

Spektroskopie I (NMR)
SS 2011 Klausur

Lösung

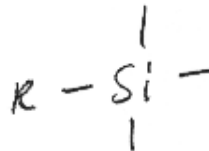
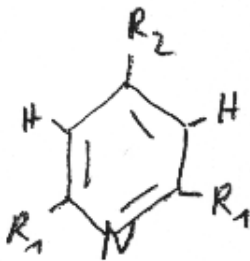
09.08.2011

$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(16 - 11 - 2 + 1 + 2) = \underline{4}$$

Frage 1: (6 Punkte)

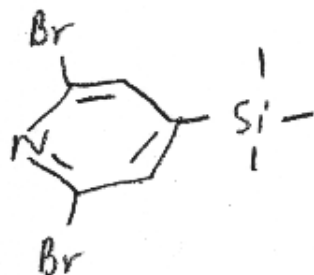
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_8H_{11}Br_2NSi$.

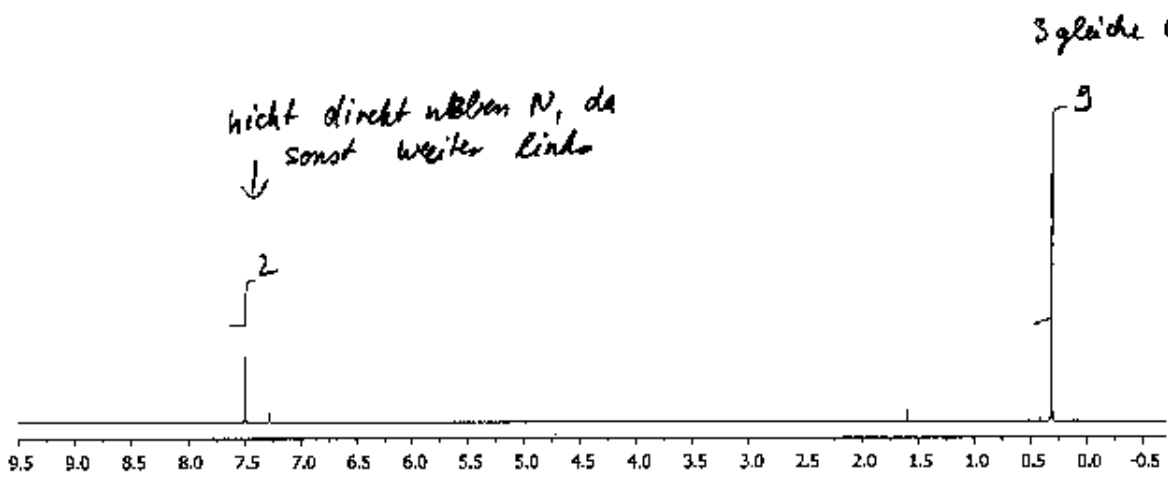
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H - und ^{13}C -Spektren? (5 P)
(mit kurzer Begründung !)



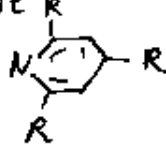
1H: nur 1 Signal im Aromatenbereich \rightarrow Symmetrie
nicht direkt neben N, wegen Verschiebung

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

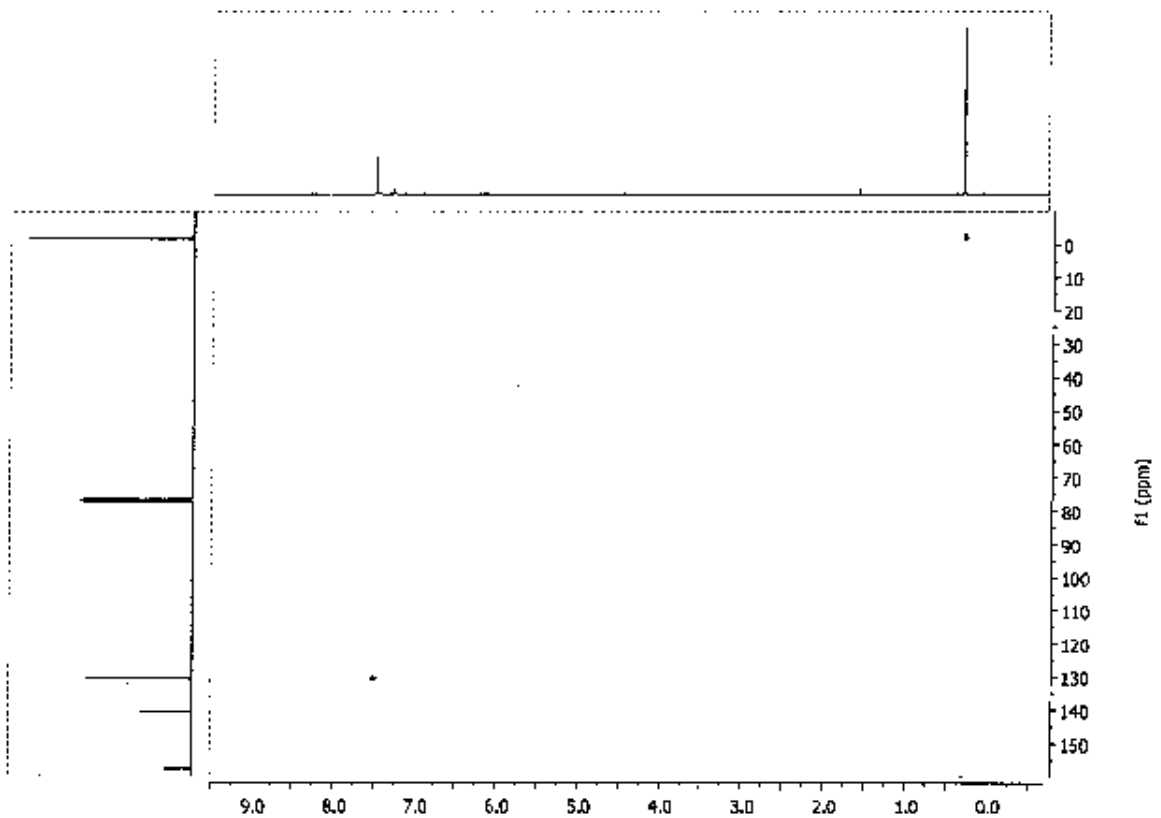
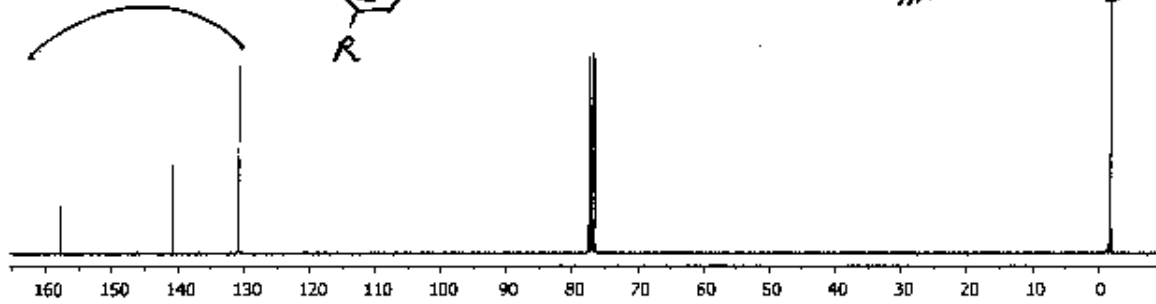




3C ⇒ N auf im Ring sitzen
⇒ Symmetrie R



nur 1 C
→ 3 CH₃-Gruppen
müssen an Si hängen



Frage 2: (20 Punkte)

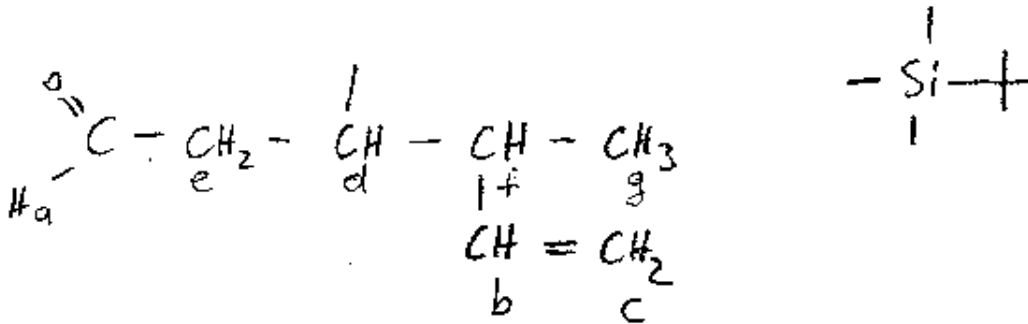
$$DBA' = 1 + \frac{1}{2} (26 - 26 + 2) = 2$$

Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{13}H_{26}O_2Si$.

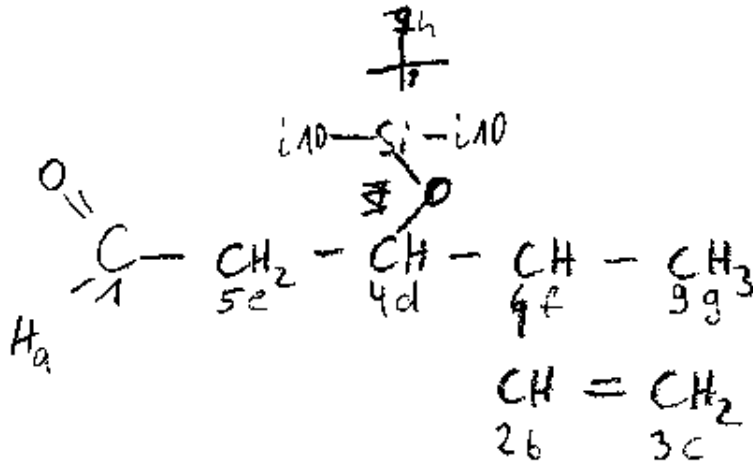
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (14 P)

Hinweis: Das Cosy-Spektrum ist besonders wichtig !!

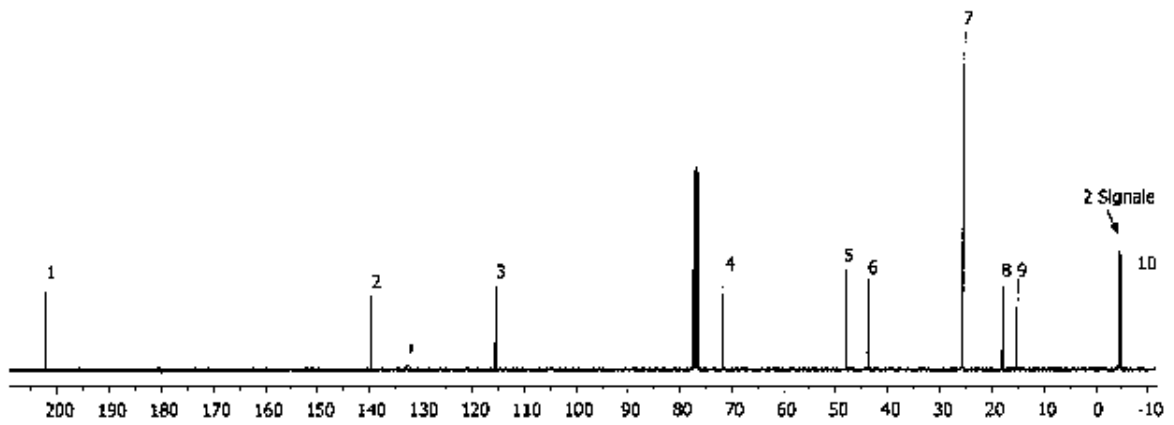
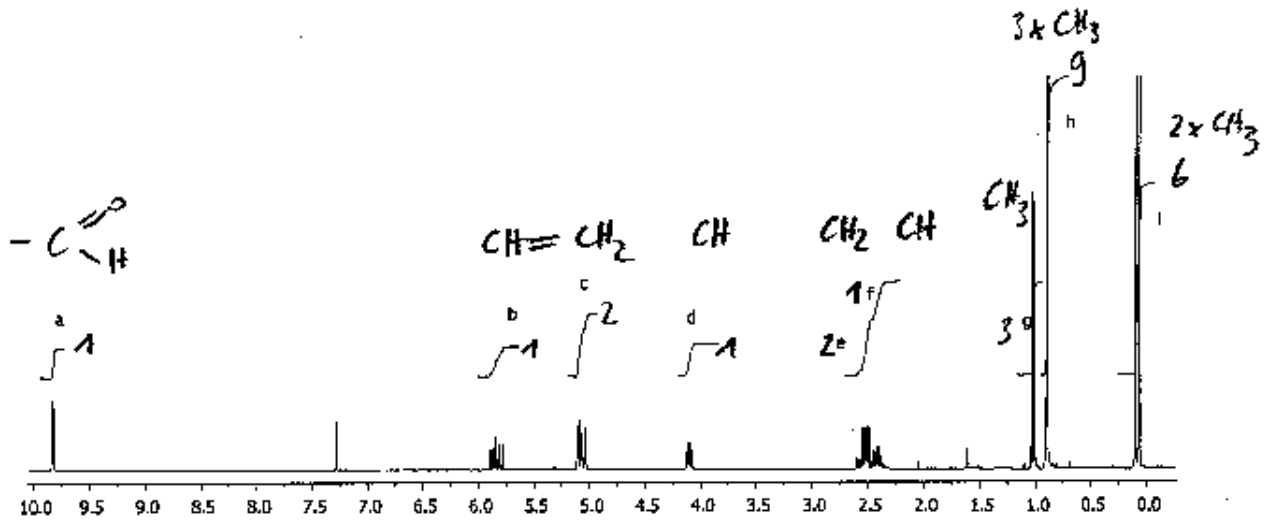
Versuchen Sie mit Hilfe des COSY-Spektrums möglichst große Fragmente zu finden.

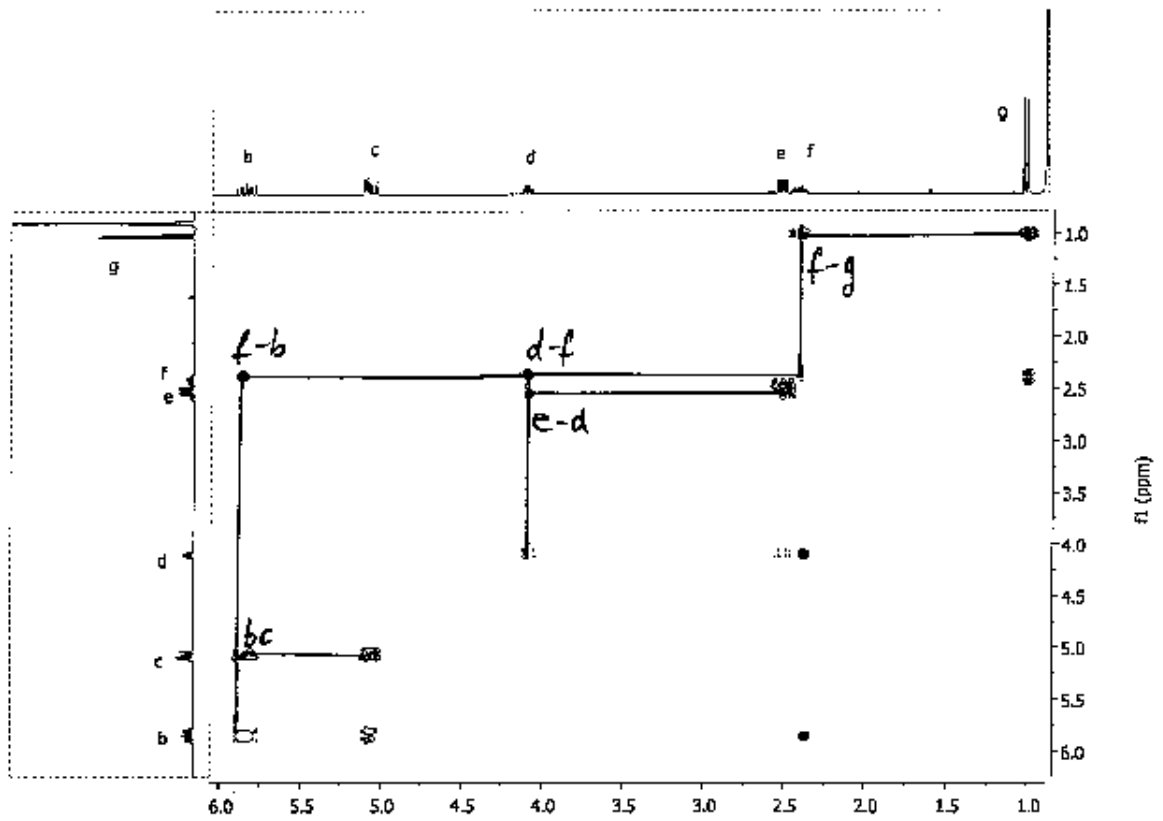
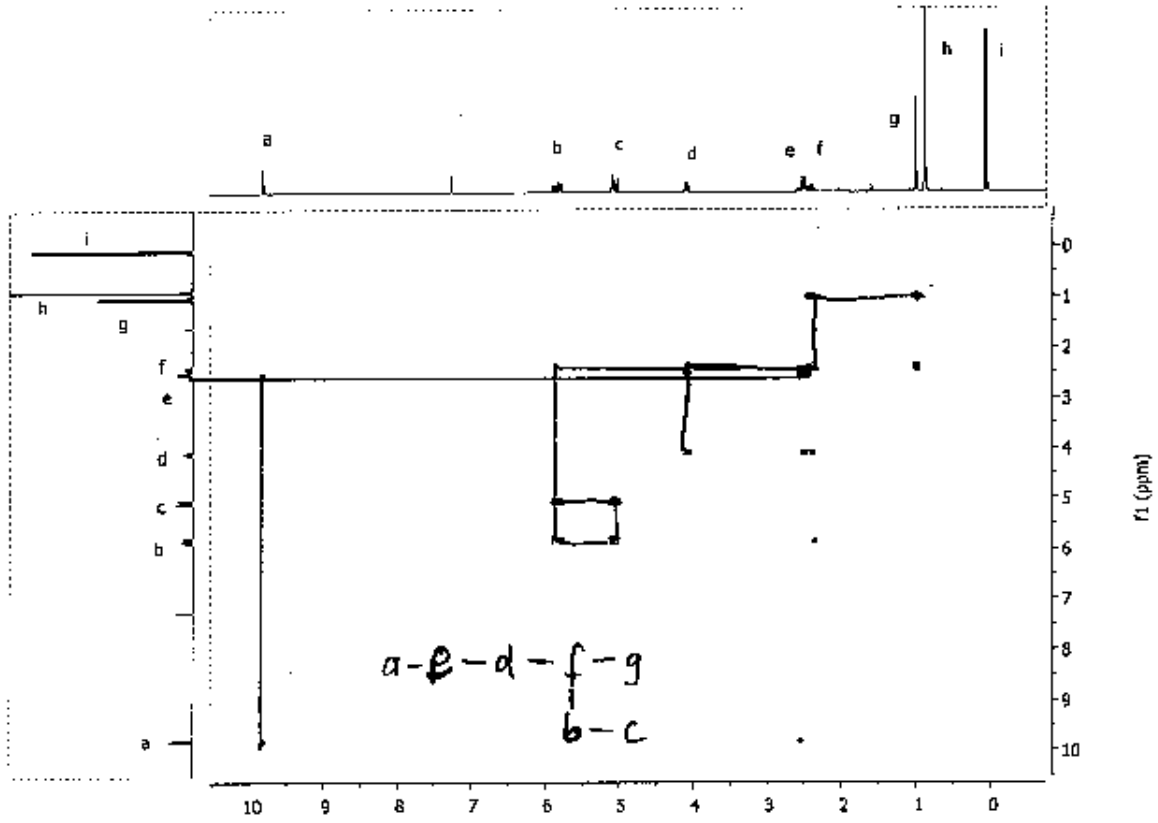


2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

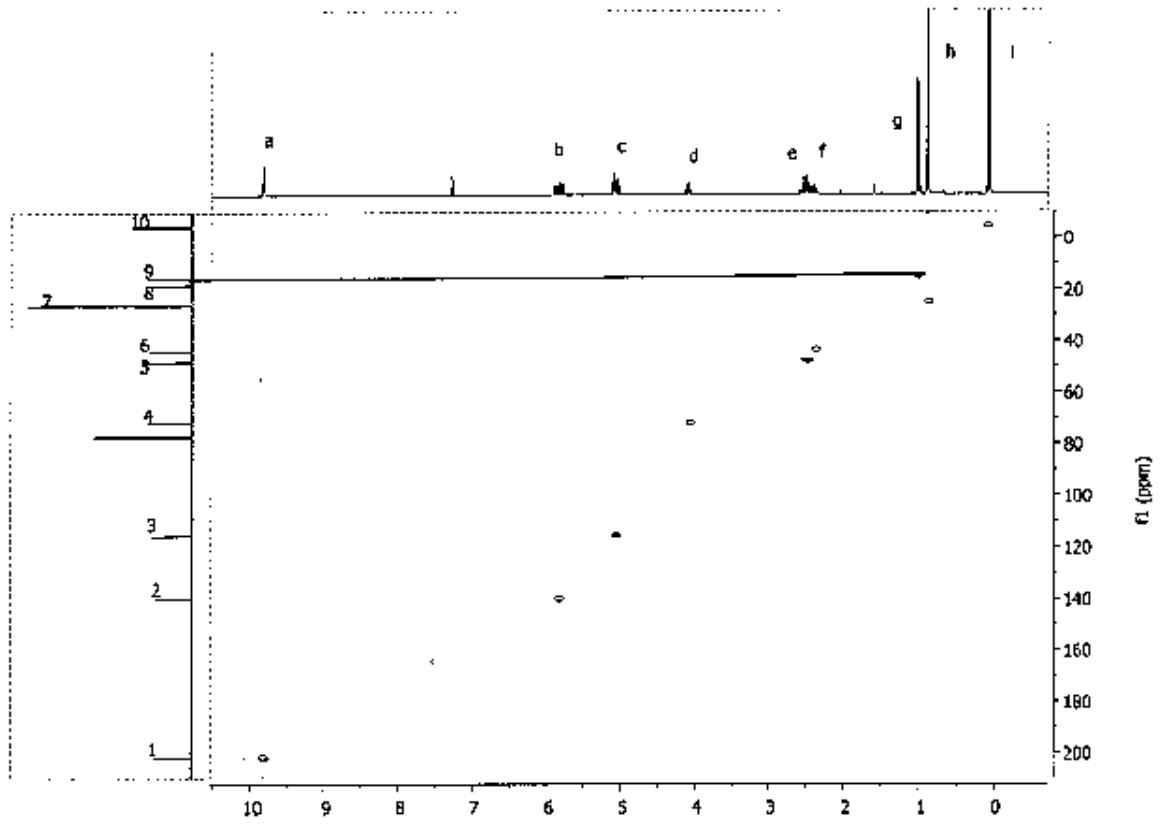


3. Ordnen Sie alle Signale zu (5 P)

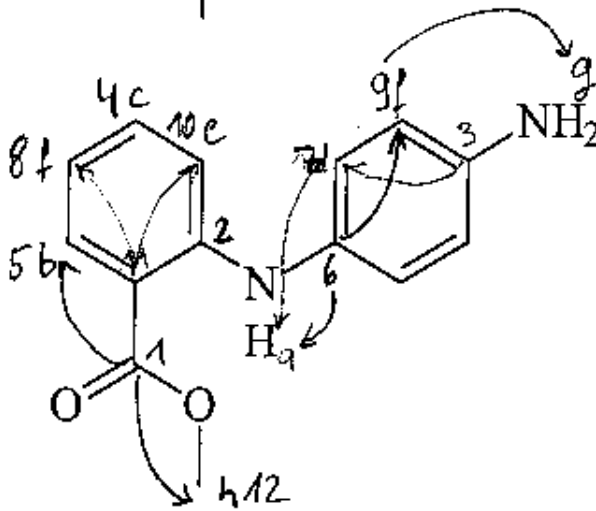
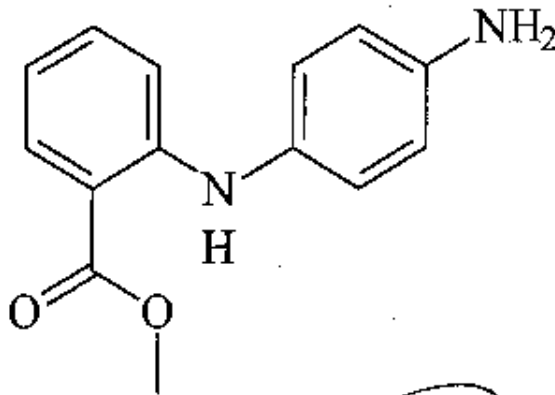




Vergrößerung Cosy



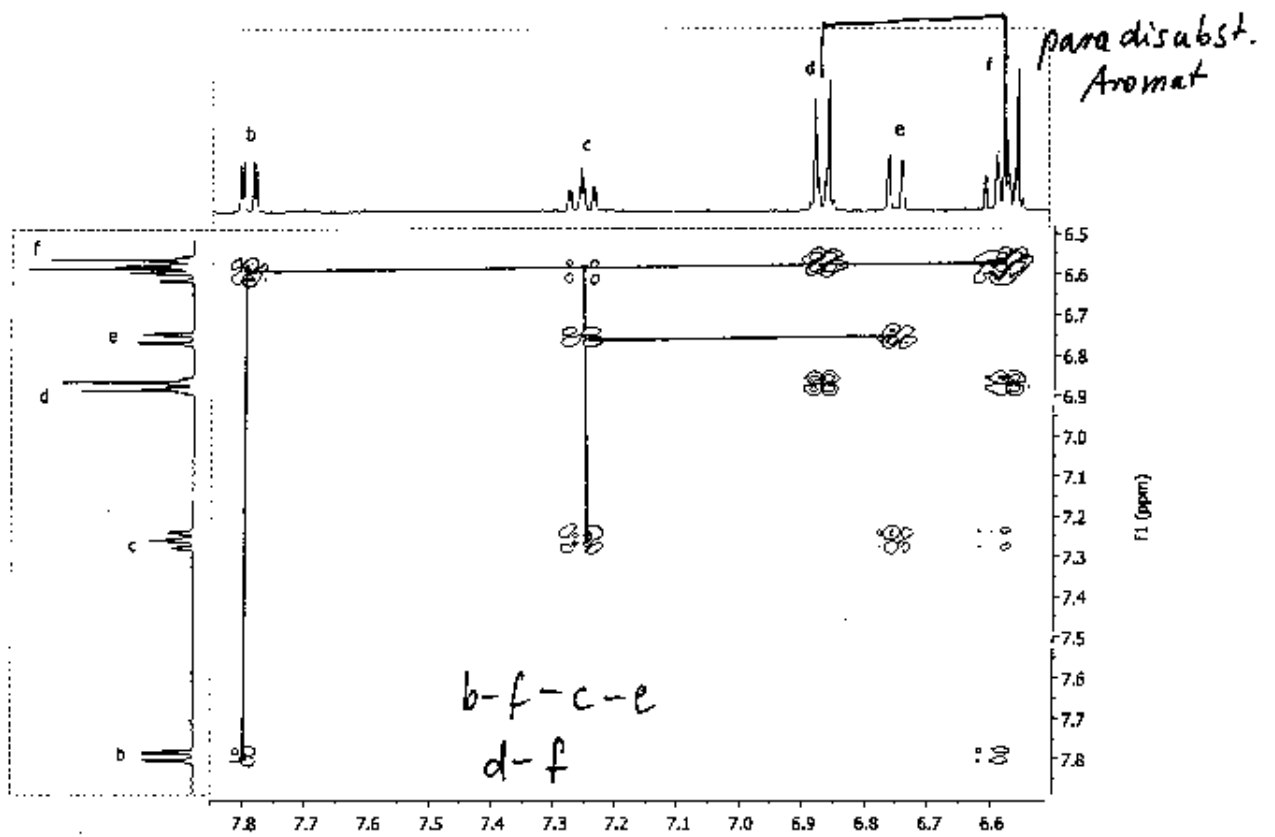
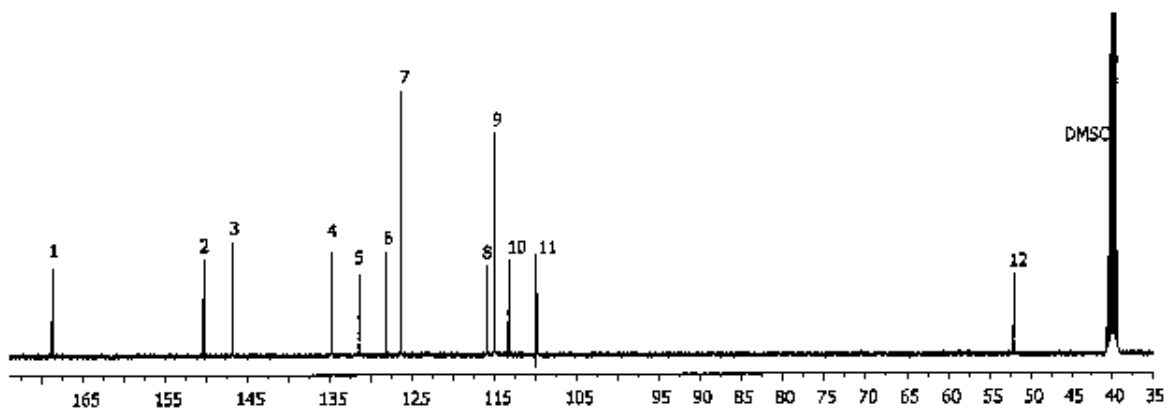
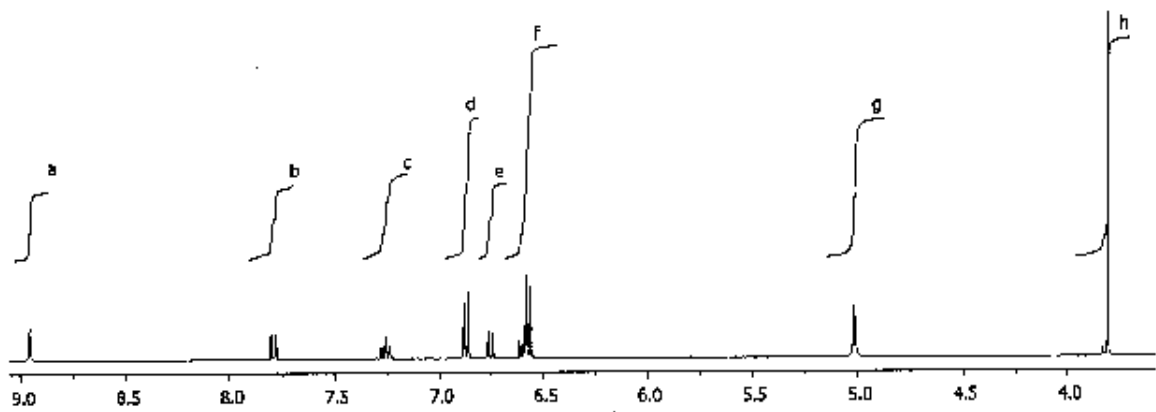
Frage 3: (20 Punkte)

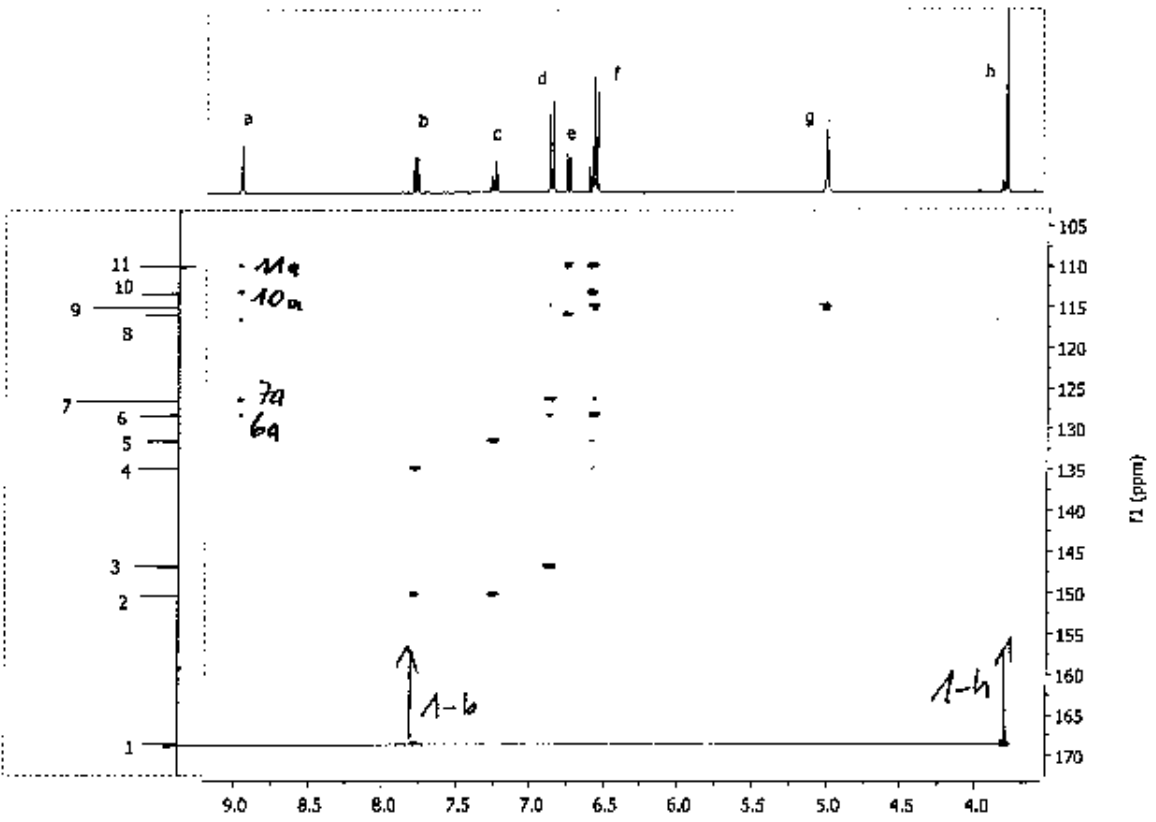
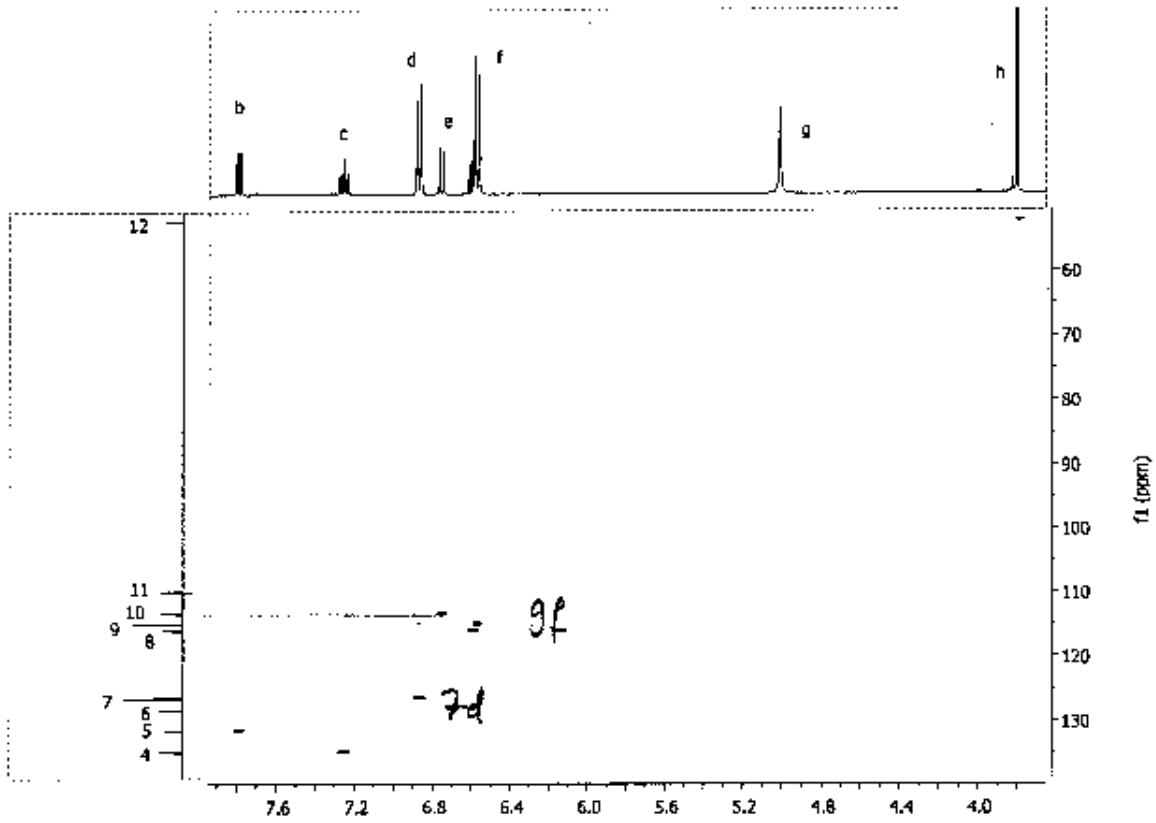


1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (14 P)
2. Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem Sie im HMBC für die C-Atome 1,3,6,7,9 und 11 sichtbare Kopplungen in Ihr Molekül einzeichnen. HMBC: Füllen Sie für diese C-Atome folgende Tabelle aus. (6 P)

¹³ C	¹ H	ⁿ J _{CH}
1	h	³ J _{CH}
1	b	3J
3	d	3J
6	f	3J
6	a	2J
6	d	2J

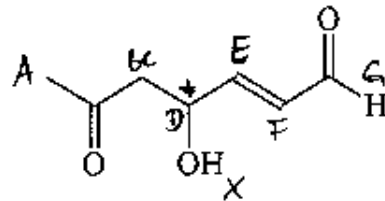
7 a 3J
 7 d 3J
 7 f 2J
 9 g 3J
 f 3J
 Me 3J
 f 3J



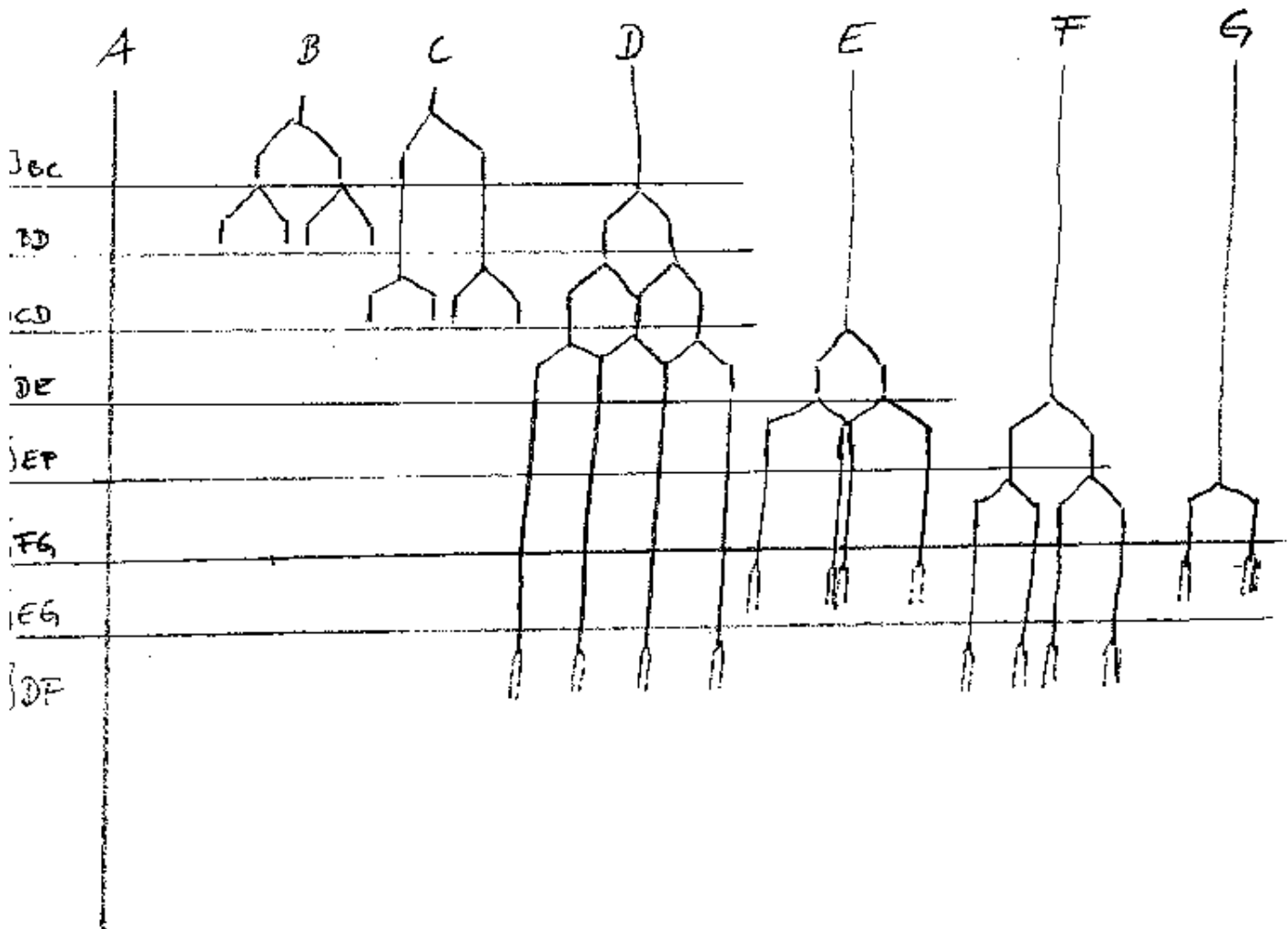


Frage 4: Theorie (24 Punkte)

1. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (1 P)
2. Wieviele Signale erwarten Sie im ¹H-Spektrum? (1 P)
3. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für alle Protonen. (6 P)
Verwenden Sie für Fernkopplungen eine andere Farbe.



A₃ BC D EF G X → 8 Signale



4. Die NMR-Frequenz ν wird berechnet mit der Formel

$$\nu = \frac{\gamma * B_{\text{eff}}}{2 * \pi}$$

- Was bedeuten die Parameter γ und B_{eff} (1 P)

γ : magnetogyrisches Verhältnis

B_{eff} : effektives Magnetfeld am Kern

- Was passiert mit der Frequenz eines Signals, wenn man die Magnetfeldstärke verdoppelt? (1 P)

ν (Hz) wird verdoppelt

- Ein Signal, das auf einem 300 MHz-Gerät bei 1 ppm kommt, hat die gleiche Verschiebung bei 600 MHz. Warum? (1 P)

$$\delta = \frac{\nu(\text{Subst}) - \nu(\text{Ref})}{\nu(\text{Ref})}$$

Durch die Division mit der Referenz-Frequenz wird die Verschiebung frequenzunabhängig

- Warum ist die Messfrequenz für Protonen 4 x so groß wie die von ^{13}C ? (1 P)

$$\nu(^1\text{H}) = 4 \times \nu(^{13}\text{C})$$

↑
gyromagn. Verhältnis - Kernkonstante

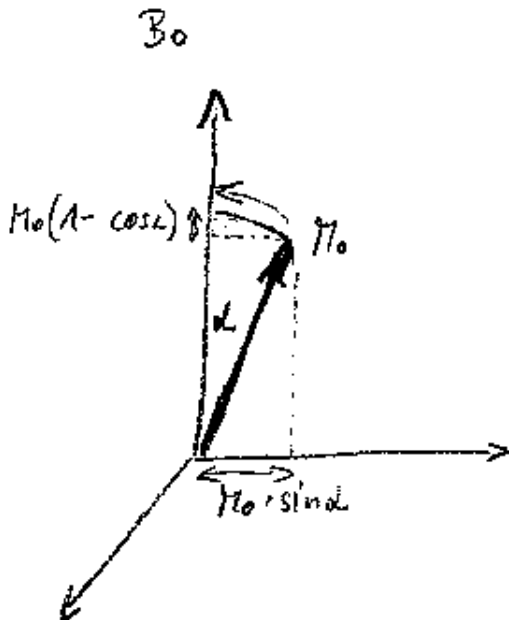
- Was ist der Unterschied zwischen B_0 und B_{eff} ? Ist B_{eff} größer oder kleiner als B_0 ? (5 P)

B_0 : äußeres statisches Magnetfeld

B_{eff} : durch die e^- -Hülle um den Kern wird das äußere Magnetfeld mehr oder weniger abgeschwächt, am Kern wirkt B_{eff} .

$$B_{\text{eff}} < B_0$$

5. Mit Hilfe eines 90° Pulses kann man die Magnetisierung von der z -Achse in die xy -Ebene bringen. In der Praxis verwendet man aber keinen 90° -Puls sondern kleinere Pulse (Ernst-Winkel)
Erklären Sie an Hand einer Skizze, warum (6 P)



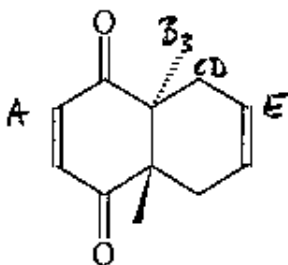
• selbst wenn die Relaxation langsam ist (^{13}C -Kerne), kann man schnell pulsen, da M_0 nicht weit weg vom Grundzustand (entlang B_0) ist.

für kleine α : $\cos \alpha \rightarrow 1$
 $\Rightarrow M_0(1 - \cos \alpha) \rightarrow 0$

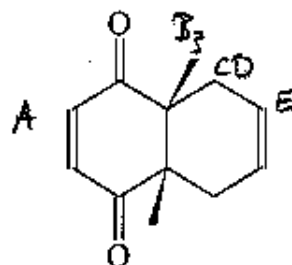
• Meßsignal ist trotzdem gut sichtbar

für kleine α : $\sin \alpha \rightarrow \alpha$
 $\Rightarrow M_0 \cdot \sin \alpha \rightarrow M_0$ (\Rightarrow starkes Signal)

6. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (2 P)



$AA'BB'_3CC'DD'EE'$



$AA'B_3B'_3CC'DD'EE'$