

Spektroskopie I (NMR)
WS 2009/10 Klausur

23.2.2010

Frage 1: (18 Punkte)

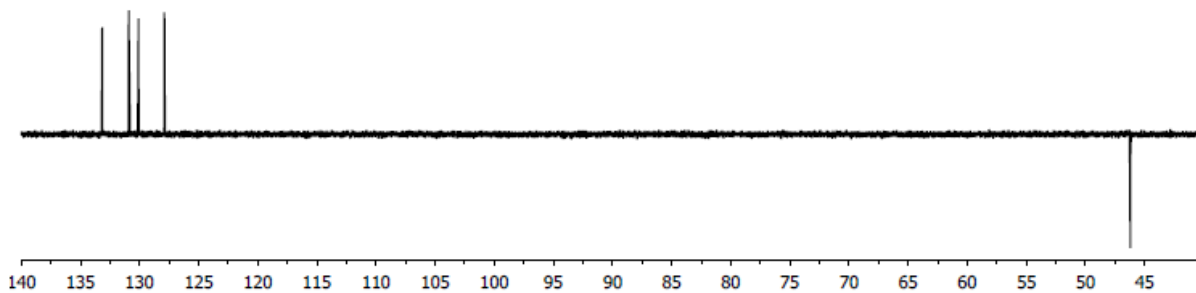
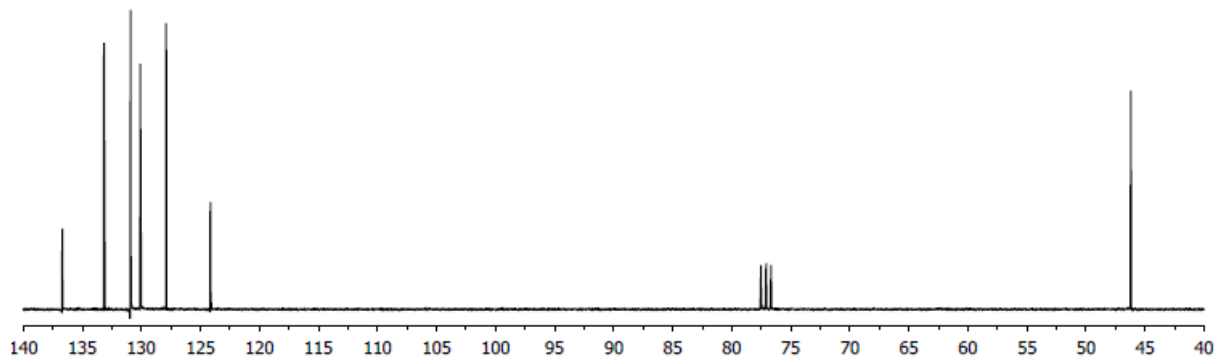
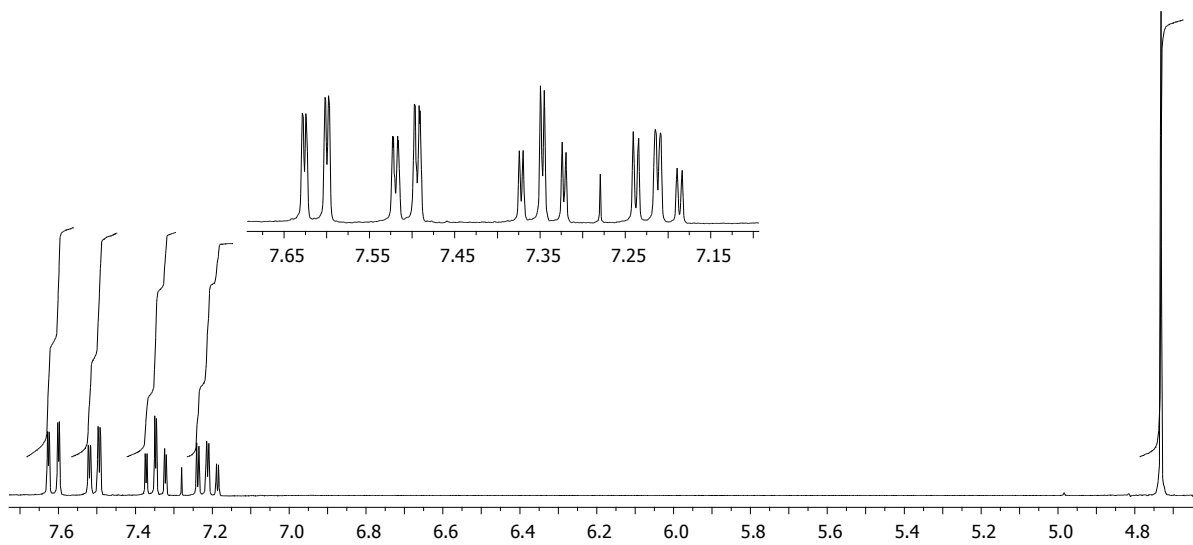
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: C_7H_6BrCl .

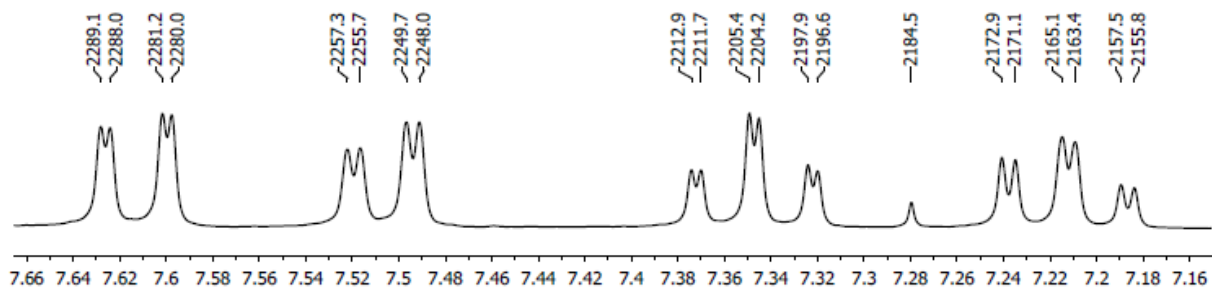
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H - und ^{13}C -Spektren? (2 P)

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

3. Berechnen Sie für mind. zwei entscheidende ^{13}C -Atome beider Strukturen (also mind. für 4 Cs) die Verschiebung mit Hilfe der Inkremententabelle und entscheiden Sie sich dann für eine der beiden Strukturen. (4 P)
(Rechenweg muß ersichtlich sein).

4. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die aromatischen Protonen incl. allen Kopplungskonstanten (mit Werten. $1 \text{ Hz} = 1 \text{ mm}$) auf Seite 3 (8 P)
5. Auf welchem NMR-Gerät wurde das 1H -Spektrum aufgenommen? (Mit Begründung) (1 P)
6. Wie würde die Vergrößerung auf Seite 3 ausschauen, wenn das Spektrum auf einem 1200 MHz-Gerät aufgenommen worden wäre? Zeichnen Sie mit einem Farbstift die Achse und das Peak-Picking neu. (Prinzip muß erkennbar sein.) (2 P)





Frage 2: (18 Punkte)

Auf Seite 5 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{12}H_{13}ClOSi$.

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (7 P)

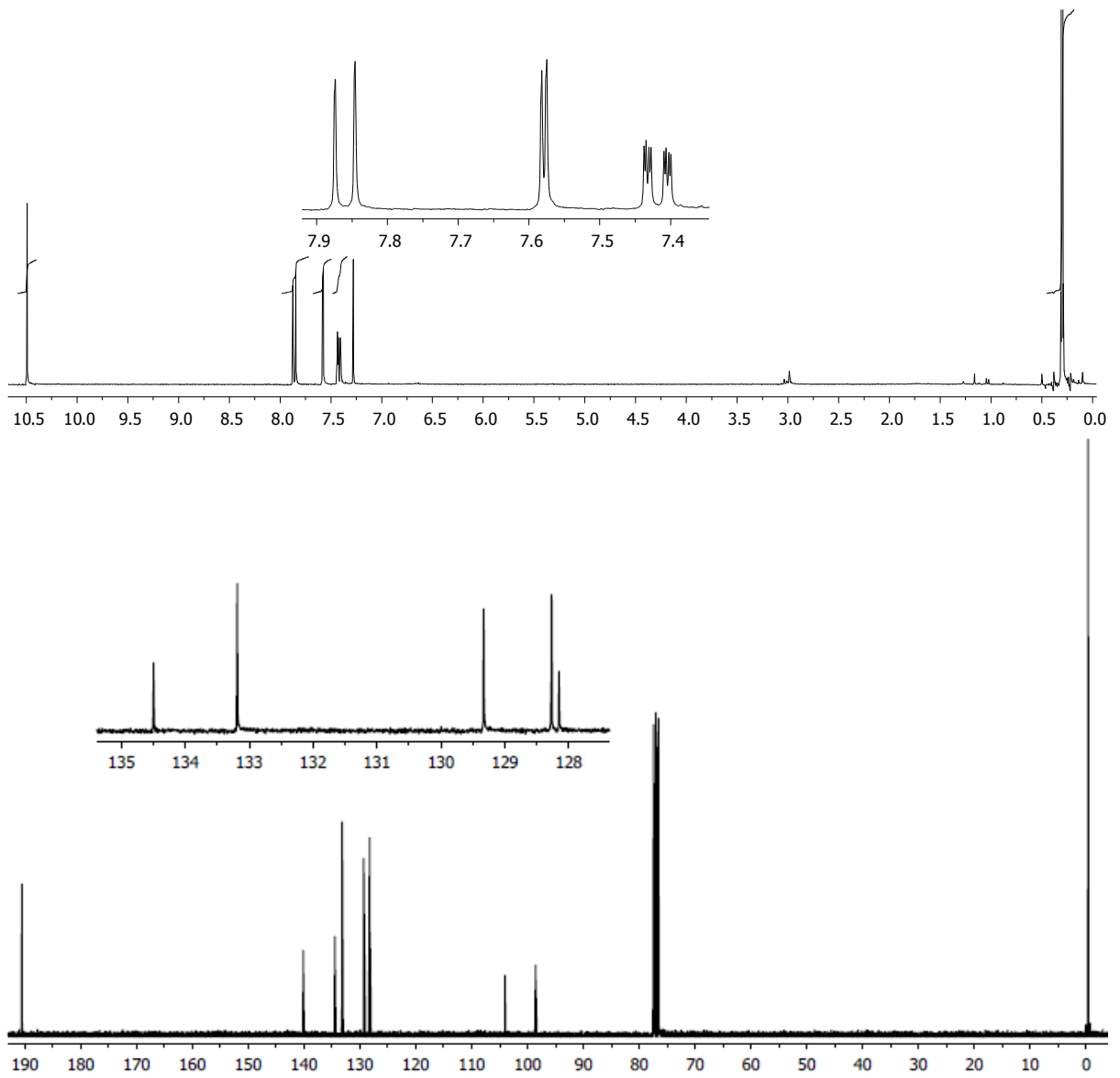
2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu, um Frage 3 beantworten zu können. (7 P)

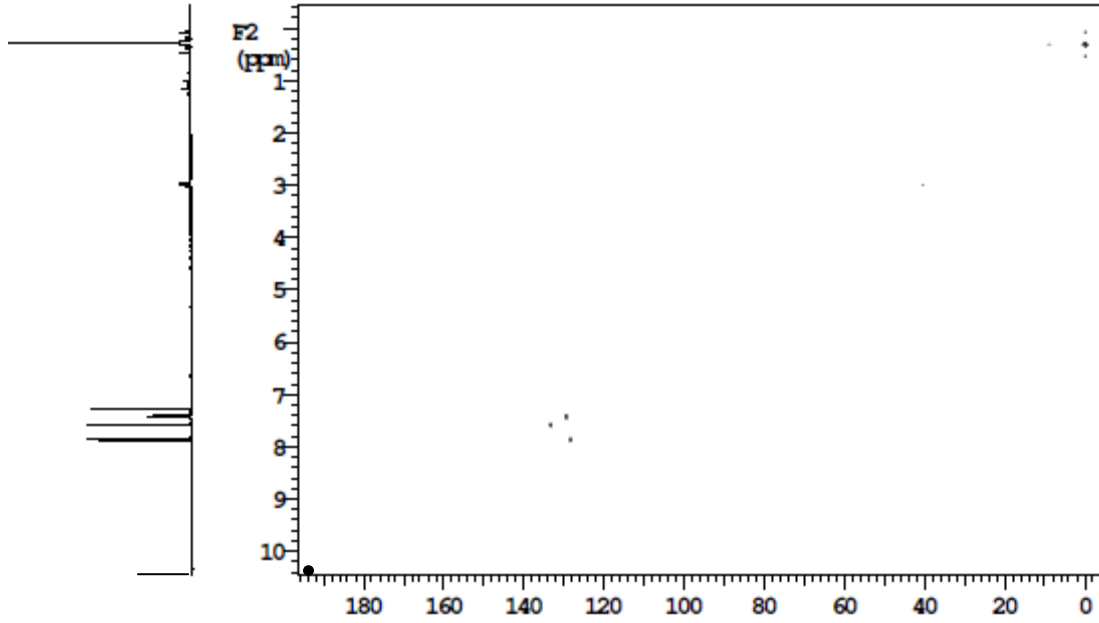
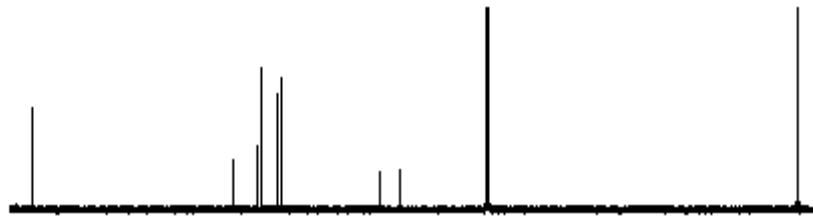
3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

4. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbare Kopplung der C-Atome 1, 8 und 9 in Ihr gefundenes Molekül ein und füllen Sie folgende Tabelle aus. (3 P)

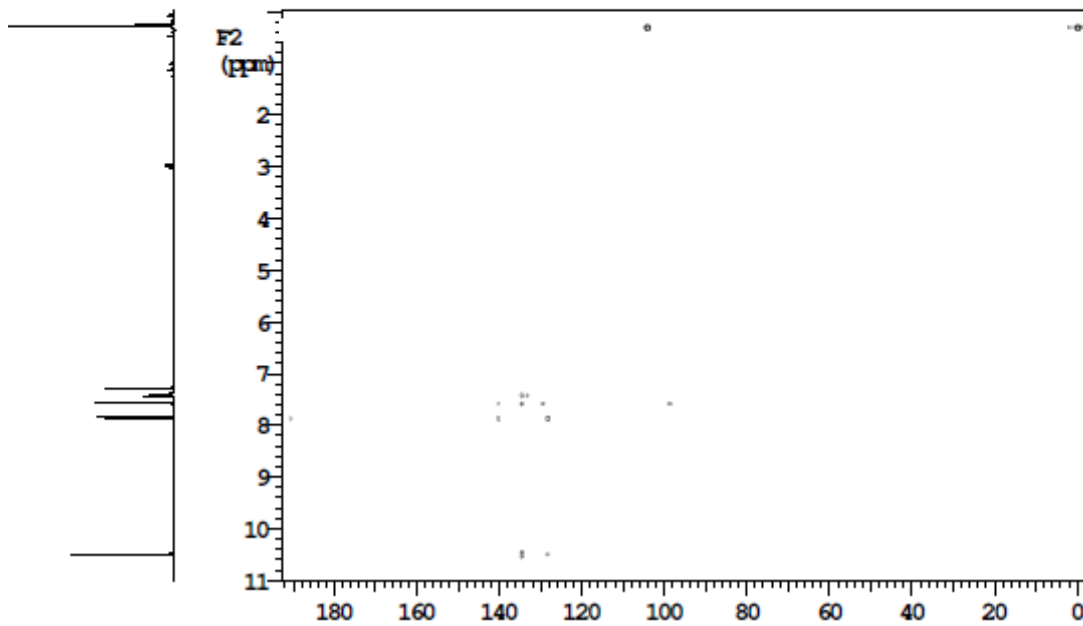
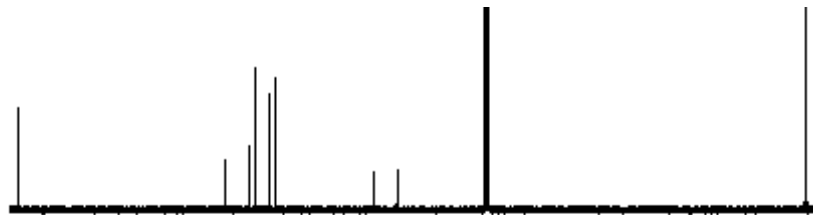
^{13}C	1H	$^nJ_{CH}$
1		$^3J_{CH}$

usw.

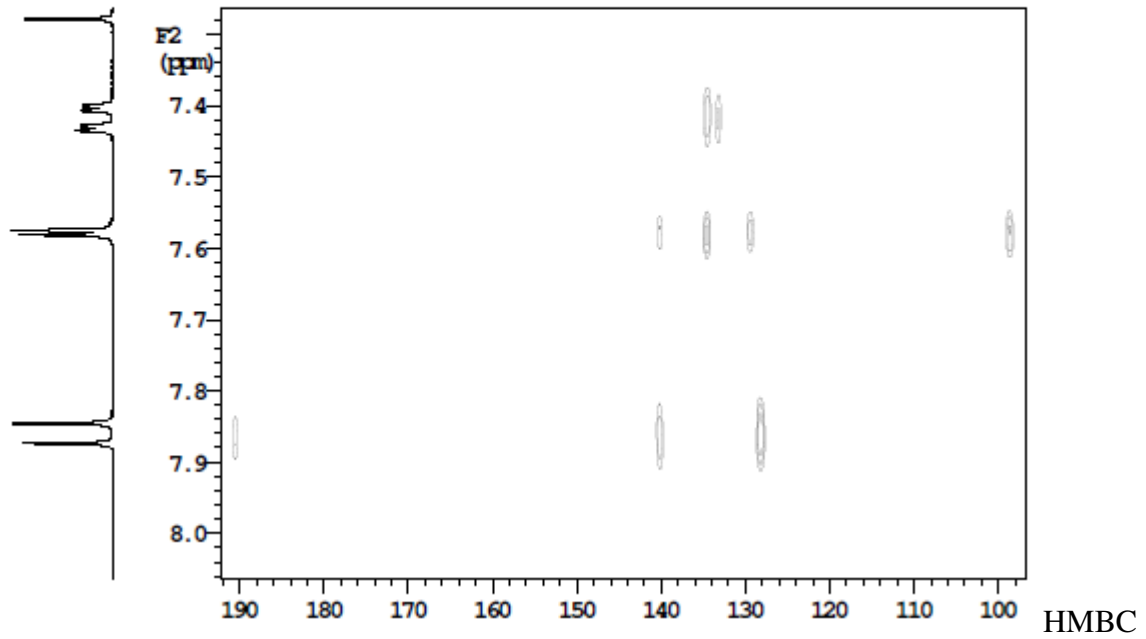
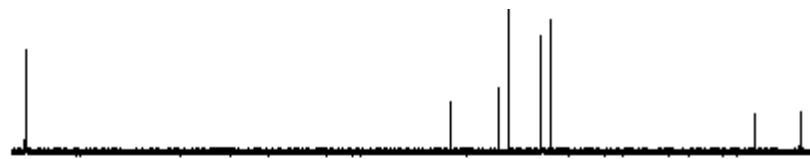
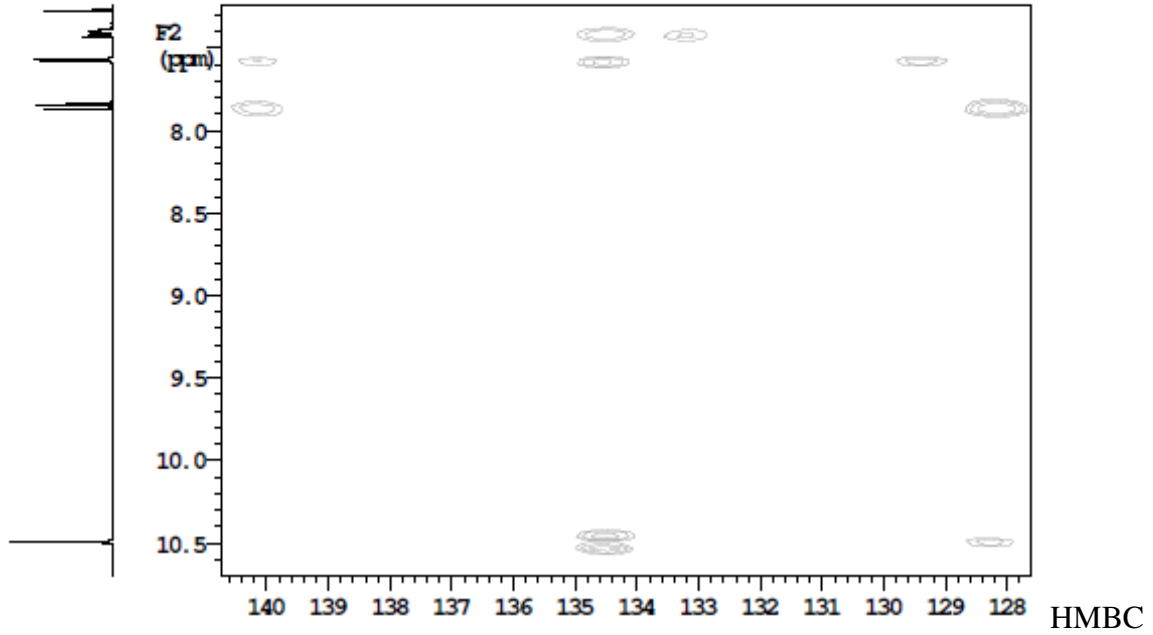
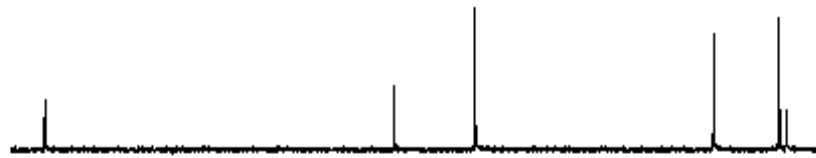




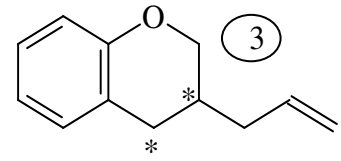
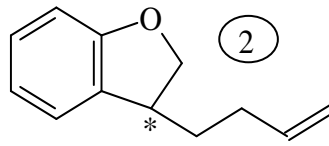
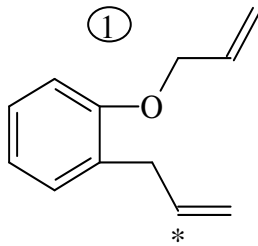
HSQC



HMBC



Frage 3: (17 Punkte)



1. Um welche Substanz handelt es sich? (mit ausführlicher Begründung – mind. 2 stichhaltige Gründe) (5 P)

2. Ordnen Sie die C-Atome 1,2,3 ,8 und 9 zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung. HMBC: Füllen Sie für diese C-Atome folgende Tabelle aus. (5 P)

¹³ C	¹ H	ⁿ J _{CH}
1		³ J _{CH}

3. Bestimmen Sie die Spinsysteme der Protonen von obigen 3 Substanzen (3 P).

1)

2)

3)

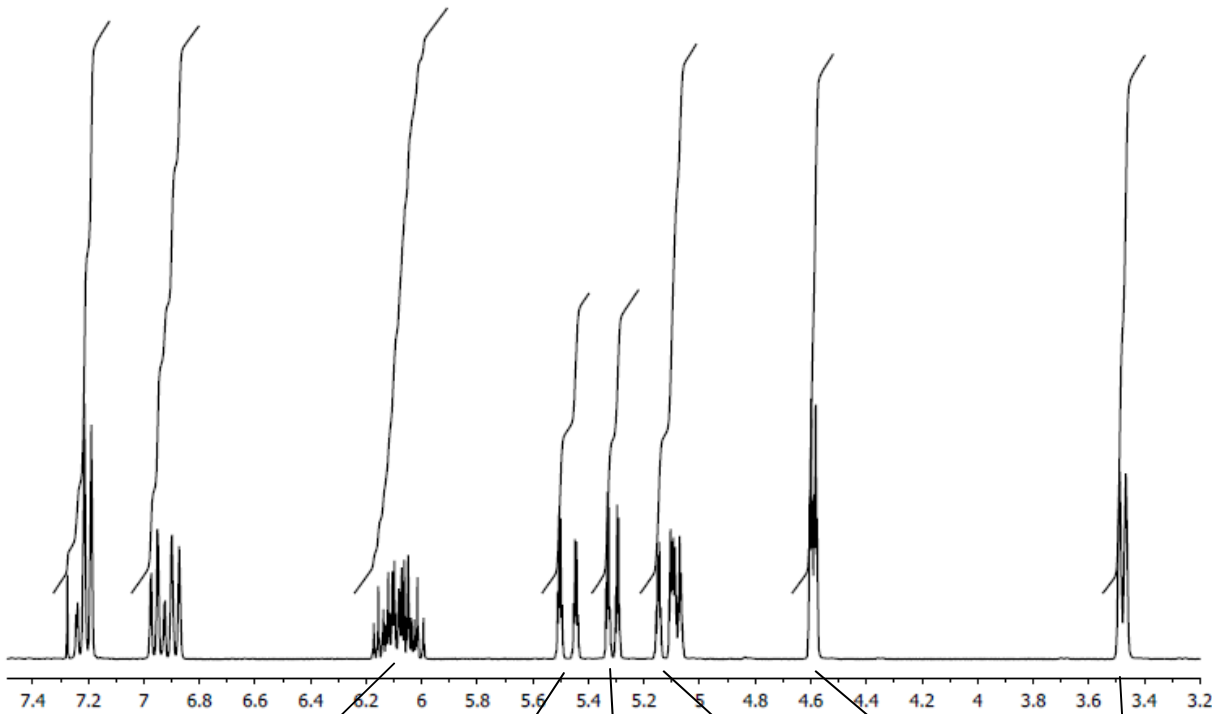
4. Geben Sie das Splitting-Muster für die mit * gekennzeichneten Protonen an (z. B ddt) (4 P)

1)

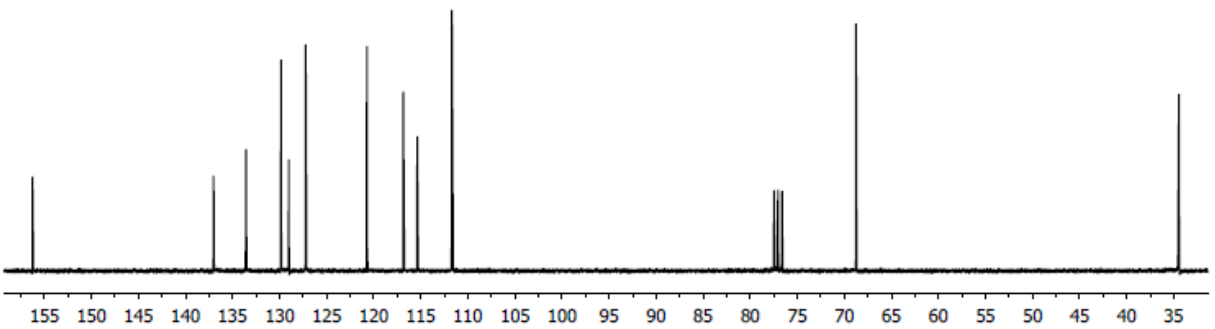
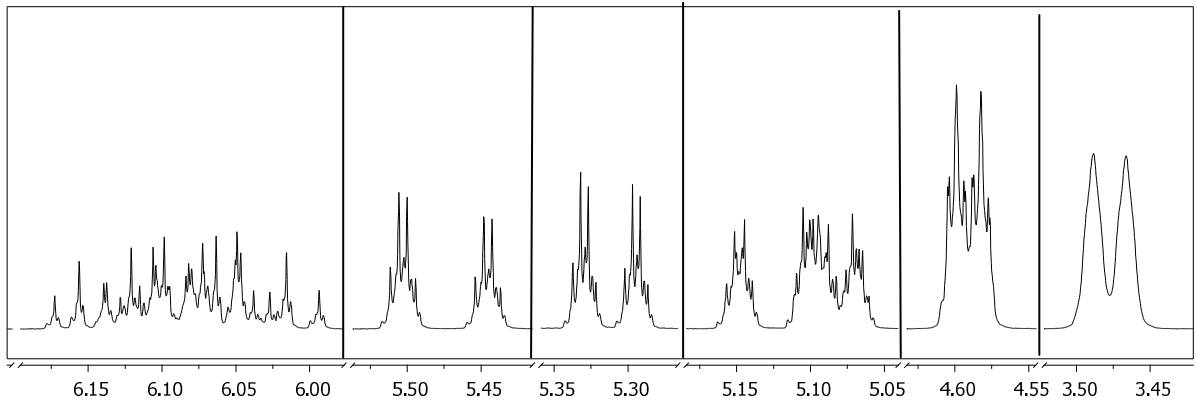
3 CH)

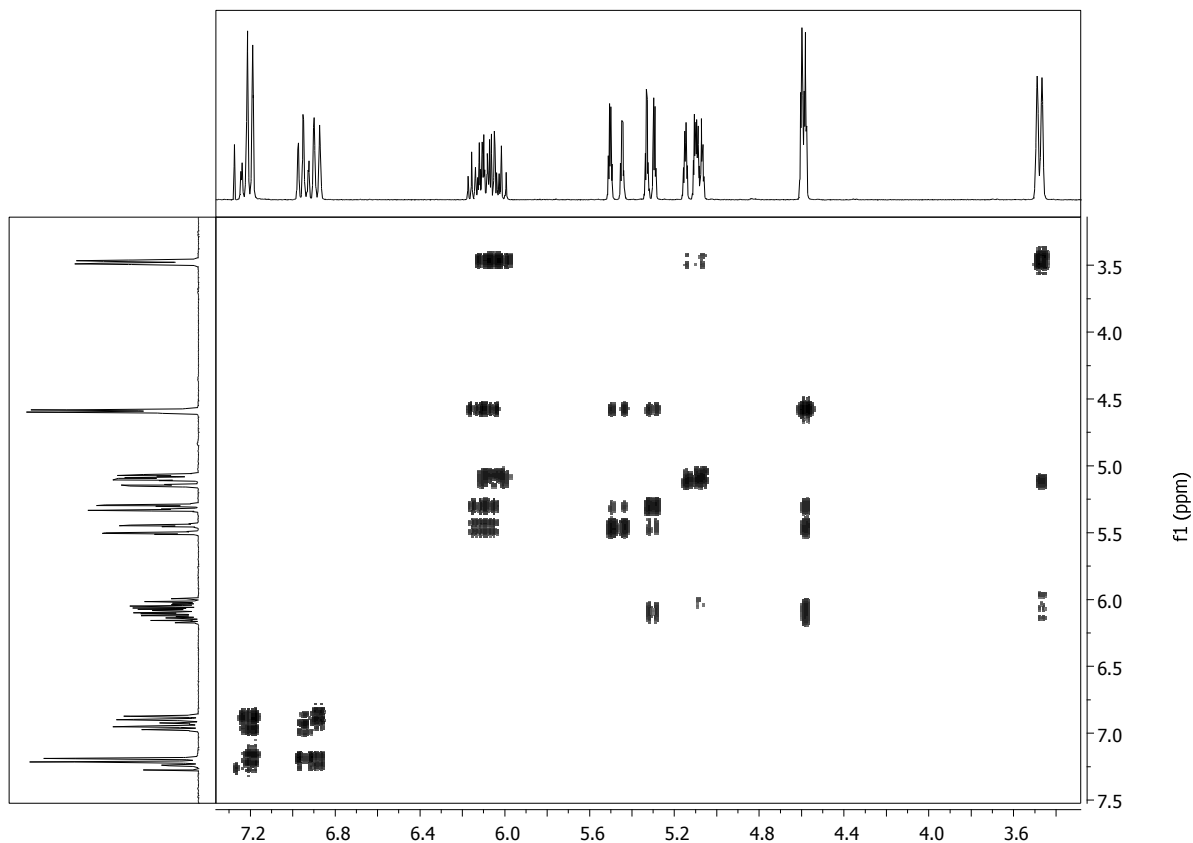
2)

3 CH₂)

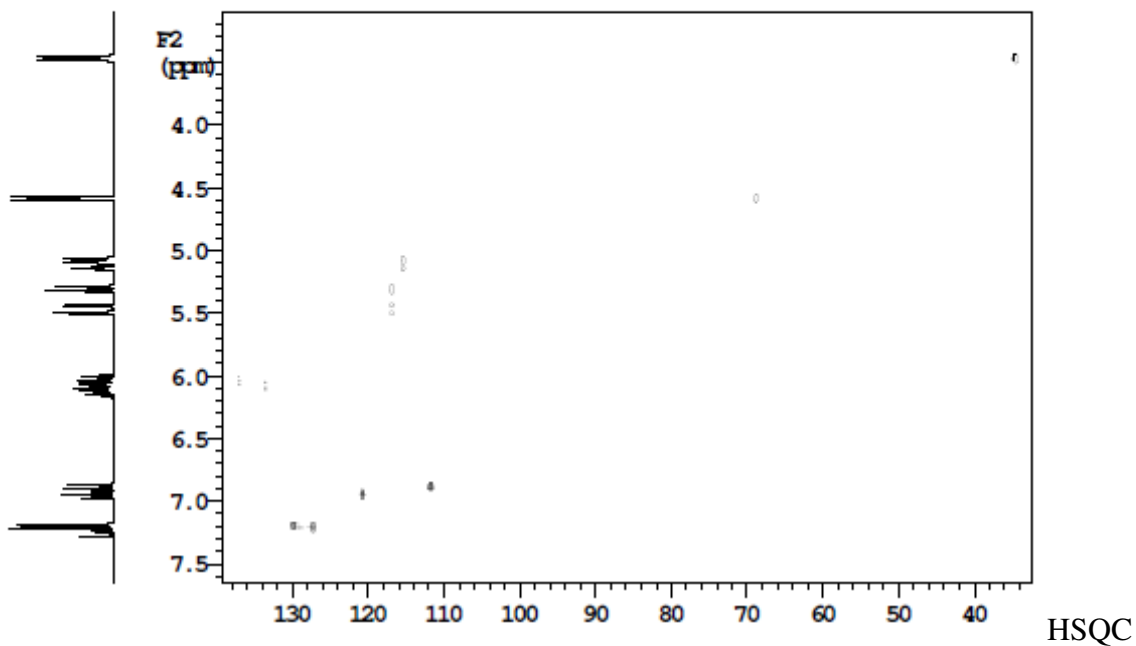


Vergrößerungen

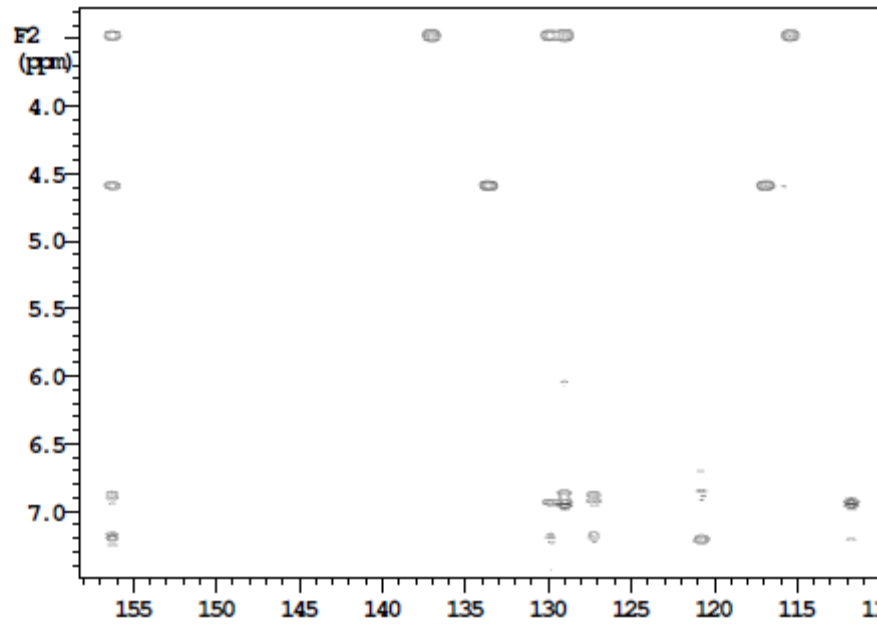
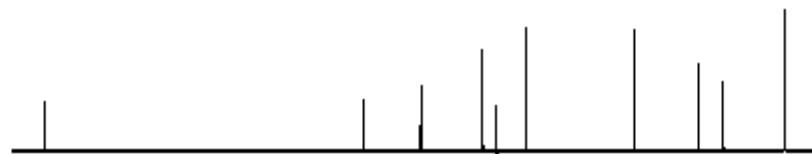
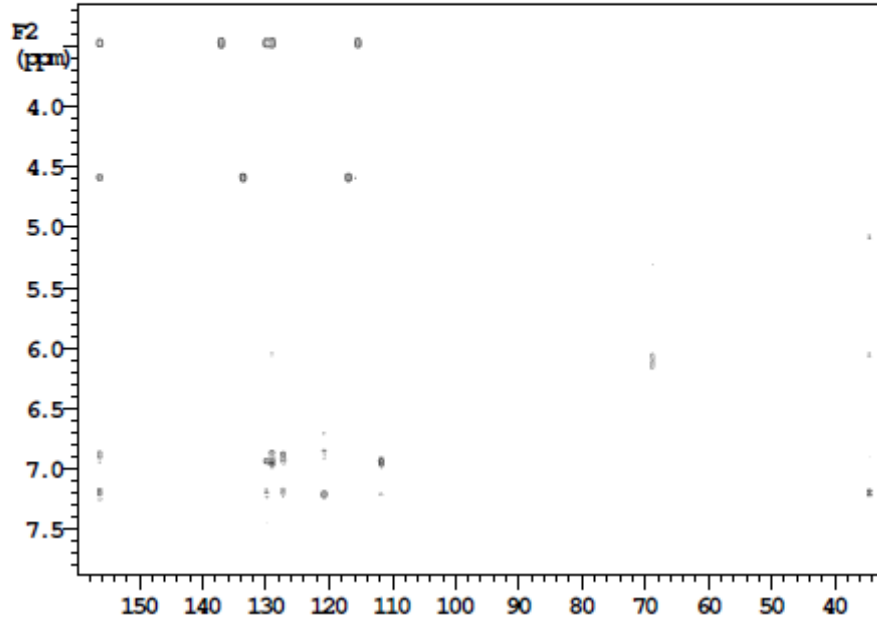
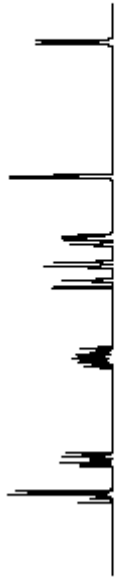
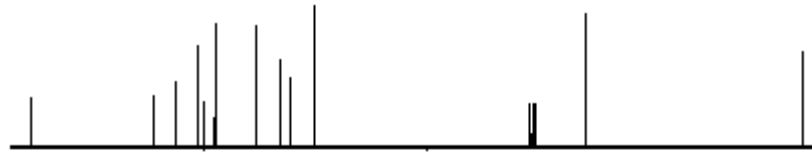




cosy



HSQC



Frage 4: Theorie (17 Punkte)

1. Wie laufen 2D-Messungen prinzipiell ab? Wie entstehen die 2 Achsen für Frequenz 1 und 2? (3 P)
2. Warum verwendet man in der NMR deuterierte Lösungsmittel? Nennen Sie 2 wichtige Gründe und erläutern Sie (event. an einem Beispiel.) (4 P)

3. ^{13}C (^1H -entkoppelte) Spektren
- a) Was bedeutet ‚entkoppelt‘? Was tut man dabei? (2 P)
 - b) Welche Vor-/bzw. Nachteile haben sie? (2 P)
 - c) Was passiert, wenn man nicht ‚entkoppelt‘? (mit Beispiel) (2 P)

4. Geben Sie je ein Beispiel für folgende Spinsysteme. (4 P)

ABC

A_3B_2X

$A_3A_3'B_2B_2'$

A_6B_4

Massenspektrometrie Theorie (18 Punkte)

Alle einzelnen Teilfragen sind kurz aber konkret zu beantworten. Jede erbringt genau einen Punkt.

a) Skizzieren Sie den schematischen Aufbau einer Felddesorptions Ionenquelle (5 P).

b) Nennen Sie die zwei prinzipiell unterschiedliche Arten MS/MS Experimente durchzuführen (2 P)

und nennen Sie jeweils ein Analysator-System, das dazu in der Lage ist (2 P).

Wie nennt man die zwei verschiedenen Ionensorten die dabei eine Rolle spielen offiziell und inoffiziell (4 P)?

c) Was ist der grosse Vorteil der Elektronenstoßionisation (EI) gegenüber sanfteren Methoden (2 P)

und welchen Nachteil kann das bedeuten (1 P)?

Mit welcher EI-Variante kann man das Problem prinzipiell umgehen (1 P)?

Welche Methode ist dafür in der Praxis aber besser geeignet (1 P)?

Massenspektrometrie Praxis (12 Punkte)

Die Ionen sind mit allen Atomen, Ladungen und gegebenenfalls Radikalstellen zu zeichnen.

Auch abgespaltene Molekülbruchstücke und Fragmentierungsnamen sind genau anzugeben.

Gegeben ist das folgende EI-Massenspektrum ($M = 177$ u).

Wie entstehen die Signale bei $m/z = 159$, 146 , 132 und 114 ?

