

Spektroskopie und Beugung I (NMR) SS 2008 Klausur

30.07.2008

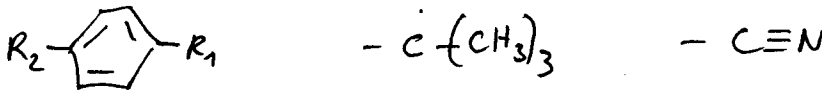
Lösung

Frage 1: (6 Punkte)

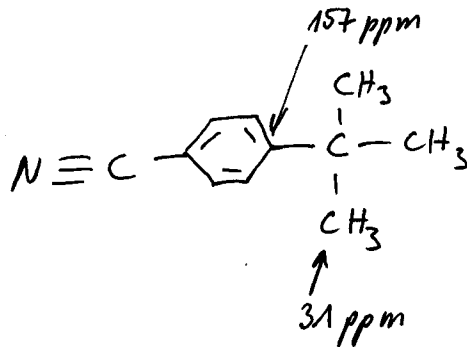
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{13}N$.

$$DBA = 1 + \frac{1}{2} (22 - 13 + 1) = 6$$

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



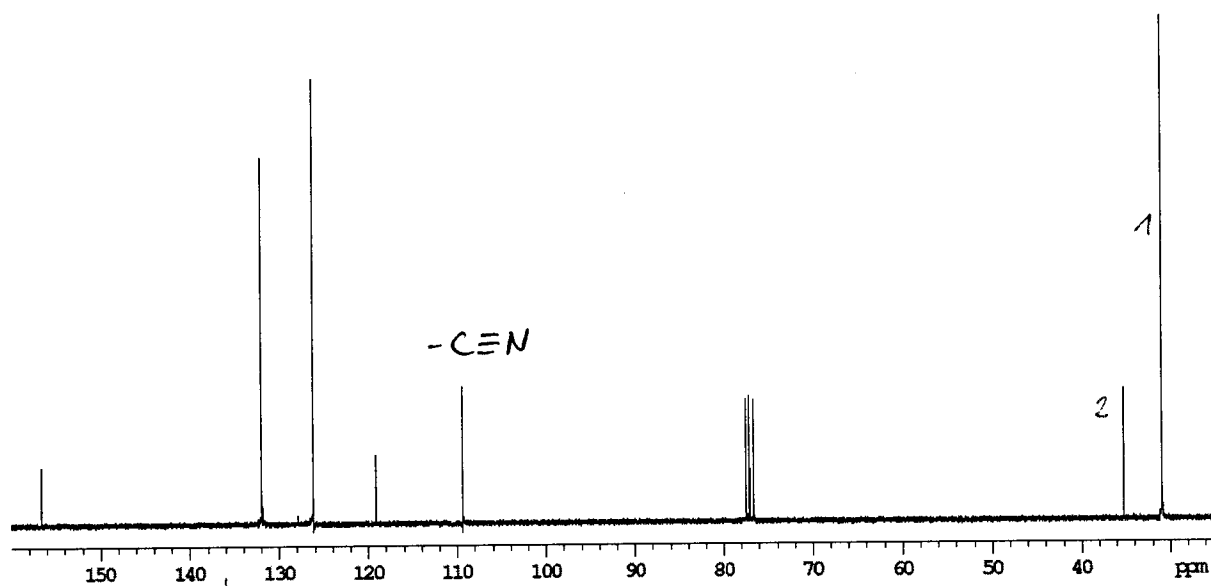
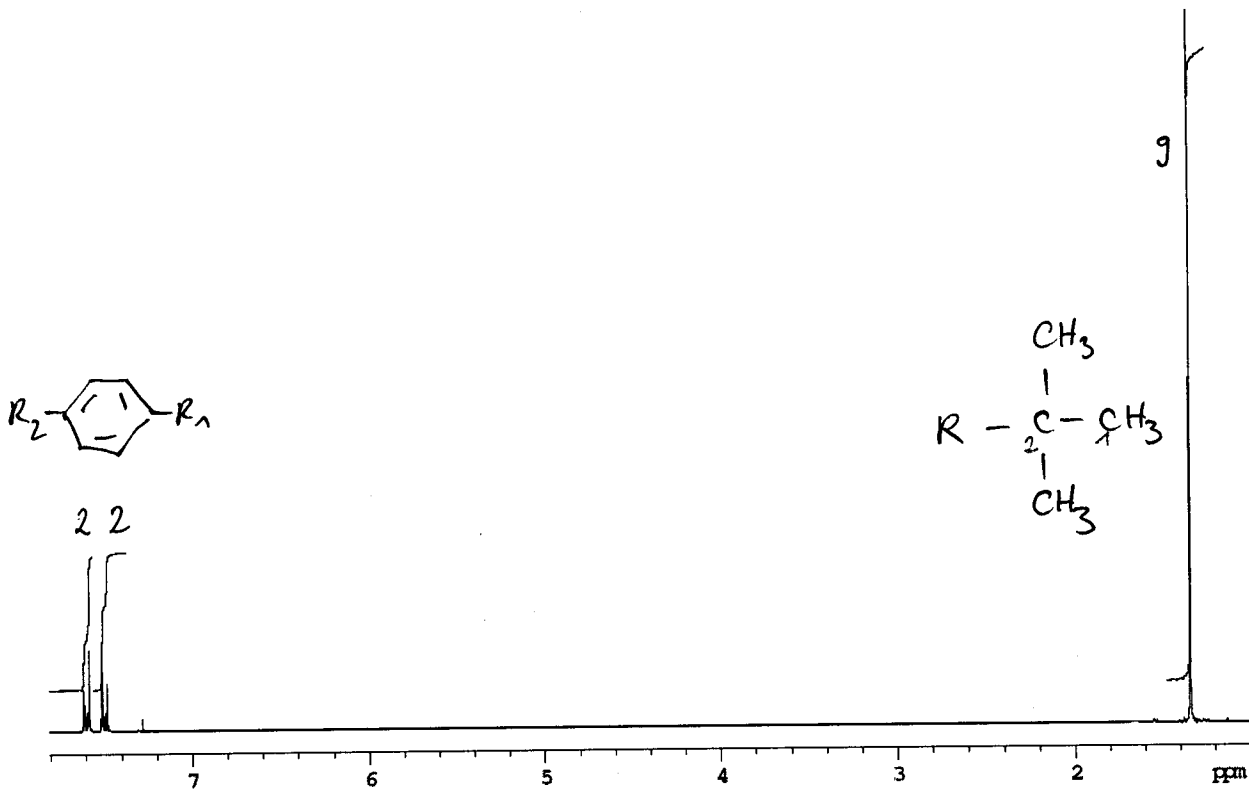
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



3. Ordnen Sie die ^{13}C -Signale bei 157 ppm und 31 ppm zu und berechnen Sie deren Inkremente. (2 P)
Verschiebung mit Hilfe der Inkremententabellen.

$$31 \text{ ppm: } -2.3 + 9.1 + 2 \cdot 9.4 + 8.6 = 34.2 \text{ ppm}$$

$$157 \text{ ppm: } 128.5 + 22.1 + 4.3 = 154.9 \text{ ppm}$$



Aromat

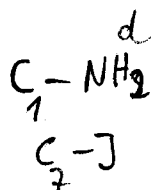
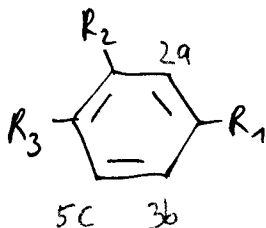
Aromat

Frage 2: (11 Punkte)

Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_7H_5IN_2$.

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2} (14 - 5 - 1 + 2) = \underline{6}$$

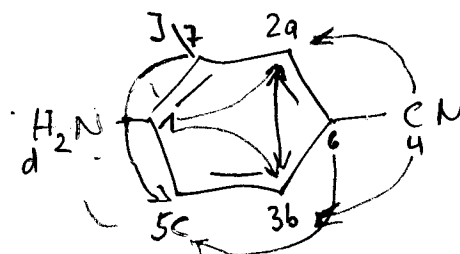
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)



$$C + N + 2DBA'$$

$$\Rightarrow -C \equiv N$$

2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu.
 3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. Im HMBC sind nur $^3J(C,H)$ -Kopplungen sichtbar. (1 P)



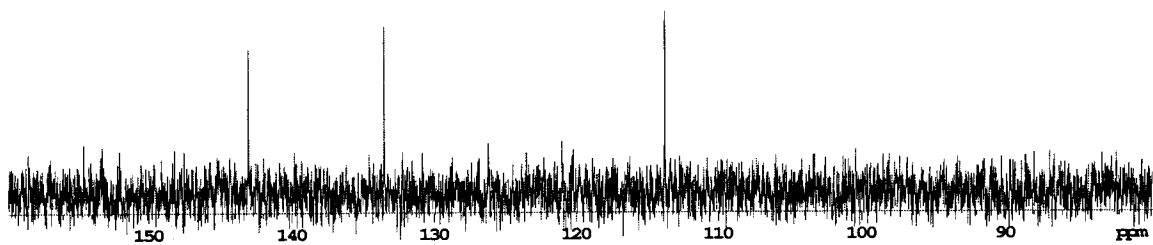
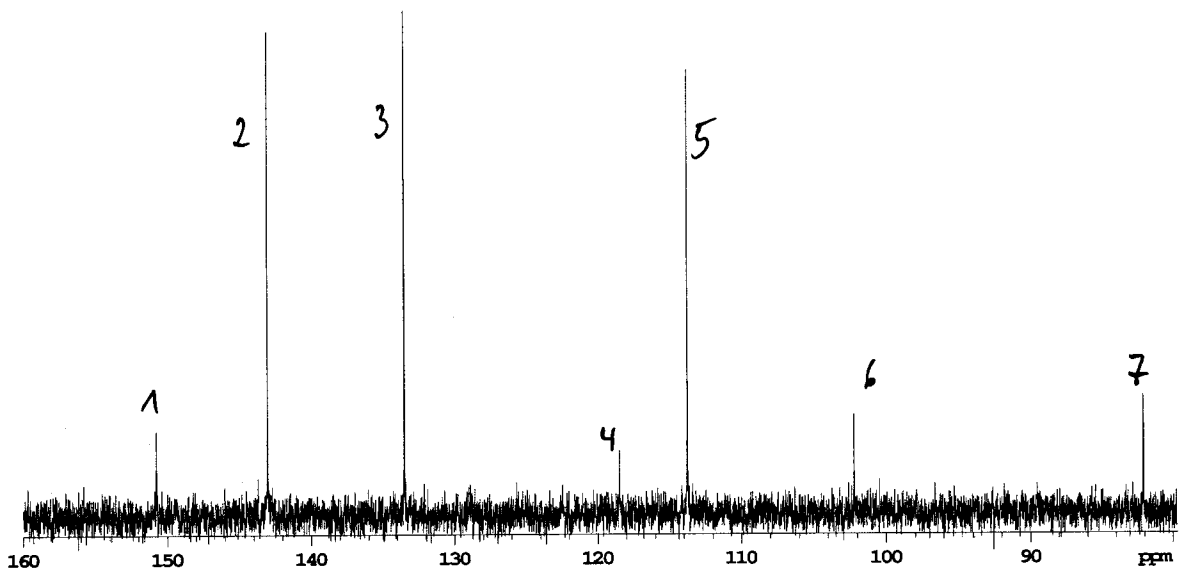
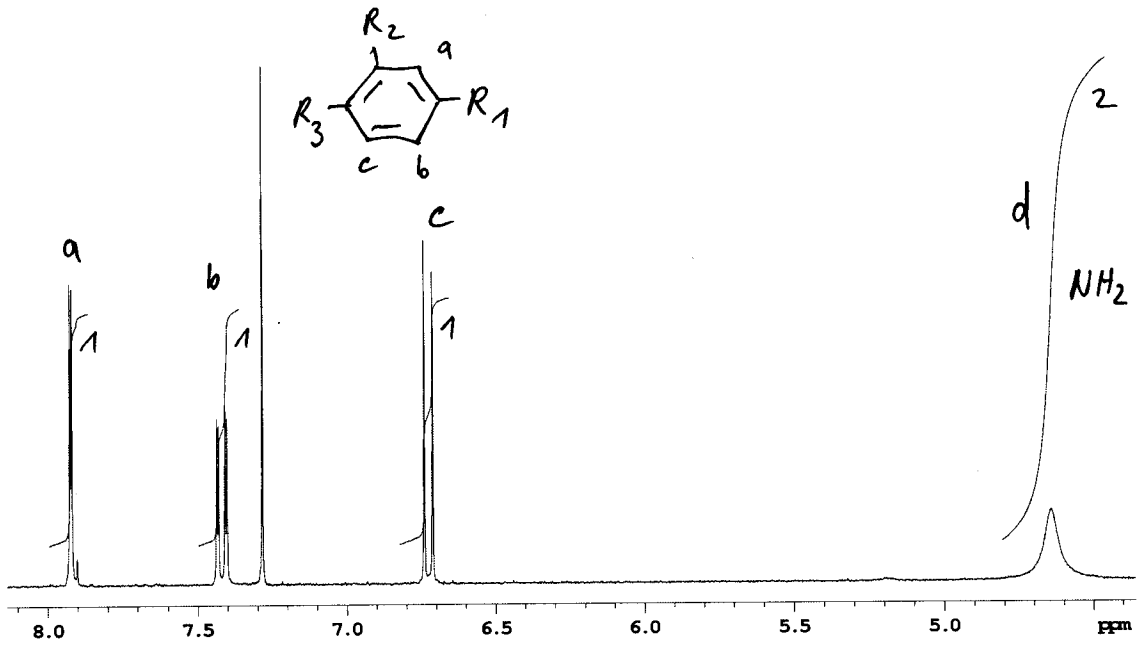
- 11 - a, b
- 12 - b
- 13 - a
- 14 - a, b
- 16 - c
- 17 - c

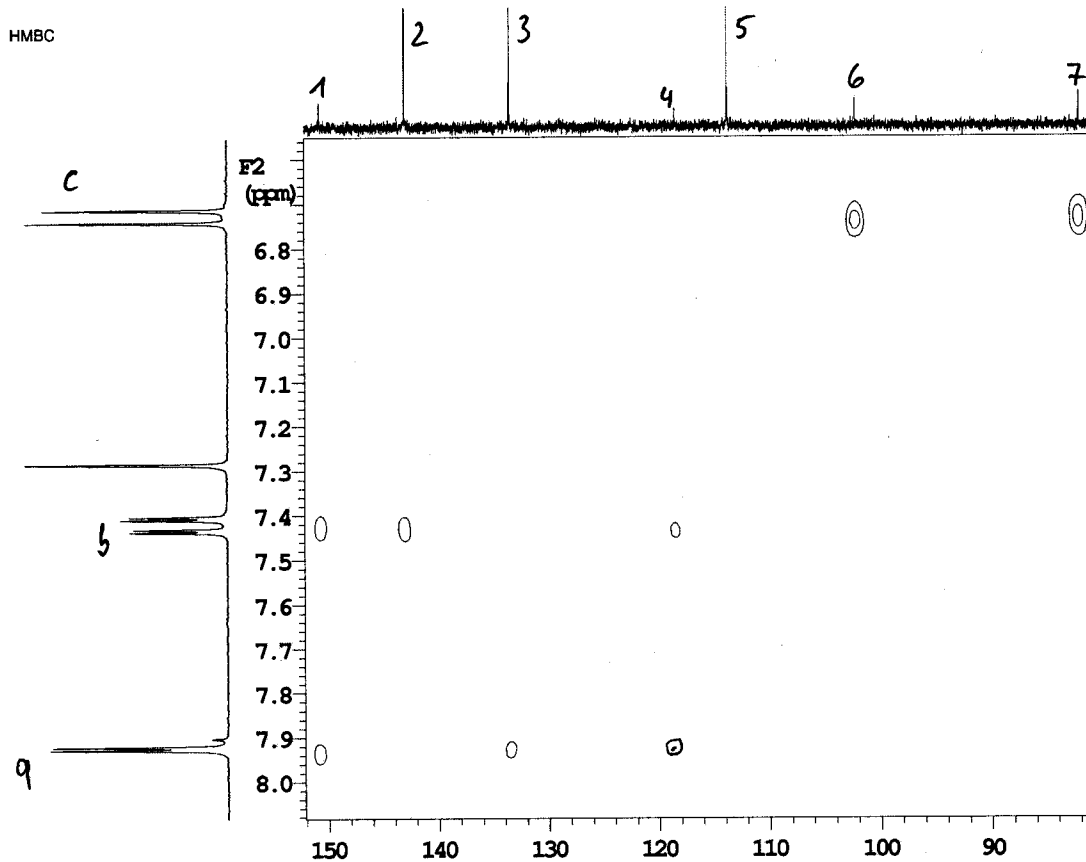
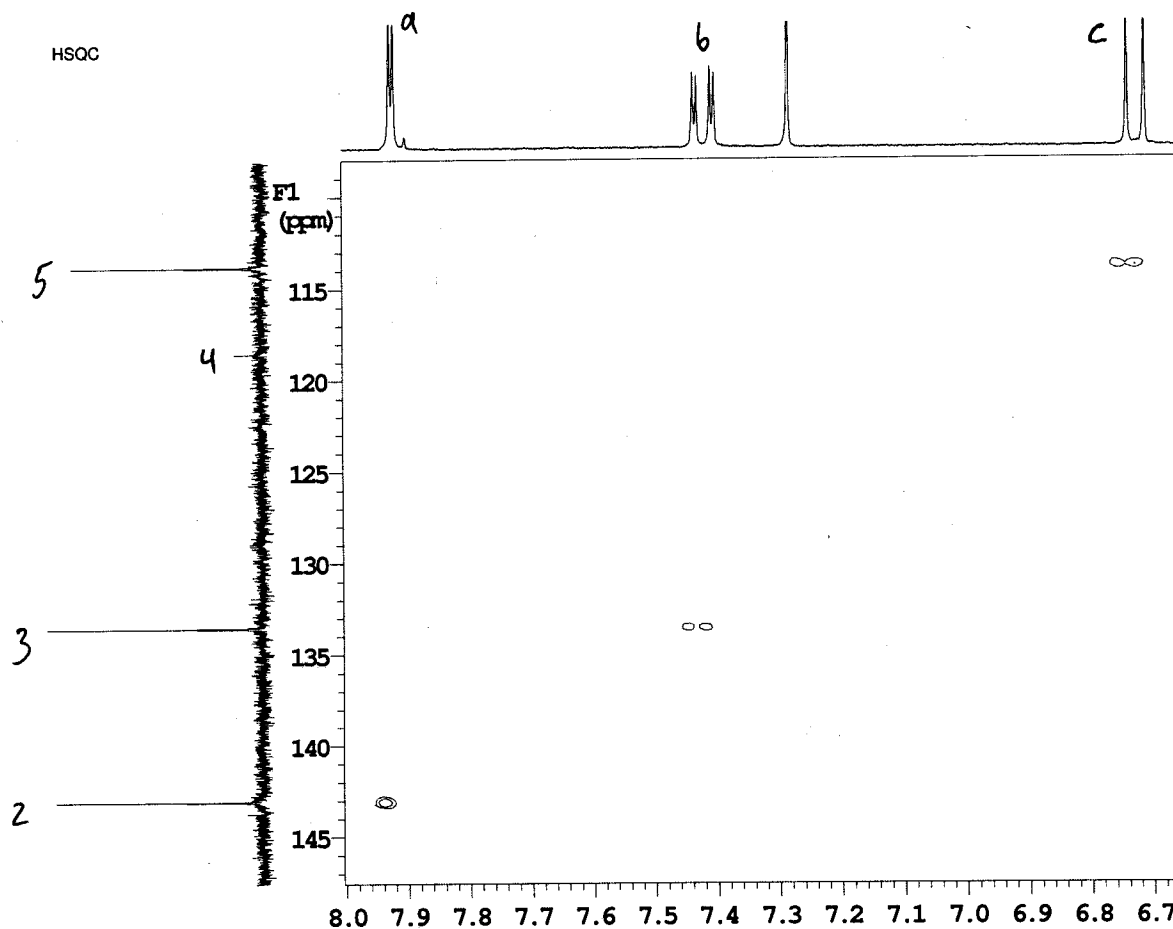
4. Ordnen Sie alle Signale zu. (4 P)

5. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbaren Kopplungen (nur $^3J(C,H)$ -Kopplungen) in das Molekül ein. Verwenden Sie verschiedene Farben (3 P)

Proton koppelt zu ^{13}C

- a → 1, 3, 4
- b → 1, 2, 4
- c → 6, 7



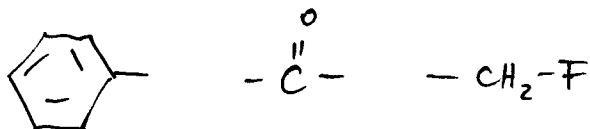


Frage 3: (7 Punkte)

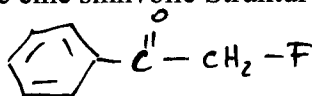
Auf Seite 7 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: C_8H_7OF .

$$DBA = 1 + \frac{1}{2} (16 - 7 - 1) = \underline{5}$$

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

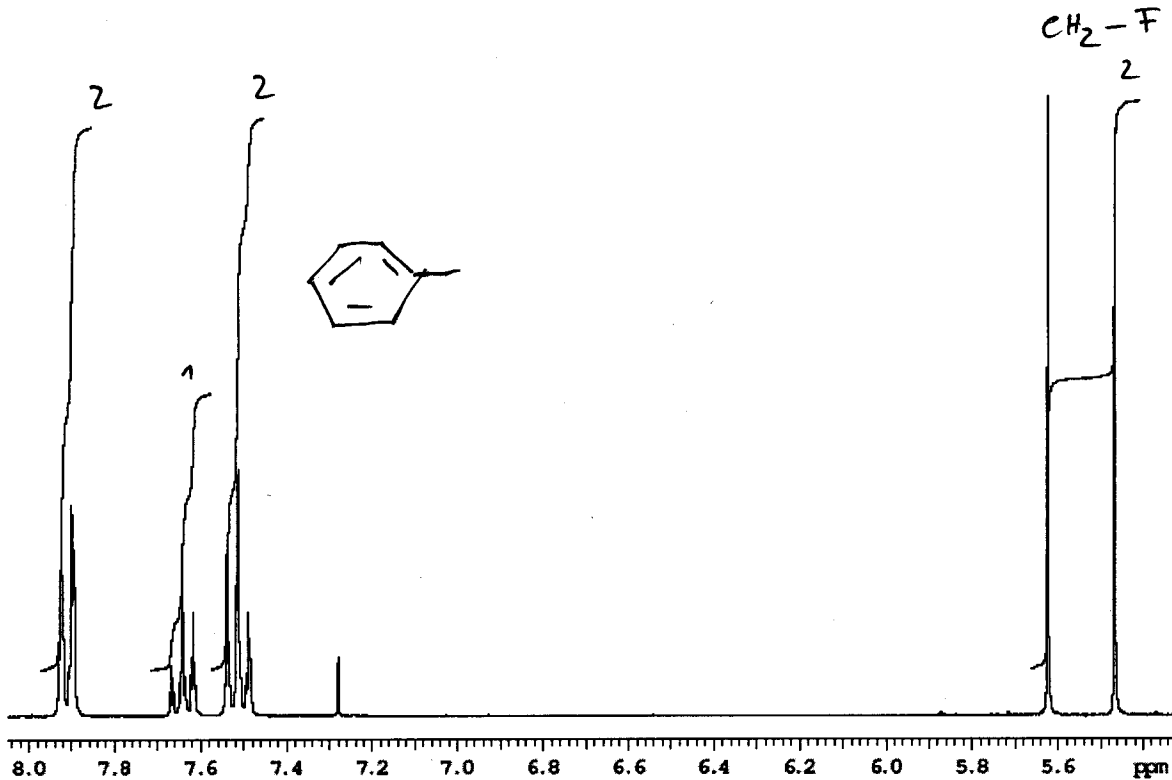


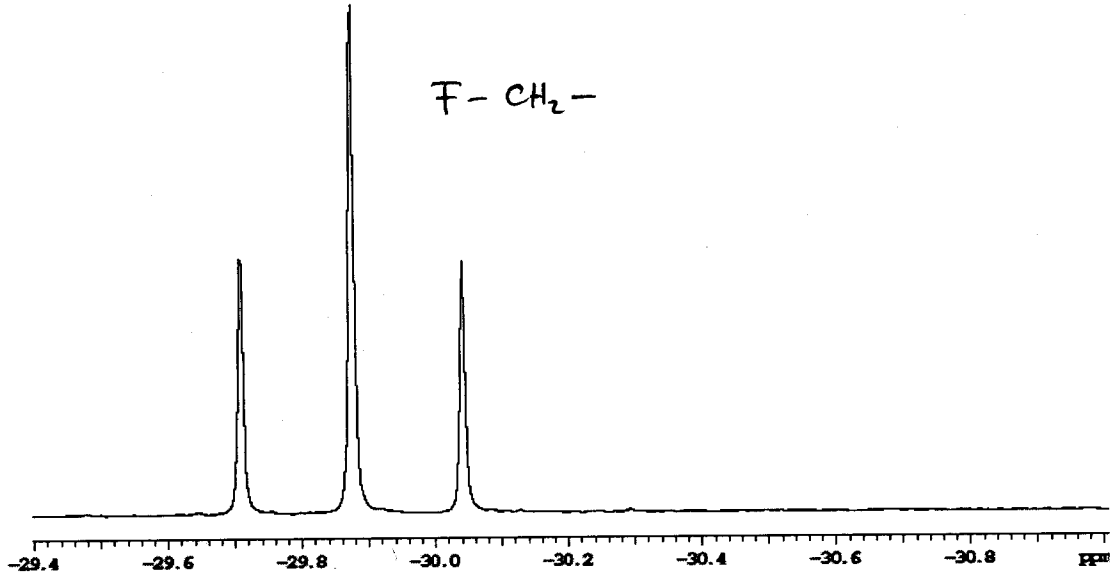
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



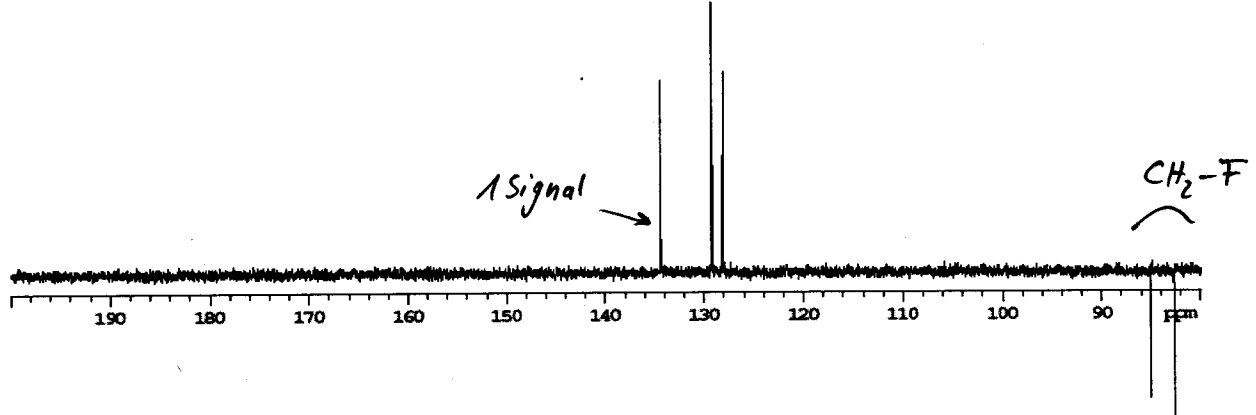
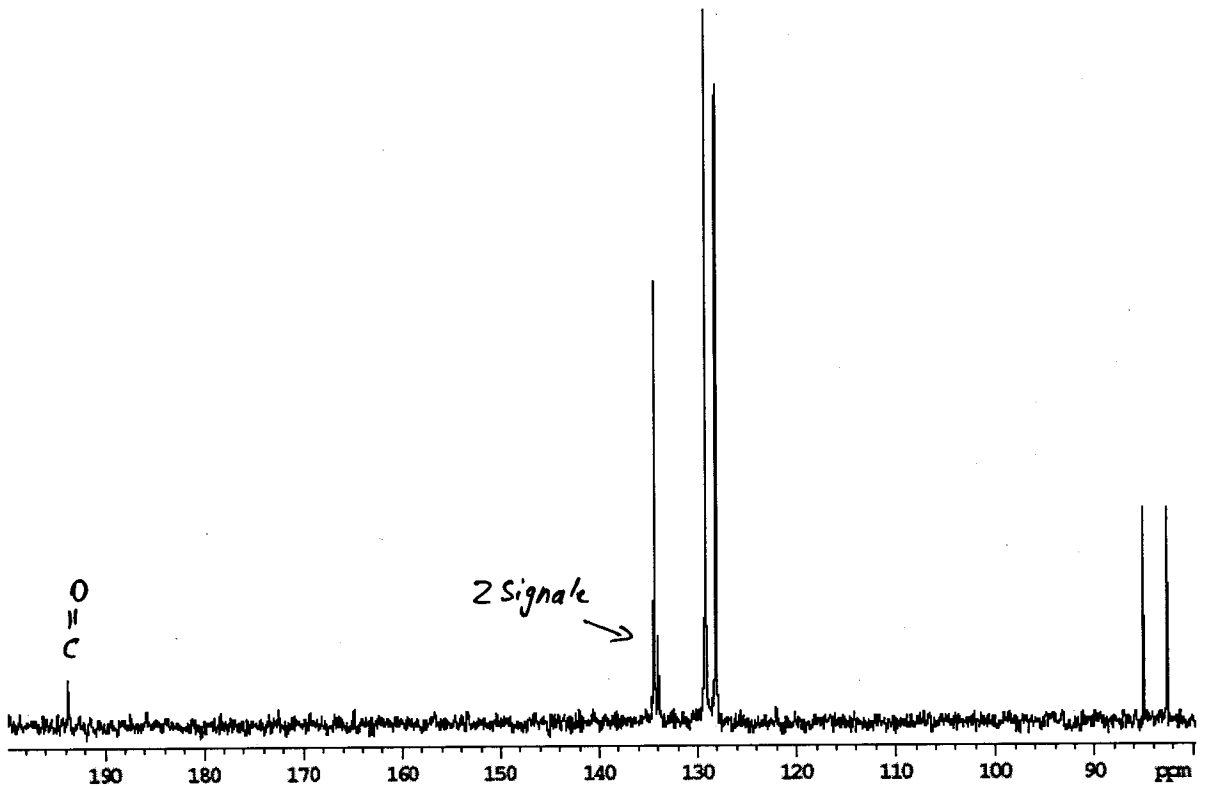
3. Erklären Sie die Signale bei ca. 82 und 86 ppm. (2 P)

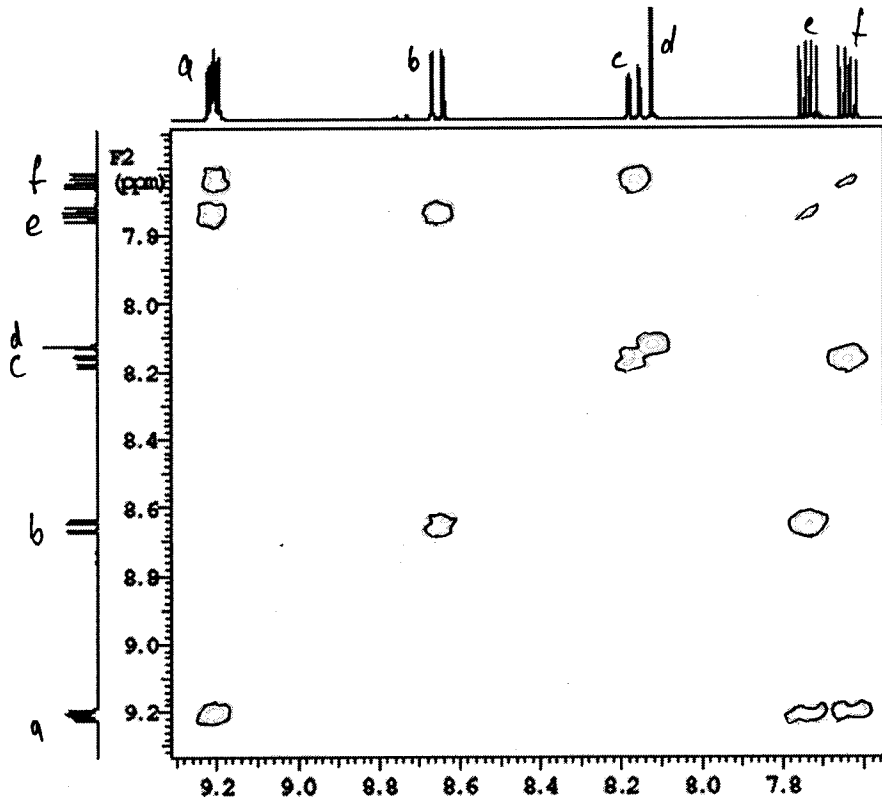
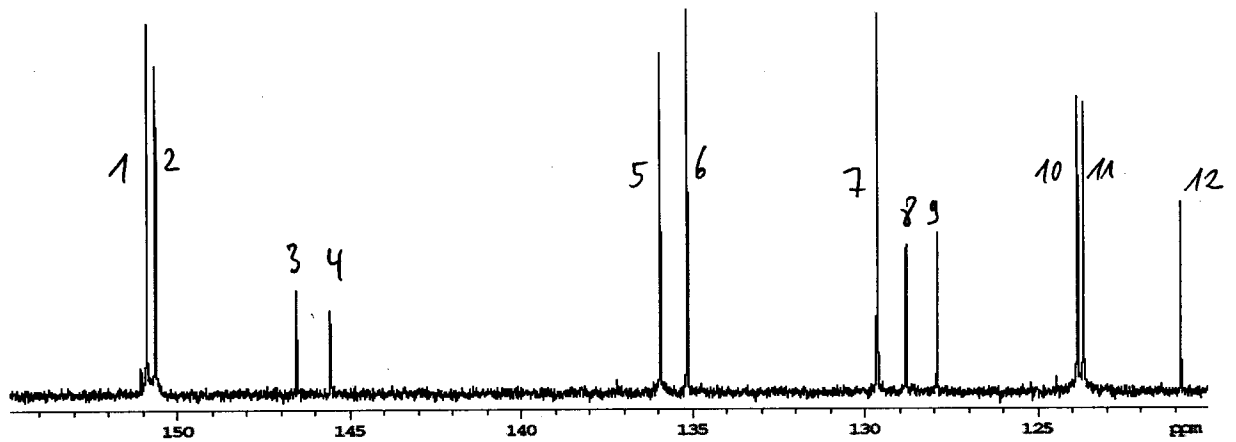
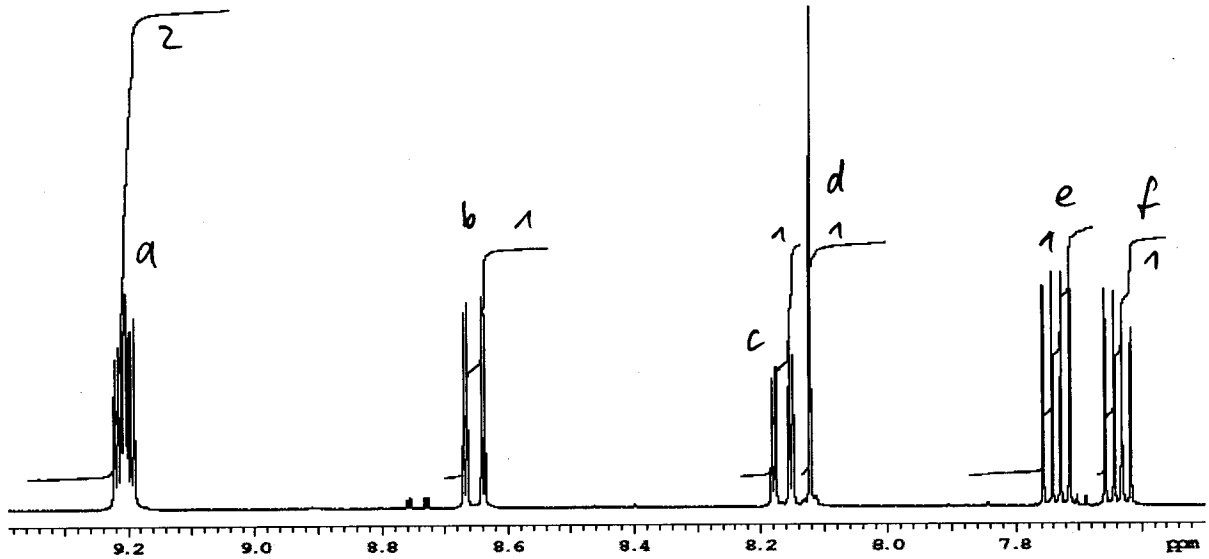
CH_2 -Gruppe, die durch ^{19}F zu einem Doppeltt aufgespalten wird (^{13}C nur 1H -ent koppelt!)



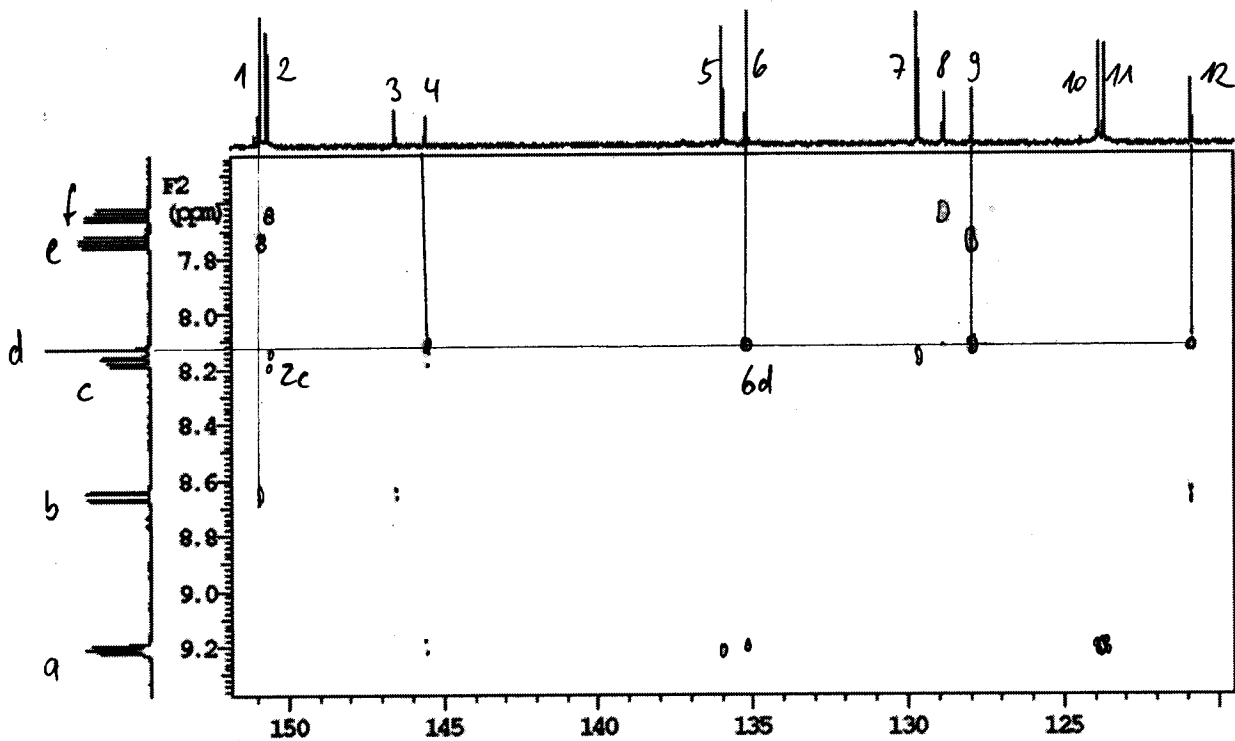
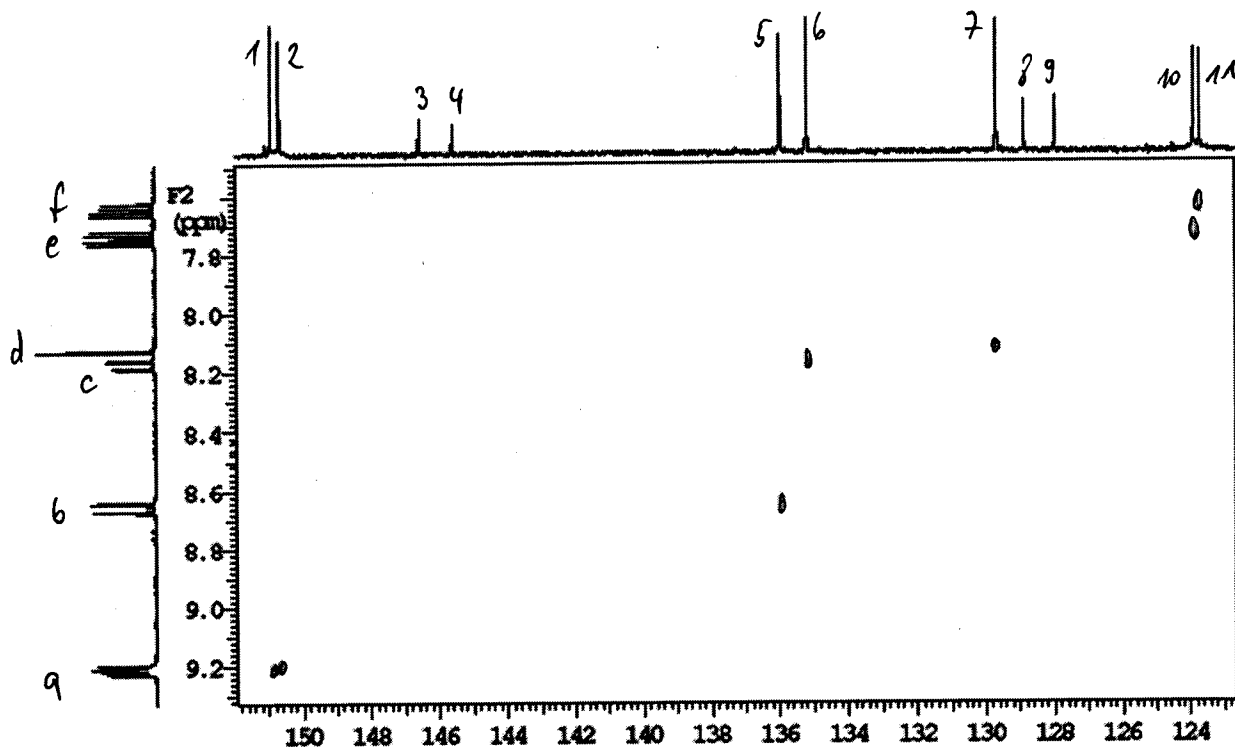


^{19}F -Spektrum



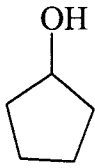


5 10
 b-e-a
 c-f-a) 1+2
 b 11

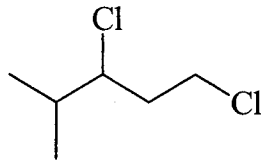


Frage 5: Theorie (13 Punkte)

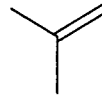
1. Bestimmen Sie die Spinsysteme (4 P)



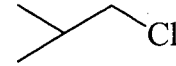
AA'BB'CC'DD'EX



A₃B₃CDEFGH



A₃A₃'BB'



A₃A₃'BCC'

2. Warum kann man ¹²C nicht messen. Welche Eigenschaften müssen Kerne haben, um in der NMR gemessen werden zu können?(1 P)

Weil ¹²C nicht magnetisch ist (I=0).

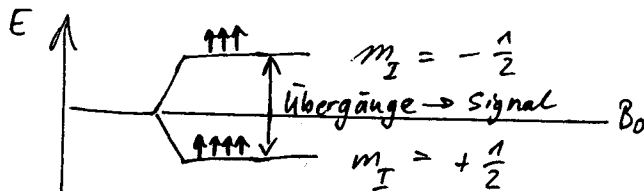
Ein messbarer Kern muß ein magnetisches Moment μ haben \rightarrow setzt voraus, dass der Kern einen Eigendrehimpuls p (Kernspin) hat ($\mu = \gamma * p$)

3. Warum können Protonen in der NMR gemessen werden. Wie kommen die Signale zustande. Erklären Sie genau. (3 P)

Die Kernspinquantenzahl (I) für Protonen ist $\frac{1}{2} \rightarrow$ Eigendrehimpuls $p \neq 0$

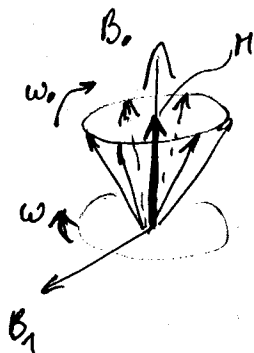
a) In einem Magnetfeld B_0 orientieren sich die Protonen entweder mit ($m = +\frac{1}{2}$) oder entgegen ($m = -\frac{1}{2}$) B_0 .

Die zwei Orientierungen haben unterschiedliche Energien: $\pm \gamma h B_0 / 2\pi$. Übergänge zwischen diesen Niveaus liefern die Resonanz-Signale mit Frequenz $\gamma B_0 / 2\pi$.



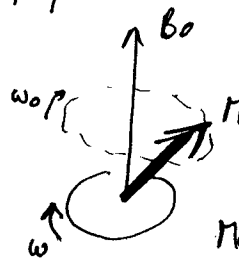
Nach einem Puls:

b) In einem Magnetfeld B_0 präzedieren die Kernmomente μ mit der ‚Larmor-Frequenz‘ $\gamma B_0 / 2\pi$. Wenn die Kerne präzedieren, wird eine Wechselspannung mit genau dieser Frequenz in der Empfänger-Spule induziert \rightarrow FID.



$\omega_0 =$ Larmor frequenz

B_1
anlegen
 \downarrow
Puls von
RF-Energien



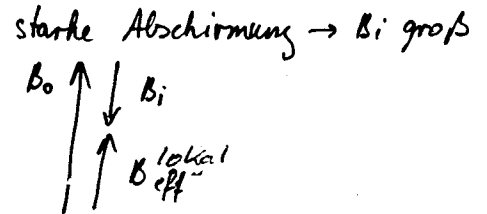
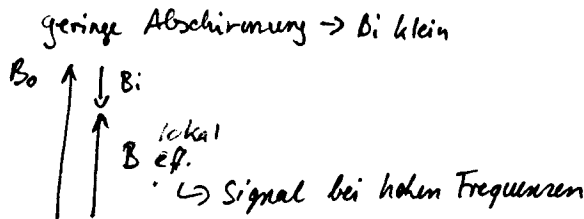
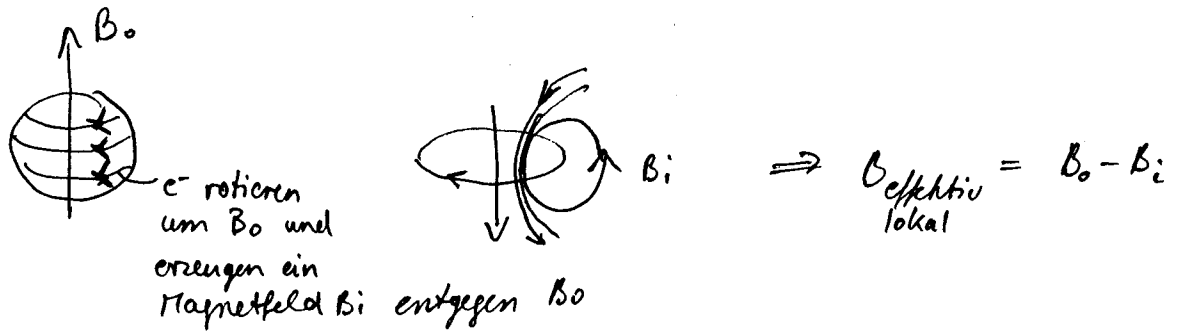
$M =$ Vektorsumme der
Magnetisierung

Magnetisierung präzediert um B_0
mit Larmor frequenz ω_0

\downarrow
Spannung wird in Meßspule
induziert \rightarrow FID

4. Wie kommt die unterschiedliche Verschiebung von Protonen in NMR-Spektren zustande. Warum sind einige Protonensignale weiter links, andere weiter rechts im Spektrum. Erklären Sie möglichst genau. (5 P)

- a) Durch den Einfluß von e⁻-ziehenden (bzw. e⁻-schiebenden) Gruppen wird die e⁻-Dichte am Proton verringert (bzw. erhöht). Je dichter die e⁻-Wolke, umso besser werden die Protonen vom Magnetfeld B₀ abgeschirmt → das lokale Feld wird kleiner → die Frequenz ($\nu = \gamma B_0 / 2\pi$) wird auch kleiner → Signal kommt rechts im Spektrum



- b) Nachbargruppen (z. B. Carbonyl-, Olefin, Benzolring mit Ringstrom) beeinflussen die Protonen durch direkte magnetische Wechselwirkung.

