

Spektroskopie und Beugung I (NMR) WS 2006 Klausur

15.12.2006

Frage 1: (5 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{22}H_{22}O_3$.

$$DBA = 1 + \frac{1}{2} (44 - 22) = \underline{12}$$

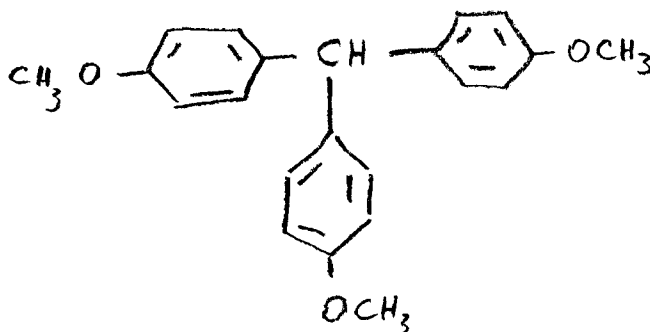
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)

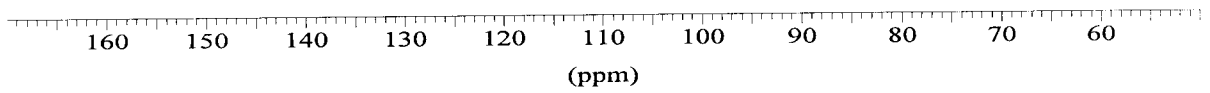
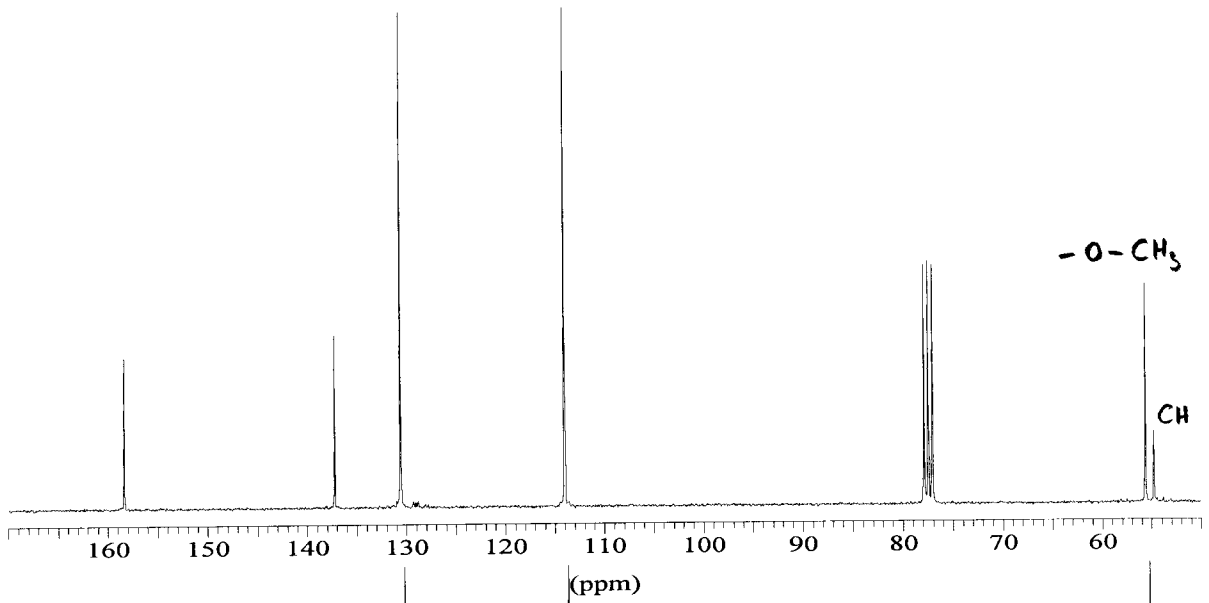
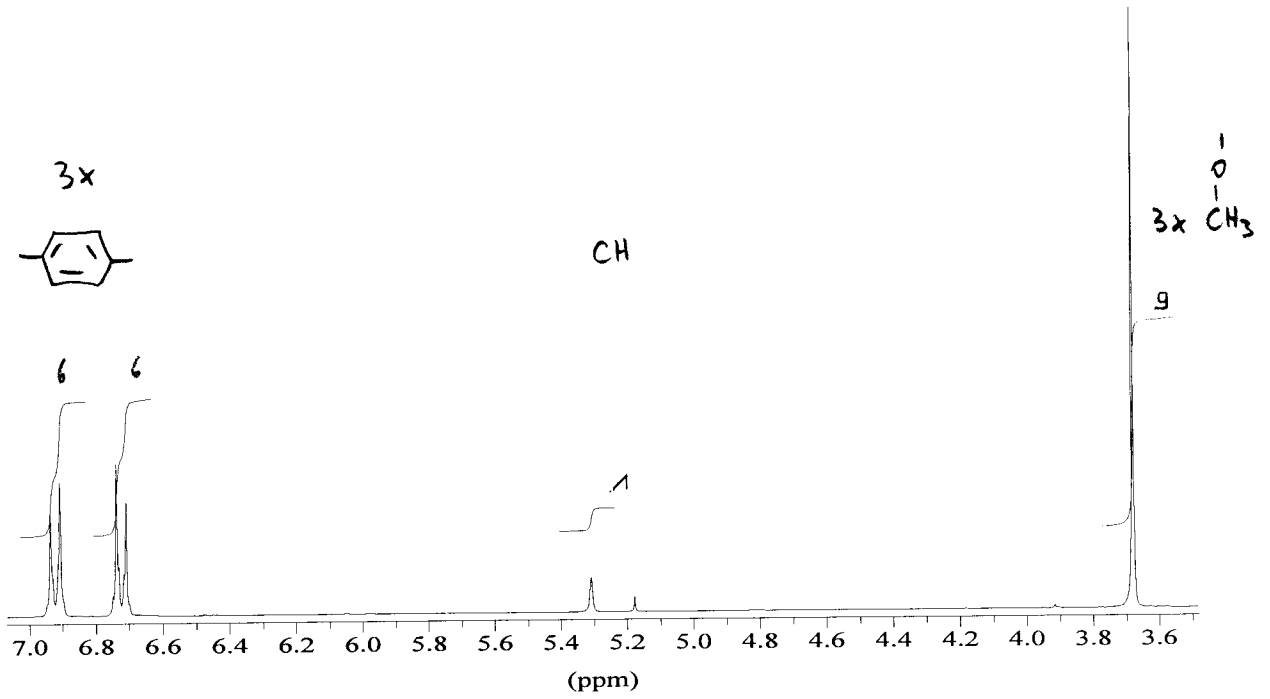


CH

$3 \times O-CH_3$

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



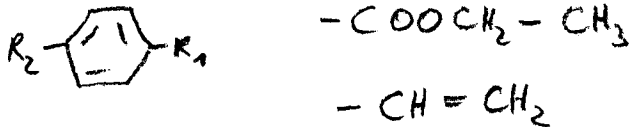


Frage 2: (10 Punkte)

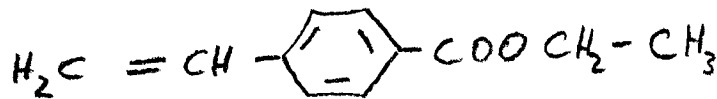
Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{12}O_2$.

$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(22 - 12) = \underline{6}$$

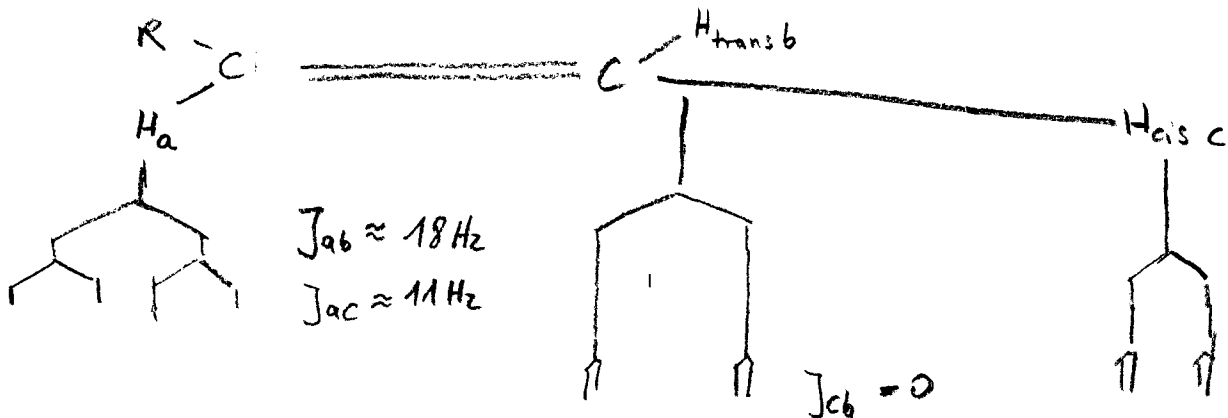
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)



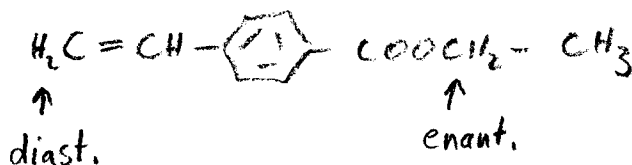
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



3. Zeichnen Sie den Splittingschlüssel für die Protonen zwischen 5 und 7 ppm (incl. Kopplungskonstanten mit Werten) (3 P)

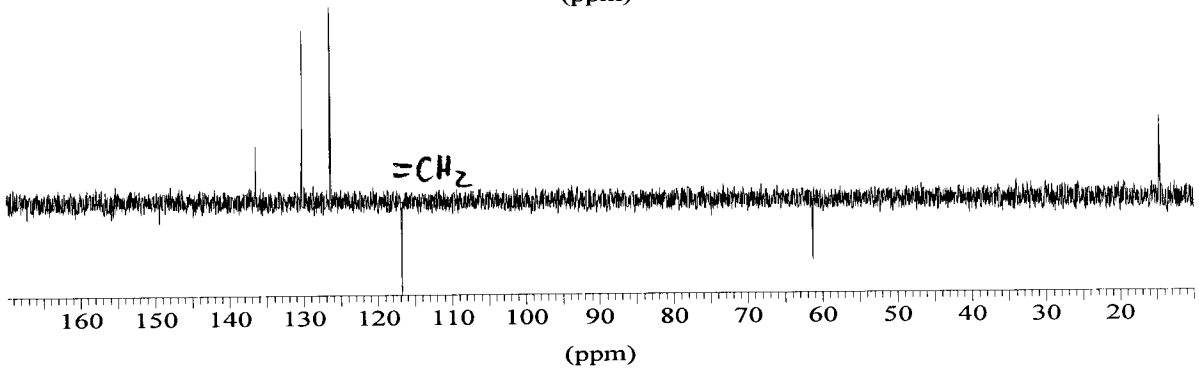
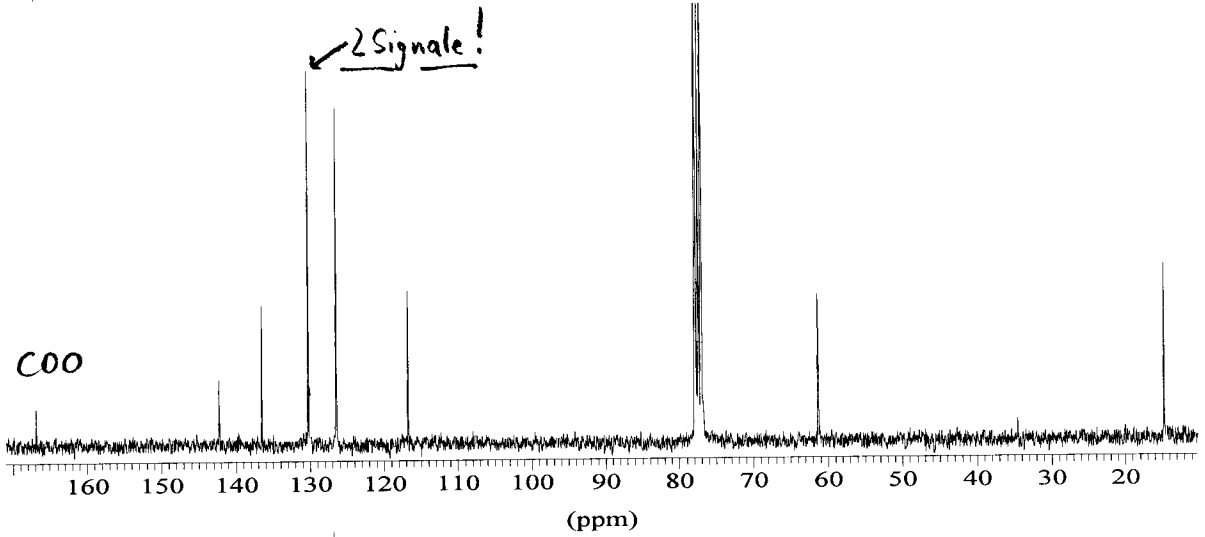
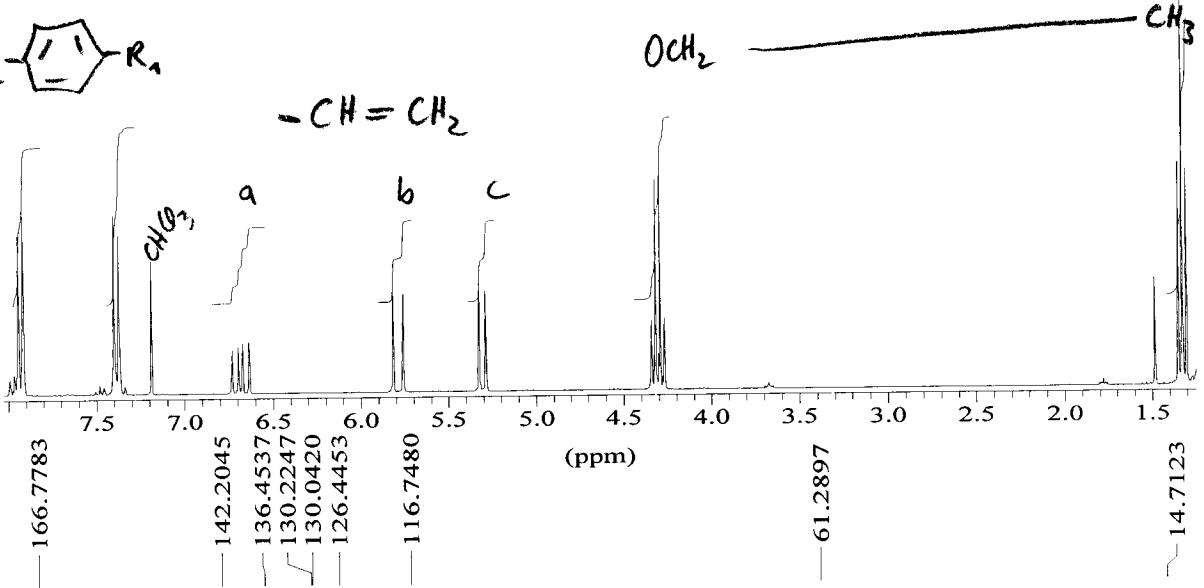


4. Sind die vorhandenen CH_2 -Gruppen homotop, enantiotop oder diastereotop? (2 P)



5. Auf welchem NMR-Gerät wurden die Spektren aufgenommen? (1 P)

300 MHz



Frage 3: (13 Punkte)

Auf Seite 6 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{17}H_{18}O_3$

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(34 - 18) = 9$$

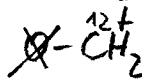
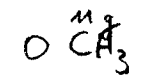
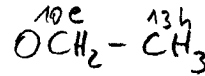
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der NMR-Spektren?. (4 P)



c+d
5 9

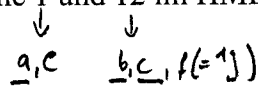


a+b
6 7

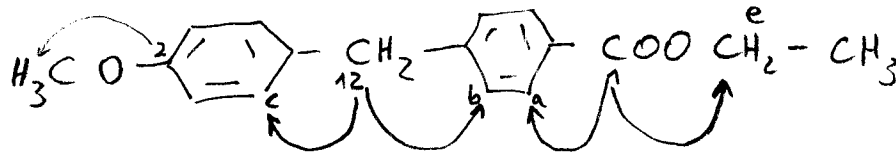


ein O zu viel!

2. Ordnen Sie die Signale aus 1H - und ^{13}C -Spektrum so gut wie möglich zu. \rightarrow siehe 1.
Beachten Sie besonders die Kopplungen der C-Atome 1 und 12 im HMBC:



3. Geben Sie eine sinnvolle Strukturen an. (5 P)



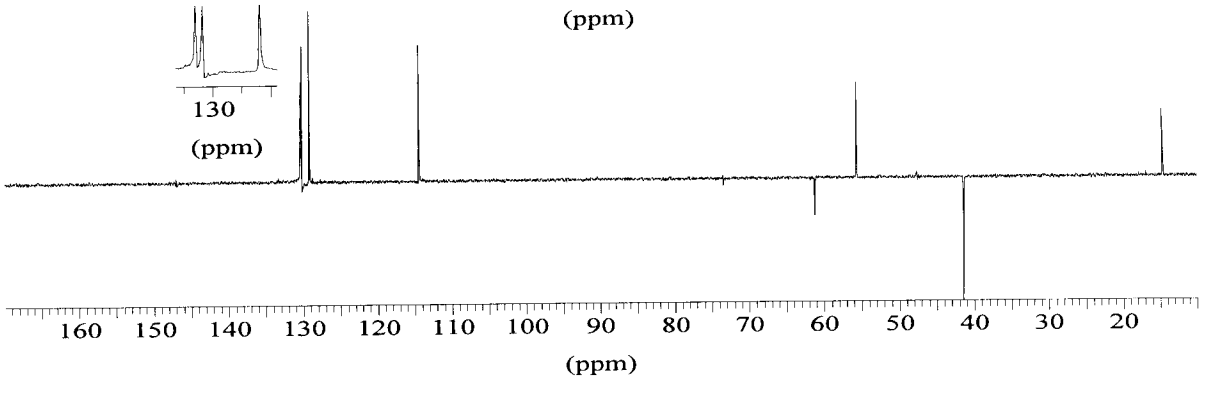
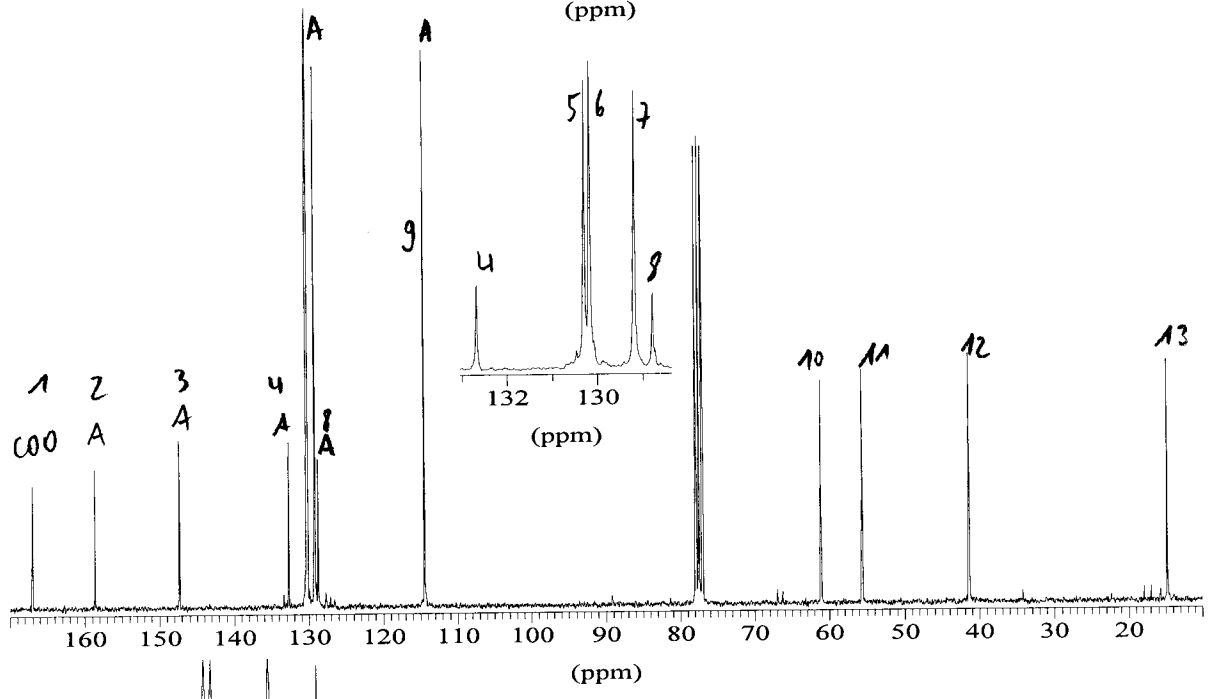
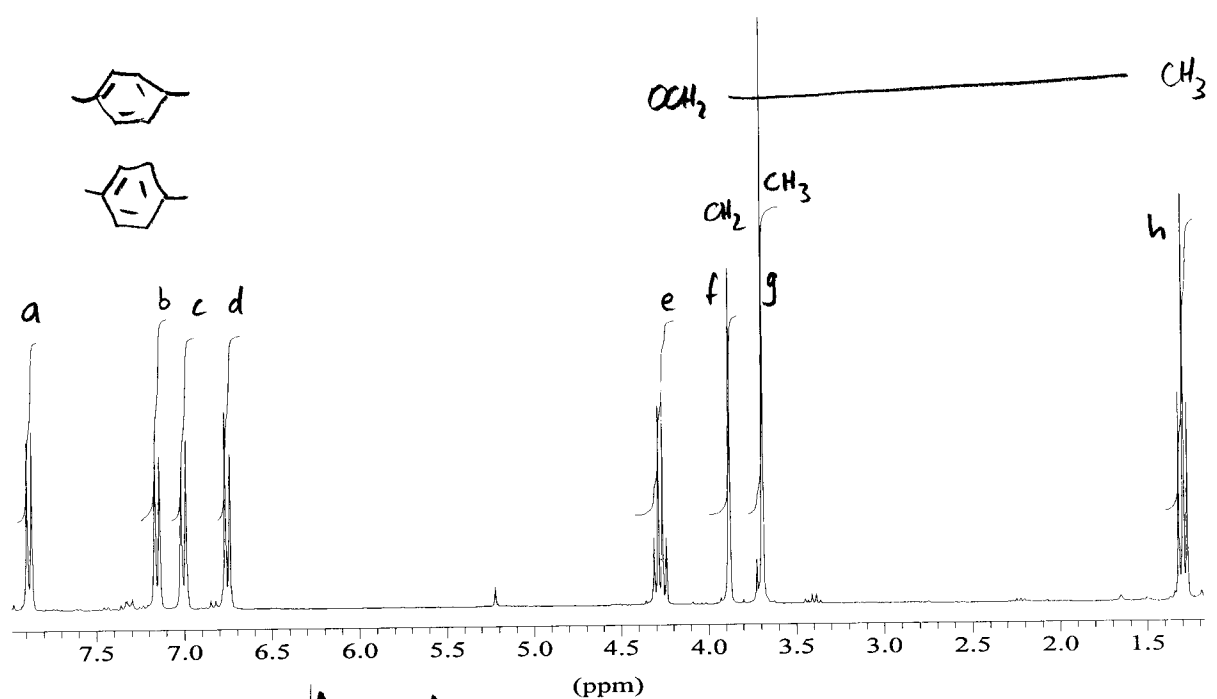
4. Ordnen Sie die C-Atome 1 und 12 zu und begründen Sie Ihre Zuordnung (2 P)

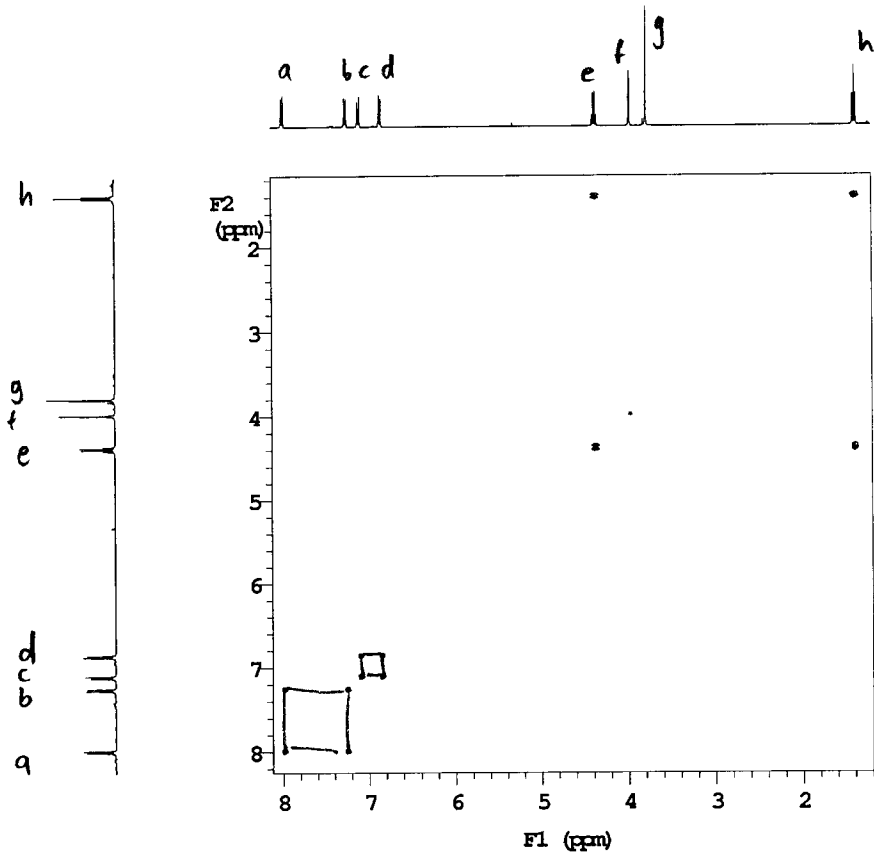
siehe 3.

5. Berechnen Sie die Verschiebung von C-Atom 2 und 12. (2 P)

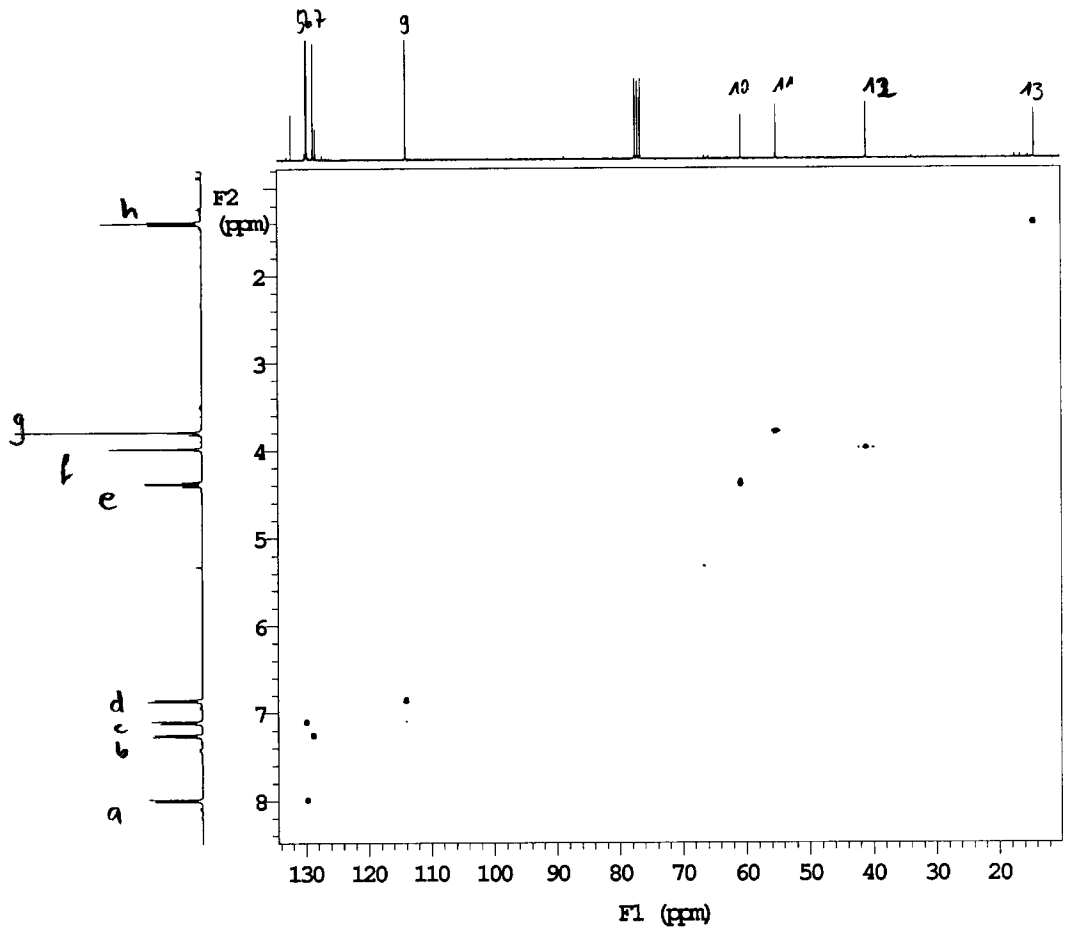
$$2: 128.5 + 31.4 - 3.1 = 156.8 \text{ ppm}$$

$$12: -2.3 + 2 \cdot 22.3 = 42.3 \text{ ppm}$$

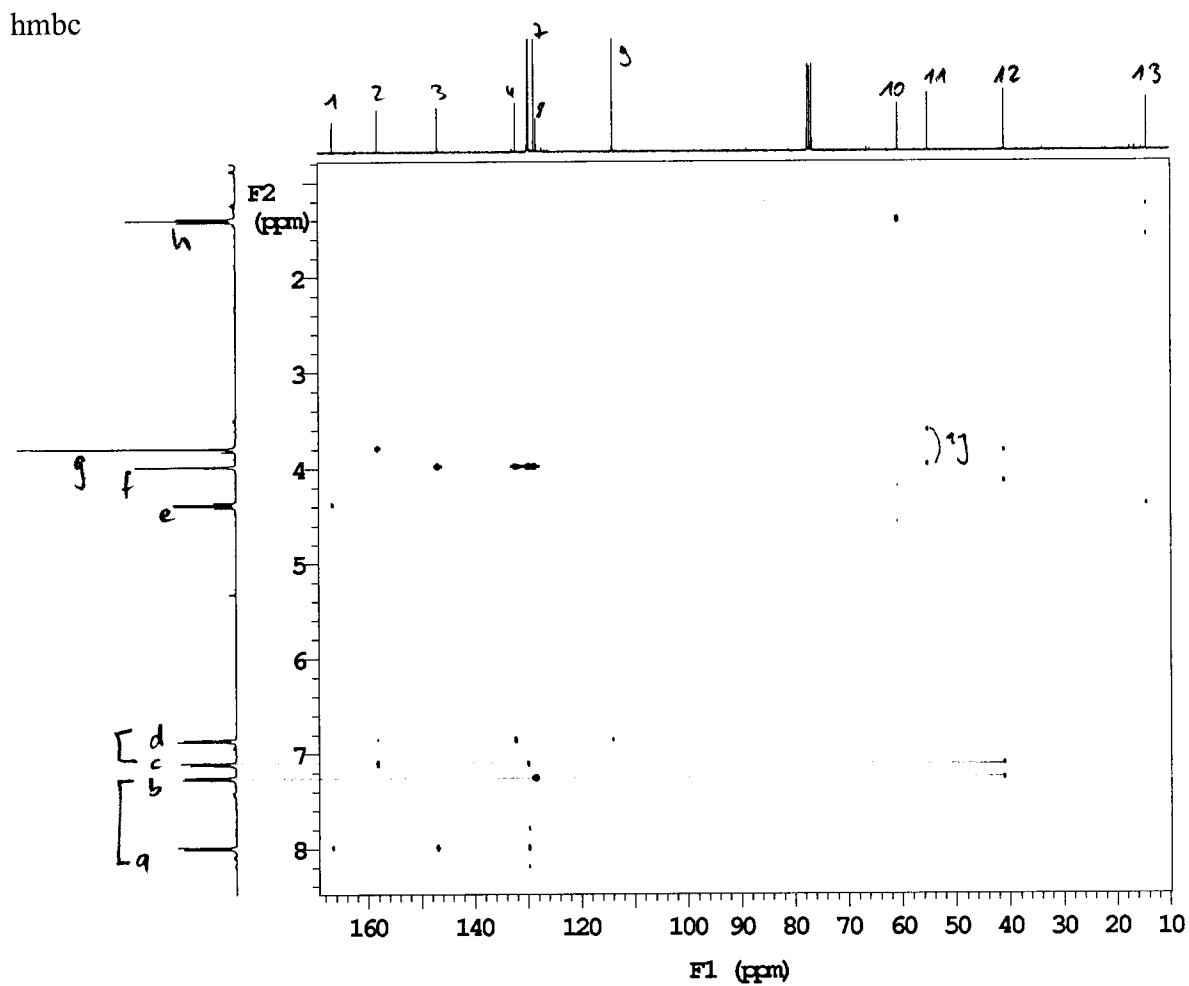
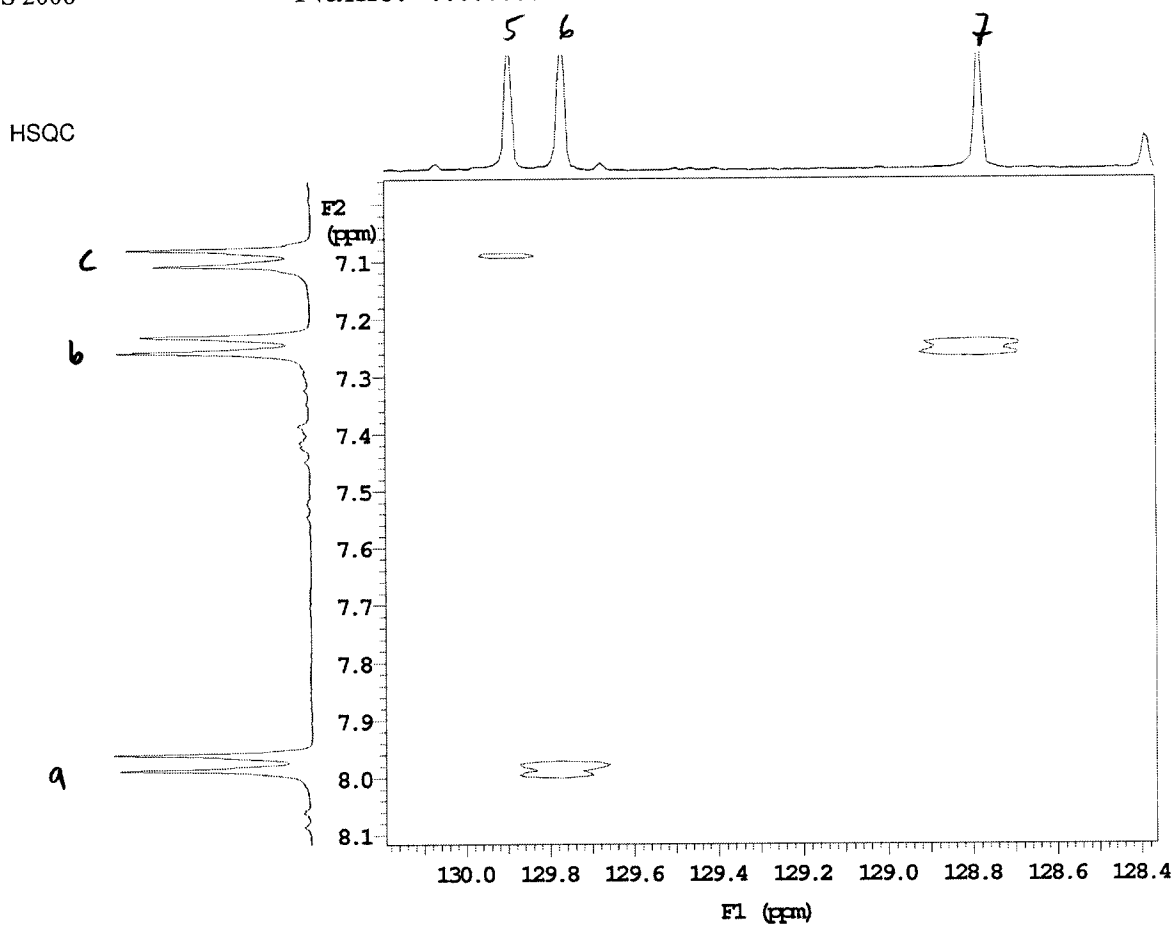




cosy

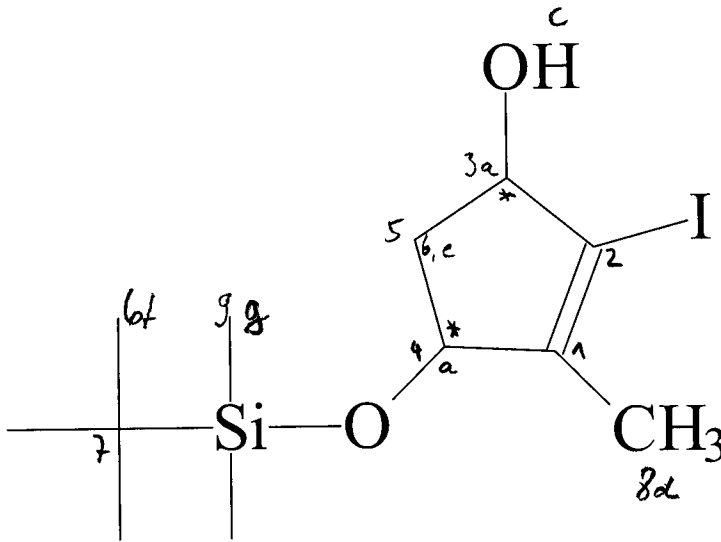


hsqc



Frage 4: (12 Punkte)

Auf Seite 10 ff sind die NMR-Spektren folgender Verbindungen gegeben



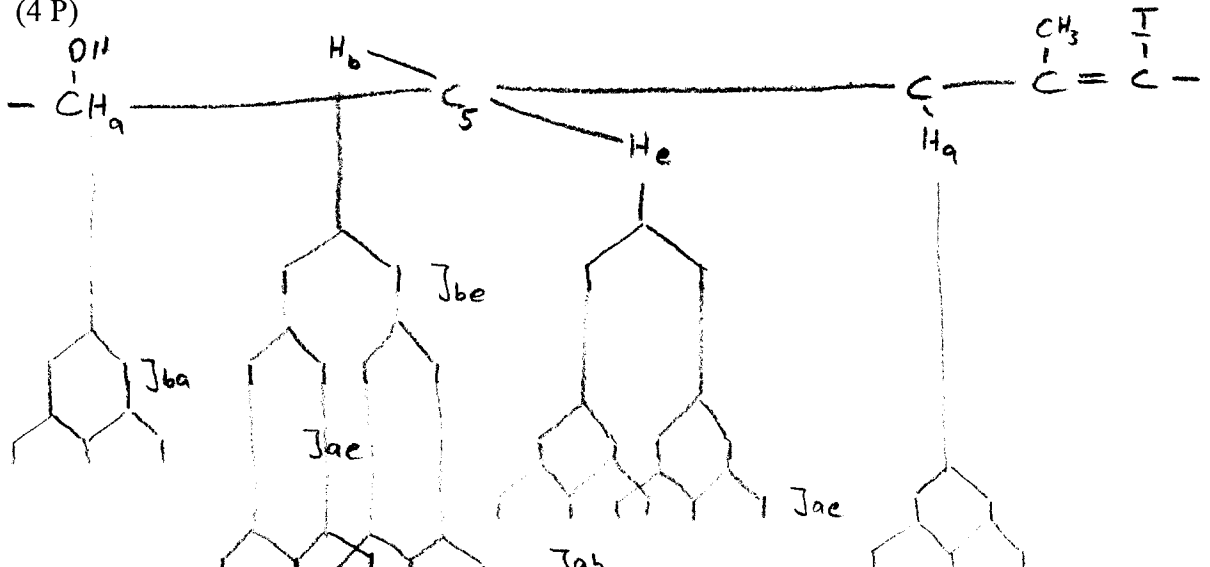
1. Ordnen Sie alle Signale (^1H und ^{13}C) am Ring zu (5 P)

2. Warum ist das Signal bei ca. -5 ppm ein Dublett? (Zwei Signale) (2 P)

*2 chirale Zentren im Molekül **

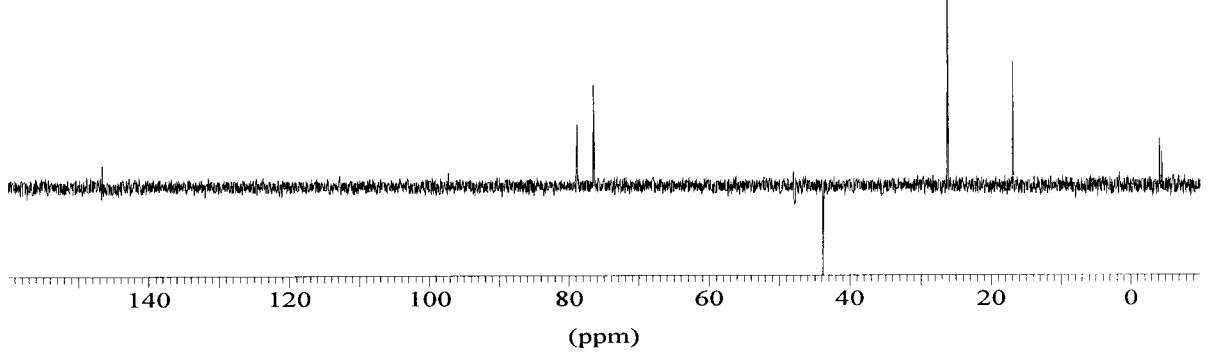
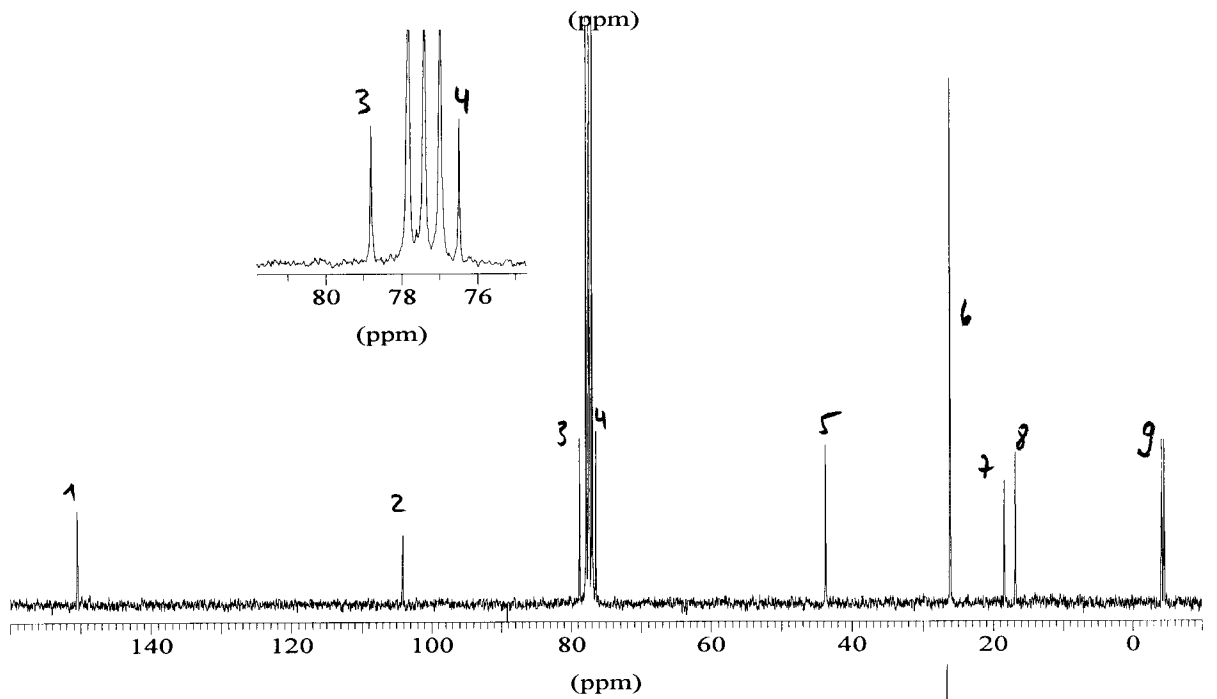
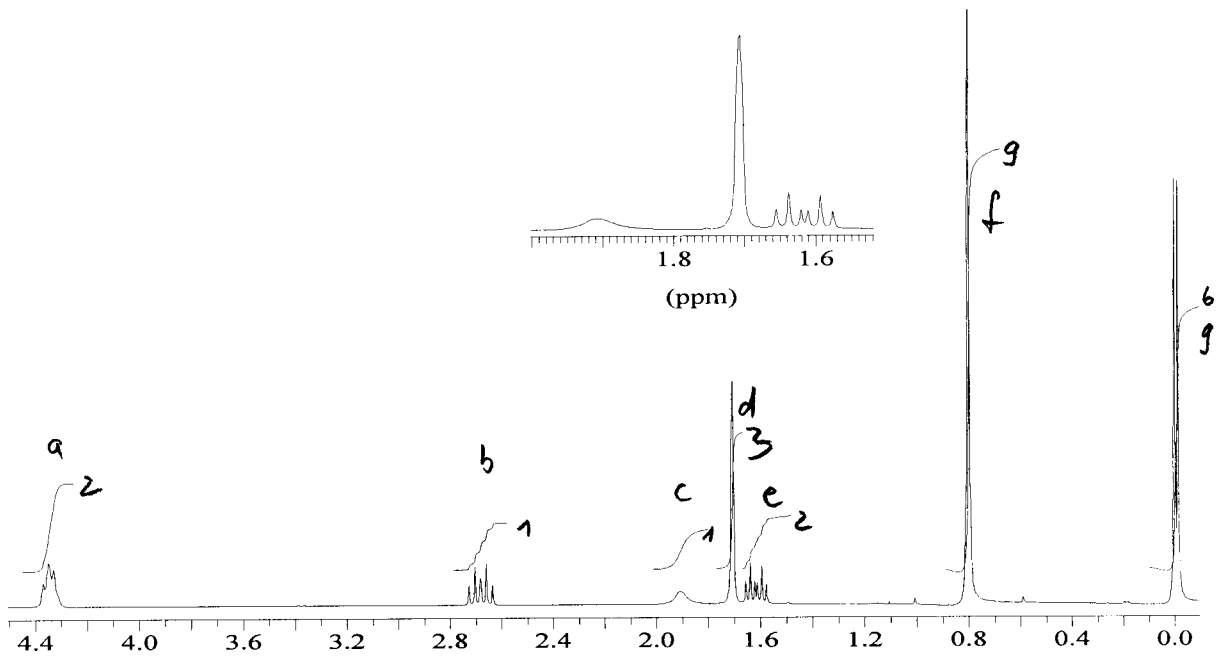
=> CH₃-gruppen am Si : diastereotop => unterschiedliche Verschiebung = 2 Signale

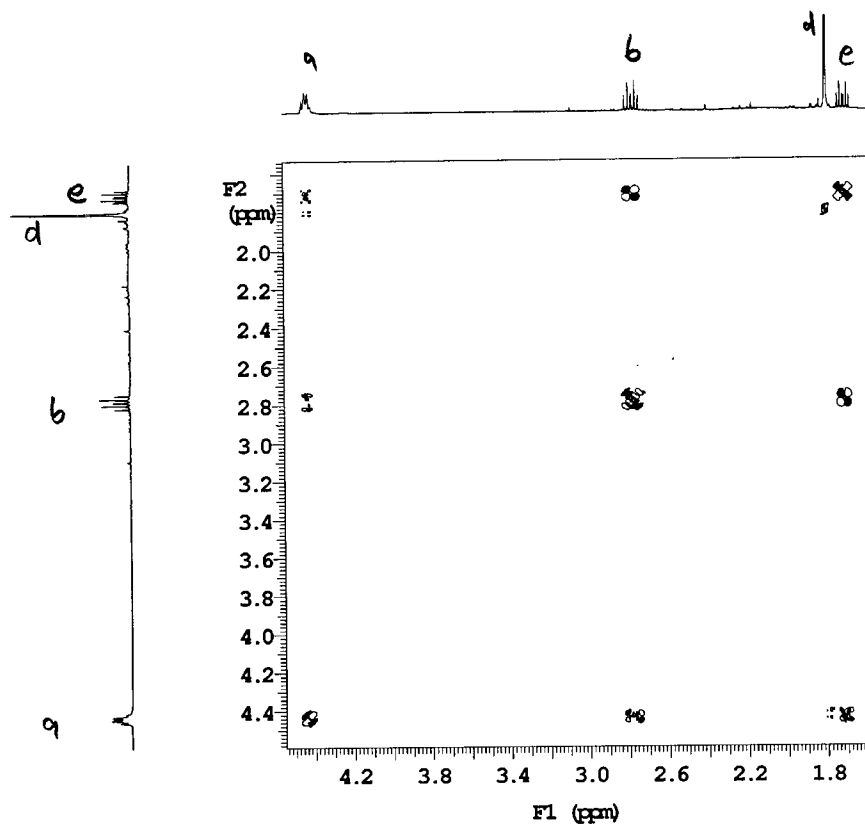
3. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die 4 Protonen am Ring. (nicht für OH). (4 P)



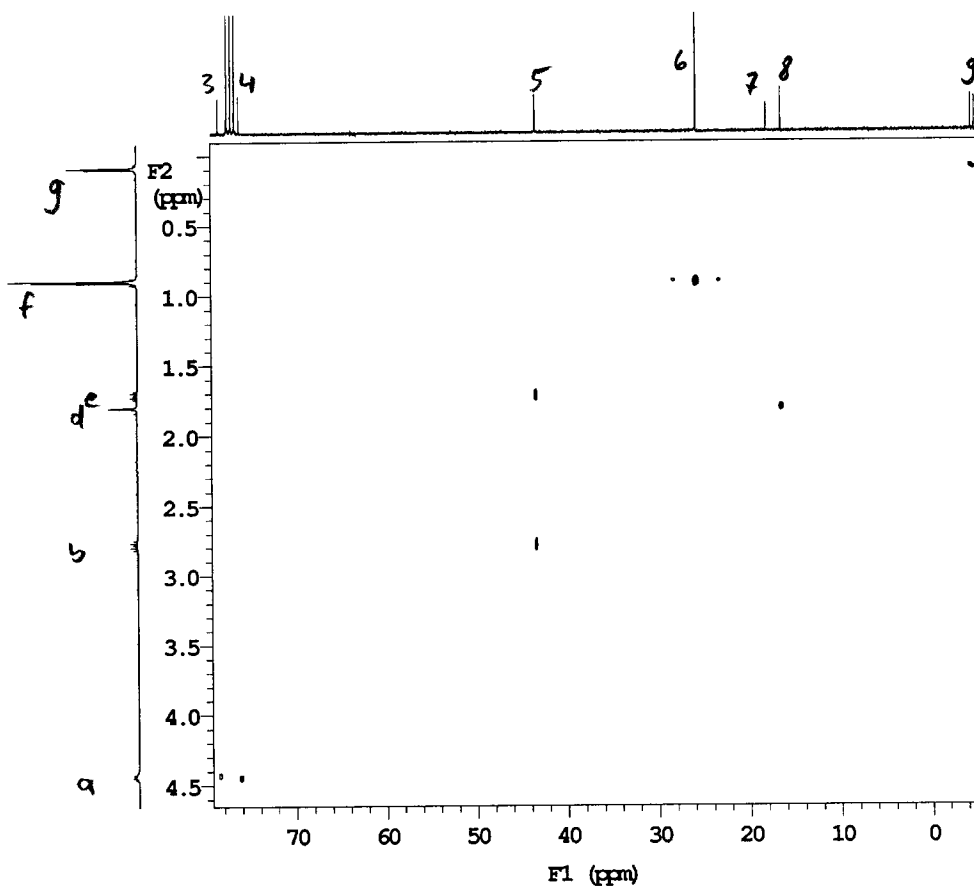
4. Geben Sie das Spinsystem an. Beachten Sie Punkt 2. (1 P)

A₉ B₃ C₃ EFGH J₃ X



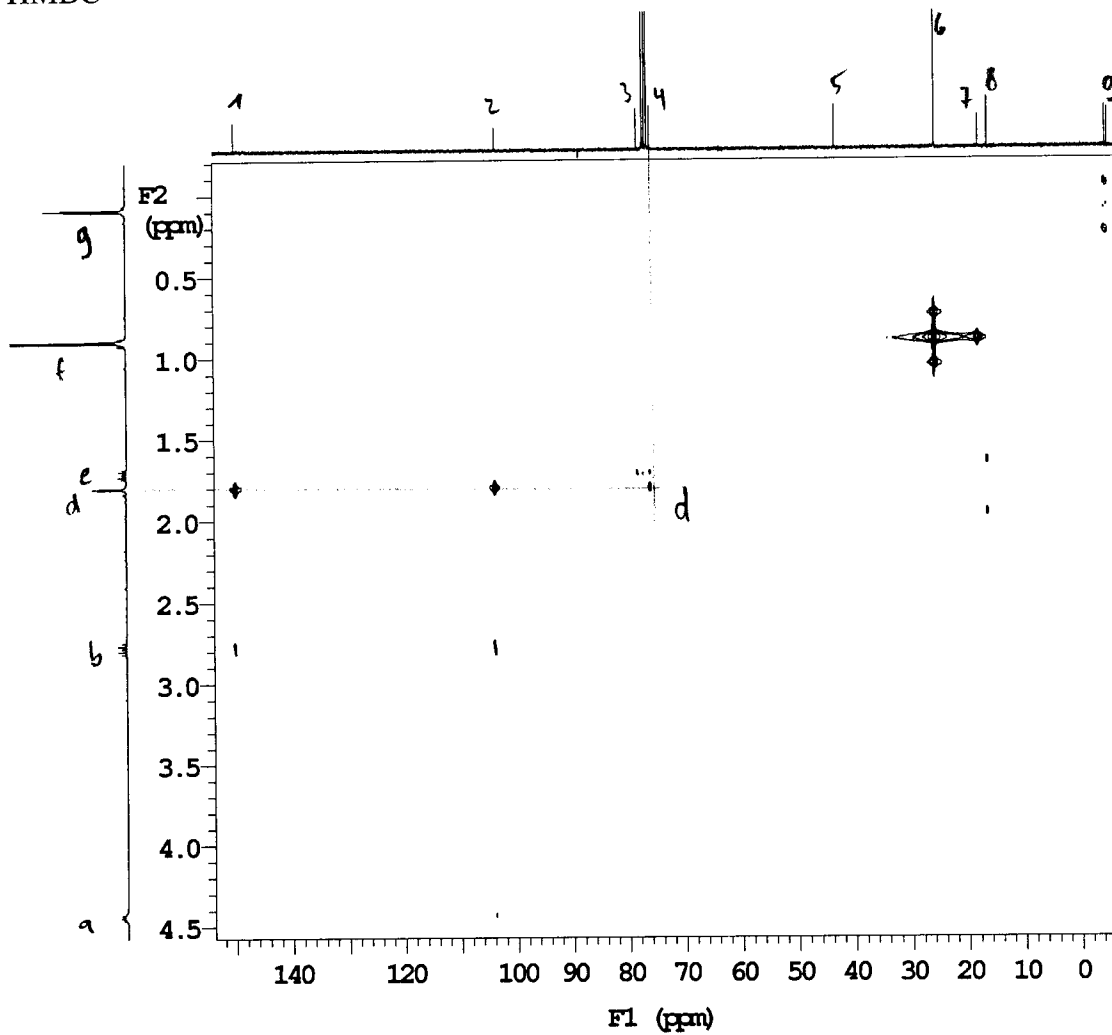


Cosy



HSQC

HMBC



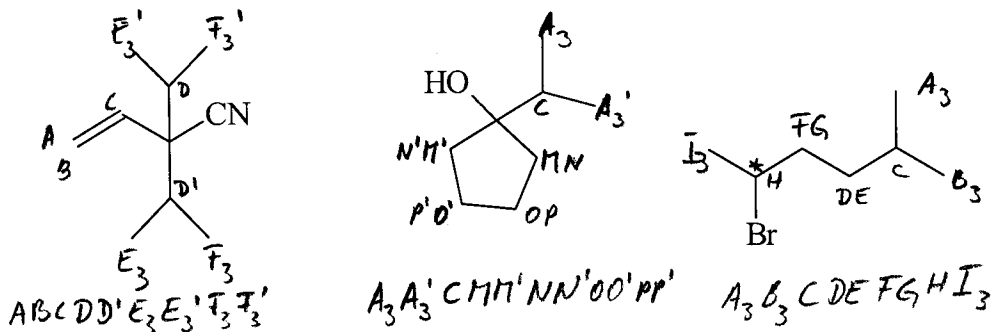
Frage 5: Theorie (10 Punkte)

1. Warum hat man in der NMR-Spektroskopie die Einheit ppm eingeführt?
Wie geht die Umrechnung von ppm nach Hz. (2 P)

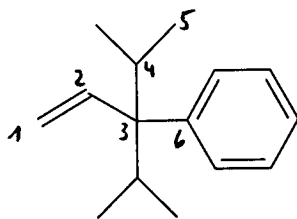
ppm \Rightarrow Geräte unabhängig

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu(\text{Hz})_{\text{Substanz}} - \nu(\text{Referenz})}{\nu(\text{Referenz})} \cdot 10^6$$

2. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (3 P)



3. Berechnen Sie die Inkremente für C-Atome 1 - 6. (3 P)



C(CH₃)₃

1 123.5 - 13.3 = 110.2 ppm

2 123.5 + 25.5 = 149.0 ppm

3 -2.3 + 2x9.1 + 4x9.4 + 22.3 + 22.3 = 98.1 ppm

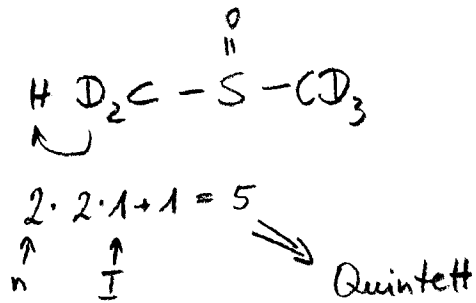
4 -2.3 + 3x9.1 + 9.4 + 2x2.5 + 8.5 + 6.9 = 44.8 ppm

5 -2.3 + 9.1 + 2x9.4 - 2.5 + 2x0.3 - 2.3 - 2.2 = 19.2 ppm

6 128.5 + 22.1 = 150.6 ppm

4. Zeichnen Sie die Signale (mit Multipllettstruktur), die man für das Lösungsmittel d_6 -DMSO (99 %ig) im ^1H -Spektrum (bei $\delta=2.49$ ppm) und im ^{13}C -Spektrum (bei $\delta=40$ ppm) erwartet. Erklärung! (2P)

^1H :



Koppl. Muster: $n \cdot 2 \cdot I + 1$
 ↑
 Spinquanten-
 ↓ zahl
 Nachbarn

$$I(\text{D}) = 1$$



^{13}C :

