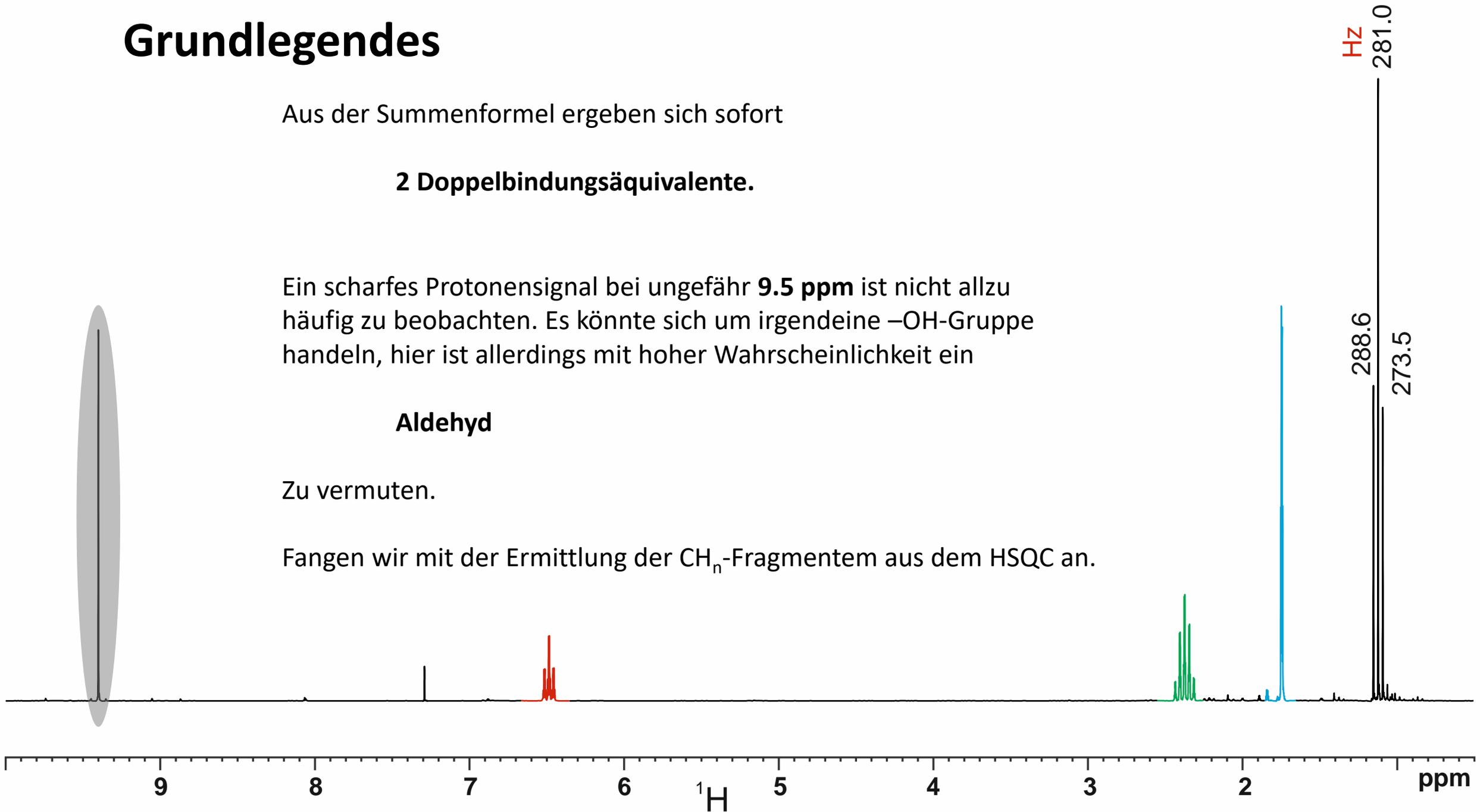
2 Doppelbindungsäquivalente.

Ein scharfes Protonensignal bei ungefähr **9.5 ppm** ist nicht allzu häufig zu beobachten. Es könnte sich um irgendeine –OH-Gruppe handeln, hier ist allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit ein

Aldehyd

Zu vermuten.

Fangen wir mit der Ermittlung der CH_n-Fragmentem aus dem HSQC an.

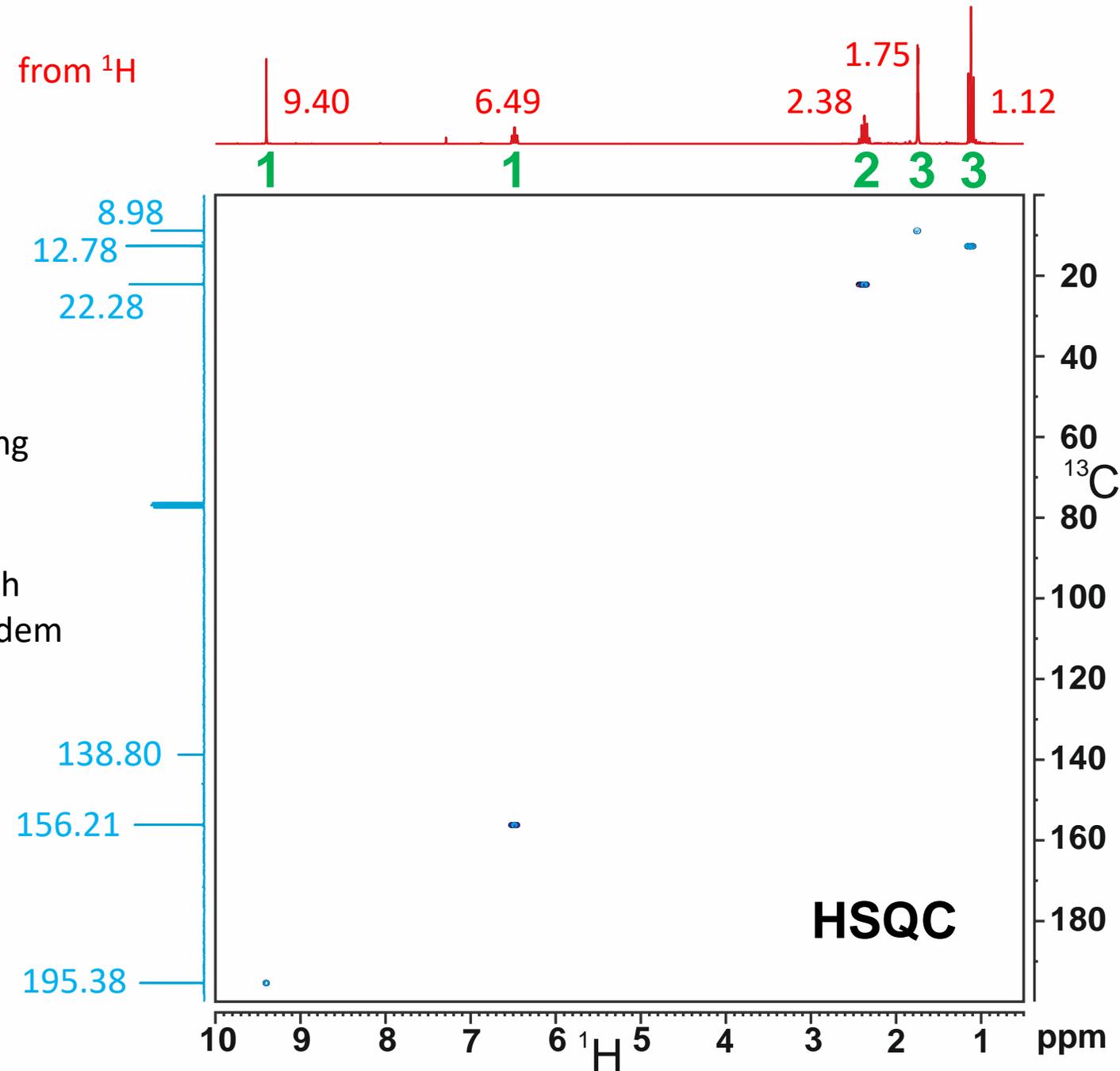


Bausteine

CH_n-Fragmente

Die Analyse eines HSQC ist sehr einfach. Die Empfindlichkeit ist zwar kleiner als die eines eindimensionalen Protonenspektrums, aber sehr viel größer als die eines eindimensionalen Kohlenstoffspektrums. Nach Möglichkeit ist die Messung eines HSQC immer zu empfehlen.

Für die Protonen(pseudo)projektion benötigen wir noch die chemischen Verschiebungen und die Integrale aus dem eindimensionalen protonenspektrum.



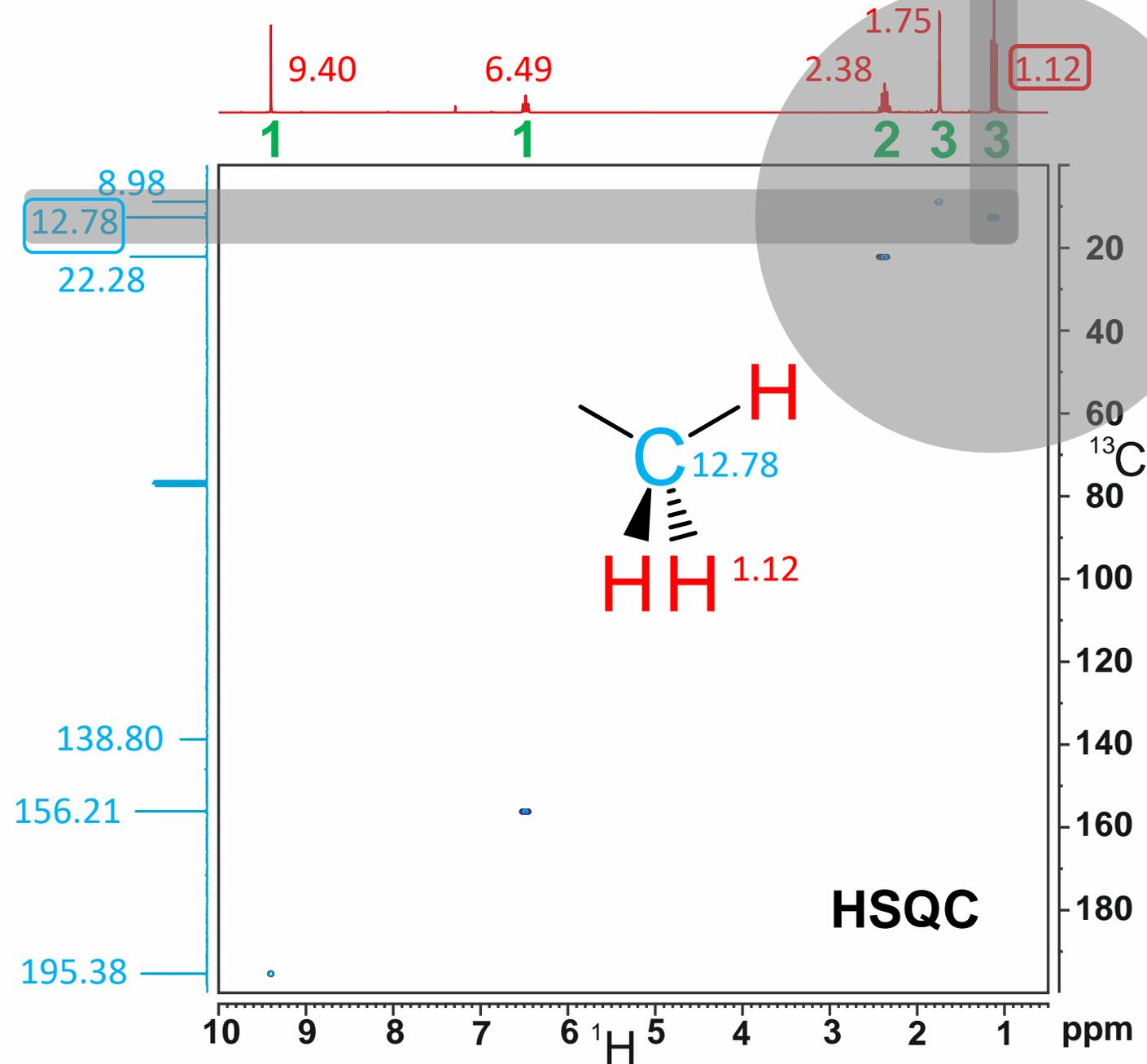
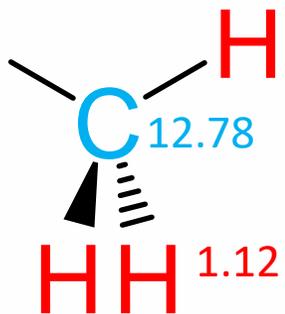
Bausteine

CH_n-Fragmente

Jeder der sechs Kohlenstoffatome der Summenformel entspricht genau einem Kohlenstoffsignal in der Projektion bzw. dem eindimensionalen Kohlenstoffspektrum. Jeder Kreuzpeak des HCQC wird somit von genau **einer** CH_n-Gruppe hervorgerufen.

Es gibt keinerlei Symmetrie.

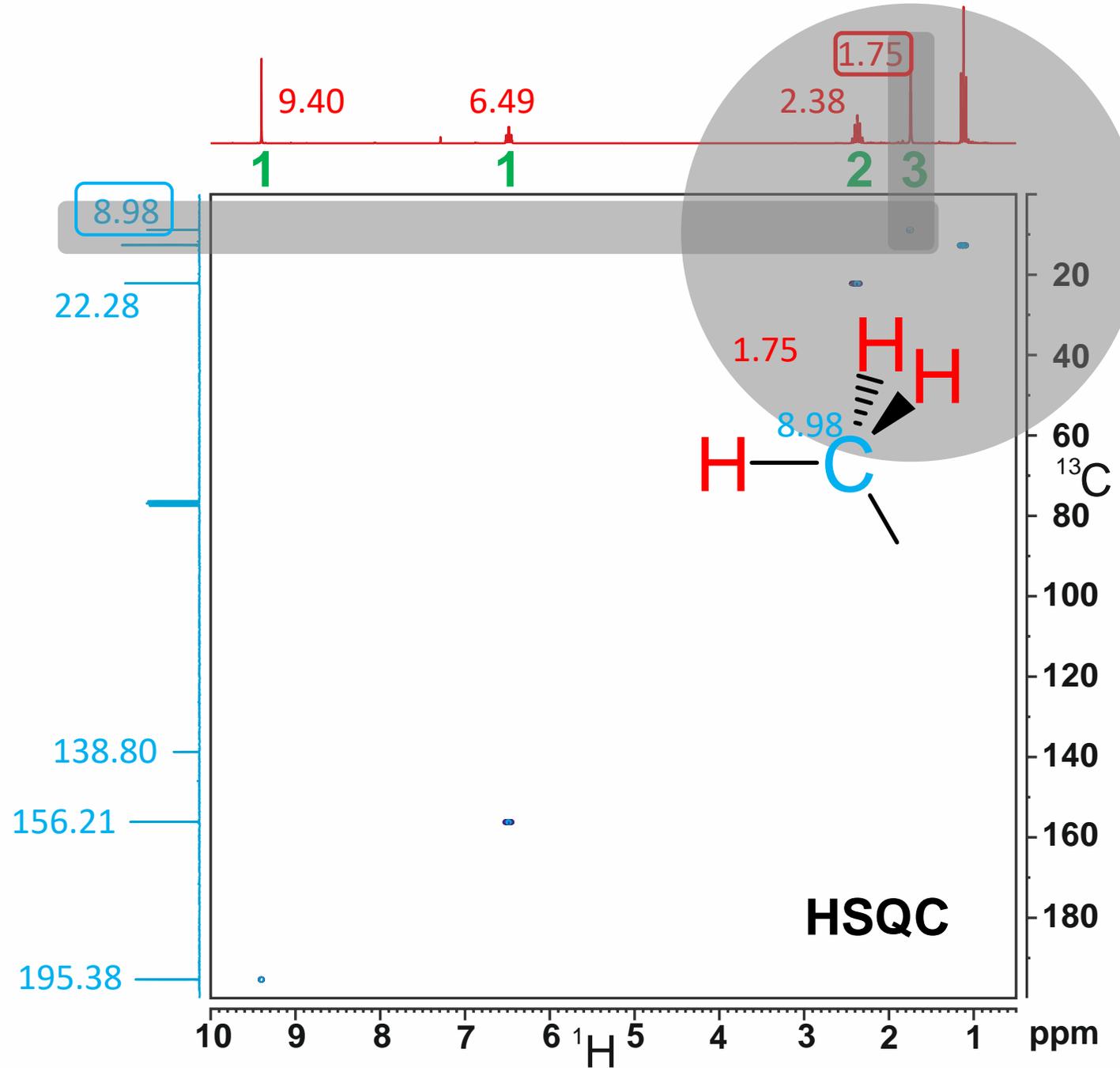
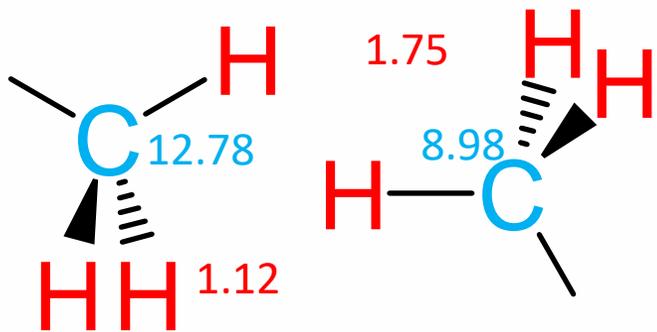
Fangen wir an.



Bausteine

CH_n-Fragmente

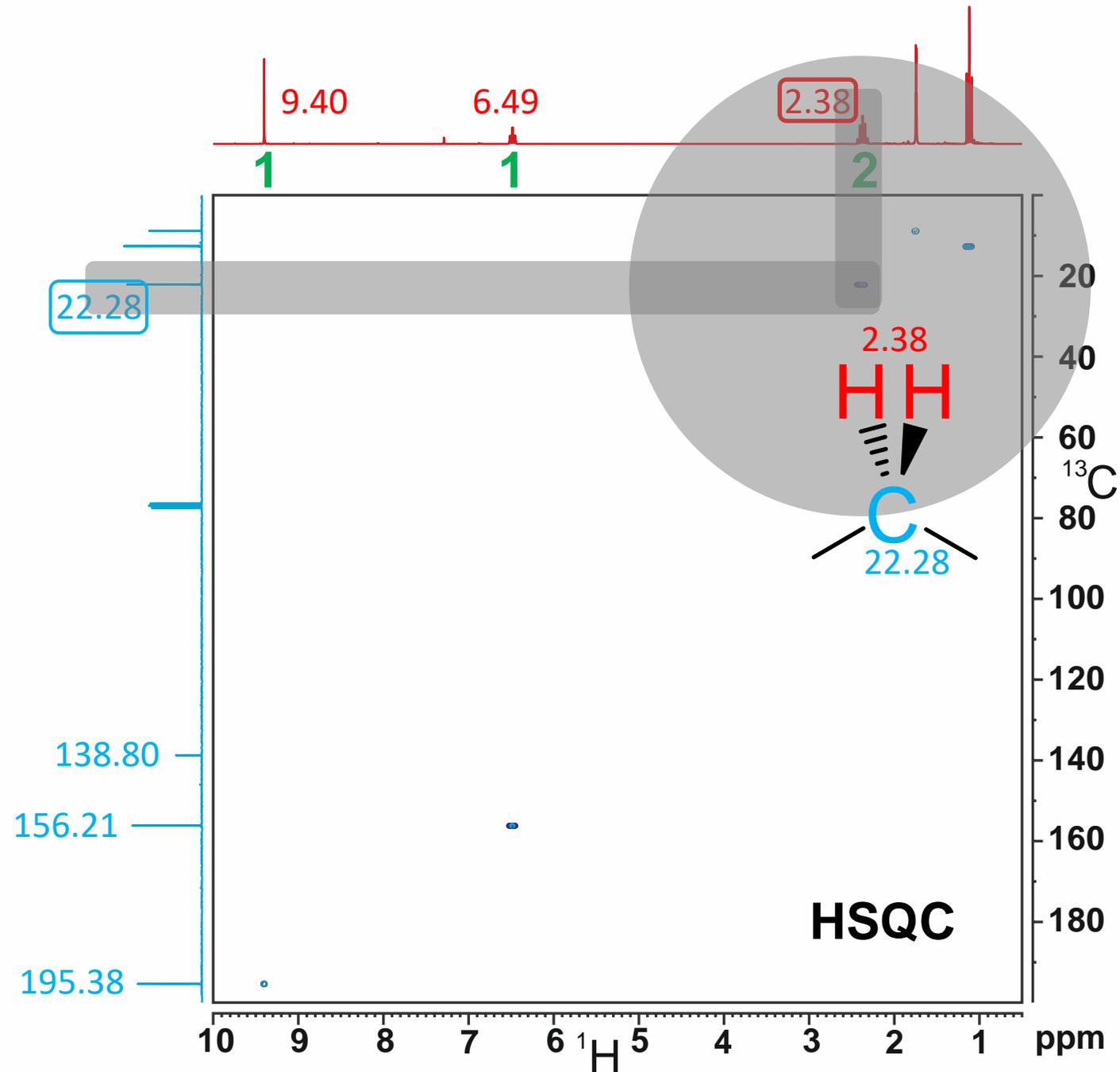
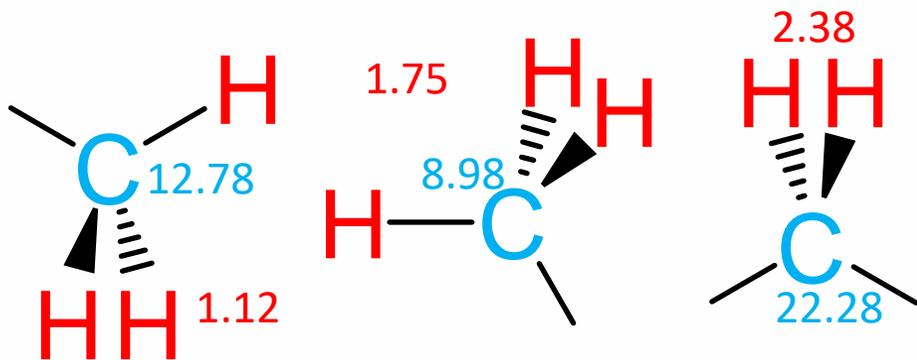
Es gibt eine weitere Methylgruppe.



Bausteine

CH_n-Fragmente

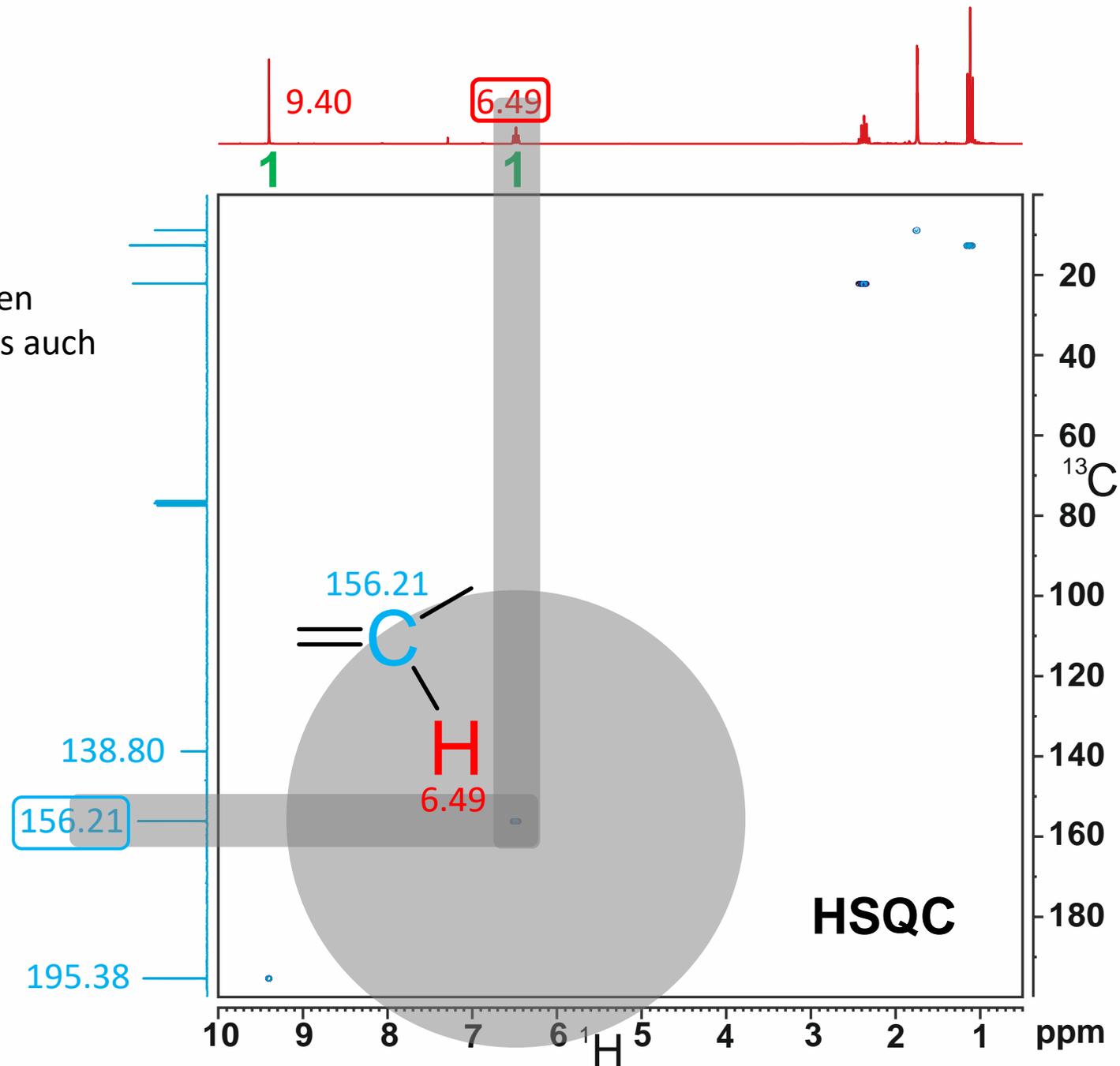
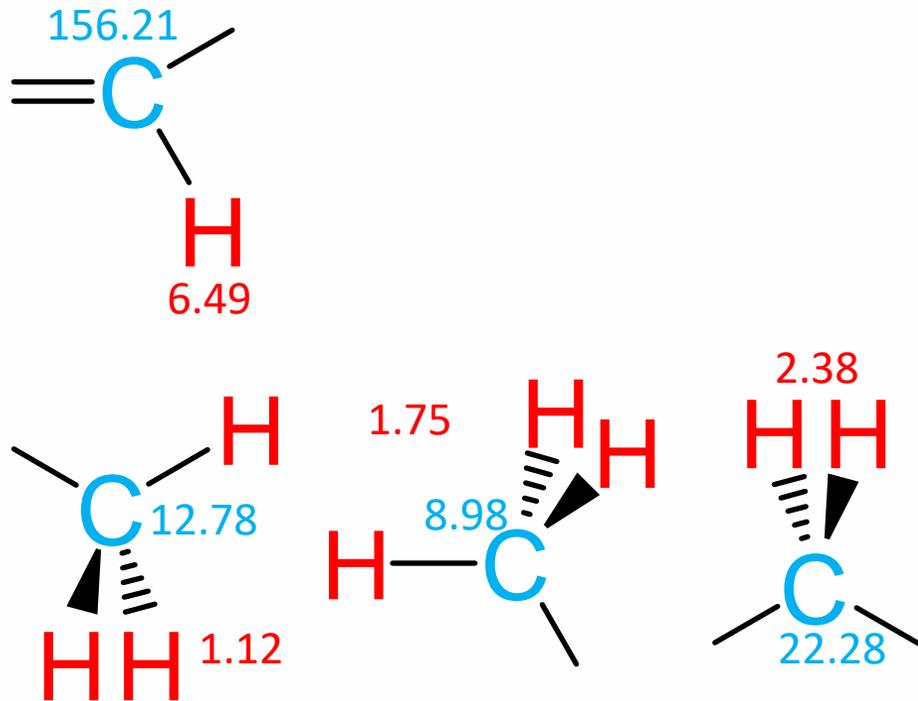
Der nächste Kreuzpeak entstammt einer CH₂-Gruppe.



Bausteine

CH_n-Fragmente

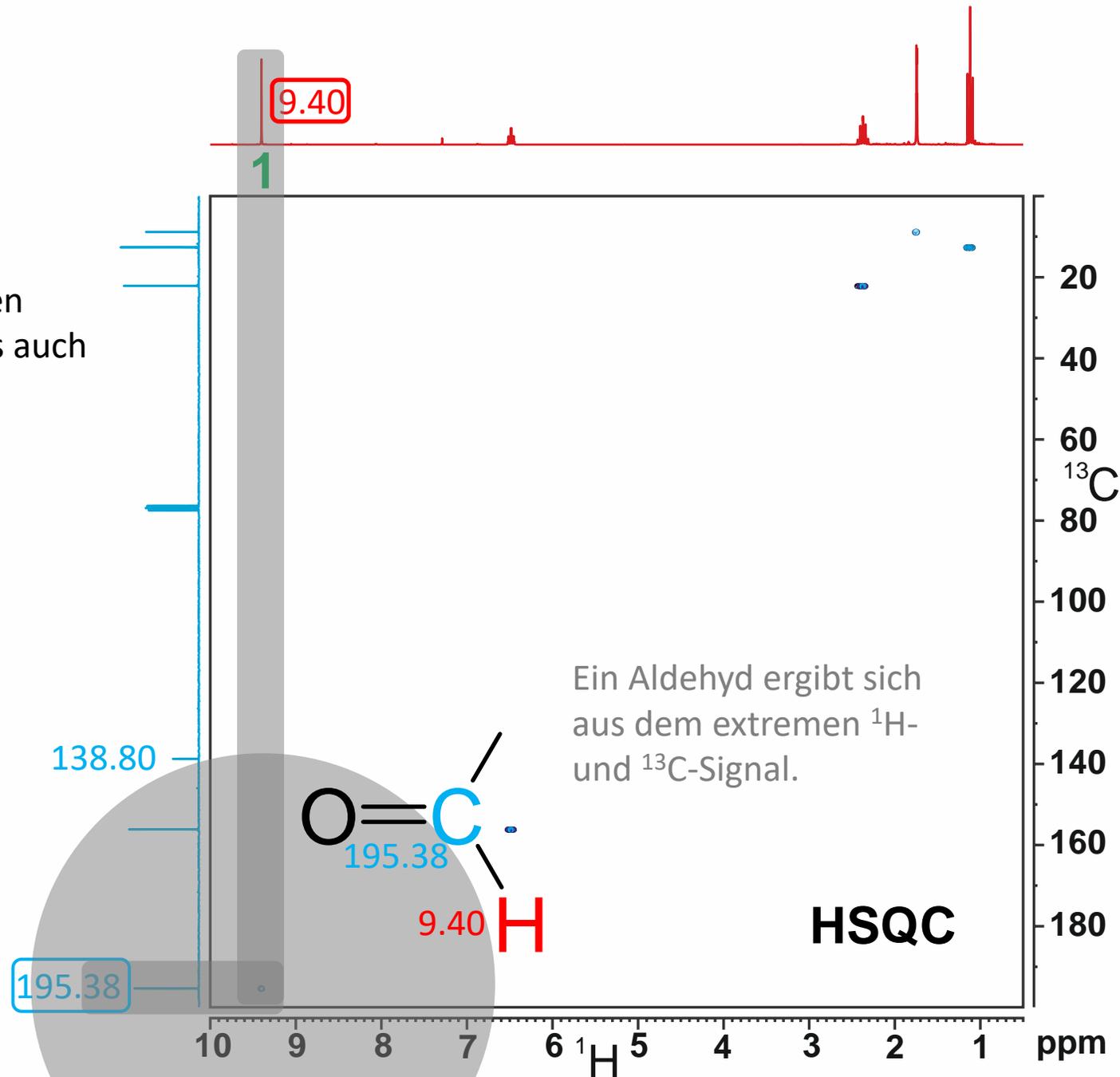
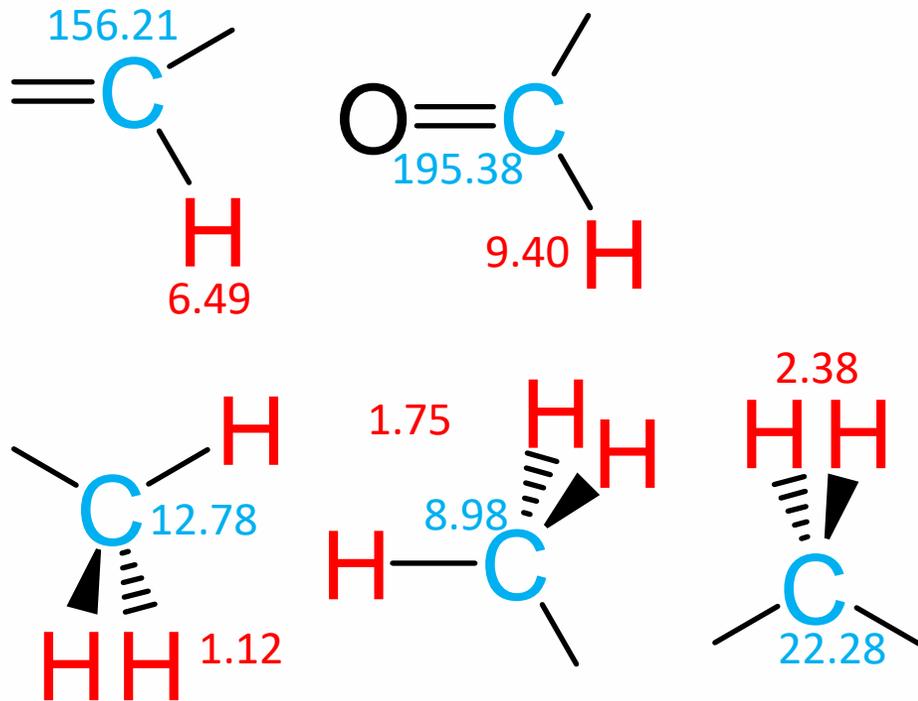
Der Kohlenstoff der nächsten beiden Bausteine ist sp²-hybridisiert. Für sp² sprechen die sehr charakteristischen chemischen Verschiebungen sowohl im Kohlenstoff- als auch im Protonenbereich.



Bausteine

CH_n-Fragmente

Der Kohlenstoff der nächsten beiden Bausteine ist sp²-hybridisiert. Für sp² sprechen die sehr charakteristischen chemischen Verschiebungen sowohl im Kohlenstoff- als auch im Protonenbereich.

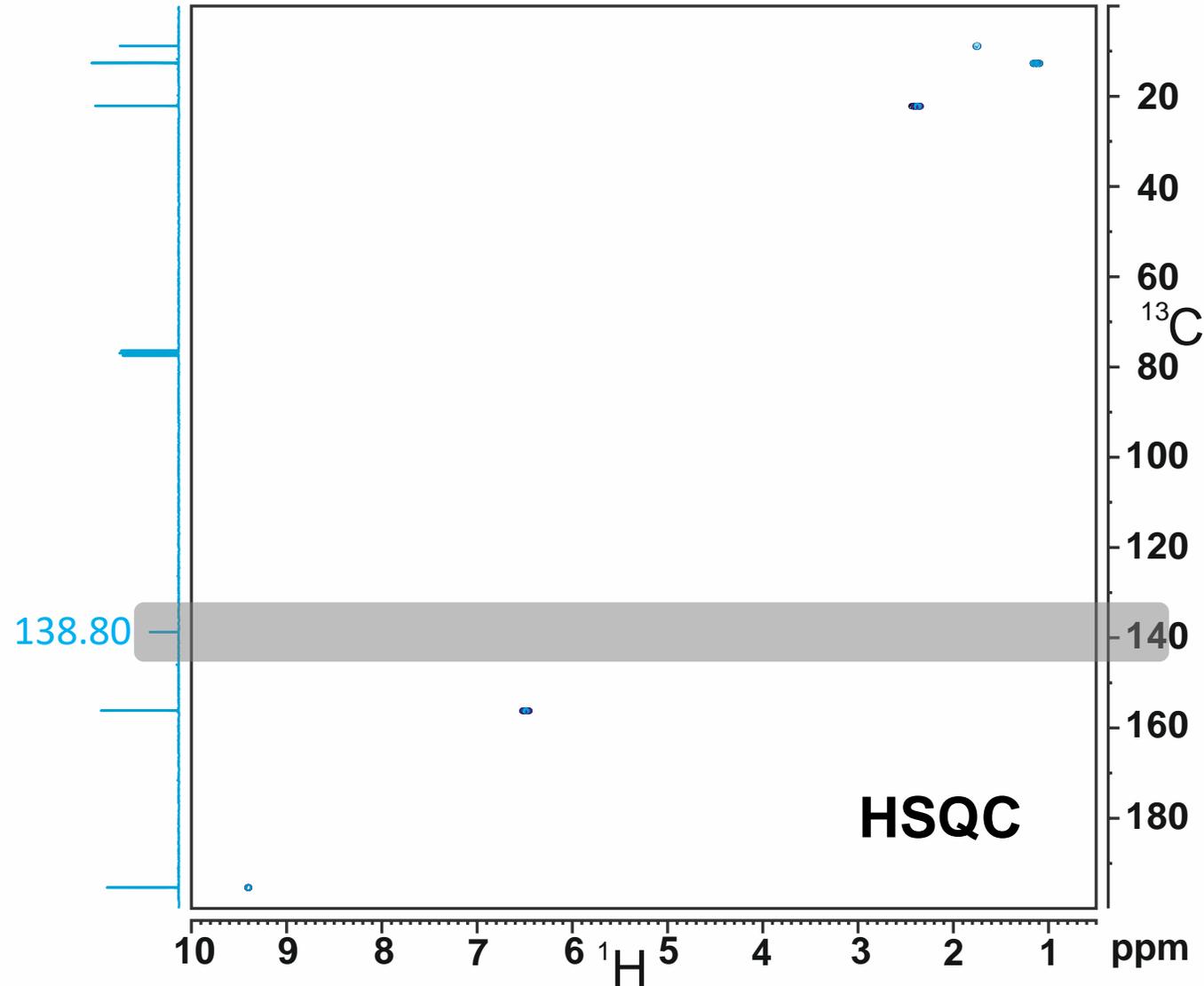
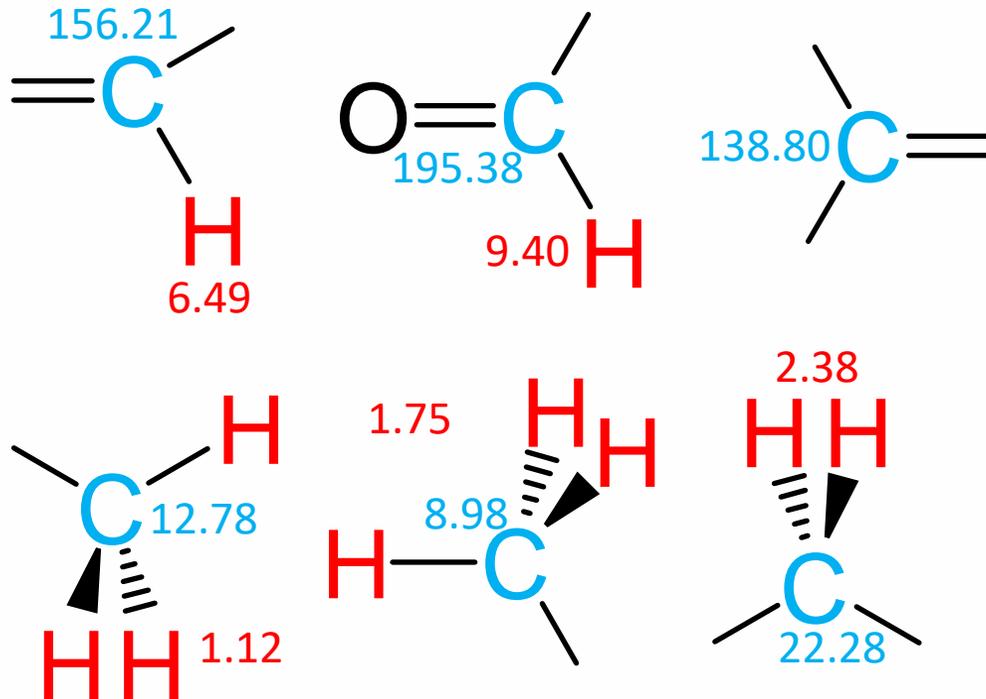


Bausteine

CH_n-Fragmente

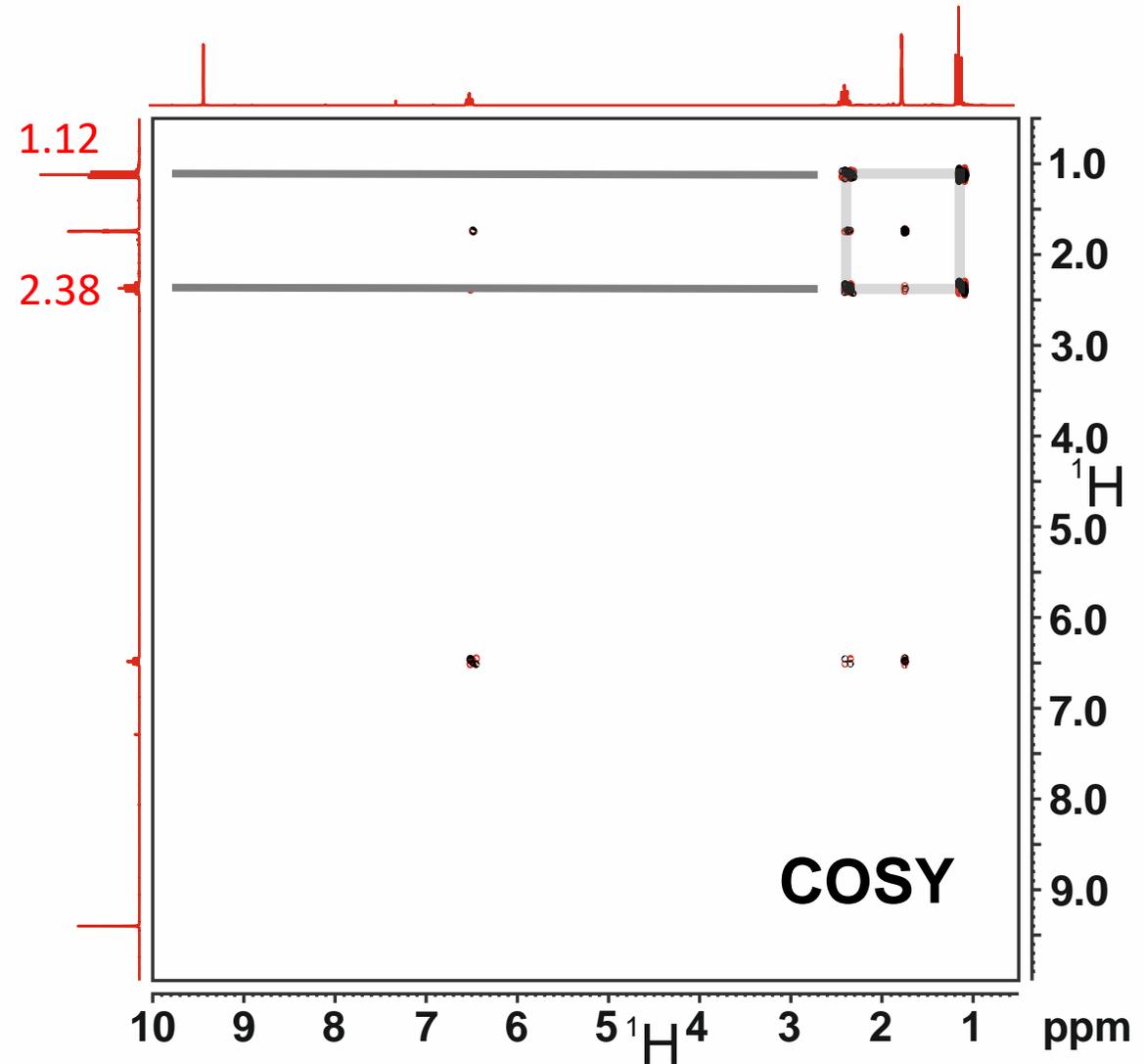
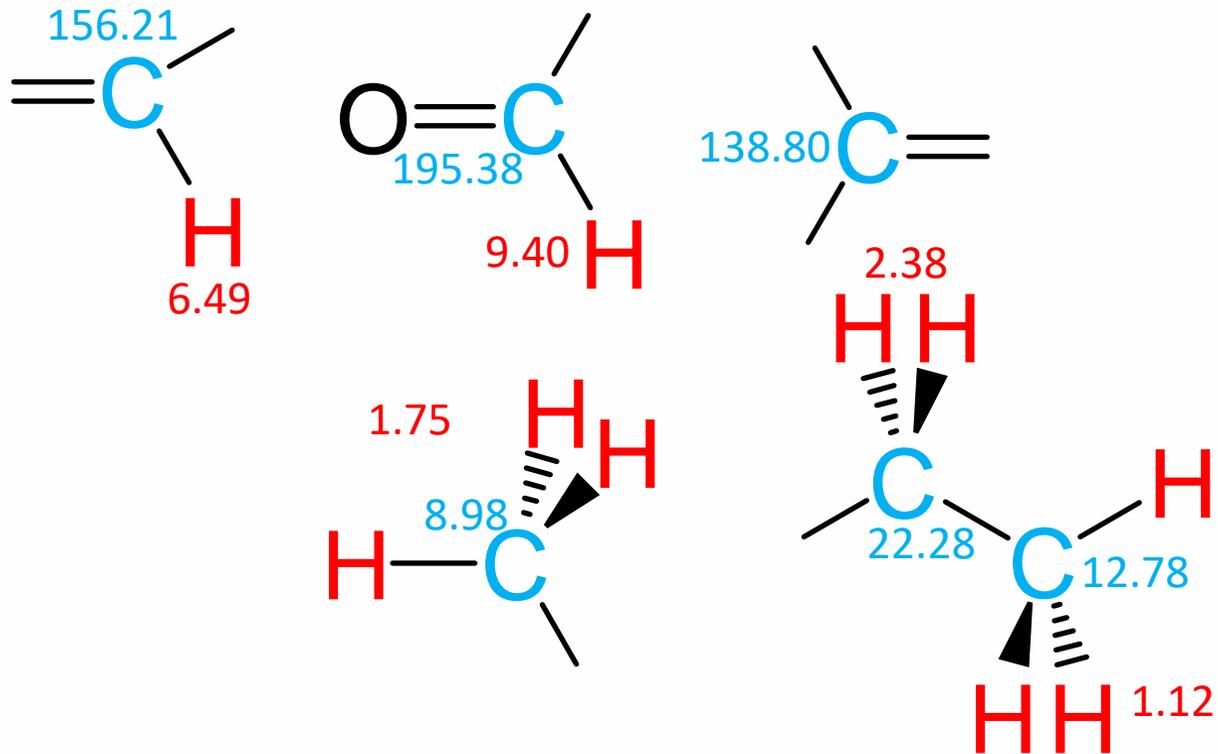
Zum Kohlenstoffsignal bei 138.80 ppm findet sich kein HSQC-Kreuzpeak.
Bestens.

Summenformel - C₆H₁₀O
bisher gefunden - C₅H₁₀O
es fehlt - C



Verknüpfung der Bausteine

Die nächste Verknüpfung drängt sich geradezu auf.

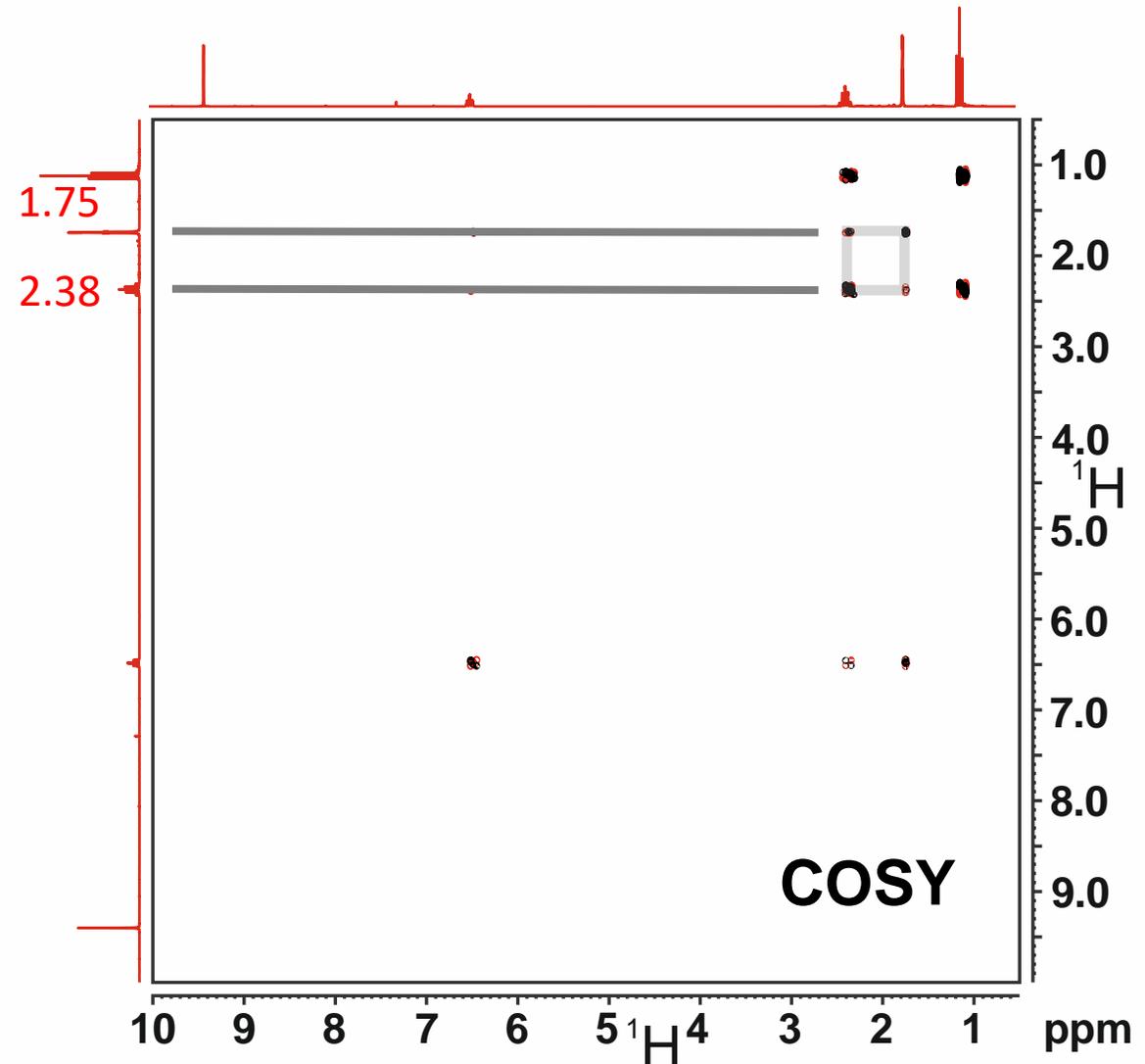
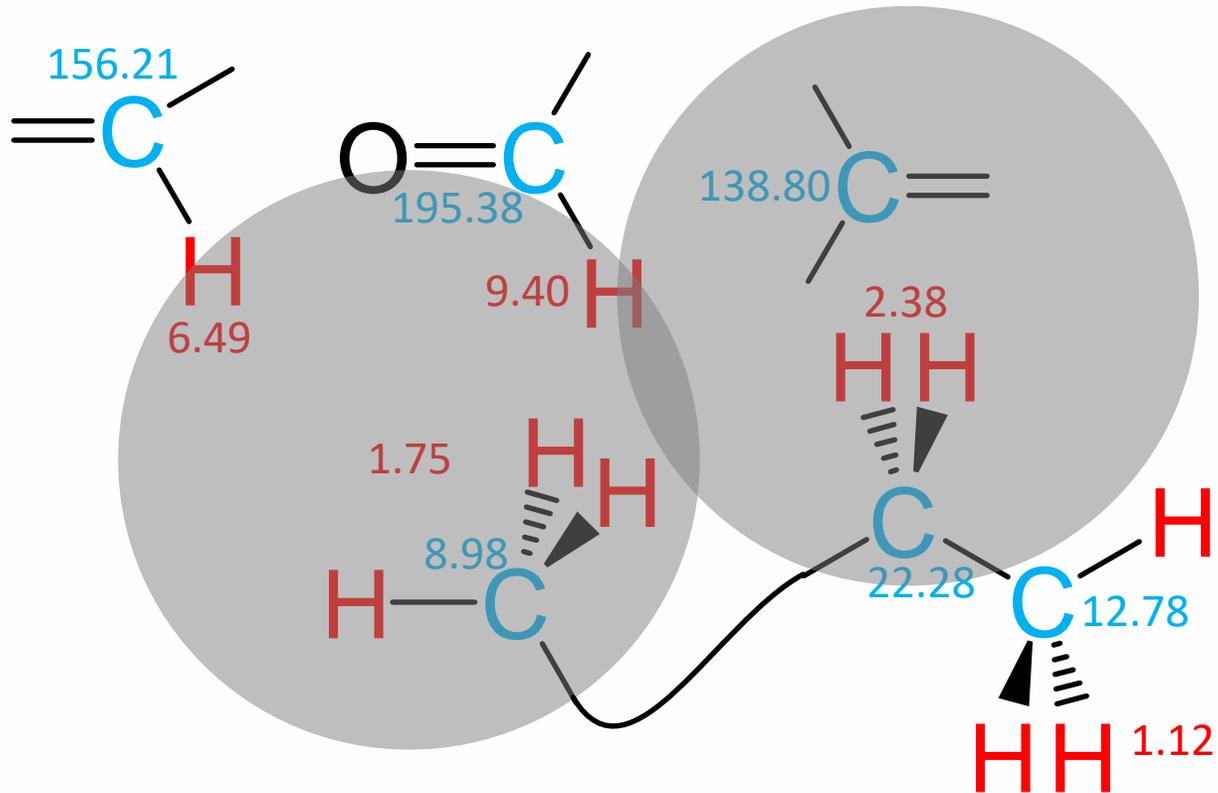


Verknüpfung der Bausteine

Die nächste Verknüpfung drängt sich geradezu auf.

Allerdings würden wir dann Propan erhalten.

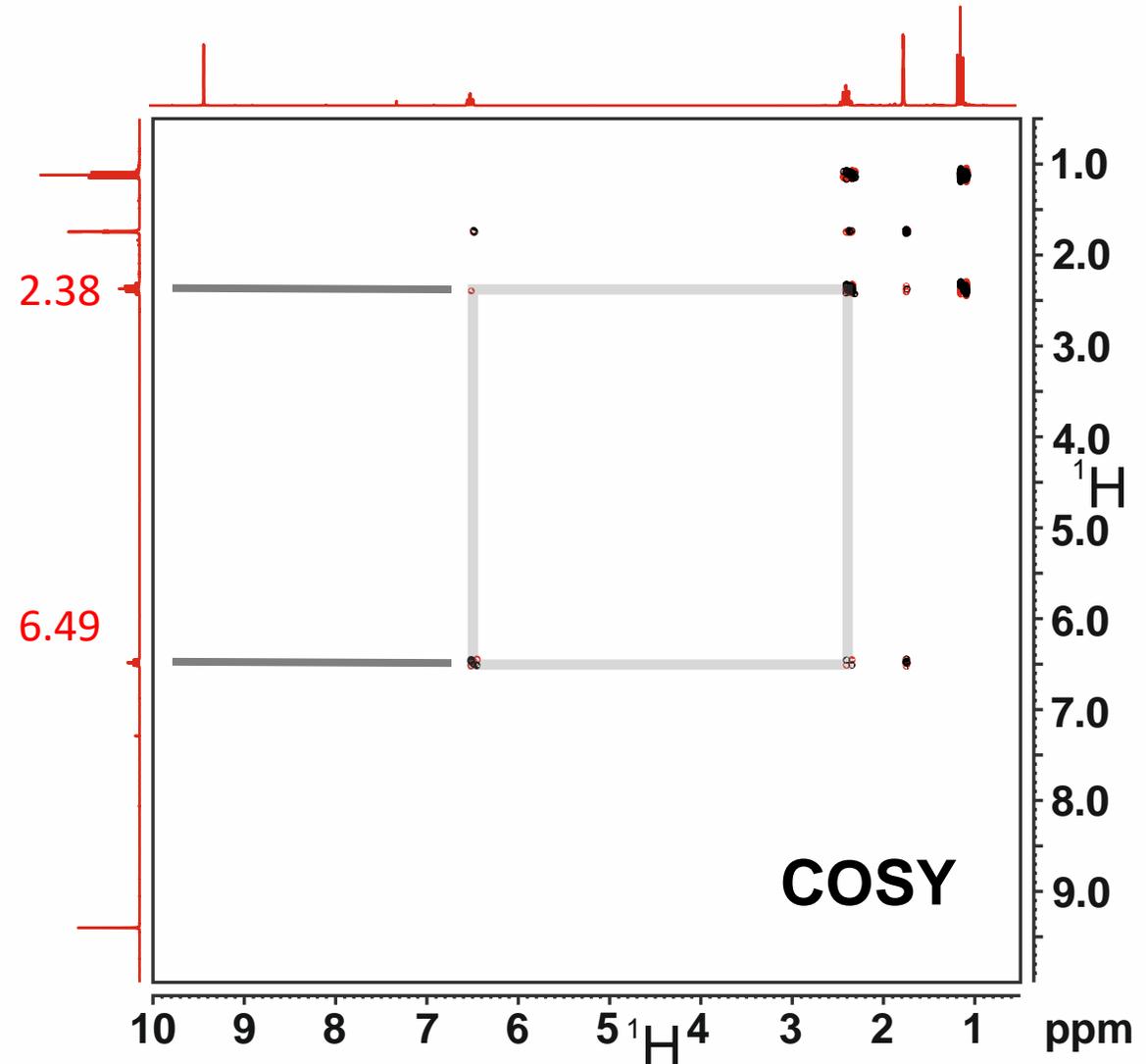
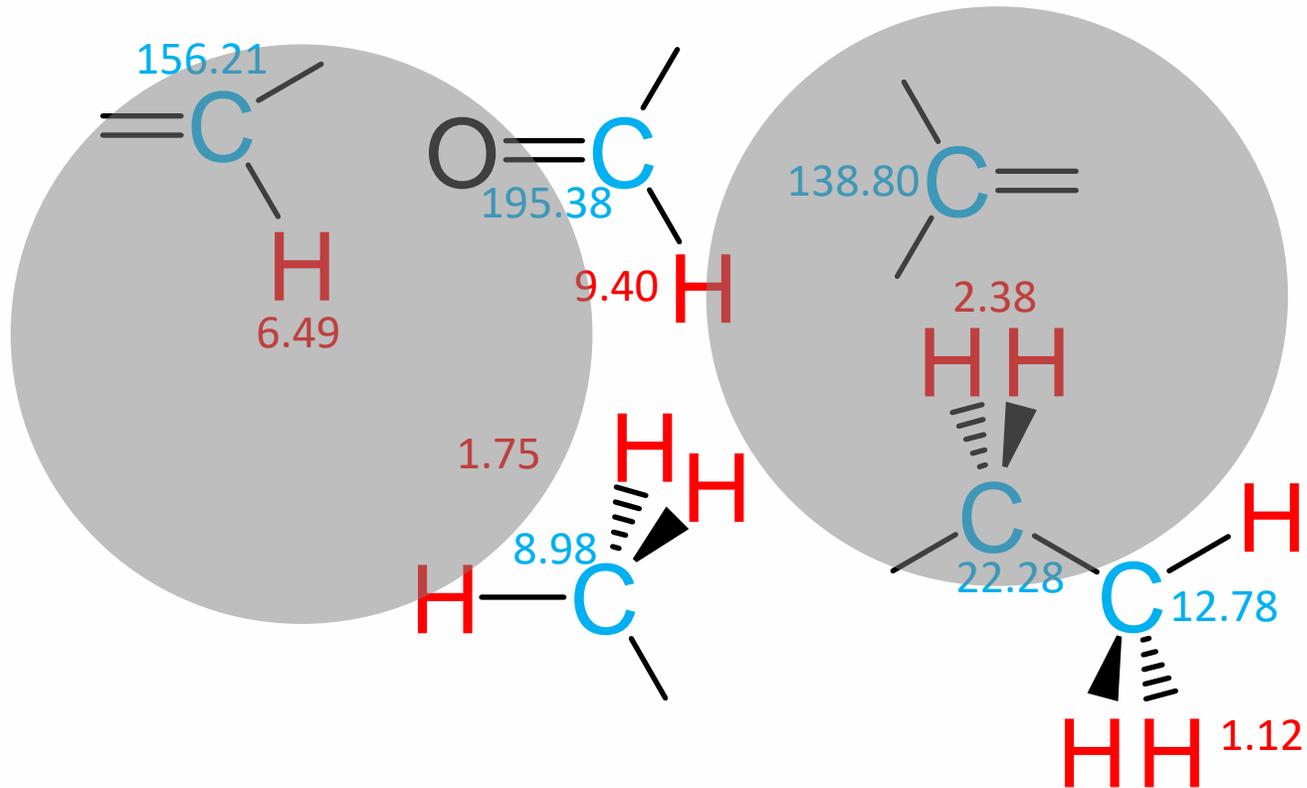
Dies ist aus zwei Gründen unmöglich. Zum einen entstünden mindestens zwei separate Moleküle und zum anderen müsste ein Protonenmultiplett mit dem Integral 6 existieren.



Verknüpfung der Bausteine

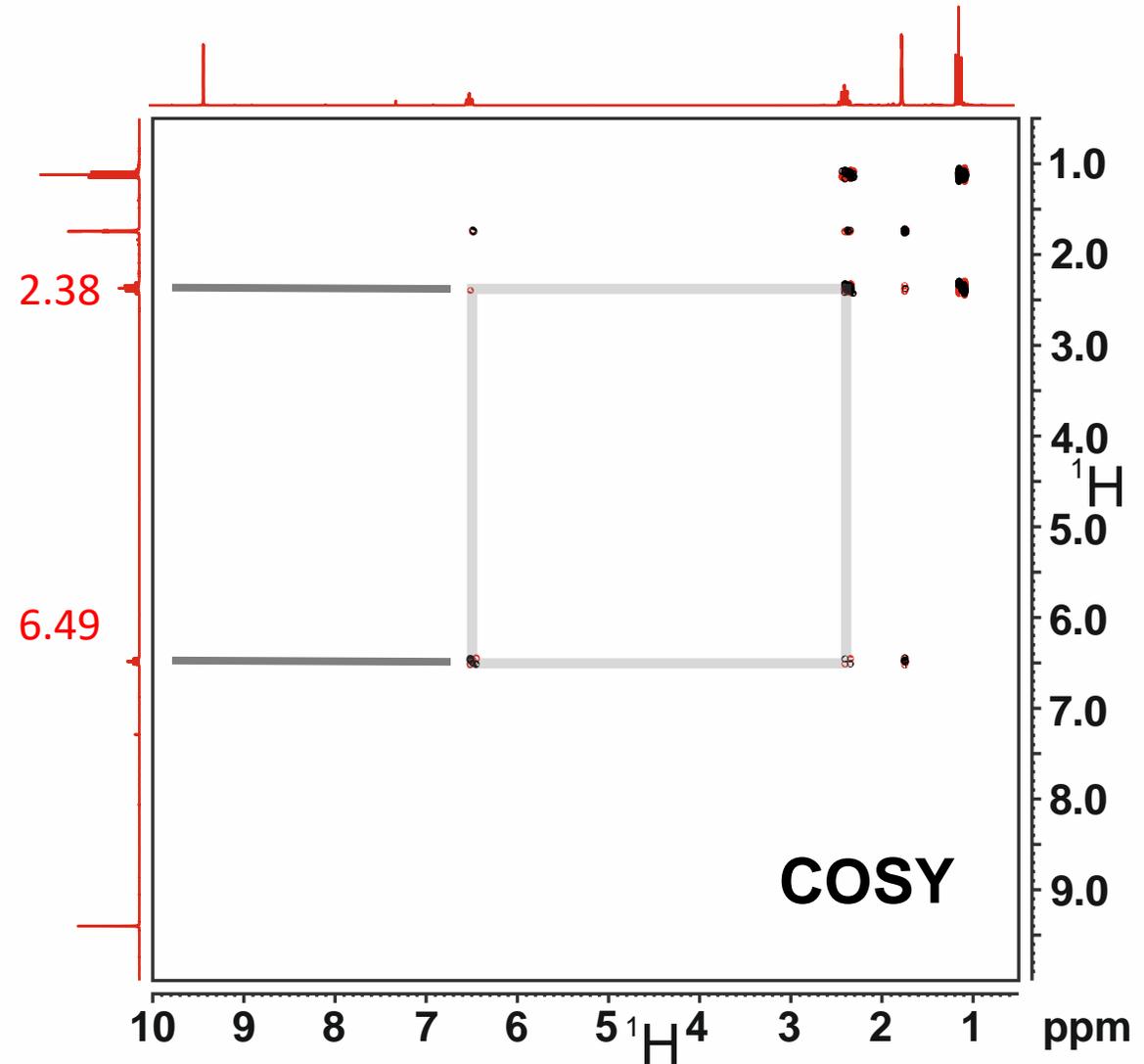
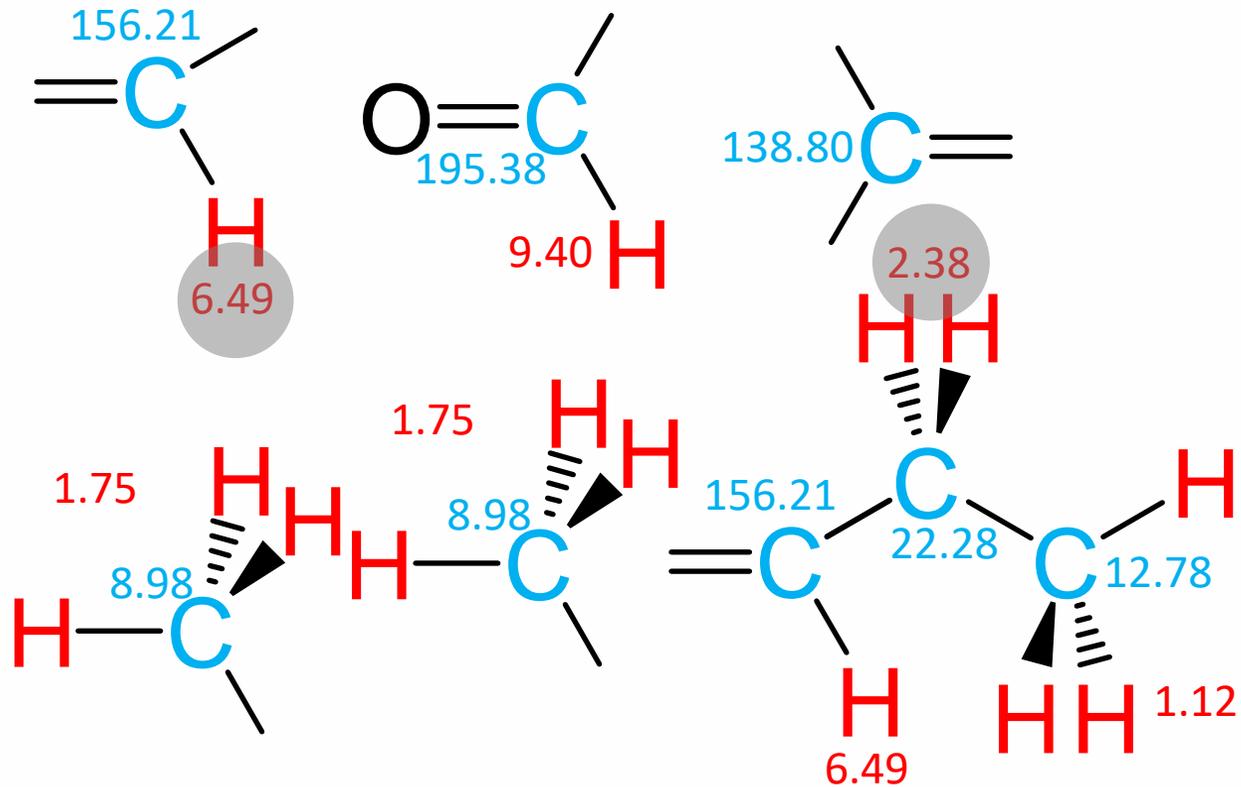
Allerdings ...

... gibt es noch eine weitere Korelation zwischen den Protonen mit den chemischen Verschiebungen von 2.38 ppm and 6.49 ppm.



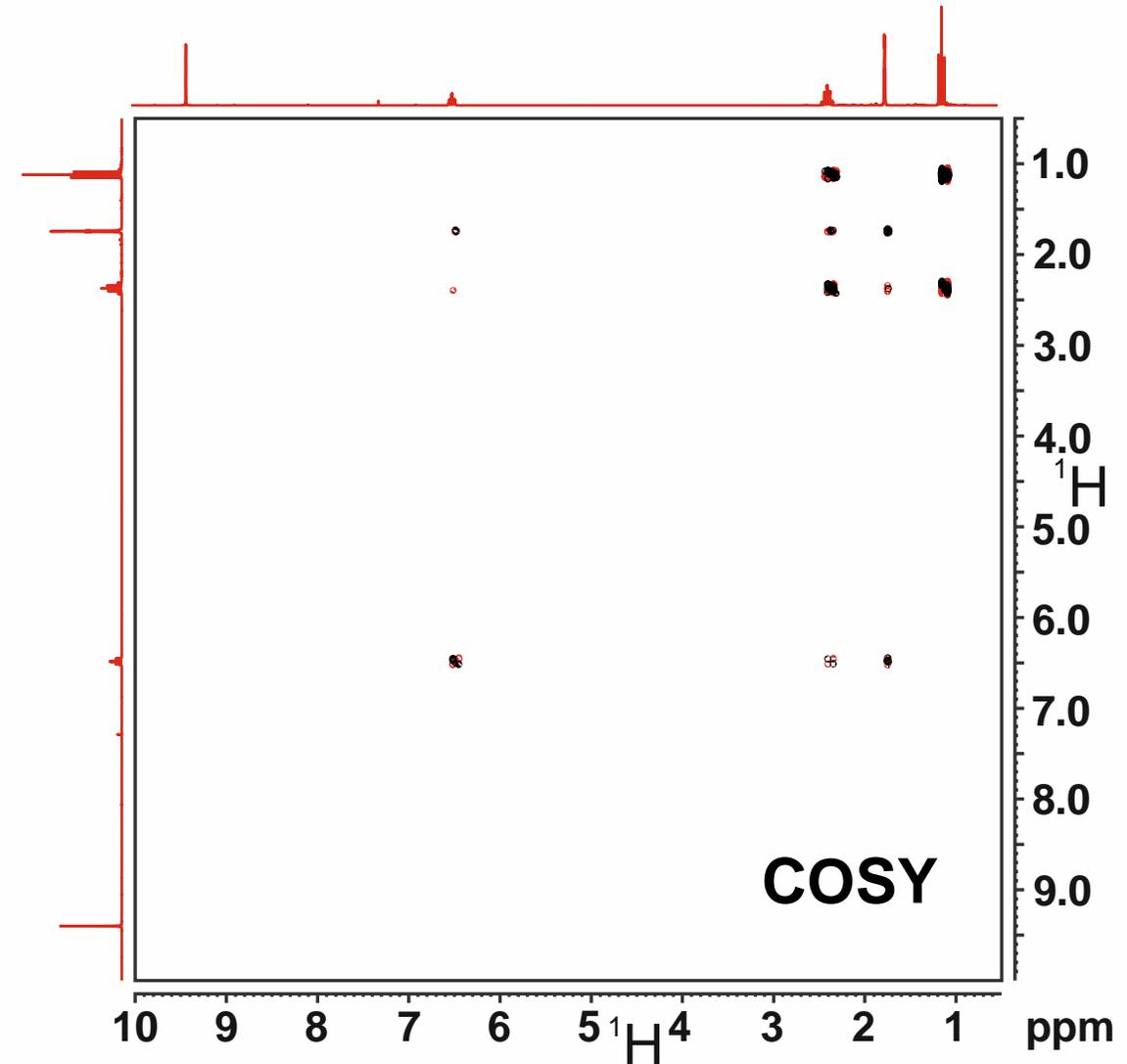
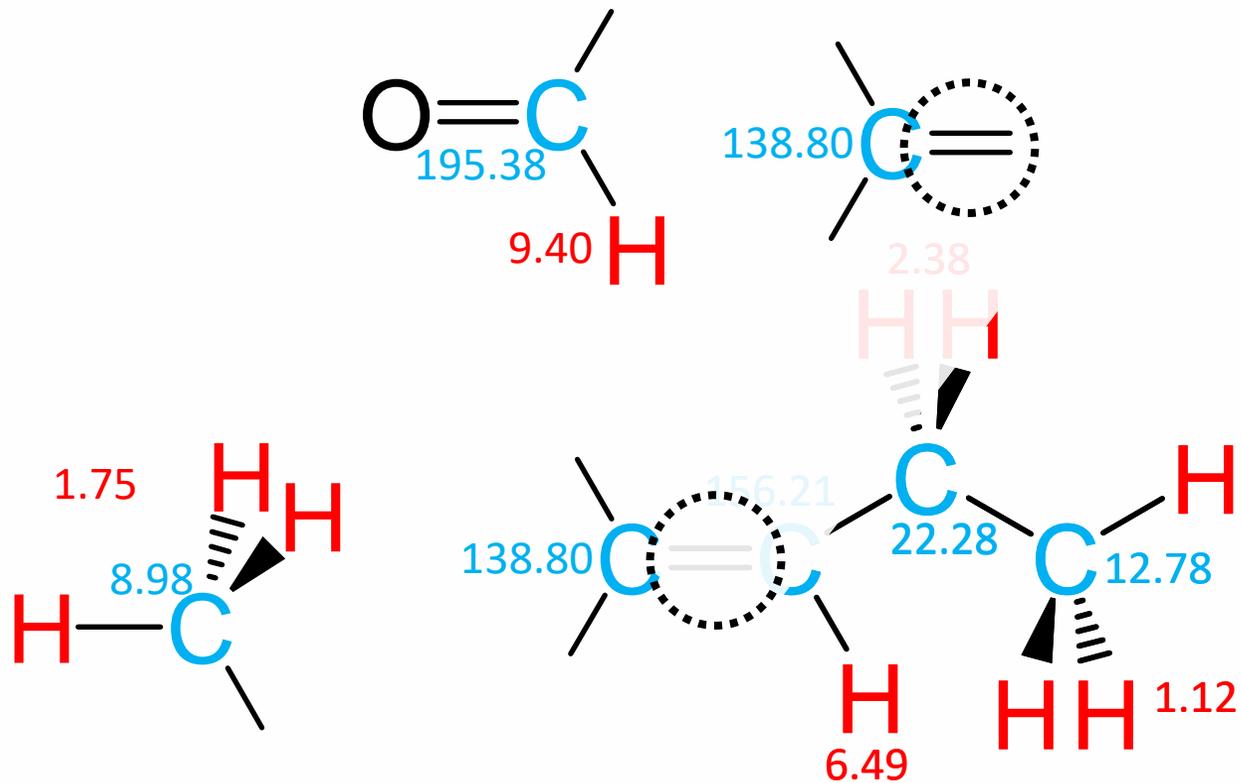
Verknüpfung der Bausteine

Verbinden wir die zugehörigen CH_n-Bausteine.



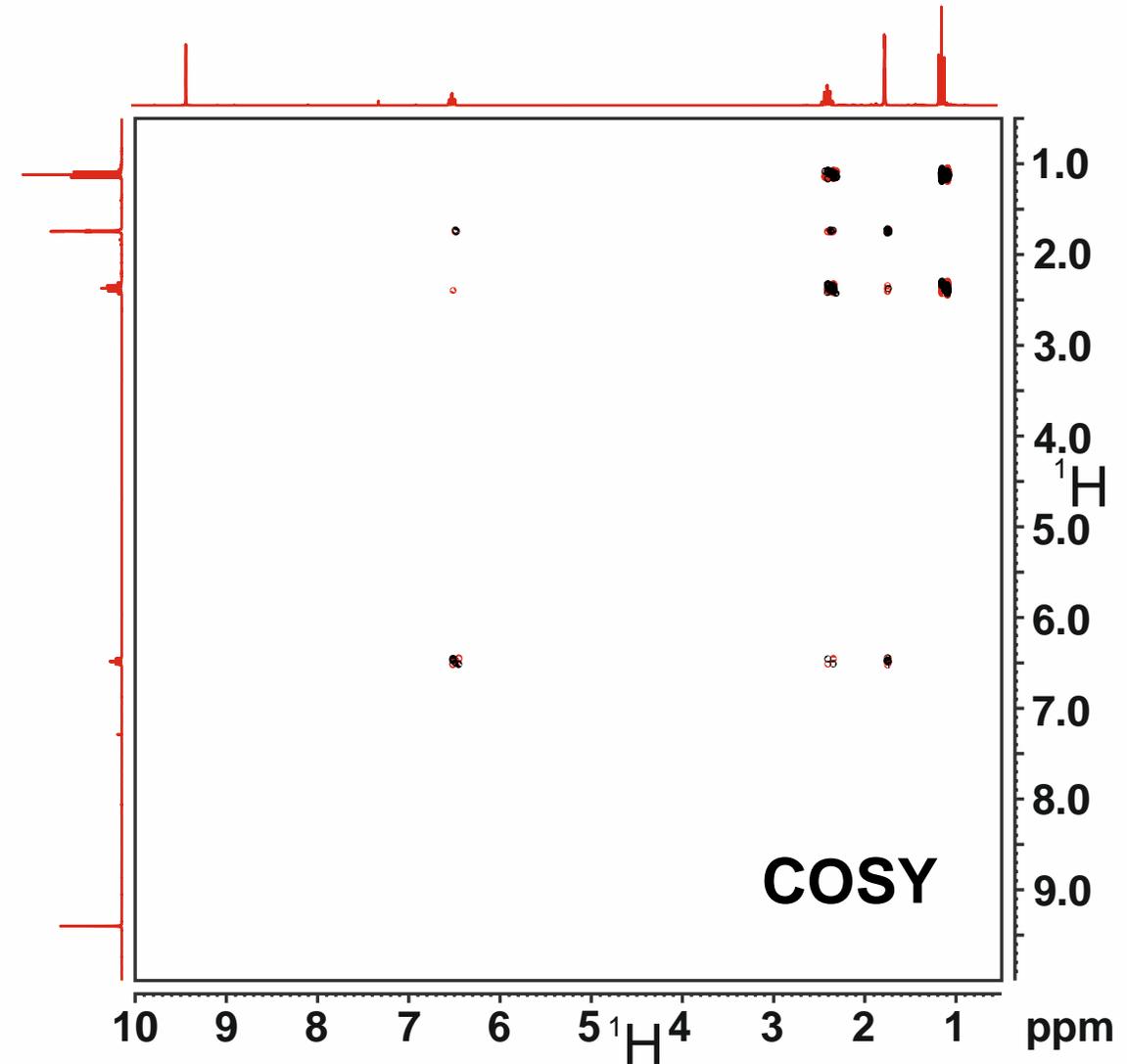
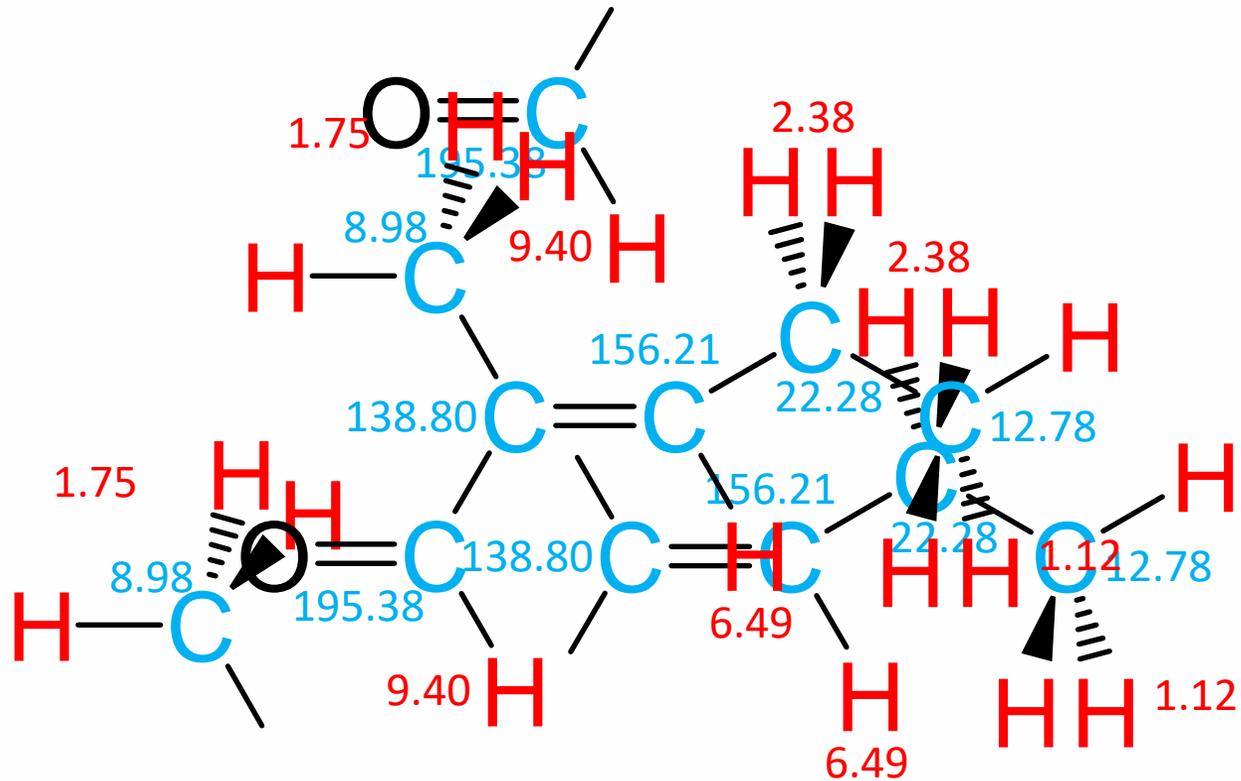
Verknüpfung der Bausteine

Für die nächste Verknüpfung benötigen wir keinerlei COSY-Kreuzpeak. Es gibt nur eine einzige Möglichkeit.



Verknüpfung der Bausteine

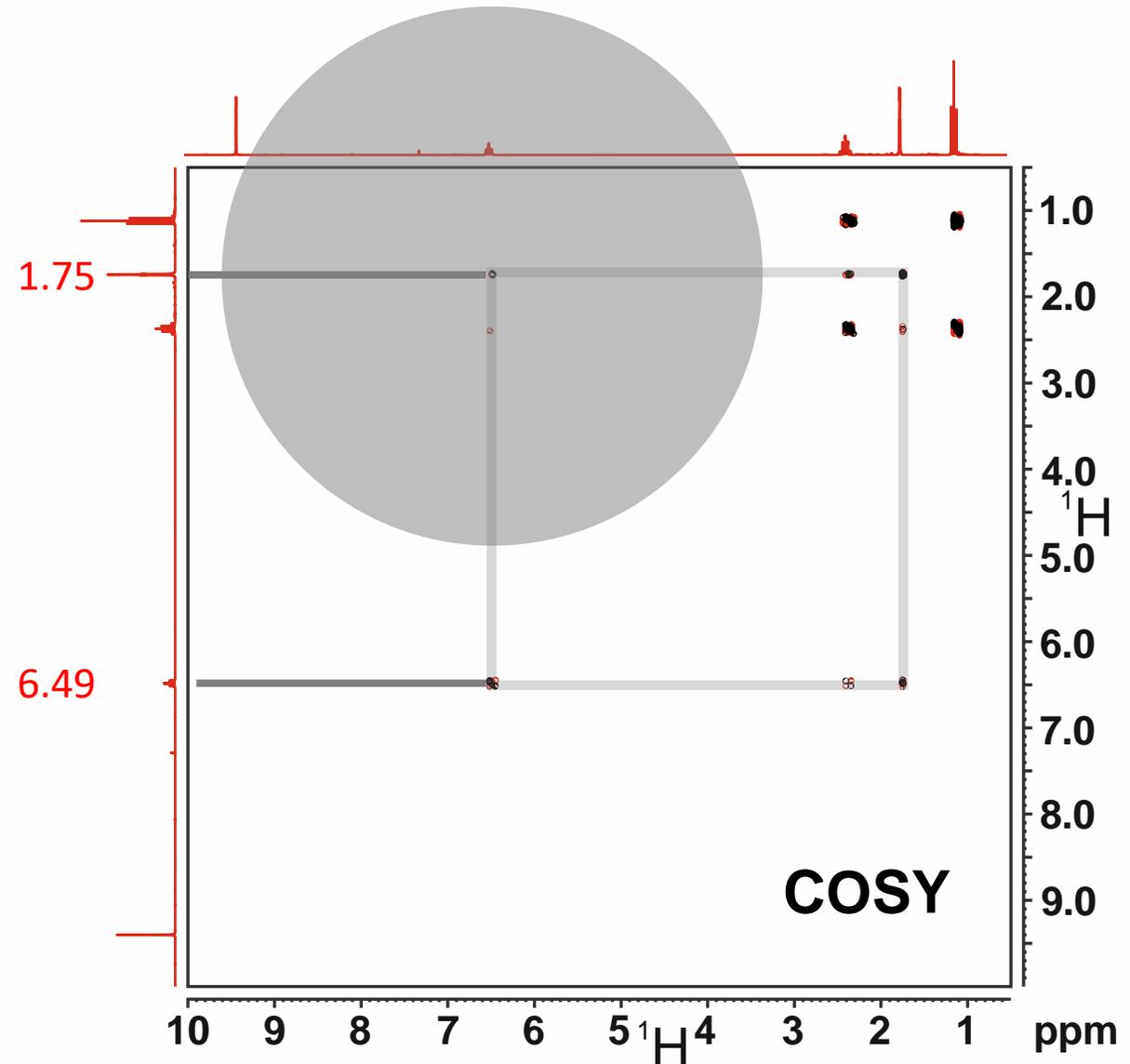
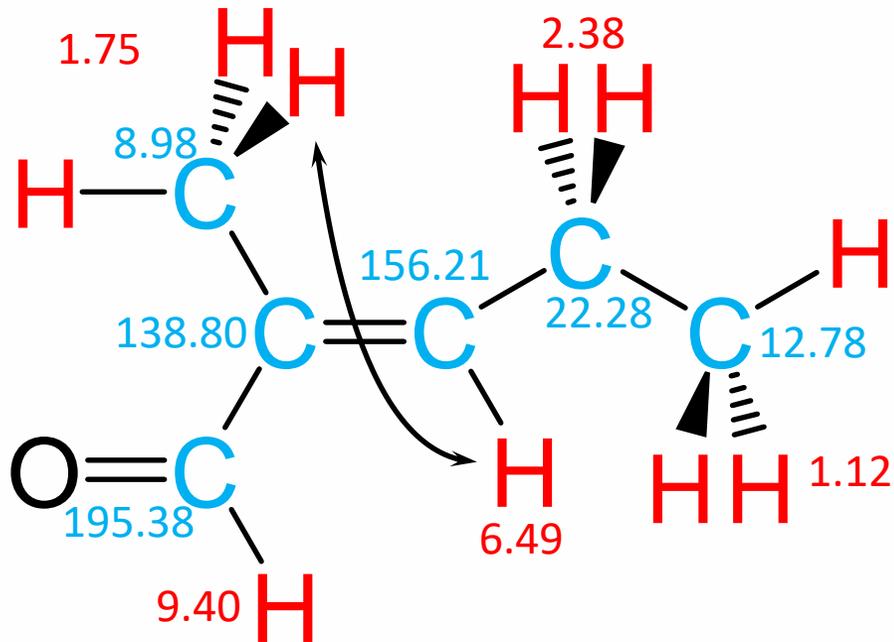
Zur Verknüpfung der verbleibenden drei Bausteine verbleibt eine einzige Möglichkeit.



Zwei offene Fragen

1. Woher kommt dieser Kreuzpeak?

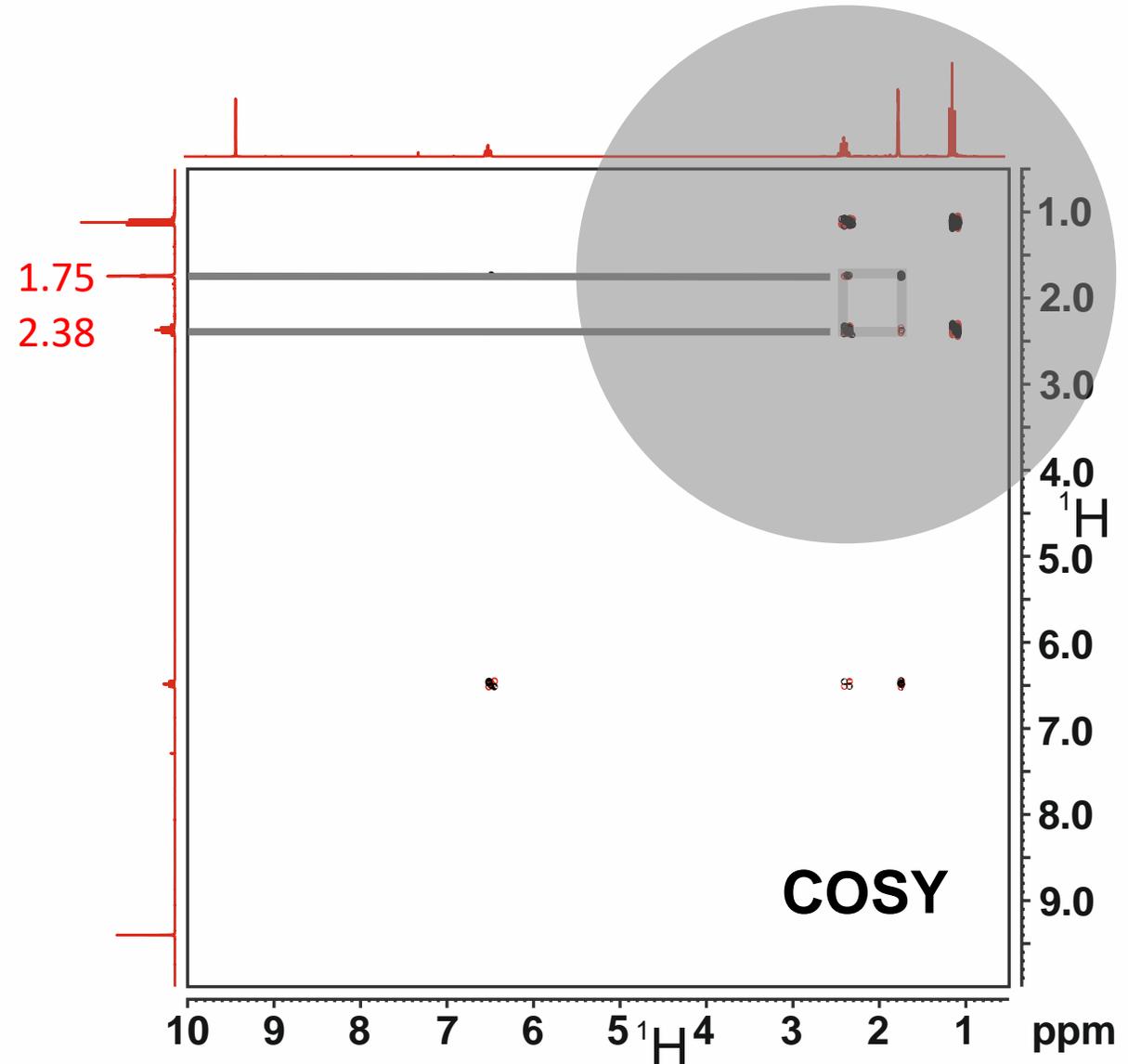
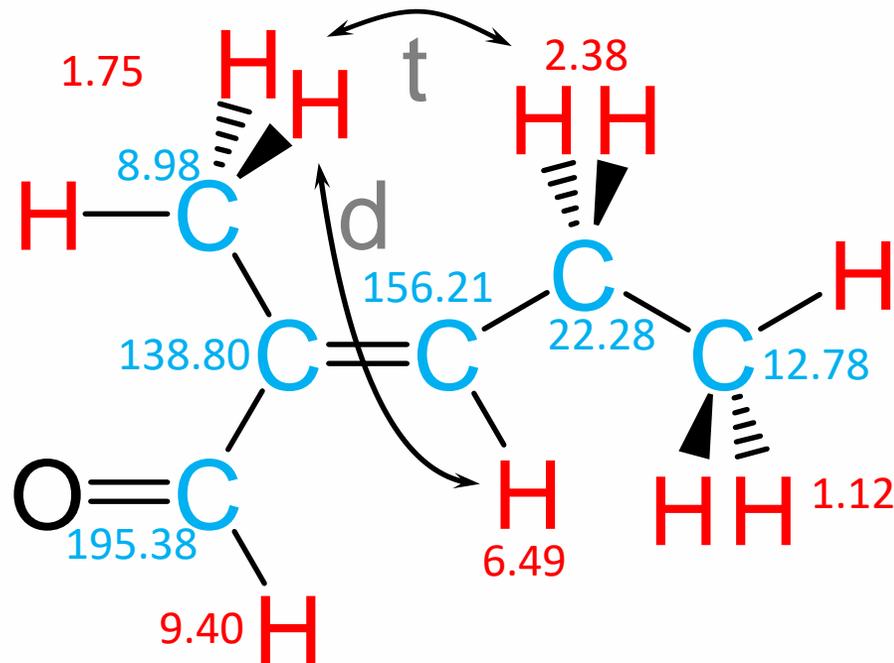
Es handelt sich um eine Vierbindungskorrelation. Diese sind öfter zu beobachten, sobald π -Elektronen Teile des Kopplungsweges bilden.



Zwei offene Fragen

2. Und dieser Kreuzpeak? Den hatten wir doch schon einmal irrtümlich versucht, zu verwenden.

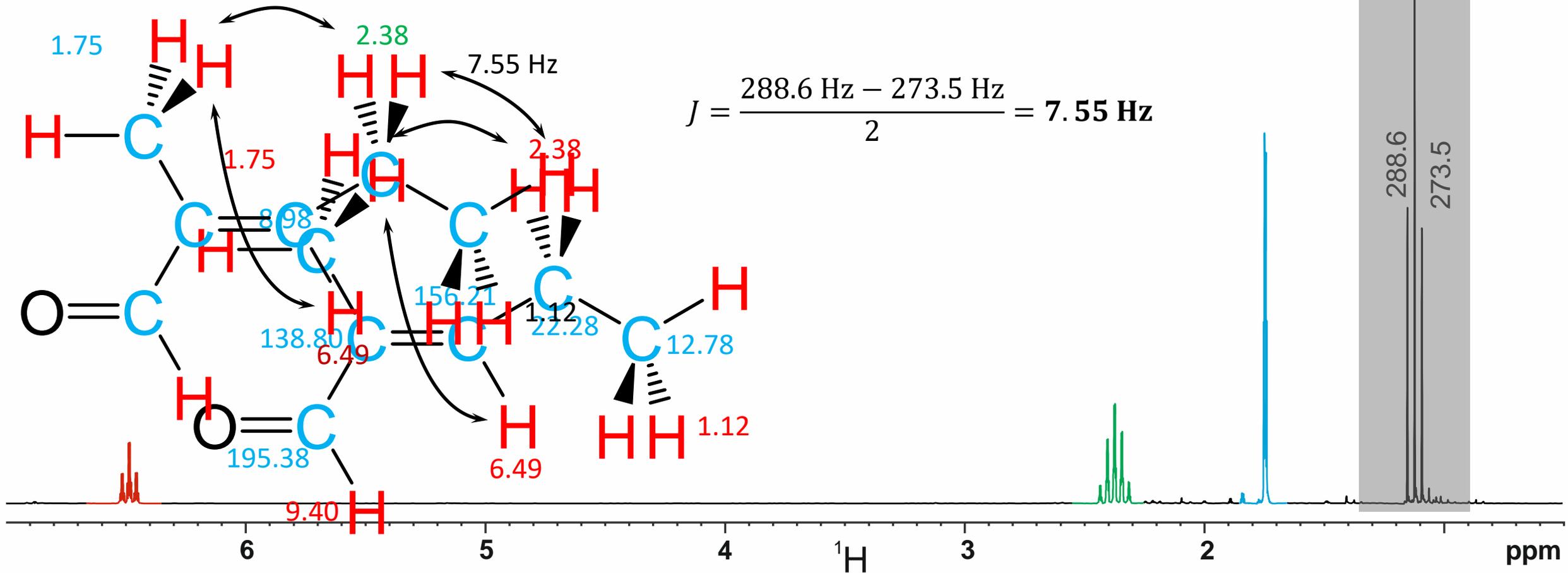
Das ist eine Fünfbindungskorrelation! Diese sind recht selten. Durch die beiden Weitbereichskopplungen sollte die Methylgruppe bei 1.75 ppm als Dublett von Triplets erscheinen.



Kopplungskonstanten

(Auch wenn wir den genauen Wert der Kopplungskonstanten noch nicht kennen, sollen die beiden Pfeile an die beiden Weitbereichskopplungen erinnern.)

Es gibt ein einziges sauberes Multipllett: das Triplett der Methylprotonen bei **1.12 ppm**, hervorgerufen von den zwei chemisch äquivalenten benachbarten Methylenprotonen.

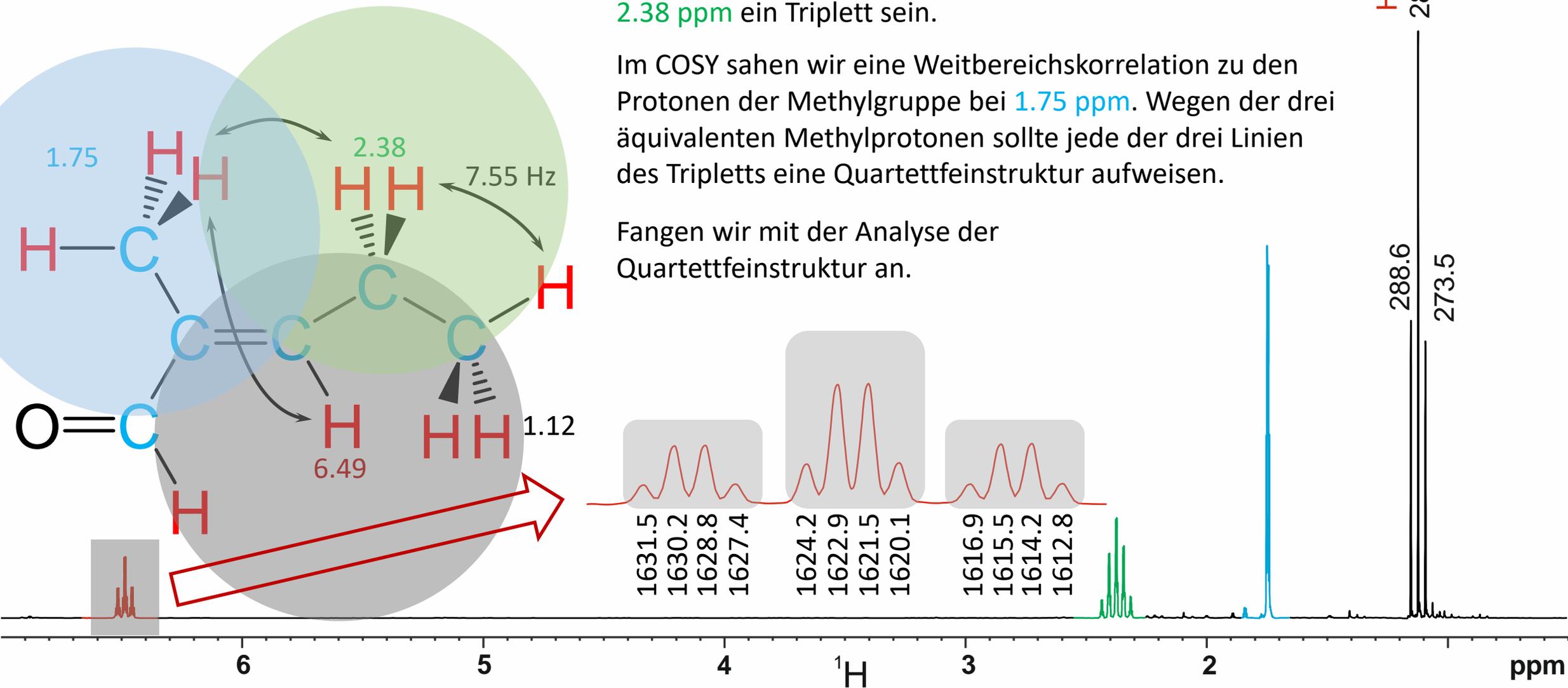


Kopplungskonstanten

Die Grundstruktur des Protonenmultipletts bei **6.49 ppm** sollte wegen der benachbarten zwei chemisch äquivalenten Methylenprotonen bei **2.38 ppm** ein Triplett sein.

Im COSY sahen wir eine Weitbereichskorrelation zu den Protonen der Methylgruppe bei **1.75 ppm**. Wegen der drei äquivalenten Methylprotonen sollte jede der drei Linien des Tripletts eine Quartettfeinstruktur aufweisen.

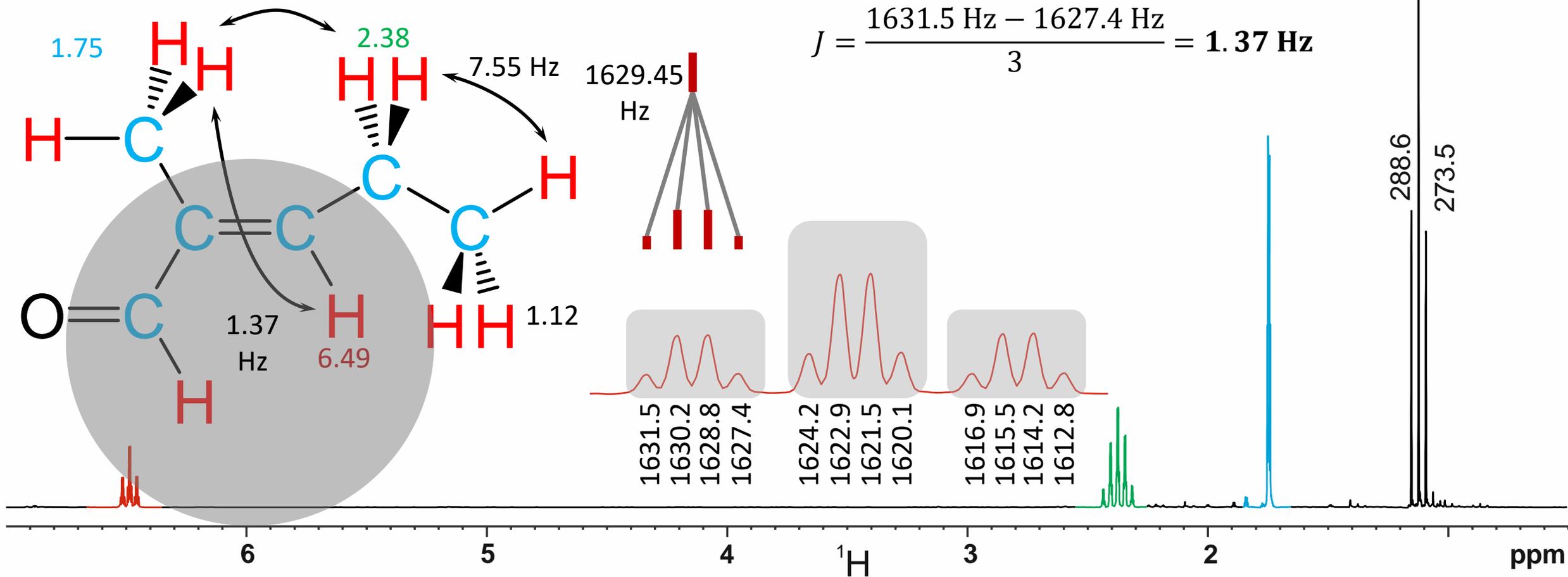
Fangen wir mit der Analyse der Quartettfeinstruktur an.



Kopplungskonstanten

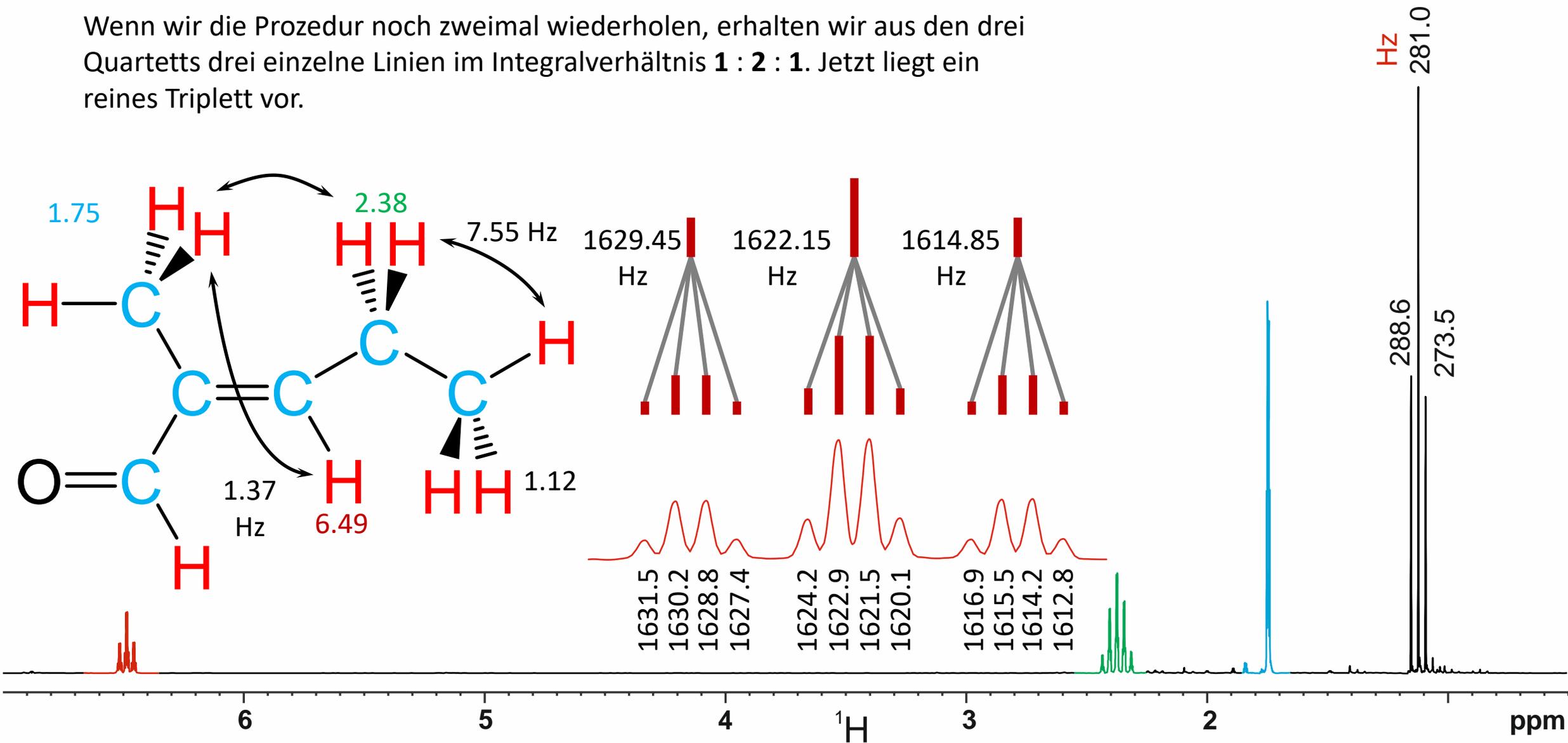
Nach der Auflösung der von den Methylprotonen bei 1.75 ppm verursachten Quartettaufspaltung verbleibt (eines von drei) Singulett. Die chemische Verschiebung dieses Singuletts ergibt sich aus dem Mittelwert der vier Signale des Quartetts.

Von mehreren Möglichkeiten, die Kopplungskonstante zu ermitteln, sei hier eine gegeben:



Kopplungskonstanten

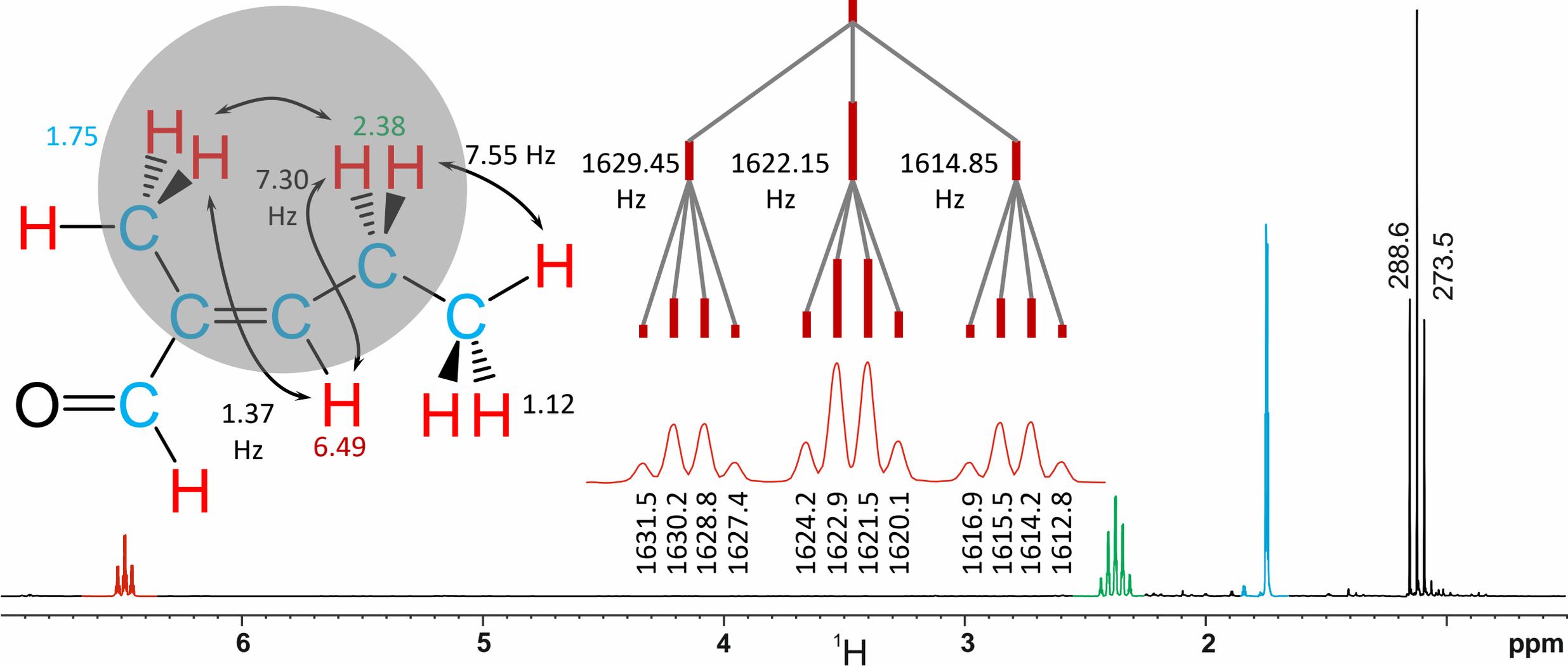
Wenn wir die Prozedur noch zweimal wiederholen, erhalten wir aus den drei Quartetts drei einzelne Linien im Integralverhältnis **1 : 2 : 1**. Jetzt liegt ein reines Triplett vor.



Kopplungskonstanten

$$J = \frac{1629.45 \text{ Hz} - 1614.85 \text{ Hz}}{2} = 7.30 \text{ Hz}$$

Nach der Auswertung dieses Triplets kennen wir die Kopplungskonstante zu den benachbarten Methylenprotonen.



Die Übersetzung ins Deutsche befindet sich in Arbeit.

Stand: 24. 2. 2022

Die weitere Lösungsbeschreibung liegt in englischer Sprache vor.

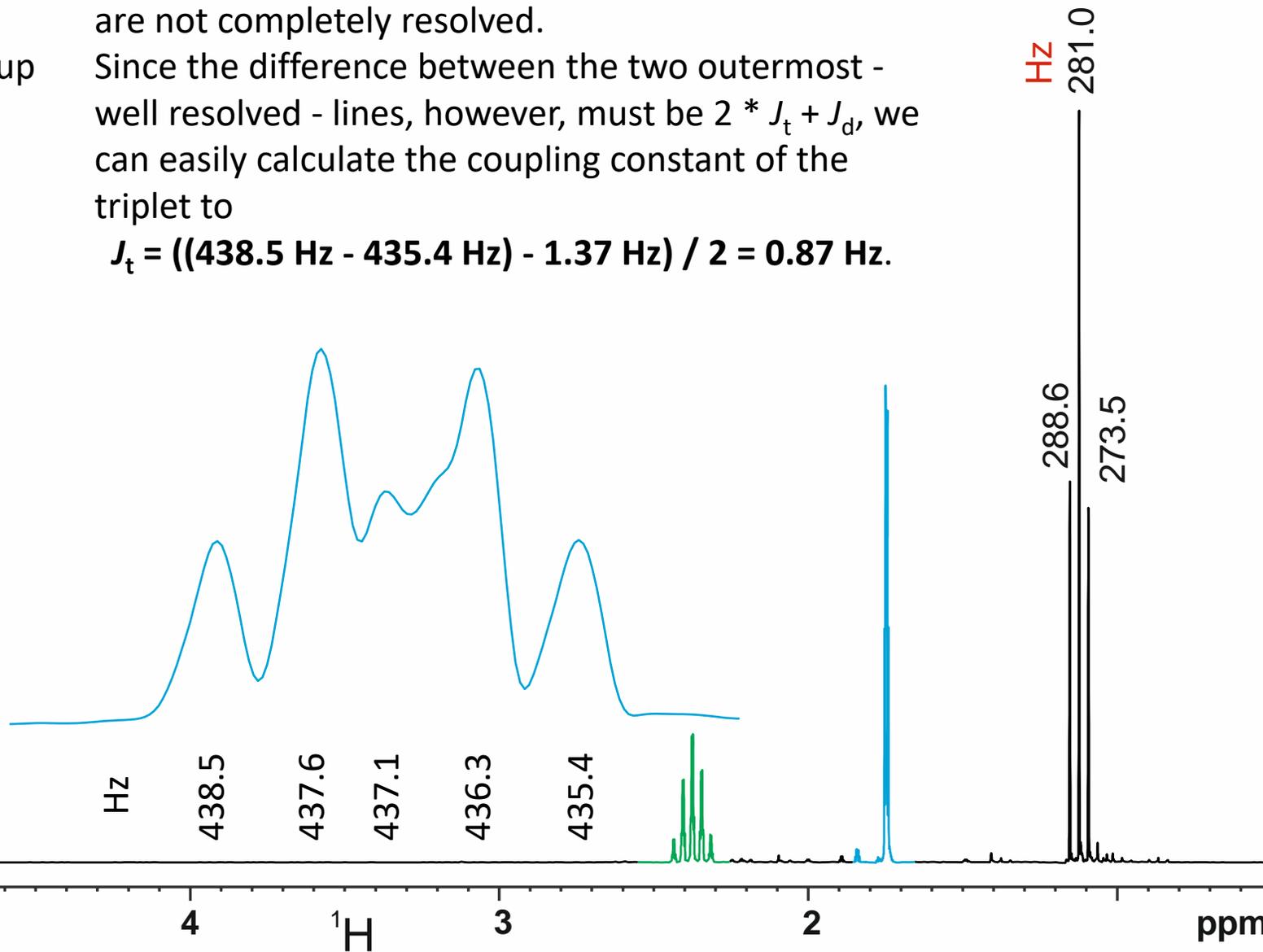
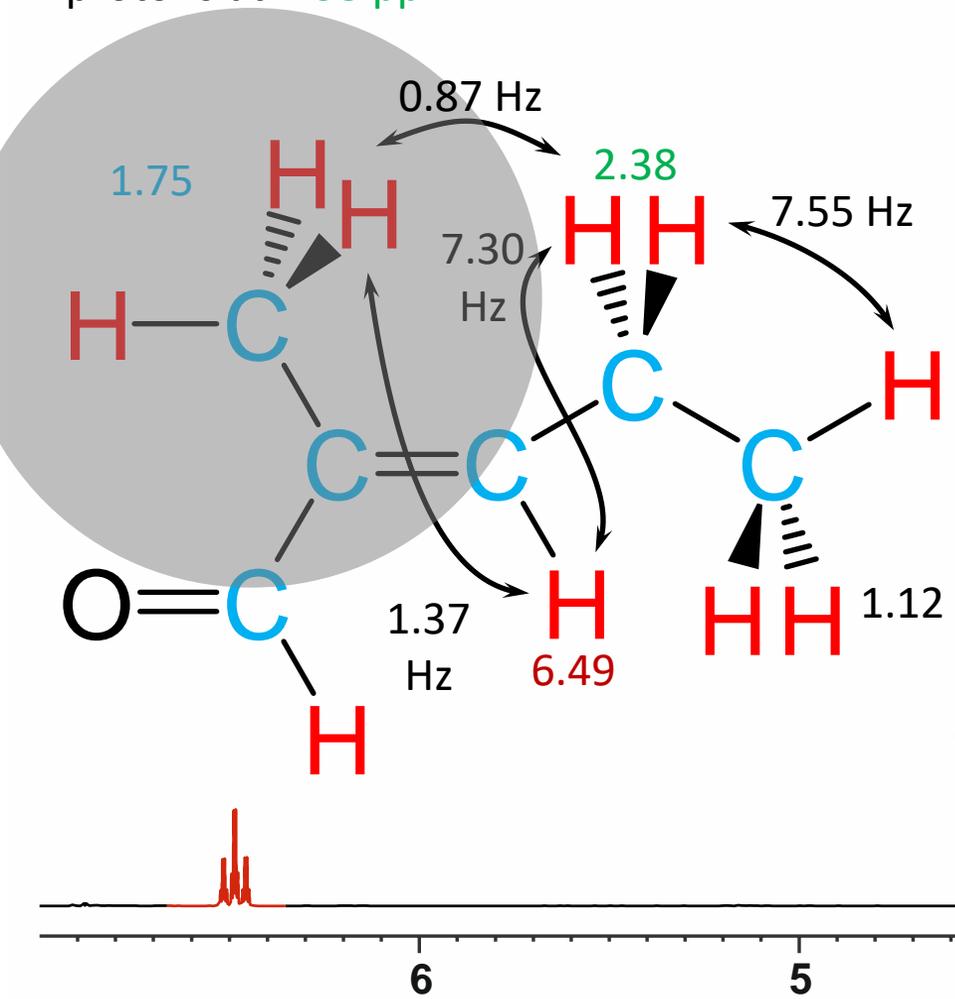
Kopplungskonstanten

The multiplet of the methyl group at 1.75 ppm should be a **doublet** ($J_d = 1.37$ Hz) of **triplets** (unknown J_t so far) due to the methylene group protons at 2.38 ppm.

The multiplet apparently consists of 6 lines, but they are not completely resolved.

Since the difference between the two outermost - well resolved - lines, however, must be $2 * J_t + J_d$, we can easily calculate the coupling constant of the triplet to

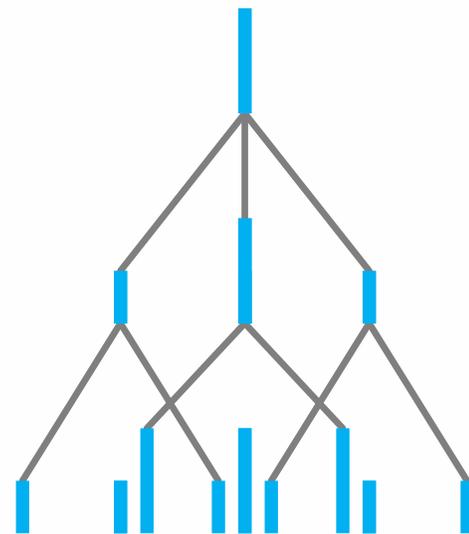
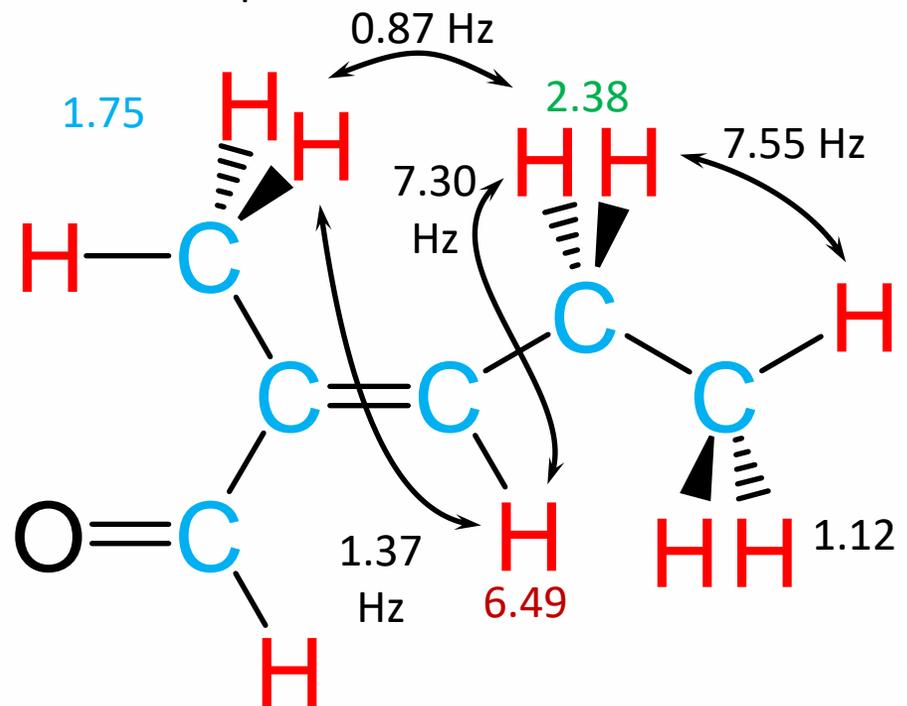
$$J_t = ((438.5 \text{ Hz} - 435.4 \text{ Hz}) - 1.37 \text{ Hz}) / 2 = 0.87 \text{ Hz.}$$



Kopplungskonstanten

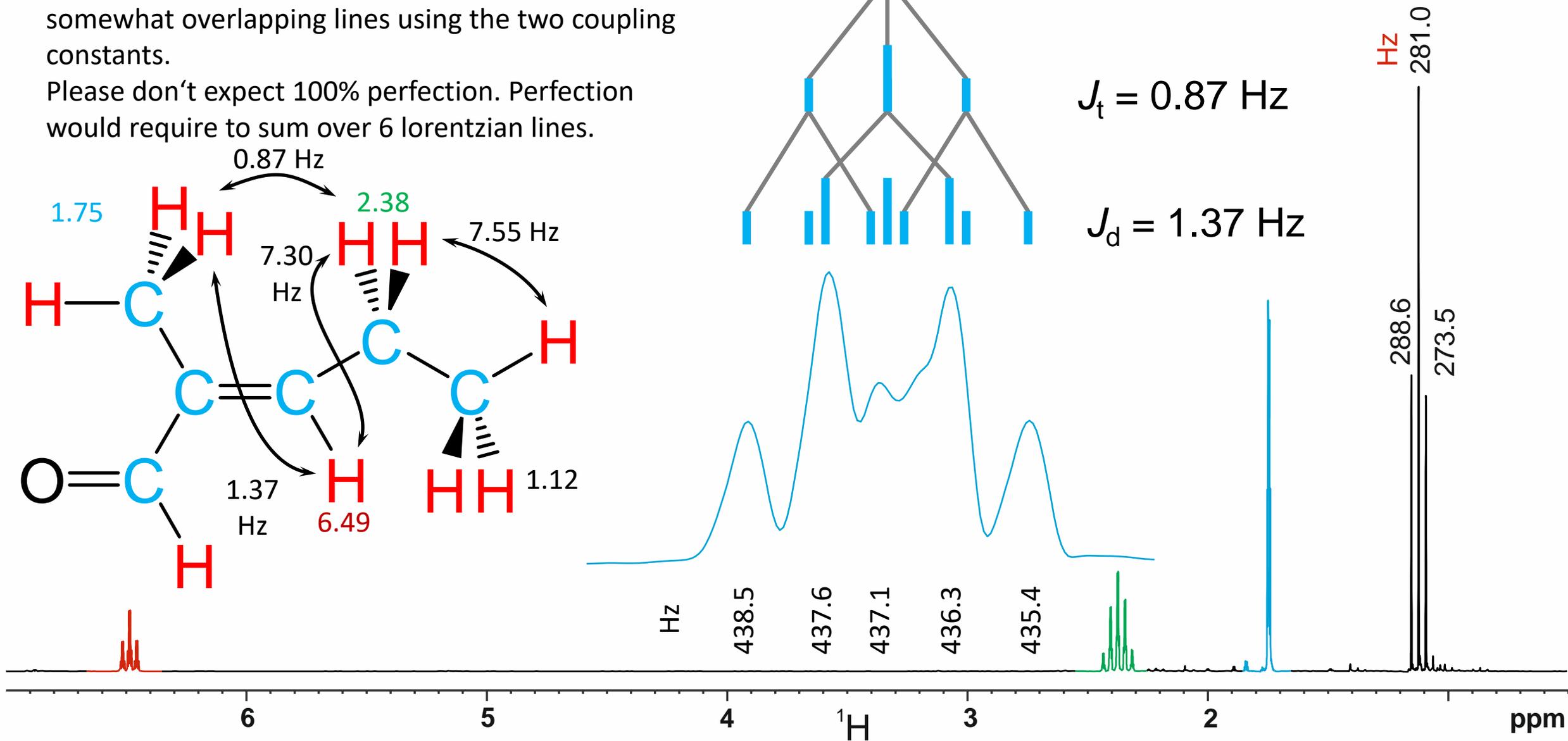
Let us try to simulate the multiplet with the somewhat overlapping lines using the two coupling constants.

Please don't expect 100% perfection. Perfection would require to sum over 6 lorentzian lines.



$$J_t = 0.87 \text{ Hz}$$

$$J_d = 1.37 \text{ Hz}$$

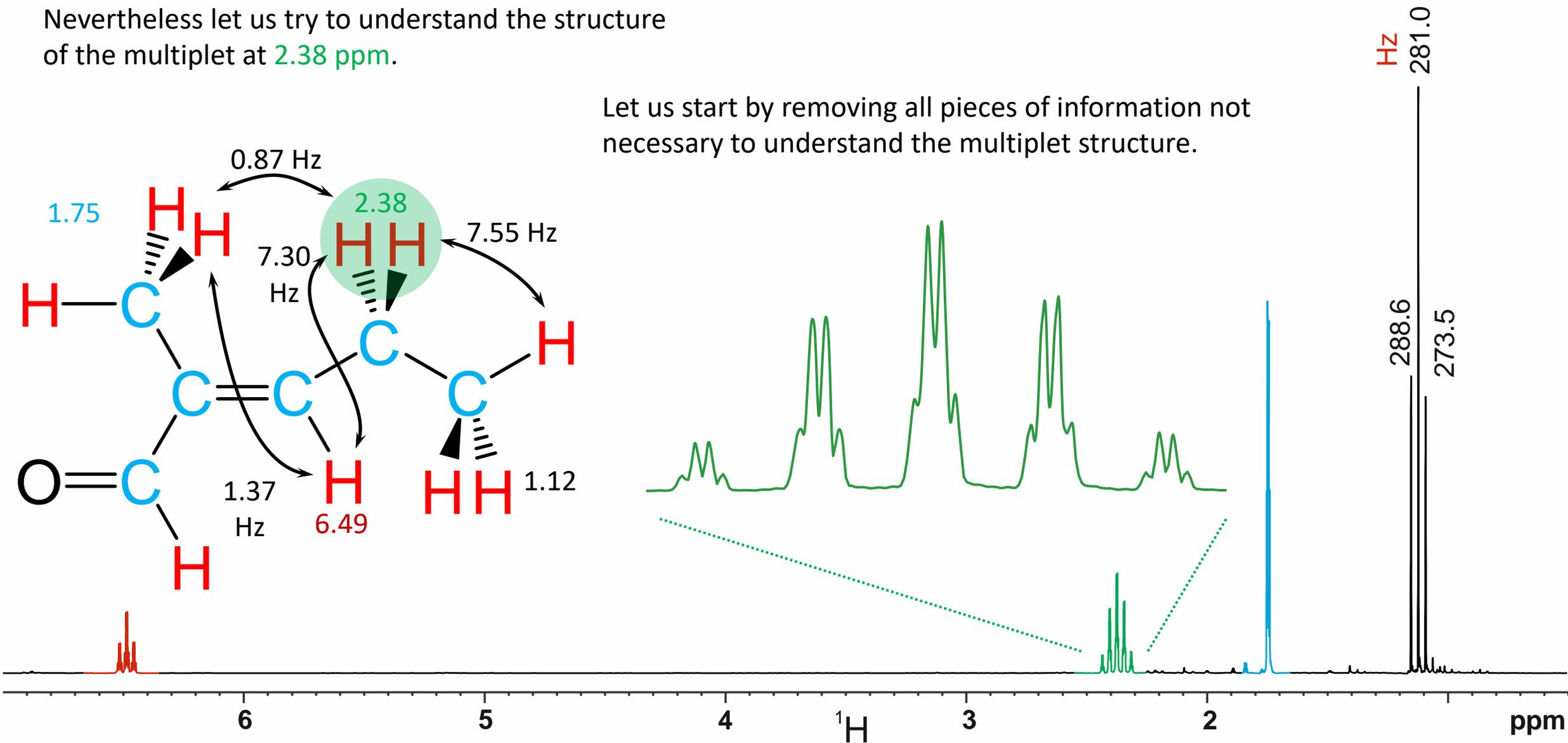


Kopplungskonstanten

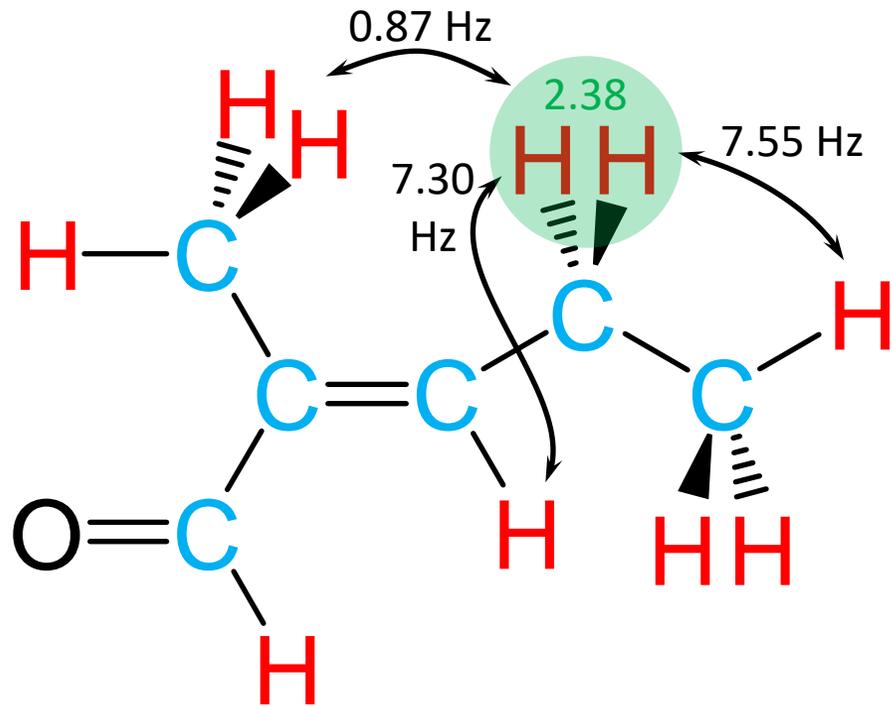
Everything is finished now.

Nevertheless let us try to understand the structure of the multiplet at 2.38 ppm.

Let us start by removing all pieces of information not necessary to understand the multiplet structure.



Kopplungskonstanten



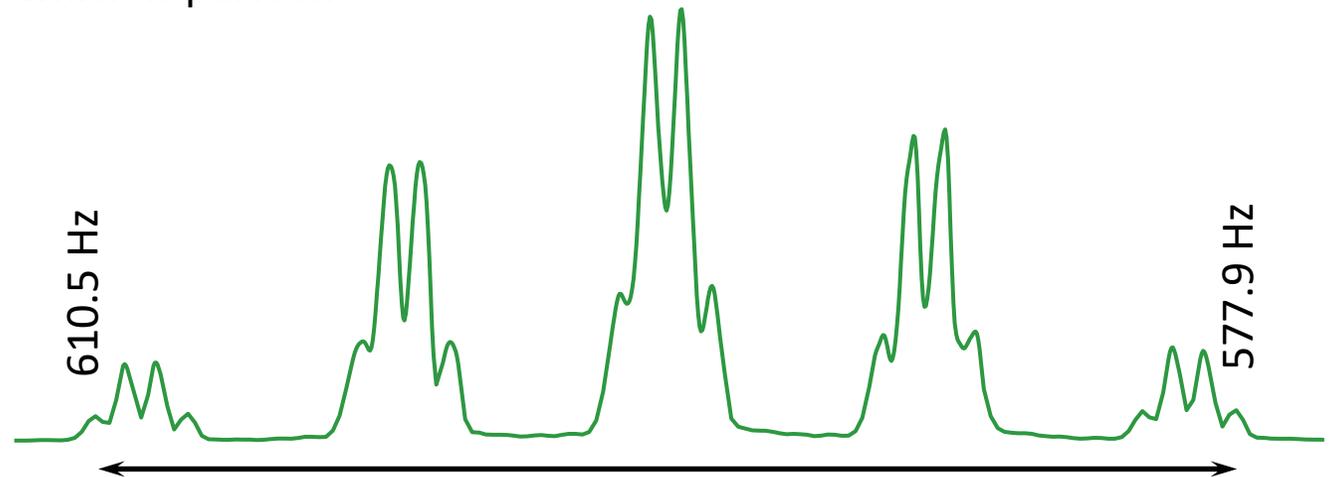
As a first check the frequency difference between the two outmost lines should be

$$\Delta\nu = 3 * 0.87 \text{ Hz} + 7.30 \text{ Hz} + 3 * 7.55 \text{ Hz} = \mathbf{32.56 \text{ Hz}}$$

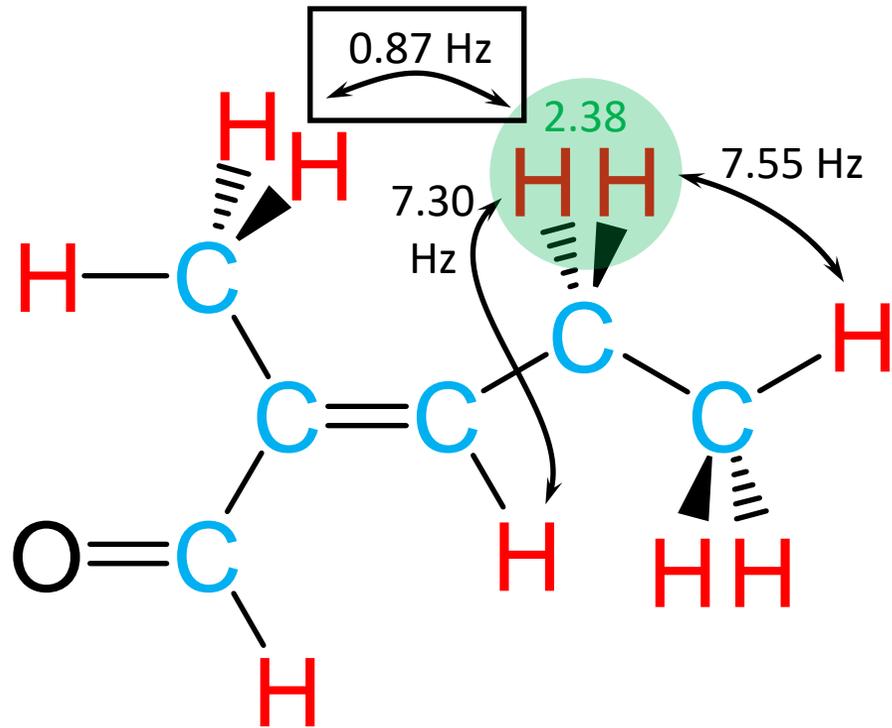
We have

$$610.5 \text{ Hz} - 577.9 \text{ Hz} = \mathbf{32.6 \text{ Hz}},$$

which is perfect.



Kopplungskonstanten

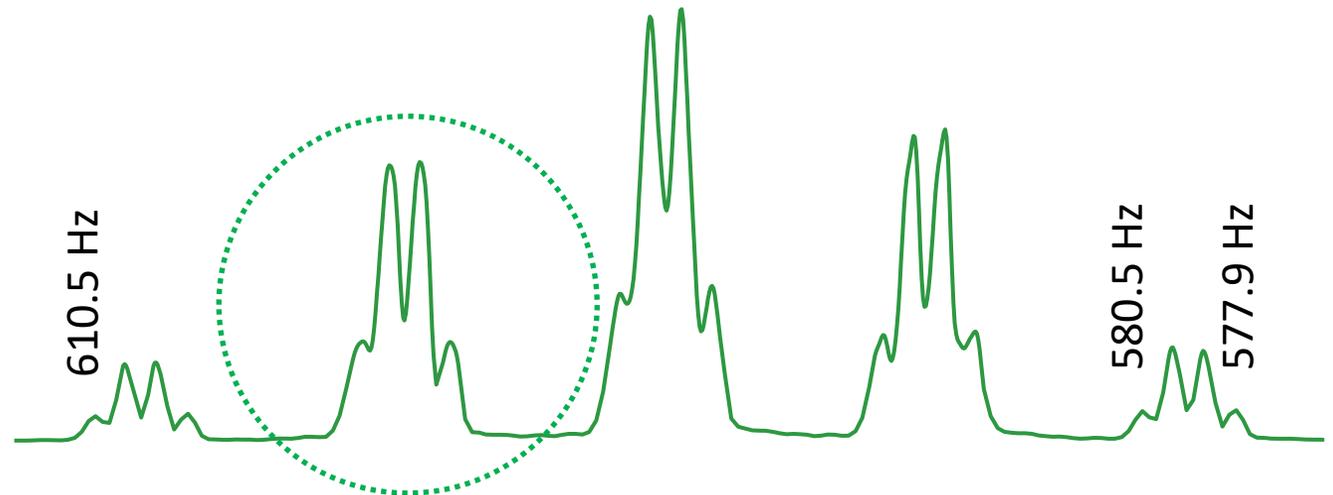


A quartet with a small coupling constant is visible 5 times. This should be due to the five bond coupling pathway. Let us check.

$$J = \frac{580.5 \text{ Hz} - 577.9 \text{ Hz}}{3} = \mathbf{0.87 \text{ Hz}}$$

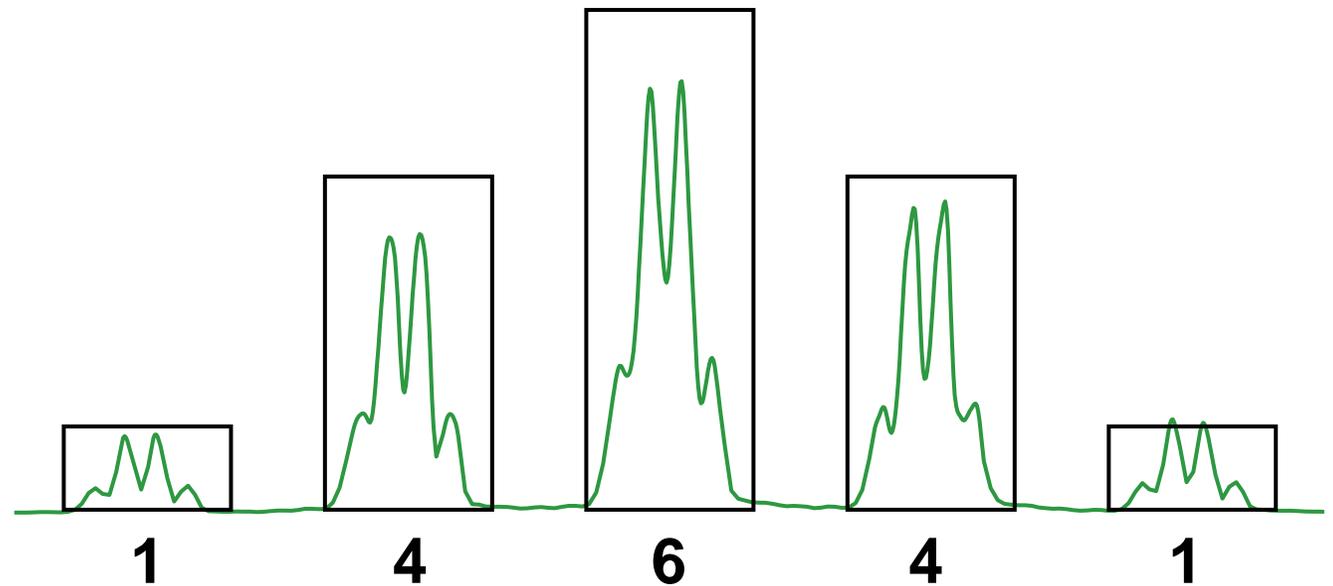
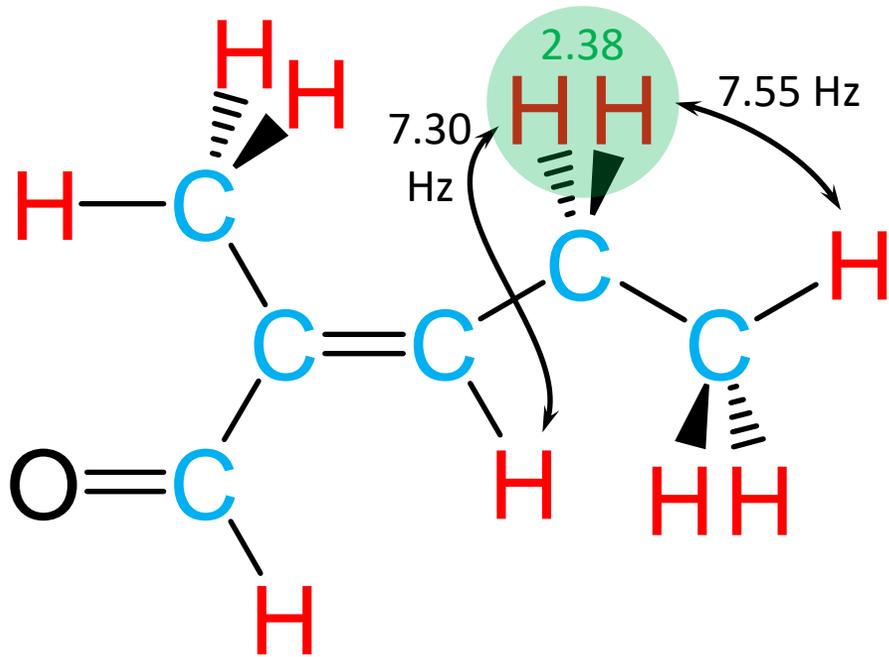
If we average five times over the four lines of each quartet there remains 5 „lines“ in the integral ratio of about

1 : 4 : 6 : 4 : 1.



Kopplungskonstanten

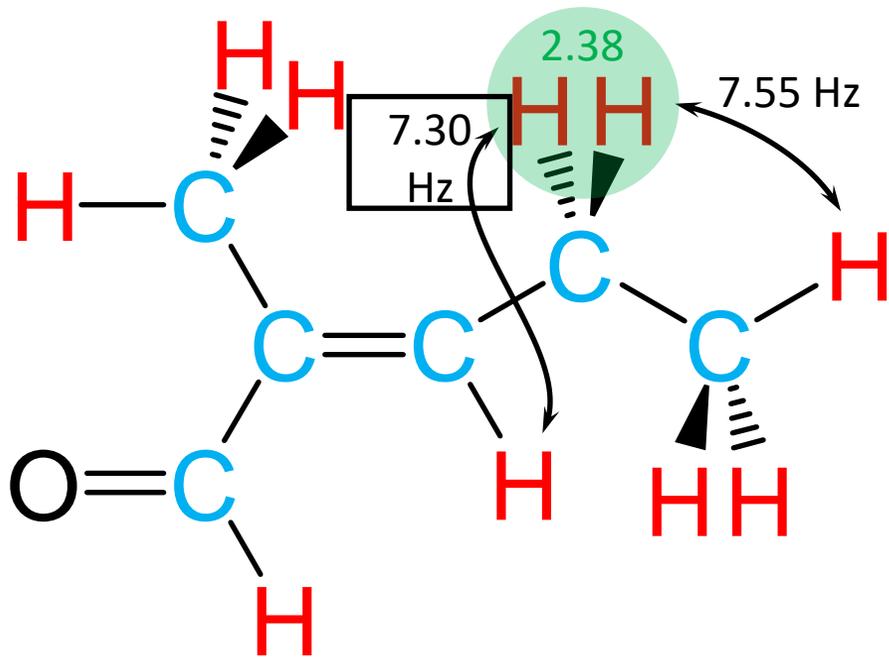
Of course that cannot be a quintet. It is a **doublet** (7.30 Hz) of **quartets** (7.55 Hz). Due to the very similar coupling constants some lines strongly overlap.



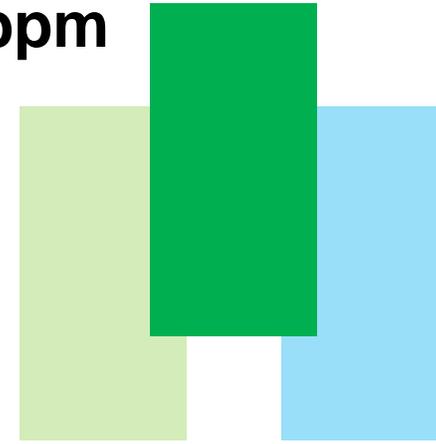
Kopplungskonstanten

Let us simulate the multiplet pattern of the signal at 2.38 ppm step by step.

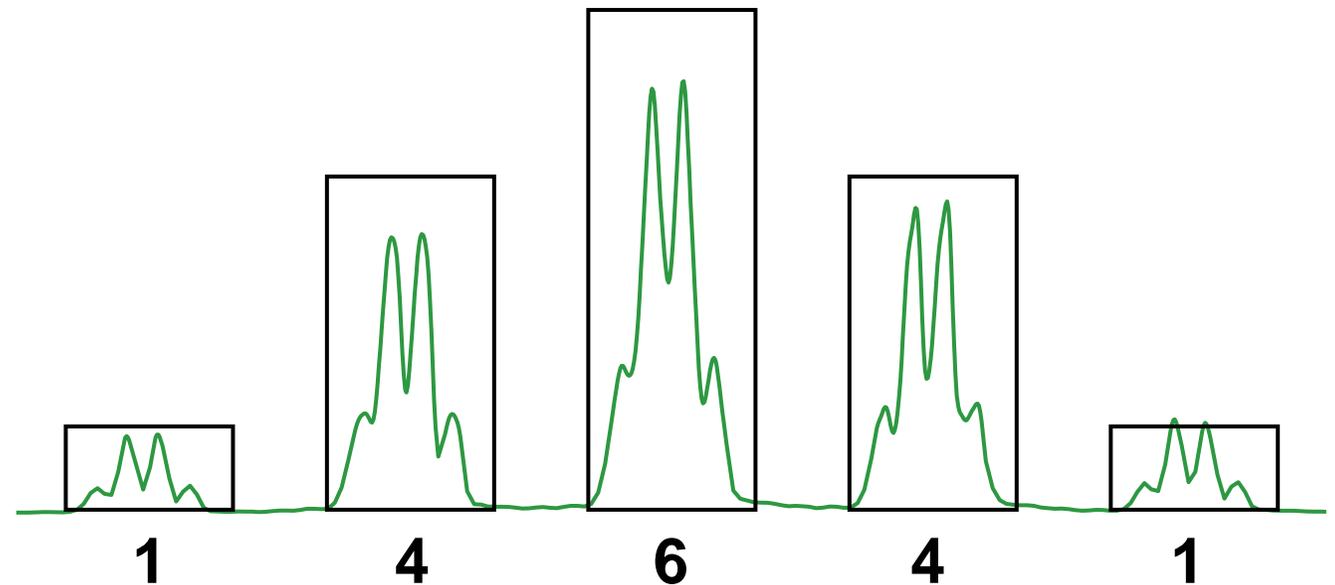
We start with the doublet splitting with a coupling constant of 7.30 Hz.



2.38 ppm



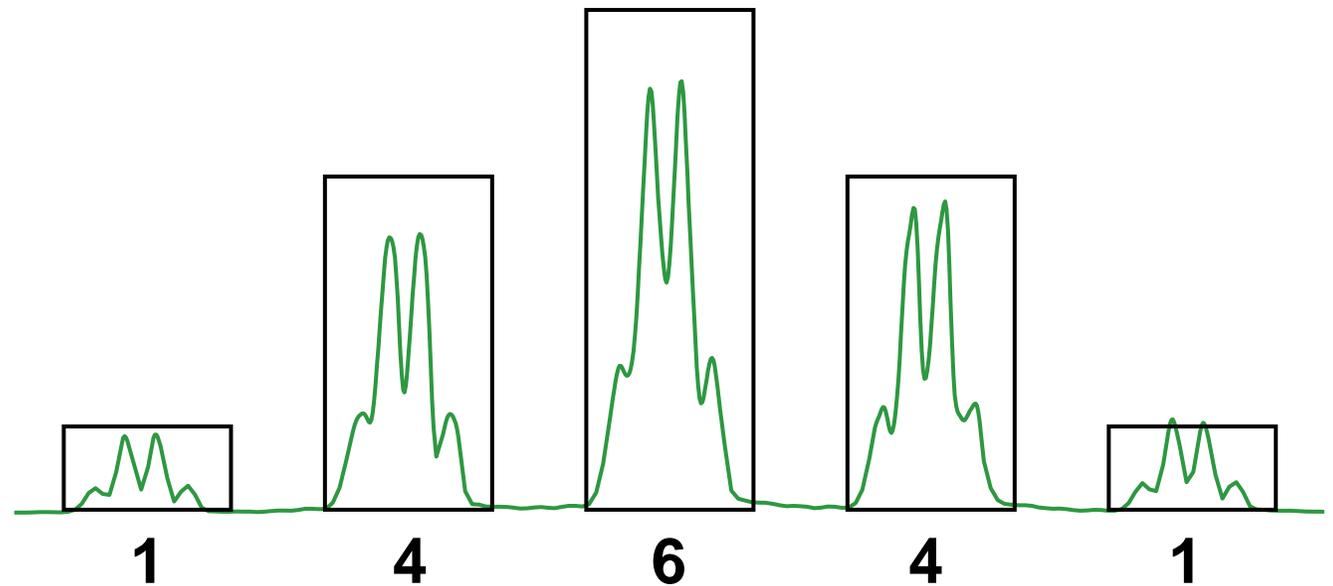
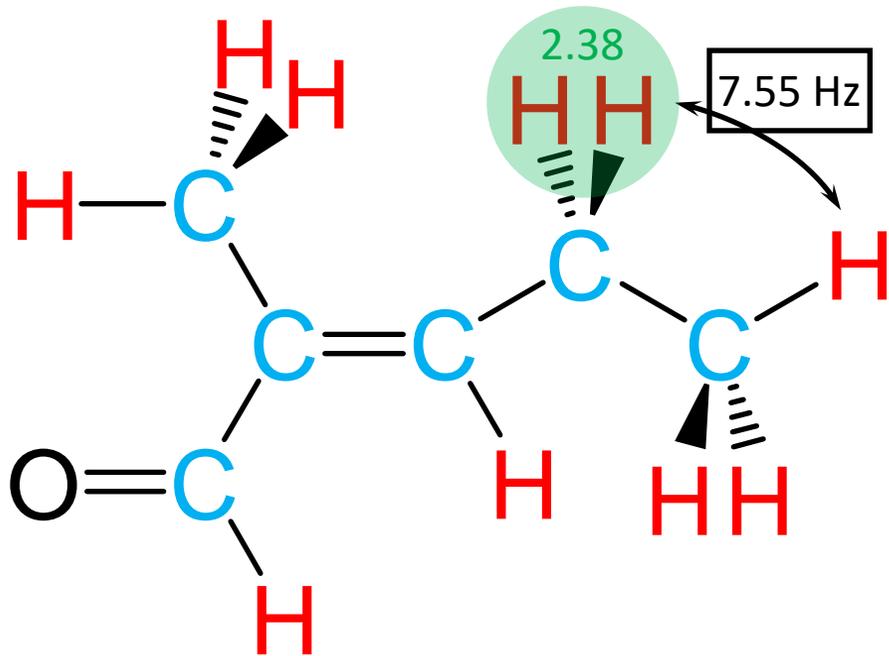
We use slightly different colours for the two lines to better see the overlapping in subsequent slides.



Kopplungskonstanten

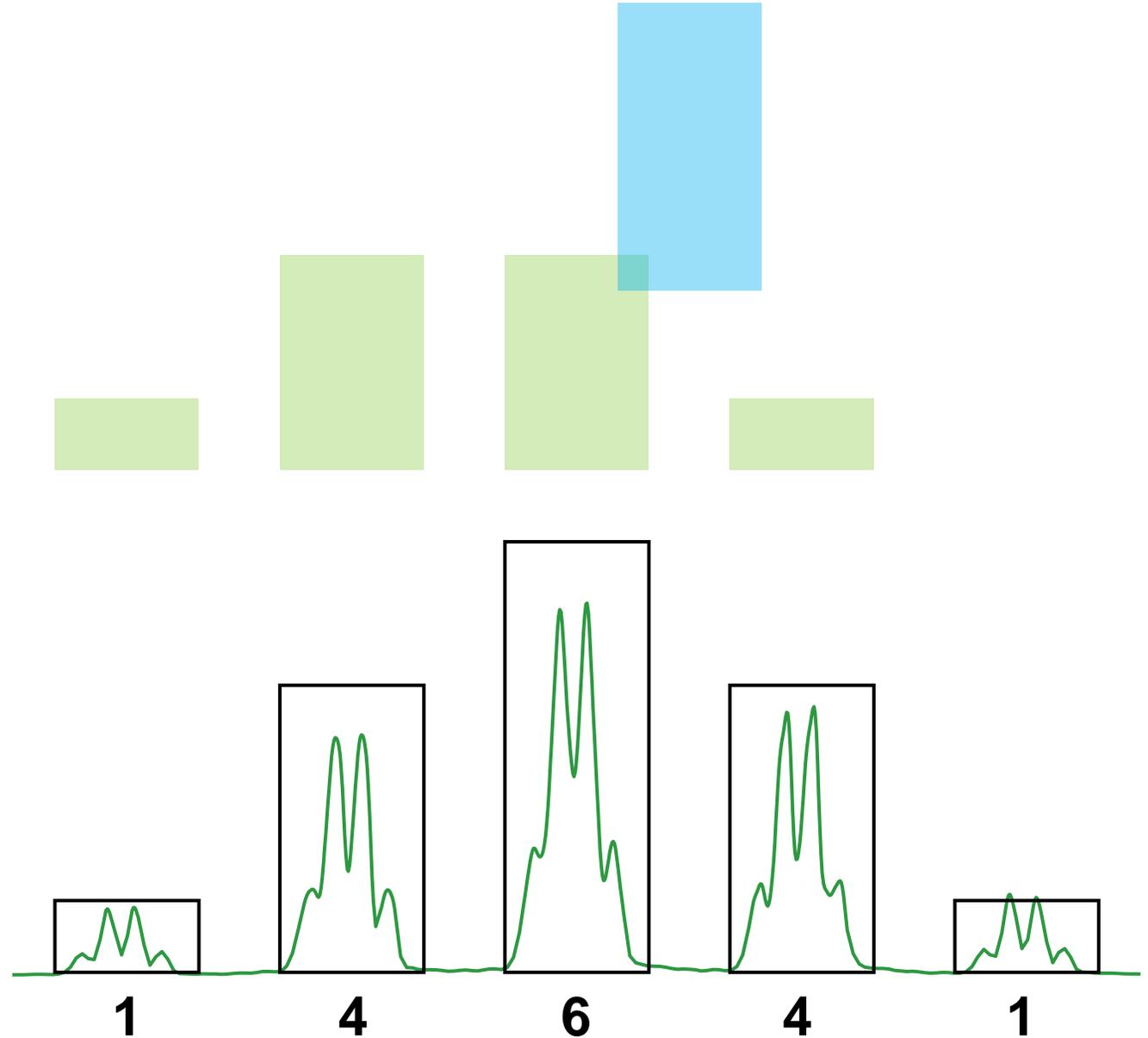
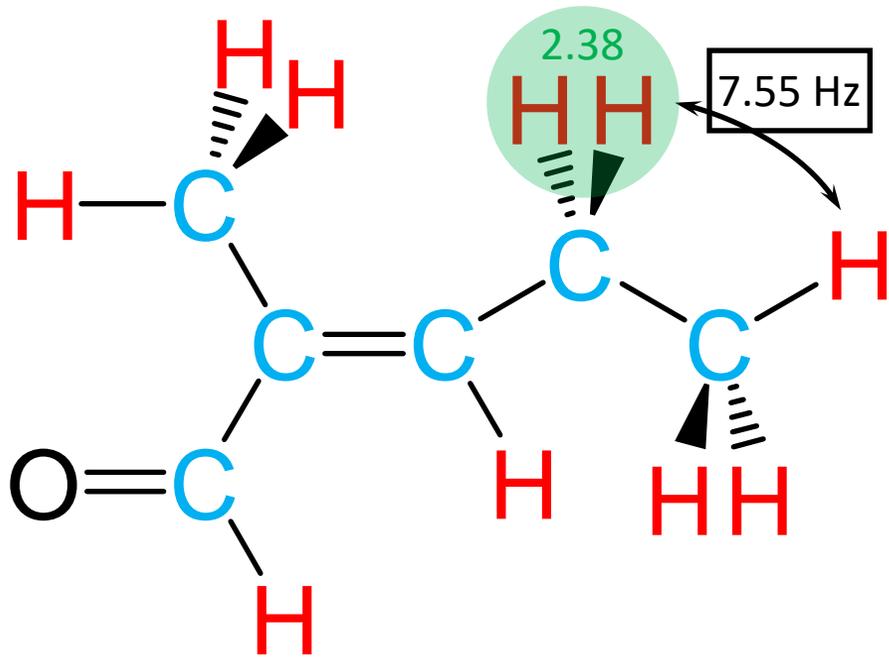
Now both lines should split into a quartet by a coupling constant of **7.55 Hz**.

Let us start with the left line.



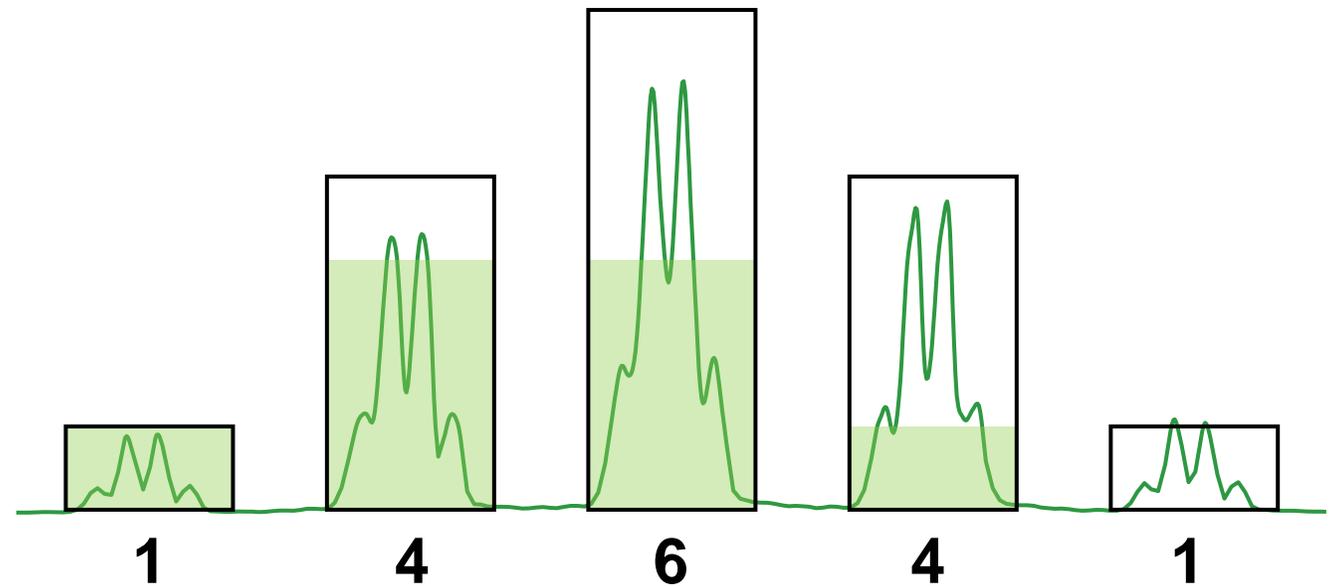
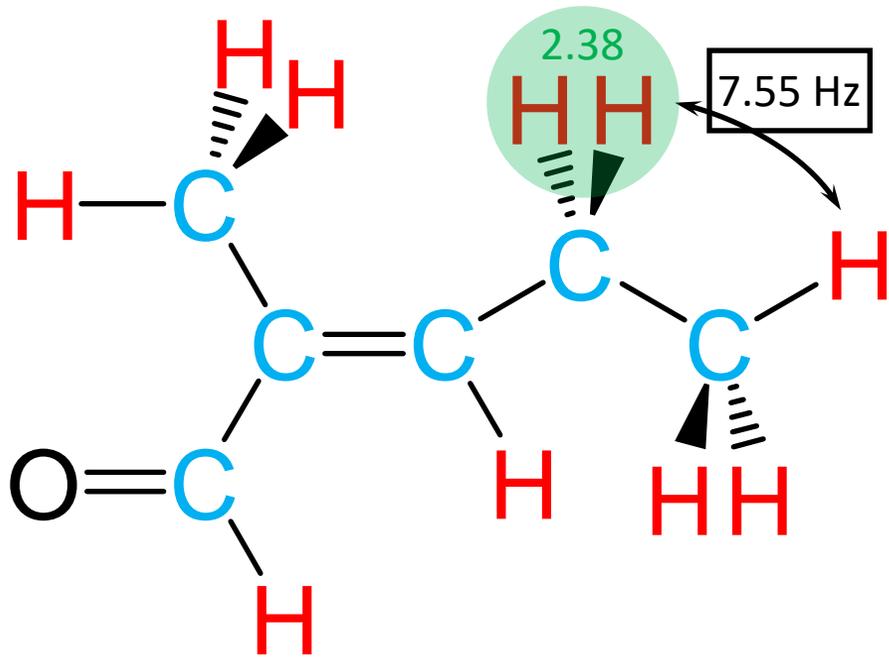
Kopplungskonstanten

These four lines are the first part of our „quintet“.



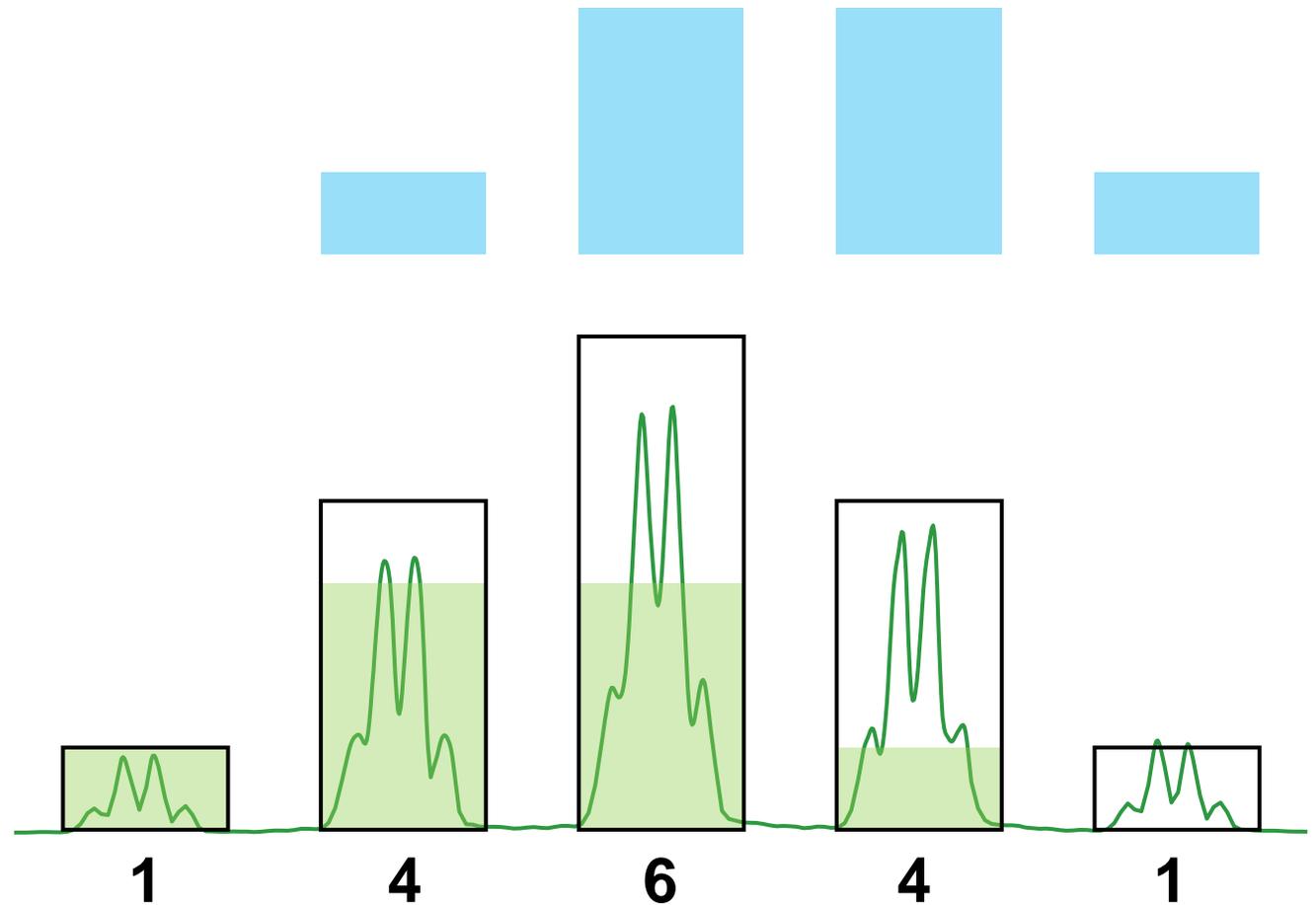
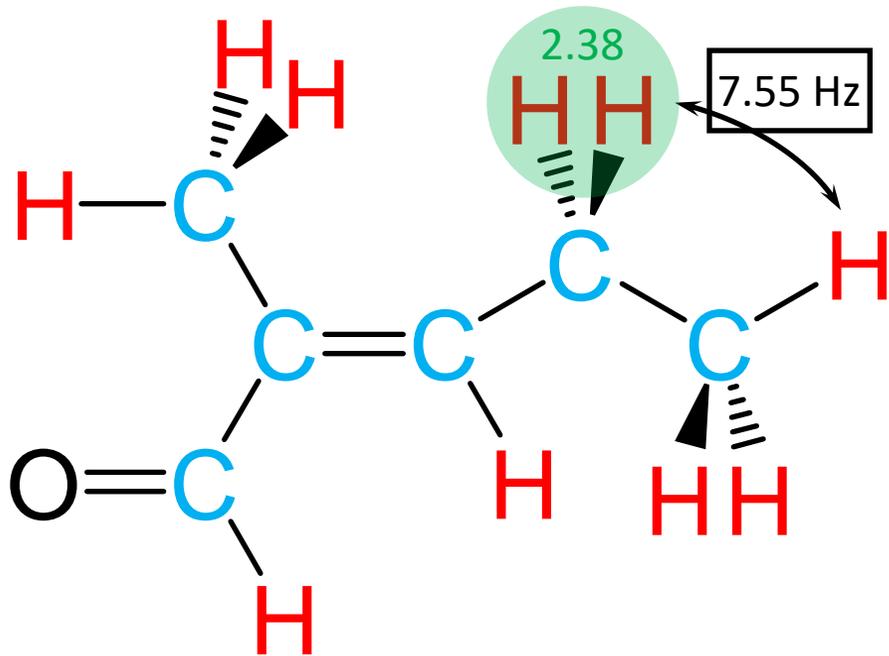
Kopplungskonstanten

Let us repeat the quartet splitting with the second line of the doublet.

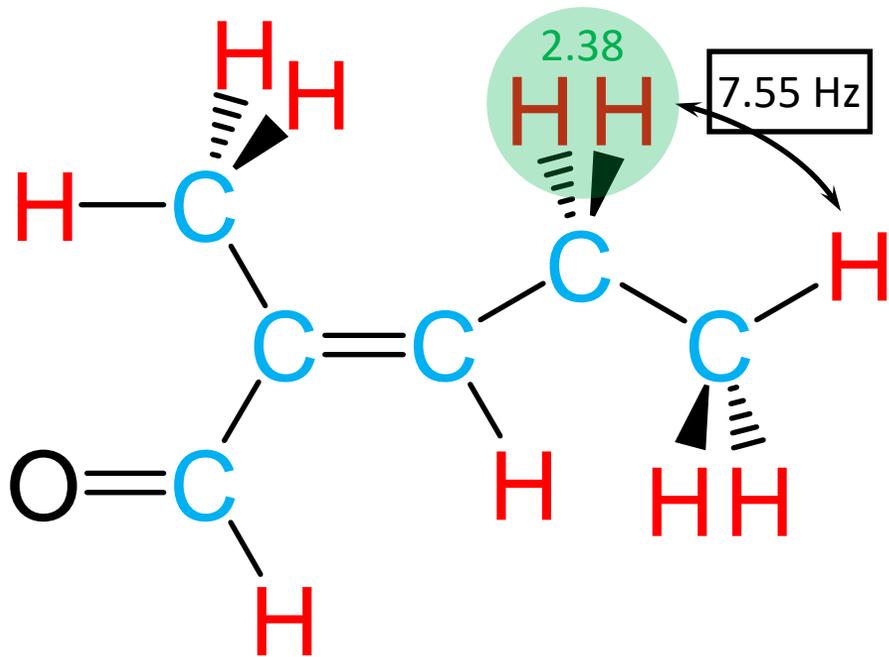


Kopplungskonstanten

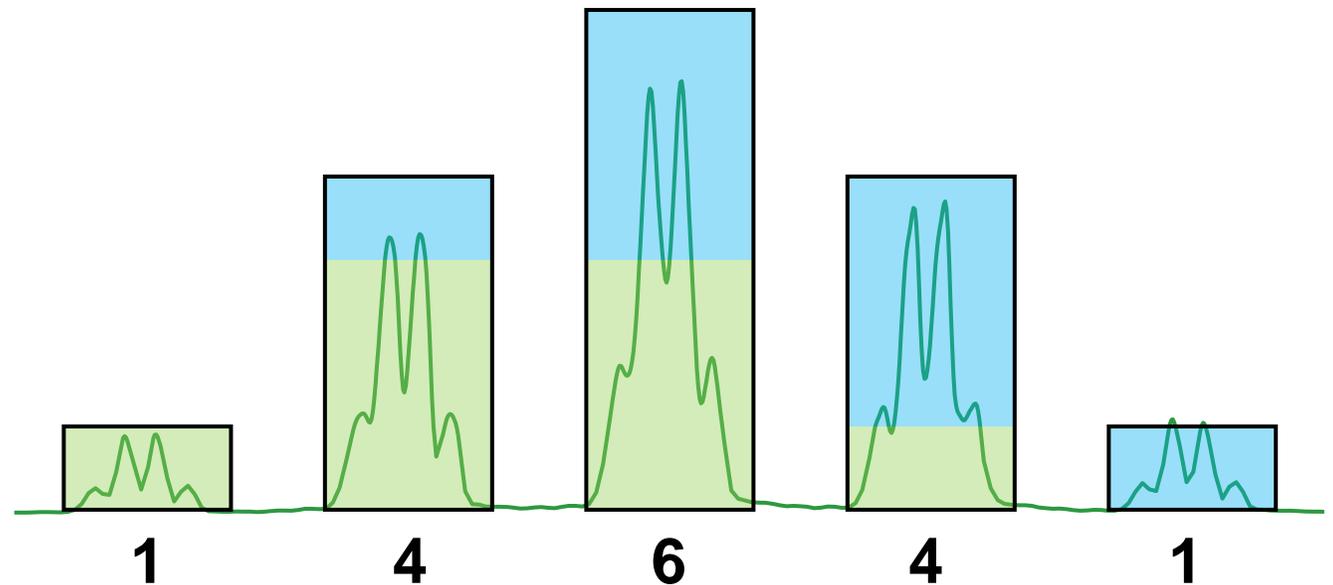
If we add these four lines to the existing four lines finally we get our pseudo quintet.



Kopplungskonstanten

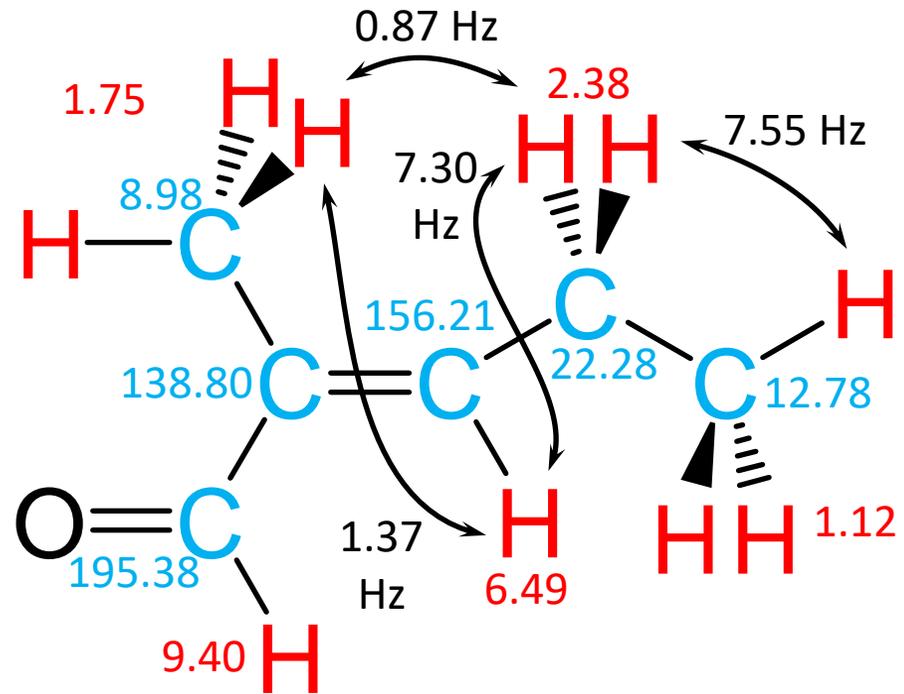


There is not a perfect proportionality between line intensities (heights) and integrals, due to the slightly different coupling constants. As a result of these tiny differences the lines of the quartet substructure in the center of the pseudo quintet are a little bit broader (and hence the intensity slightly smaller than expected) than the same substructure lines at the two outmost lines. The integrals for the pseudo quintet, however, remain in the expected 1 : 4 : 6 : 4 : 1 ratio.



Complete solution

Using the available data it is not possible to determine the configuration around the double bond.



Contributions

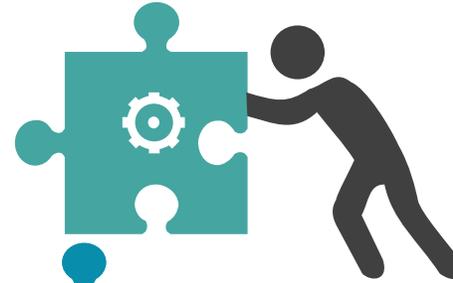
Spectrometer time

TU Munich



Measurements

Rainer Haeßner



Discussions and
native English
language support



Alan M. Kenwright
Nils Schlörer

Compilation



Rainer Haeßner

