

Spektroskopie und Beugung I (NMR)
Nachholklausur SS 2005

02.09.2005

NAME:

Lösung

ERGEBNIS:

1	8	
2	9	
3	11	
4	12	
5	10	
Gesamtpunkte	50	

Sie haben 3 Std. Zeit
Bitte lesen Sie alle Fragen!

Antworten, die mit Bleistift oder auf Zusatzblätter
geschrieben sind, werden nicht korrigiert.

Spektroskopie und Beugung I (NMR) SS 2005 Klausur

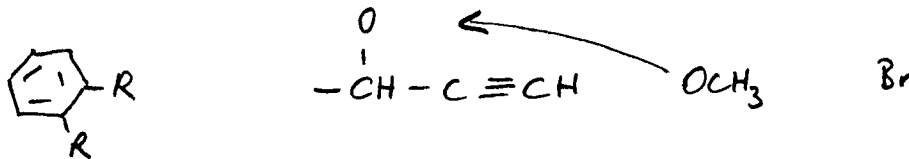
2.9.2005

Frage 1: (8 Punkte)

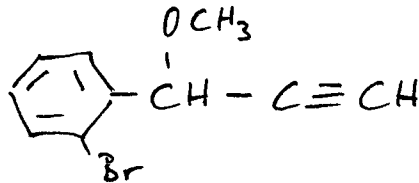
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren eines Alkins mit folgender Summenformel abgebildet:
 $C_{10}H_9OBr$. $DBA' = 1 + \frac{1}{2}(20 - 9 - 1) = 6$

Hinweis: δ (Acetylen, 1H) = 1,8 ppm , δ (Acetylen, ^{13}C) = 71,9 ppm

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (4 P)



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



3. Erklären Sie das Kopplungsmuster und das Intensitätsverhältnis vom $CDCl_3$ -Signal im ^{13}C -Spektrum (2 P)

Kopplungsmuster :

$$n \cdot I \cdot 2 + 1$$

$$1 \cdot 1 \cdot 2 + 1 = \underline{\underline{3}}$$

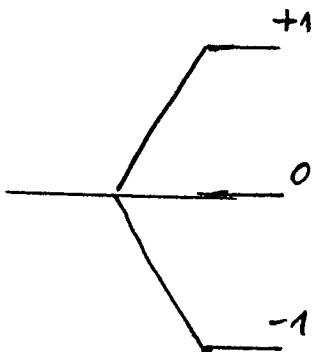
$CDCl_3$

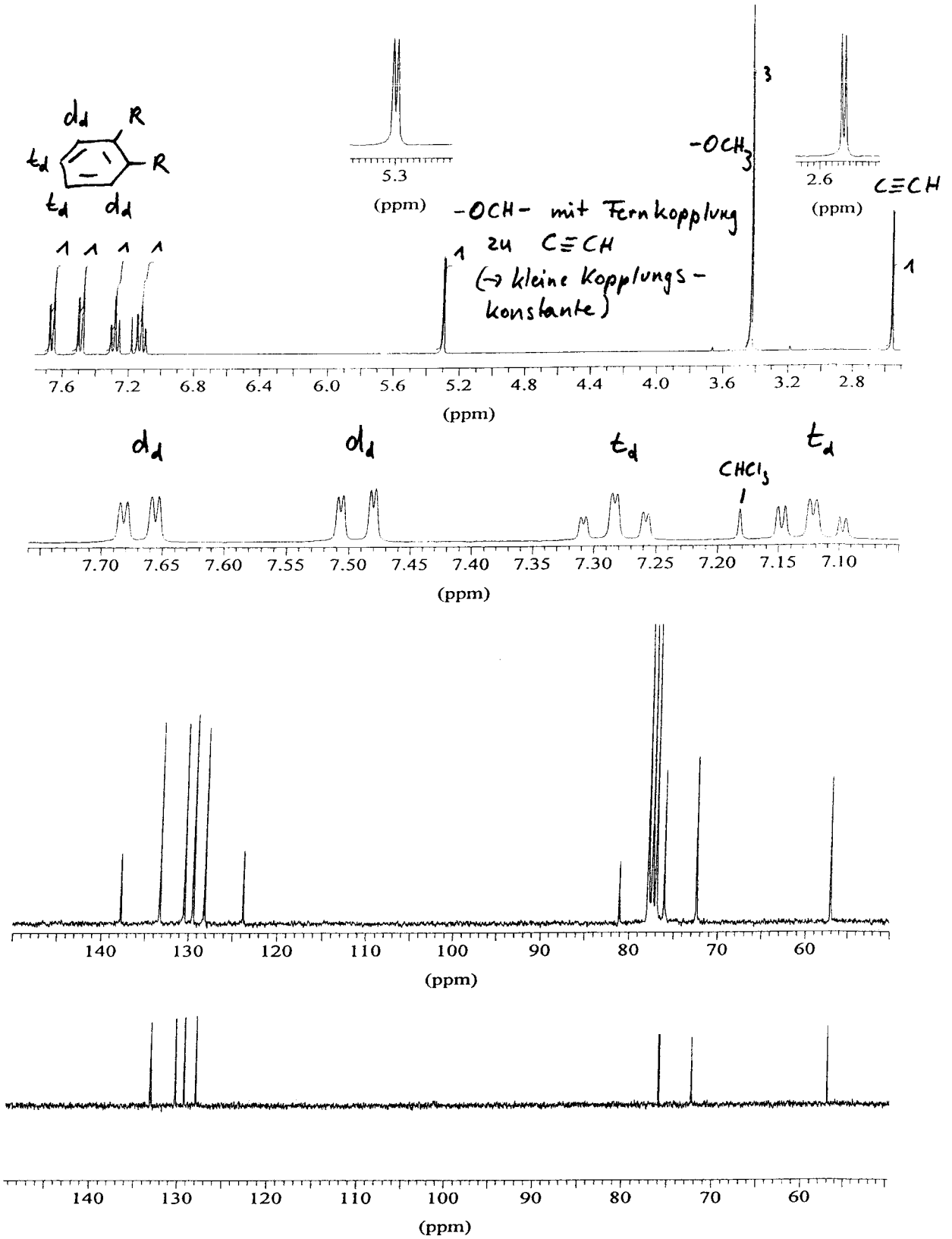
$n = 1$ (1 Deuterium)

$$I(D) = 1$$

$I(D) = 1 \Rightarrow 3$ Energie niveaus

↳ 3 Linien mit gleicher Intensität





Frage 2: (9 Punkte)

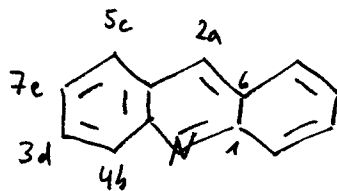
Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{13}H_9N$. (N – 3bindig)

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(26 - 9 + 1) = 10$$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (2 P)



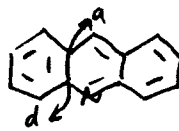
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (2 P)



3. Ordnen Sie alle Signale zu. (3 P)

siehe 2.

4. Cosy: Die mit Kreis gekennzeichneten Crosspeaks zeigen eine ungewöhnliche Kopplung. Zeichnen Sie diese in Ihr Molekül ein. Um welche Kopplung handelt es sich? (3J , 4J , 5J) (1 P)

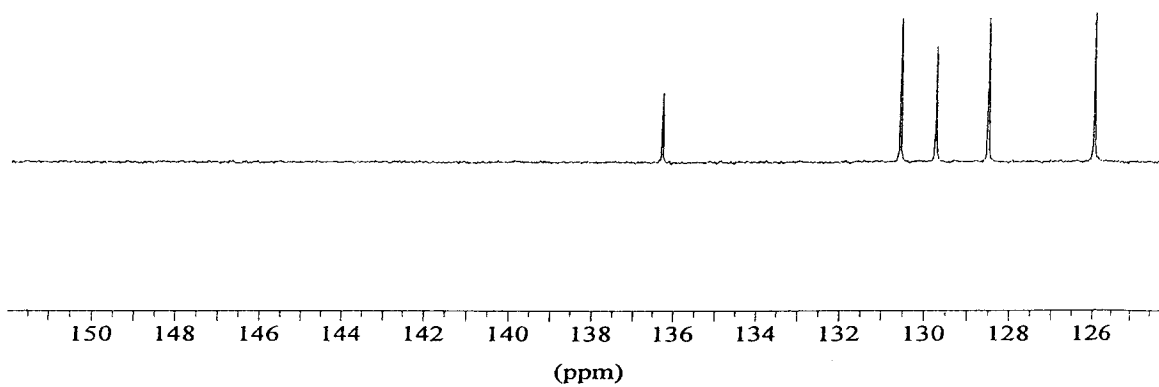
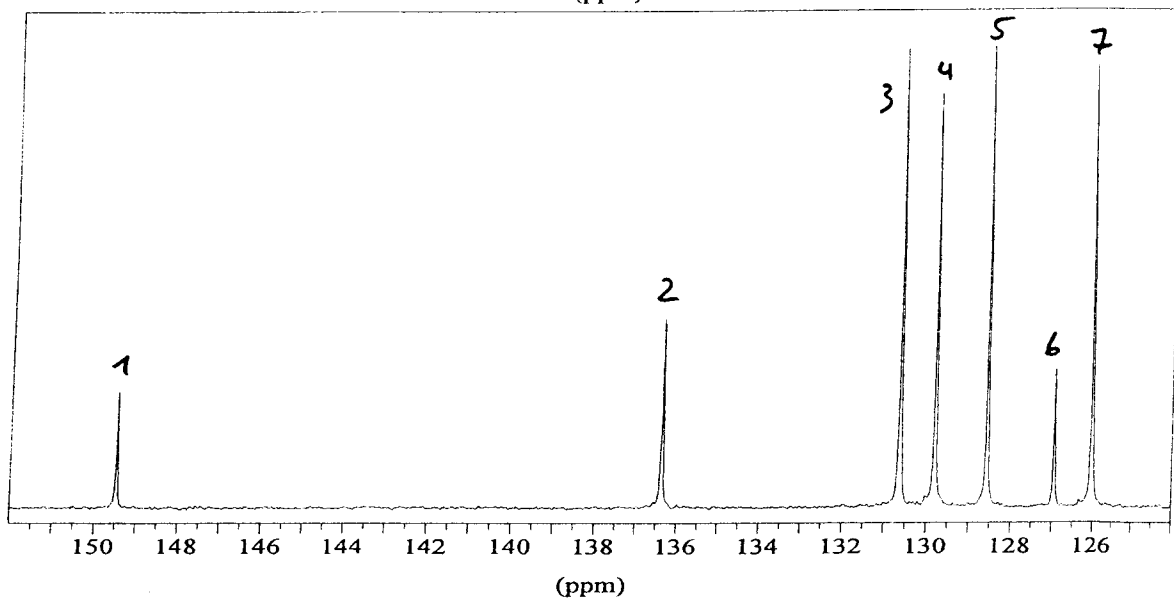
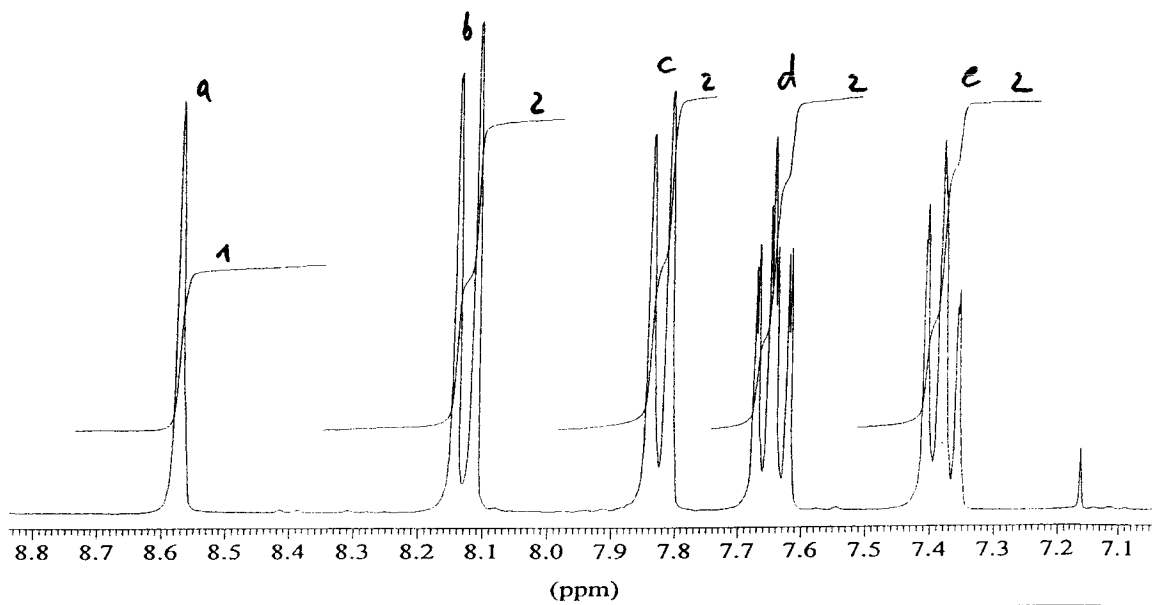


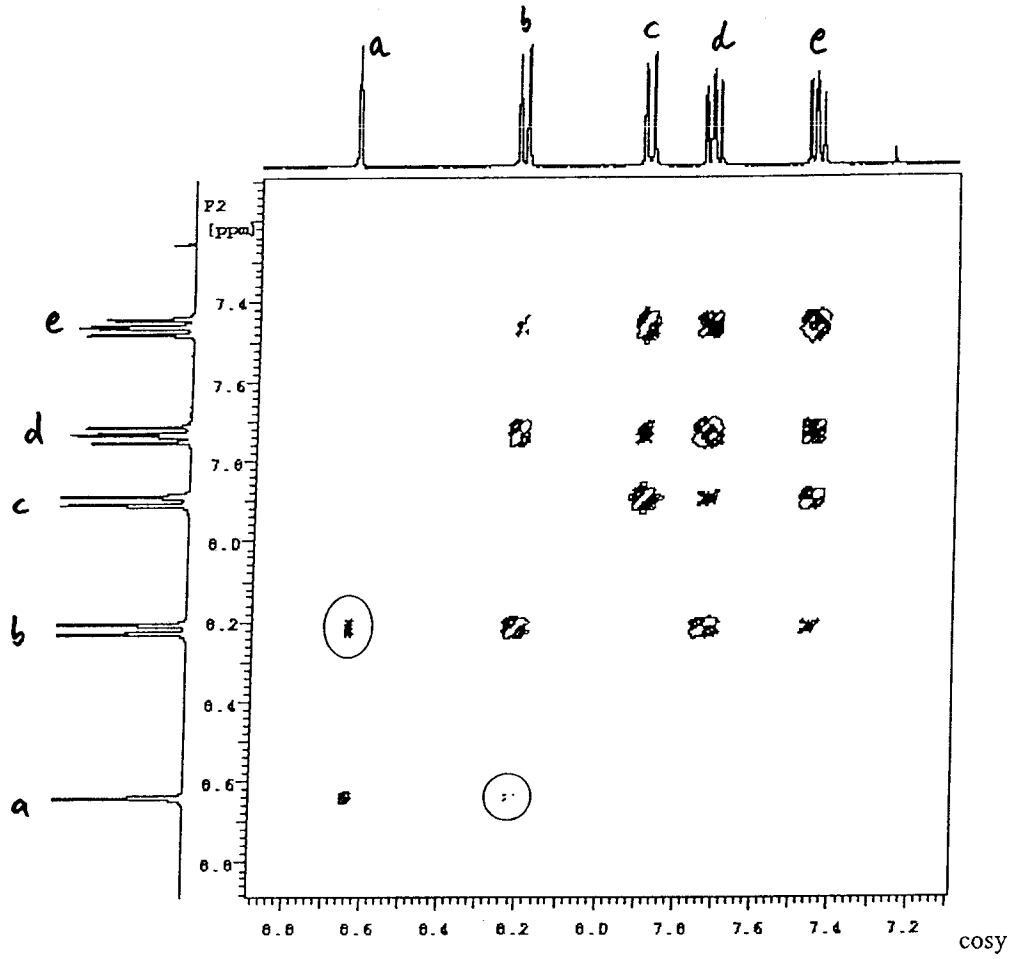
$H_a - H_d$ $^5J(H, H)$

5. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen. (1 P)

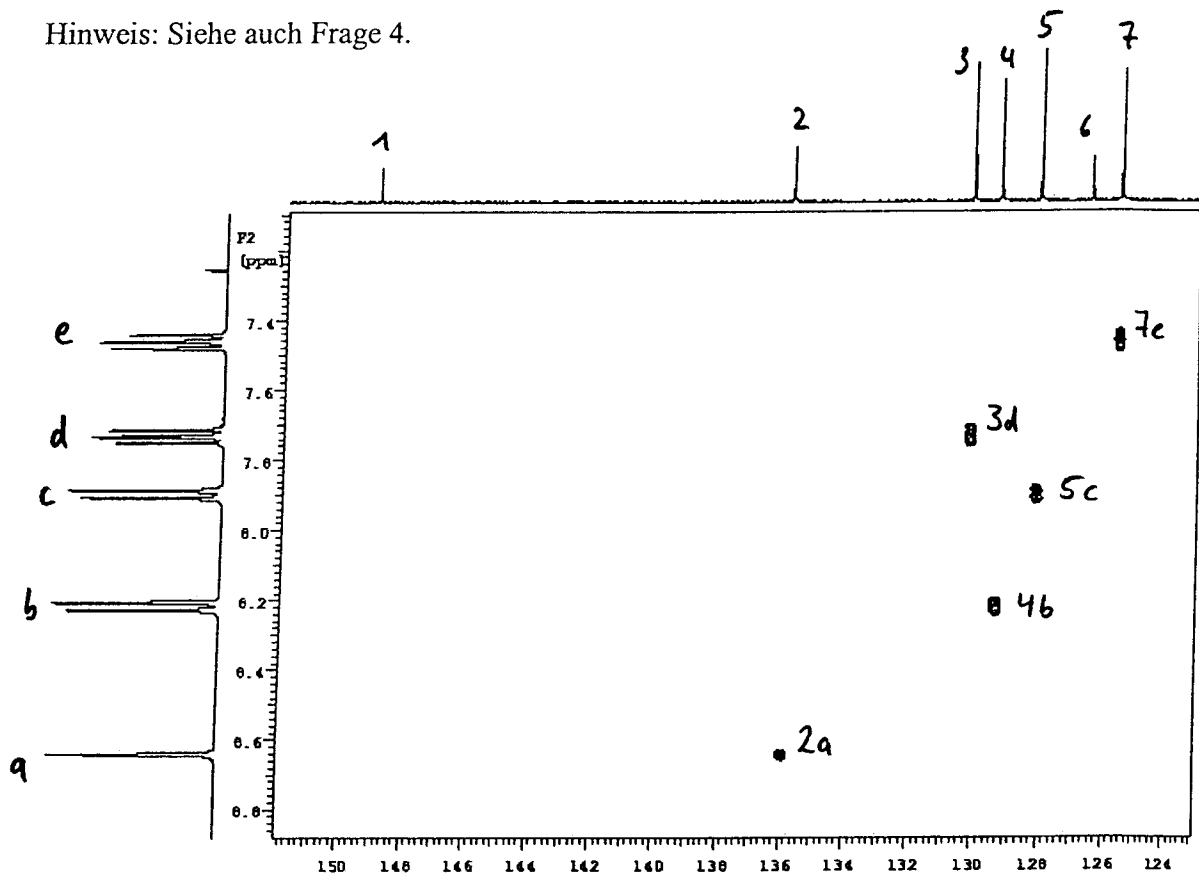
ABB'CC'DD'EE'

alle Signale aromatisch

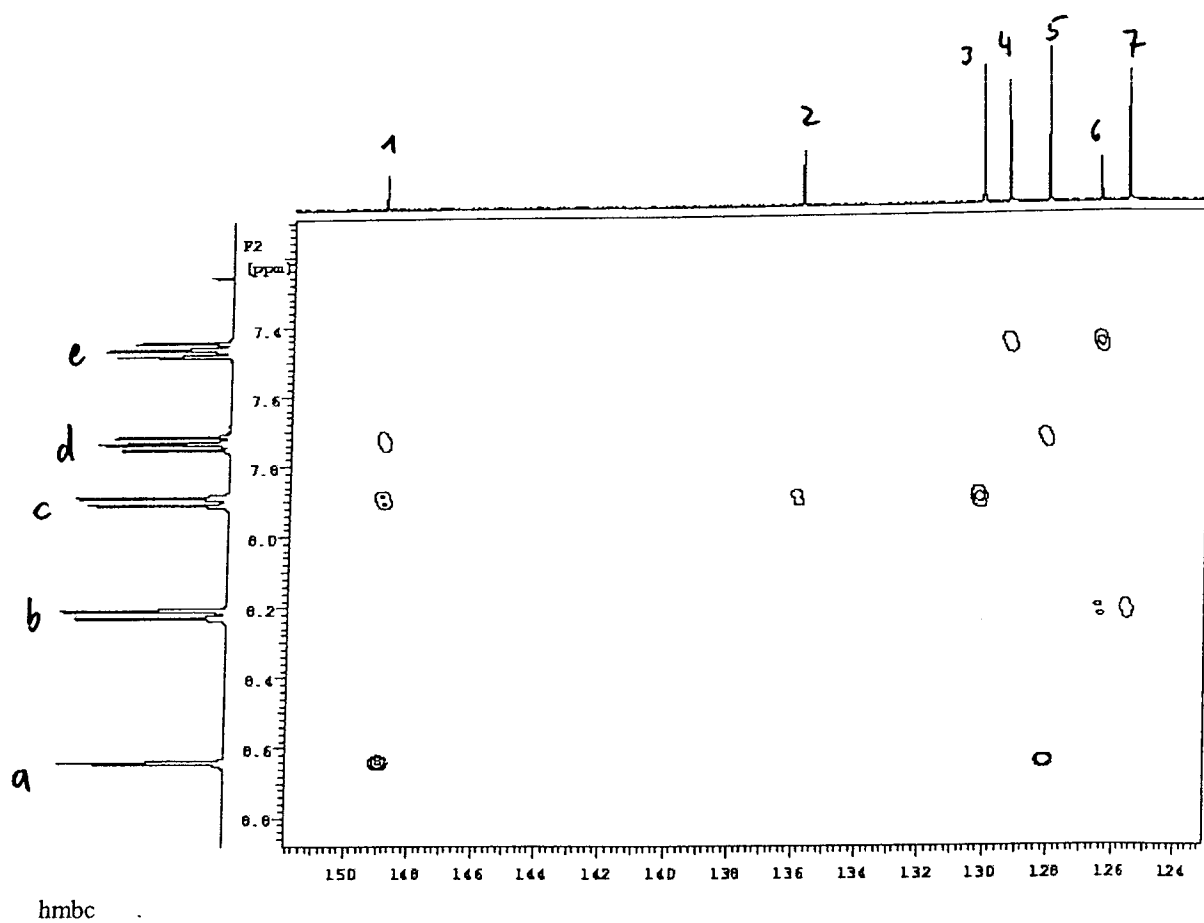




Hinweis: Siehe auch Frage 4.



hsqc

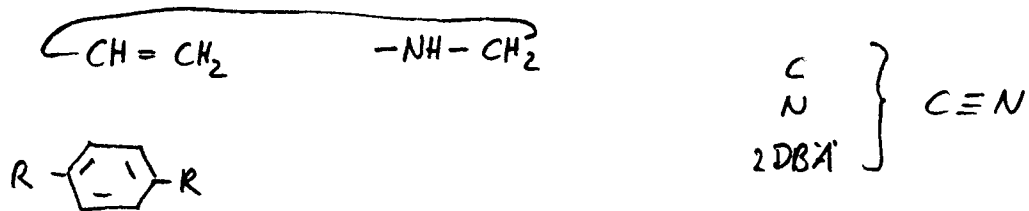


Frage 3: (11 Punkte)

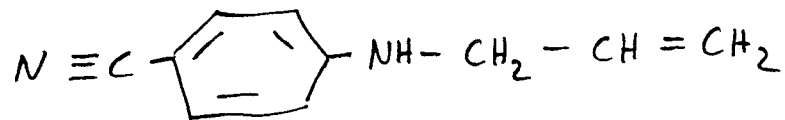
Auf Seite 8 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel
 abgebildet: $C_{10}H_{10}N_2$ (N – 3bindig)

$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(20 - 10 + 2) = 7$$

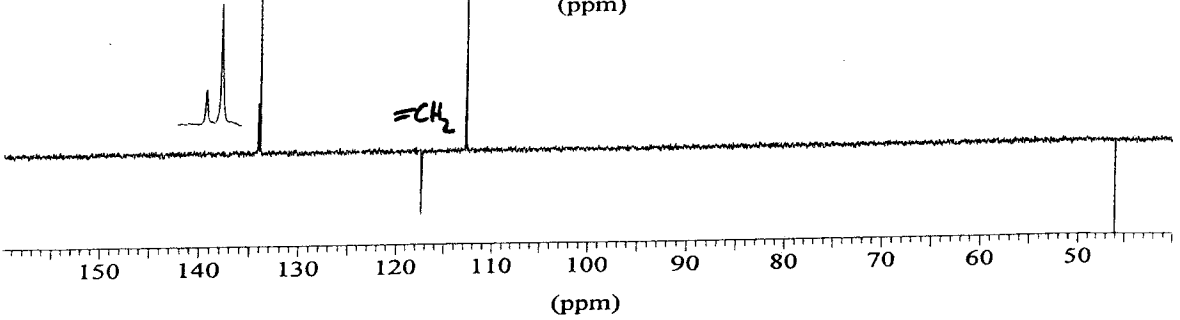
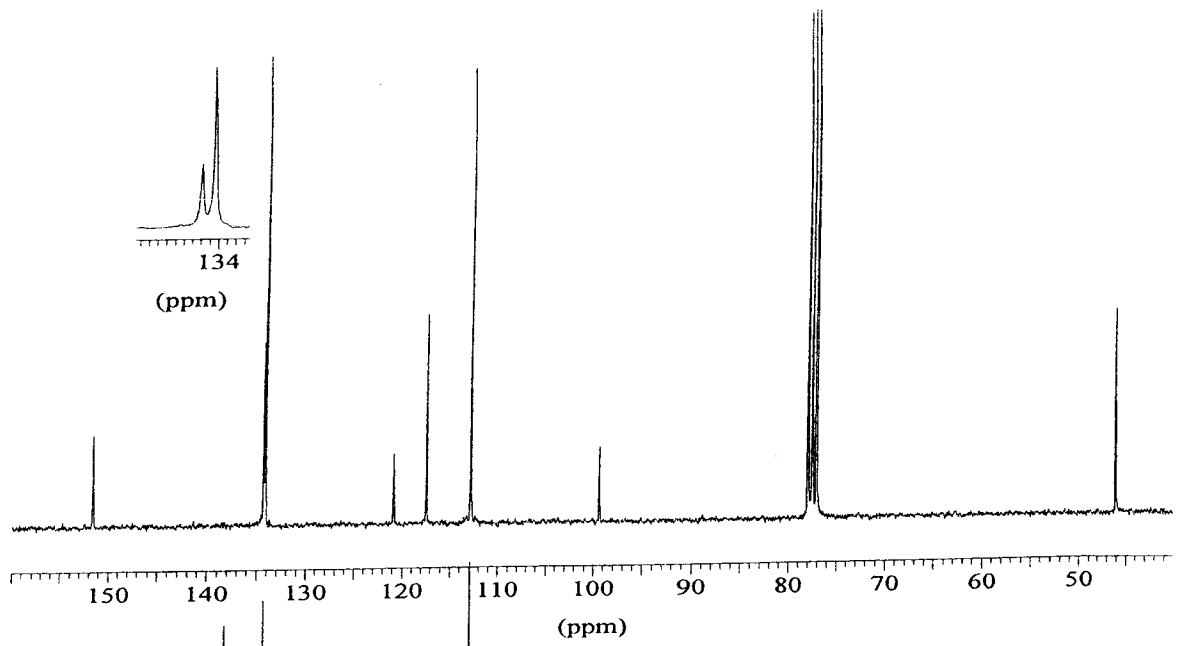
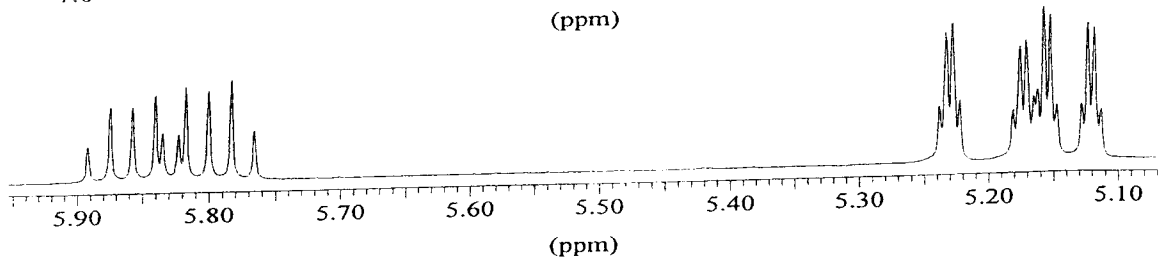
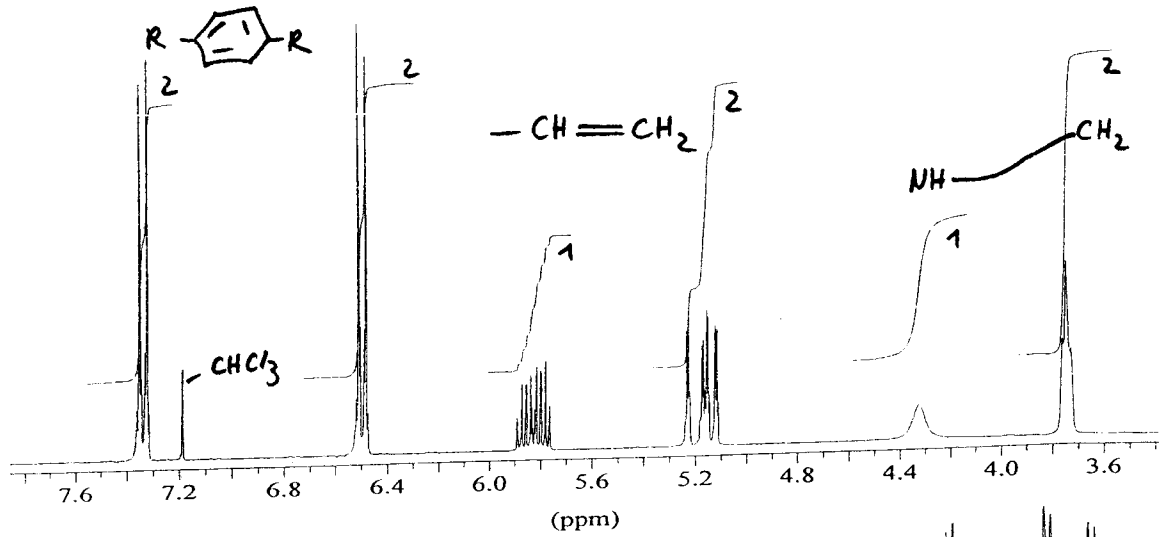
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der NMR-Spektren? Beachten Sie auch Frage 3
 (auf Seite 10) und das COSY-Spektrum. (5 P)

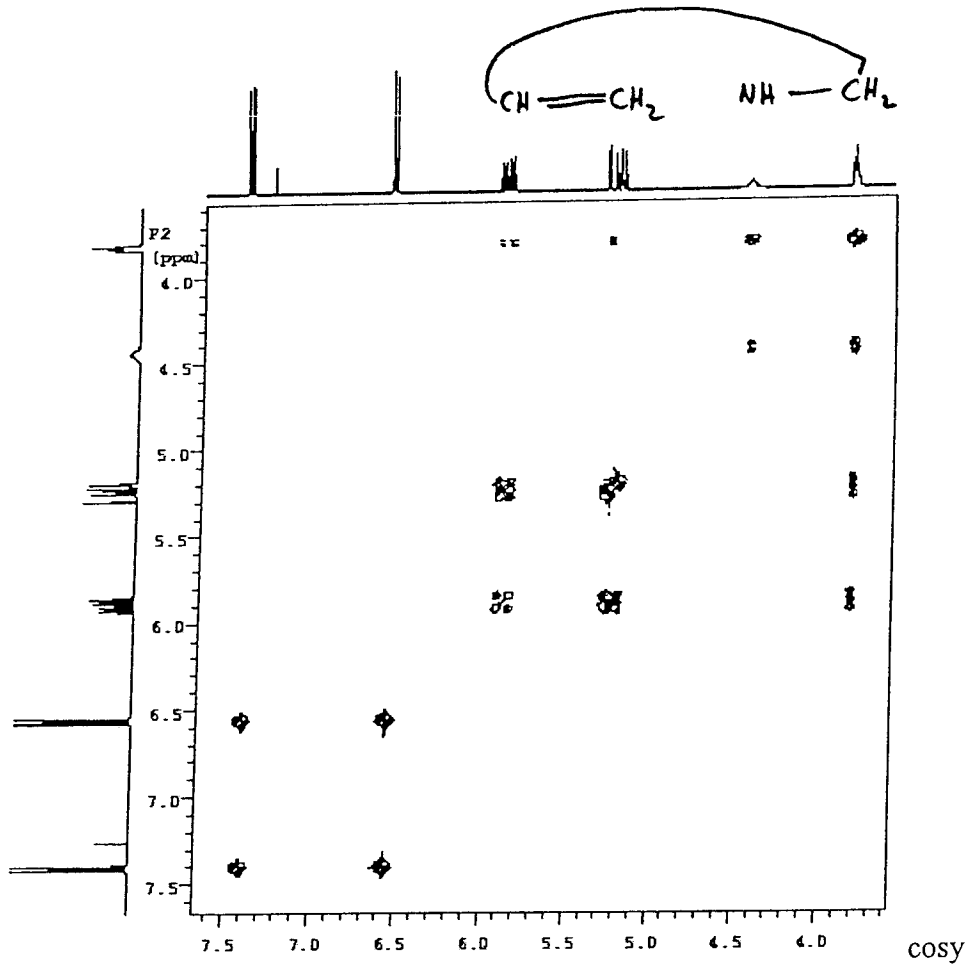


2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (2 P)

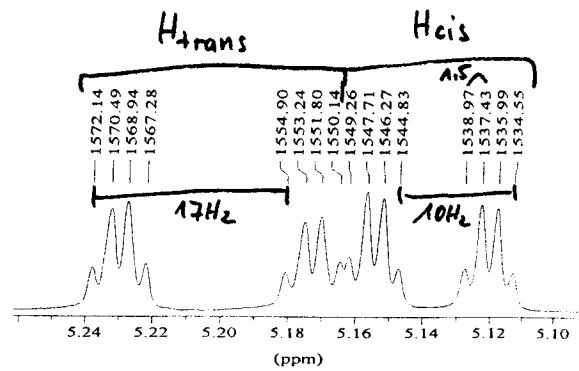
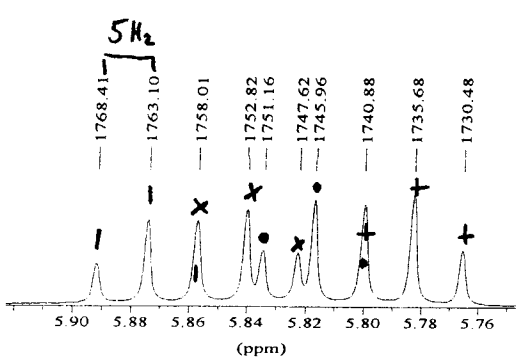
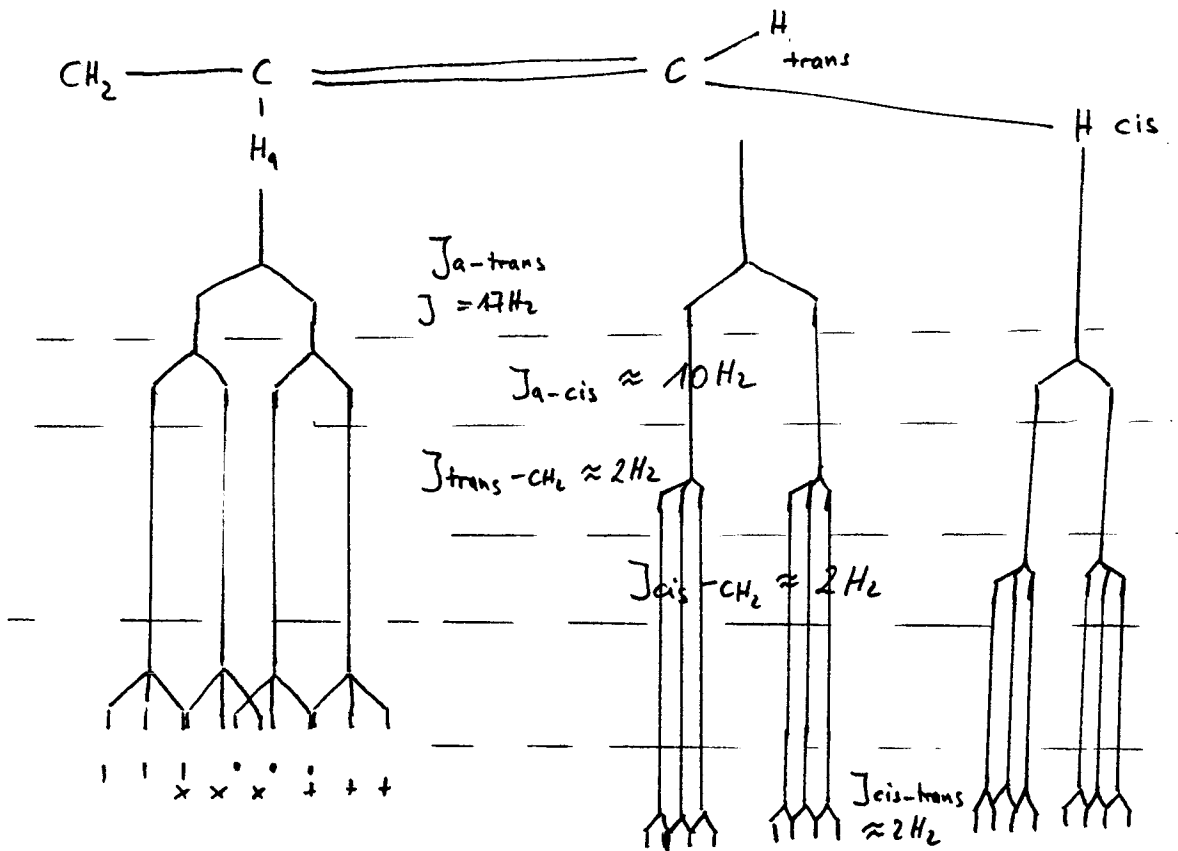


Weiter auf Seite 10



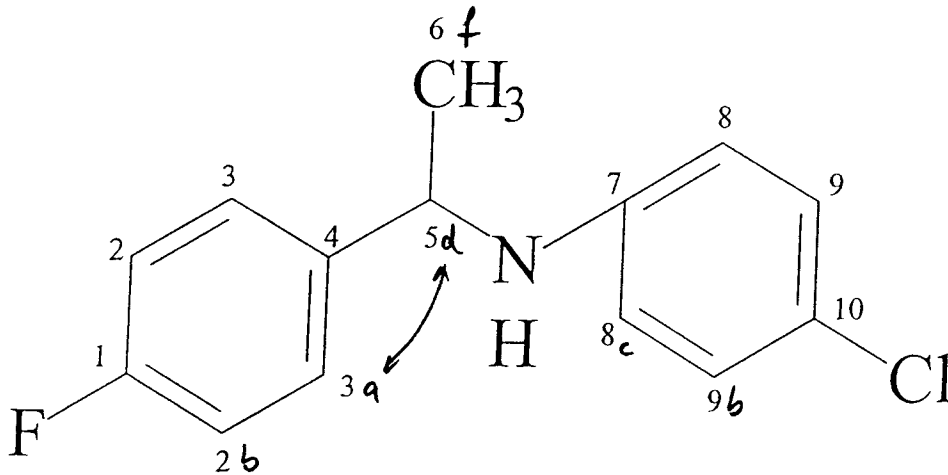


3. Erklären Sie das Kopplungsmuster der Protonensignale bei 5,2 und 5,8 ppm., indem Sie den Splittingschlüssel zeichnen. (3 P)
 Wenn Sie die numerischen Werte der Kopplungskonstanten (halbwegs) richtig wählen, erhalten Sie einen Zusatzpunkt! (1P)
 Hinweis: lassen Sie sich durch das Kopplungsmuster (keine Quartetts) nicht irritieren. Es könnte Sie auf eine falsche Spur führen.

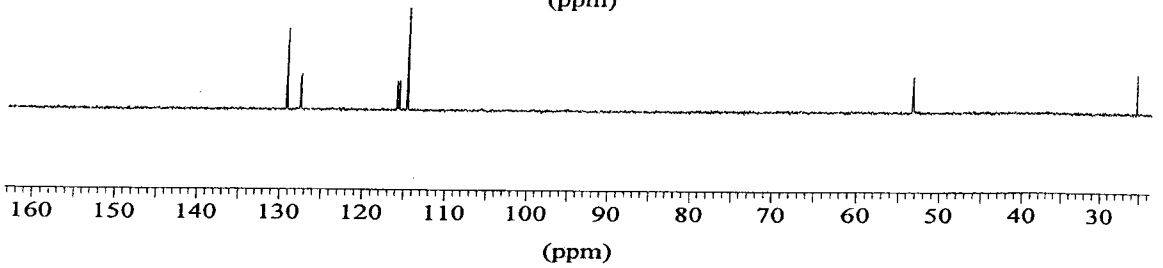
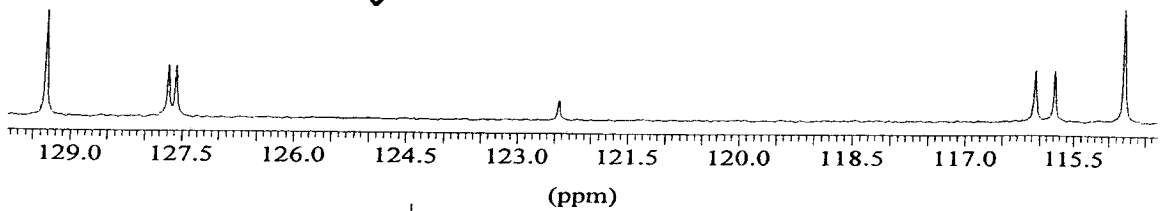
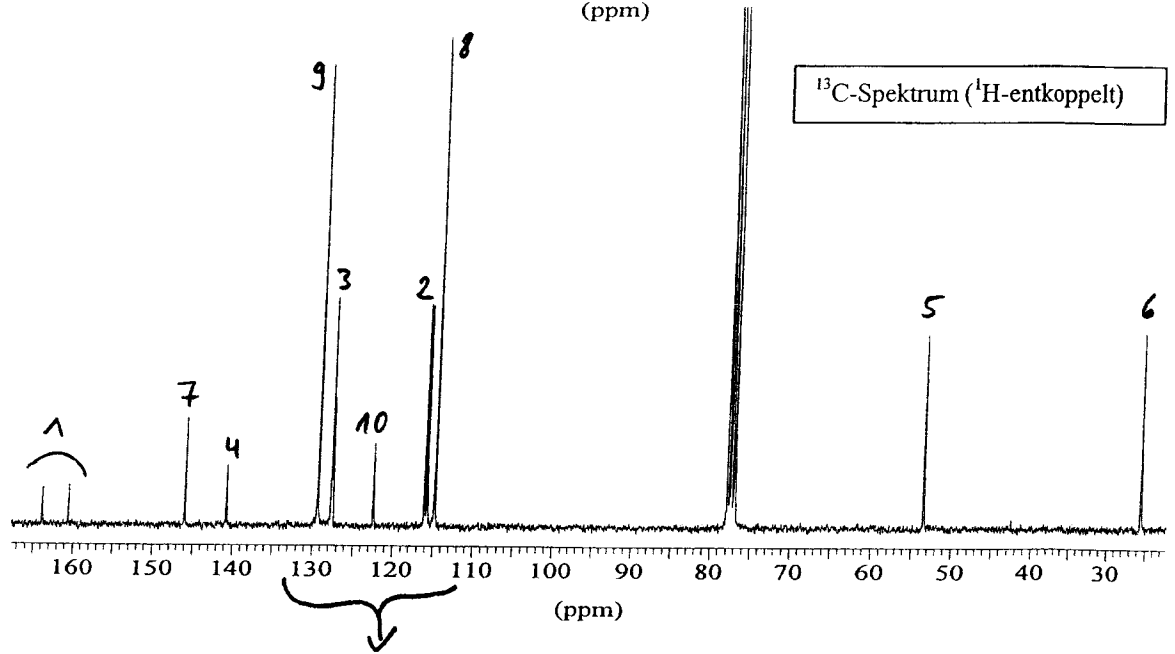
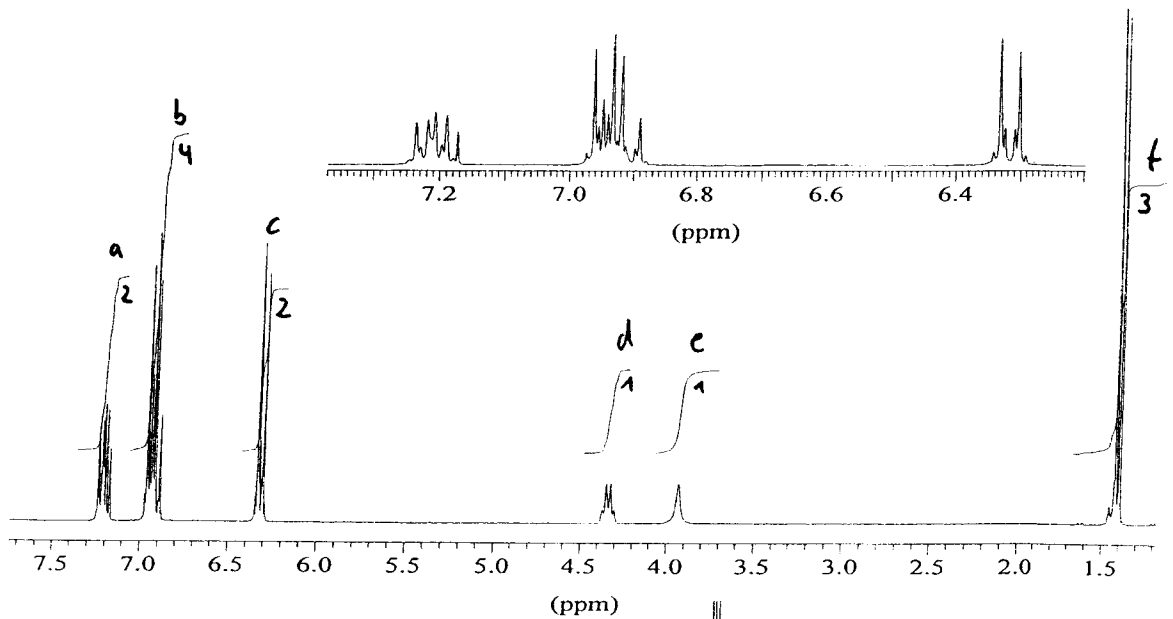


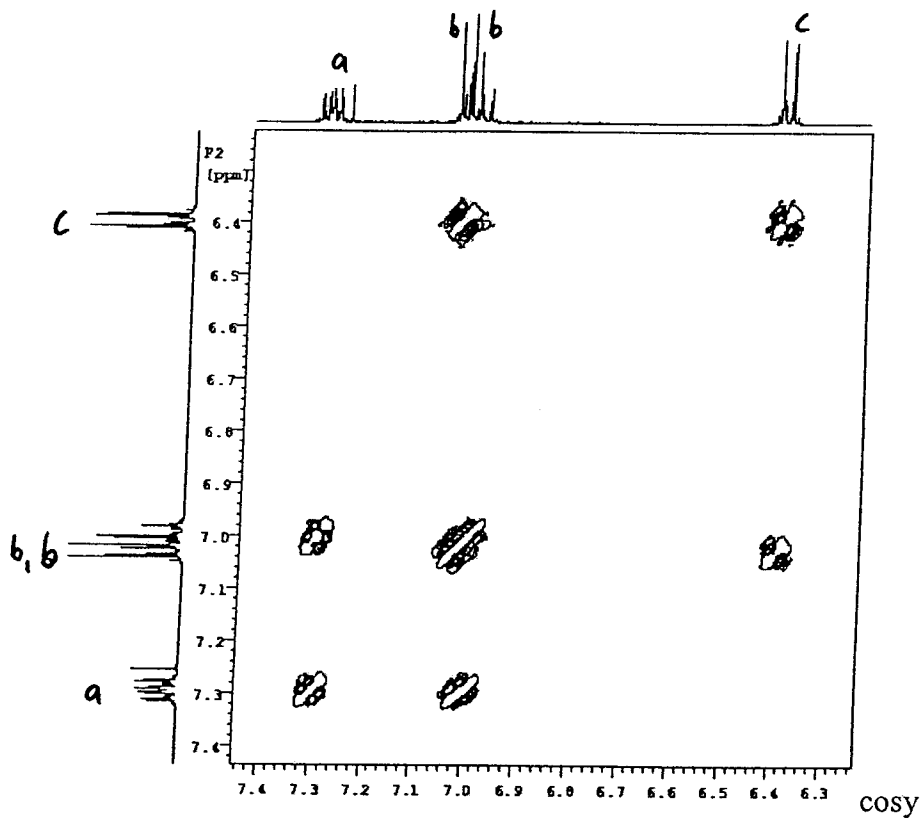
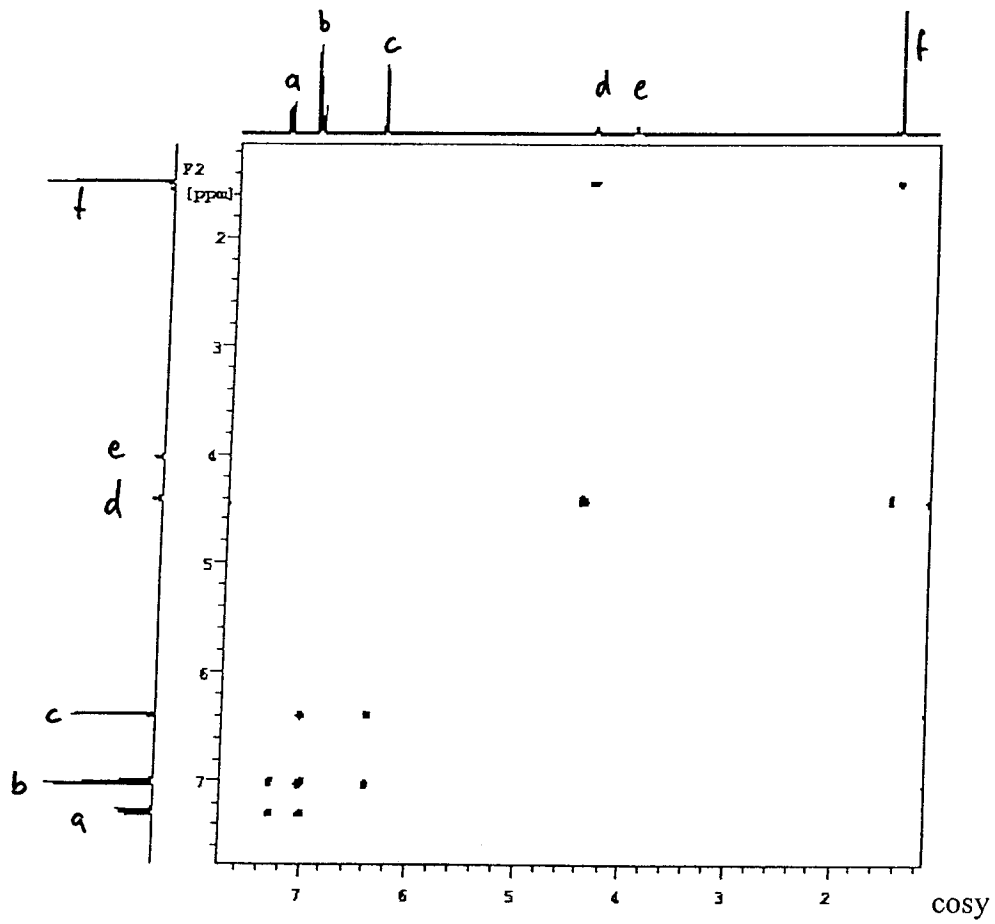
Frage 4: (12 Punkte)

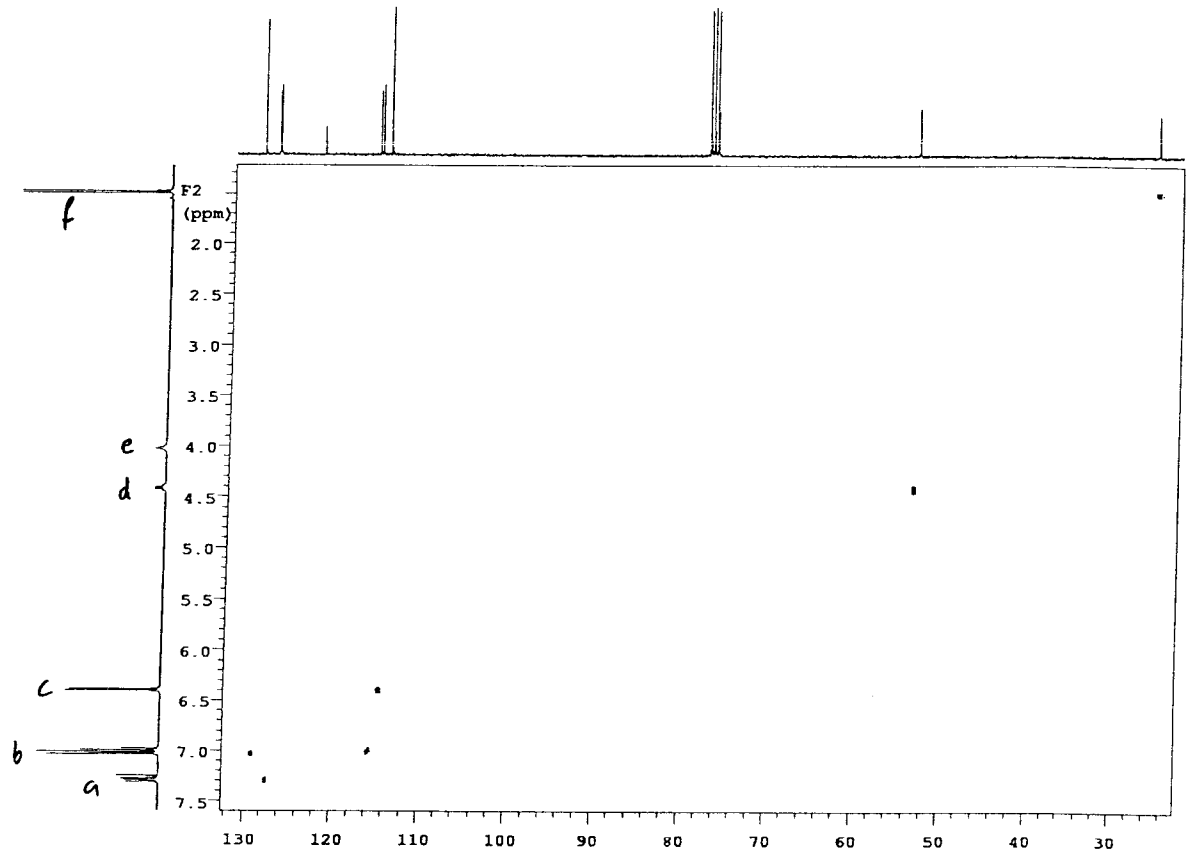
Auf Seite 12 ff sind die NMR-Spektren folgender Verbindungen gegeben



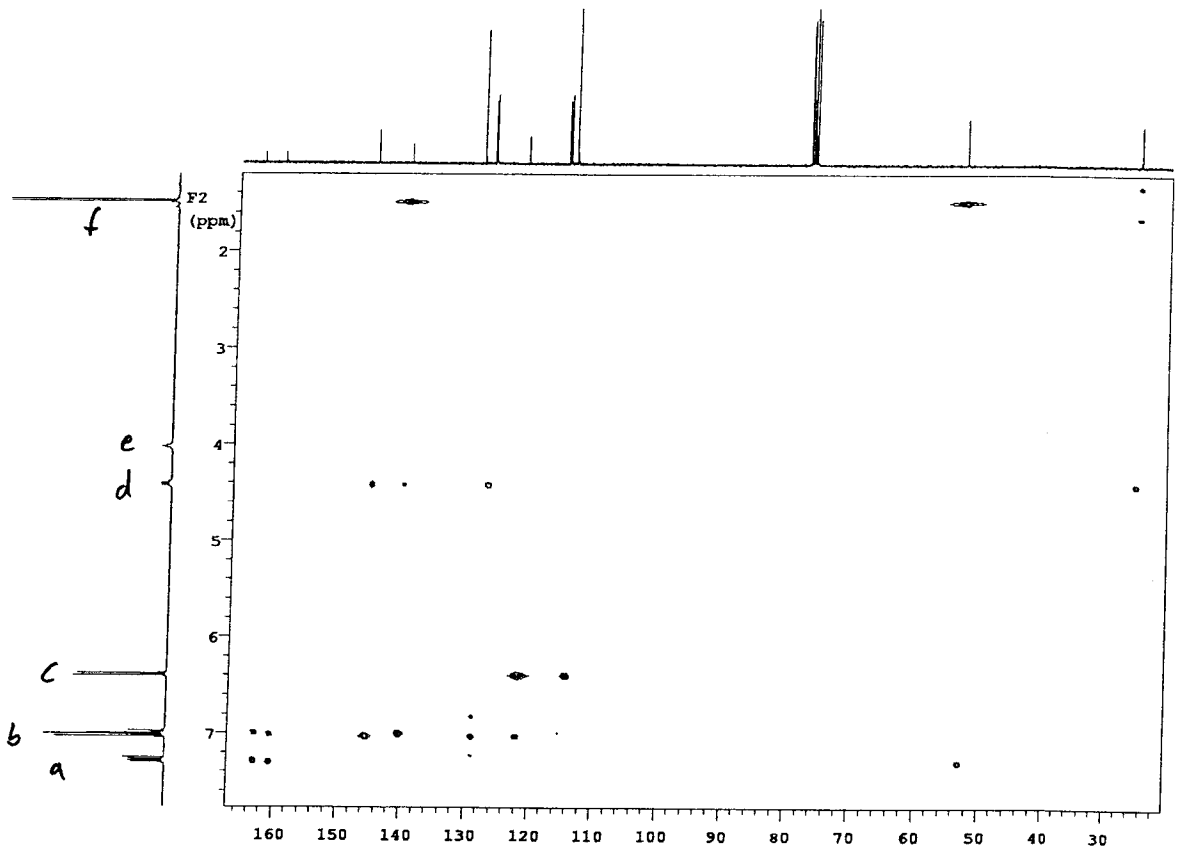
Ordnen Sie alle ¹³C-Signale zu, indem Sie die Nummerierung aus obiger Struktur in das ¹³C-Spektrum (¹H entkoppelt) eintragen. (10 P)
Es gibt 2 Sonderpunkte, wenn Sie Signal 1 und 4 richtig zugeordnet haben. (2 P)







HSQC



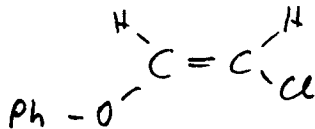
HMBC

Frage 5: Theorie (10 Punkte)

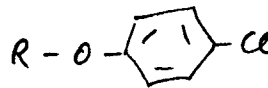
1. Die Protonen einer Verbindung befinden sich in einem NMR-Gerät alle im gleichen Magnetfeld (z. B. in einem 300 MHz-Gerät bei 7.9 Tesla) und sollten daher theoretisch alle mit der gleichen Geschwindigkeit präzidieren. Dies würde aber dann nur zu einem einzigen Signal im Spektrum führen. Sie wissen, dass ein Protonen-Spektrum verschiedene Signale hat; d. h. die Protonen präzidieren mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Erklären Sie warum! (3 P)

Einfluss der Umgebung: In Nachbarschaft sitzen e⁻-ziehende oder e⁻-schiebende Gruppen. Dadurch wird die e⁻-Dichte größer/kleiner. → Magnetfeld verstärkt/abgeschwächt.

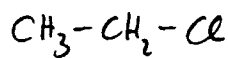
2. Geben Sie je ein Beispiel für ein (4 P)
AB-Spinsystem



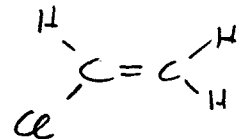
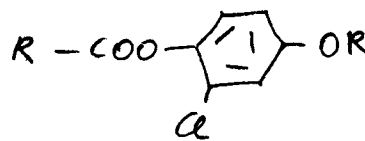
AA'BB'-Spinsystem



A₂B₃-Spinsystem



ABC-Spinsystem



3. Ein Protonen-Signal kommt auf einem 300 MHz-Gerät bei 5 ppm. Rechnen Sie in Hz um! Bei welcher Verschiebung erscheint dieses Signal, wenn man es auf einem 400 MHz-Gerät messen lassen würde? (1,5P)

$$\delta (300 \text{ MHz-Gerät}) = 5 \text{ ppm}$$

$$\delta (300 \text{ MHz-Gerät}) = 1500 \text{ Hz}$$

$$\delta (400 \text{ MHz-Gerät}) = 5 \text{ ppm}$$

$$\delta (400 \text{ MHz-Gerät}) = 2000 \text{ Hz}$$

Bei welcher Frequenz wird das ¹³C-Spektrum bei diesen zwei Geräten gemessen? (1,5 P)

$$^{13}\text{C-Frequenz (300 MHz-Gerät)} = 75 \text{ MHz}$$

$$^{13}\text{C-Frequenz (400 MHz-Gerät)} = 100 \text{ MHz}$$