

Spektroskopie und Beugung I (NMR) SS 2010 Nachholklausur

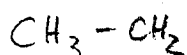
13.4.2010

Lösung**Frage 1: (15 Punkte)**

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:
C₅H₈ .

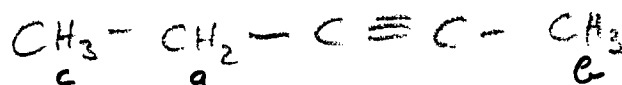
$$DBA' = 1 + \frac{1}{2} (10 - 8) = 2$$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des ¹H- und ¹³C-Spektren? (8 P)



CH₃ mit Fernkoppel. zu CH₂

2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. Ordnen Sie die Protonen zu. (2 P)



3. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die Protonen incl. allen Kopplungskonstanten (mit Werten: 1 Hz = 1 mm, es muß ersichtlich sein, woher Sie die Werte haben) auf Seite 3 (4 P)

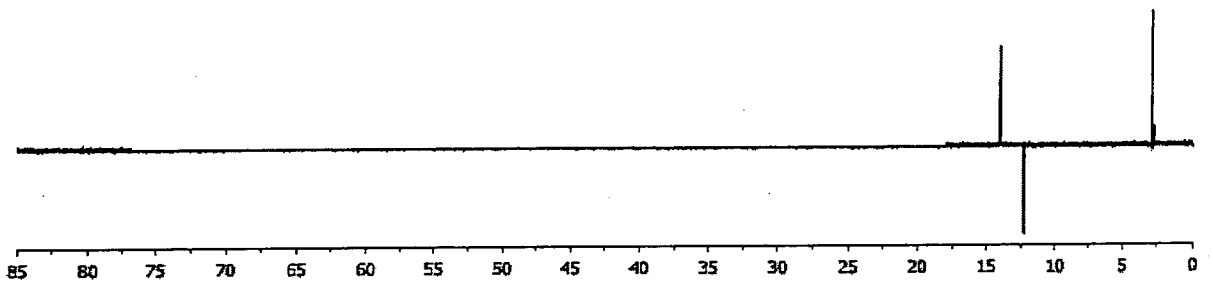
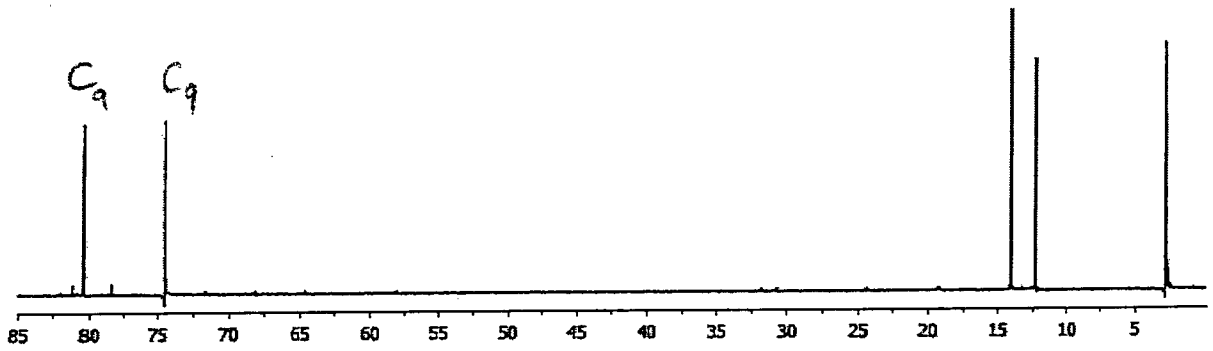
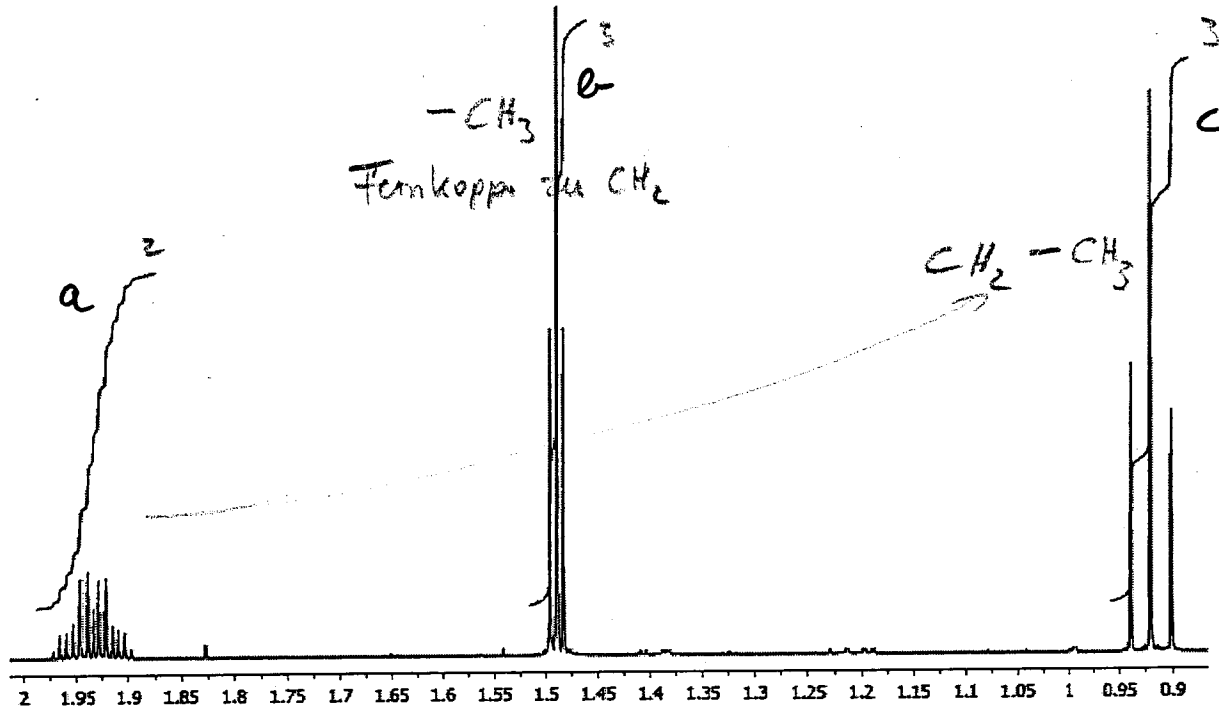
4. Auf welchem NMR-Gerät wurde das ¹H-Spektrum aufgenommen? (Mit Begründung) (1 P)

$$1. \text{ Zeile: } 0.9 \text{ ppm} = 360 \text{ Hz}$$

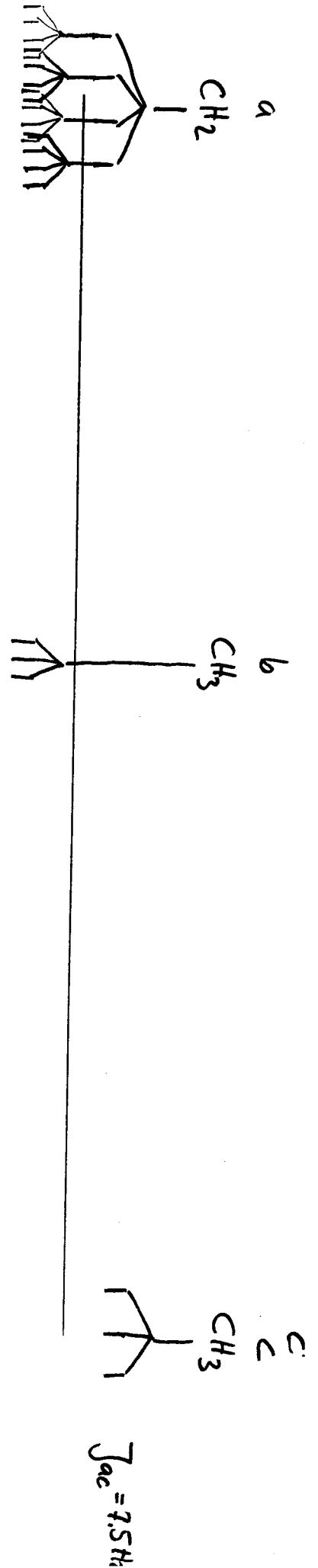
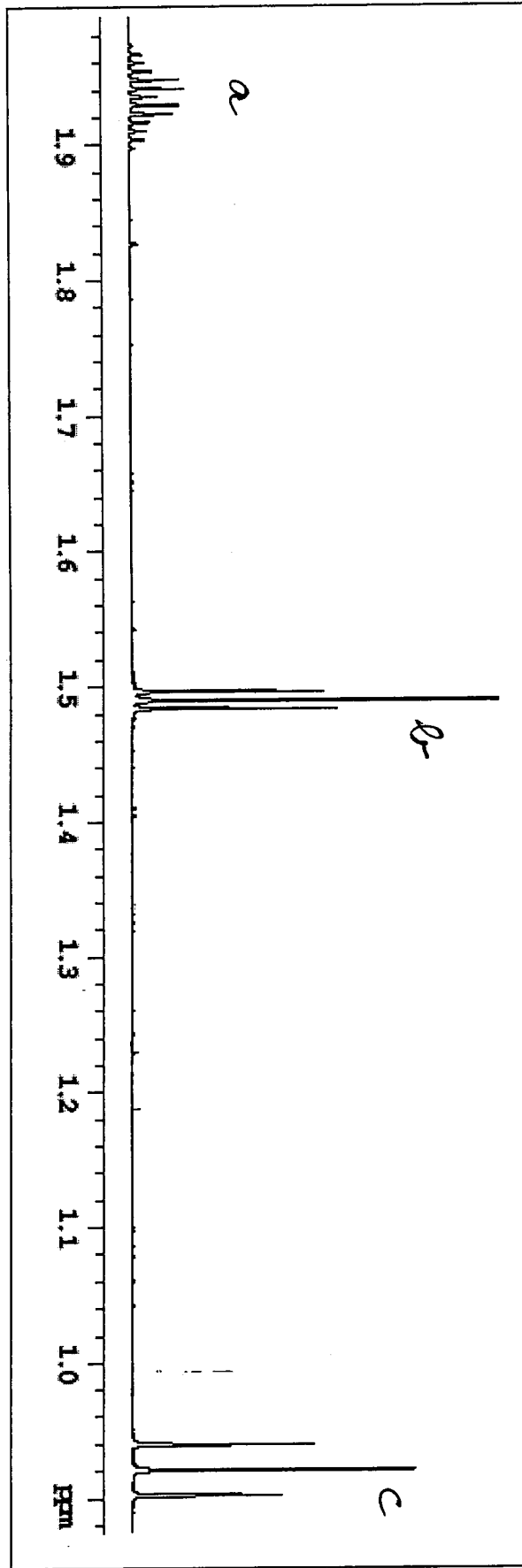
$$1 \text{ ppm} = 400 \text{ Hz}$$

$$\Rightarrow 400 \text{ MHz - Gerät}$$

Name:



Differenz Hz	Peaks			
	ppm	Hz		
7,5 [1	0.90	360.6	c
	2	0.92	368.1	
	3	0.94	375.6	
2,6 [4	1.48	593.2	b
	5	1.49	595.8	
	6	1.50	598.3	
	7	1.90	758.7	a
	8	1.90	761.3	
	9	1.91	763.9	
	10	1.92	766.3	
	11	1.92	768.8	
	12	1.93	771.4	
	13	1.93	773.8	
	14	1.94	776.3	
	15	1.95	778.8	
	16	1.95	781.4	
	17	1.96	783.8	
	18	1.97	786.3	
	19	1.97	788.9	

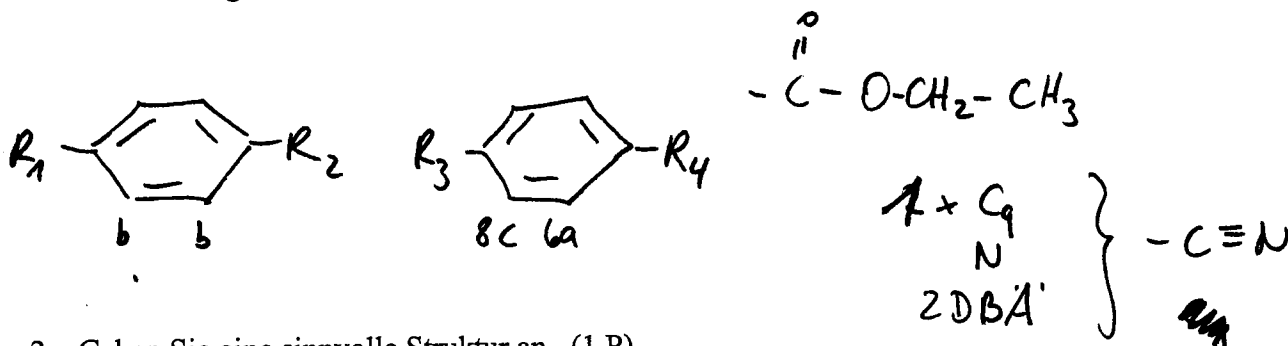


Frage 2: (15 Punkte)

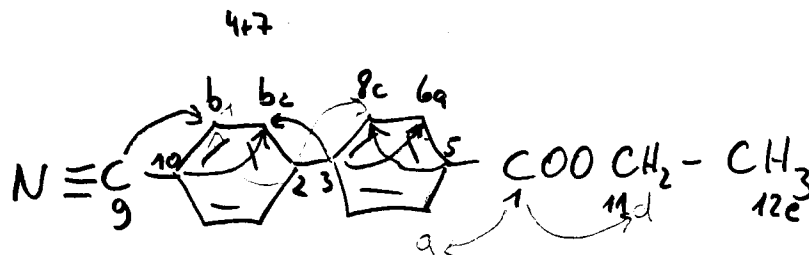
Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:
 $C_{16}H_{13}NO_2$.

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2} (32 - 13 + 1) = \underline{11}$$

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



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



3. Ordnen Sie die C-Atome 1, 2, 3, 5, 6, 9 und 10 zu.

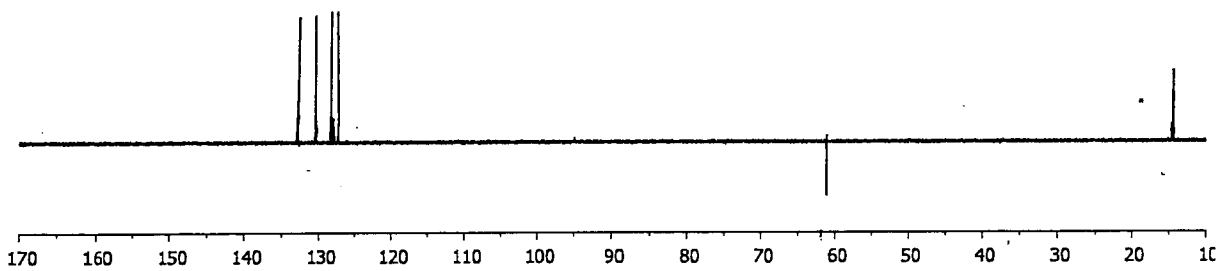
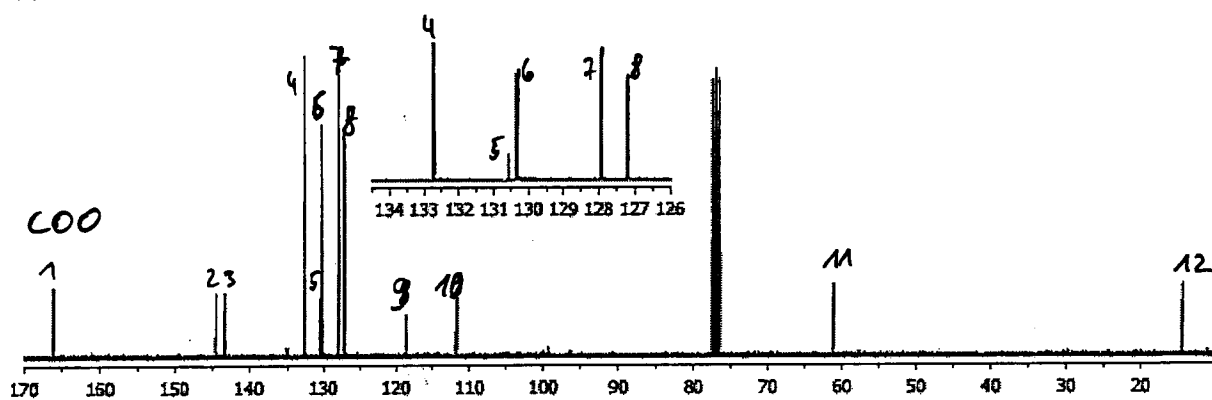
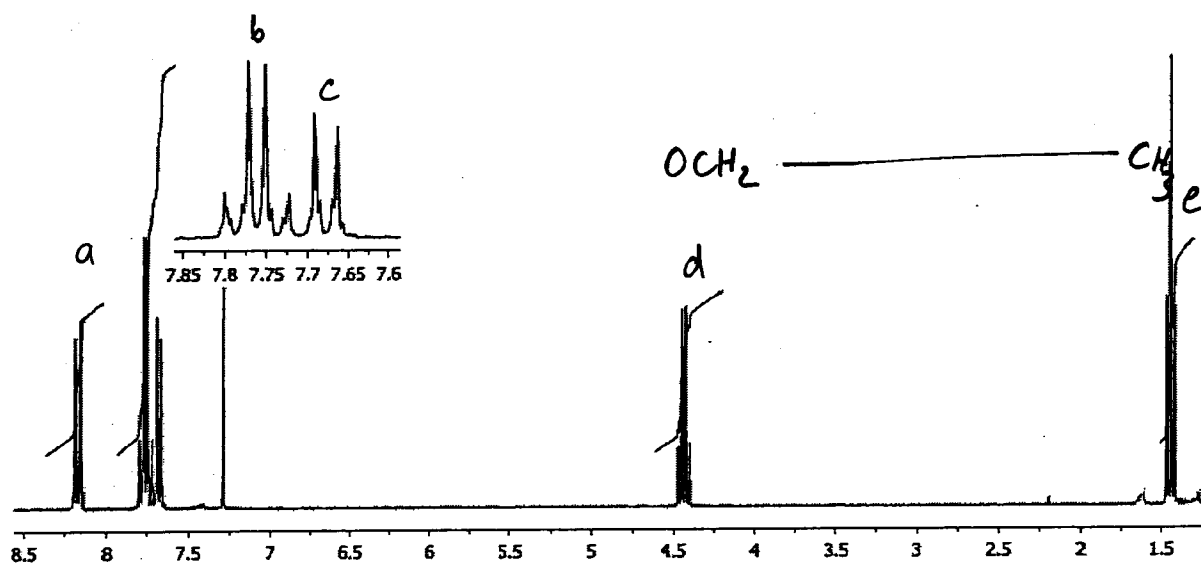
Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem Sie die im HMBC sichtbare Kopplung der C-Atome 1, 2, 3, 5, 6, 9 und 10 in Ihr gefundenes Molekül einzeichnen.

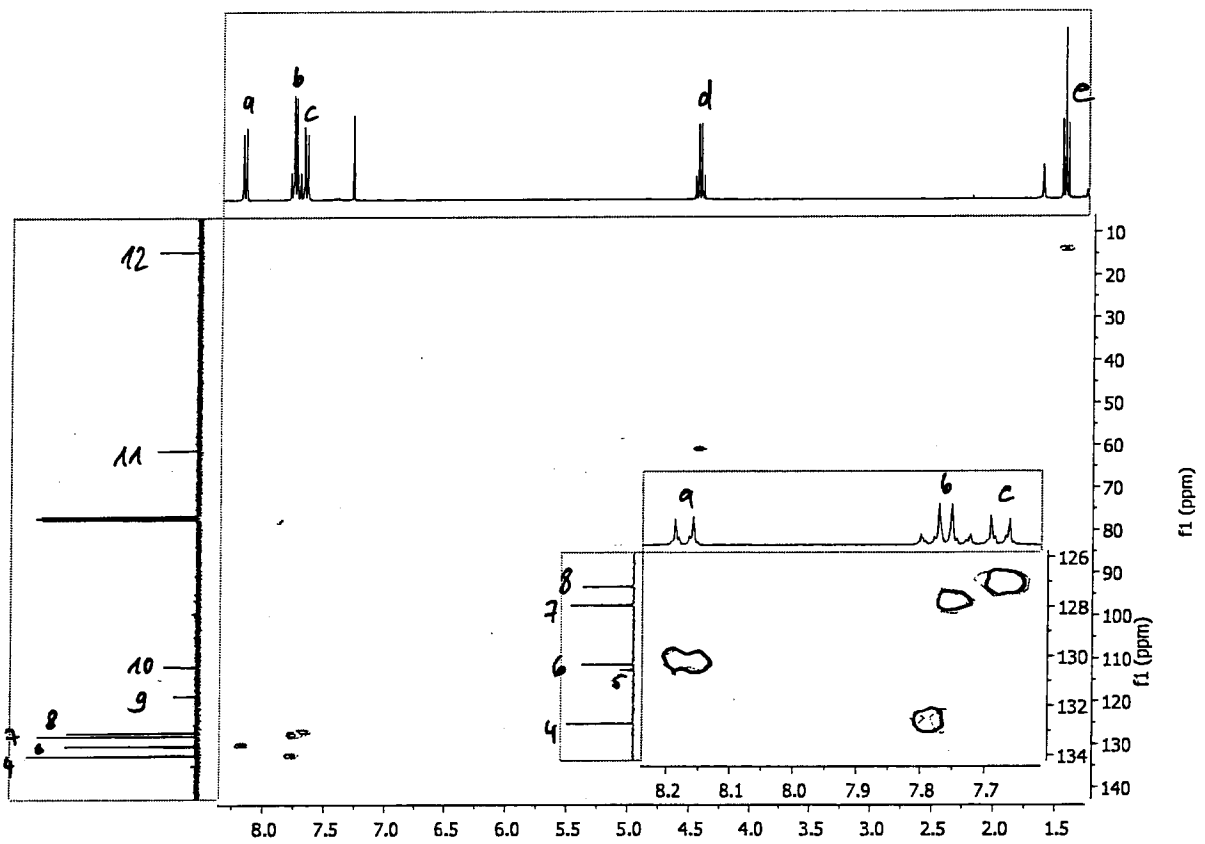
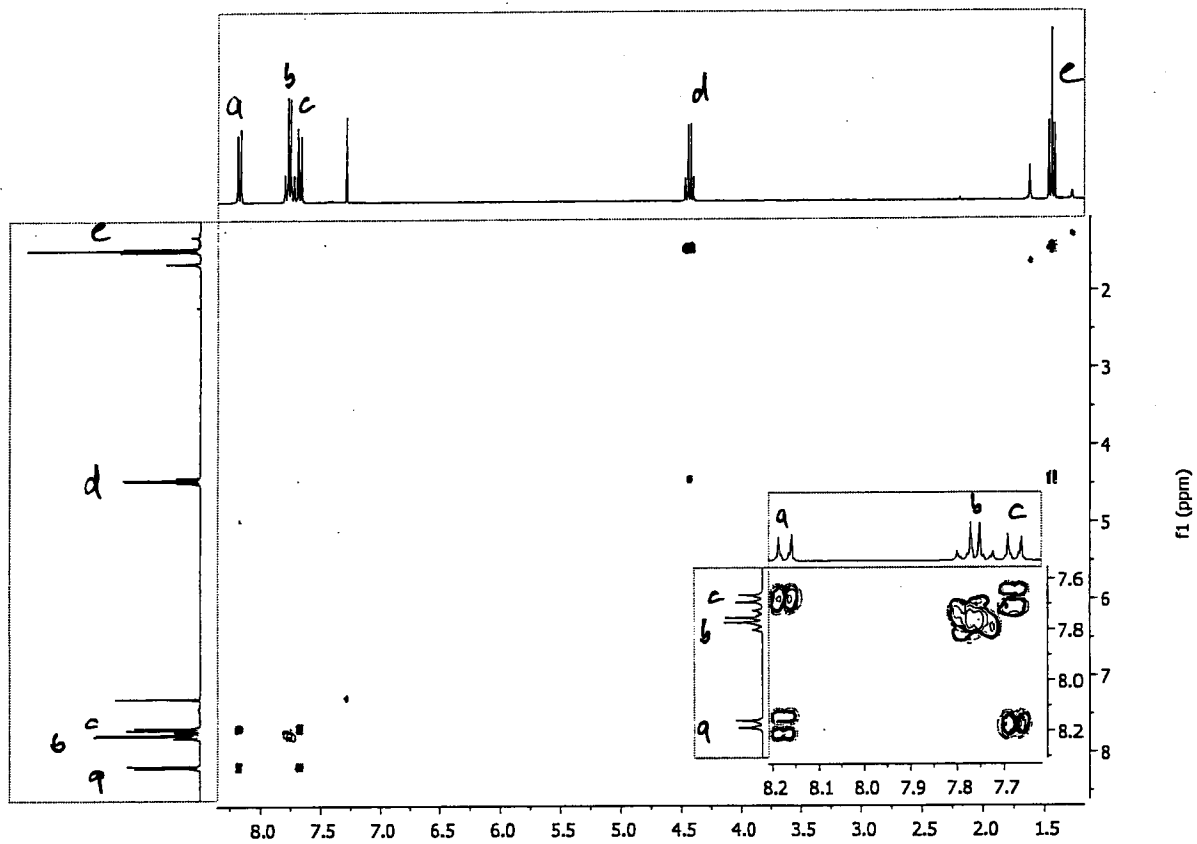
Füllen Sie auch untere Tabelle aus. Es sind nur $^3J_{CH}$ -Kopplungen sichtbar (7 P)

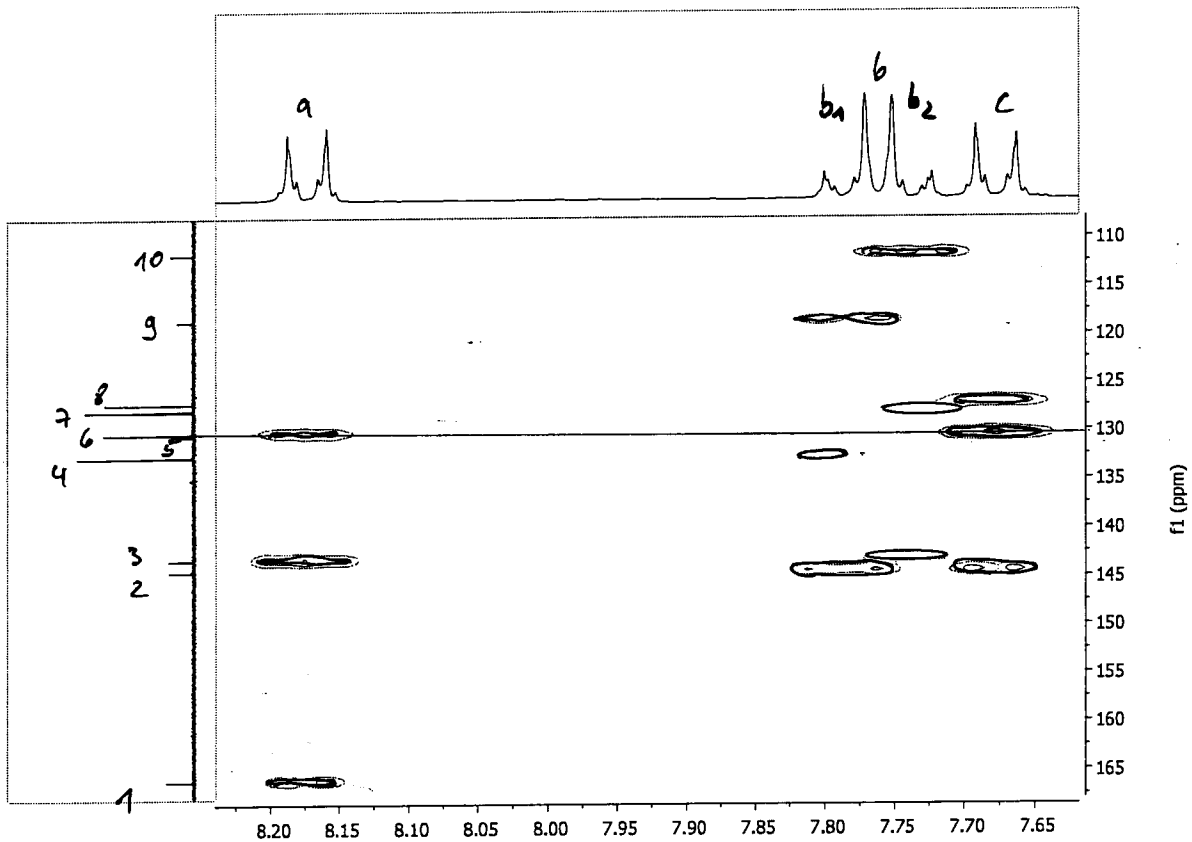
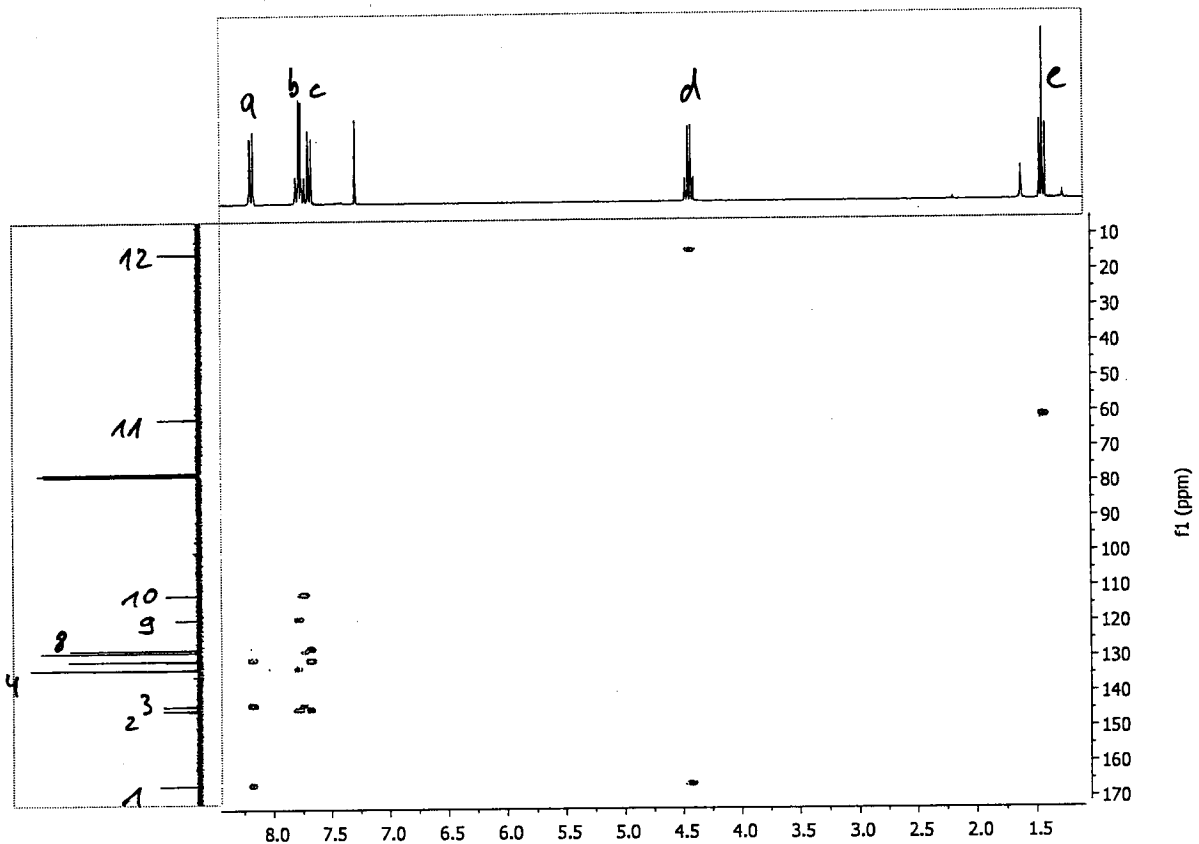
^{13}C	1H
1	a, d
2	b ₁ , c
3	a, b ₂ x
5	c x

^{13}C	1H
6	a
9	b ₁ x
10	b ₂ x

Name:

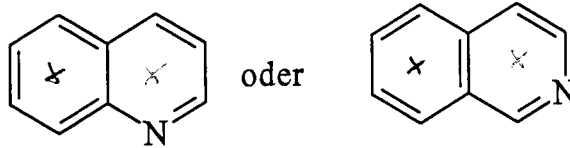






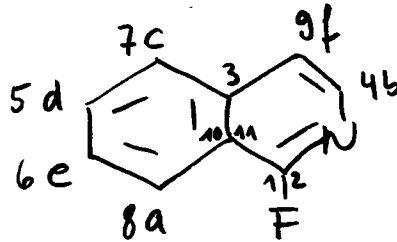
Frage 3: (19 Punkte)

Auf Seite 10ff sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: C_9H_6NF .



Grundgerüst:

- Um welche Substanz handelt es sich? (wo sitzt N und F?) (2 P)
 Hilfe: - ordnen Sie mit Hilfe vom $^1H/COSY$ die Protonen so gut wie möglich zu.
 - identifizieren Sie das C-Signal/-Atom, an dem F hängt
 - schauen Sie ins HMBC



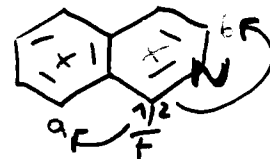
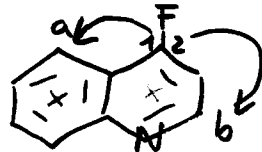
- Begründen Sie die Stellung von N und F.
 Hinweis: Im HMBC sind nur $^3J_{CH}$ -Kopplungen sichtbar.

Was haben Sie durch das Cosy herausbekommen? (2 P)

Ein Ring mit 2 Protonen neben einander (keine Fernkoppel.)
 " mit 4 Protonen " → rechter Ring
 ↳ linker Ring

Welche Kopplungen zeigt das C-Atom, an dem F hängt, im HMBC? (2 P)

(-Atom mit F => 1+2 koppelt zu a+b)



Wie können Sie genau bestimmen, wo N sitzt? (2 P)

HSQC $b-4$: 4=Duplett wegen F in Meta-Stellung
 $f-9$: 9=Singulett d.h. F weit weg
 f =Dublett d.h. nur von Nachbar-H aufgespaltet. F weit weg (5 P)

- Ordnen Sie alle Signale zu.

4. Warum kann man die Kopplung zu ^{19}F sehen? (1 P)

$J(^{19}\text{F}) = 1/2 \Rightarrow$ in NMR sichtbar

Jedes im NMR sichtbares Atom koppelt (wenn man diese Kopplung nicht unterdrückt!)

Warum wird der C durch den F-Nachbarn zu einem Duplett aufgespalten?

Erklären Sie

(2 P)

$J(^{19}\text{F}) = 1/2 \Rightarrow$ 2 Zustände, parallel oder antiparallel zu B_0
 \Rightarrow Duplett

Warum wird der C von z. B. Cl nicht aufgespalten. Erklären Sie

(2 P)

Cl \Rightarrow Quadrupol, verändert auf Grund der elektr. Ladungsverteilung immer seine Position d.h. es ist nie längere Zeit parallel/antiparallel zu B_0 -Feld

Warum dauert eine C-Messung länger als eine F-Messung?

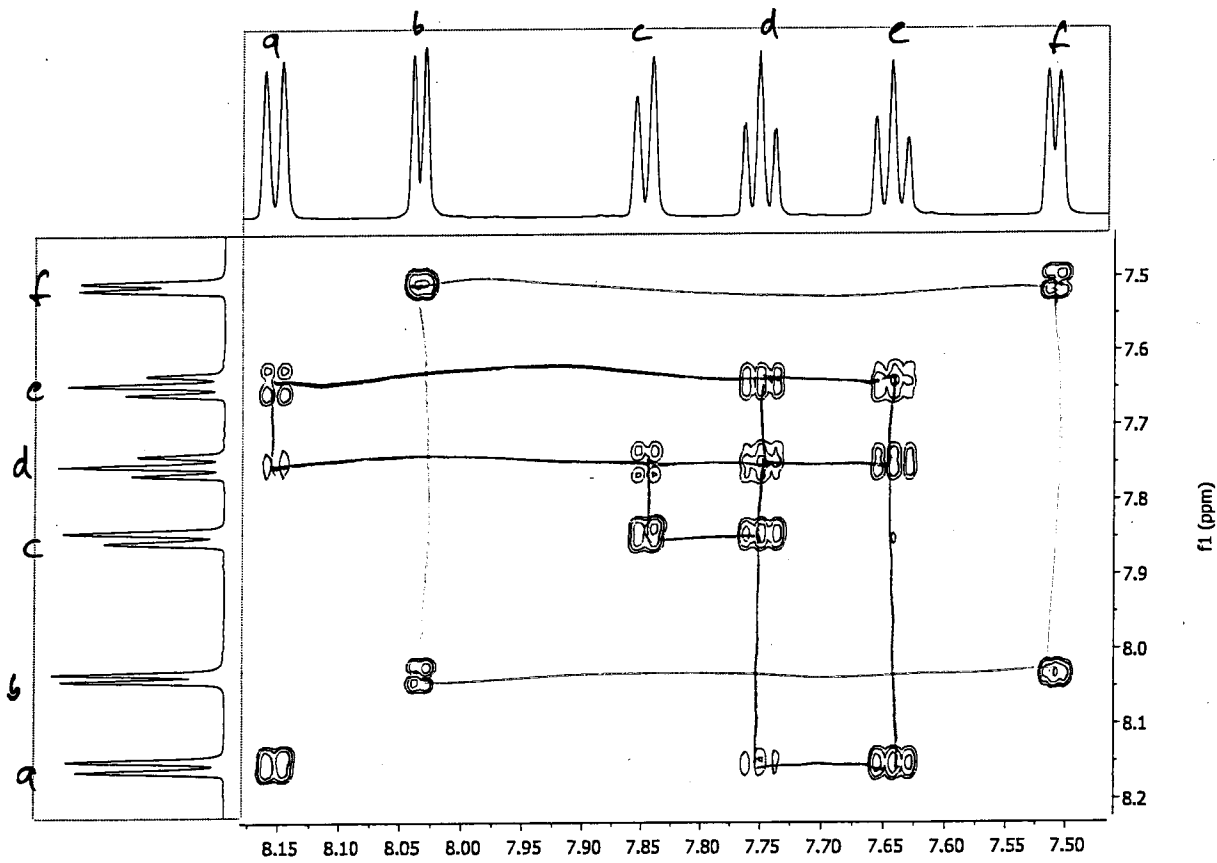
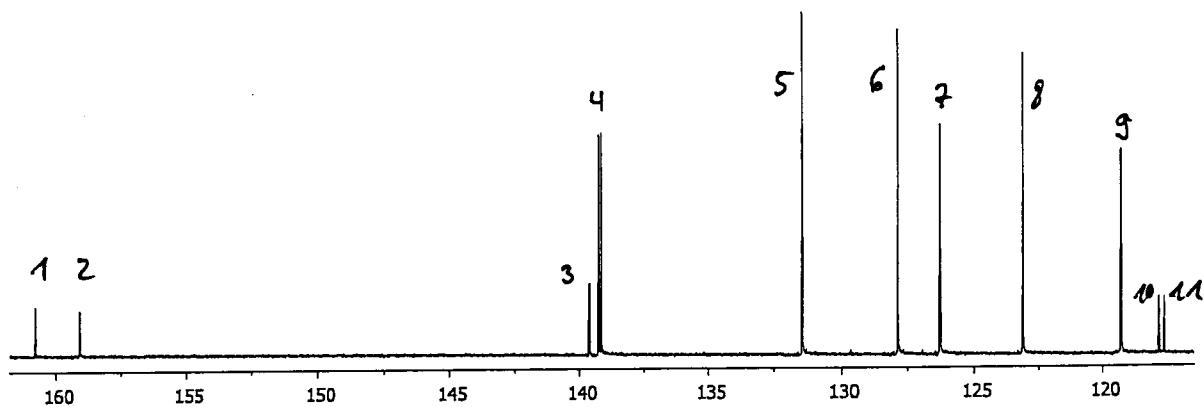
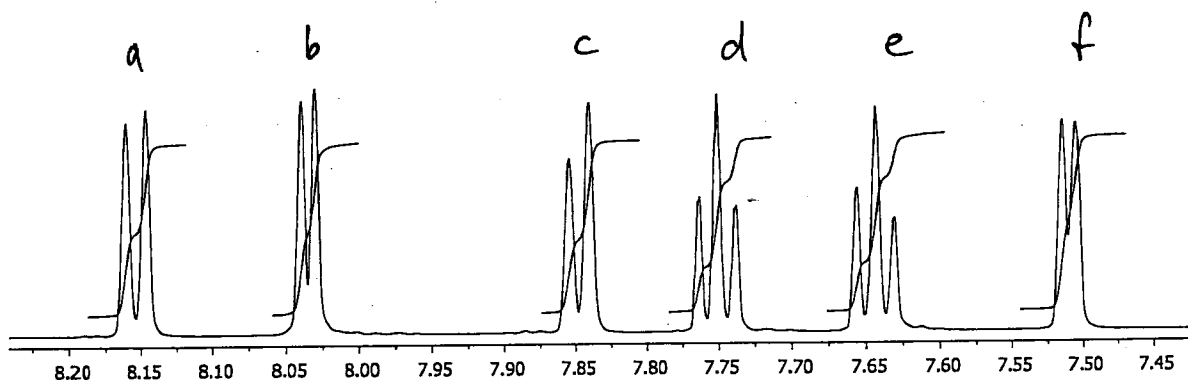
(1 P)

$J(^{12}\text{C}, 99\% \text{ Vorkommen}) = 0 \rightarrow$ in NMR nicht sichtbar

in NMR nur ^{13}C sichtbar $J(^{13}\text{C}) = 1/2$

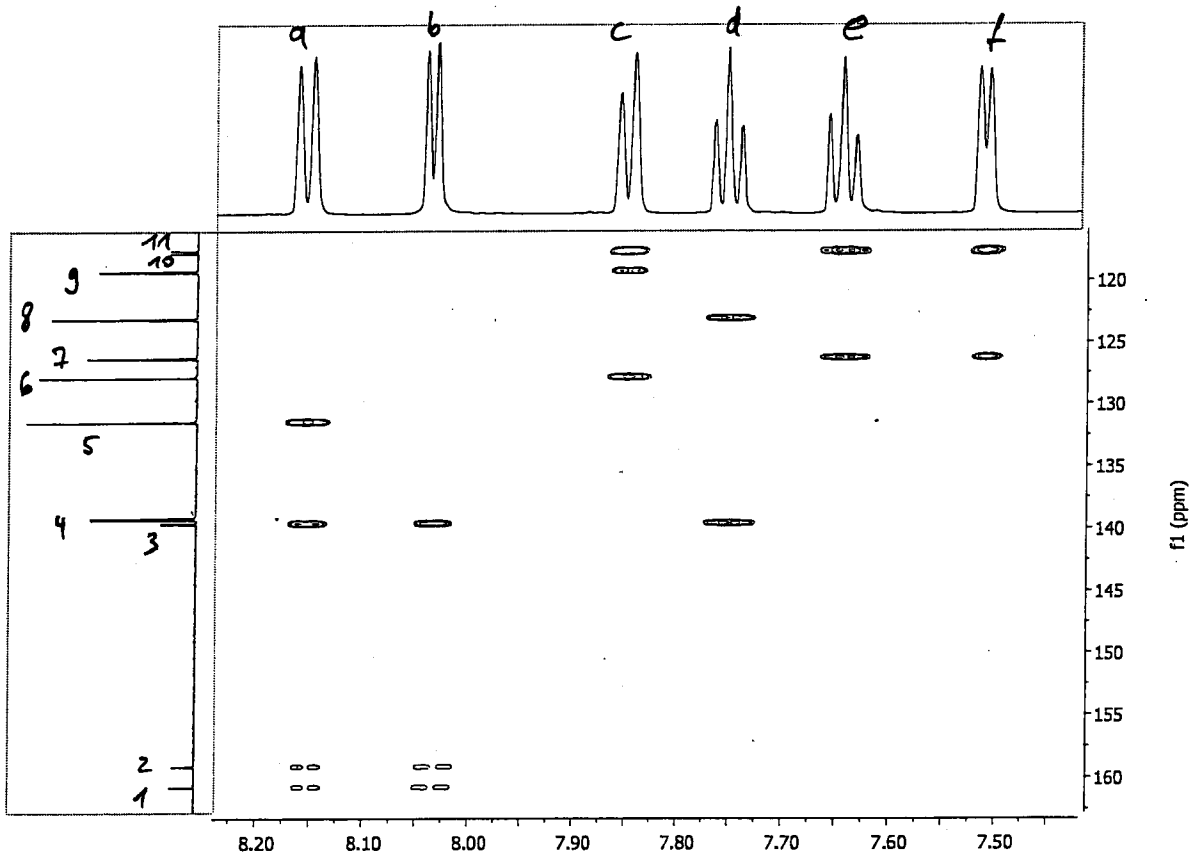
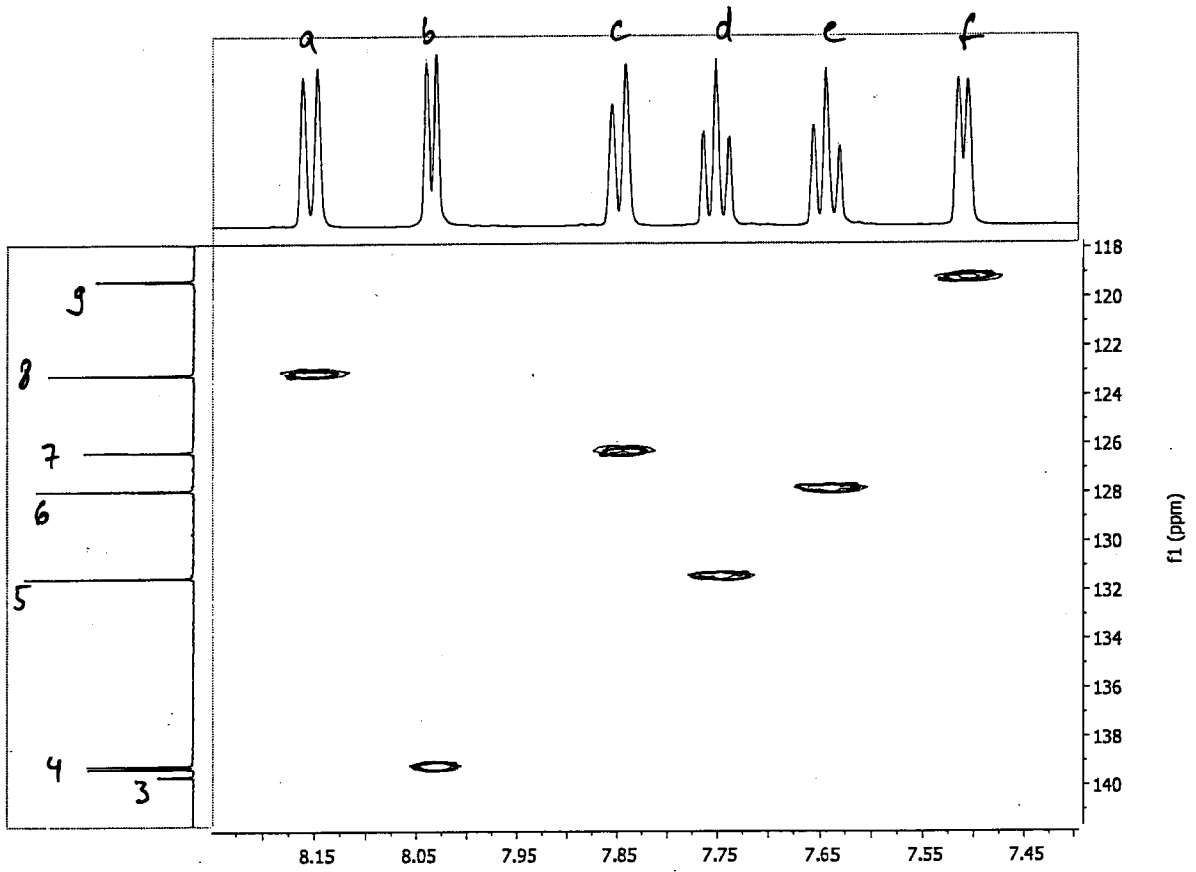
kommt nur zu ca 1% in Natur vor

\rightarrow geringe Menge \rightarrow lange Meßzeit



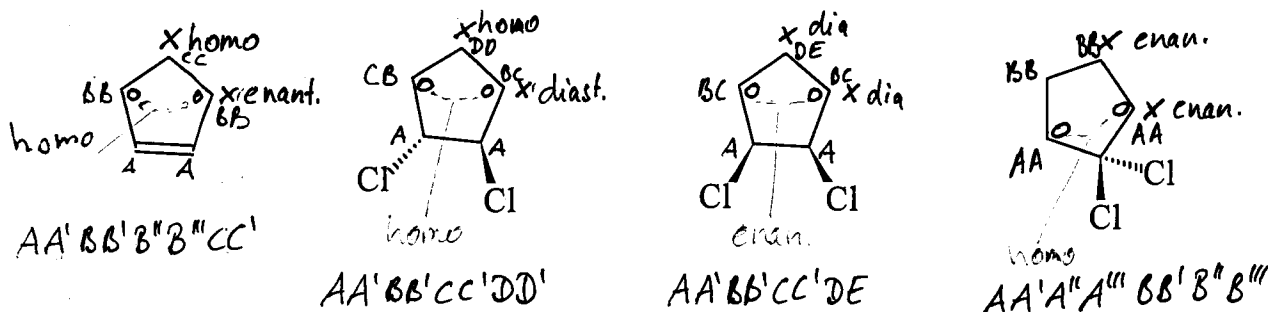
b-f c-d-e-a

Name:





Frage 4: Theorie (21 Punkte)

- Geben Sie jeweils an, ob die Protonen der Methylengruppen (Markierung x) homotop, enantiotop oder diastereotop sind. (4 P)
- Geben Sie jeweils an, ob die Methylengruppen (Markierung o) homotop, enantiotop oder diastereotop sind. (4 P)
- Bestimmen Sie jeweils das Spinsystem der Protonen. (4 P)



- Wenn Sie ein 2dimensionales Spektrum vor sich haben, auf der einen Achse ein ^1H - auf der 2. Achse ein ^{13}C -Spektrum. Wie können Sie entscheiden, ob es sich um ein HSQC oder HMBC handelt? Ist die Entscheidung eindeutig? Begründen Sie (3 P)

HSQC: • 1C koppelt meist zu 1 Proton. Bei diastereotopen Protonen zu 2 Pn
 • Die Peaks liegen in der Nähe der Diagonalen 
 • Quartäre Cs zeigen keine Kopplung

HMBC: • Ein C kann mit vielen Hs koppeln
 • Peaks können überall im Spektrum liegen
 • Quartäre Cs können Kopplungen zeigen 

- Welche Möglichkeiten gibt es, das Signal-Rausch-Verhältnis eines Spektrums zu verbessern. Nennen Sie 4 Möglichkeiten. (4 P)

- mehr Substanz
- längere Meßzeit (4fache Zeit, doppelt so gut)
- Spektrometer mit höherer Frequenz (600 MHz statt 300 MHz)

- Warum ist es notwendig, das NMR-Röhrchen auf eine bestimmte Höhe zu füllen. Nennen Sie je einen Grund, warum man nicht zu viel bzw. zu wenig Lösungsmittel verwenden sollte. (2 P)

zu wenig Lsg mittel: Die Homogenität des Magnetfelds geht verloren da die Magnetlinien beim Übergang flüssig-gas abknicken

zu viel Lsgmittel:
 Konzentration der Substanz geringer
 → längere Meßzeiten

