

### Spektroskopie (NMR) WS2011/12 Nachholklausur

13.10.2011

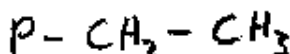
**Frage 1: (16 Punkte)**

$$DB\ddot{A} = 1 + \frac{1}{2}(28 - 15 + 1) = 8$$

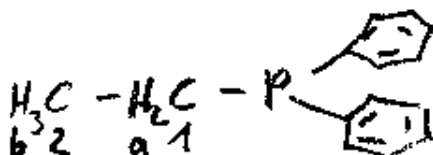
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{14}H_{15}P$

Hinweis:  $^2J(P,H)$ : ca. 0.5 Hz  
 $^3J(P,H)$ : ca. 14 Hz

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (4 P)



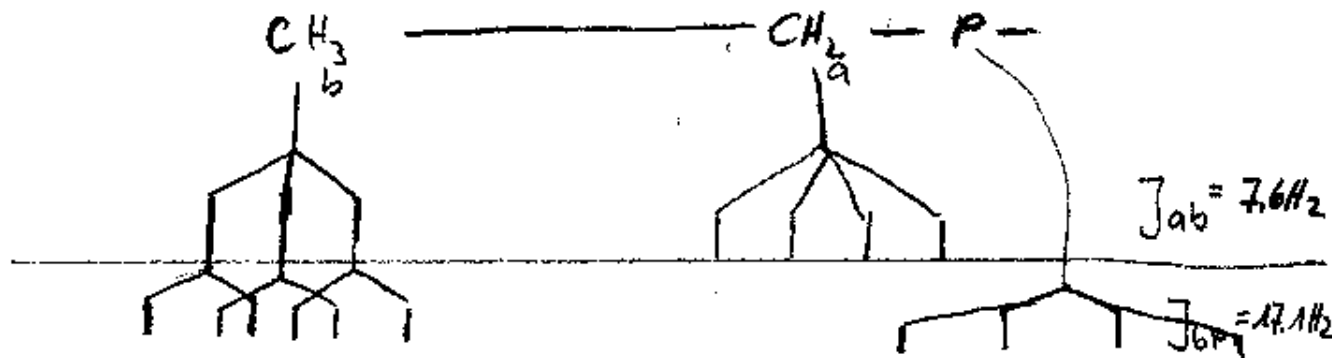
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



3. Ordnen Sie die aliphatischen  $^1H$  (a,b) und  $^{13}C$ -Signale (1,2) zu. (2 P)

4. Bestimmen Sie das Spinsystem  $AA'BB'B''B'''CC'C''C'''DD'E_3X$  (2 P)

5. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die aliphatischen Protonen und bestimmen Sie die Kopplungskonstanten genau. (4 P)



$J_{ap}$  nicht sichtbar, da zu klein

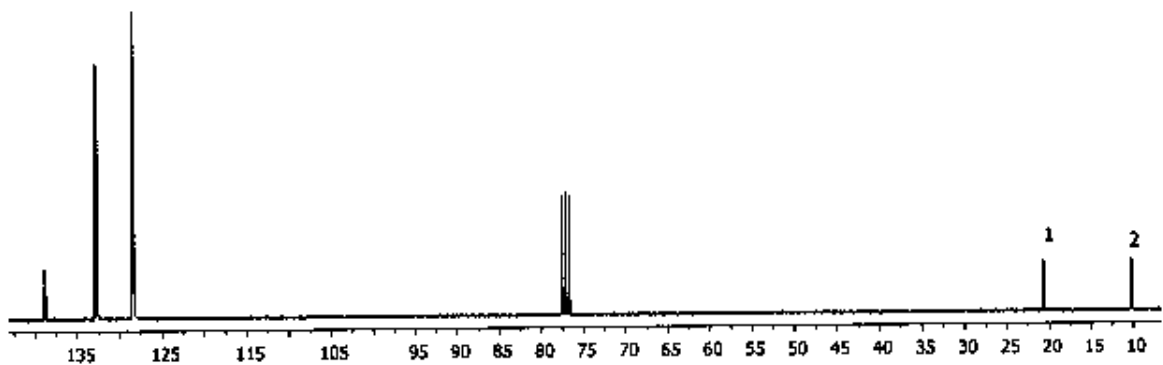
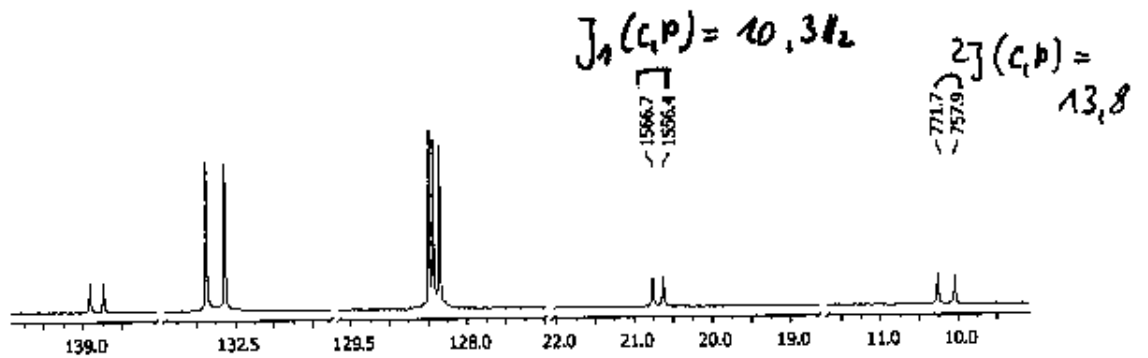
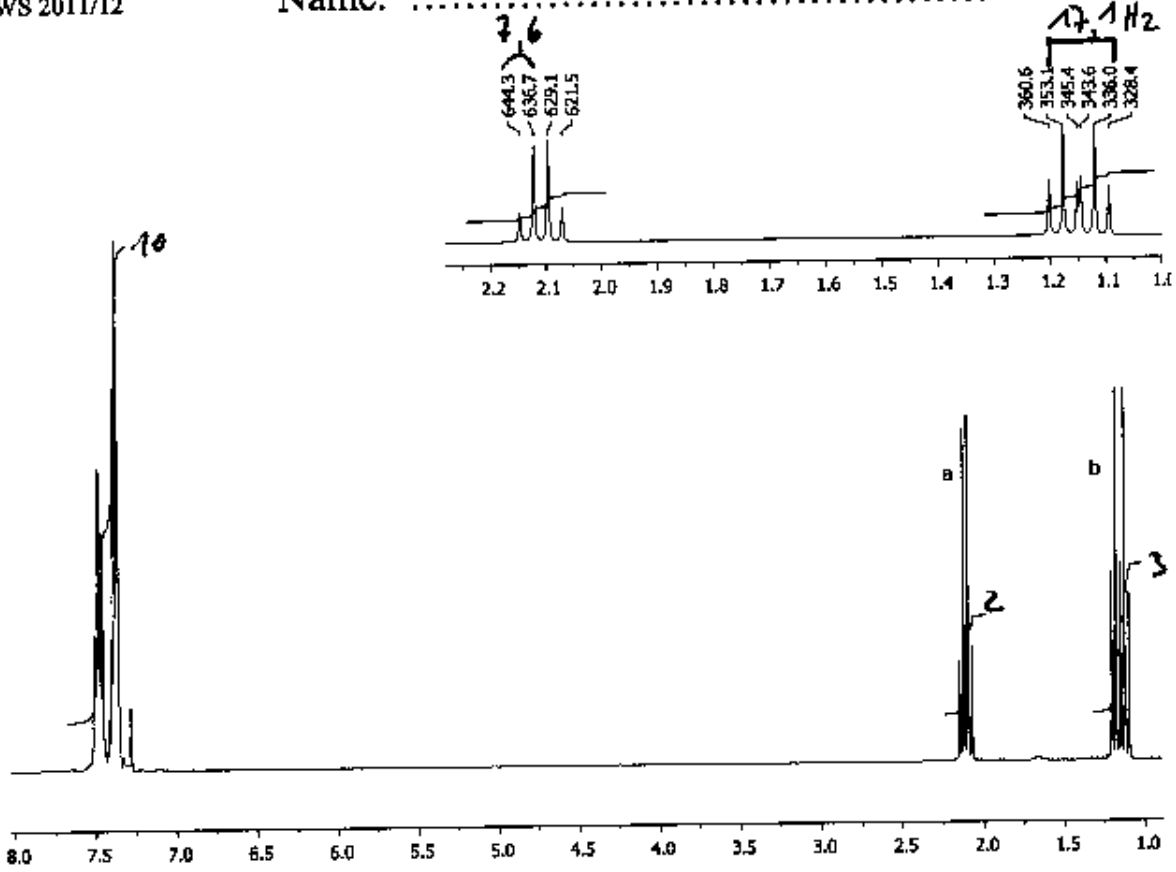
6. Bestimmen Sie folgende Kopplungskonstanten: (2 P)

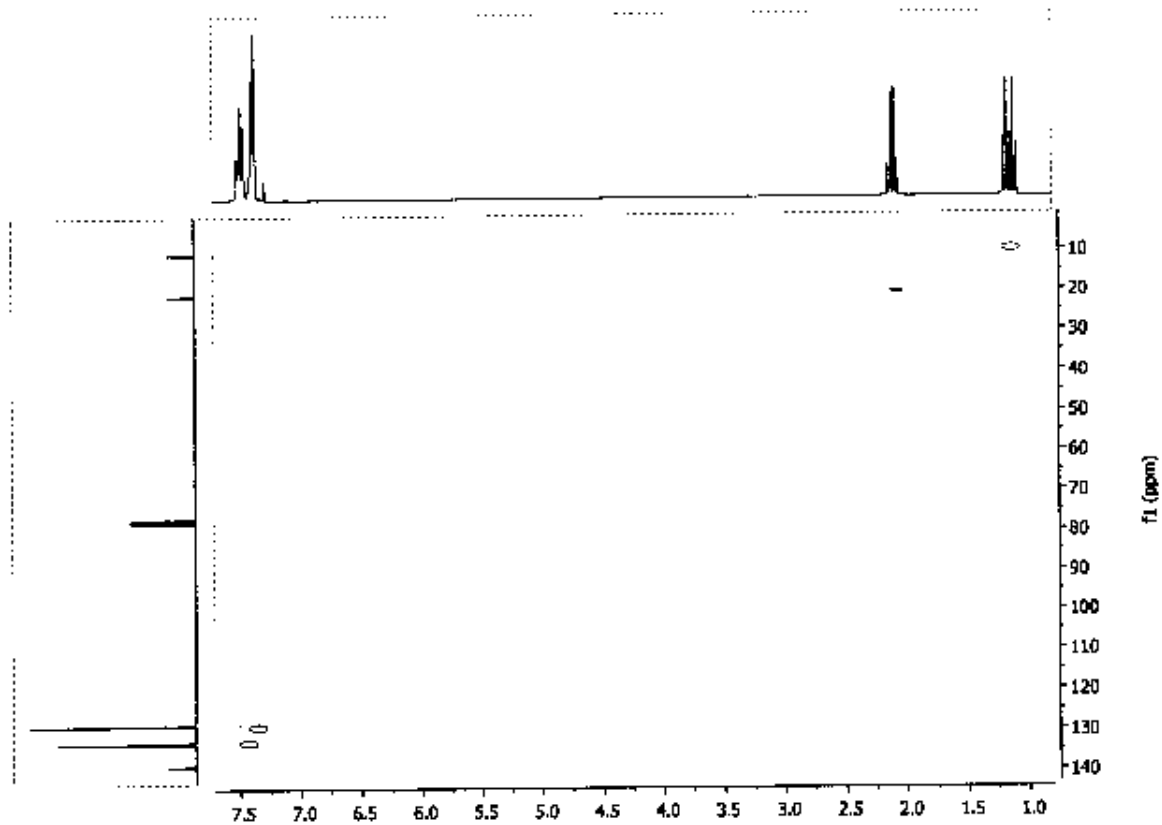
$^1J(C,P) = 10.3 \text{ Hz}$

$^2J(C,P) = 13.8 \text{ Hz}$

7. Auf welchem NMR-Gerät wurden folgende Spektren aufgenommen? (mit Erklärung!) (1 P)

$^1H$ :  $1.2 \text{ ppm} = 360 \text{ Hz}$   
 $1 \text{ ppm} = 300 \text{ Hz} \Rightarrow \underline{\underline{300 \text{ MHz}}}$





**Frage 2: (21 Punkte)**

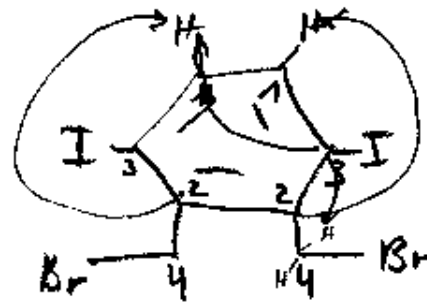
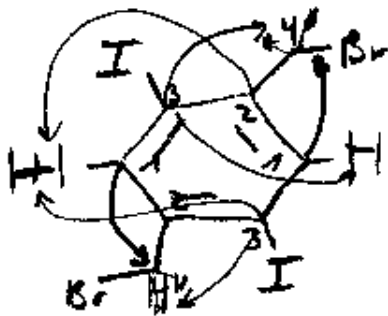
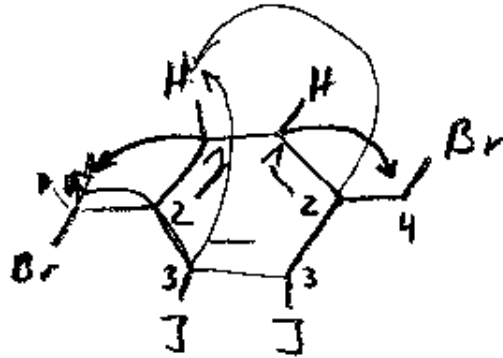
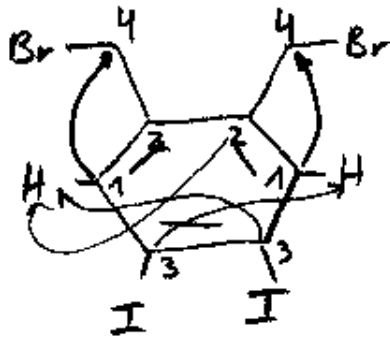
$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(16 - 6 - 2 - 2) = 4$$

Auf Seite 6 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_8H_6I_2Br_2$ .

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

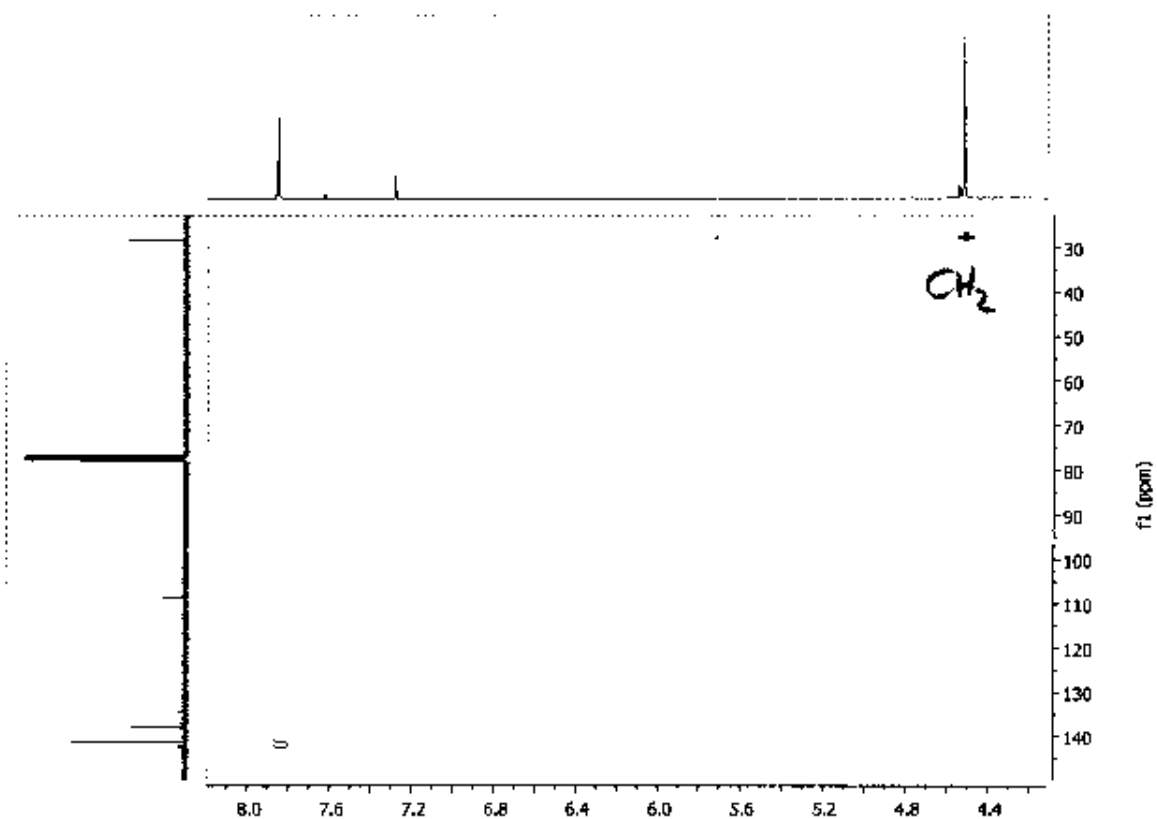
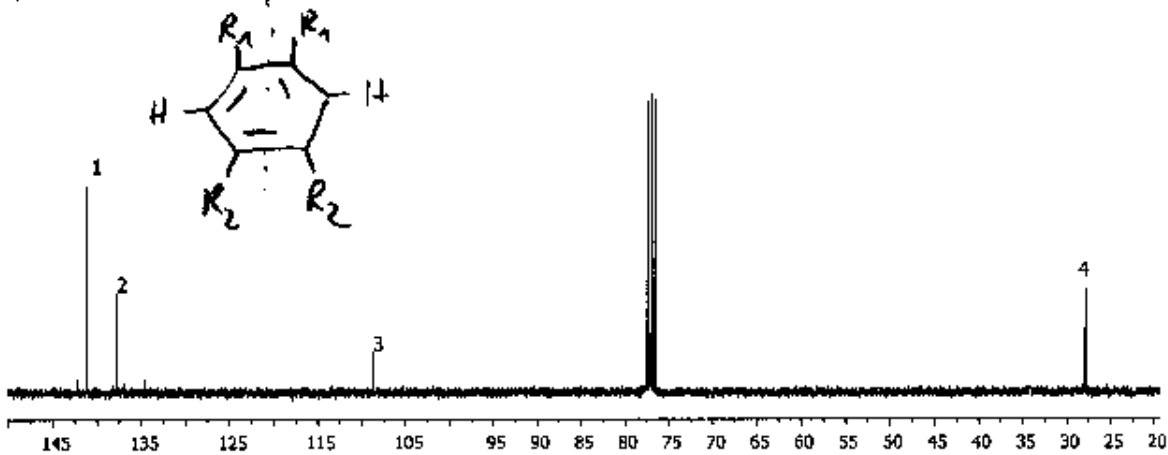
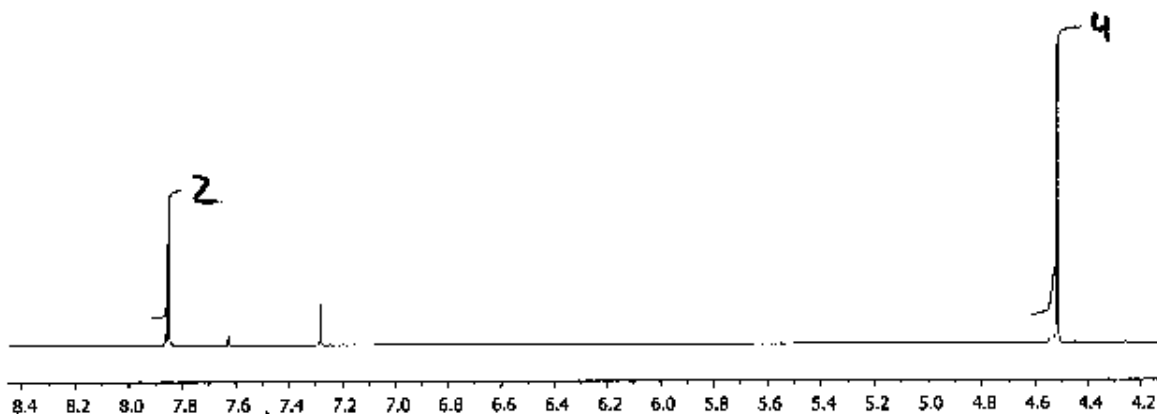
2x  $CH_2-Br$       J direkt am Aromat  
 Aromat symmetrisch: 1 Signal im  $^1H$   
 3 " im  $^{13}C$

2. Geben Sie vier sinnvolle Strukturen an. (8 P)



3. Ordnen Sie die  $^{13}C$ -Signale zu. (2 P)  
 4. Zeichnen Sie in jedes Molekül die im HMBC sichtbaren  $^3J(C,H)$ -Kopplungen ein. Verwenden Sie 3 Farben. (für jedes C-Atom eine!!) (8 P)

(3)      (1)      (2)

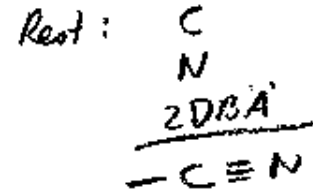
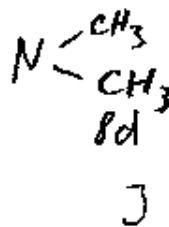
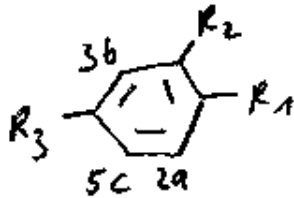


**Frage 3: (17 Punkte)**

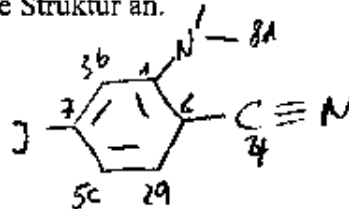
$$DBA = 1 + \frac{1}{2} (18 - 9 - 1 + 2) = 6$$

Summenformel: C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (4 P)  
 Es muß ersichtlich sein, woher Sie die Fragmente haben.

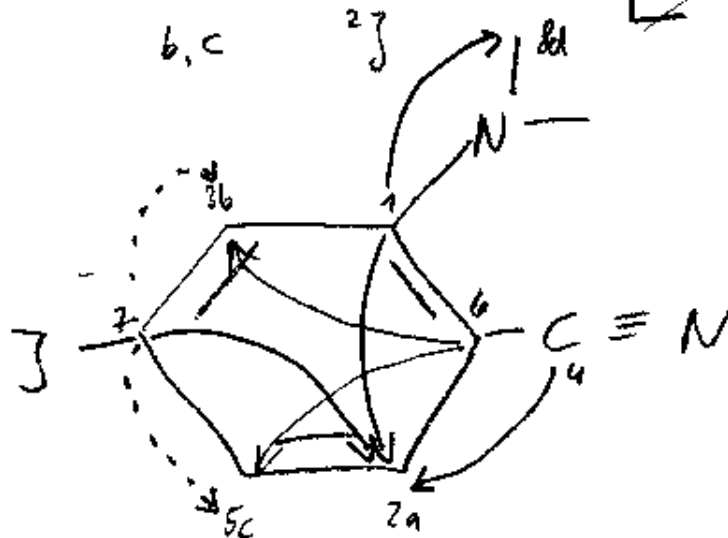
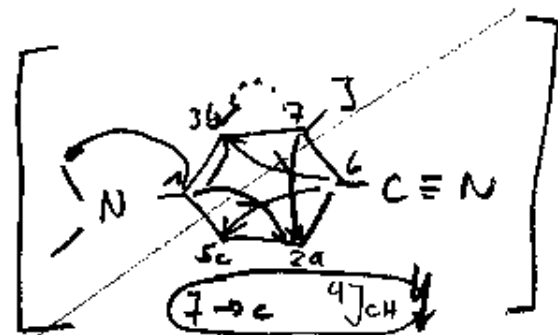


2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu, um Frage 3 beantworten zu können (4 P)  
 3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

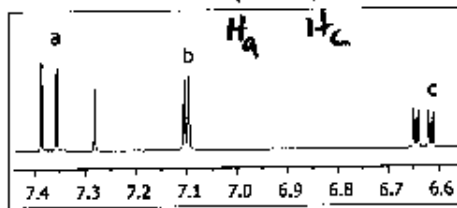
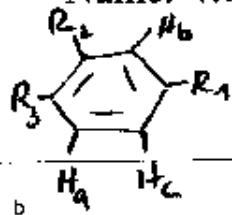


6. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbare Kopplung der C-Atome 1, 4, 6 und 7 in Ihr gefundenes Molekül ein und füllen Sie folgende Tabelle für diese C-Atome aus. (8 P)

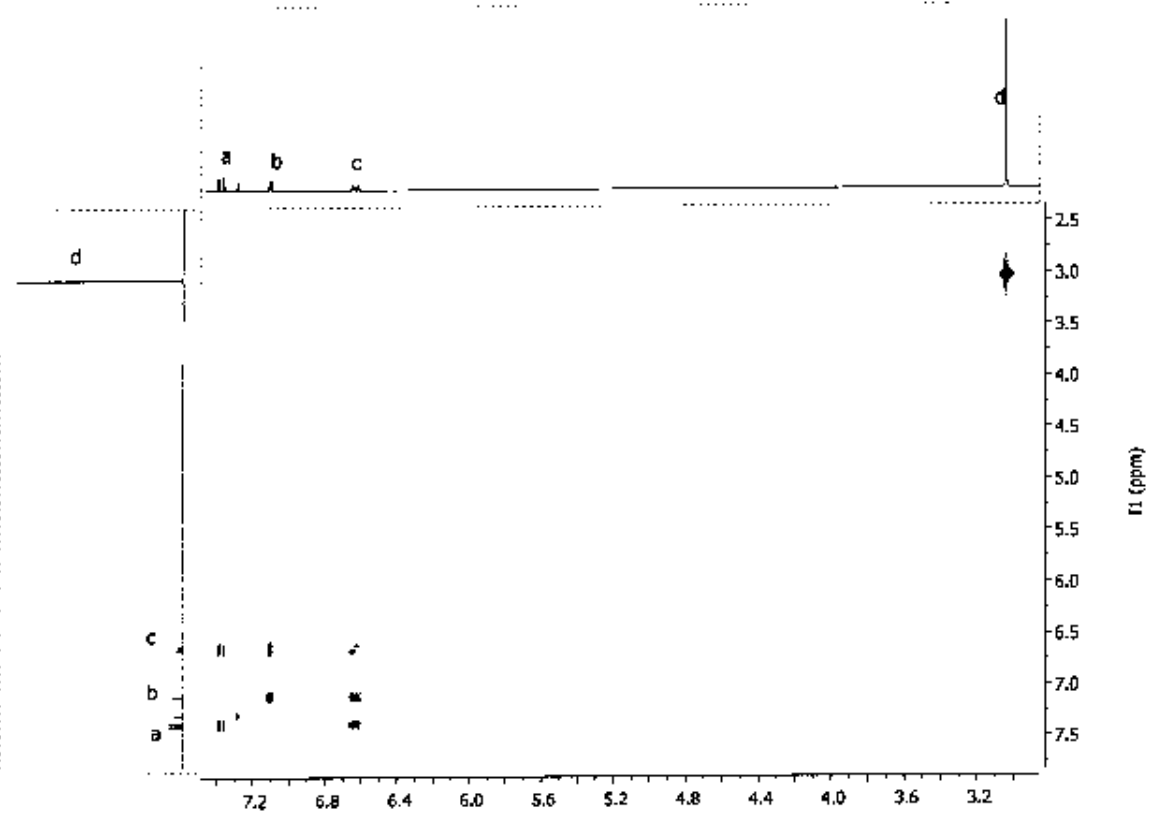
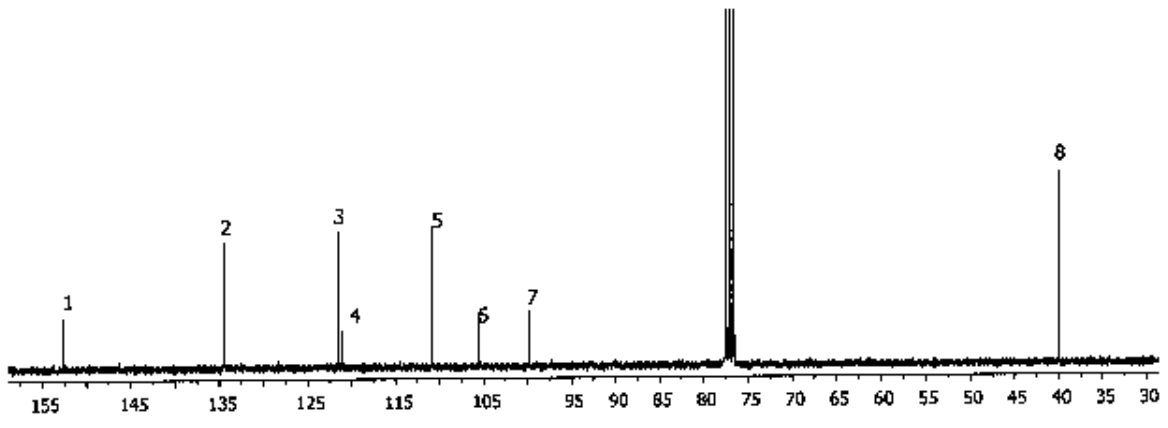
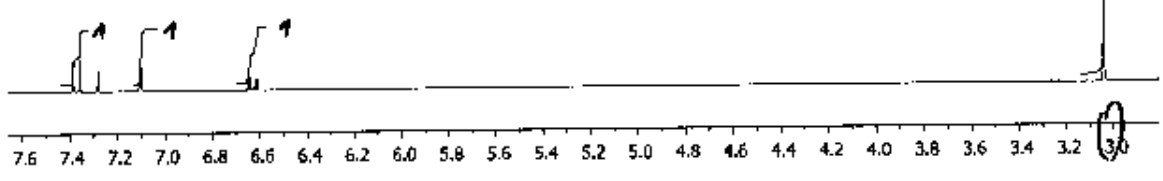
	<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>n</sup> J <sub>CH</sub>
x	1	a, d	3 J
x	4	a	3 J
x	6	b, c	3 J
x	7	a	3 J

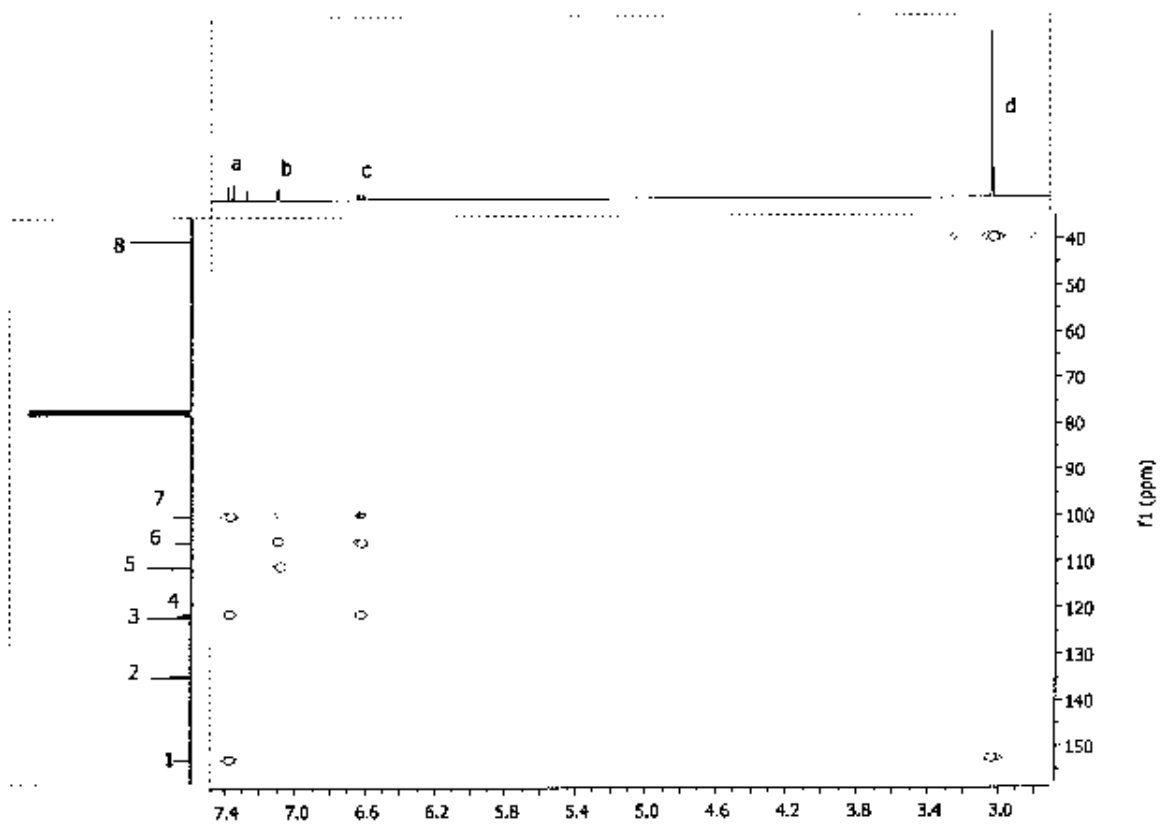
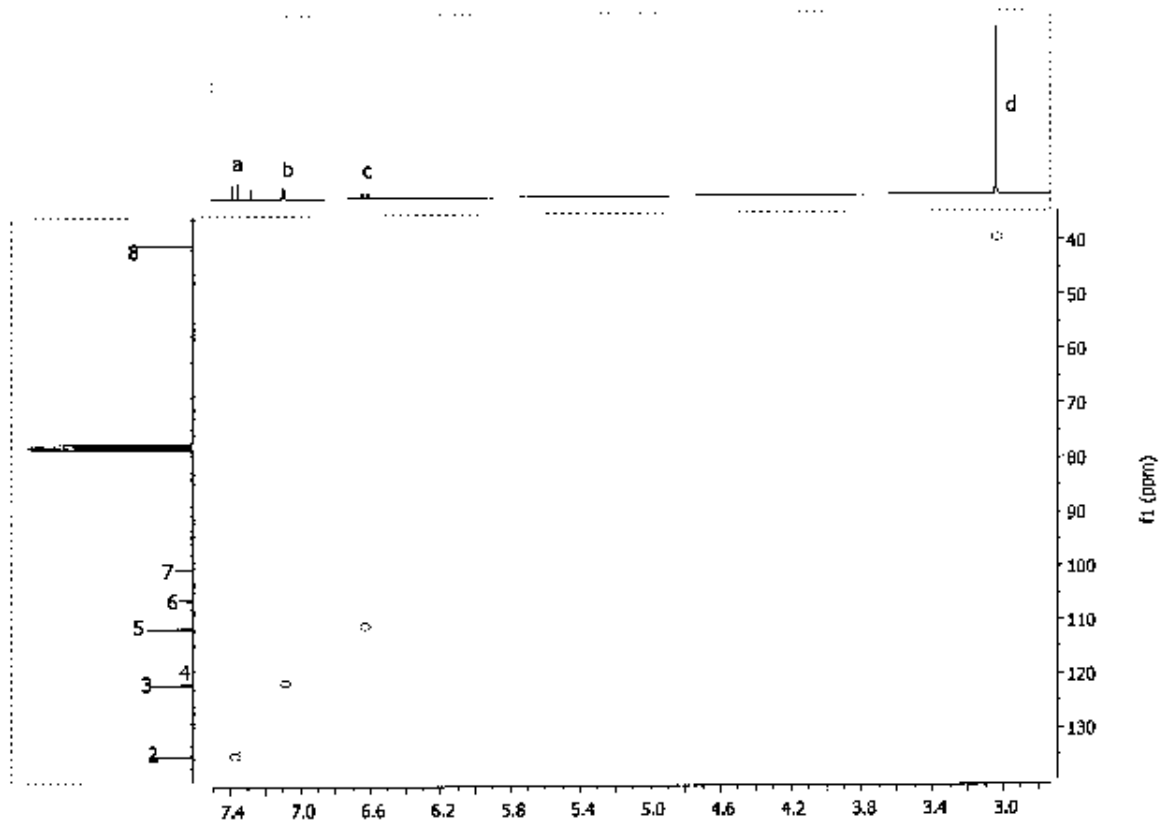


Name: .....



2x CH<sub>3</sub>  
N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>





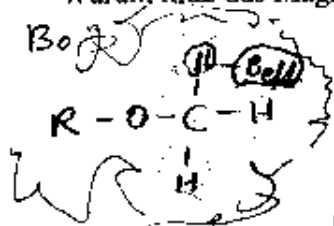


**Frage 4: (16 Punkte)**

- Man sagt, dass Deuterium zur ‚Stabilisierung des Magnetfeldes‘ gebraucht wird. Erläutern Sie diese Aussage. (4 P)

Während einer  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Messung wird parallel ein D-Spektrum aufgenommen. Das D-Signal sollte immer bei der gleichen Frequenz kommen. Ändert sich die Frequenz, hat sich das Magnetfeld verändert. Der Computer kann die Abweichung am D-Spektrum erkennen und das  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -Spektrum korrigieren.

- Warum muß das Magnetfeld möglichst homogen sein? Erläutern Sie (4 P)



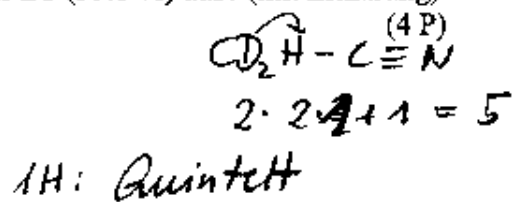
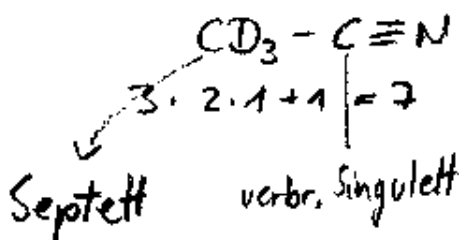
Die NMR-Messung beruht darauf, daß der Kern durch seine Elektronen abgeschirmt wird (Bell.) Diese minimale Änderung bewirkt, ob ein Signal rechts oder links im Spektrum kommt. Dazu muß auf jedes Molekül das gleiche Bo-Feld wirken

- Was muß man bei der Probenvorbereitung beachten, um die Homogenität nicht zu verschlechtern? (2 P)



Im Meßbereich dürfen keine Übergänge fl-fest, fl-gas, fl-fl. sein.  
 → Füllhöhe mind. 5 cm  
 → keine Festkörper (ungelöste Substanzen, Flusen)

- Wie schauen die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Signale von Acetonitril-D3 (99.5 %) aus? (mit Erklärung) (4 P)



- Welche Vorteile hat es, wenn man bei höheren Feldstärken misst. (2 P)

- Man braucht weniger Substanz
- Bessere Auflösung (1 ppm = 600 Hz)
- schnellere Messung (weniger scans)