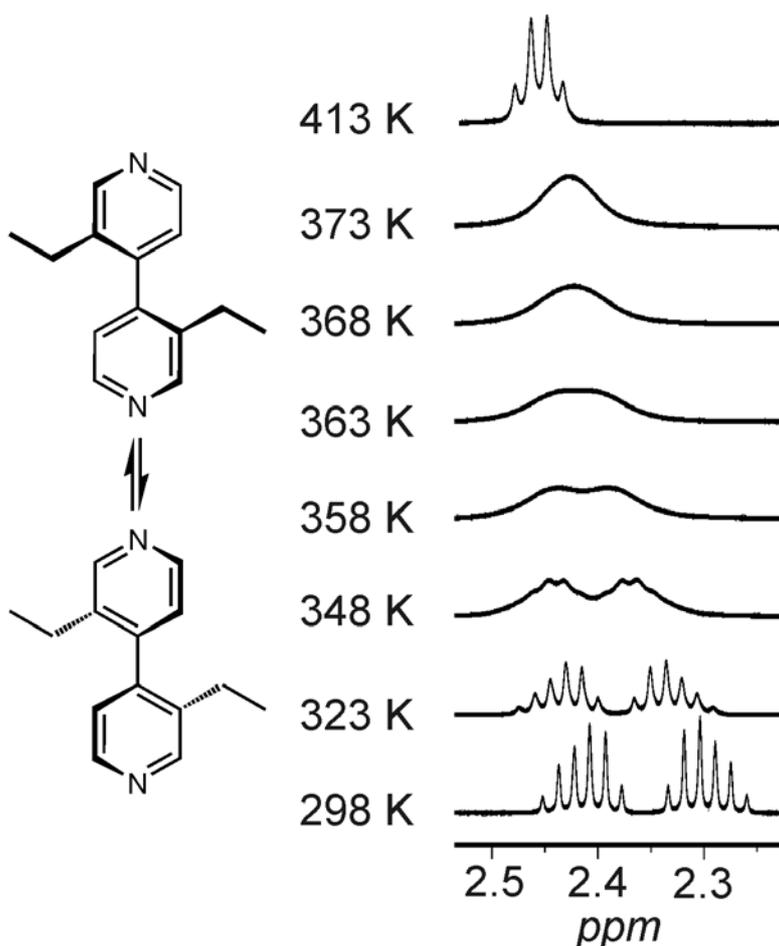


Vorlesung Physikalisch-Organische und Supramolekulare Chemie

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Quickie Nr. 6:

Bestimmen Sie die Chiralitätselemente von 2,2'-Diethyl-4,4'-bipyridin und die im Molekül vorhandenen Symmetrieelemente! Bei Raumtemperatur ist es nicht möglich, die Enantiomere zu trennen, da das Molekül sehr schnell racemisiert. In der Abbildung sehen Sie eine Serie von ^1H -NMR-Spektren (500 MHz), die bei verschiedenen Temperaturen in deuteriertem Tetrachlorethan aufgenommen wurden. Gezeigt ist nur der Bereich in dem die Signale der Methylengruppen zu beobachten sind.



Erläutern Sie, wie es zu dem beobachteten Aufspaltungsmuster bei Raumtemperatur kommt! Erklären Sie die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren! Warum ist bei

413 K nur noch ein Quartett zu beobachten? Bestimmen Sie die Koaleszenztemperatur! Werten Sie die Spektren quantitativ aus und bestimmen Sie die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Racemisierung. Hierfür benötigen Sie die Signallagen bei tiefer Temperatur (2,32 und 2,44 ppm), die von Ihnen bestimmte Koaleszenztemperatur, die Kopplungskonstante (${}^3J_{\text{HH}} = 7.43 \text{ Hz}$) und ein paar einfache Gleichungen aus einführenden NMR-Spektroskopie-Büchern (z.B. Hesse-Meier-Zeeh).

What are the chirality and symmetry elements of 2,2'-Diethyl-4,4'-bipyridine? At room temperature, it is impossible to separate the enantiomers, because this molecule racemizes quite quickly. In the Figure, a series of ${}^1\text{H}$ NMR spectra (500 MHz) is shown, which were recorded at different temperatures in deuterated tetrachloroethane. Only the methylene region of the spectra is shown. Explain the splitting pattern in the room temperature spectrum! Rationalize the temperature dependence of the spectra! Why do you observe only a quartet at 413 K? Estimate the coalescence temperature! Calculate quantitatively the free activation enthalpy ΔG^\ddagger for the racemization! You will need the signal positions at low temperature (2.32 and 2.44 ppm), the coalescence temperature, the coupling constant (${}^3J_{\text{HH}} = 7.43 \text{ Hz}$) and a few simple equations from an introductory book on NMR spectroscopy (e.g. Hesse-Meier-Zeeh).