

**Spektroskopie und Beugung I (NMR)**  
**Nachholklausur WS 2009/2010**

3  
 18.11.2009

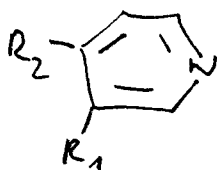
Lösung

**Frage 1: (6 Punkte)**

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_5H_5BrN_2$ .

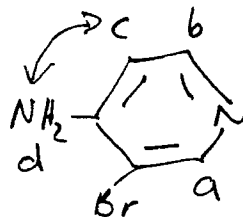
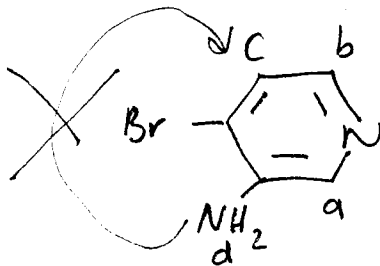
$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(10 - 5 - 1 + 2) = 4$$

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



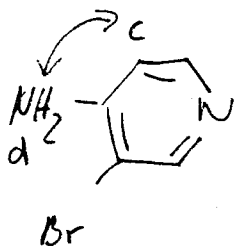
- $NH_2$
- Br

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

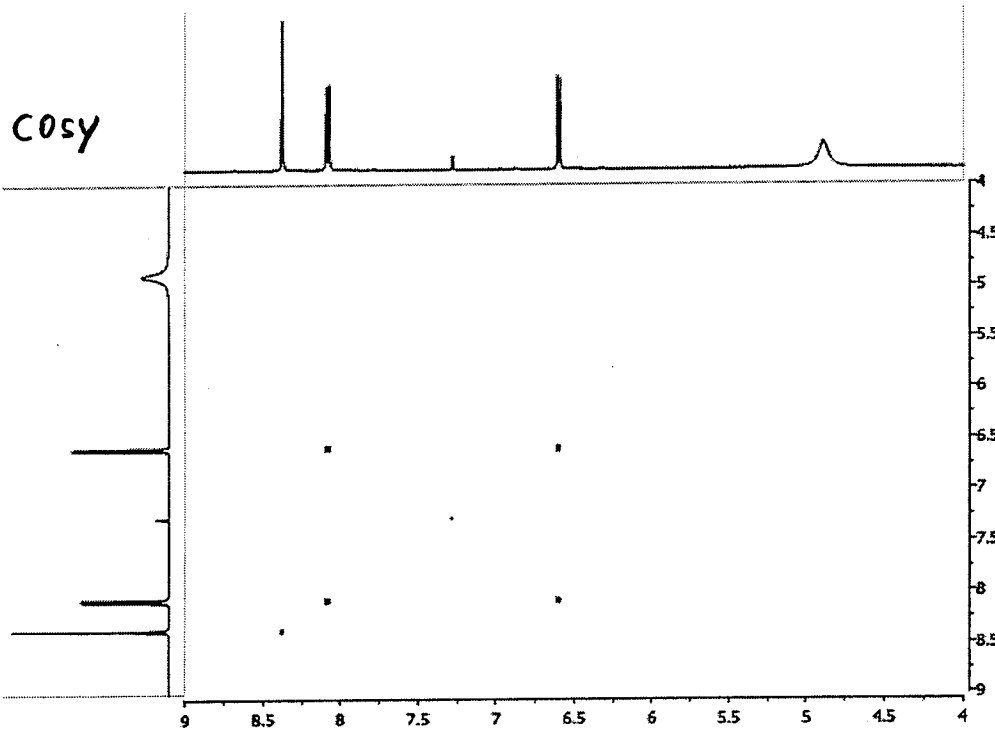
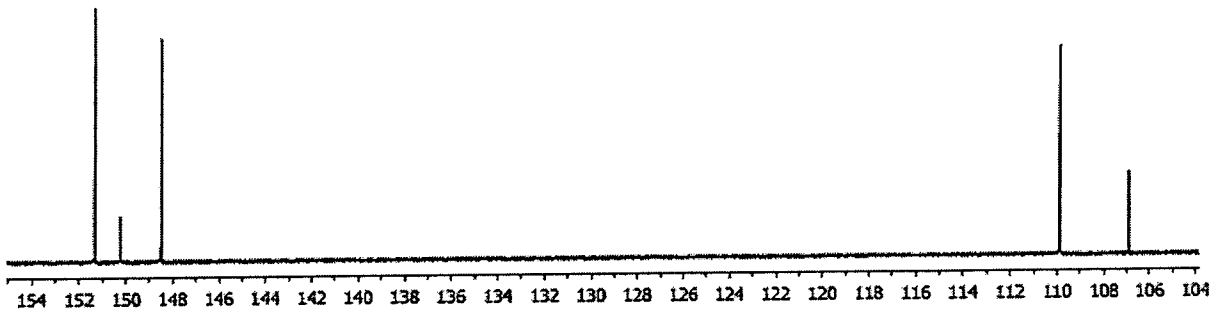
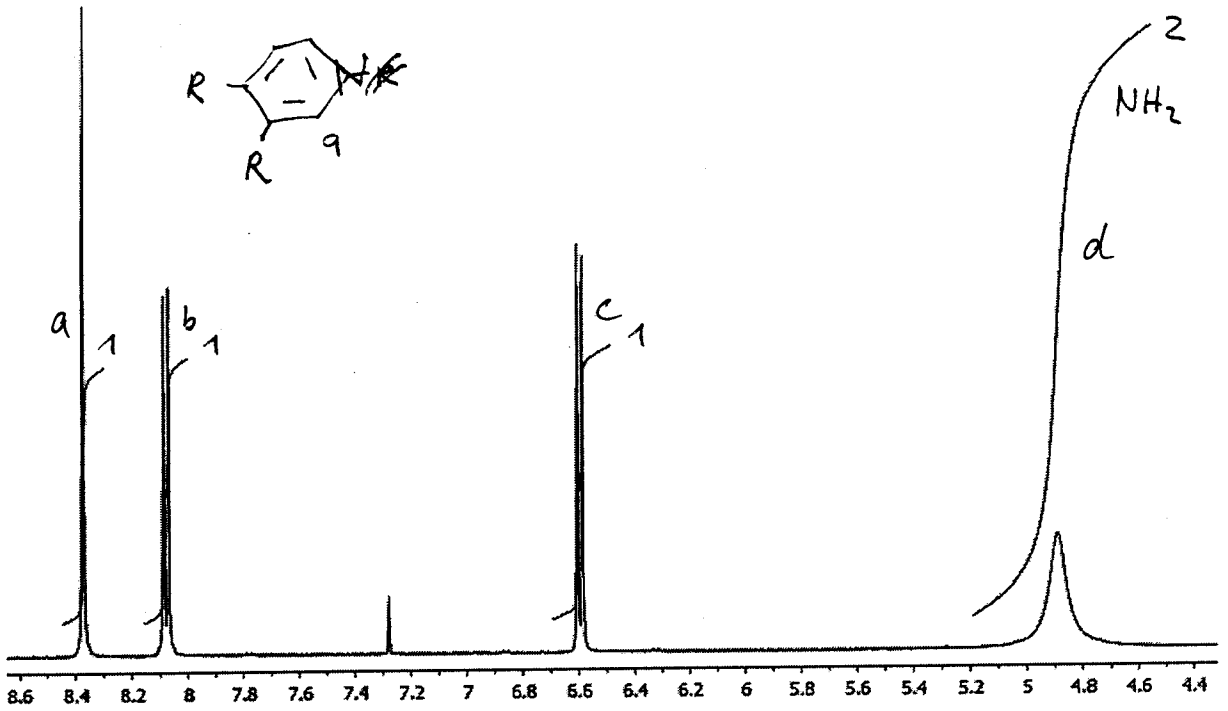


3. Ordnen Sie alle Protonen zu. (1 P)

4. Im NOESY-Spektrum sieht man eine Wechselwirkung zwischen  $H_d$  und  $H_c$ . Entscheiden Sie sich für eine Struktur und begründen Sie Ihre Entscheidung. (1 P)



Im NOESY sieht man die WW zwischen Protonen, die räumlich nah beieinander stehen.



**Frage 2: (6 Punkte)**

Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{15}H_{14}O$ .

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



2x  $CH_3$ - unterschiedl.  
 $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$

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

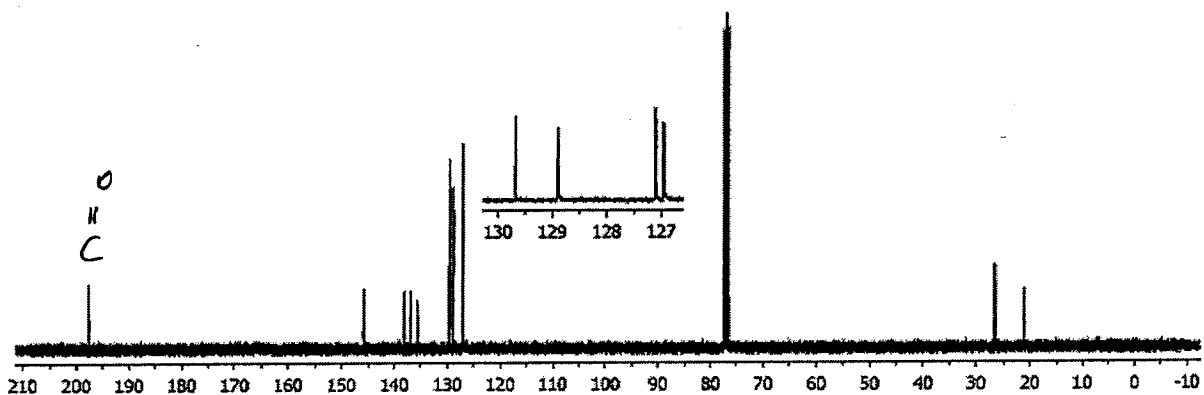
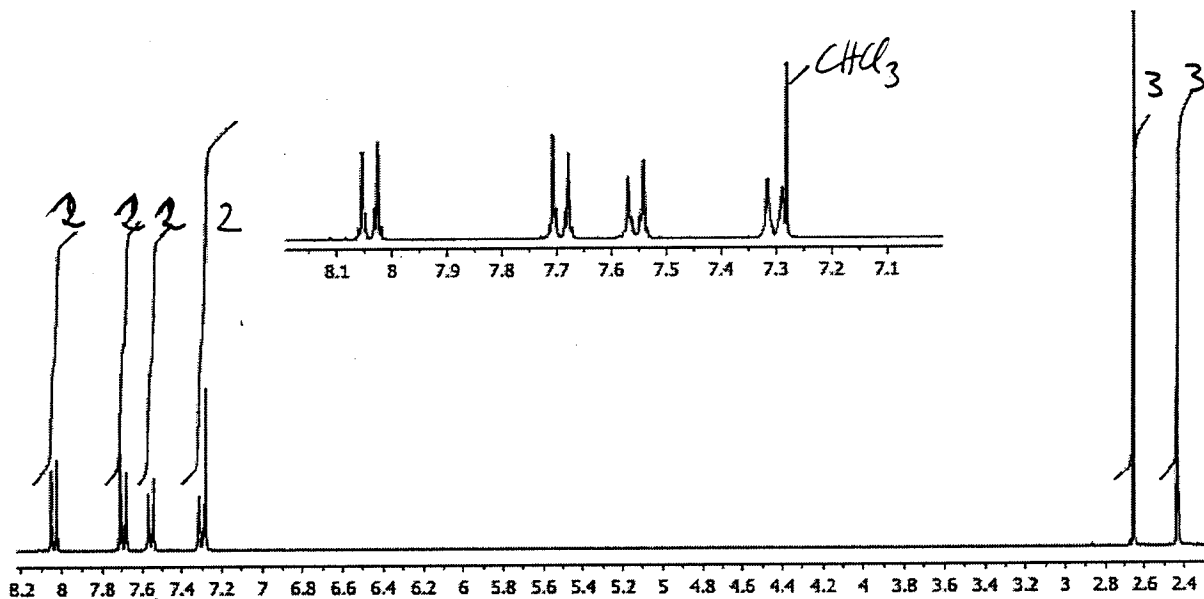


3. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen der gefundenen Struktur(en). (1 P)

$A_3 BB' CC' DD' EE' F_3$

4. Warum ist das Integral des Protonen-Signal bei 7.3 ppm etwas größer als das der anderen aromatischen Protonen (1 P)

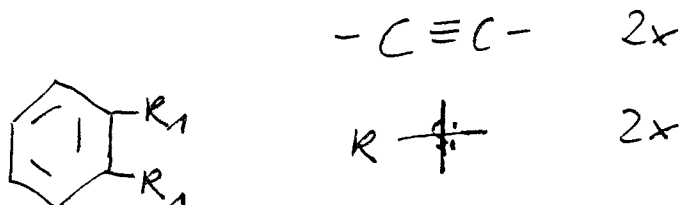
die Verunreinigung  $CHCl_3$  aus dem Lösungsmittel  
 wird mitintegriert, weil sie zufällig bei einer  
 ähnlichen Verschiebung kommt.



**Frage 3: (7 Punkte)**

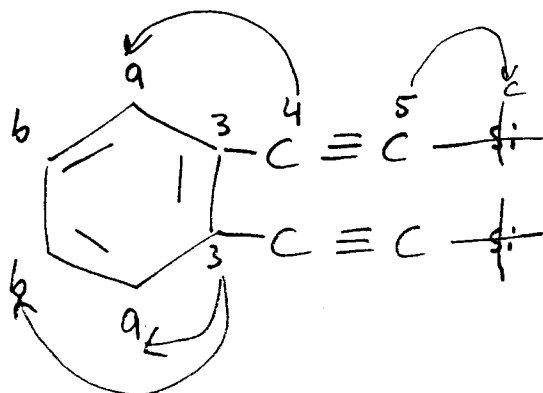
Auf Seite 6 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{16}H_{22}Si_2$ .

1. Berechnen Sie die DBÄ (1 P)  $DBÄ = 1 + \frac{1}{2}(32 - 22 + 4) = \underline{8}$
2. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (2 P)



gleicher Rest, da nur 3 C-Atome für Aromat!

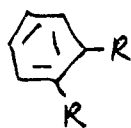
3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



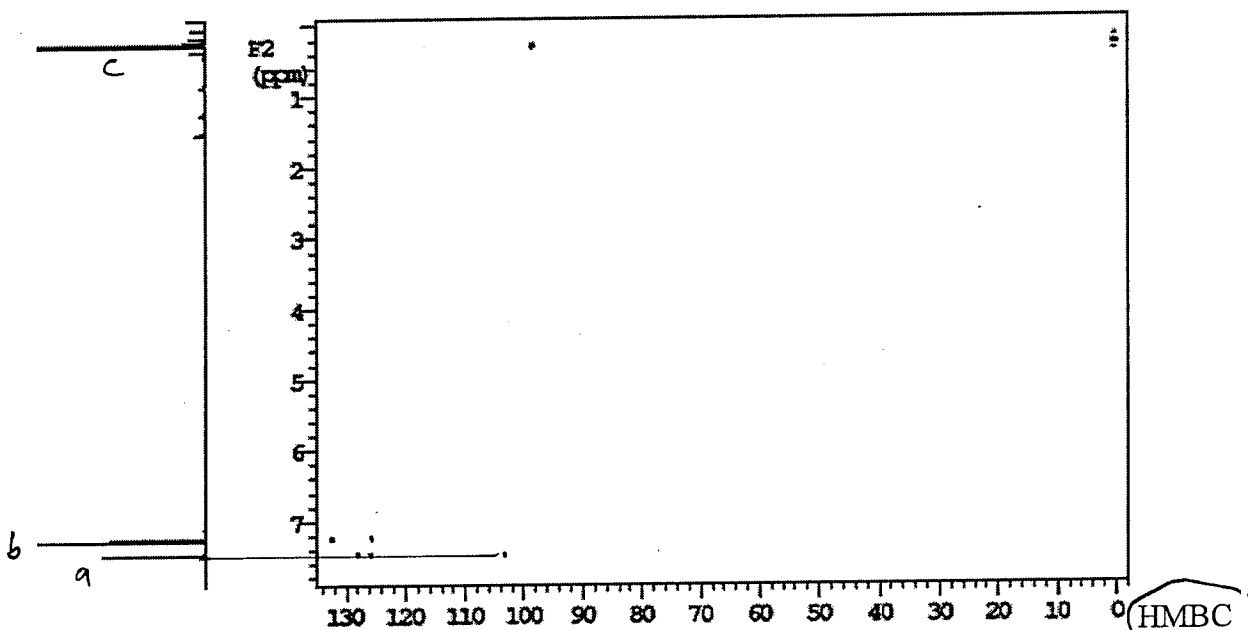
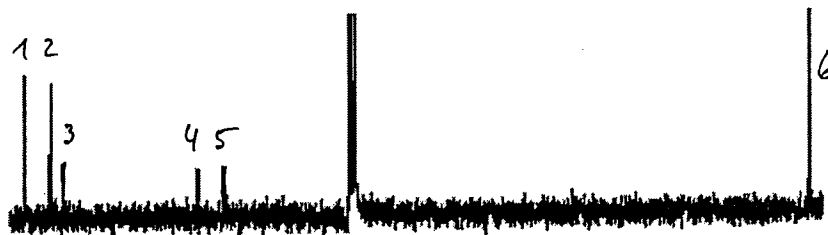
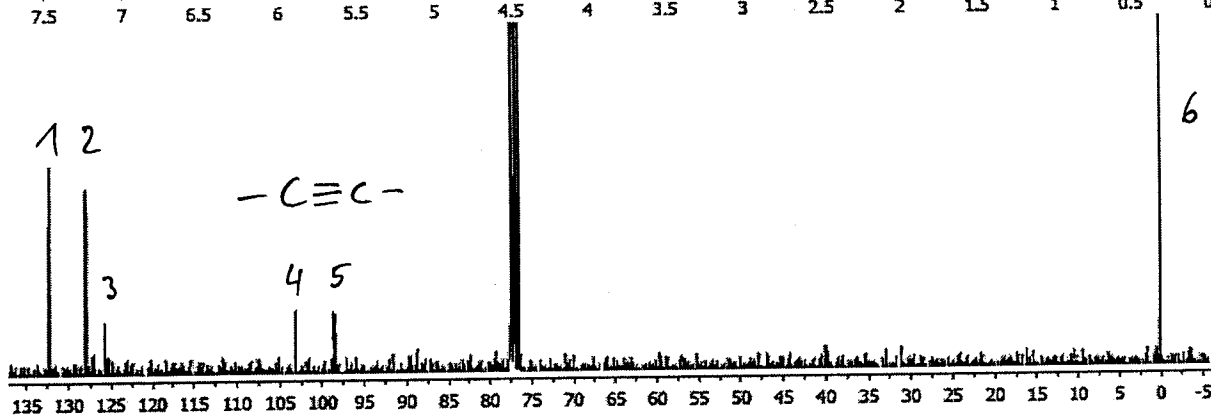
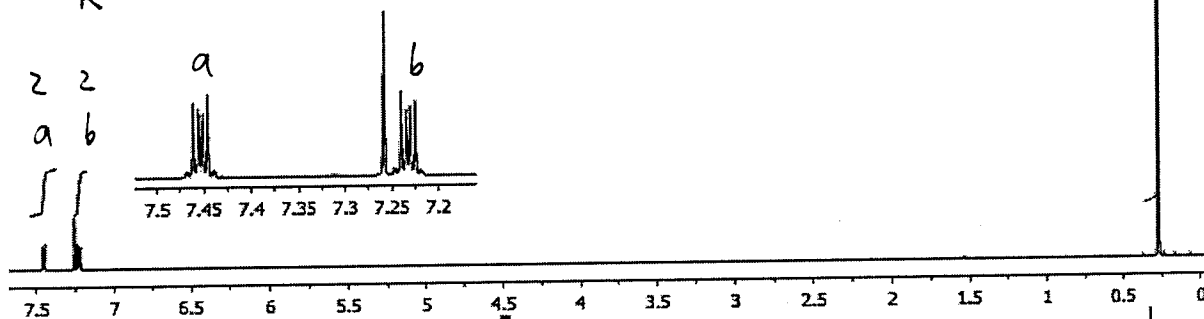
1. Ordnen Sie die Signale a, b, c und 3, 4, 5 zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem sie sichtbare Kopplungen aus dem HMBC in Ihr Molekül farblich einzeichnen. Füllen Sie nachfolgende Tabelle aus. (3 P)

C-Atom	H-Atom	$^nJ_{CH}$
3	b	$^3J$
	a	$^2J$
4	a	$^3J$
5	c	$^3J$

0,6 cm

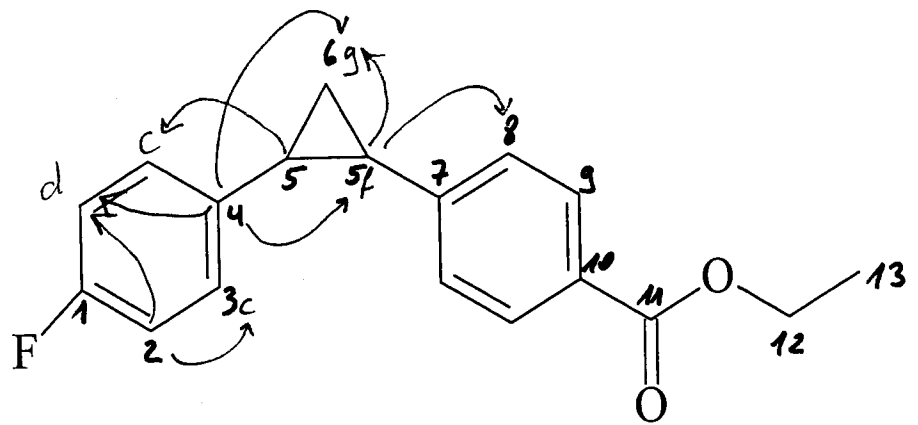
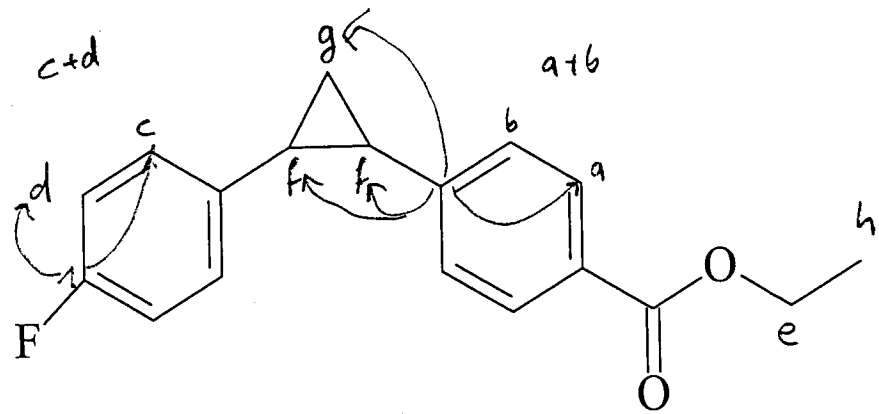


5.2 cm  
2x 18  
R + C



HMBC

Frage 4: (8 Punkte)



- Ordnen Sie alle Signale zu. (5.5 P)  
 (Protonen: Setzen Sie die Buchstaben aus dem Spektrum zum dazugehörigen H in obige Struktur ein.  
<sup>13</sup>C: Setzen Sie die Zahlen aus obiger Struktur zum passenden Signal im Spektrum ein.
- Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem Sie für C-Atom 1,2,4,5 und 7 die im HMBC sichtbaren Kopplungen in obiges Molekül einzeichnen. Verwenden Sie Farbstifte.

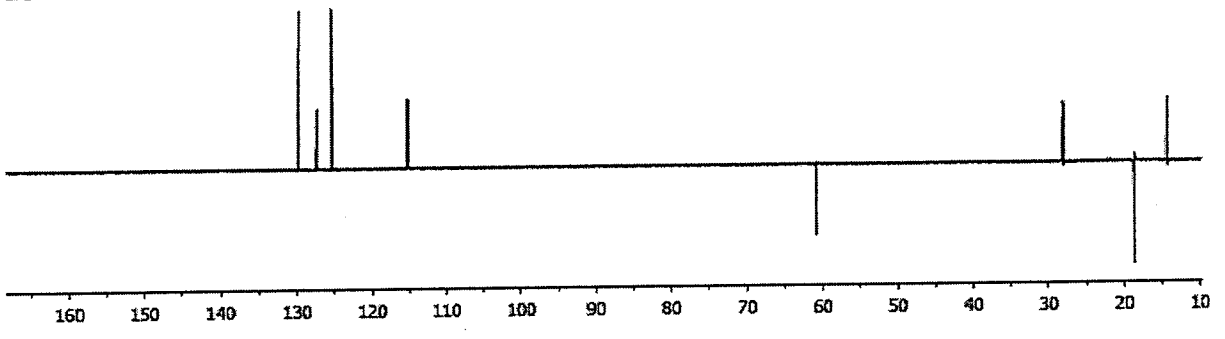
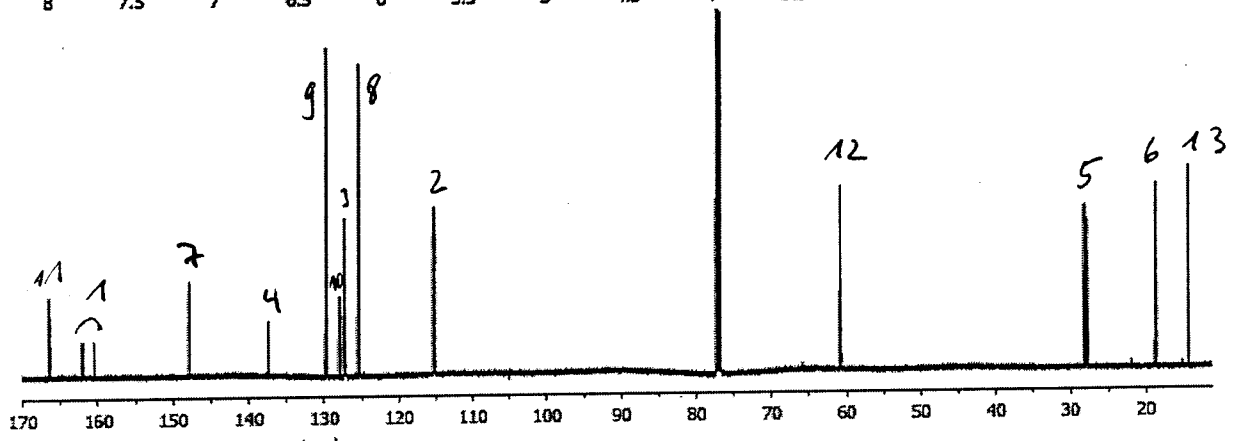
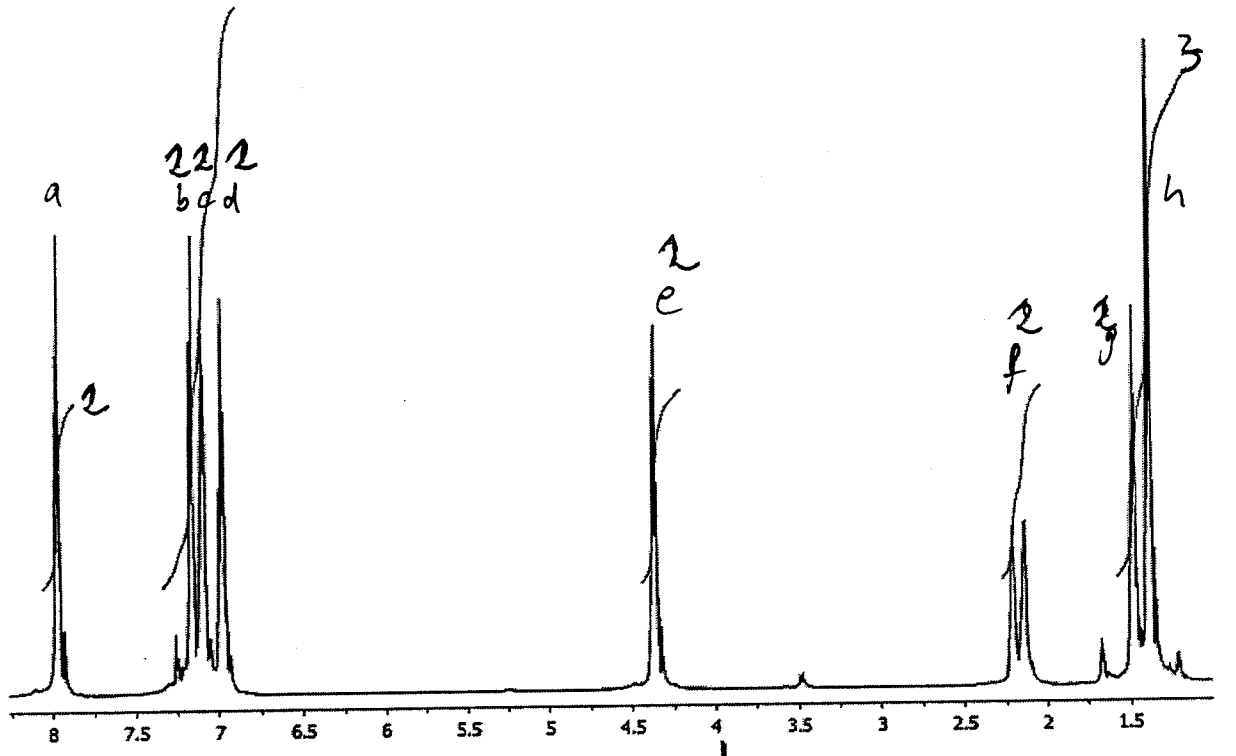
Füllen Sie für C-Atom 1, 2, 3, 5 und 7 folgende Tabelle aus. (2.5 P)

C-Atom	H-Atom	Kopplung
1	c	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
1	d	<sup>2</sup> J <sub>CH</sub>
2	c	<sup>2</sup> J <sub>CH</sub>

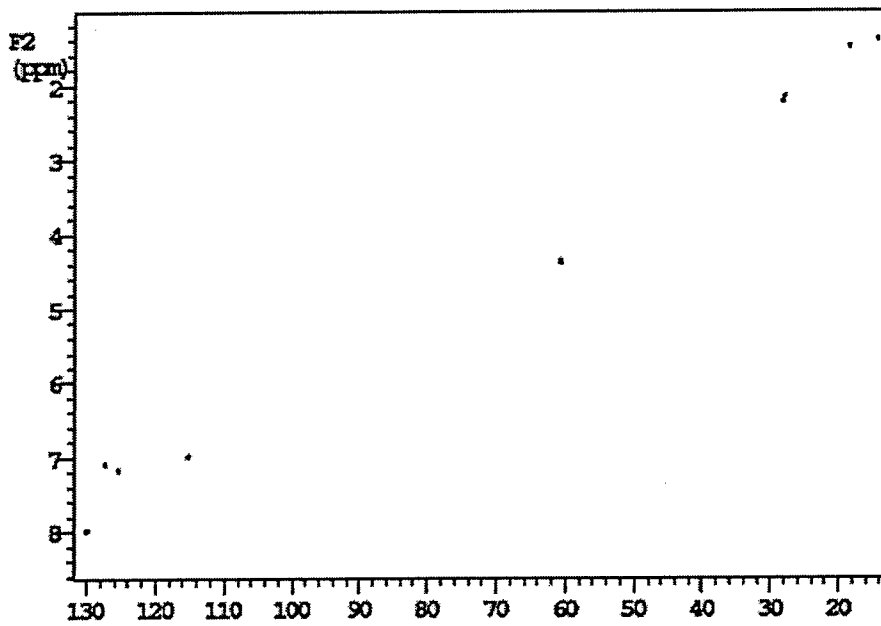
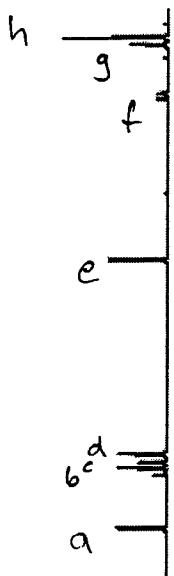
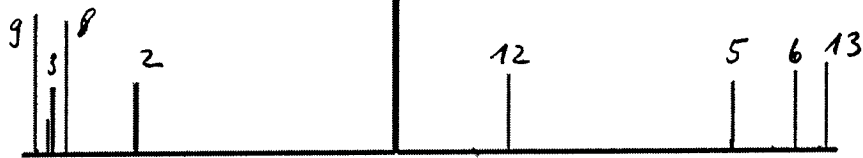
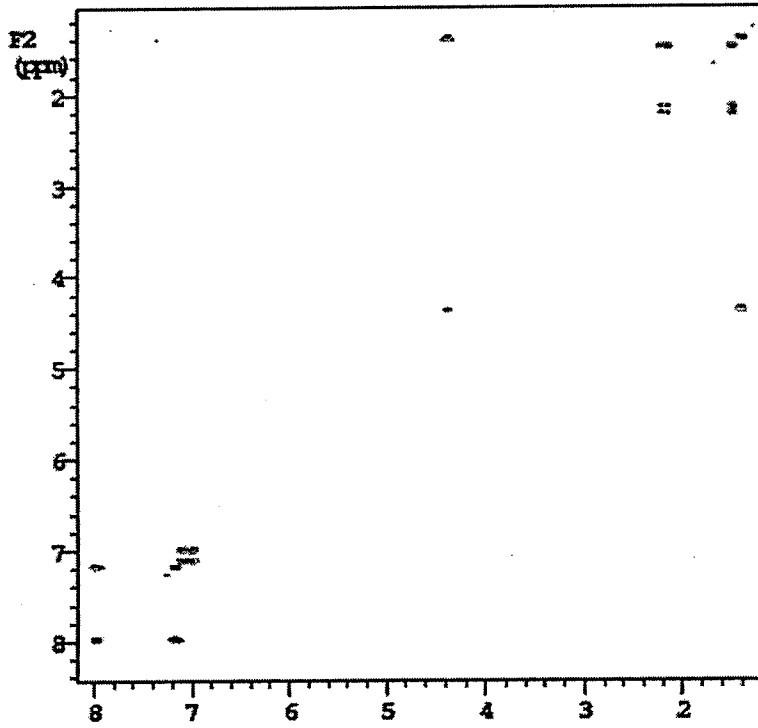
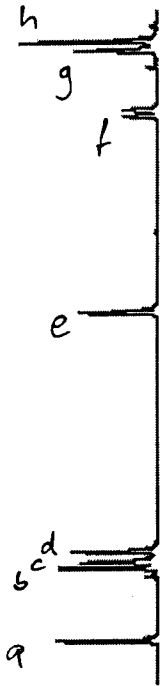
usw.

2	d	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
4	g	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
	f	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
	d	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>

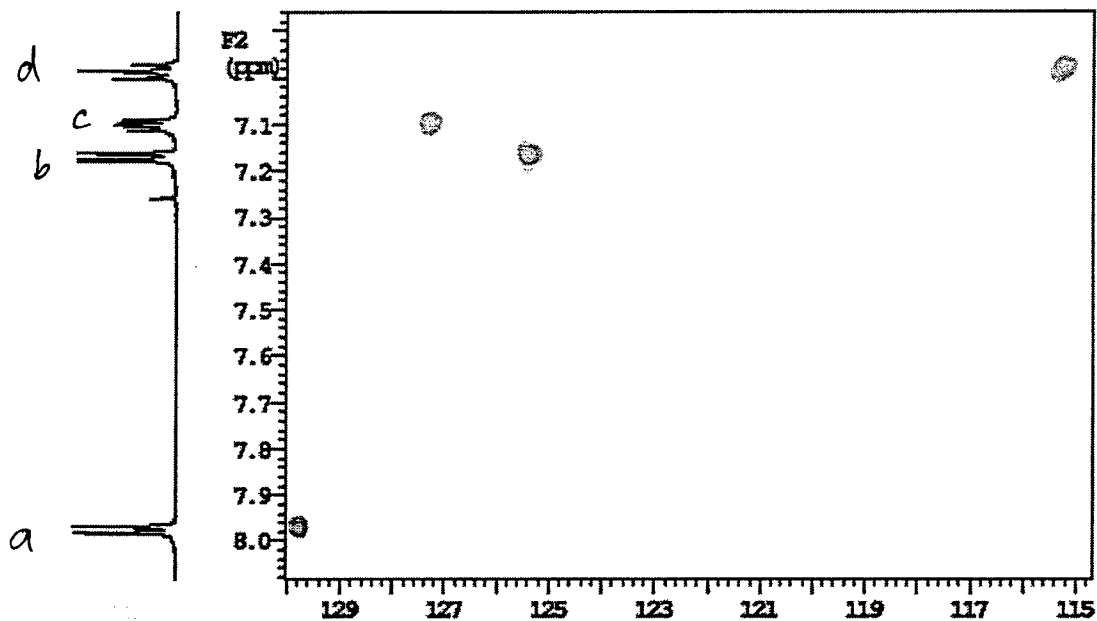
5	g	<sup>2</sup> J <sub>CH</sub>
	b	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
	c	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
7	g	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
	f	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
	a	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>



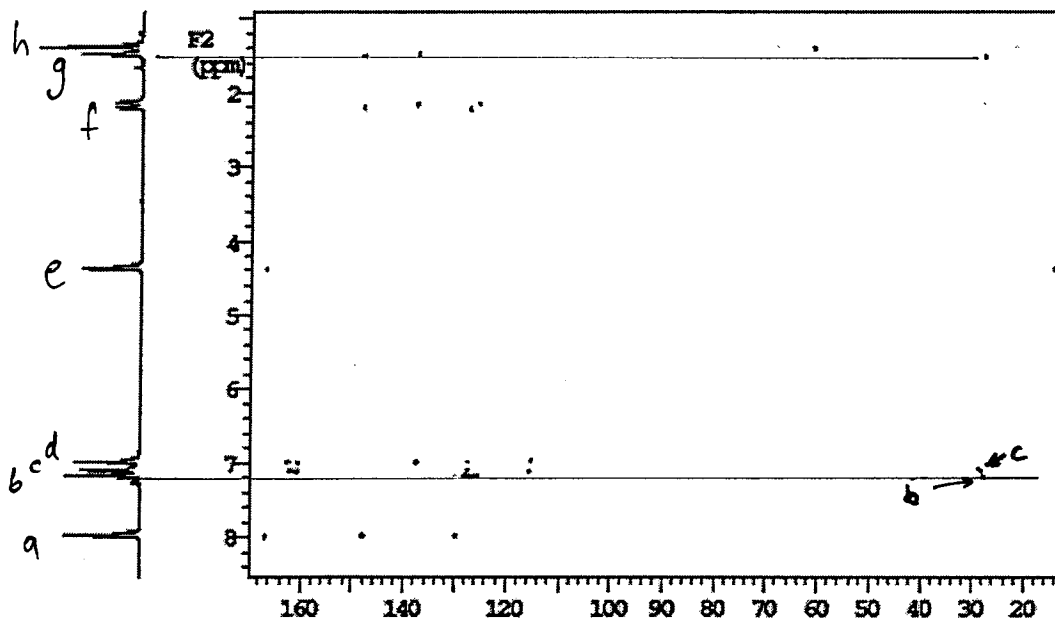
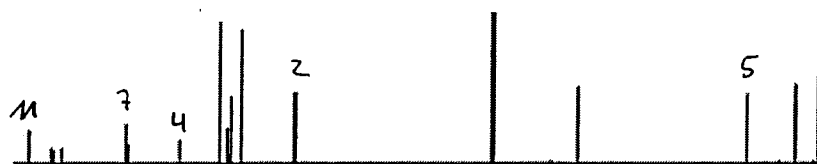




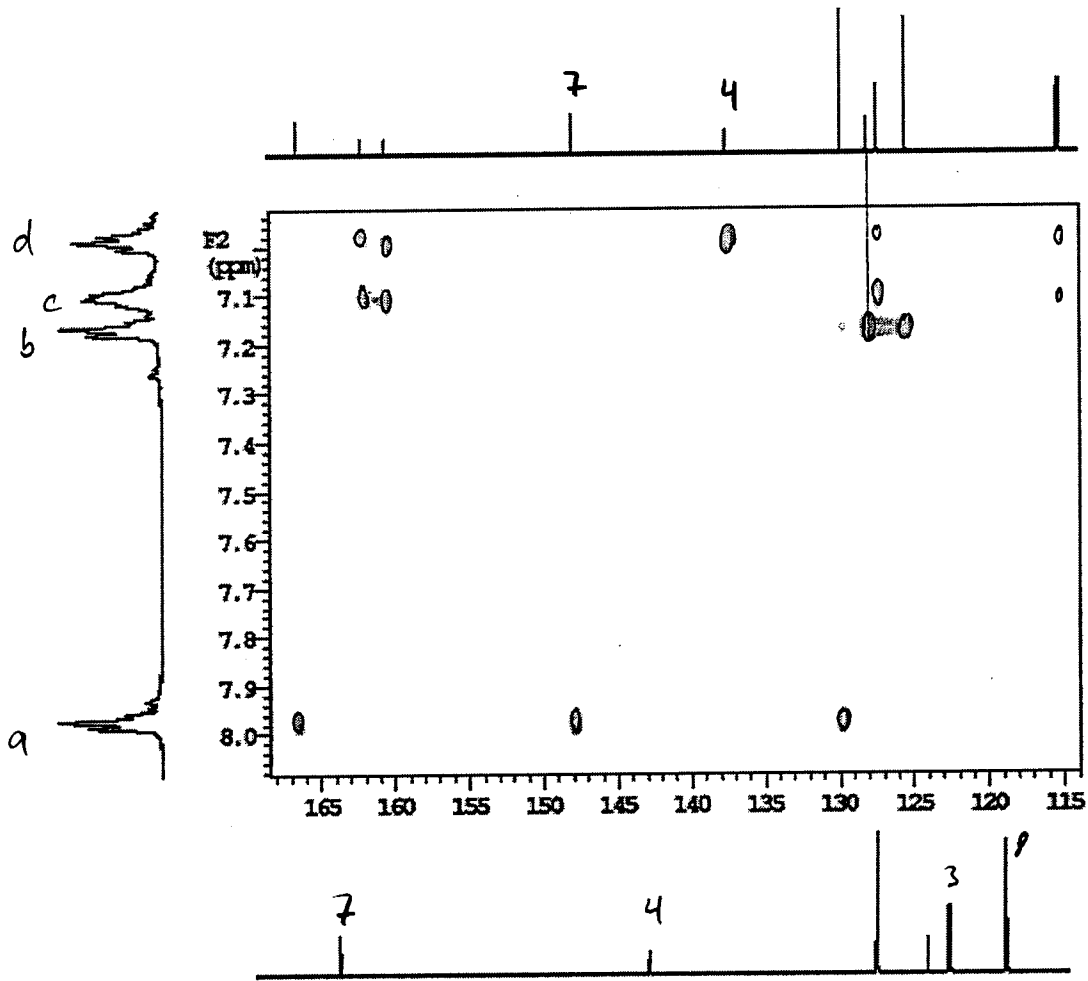
HSQC



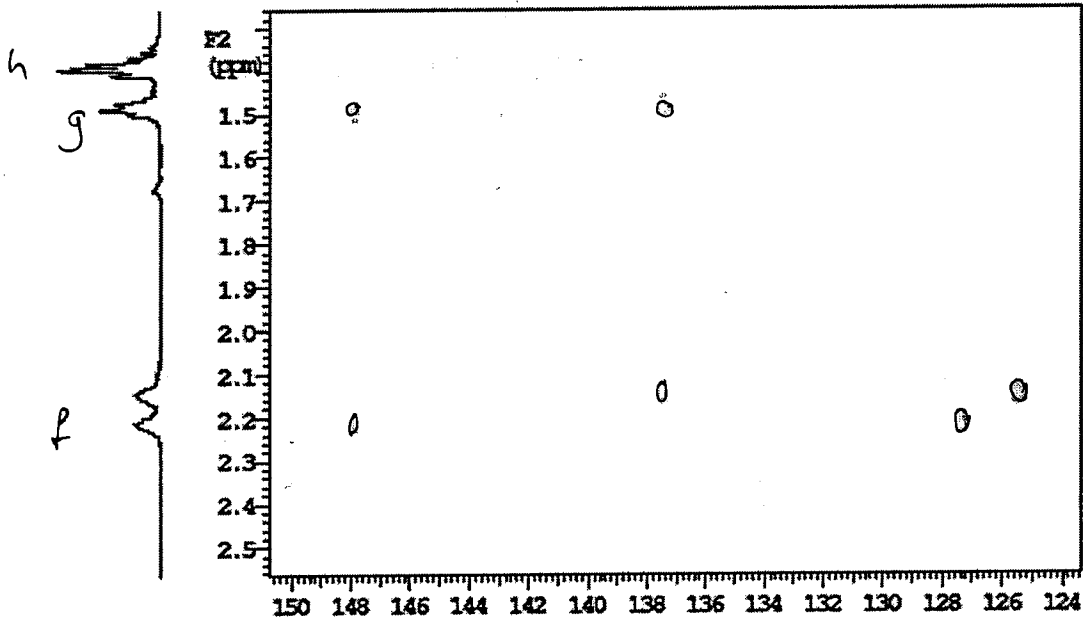
HSQC



HMBC

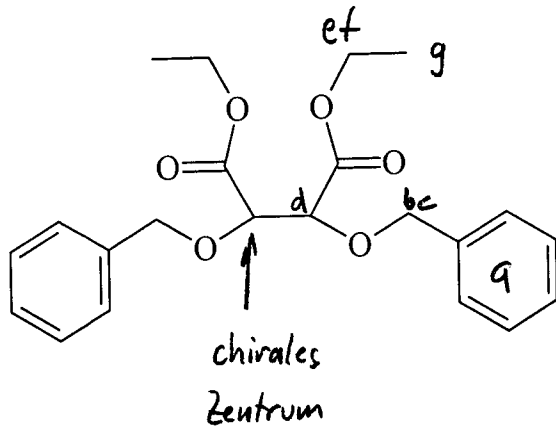


HMBC



HMBC

**Frage 5: (10 Punkte)**



1. Ordnen Sie alle Protonen-Signale zu. (3 P)
2. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die Protonen zwischen 4 und 5 ppm incl. allen Kopplungskonstanten. (auf Seite 13) (4 P)
3. Erklären Sie die Protonen-Signale zwischen 4.4 und 5 ppm genau. (3 P)  
(Warum ist b und c ein Duplett? Warum ist d ein Singulett?)

b+c: sind diastereotope Protonen d.h. sie haben unterschiedliche Verschiebung und koppeln mit einander.

d: hat zwar als Nachbar ein CH, aber mit gleicher Verschiebung



unterschiedliche Verschiebung

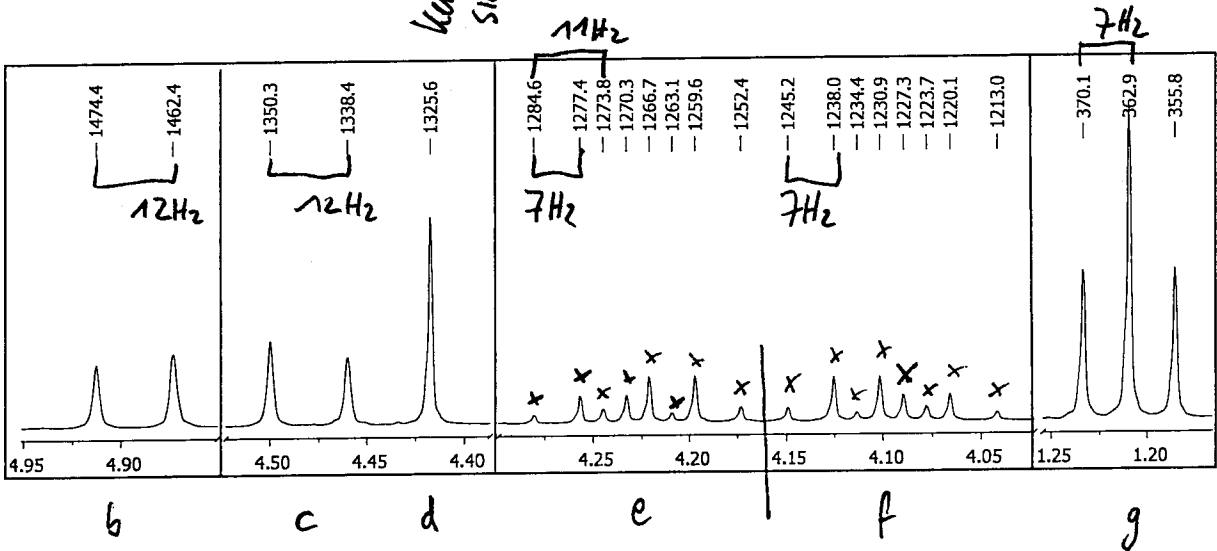
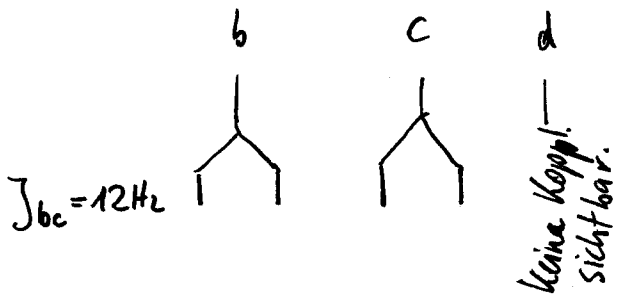
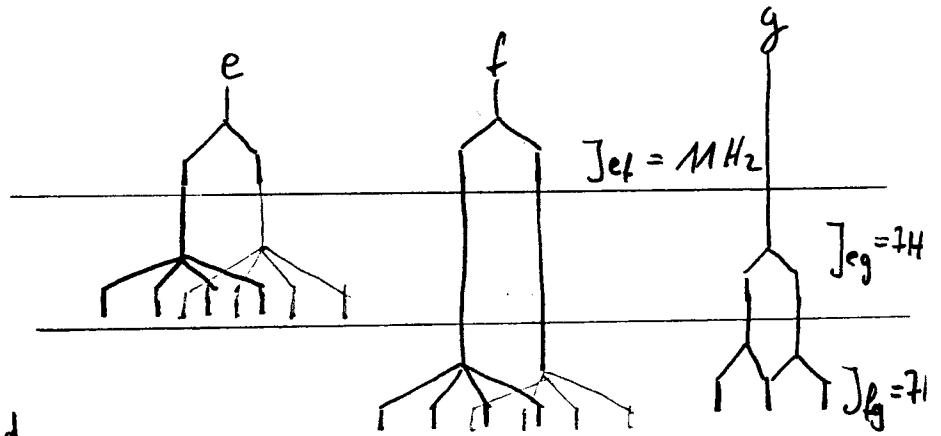
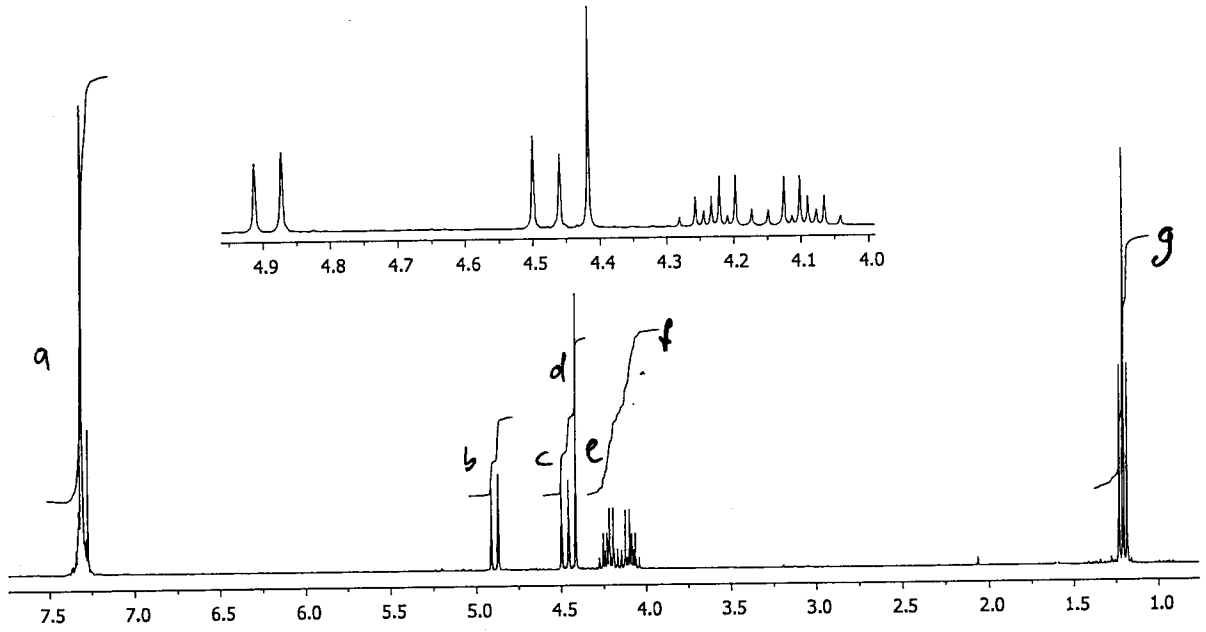


Dacheffekt { Verschiebung ähnlicher  
" noch ähnlicher



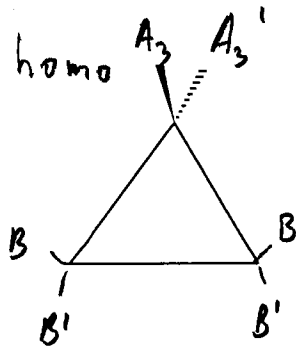
" gleich → dieser Fall liegt hier vor!





**Frage 6: Theorie (13 Punkte)**

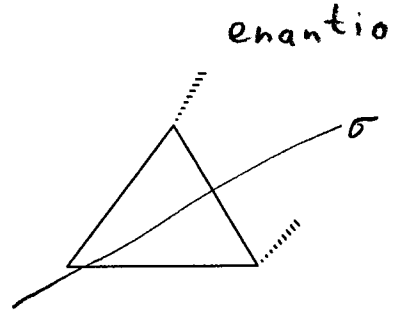
1. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen und sagen Sie, ob die Methyl-Gruppen homotop, enantiotop oder diastereotop sind. (5 P)



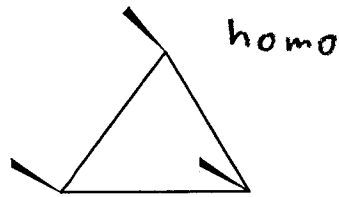
A<sub>3</sub>A<sub>3'</sub>B<sub>2</sub>B<sub>2'</sub>



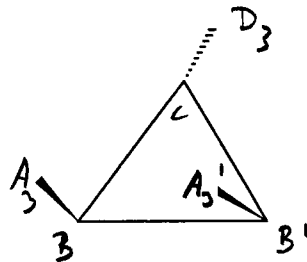
A<sub>3</sub>A<sub>3'</sub>BB'CC'



A<sub>3</sub>A<sub>3'</sub>BB'CD



A<sub>3</sub>A<sub>3'</sub>A<sub>3''</sub>BB'B''



A<sub>3</sub>A<sub>3'</sub>BB'CD<sub>3</sub>

A<sub>3</sub>A<sub>3'</sub> enantio

2. Was bedeutet die Abkürzung: (2 P)

- NMR Nuclear Magnetic Resonance
- FID free induction decay
- NOE Nuclear Overhauser Effect
- TMS Tetra Methyl Silan

3. Was ist ein FID? (Erklären Sie, wie sieht er aus, was kann ich mit ihm machen?) (2 P)

↳ Messergebnis



FID

ft →

Fourier-  
transform.

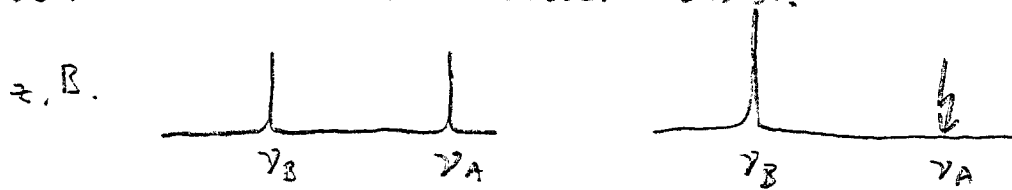


Spektrum

4. Wozu ist der NOE-Effekt nützlich? Wo setzt man ihn in der NMR ein. Erklären Sie anhand von zwei (unterschiedliche) Experimenten (4 P)

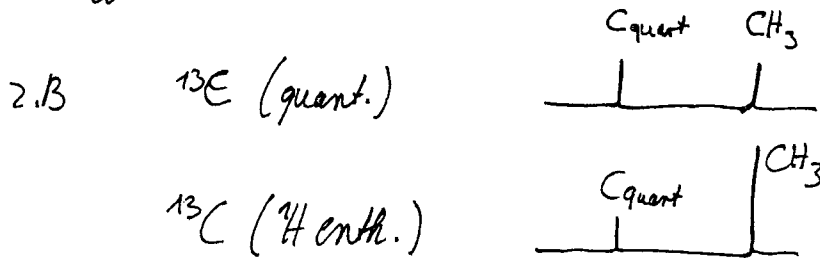
1. Einstrahl experiment

Strahlt man auf ein Signal bei  $\nu_A$  ein, und ein zweites Signal bei  $\nu_B$  größer wird, ist das ein Beweis, dass die Kerne A und B räumlich in der Nähe voneinander sind.



2.  $^{13}C$  ( $^1H$  enth.)

↳ hier wird während der ganzen Zeit im  $^1H$ -Bereich eingestrahlt. Dadurch werden die  $^{13}C$ , an denen ein H sitzt stärker.



3. NOESY