

Spektroskopie und Beugung I (NMR)

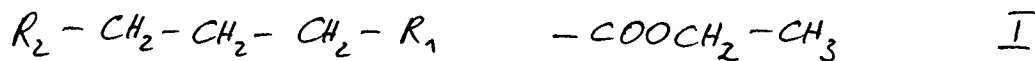
SS 2008 Nachholklausur

4.9.2008

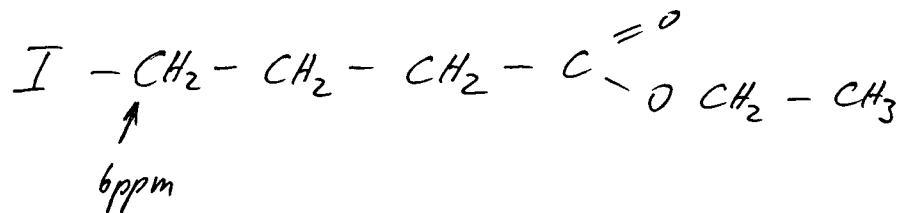
Frage 1: (6 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_6H_{11}O_2$.

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



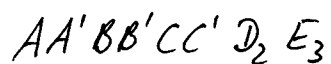
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

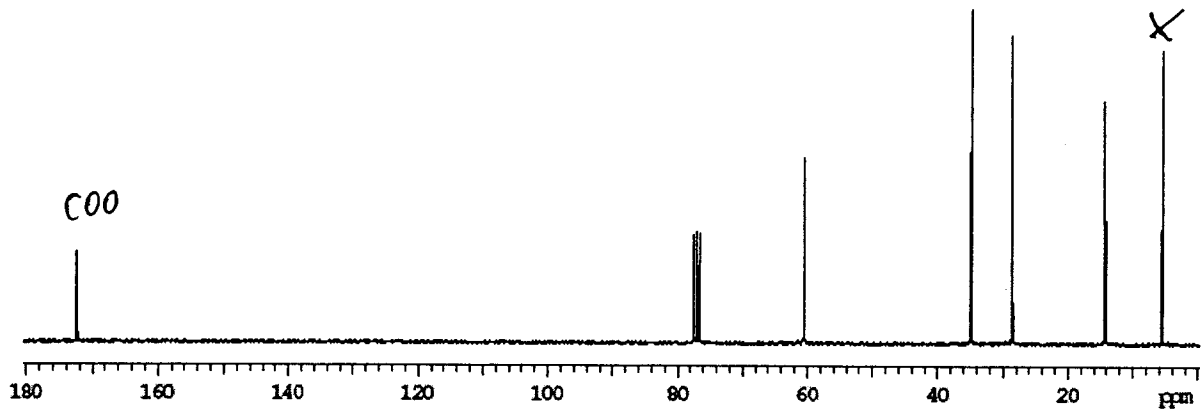
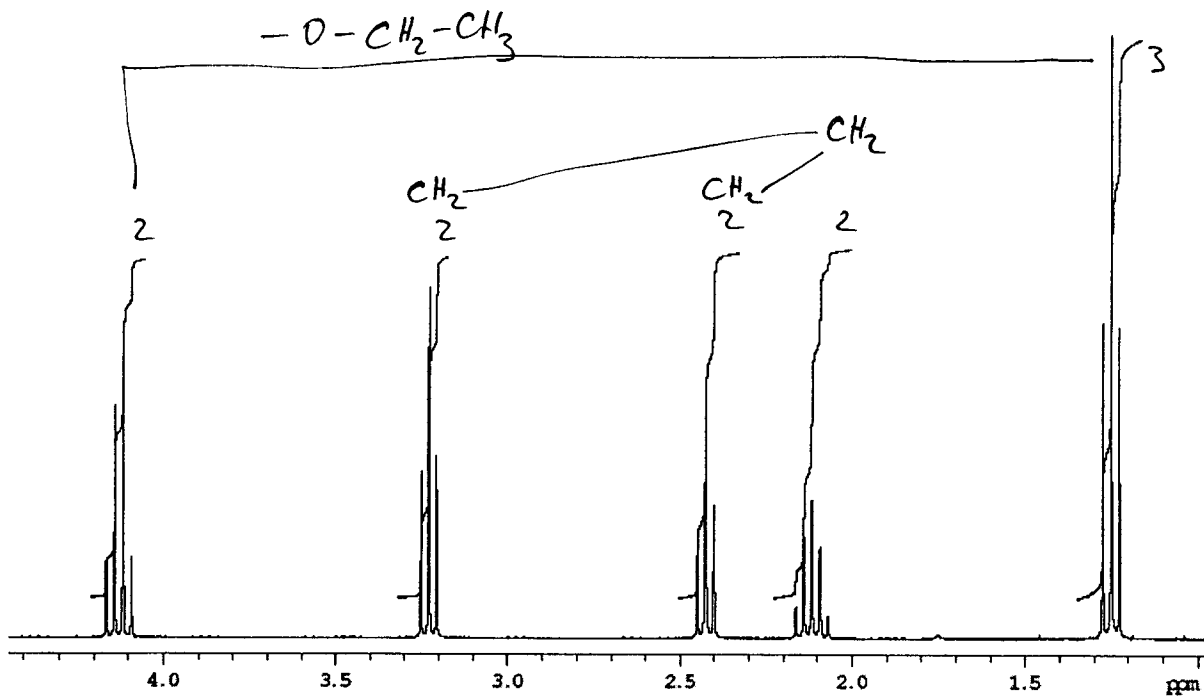


3. Ordnen Sie das ^{13}C -Signale bei 6 ppm zu und berechnen Sie dessen Inkrement (mit Rechnung). (1 P)

$$\begin{matrix} CH_3 & CH_3 & \bar{I} & COOCH_3 \\ -2.3 & + 9.1 & + 9.4 & - 6 & - 1.9 & = & 8.3 \text{ ppm} \end{matrix}$$

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

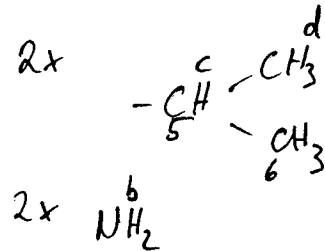
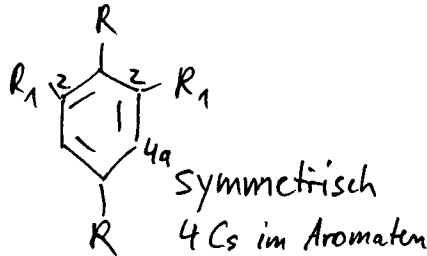




Frage 2: (12 Punkte)

Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{12}H_{20}N_2$.

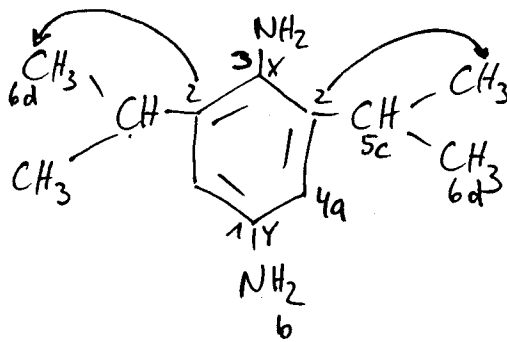
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)



2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu.

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

Hinweis: Im HMBC koppelt das ^{13}C bei ~~28~~¹³⁵ ppm mit dem Proton bei ~~6.5~~^{1.3} ppm
2 → d



4. Berechnen Sie die ^{Verschiebung} ~~Kopplung~~ der quartären C-Atome des Aromaten. (2 P)

$$2: 128.5 + 20.1 + 0 - 13.4 + 0.8 = 136 \text{ ppm}$$

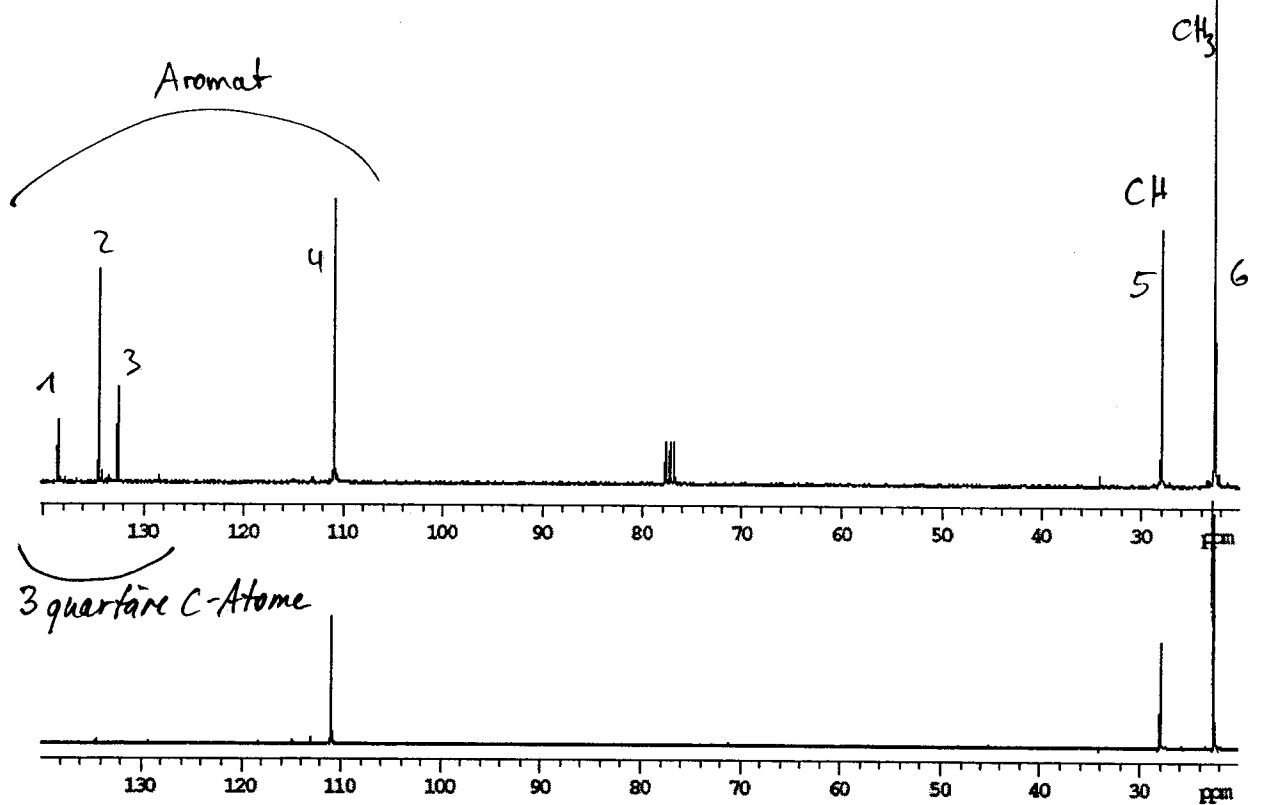
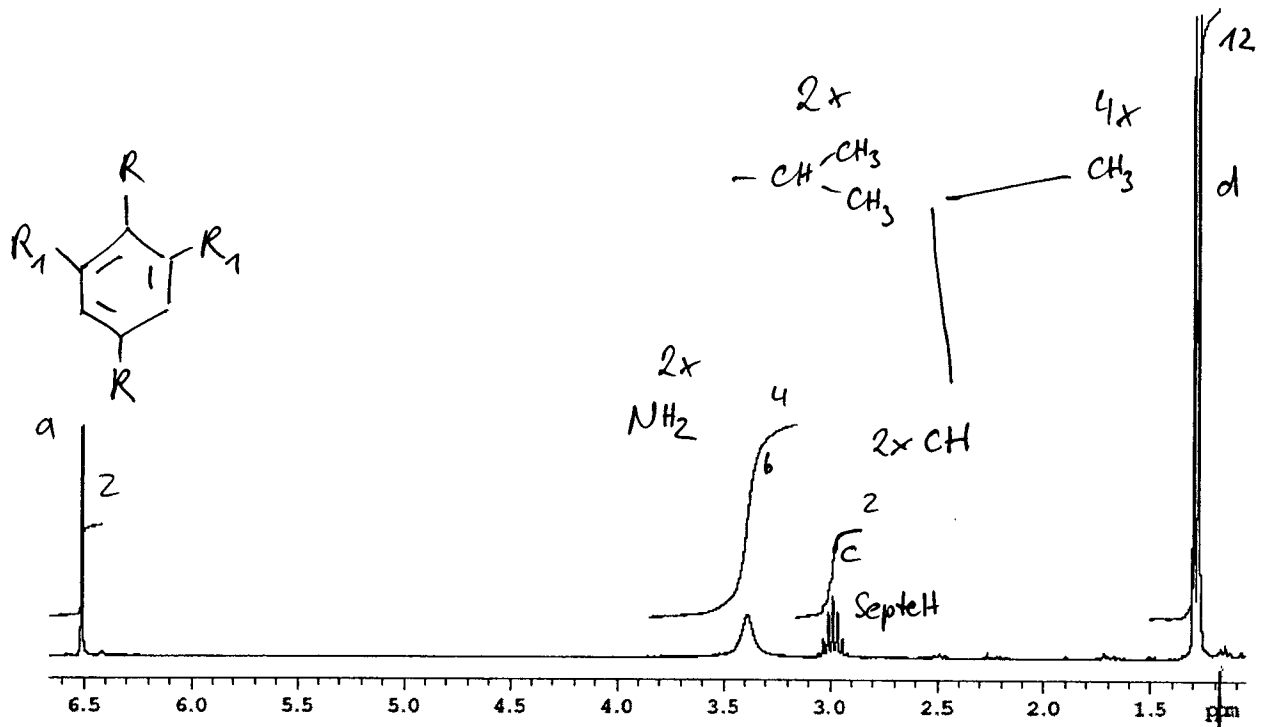
$$x: 128.5 + 2x(-2.0) + 18.2 - 10 = 132.7 \text{ ppm} \Rightarrow 3$$

$$y: 128.5 + 2x(0) + 18.2 - 10 = 136.4 \text{ ppm} \Rightarrow 1$$

5. Ordnen Sie alle Signale zu. (5 P)

2 zugeordnet, da doppelt so großes Signal wie 1 und 3
⇒ 2 gleiche C-Atome

6. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbaren Kopplungen (^{13}C bei 28 ppm mit dem Proton bei 6.5 ppm) in Ihr gefundenes Molekül ein. (1 P)

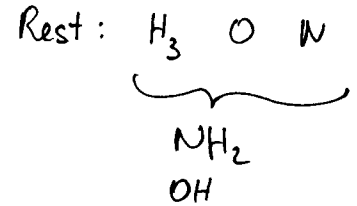
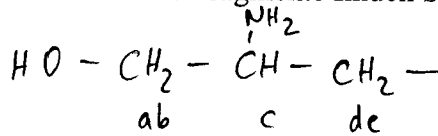


Frage 3: (8 Punkte)

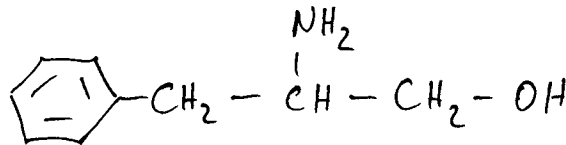
Auf Seite 6 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_9H_{13}NO$.

Hinweis: O ist elektronegativer als N !!

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (3 P)



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

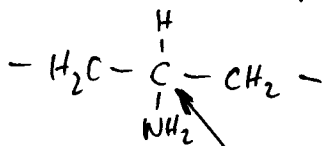


3. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen. (1 P)



4. Im HSQC sehen Sie, dass an einem C-Atom 2 verschiedene H-Atome sitzen können. Welche Eigenschaft haben diese Protonen? Kurze Erklärung. (1 P)

diastereotop



chirales Zentrum \rightarrow CH_2 -Gruppen diastereotop

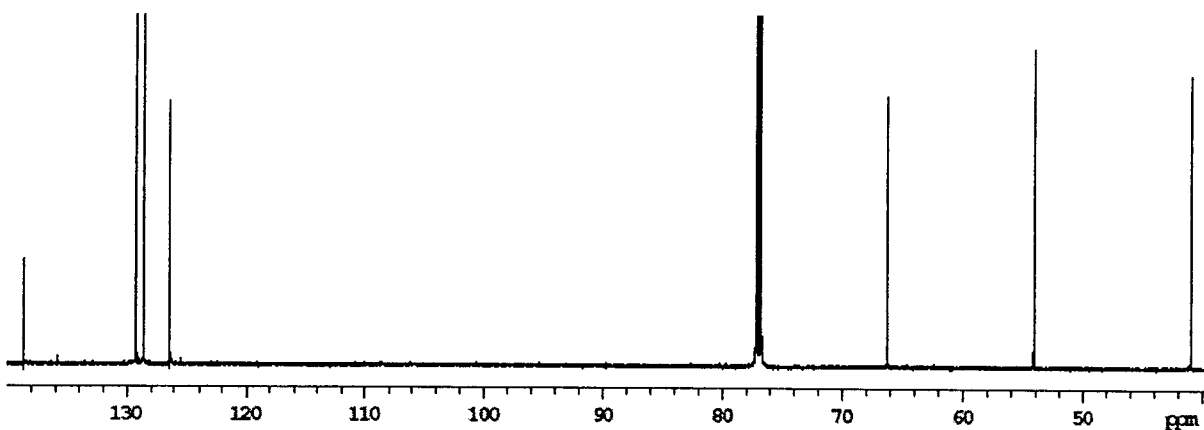
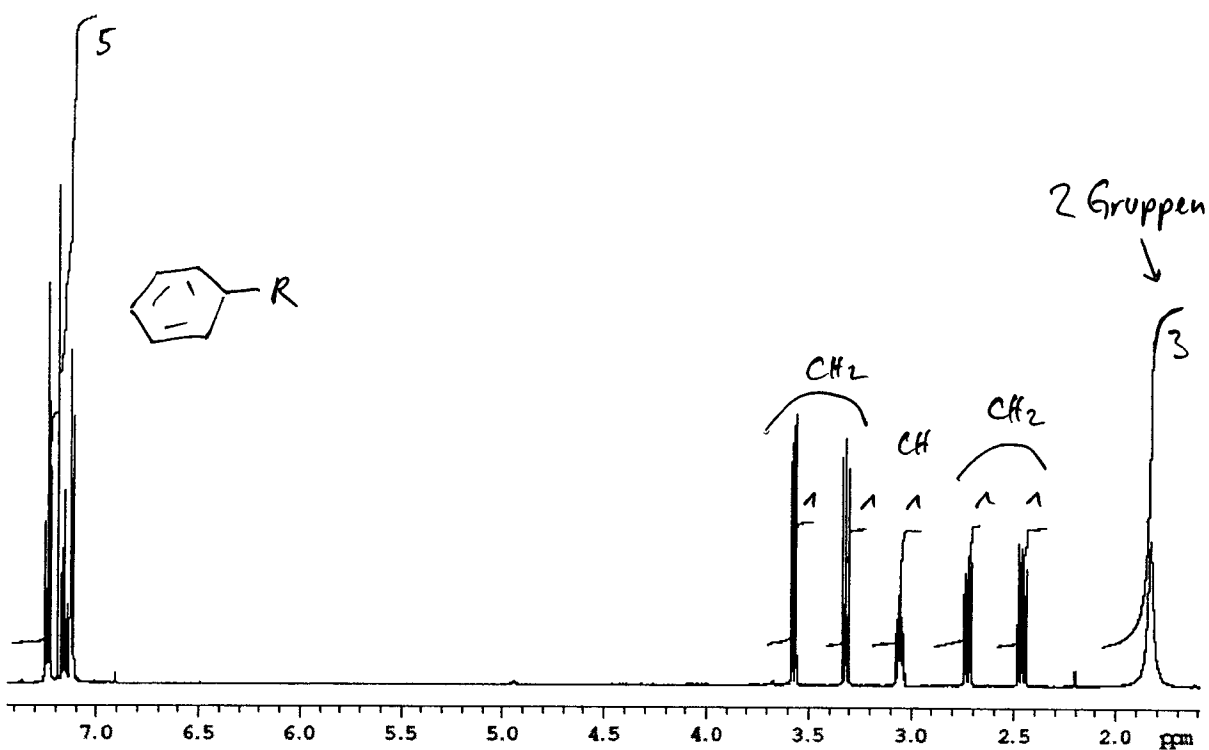
\rightarrow H's nicht gleich, haben unterschiedliche Verschiebung (chem + magn.)

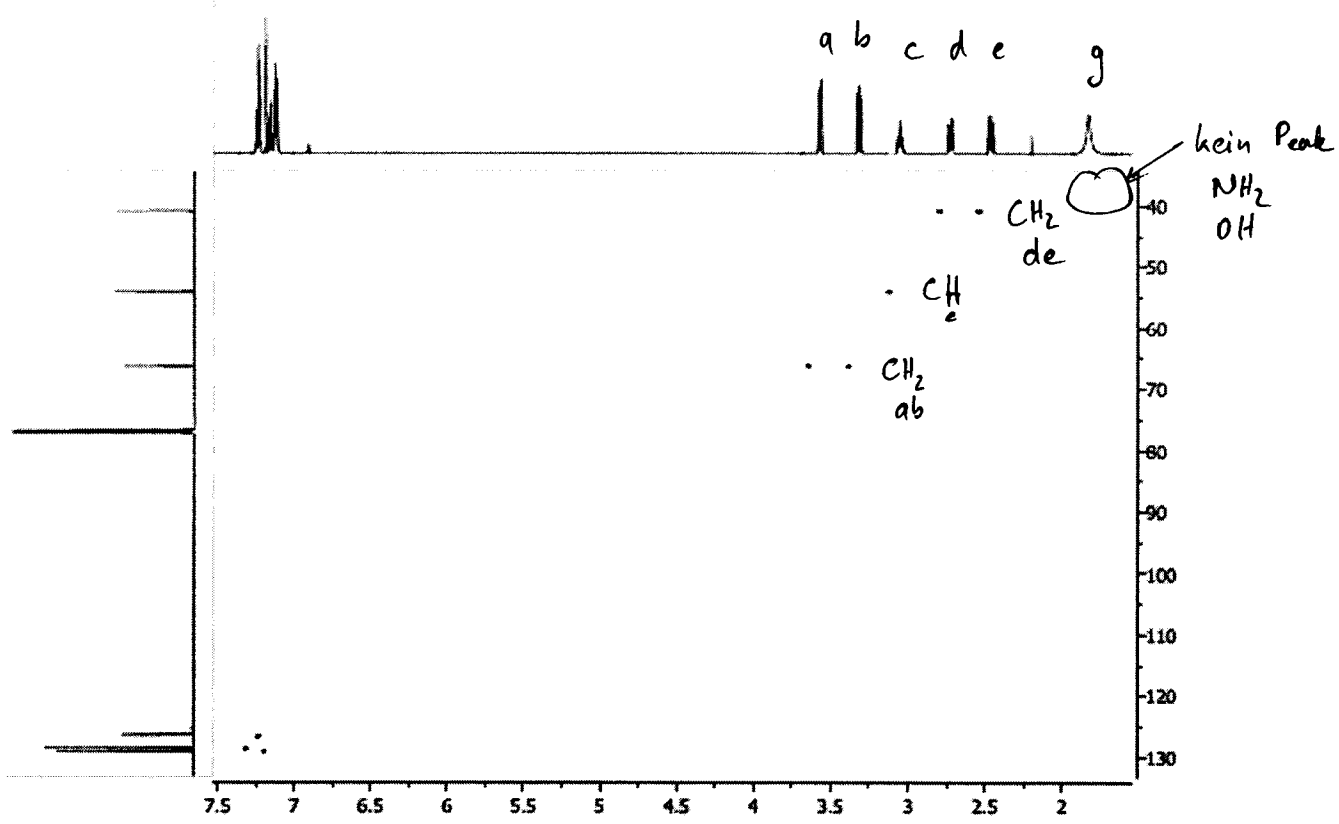
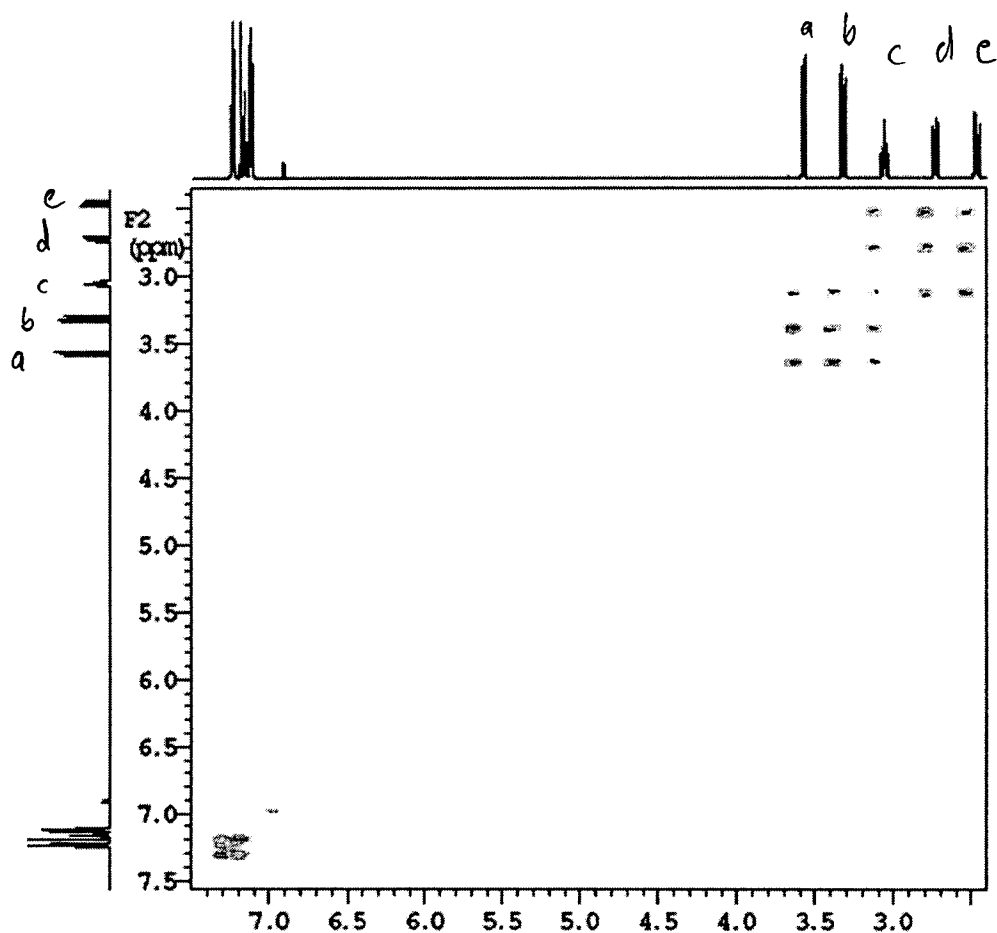
Wie nennt man diese Protonen auf Grund dieser Eigenschaft? (1 P)

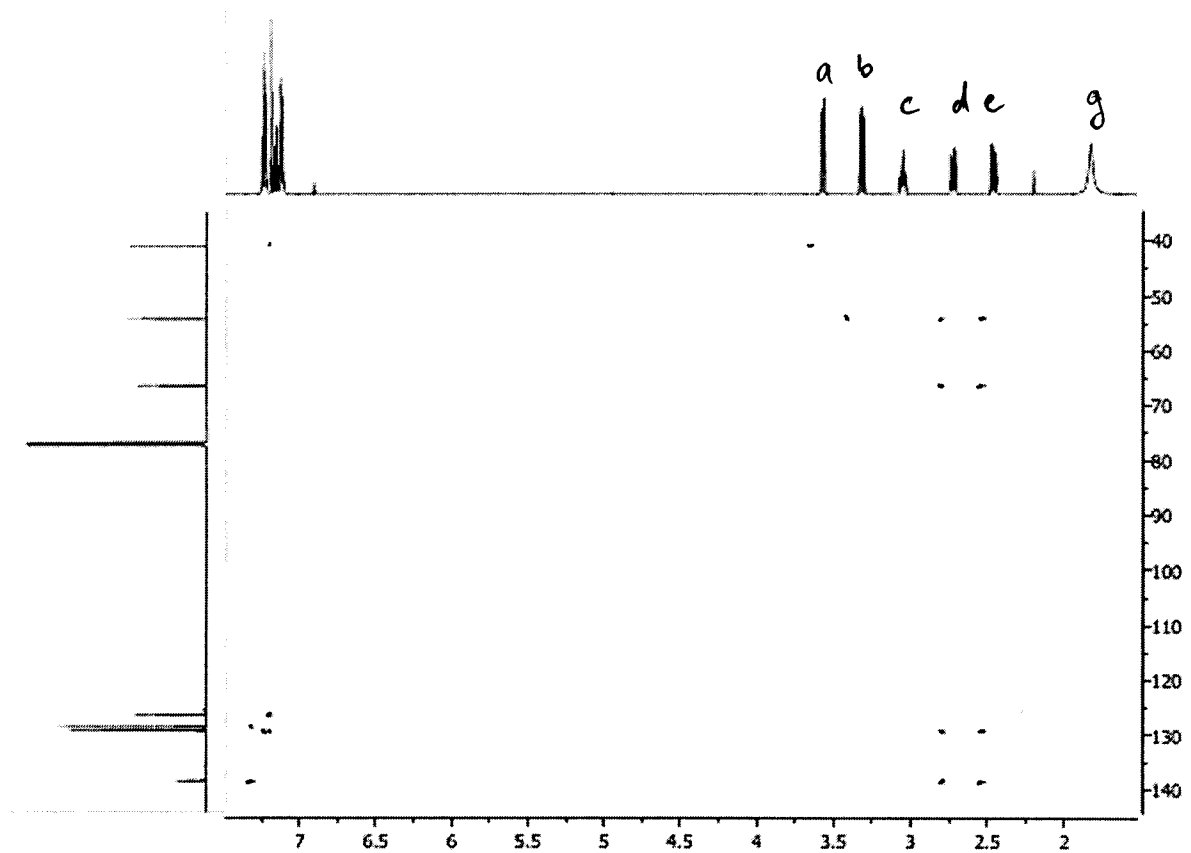
diastereotope Protonen

Welche Auswirkung hat diese Eigenschaft auf das Spinsystem? (1 P)

H's bekommen unterschiedliche Buchstaben.

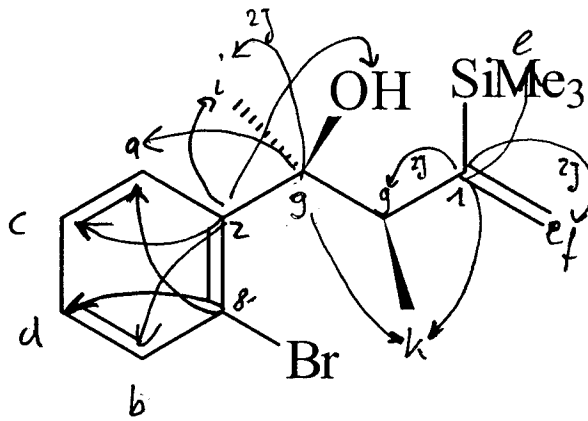
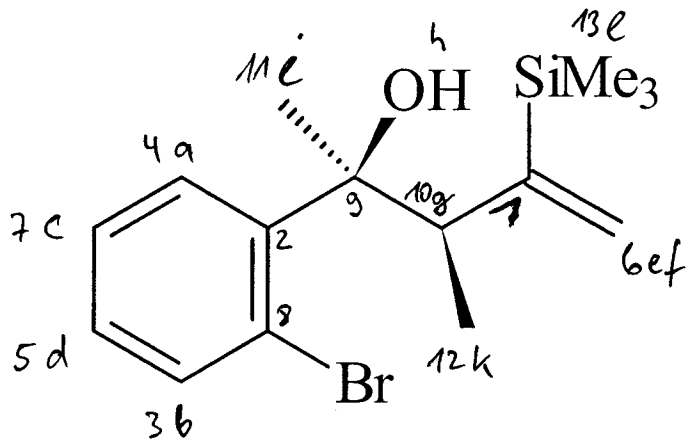






HMBC

Frage 4: (1⁴ Punkte)

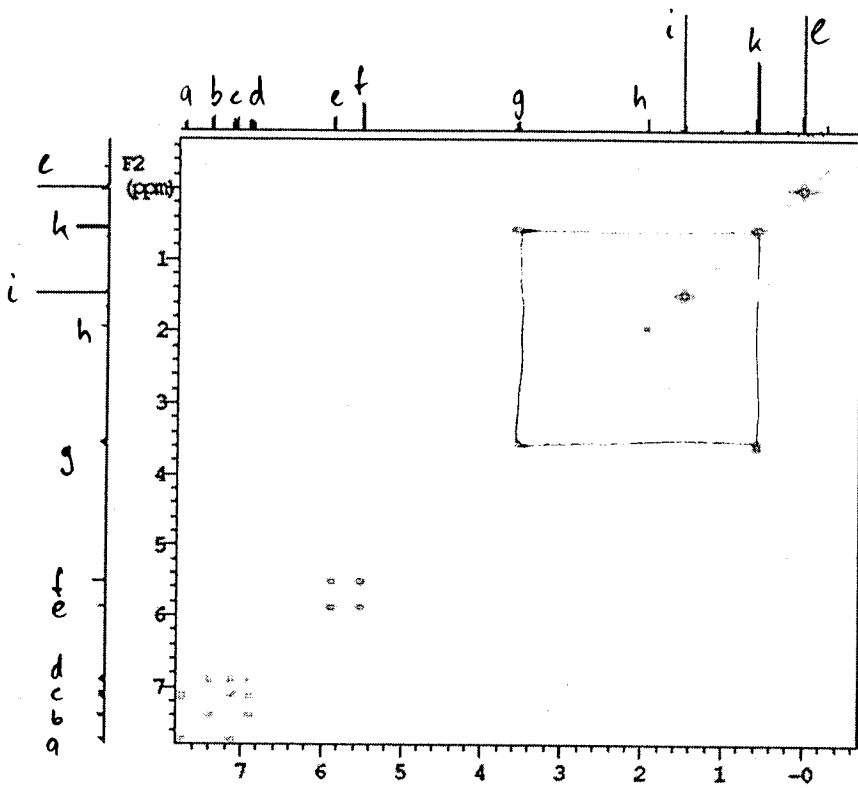


1. Ordnen Sie alle Signale zu. (1⁷ P)
2. Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem Sie für C-Atom 1, 2, 8 und 9 die im HMBC sichtbaren Kopplungen einzeichnen. Verwenden Sie Farbstifte. (1 P)
3. Zeichnen Sie für die aromatischen Protonen einen Splittingschlüssel. (incl. allen Kopplungskonstanten) auf Seite 14 (4 P)
4. Auf welchem NMR-Gerät wurden diese Spektren gemessen (100, 200, 300, 400, 500, 600 MHz). Mit Begründung! (1 P)

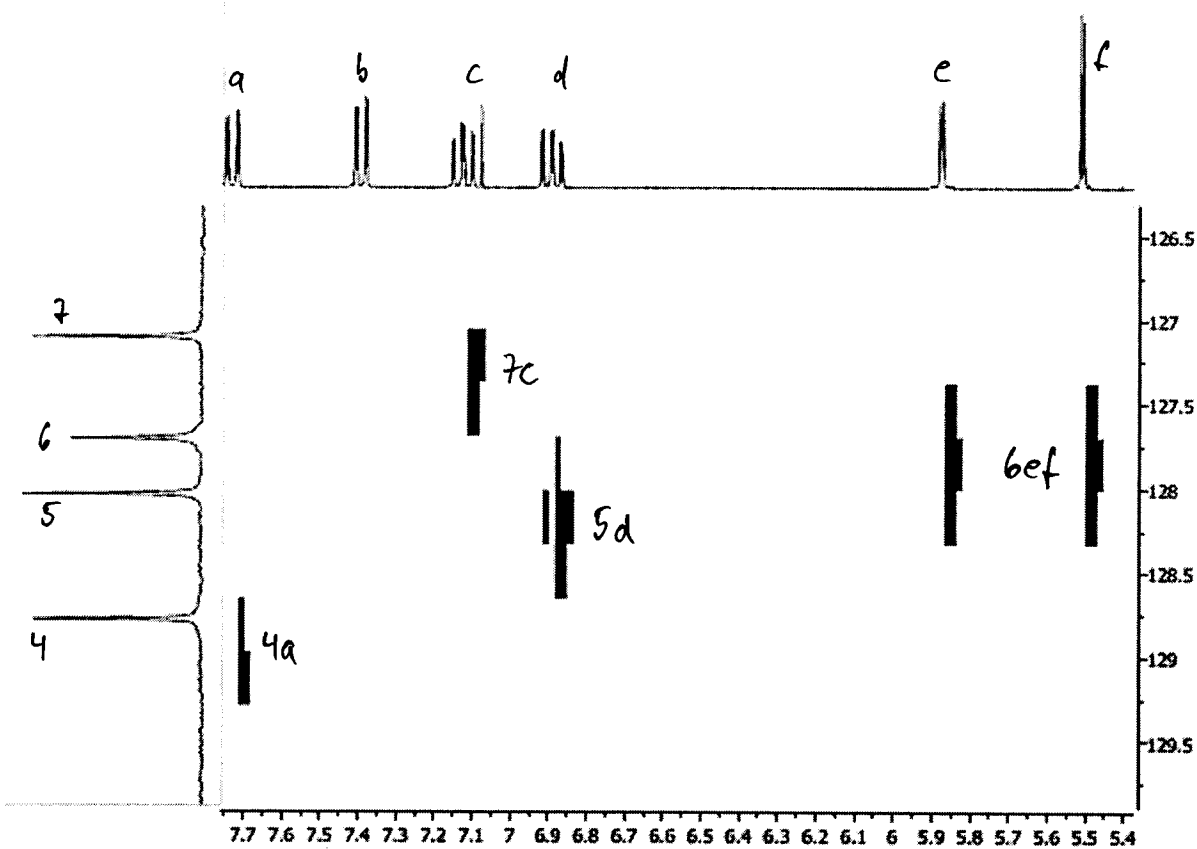
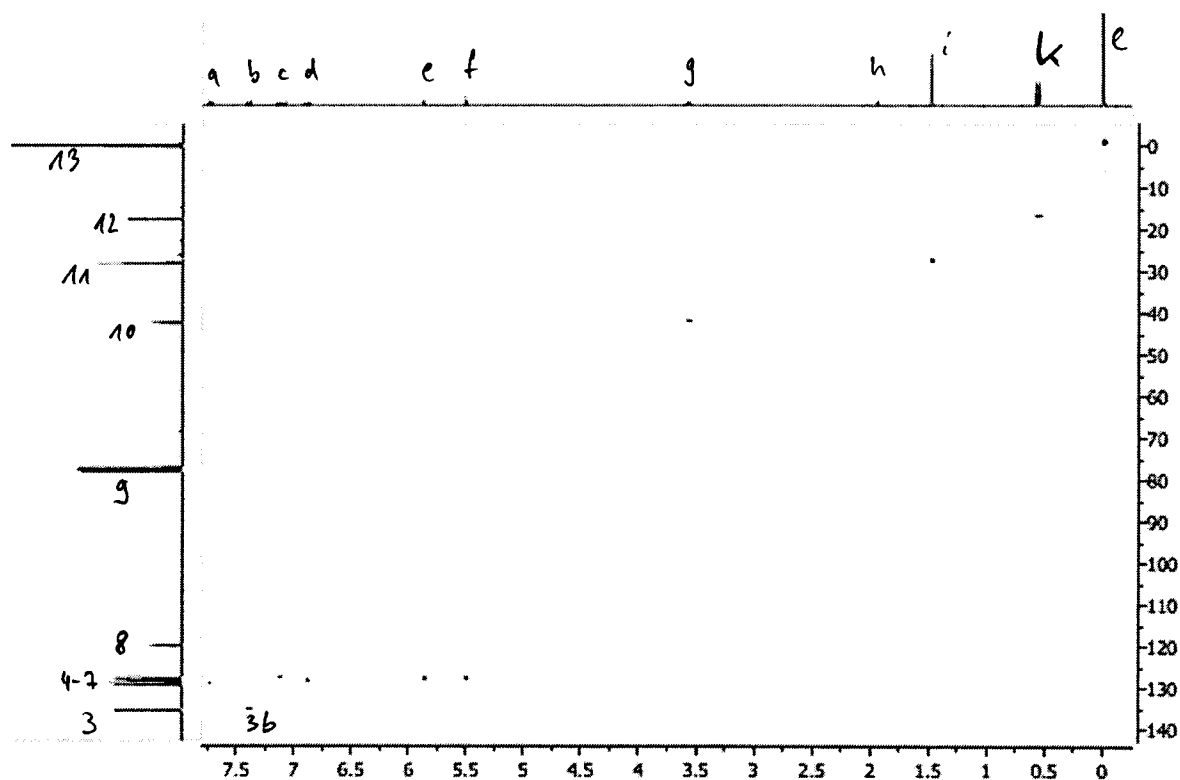
aus S 14: im ¹H: 7 ppm ≈ 2100 Hz

⇒ 300 MHz

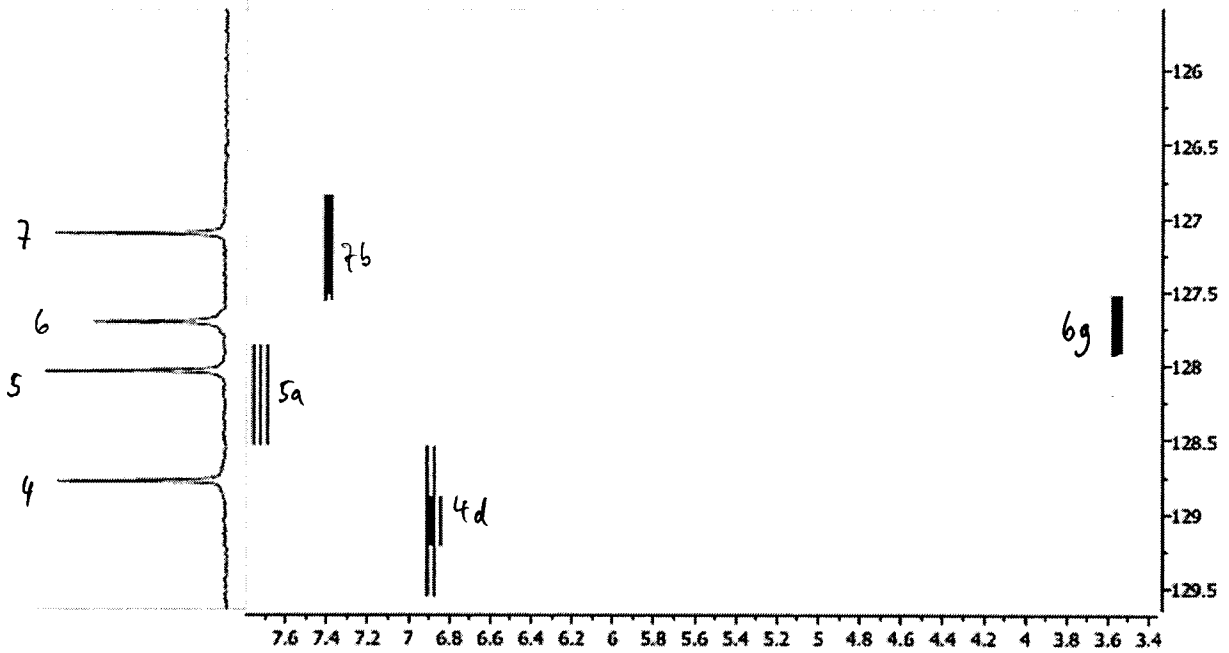
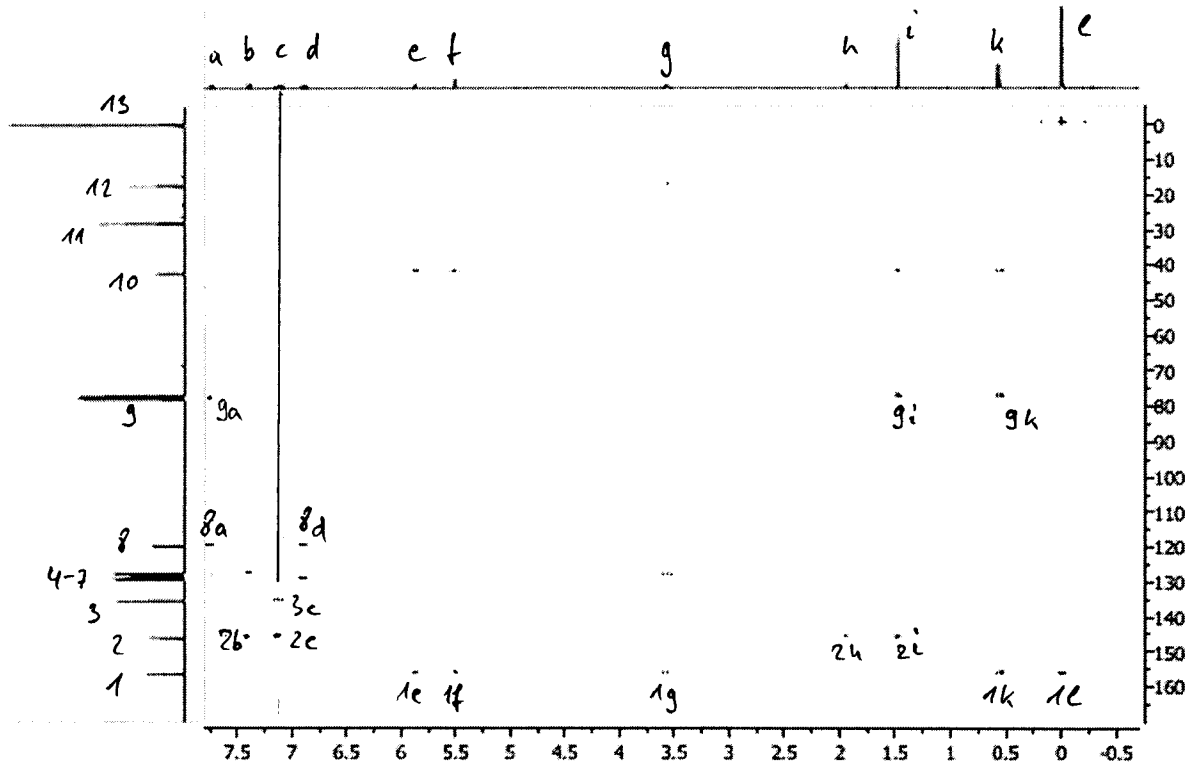
5. Spinsystem: ABCDEFGHI₃K₃



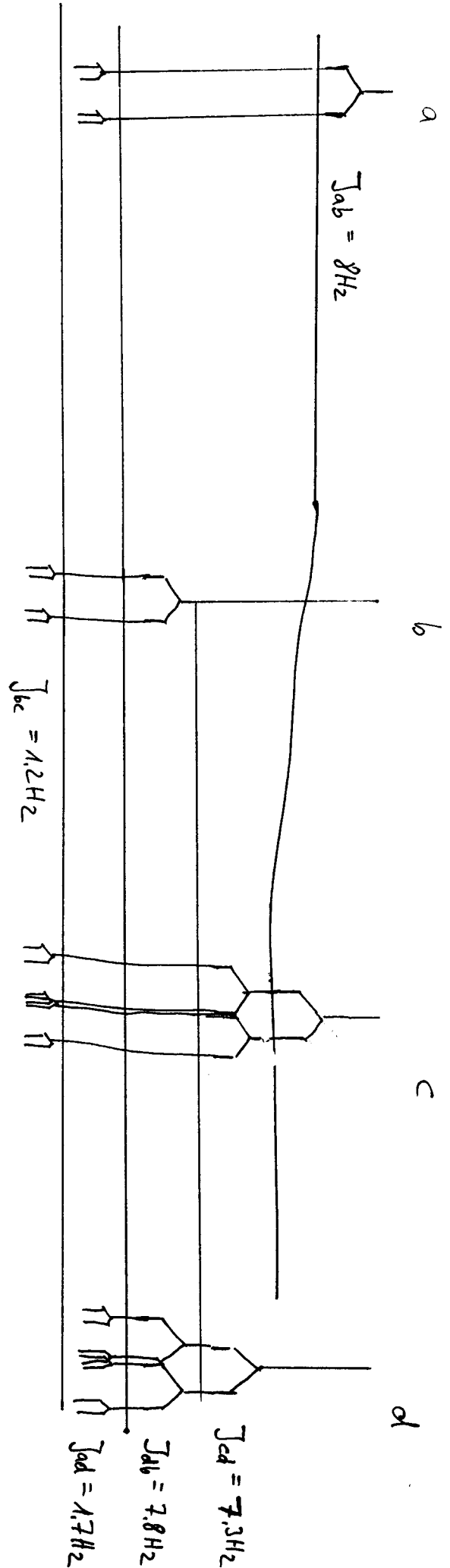
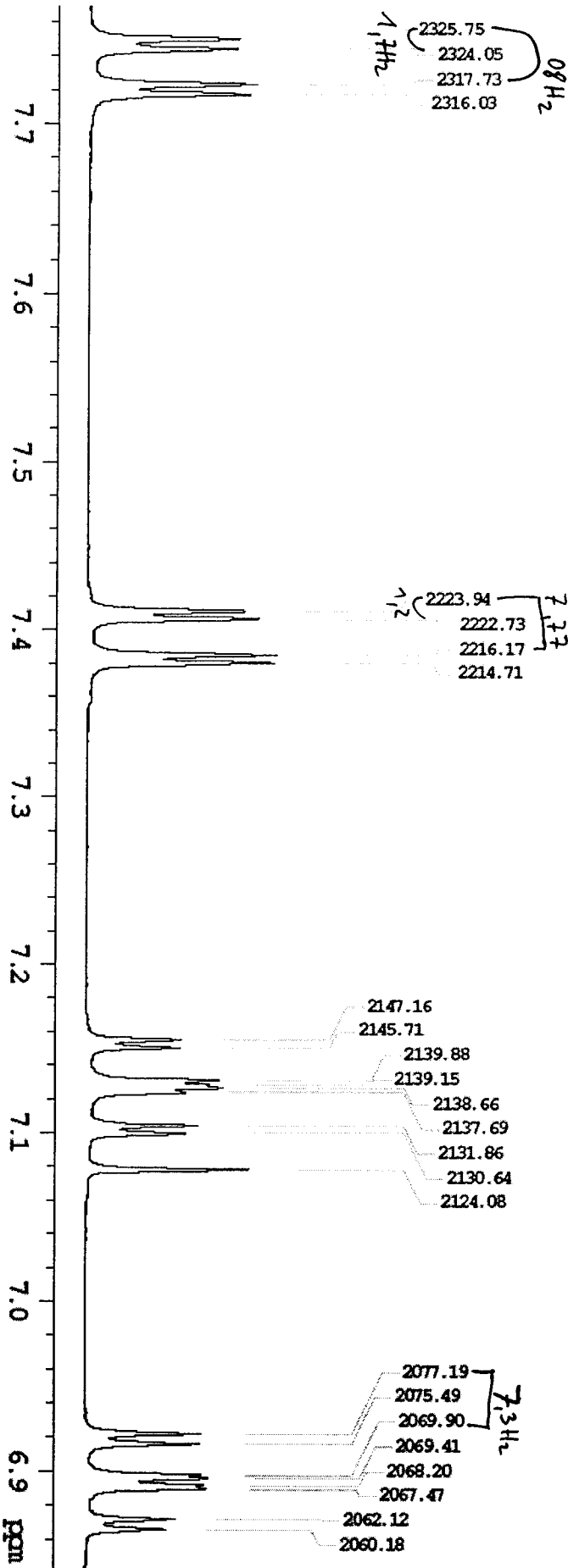
a-c-d-b



HSQC-Vergrößerung



HMBC-Vergrößerung



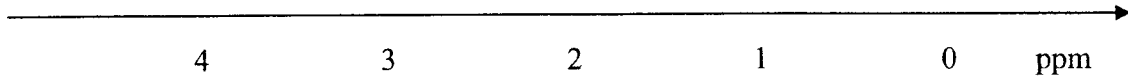
Frage 5: Theorie ¹⁰ (4 Punkte)

Zeichnen Sie das ¹H-, ¹³C(¹H entkoppelt) und ¹³C(¹H gekoppelt)-Spektrum von d6-Aceton (100 %) (4 P)

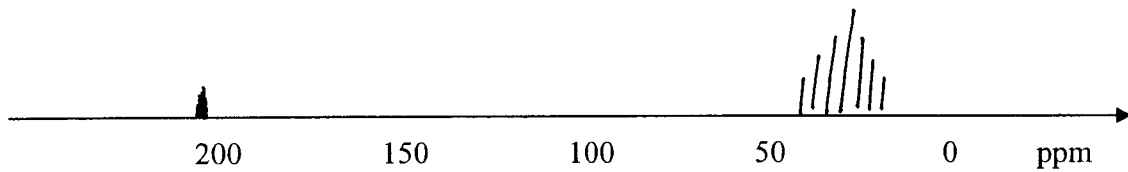
Aceton (100 %)

¹H

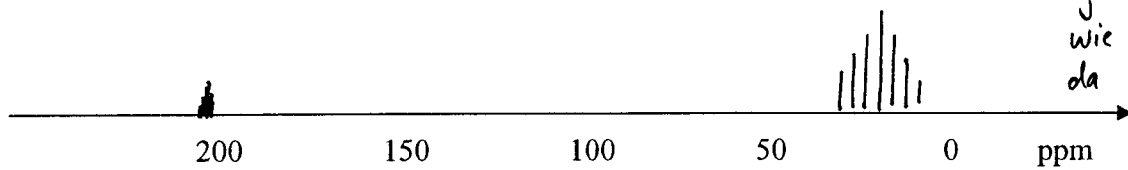
kein Signal, da keine Protonen



¹³C (¹H entkoppelt)

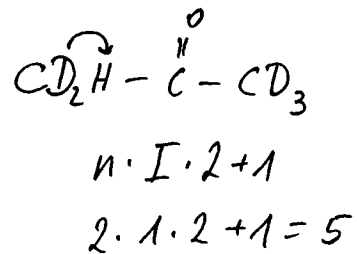
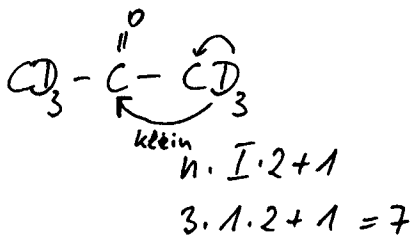
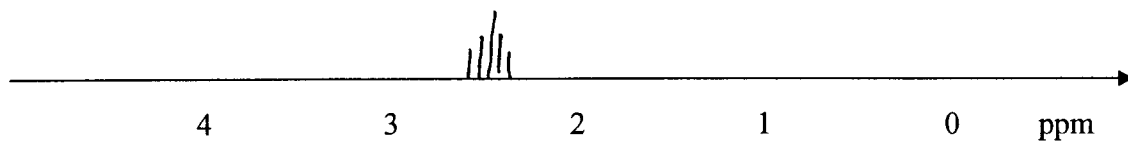


¹³C (¹H gekoppelt)

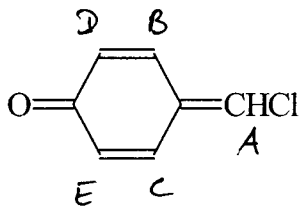


gleiches Spektrum wie ¹³C (¹H entk.) da keine Hs vorhanden

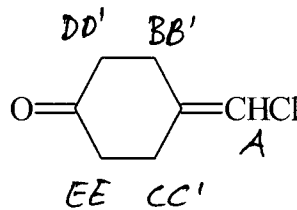
Zeichnen Sie das ¹H-Spektrum von d6-Aceton (99.5 %)



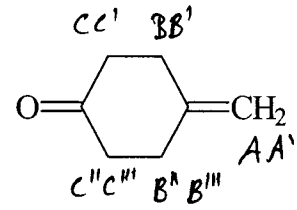
3. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (3 P)



ABCDE



ABB'CC'DD'EE'



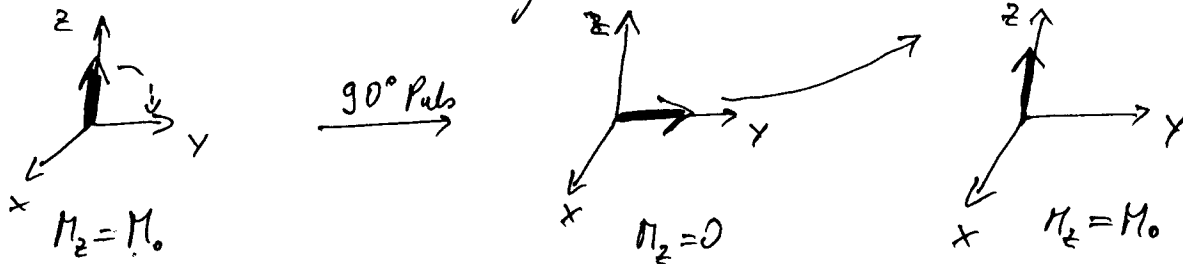
AA'BB'B''B''' CC'C''C'''

4. T1-Zeit (3 P)

a) Erklären Sie kurz, was man unter T1-Zeit versteht.

Spin-Gitter-Relaxation

Relaxation entlang der z-Achse (B₀-Feld)



die Magnetisierung entwickelt sich nach
 $M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$

b) Welche Aussagen sind richtig? (r für richtig, f für falsch)

je kleiner die T1-Zeit, umso

- f • größer die Energiedifferenz zwischen angeregtem und nicht angeregtem Spin
- f • kleiner die Energiedifferenz zwischen angeregtem und nicht angeregtem Spin
- f • länger muß der Anregungspuls sein, um den Spin von z-Achse nach x-Achse zu drehen.
- f • kürzer muß der Anregungspuls sein, um den Spin von z-Achse nach x-Achse zu drehen.
- r • schneller kann man messen
- f • langsamer muß man messen