

Spektroskopie und Beugung (NMR)

SS 2004 Klausur

4. 8.
~~28. 8.~~ 2004

Frage 1: (7 Punkte)

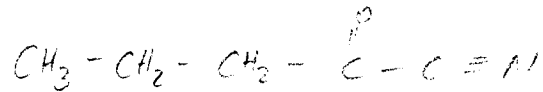
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Substanz mit folgender Summenformel abgebildet:
 C_5H_7ON

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H - , ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)

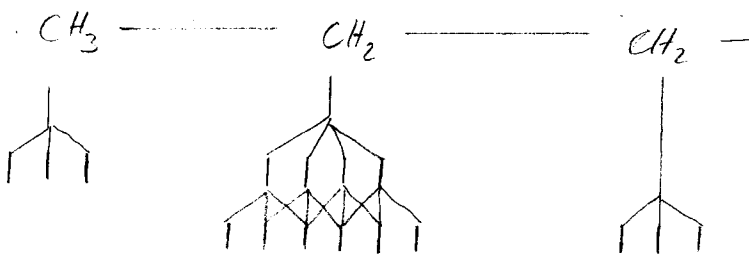


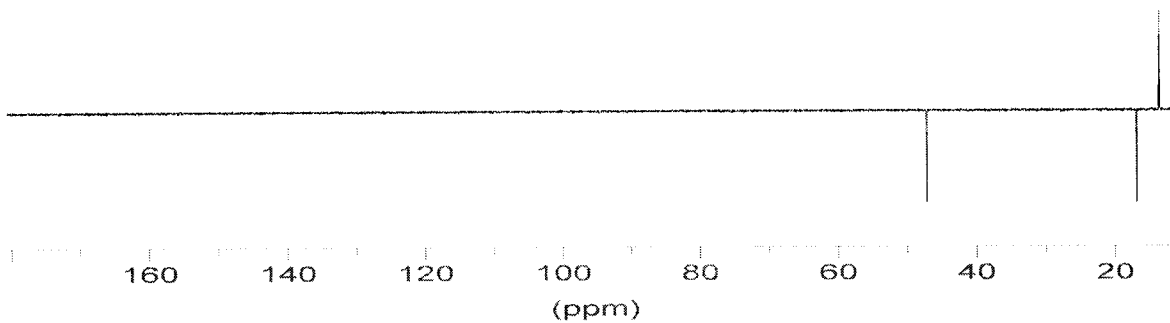
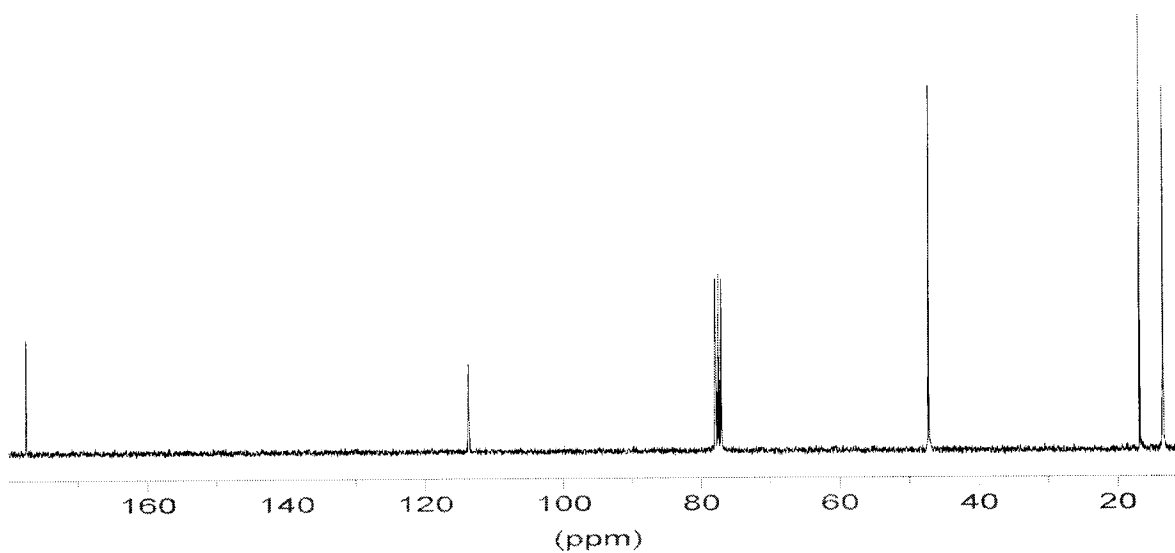
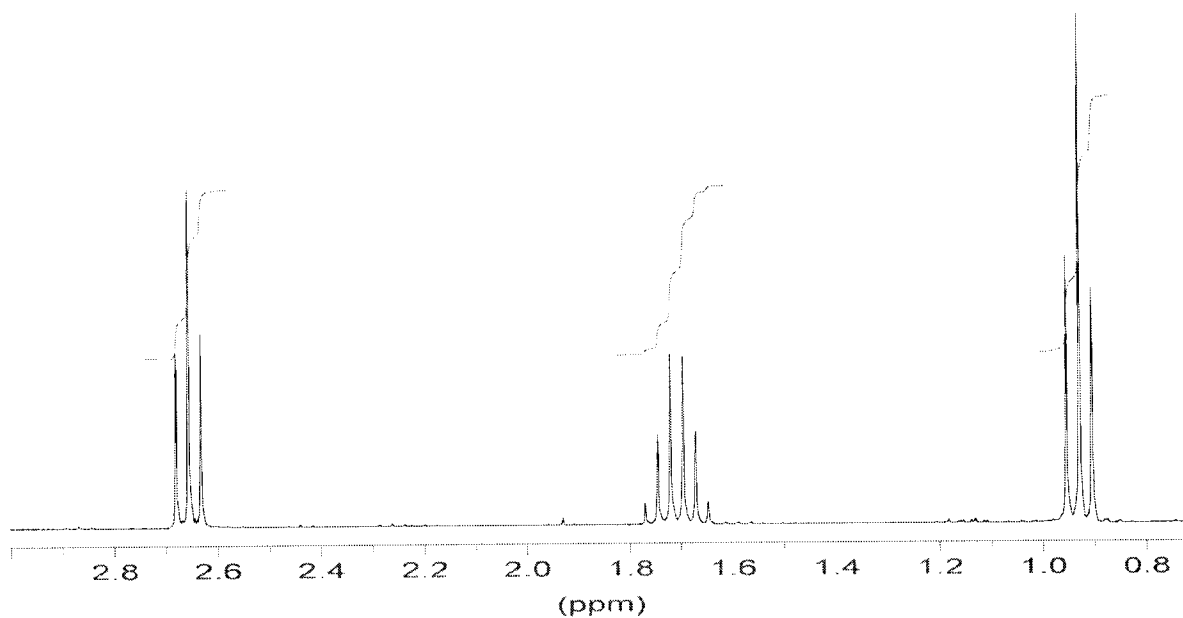
$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(10 - 7 + 1) = 3$$

2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



3. Zeichnen Sie den Splittingschlüssel für die Protonen (3 P)

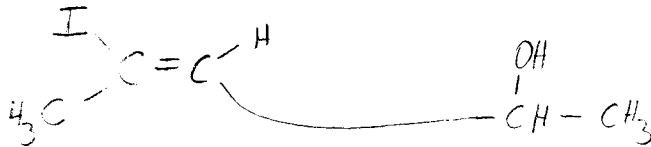




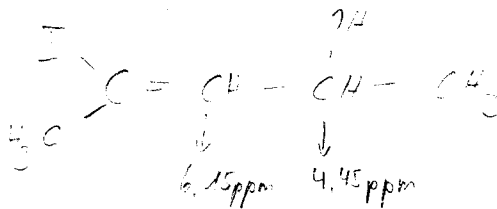
Frage 2: (10 Punkte)

Auf Seite 4 ff sind die NMR-Spektren eines Alkens mit folgender Summenformel abgebildet:
 C_5H_9OI

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)

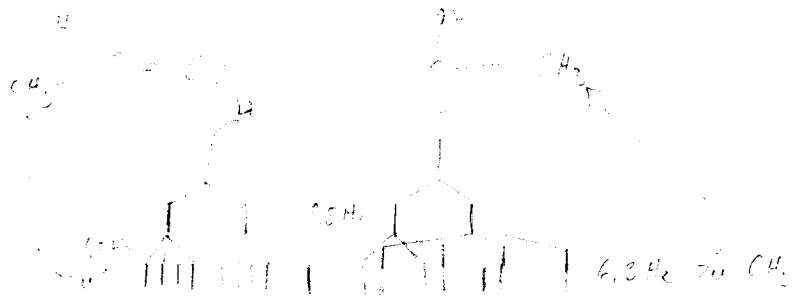


2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (2 P)

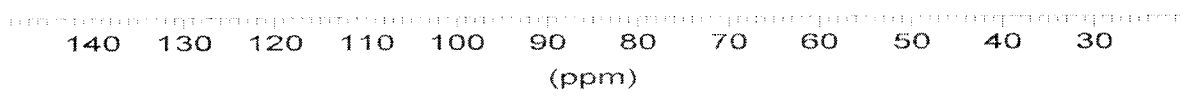
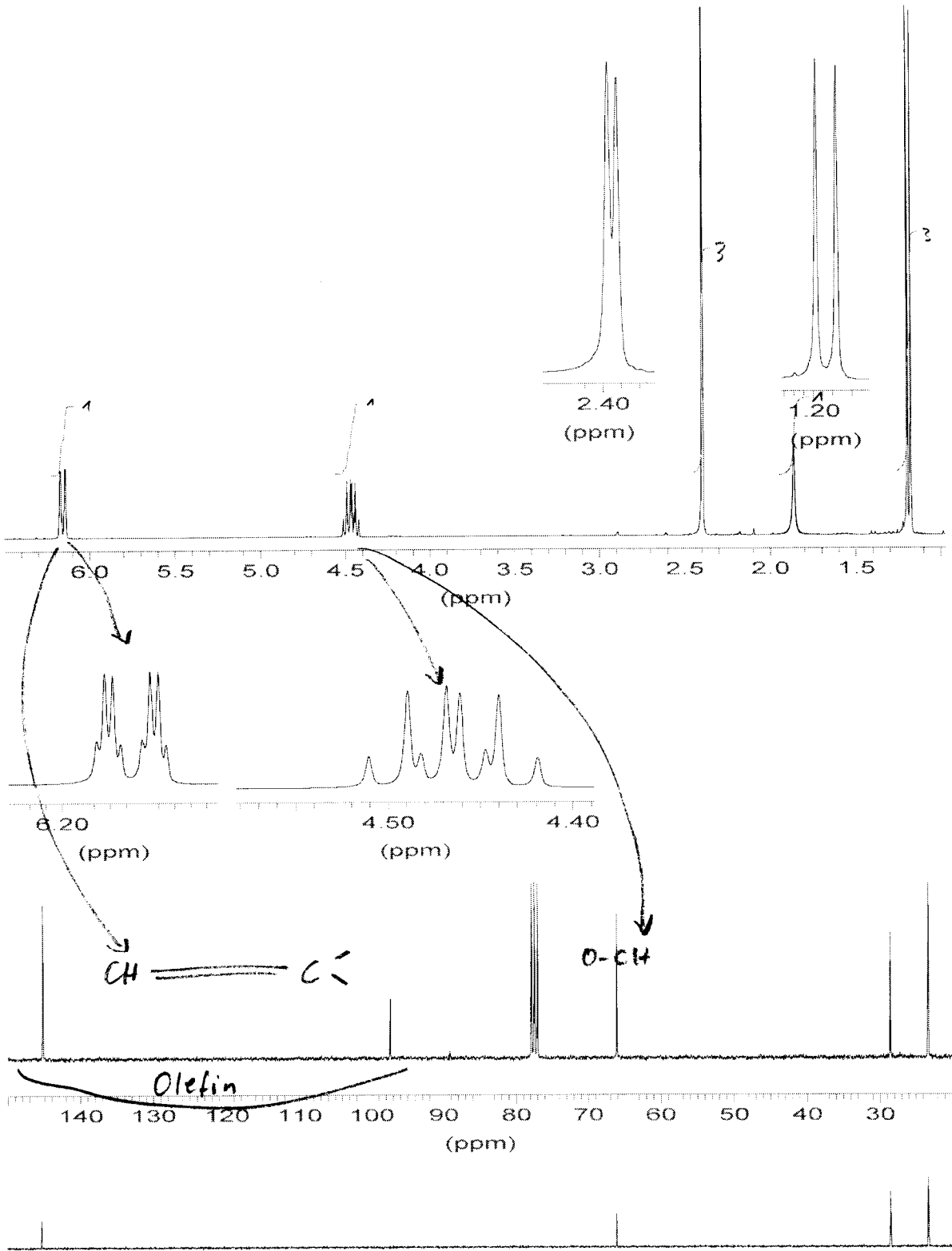


3. Erklären Sie das Kopplungsmuster der Signale bei 4.45 ppm und 6.15 ppm. Bestimmen Sie die Kopplungskonstanten. (4 P)

Peak Nr.	Frequency	PPM
1	1854.32	6.1784
2	1852.77	6.1732
3	1851.34	6.1684
4	1849.79	6.1633
5	1845.81	6.1500
6	1844.26	6.1449
7	1842.82	6.1401
8	1841.27	6.1349
9	1353.66	4.5102
10	1347.35	4.4892
11	1345.25	4.4822
12	1341.05	4.4682
13	1338.84	4.4609
14	1334.75	4.4472
15	1332.54	4.4399
16	1326.23	4.4189
17	719.42	2.3970
18	717.98	2.3922
19	359.07	1.1964
20	352.77	1.1754



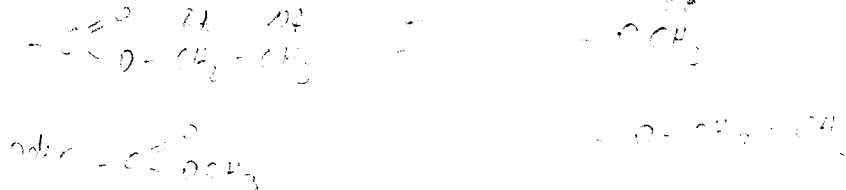
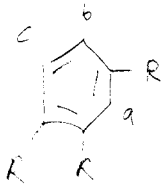
4. Bei welcher Frequenz wurden diese Spektren gemessen? (1 P) $200 MHz$



Frage 3: (10 Punkte)

Auf Seite 6 sind die NMR-Spektren eines 3fach substituierten Aromaten mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{10}H_{11}O_3I$ $DBE = 1 + \frac{1}{2}(20 - 11 - 3) = 5$

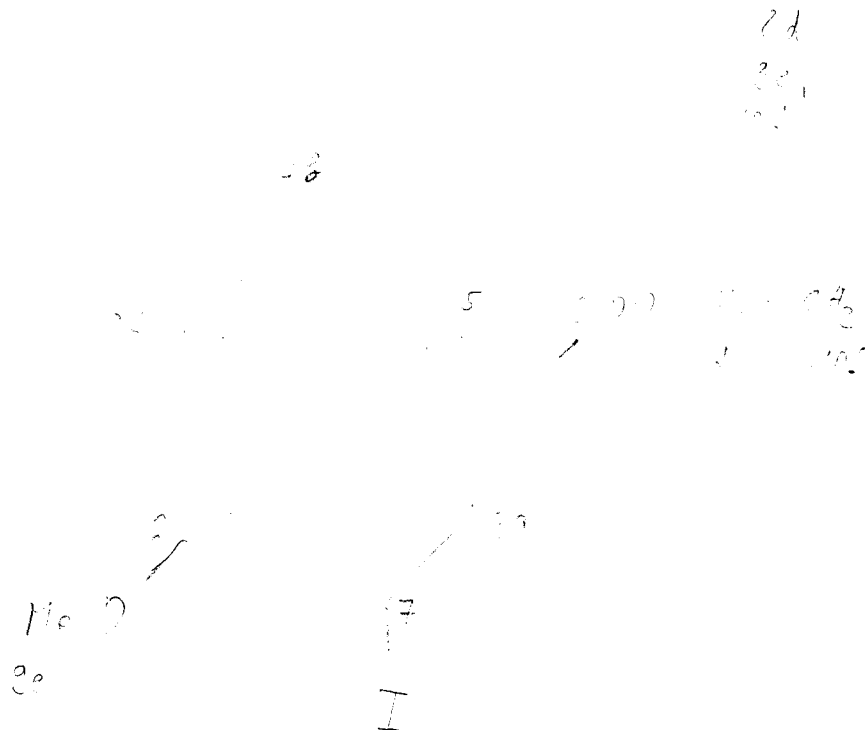
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H - und des ^{13}C / Dept – Spektrums? Wie ist der Aromat substituiert? (3 P)

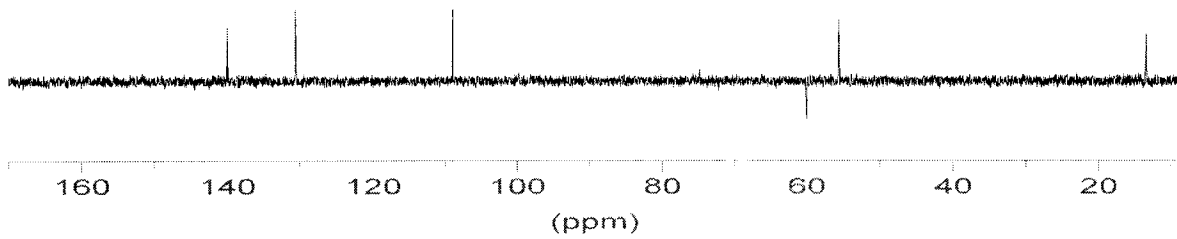
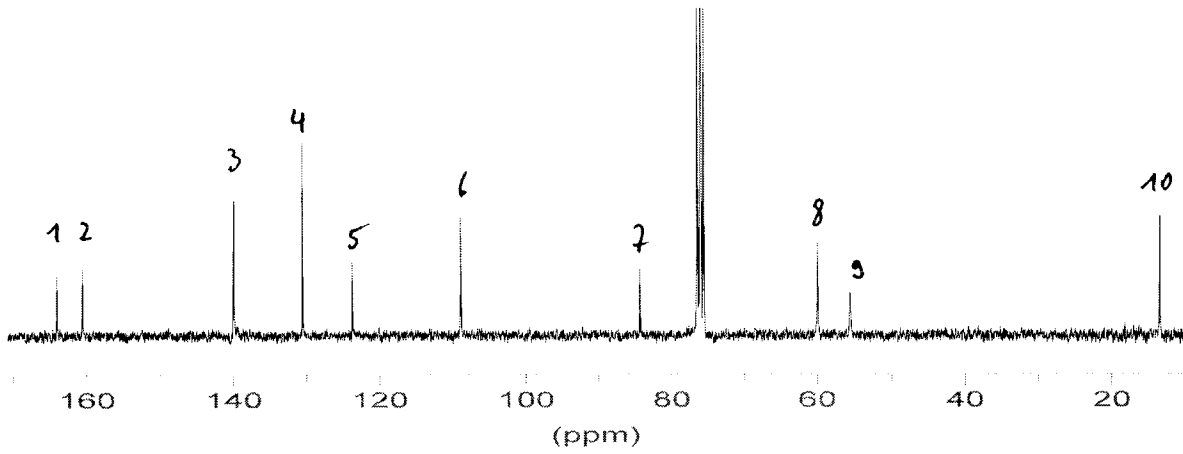
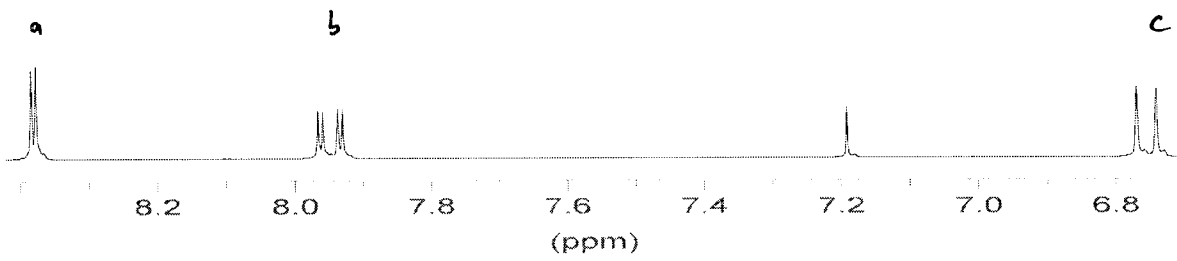
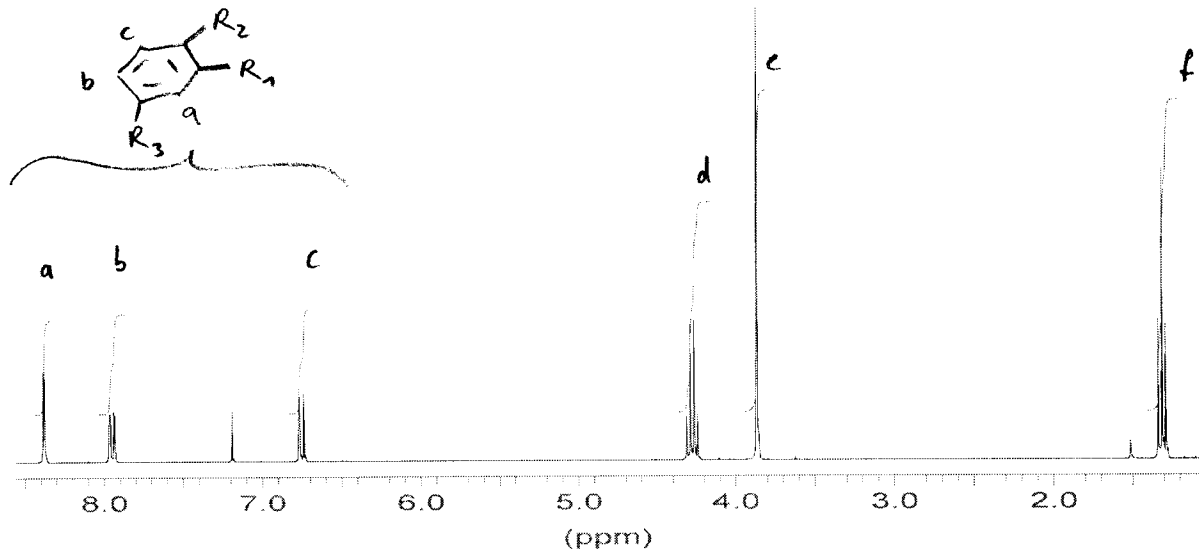


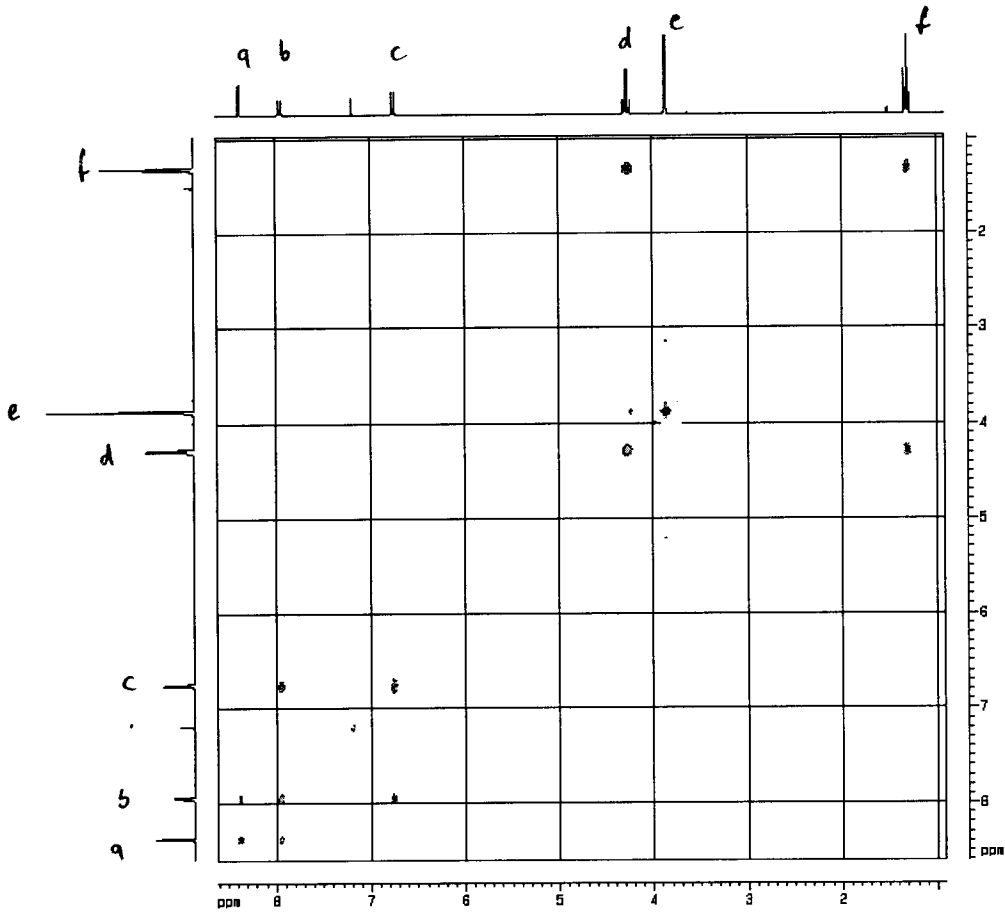
2. Ordnen Sie die Signale aus 1H - und ^{13}C -Spektrums so gut wie möglich zu. (2 P)

Stare /

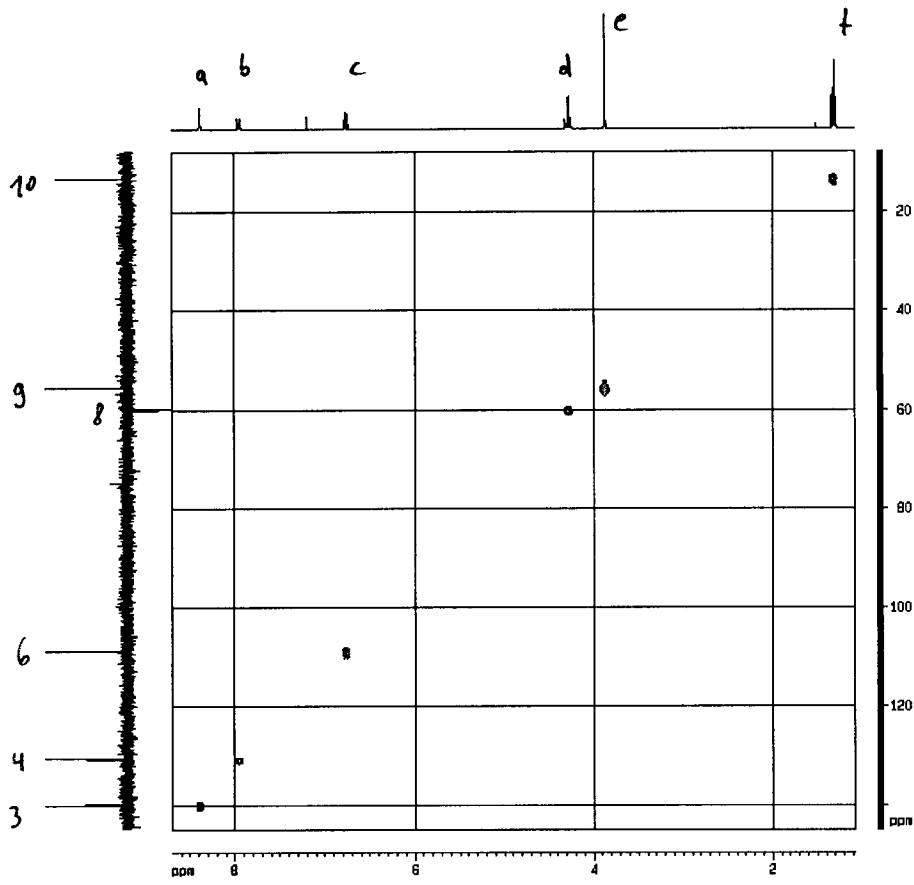
3. Geben Sie unter Berücksichtigung der 2D-Spektren eine sinnvolle Struktur an. Ordnen Sie alle 1H und ^{13}C -Signale zu. (5 P)



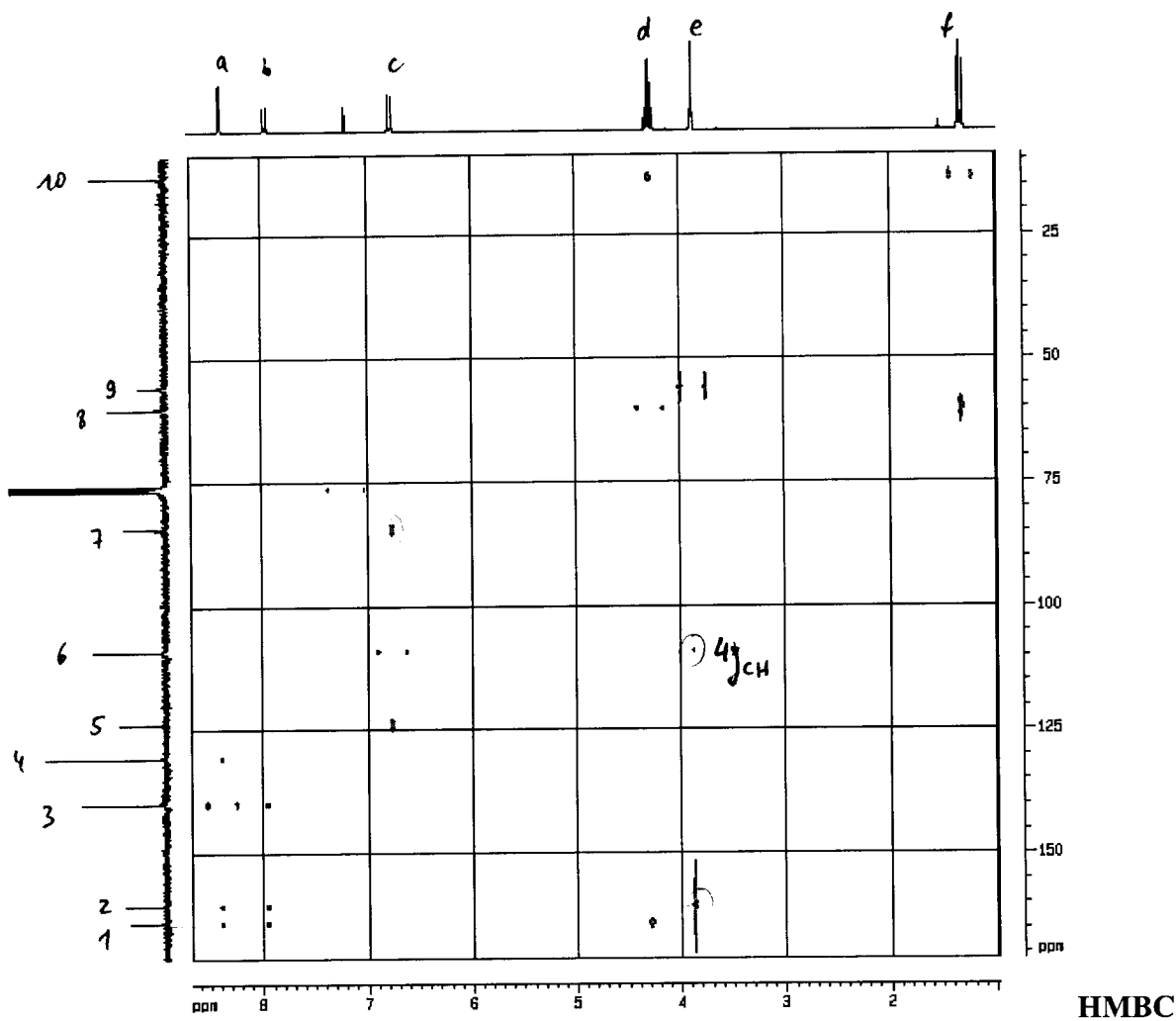




COSY



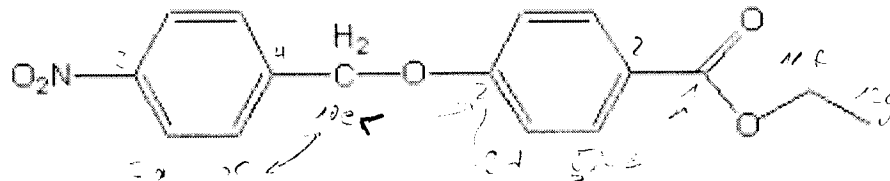
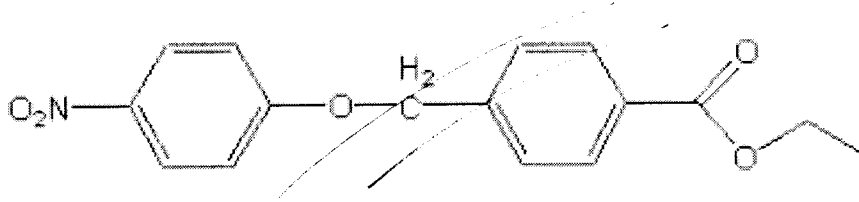
HSQC



Frage 4: (11 Punkte)

Auf Seite 10 ff sind die NMR-Spektren einer der beiden folgenden Verbindungen gegeben

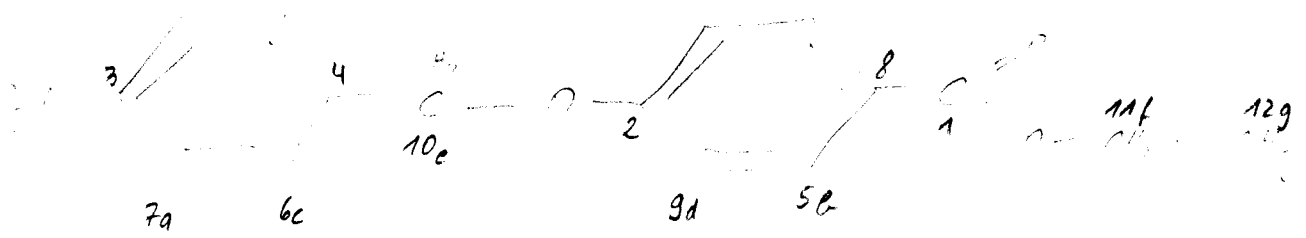
Hinweis: unter dem ¹³C-Signal 7 liegt ein quartäres ¹³C (Nr. 8)

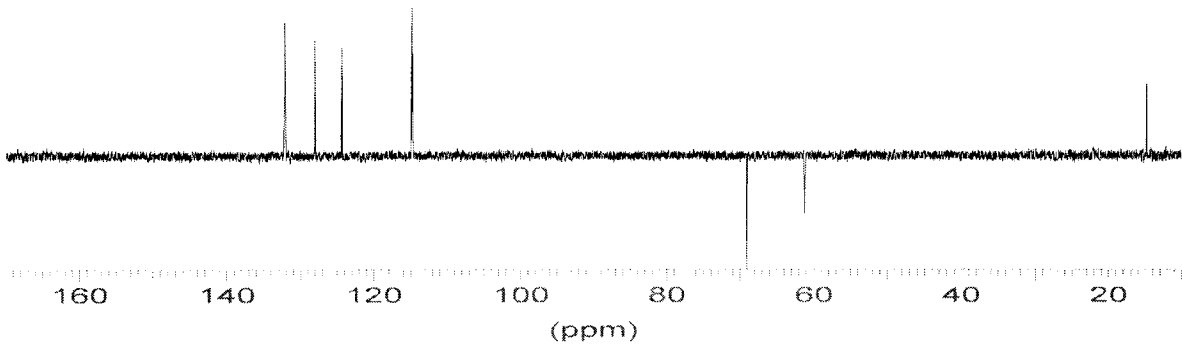
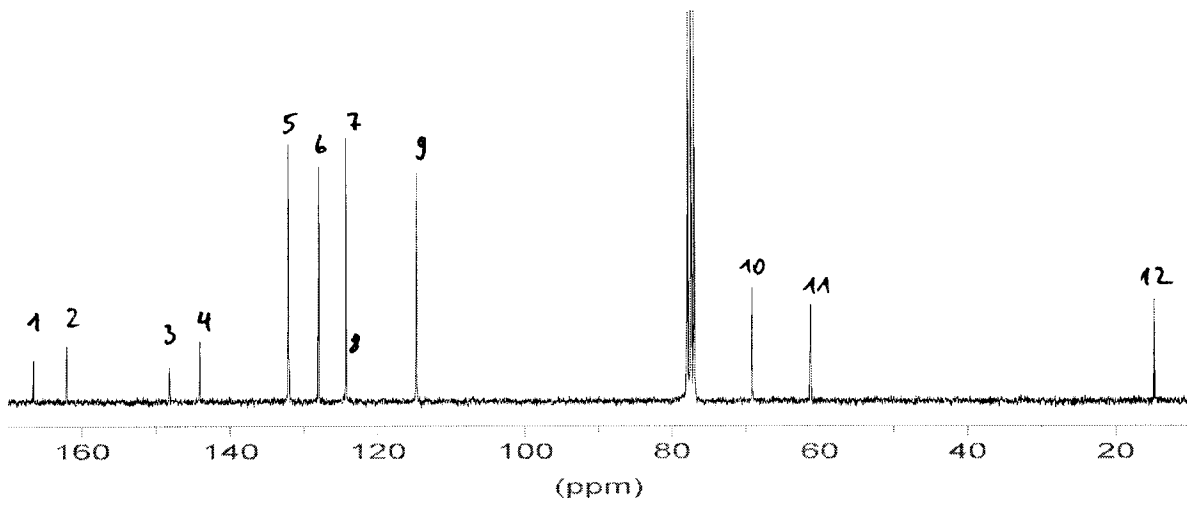
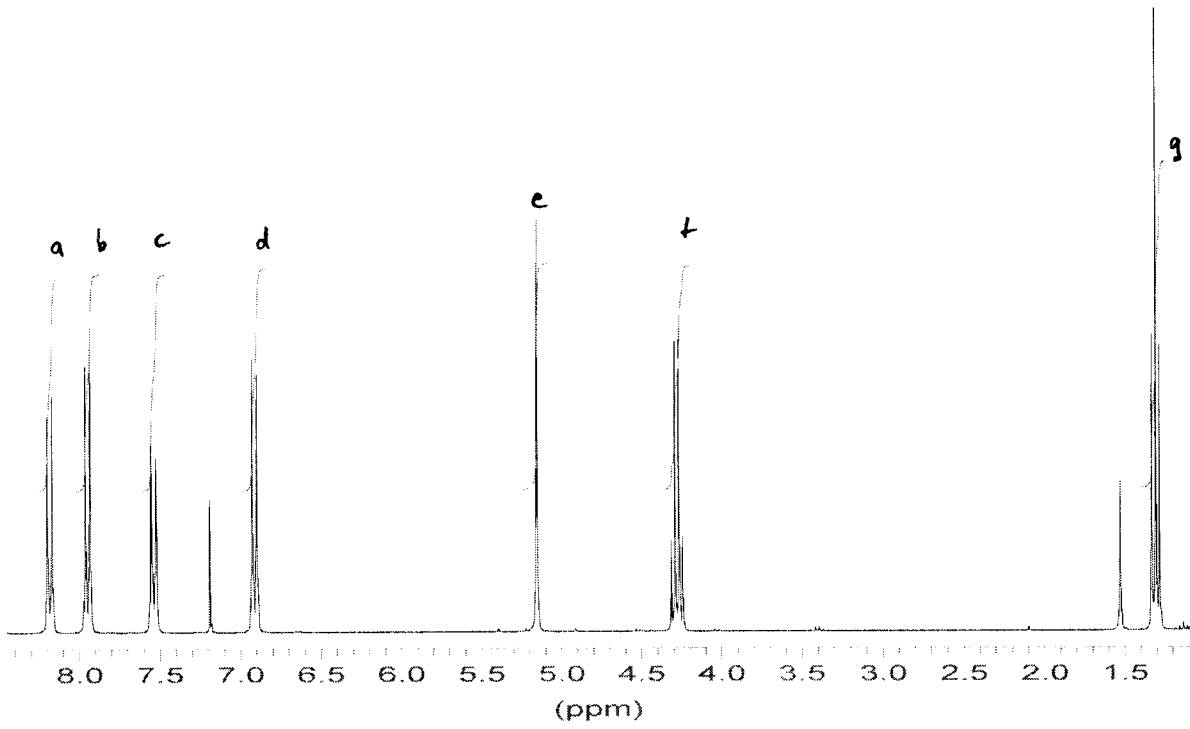


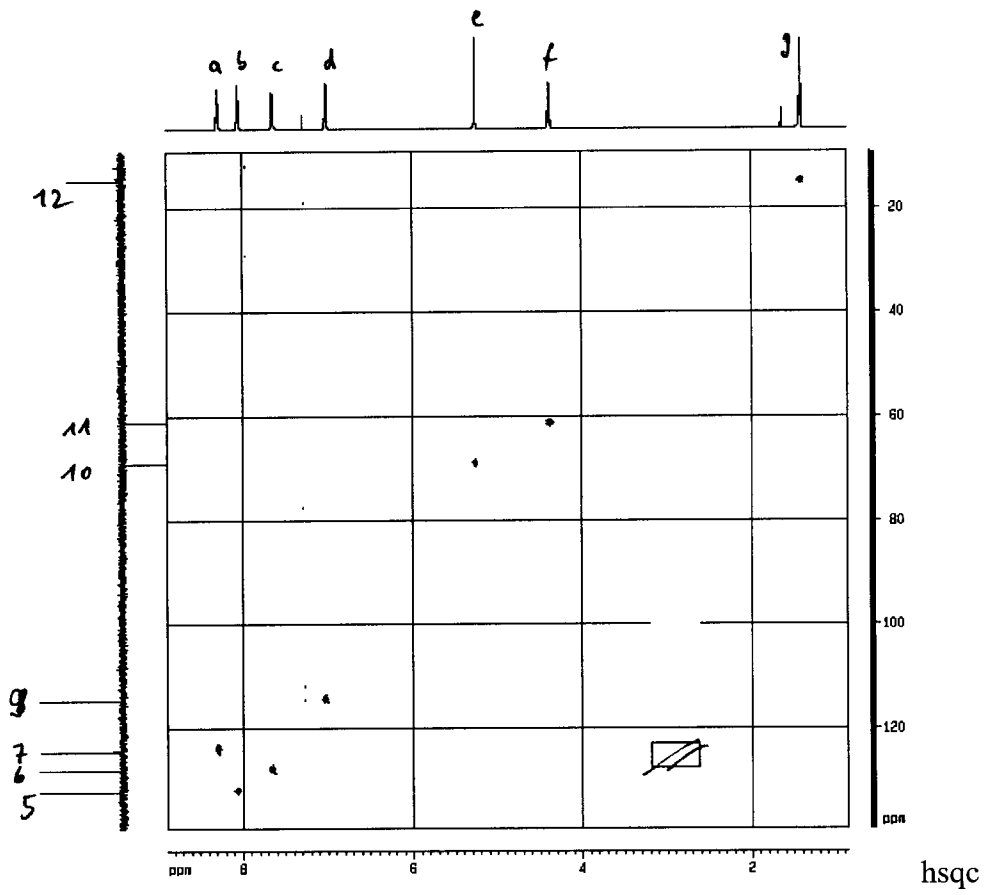
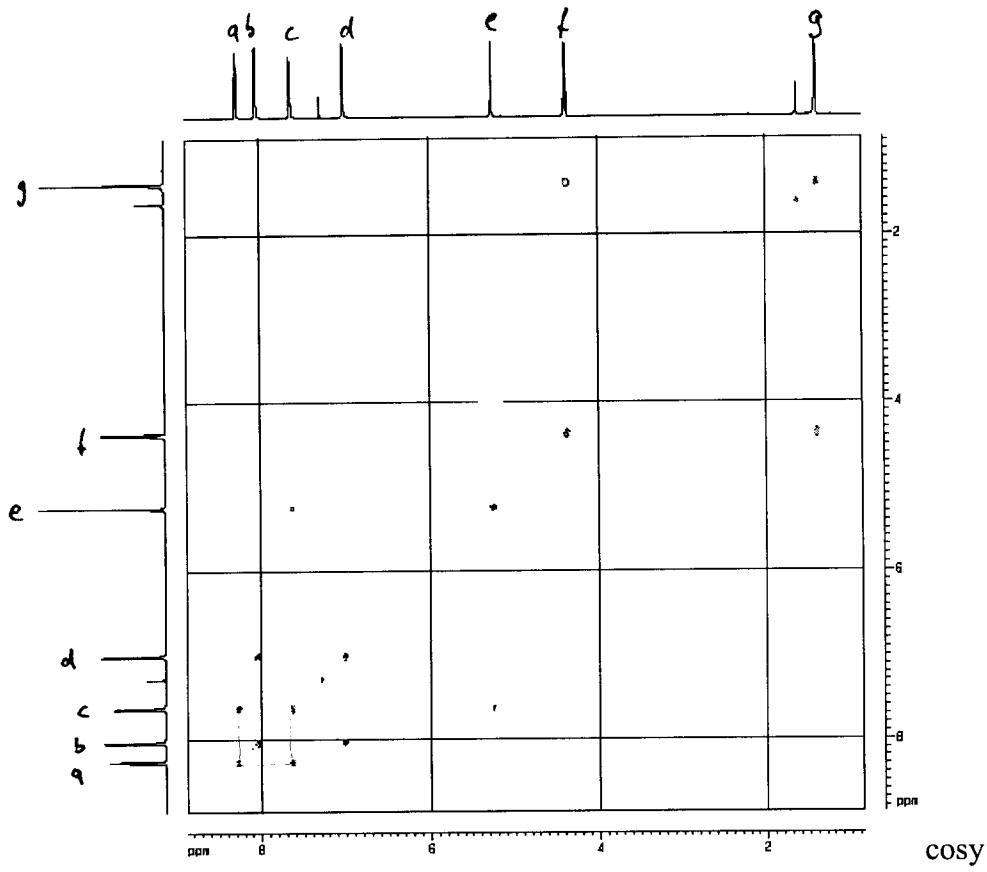
1. Ordnen Sie alle Signale (¹H und ¹³C) zu und entscheiden Sie sich dabei für eine Struktur. (7 P)

(100): a - c - e, a - d, h s a c, f, b, c, d, 7a, 10e, 11f, 12g

h a b c, f = 1, 10e, 7a, 6c, 9d, 5e, 8, 11f, 12g, 7 → c, 4 → a, 2 → 3 → d, (3 → a)







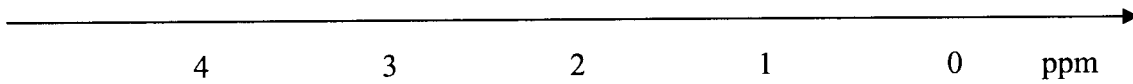
Frage 5: (12 Punkte)

1. Zeichnen Sie das ^1H - und ^{13}C (^1H entkoppelt)-Spektrum von d6-Aceton (100 %) und Essigsäureethylester. (4 P)
Achten Sie dabei auf Verschiebung und Kopplungsmuster. Schätzen Sie die Verschiebungen ab.

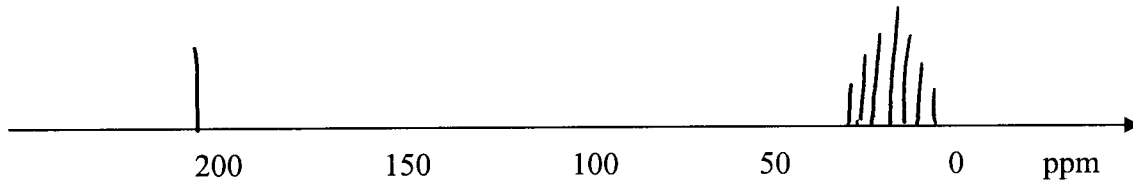
Aceton (100 %)

^1H

Kein Signal

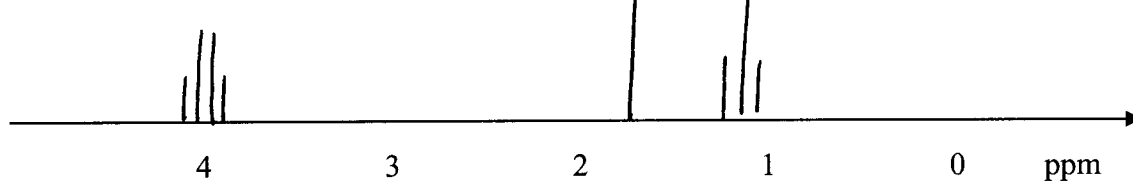


^{13}C

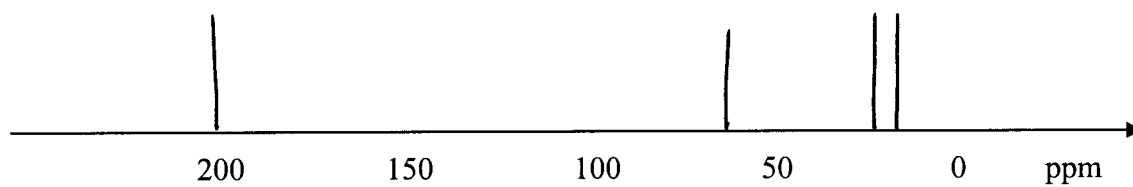


Essigsäureethylester

^1H



^{13}C



2. Ordnen Sie nach steigender Meßdauer:

(nummerieren Sie 1 -4 , 1 = kurze Messdauer, 4 = längste Messdauer) (1 P)

^1H (600 MHz) ^1H (300 MHz) ^{13}C (1H-entk.) ^{13}C (1H-gekoppelt)

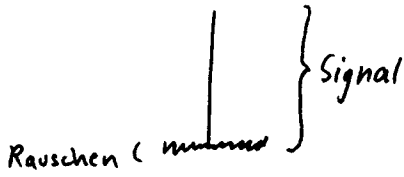
1

2

3

4

3. Was versteht man unter „Signal zu Rausch-Verhältnis S/R“? (1 P)



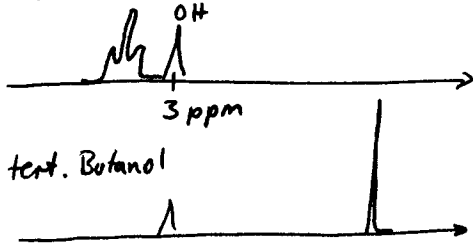
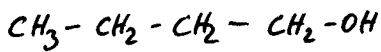
$$S/R = \frac{\text{Höhe Signal}}{\text{Höhe Rauschen}}$$

Je höher S/R, umso besser sieht man das Signal

Welche Beziehung ist richtig? (1 P) (t = Messdauer, S/R = Signal zu Rausch-Verh.)

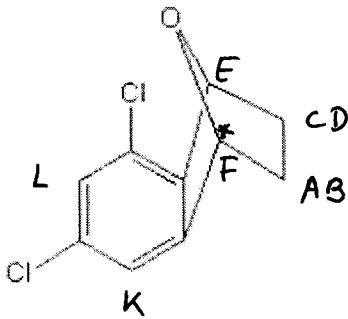
- $S/R \sim \sqrt{t}$
- $S/R \sim 2t$
- $S/R \sim t$
- $S/R \sim \frac{1}{2}t$
- $S/R \sim 1/t$
- $S/R \sim \lg(t)$
- $S/R \sim t^2$
- S/R unabhängig von t

4. Sie haben in Ihrer Probe n-Butanol und tertiäres Butanol vorliegen.
Wie können Sie an Hand von NMR-Spektren feststellen, in welchem Verhältnis diese 2 Butanole vorliegen? (2 P)

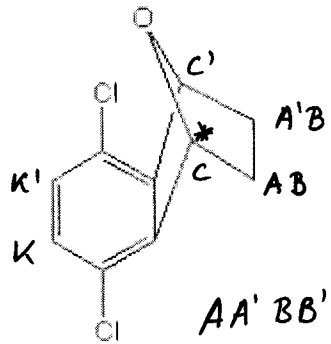


An Hand des Integrals: Wenn die Integrale in Zeichnung (links) 2:9 betragen, liegen die 2 Butanole im Verhältnis 1:1 vor.

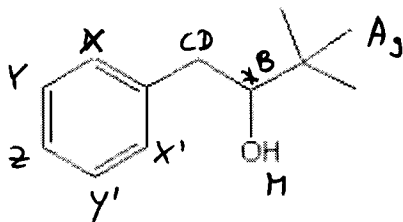
5. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen: (3 P)



AB CDEF KF



AA' BB' CC' DD' KK'



A₃ BCD M XX' YY' Z