

Spektroskopie und Beugung I (NMR) WS 2007/08 Nachholklausur

11.12.2007

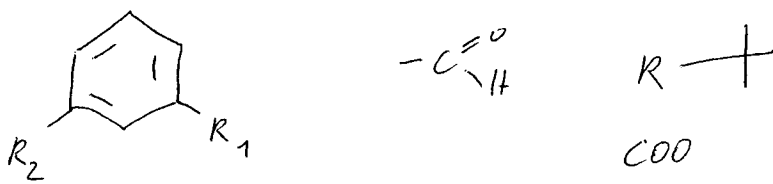
Frage 1: (9 Punkte)

Lösung

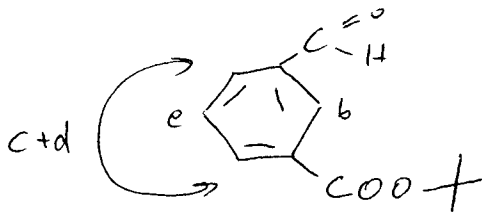
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{12}H_{14}O_3$.

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(24 - 14) = \underline{6}$$

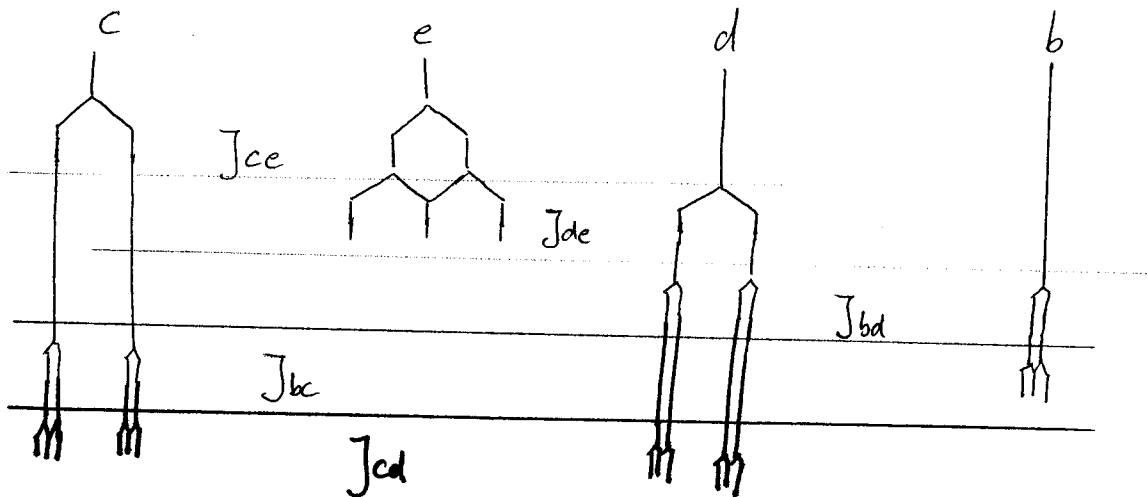
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (4 P)



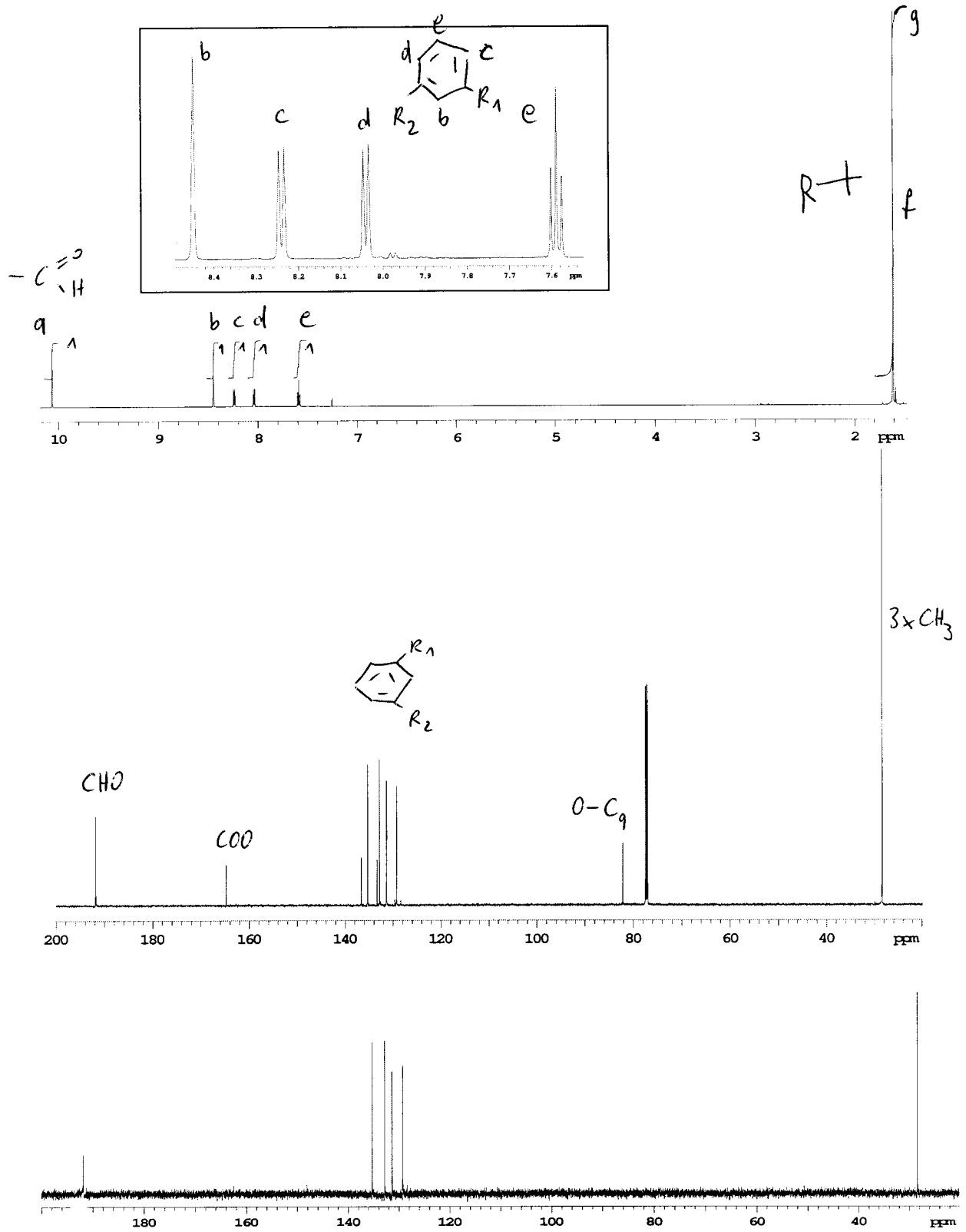
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



3. Zeichnen Sie den Splittingschlüssel für alle arom. Protonen incl. allen Fernkopplungen. (4 P)



manchmal koppelt auch die Aldehyd-Gruppe in den Ring

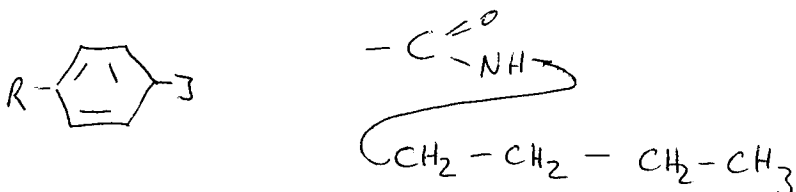


Frage 2: (8 Punkte)

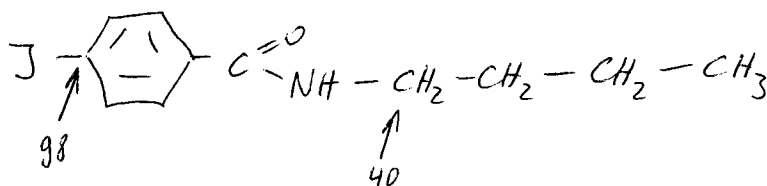
Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{14}NO$.

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2} (22 - 14 - 1 + 1) = \underline{\underline{5}}$$

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)

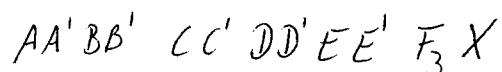


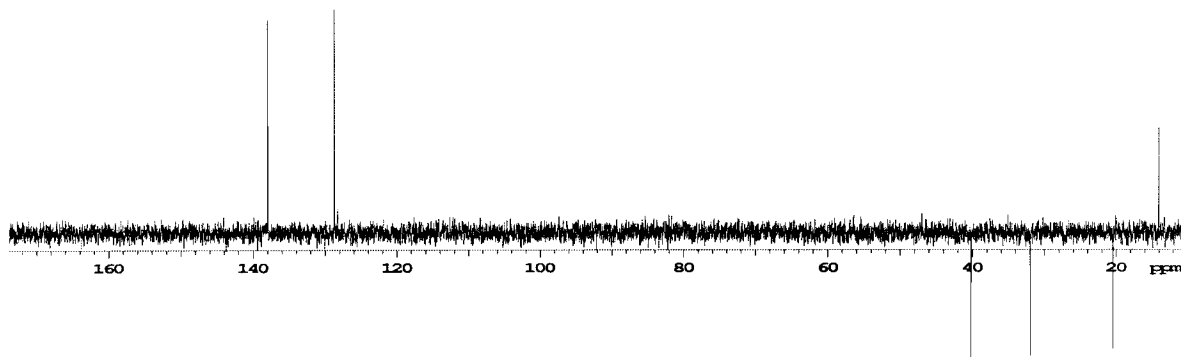
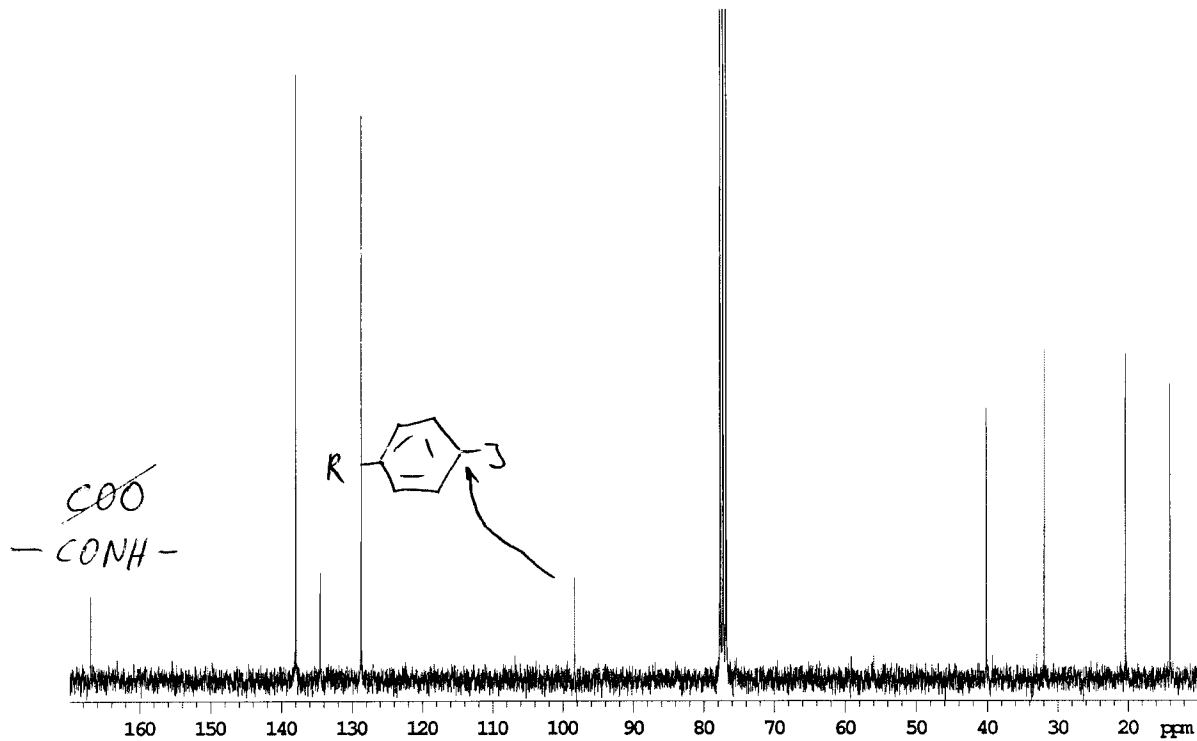
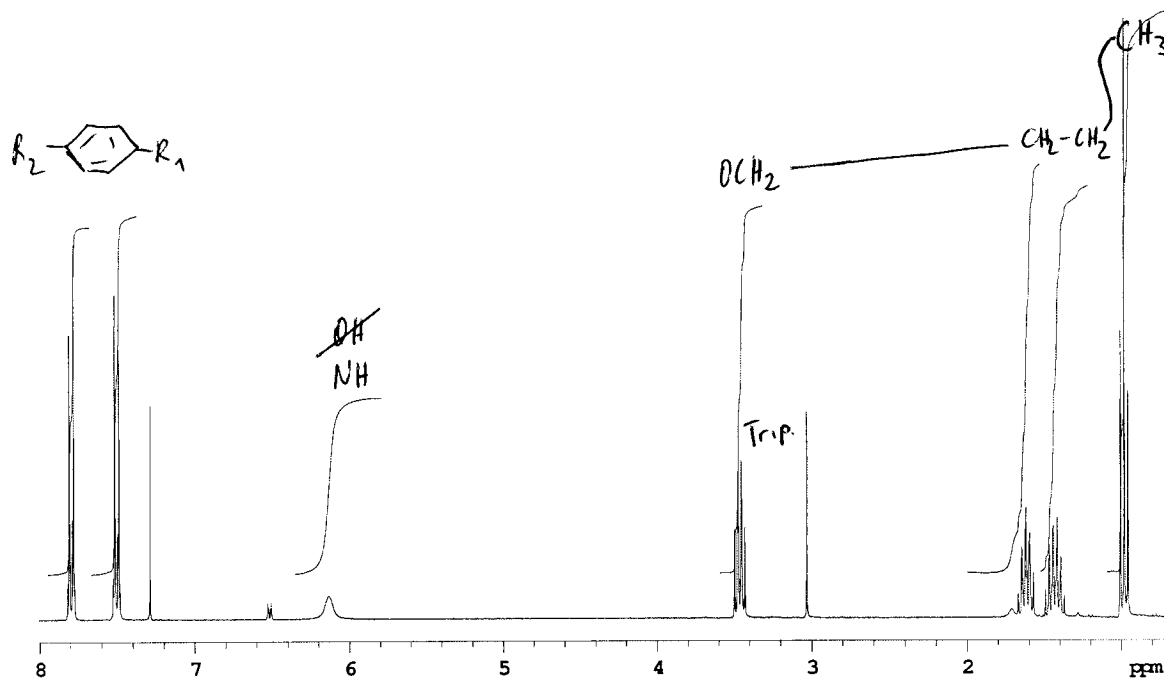
3. Ordnen Sie die C-Atome bei 98 ppm und 40 ppm zu und berechnen Sie die ^{13}C -Verschiebung für diese 2 C-Atome. (2 P)

$$98: 128,5 - 34,5 + 3,4 = 97,4 \text{ ppm}$$

$$40: -2,3 + 9,1 + 9,4 - 2,5 + 28,6 = 42,3 \text{ ppm}$$

4. Geben Sie das Spinsystem der Protonen an (1 P)





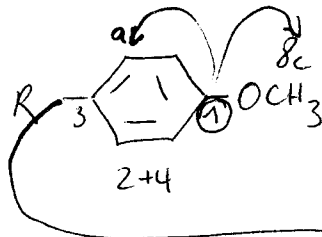
Frage 3: (11 Punkte)

Auf Seite 6 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{12}H_{14}O_2$.

$$DB\ddot{A} = 1 + \frac{1}{2} (24 - 14) = \underline{\underline{6}}$$

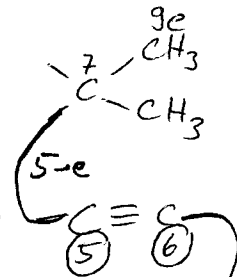
Hinweis: kein Carbonsäure-Derivat

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der NMR-Spektren?. (5 P)



OH 2 gleiche CH_3

$$2 \times C_9 + 2 DB\ddot{A} \Rightarrow$$

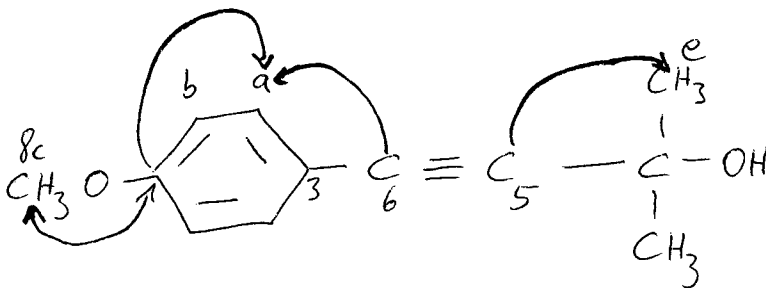


2. Ordnen Sie die ^{13}C -Signale 1, 5 und 6 zu und notieren Sie sich die sichtbaren Kopplungen im HMBC. (alles $^3J(C,H)$ -Kopplungen) (3 P)

6-a

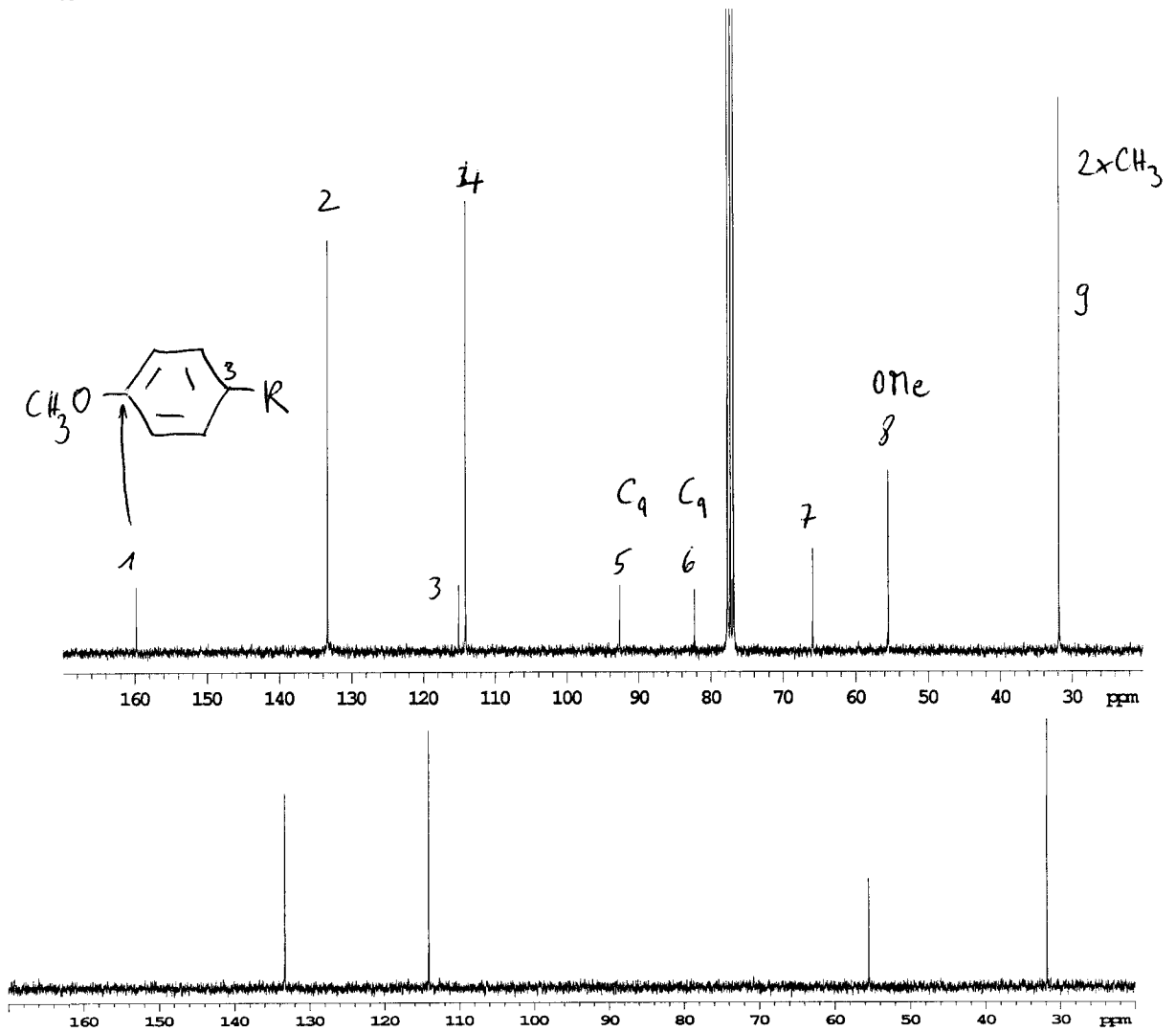
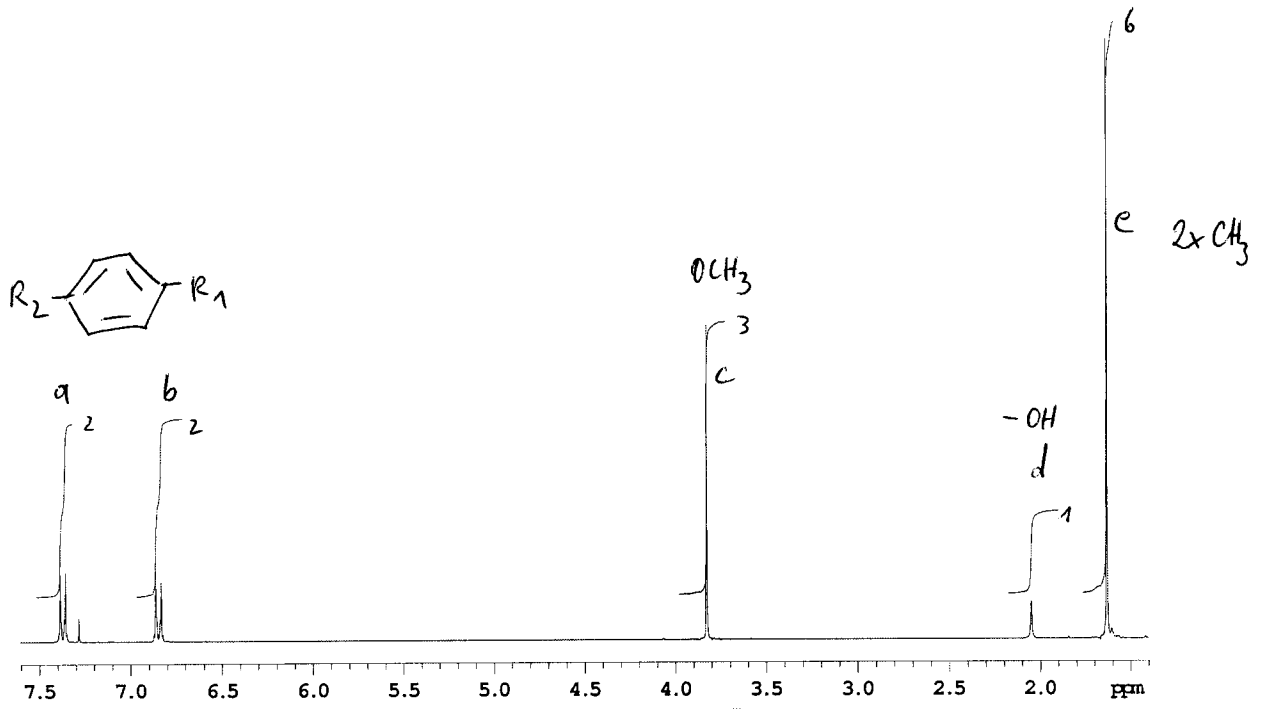
C-Atome	Koppelt mit
1	c, a
5	e
6	a

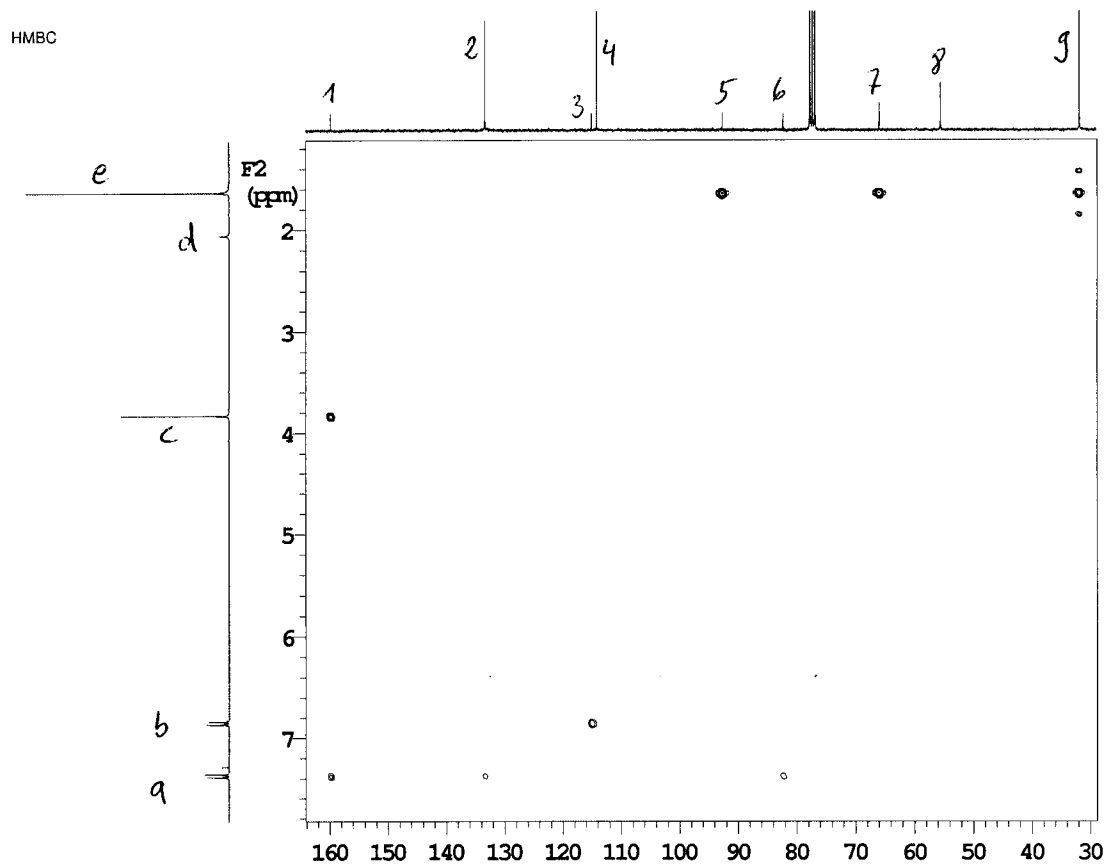
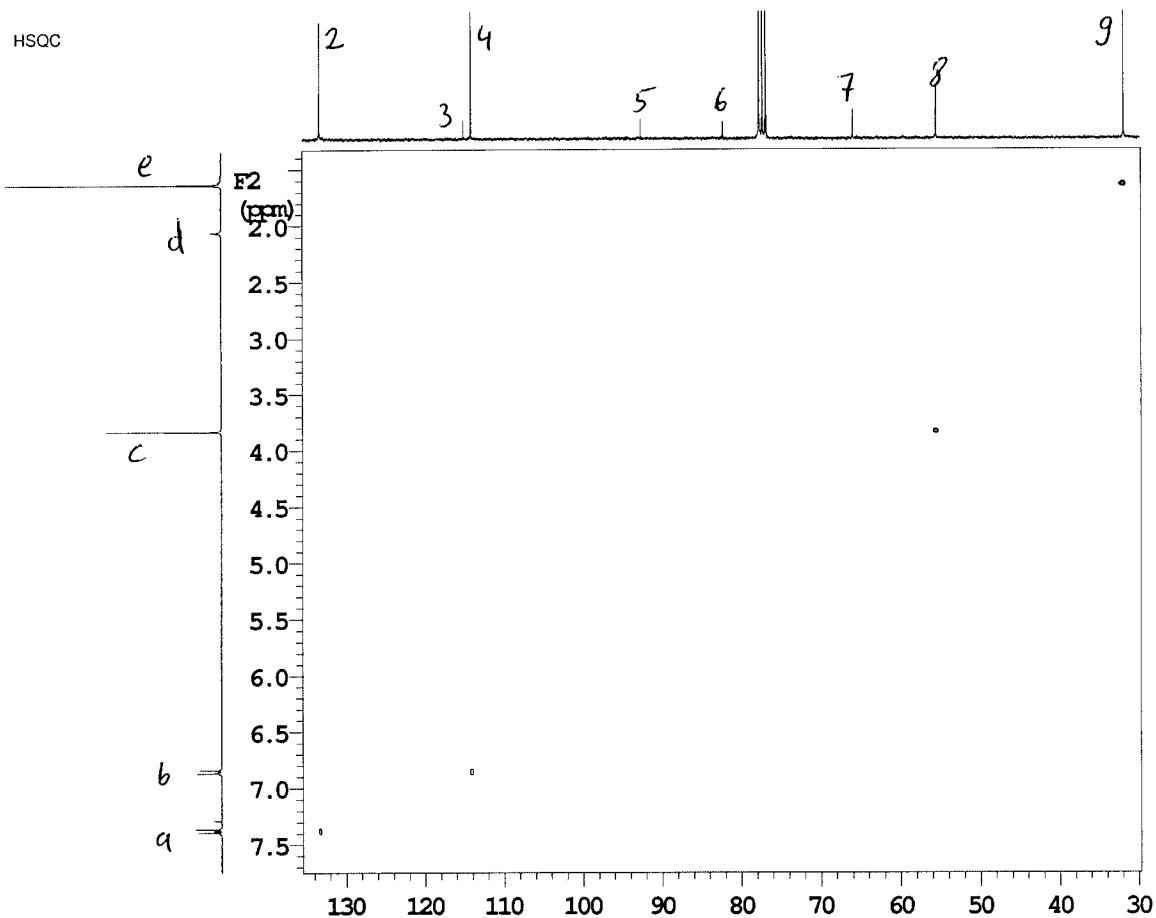
3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (2 P)



4. Ordnen Sie die ^{13}C -Atome 1, 5 und 6 zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem Sie im HMBC sichtbare Kopplungen in Ihr Molekül einzeichnen. (1 P)

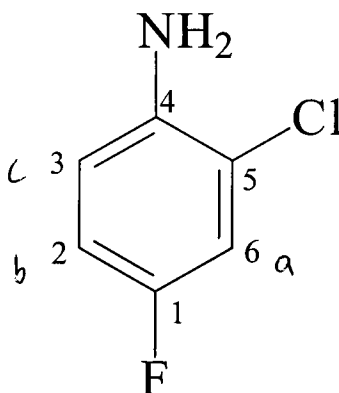
siehe 3.





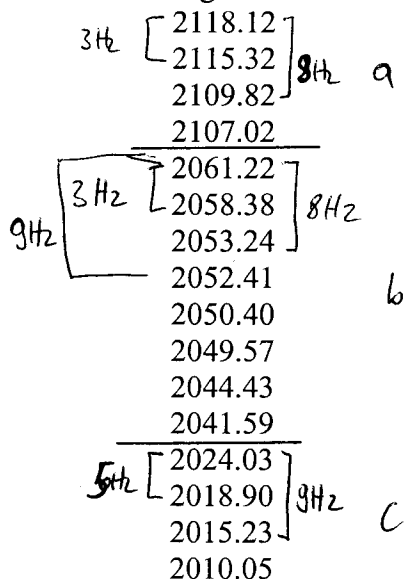
Frage 4: (13 Punkte)

Auf Seite 11 sind die NMR-Spektren dieser Verbindung gegeben:

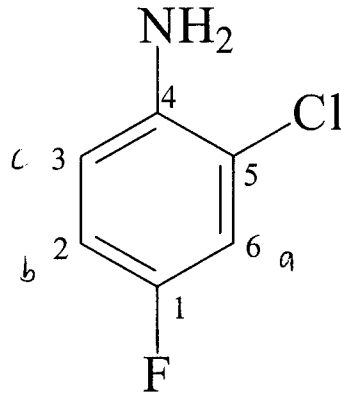


1. Ordnen Sie alle 6 C-Atome Ihrem ¹³C-Spektrum zu. (6 P)

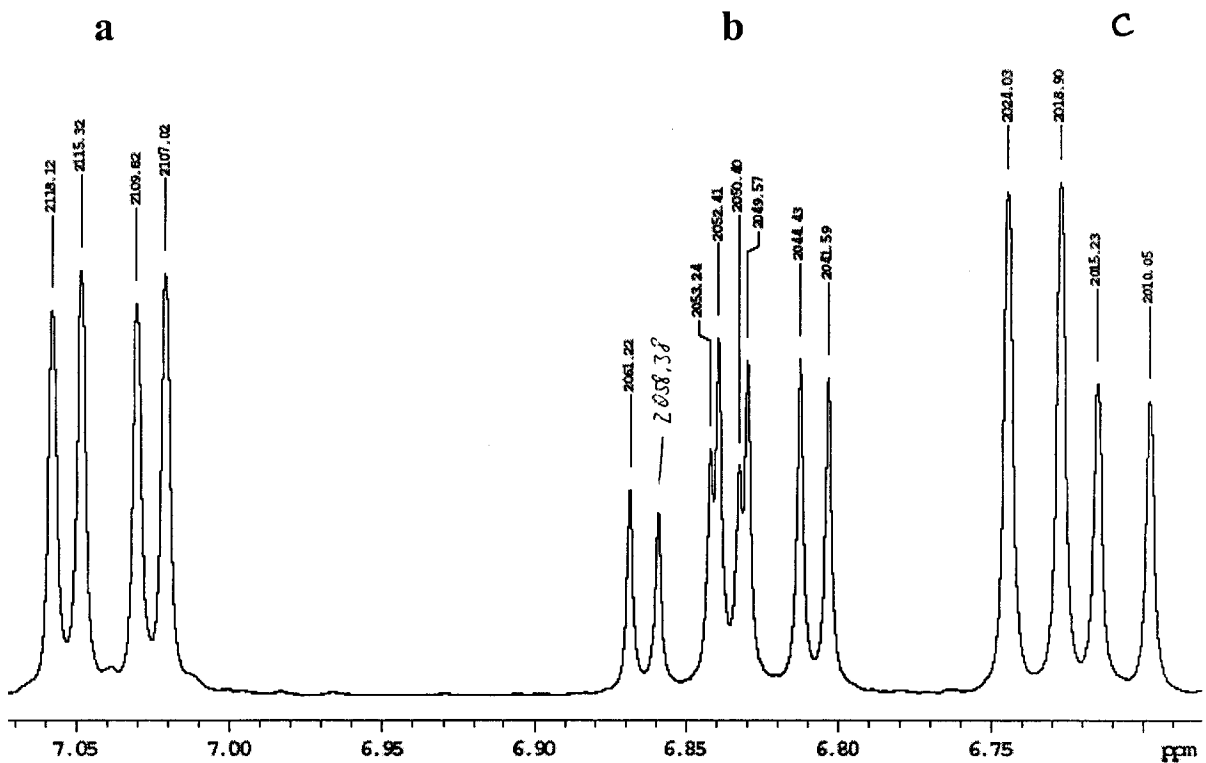
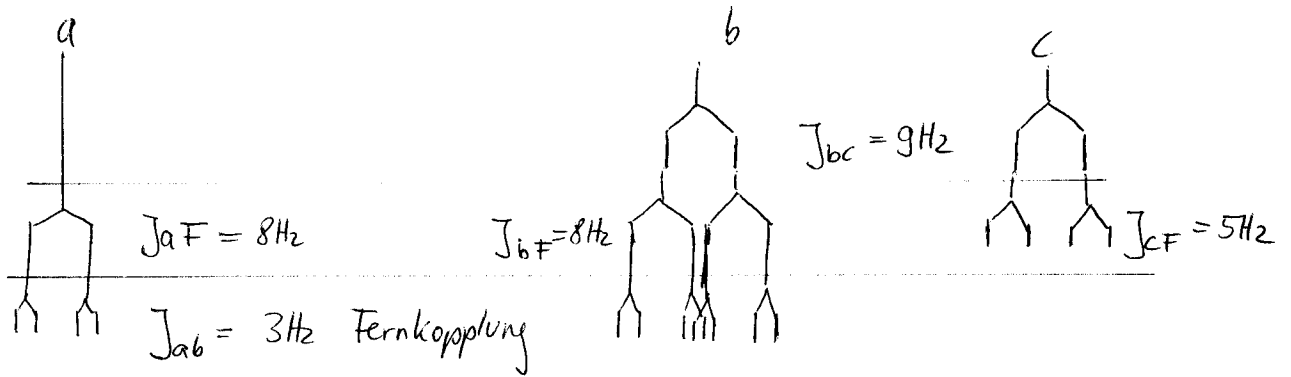
Signale von nächster Seite:



Fernkopplung a-b 3 Hz

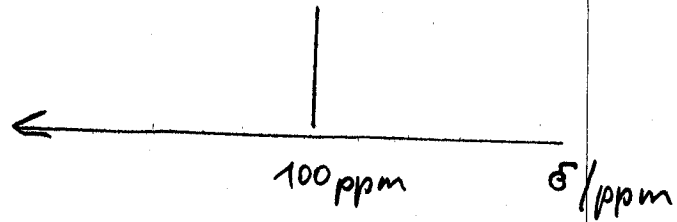


2. Ordnen Sie die Protonen zu. (1 P)
3. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die Protonen (1 Hz = 1mm). Bestimmen Sie alle Kopplungskonstanten. ($^3J_{F,H} = 9 \text{ Hz}$, $^4J_{F,H} = 5 \text{ Hz}$) (5 P)
4. Auf welchem Gerät wurde das Spektrum gemessen? (1 P) $7 \text{ ppm} \approx 2100 \text{ Hz} \Rightarrow 300 \text{ MHz}$

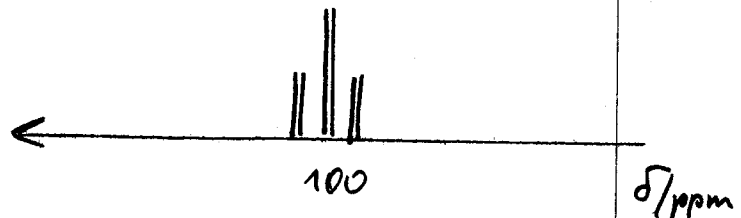


5. Zeichnen Sie das F-Spektrum (Ohne und mit Protonen-Entkopplung, $\delta=100$ ppm)
 → 2 Spektren zeichnen. (4 P)

^{19}F (Protonen entkoppelt)



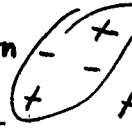
^{19}F (^1H gekoppelt)

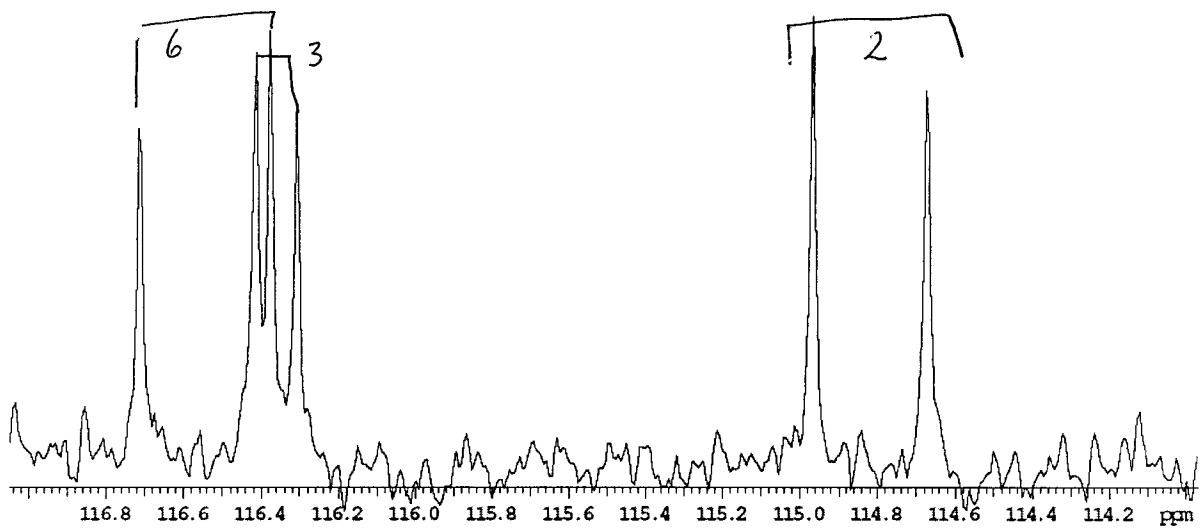
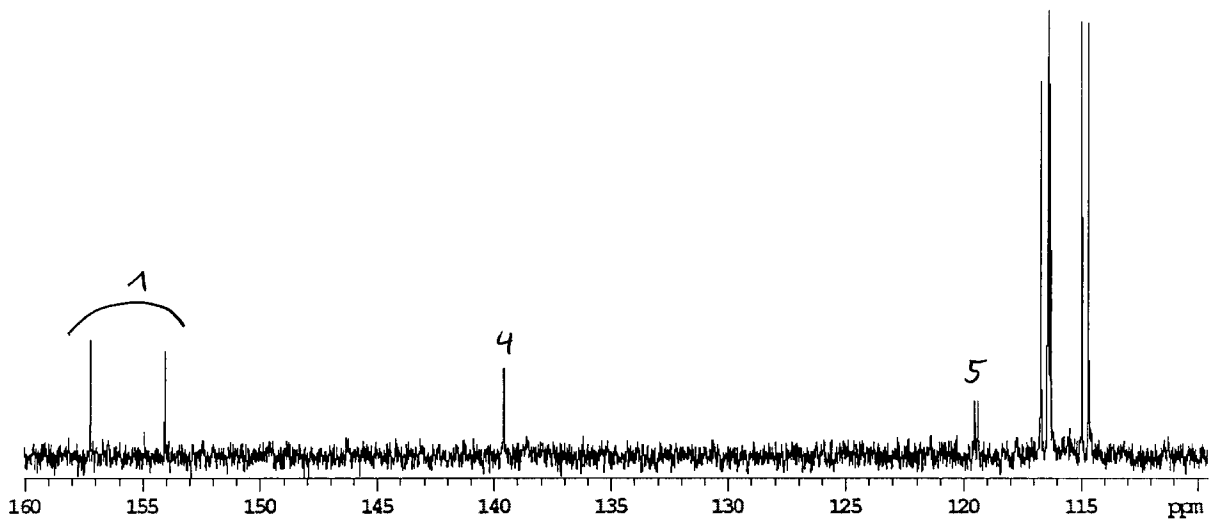
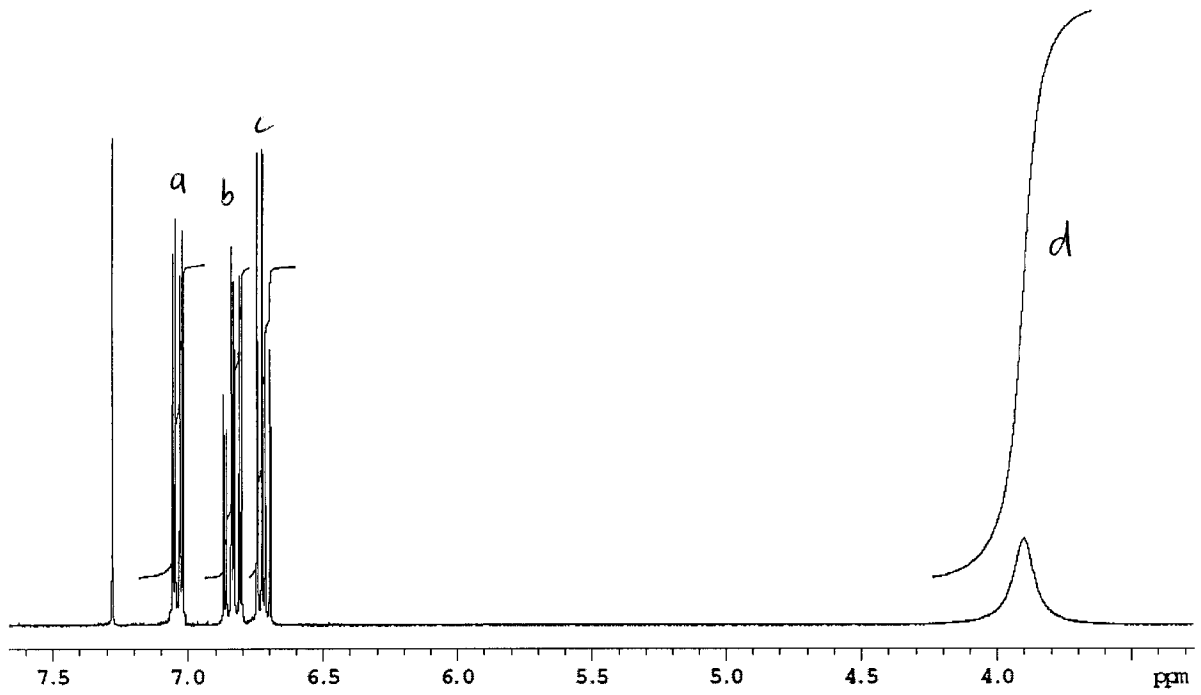


2 benachbarte H_s → Triplett
 1 H in Meta Stellung → kleines
 Doublett

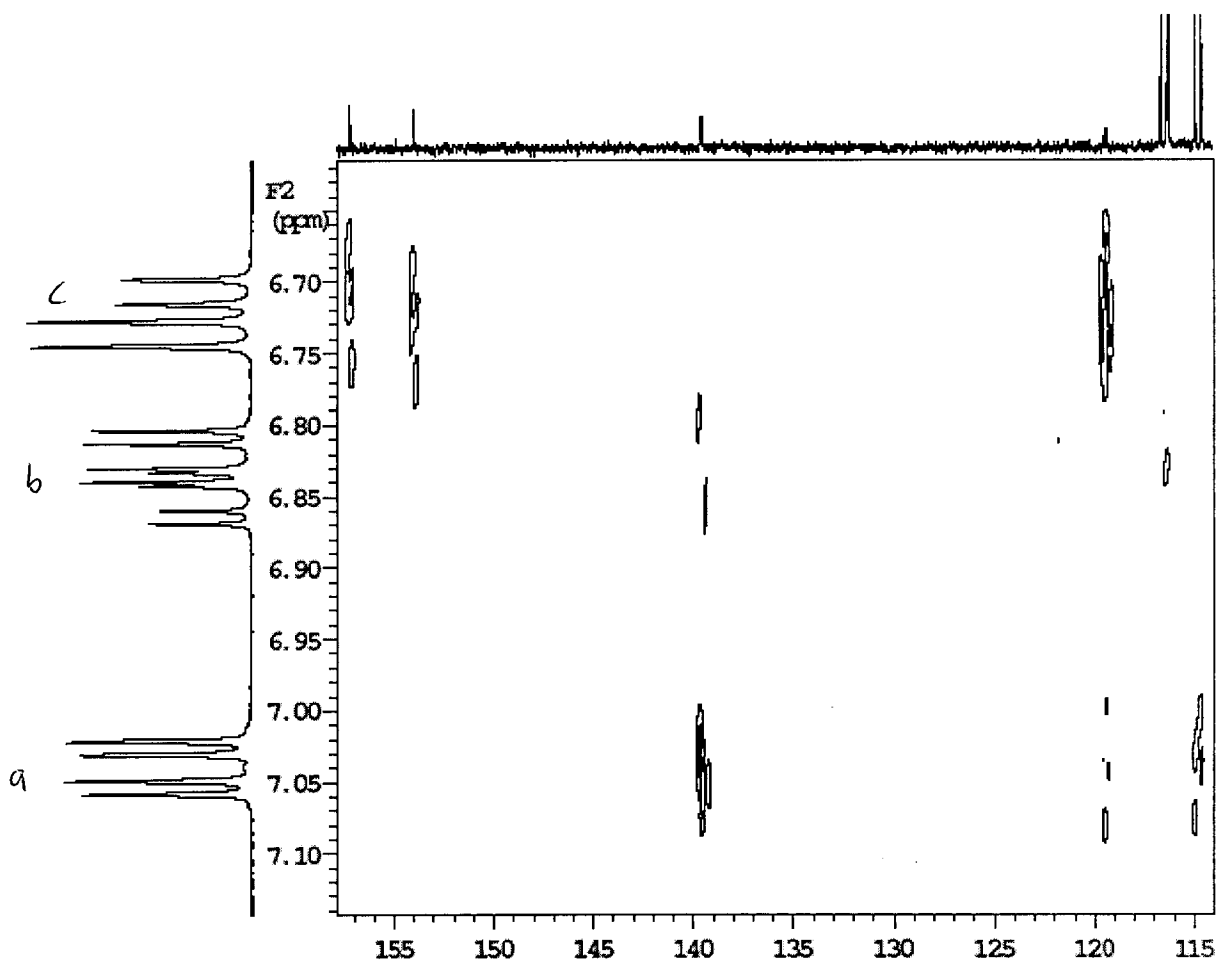
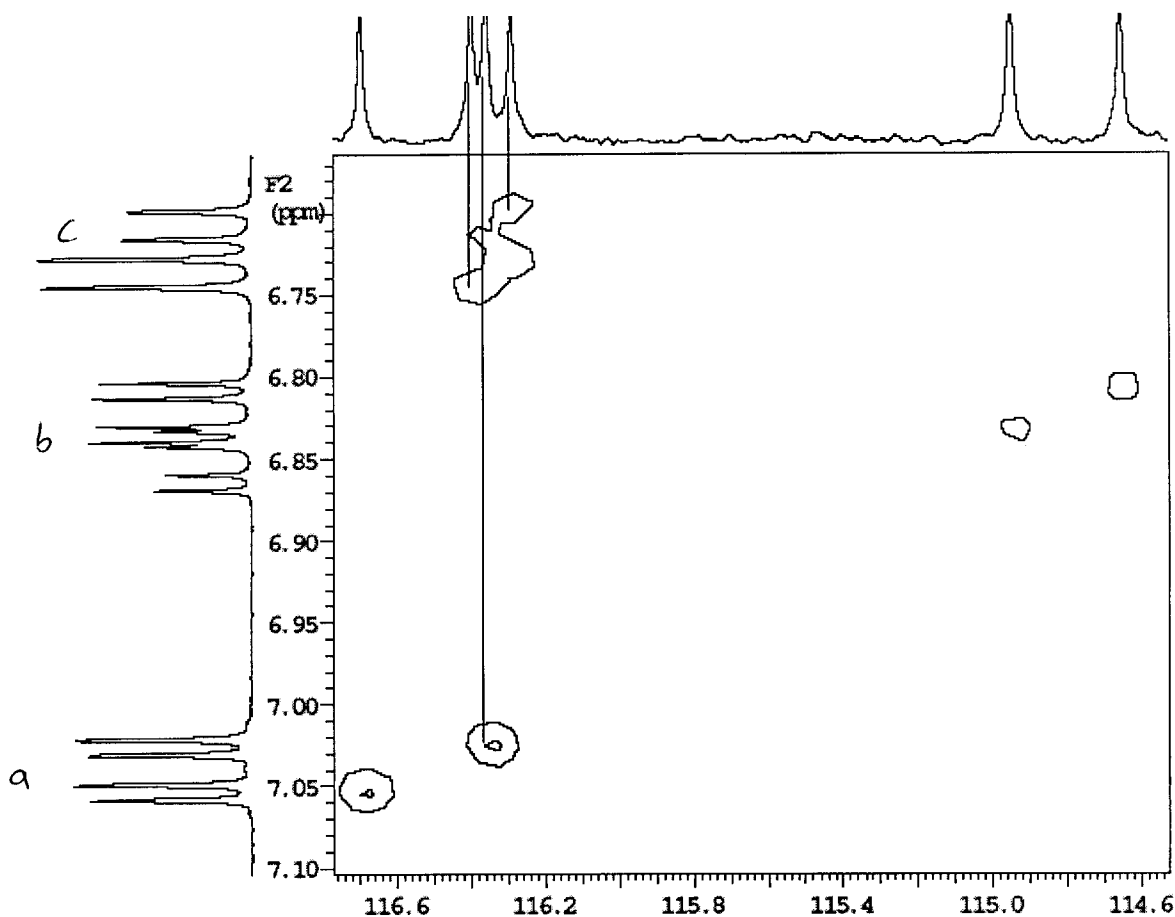
6. Warum sieht man die Kopplung zu F, aber nicht zu Cl? (1 P)

F und Cl haben einen Spin: $I \geq 1/2$. → Im NMR meßbar

Cl ist allerdings ein Quadrupol-Kern  d.h. die elektrische Kernladung ist nicht spherisch verteilt. Es 'reagiert' deshalb auf das Elektro-/Magnetfeld mit schneller, molekularer Rotation. Dadurch kann ein benachbarter Kern nicht feststellen, ob Cl parallel oder antiparallelen Spin hat → keine Aufspaltung.



¹³C-Vergrößerung und Dept



Frage 5: Theorie (9 Punkte)

1. Warum sollte das Lösungsmittel in der NMR-Spektroskopie deuteriert sein? Nenn^{en} Sie zwei wichtige Gründe (2 P)

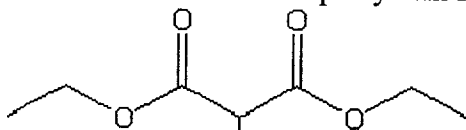
- Mit Hilfe des D-Signals kann das Gerät die Stabilität und Homogenität überprüfen und notfalls korrigieren
- Lsgmittel-Signal im ¹H sehr klein (nur durch protonierte Verunreinigung!) 100% deut. Lsgmittel gibt kein Signal.

2. Was sind Einstrahllexperimente? Nennen Sie 2 Anwendungsbeispiele (4 P)

↳ man strahlt an bestimmten Stellen im ¹H-Spektrum ein und beobachtet die Wirkung

- ¹H-Einstrahl exp.: man strahlt auf 1 Proton^A ein. Die benachbarten Protonen verlieren die Kopplung zu A. Räumlich in der Nähe von A sitzende Protonen merken NOE (Nuclear Overhauser-Effekt) → größeres Signal
- ¹³C (¹H-entkoppelt) Einstrahlen in gesamten ¹H-Bereich. ¹³C-Signale mit ¹H in der Nähe merken NOE → größeres Signal

3. Bestimmen Sie das Spinsystem folgender Verbindungen (3P)



AA'BB'X

