

Matrikelnr.:

Bonuspunkte:

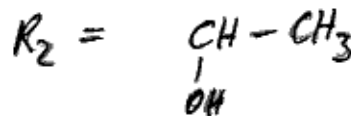
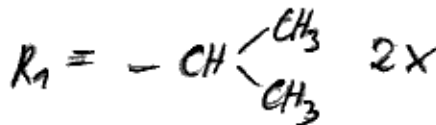
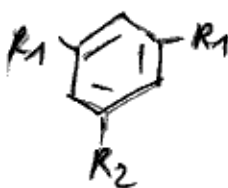
## Spektroskopie II (NMR) SS 2014 Klausur

21.7.2014

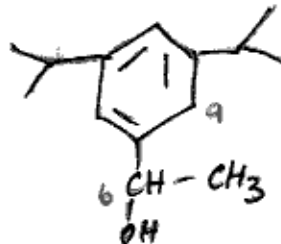
### Frage 1: (10 Punkte)

Auf den folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{14}H_{22}O$ .  $DBA = 1 + \frac{1}{2}(28 - 22) = 4$

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



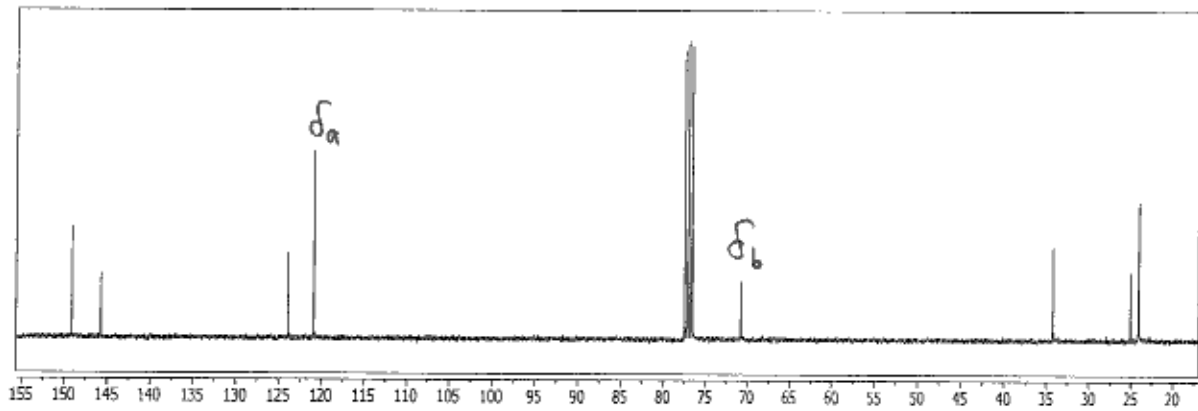
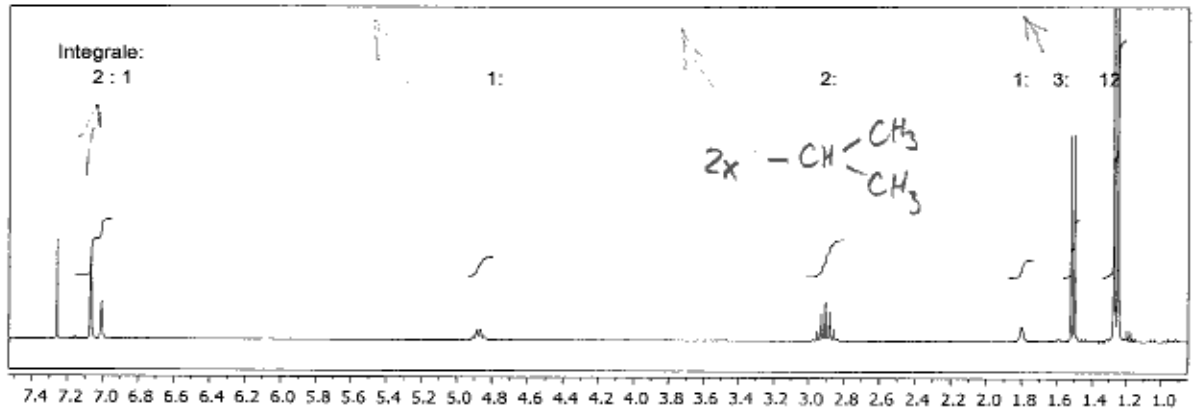
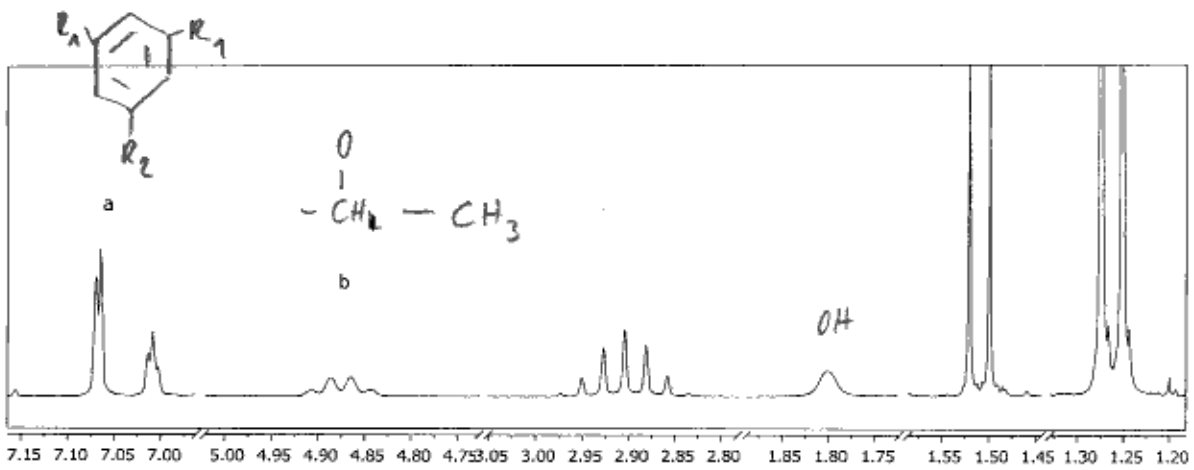
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (2 P)

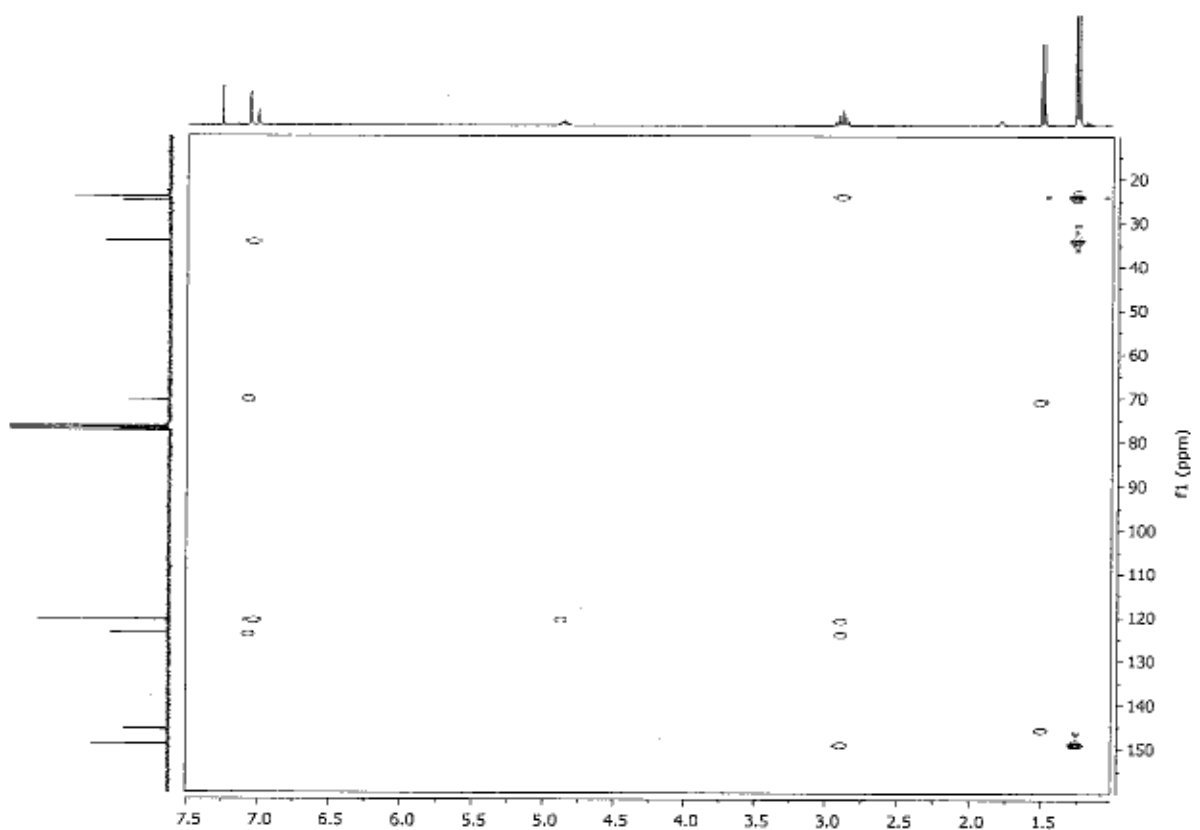
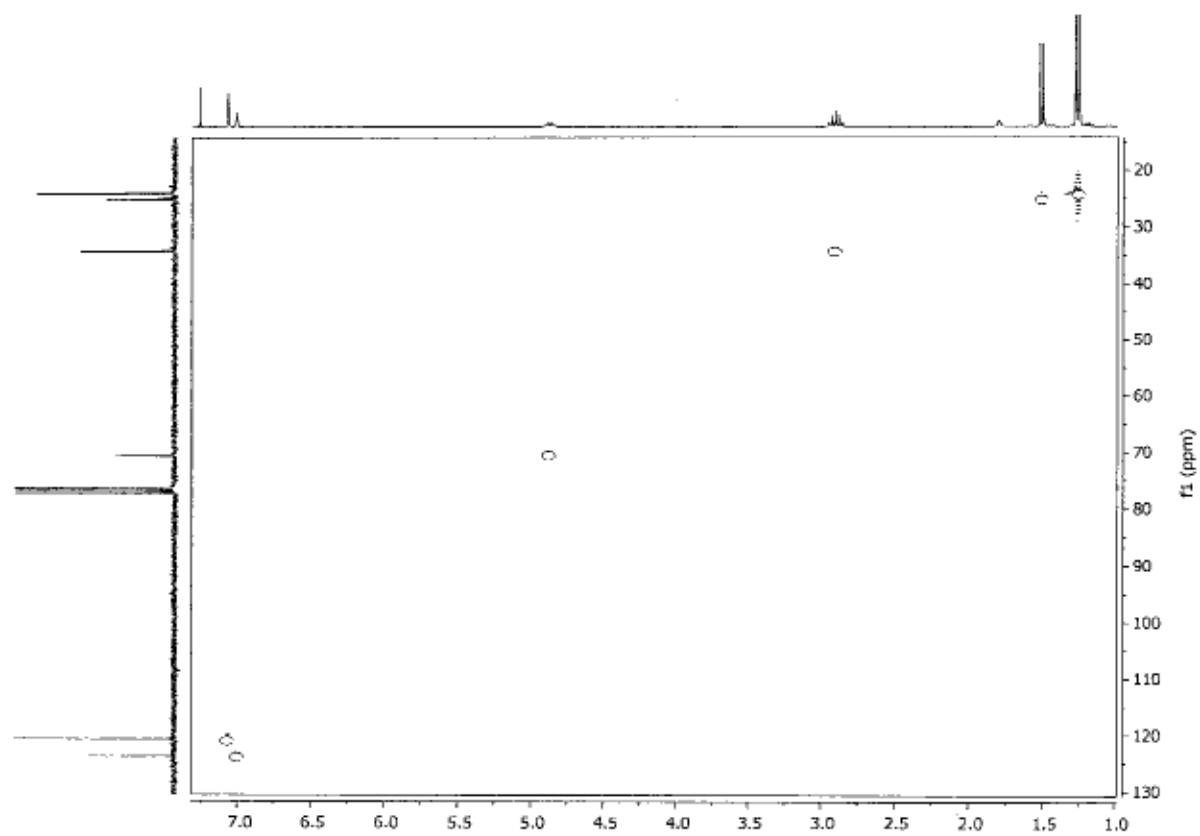


3. Ordnen Sie die Signale der Protonen  $H_a$  und  $H_b$  (siehe 1H, Vergrößerung) in Ihrem Molekül zu. Berechnen Sie die chem. Verschiebung der  $C_s$ , die mit den beiden Protonen verbunden sind. Schreiben Sie a und b zu den entsprechenden Signalen ins  $^{13}C$ -Spektrum (4 P)

$$\delta_a = 128.5 - \overset{CH(CH_3)_2}{2.0} - \overset{CH_2OH}{2.5} - 1.2 = 122.8 \text{ ppm}$$

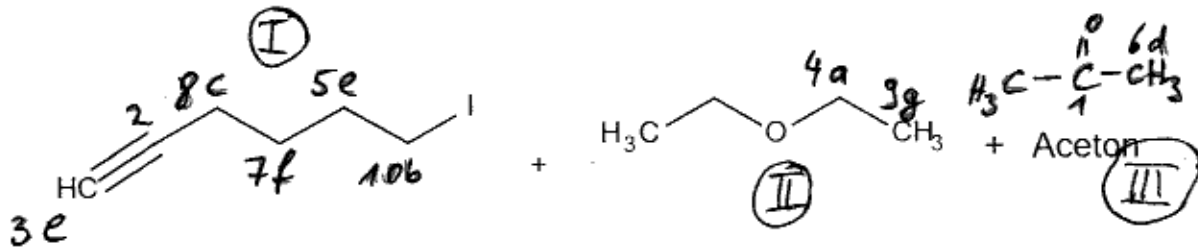
$$\delta_b = -2.3 + \overset{CH_3}{9.1} + \overset{OH}{44.5} + \overset{Ph}{22.3} = \overset{60.8}{73.6} \text{ ppm}$$





<sup>18</sup>  
Frage 2: (21 Punkte)

Auf folgenden zwei Seiten sind die NMR-Spektren eines Reaktionsgemisch angegeben.



1. Ordnen Sie alle Signale zu (9 P)

2. Zeichnen Sie den Splittingschlüssel für die linke Verbindung über die Vergrößerung auf Seite 7. Bestimmen Sie die Kopplungskonstanten (1 Hz = 1 mm) Es muß ersichtlich sein, woher Sie die Kopplungskonstanten haben. (7 P)

3. Warum ist das Signal f kein schönes Quintett – sondern hat so viele kleine Ecken (1 P)  
 Spinsystem  $ABB'CC'DD'EE'$  Spinsystem höherer Ordnung  
 $J_{ef} \neq J_{ef'} \neq J_{e'f} \neq J_{e'f'}$

4. Das linke kleine Signal (\*) gehört nicht zu Signal g (Verunreinigung). Woher weiß ich das? (1 P)

*g ist ein Triplet! 1/1. Abstände der 3 Signale (= Jag) ist gleich groß. \* Signal zu klein - paßt nicht, keine Symmetrie,*

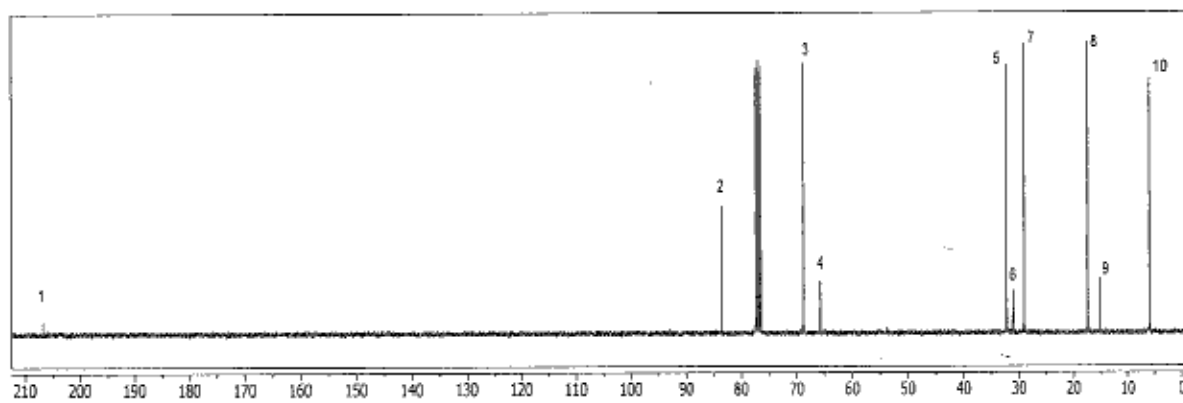
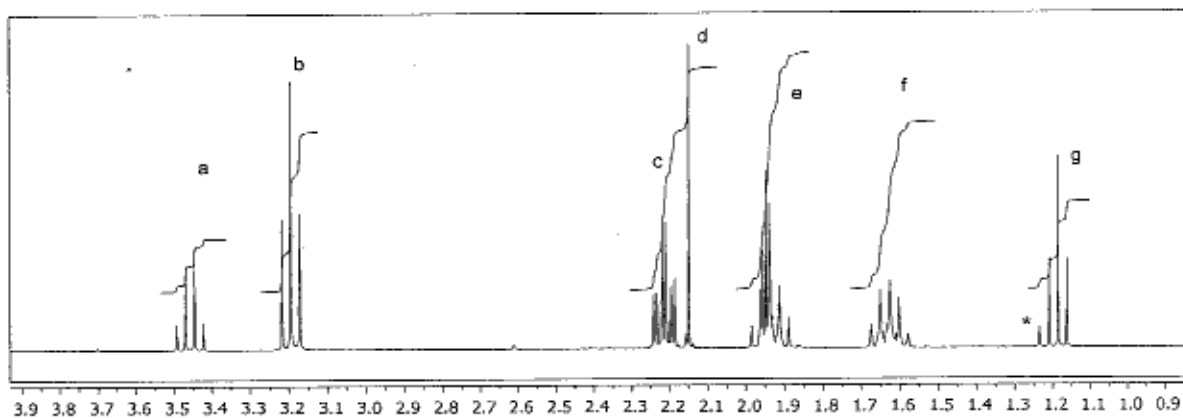
5. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen für die linke Verbindung (1 P)

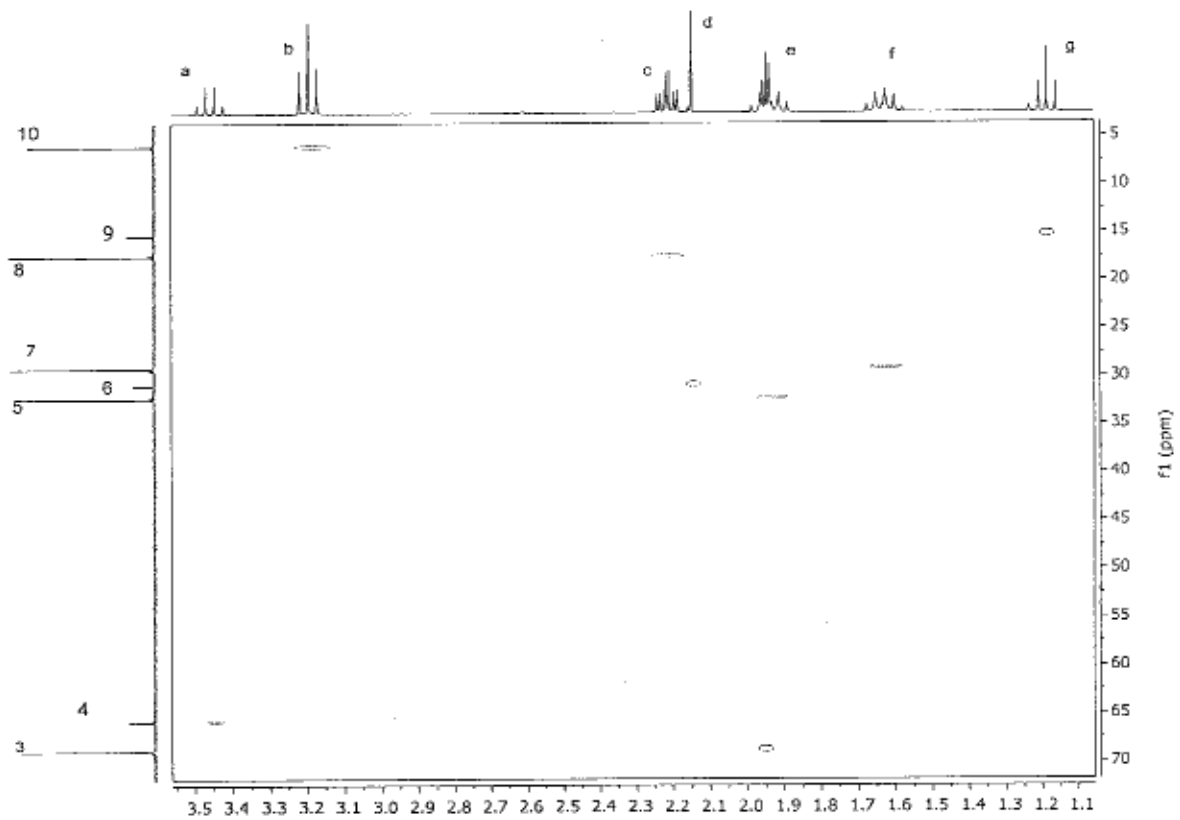
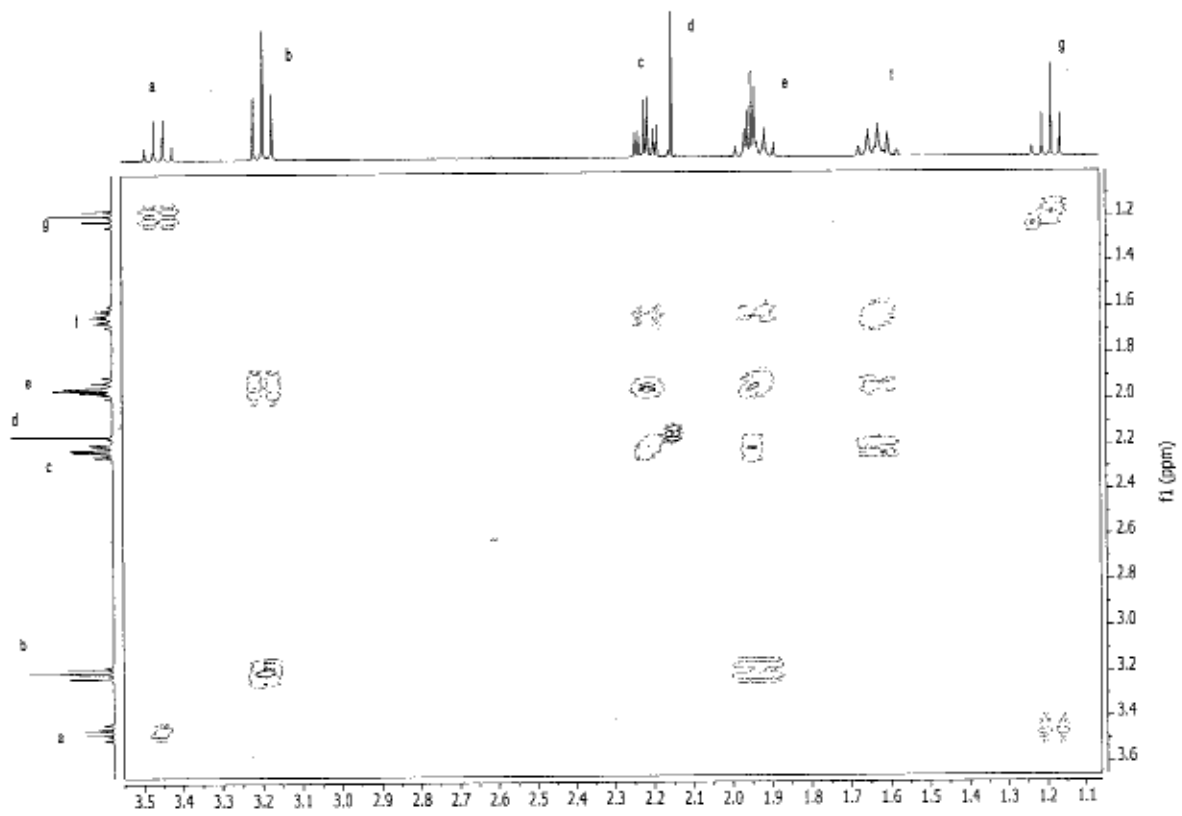
$ABB'CC'DD'EE'$

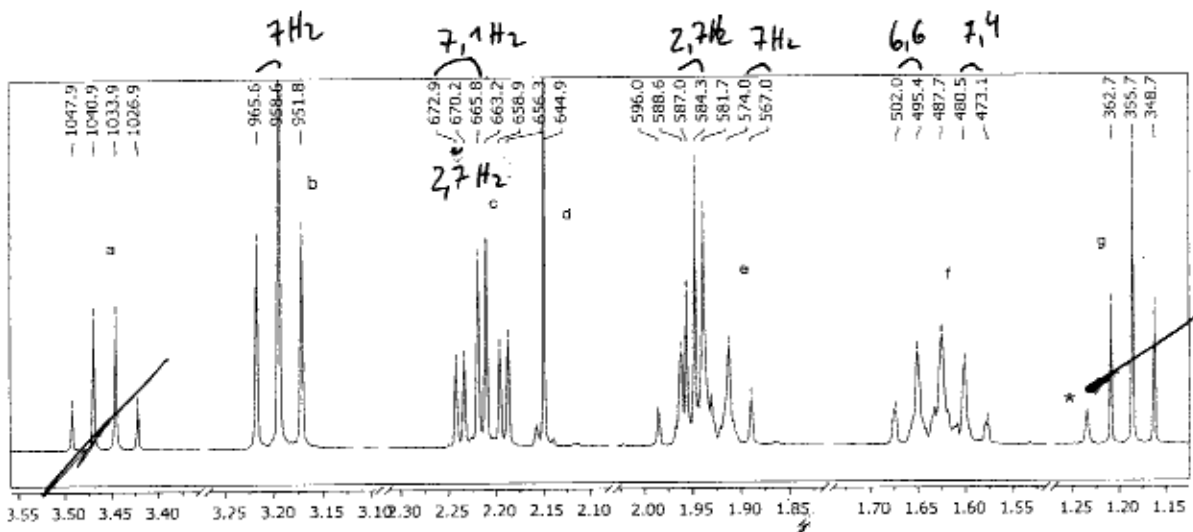
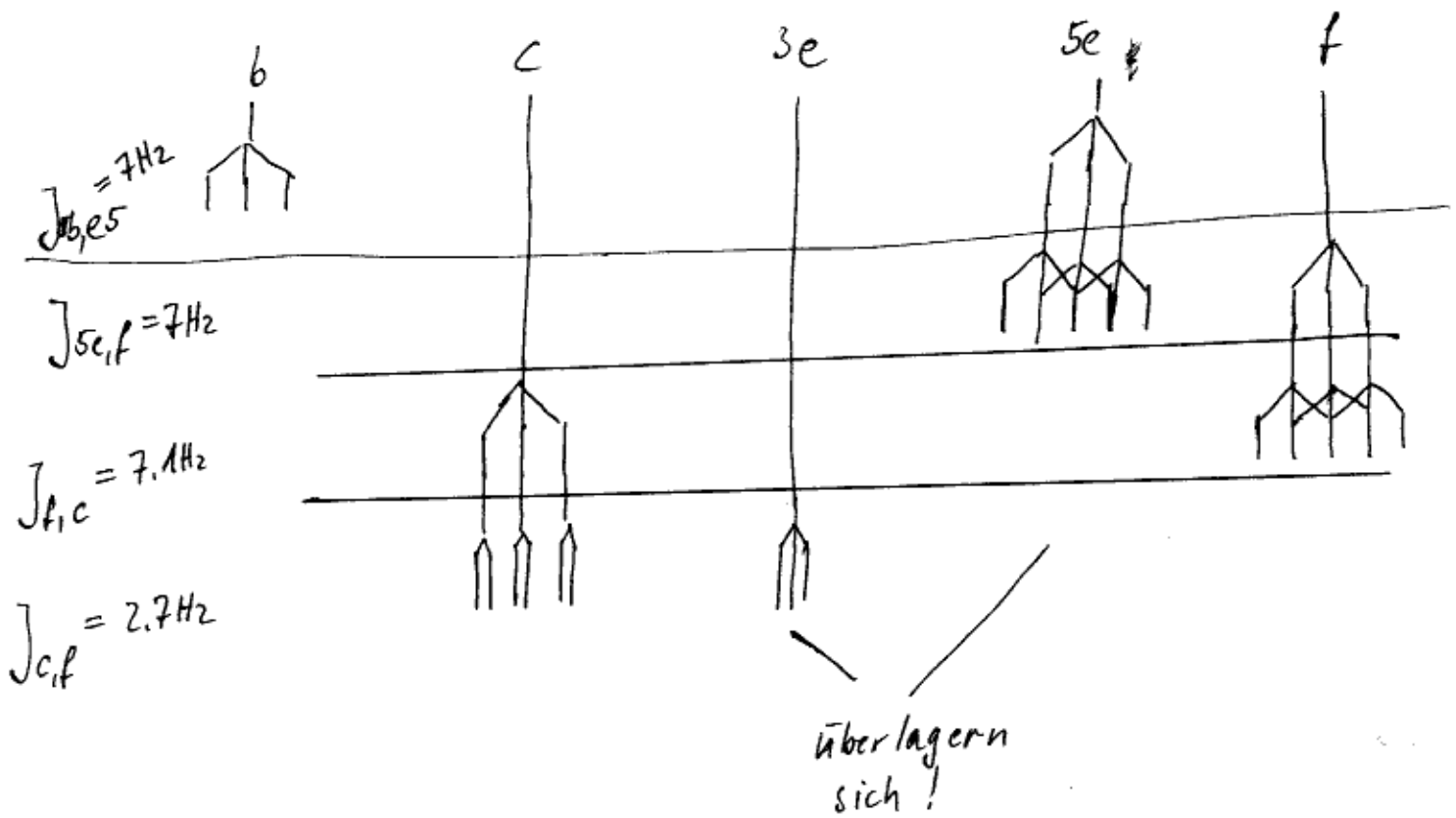
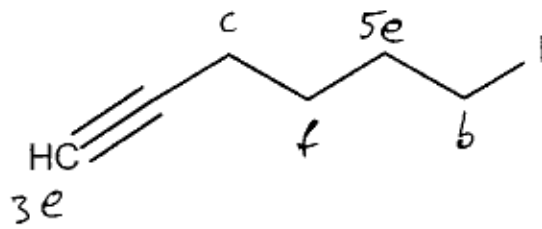
6. In welchem Verhältnis stehen die drei Substanzen? (mit Begründung) (2 P)

Signal e: 3 Protonen	Integral	3.2	→ 6 Protonen ; 6.4
g: 6 Protonen	"	1.2	
d: 6 Protonen		0.8	

Verhältnis	e : g : d	6.4 : 1.2 : 0.8
Verh. Subst.	I : II : III	16 : 3 : 2







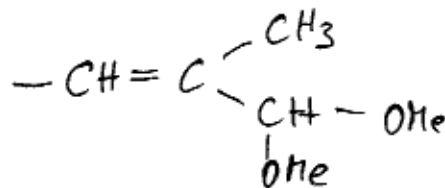
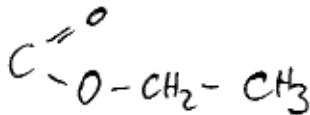
### Frage 3: (8 Punkte)

Auf den folgenden drei Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_9H_{16}O_4$ .

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(18 - 16) = \underline{\underline{2}}$$

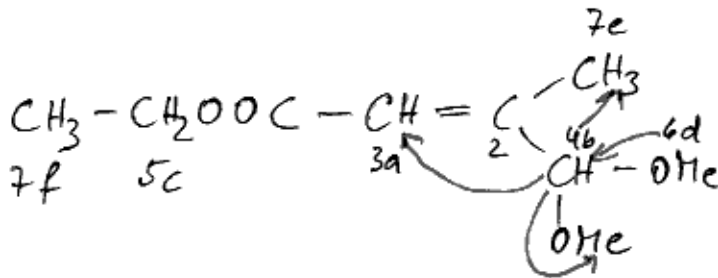
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren?

(5 P)



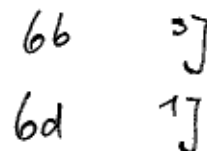
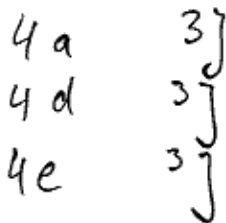
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an.

(1 P)

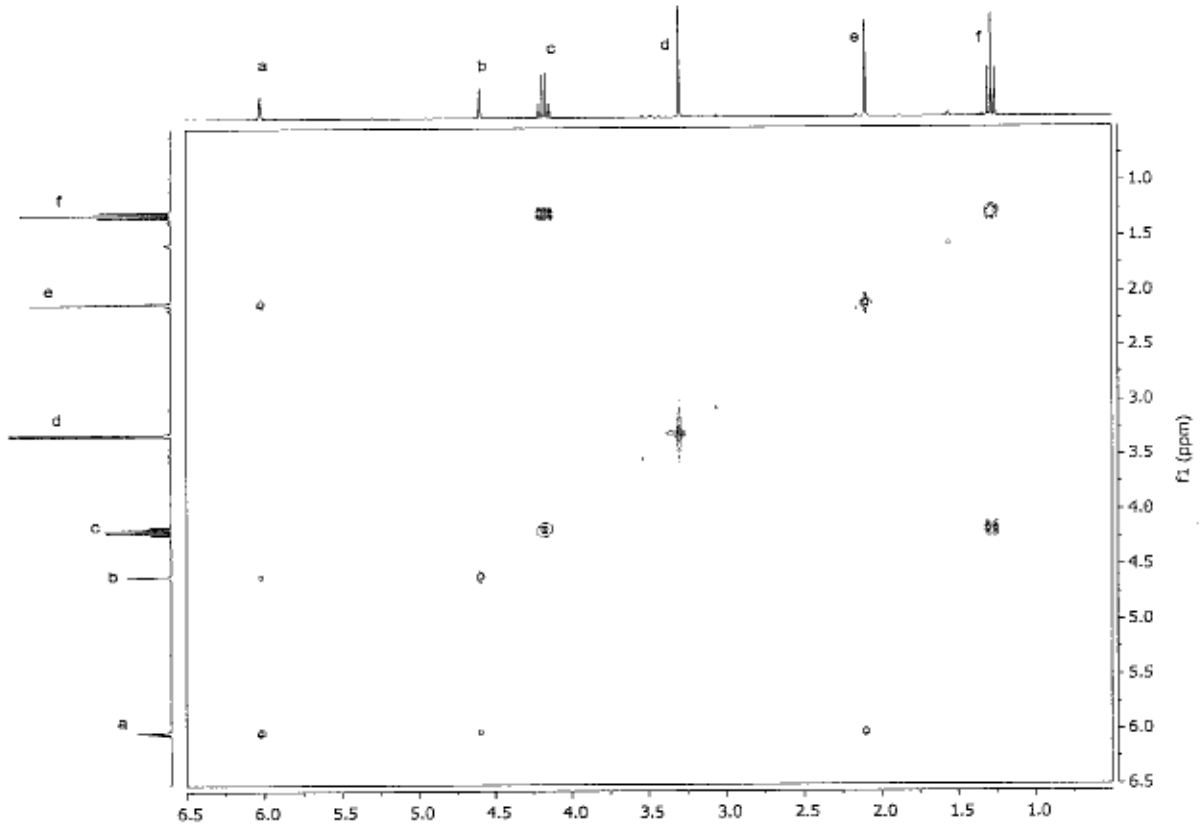
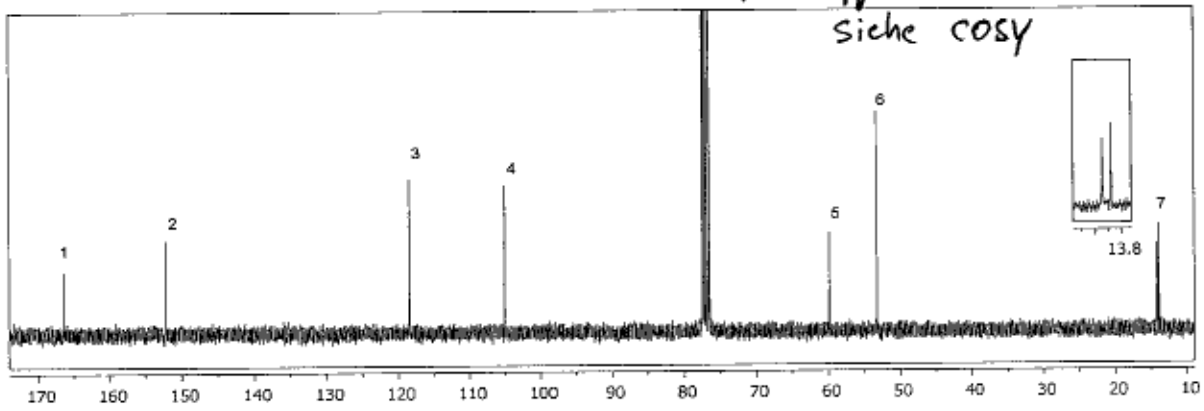
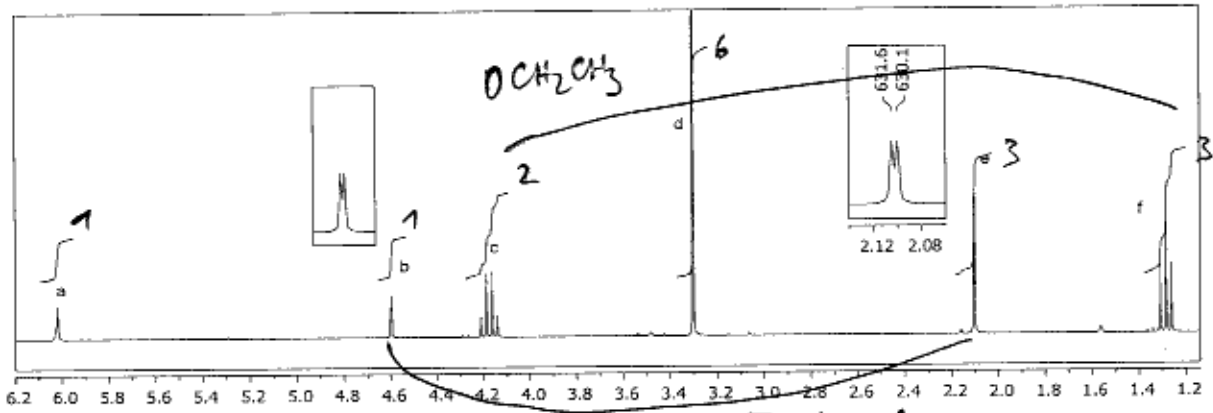


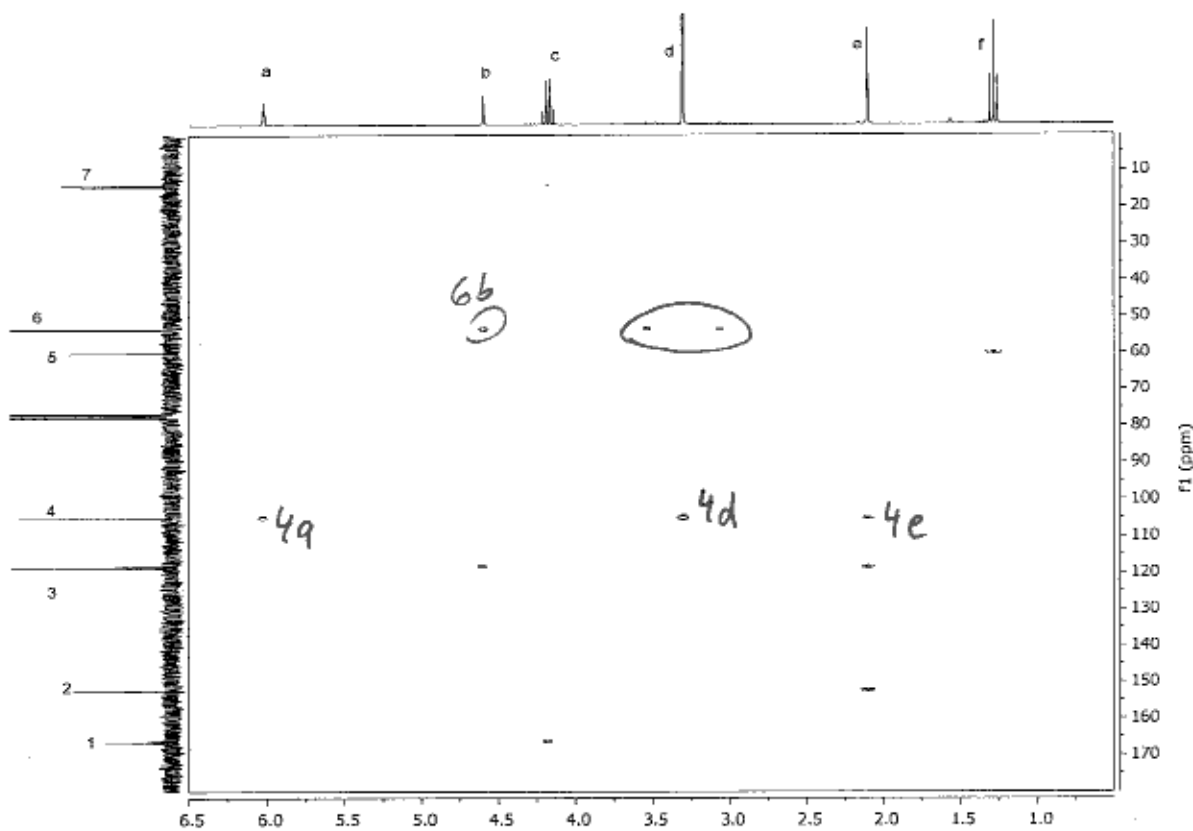
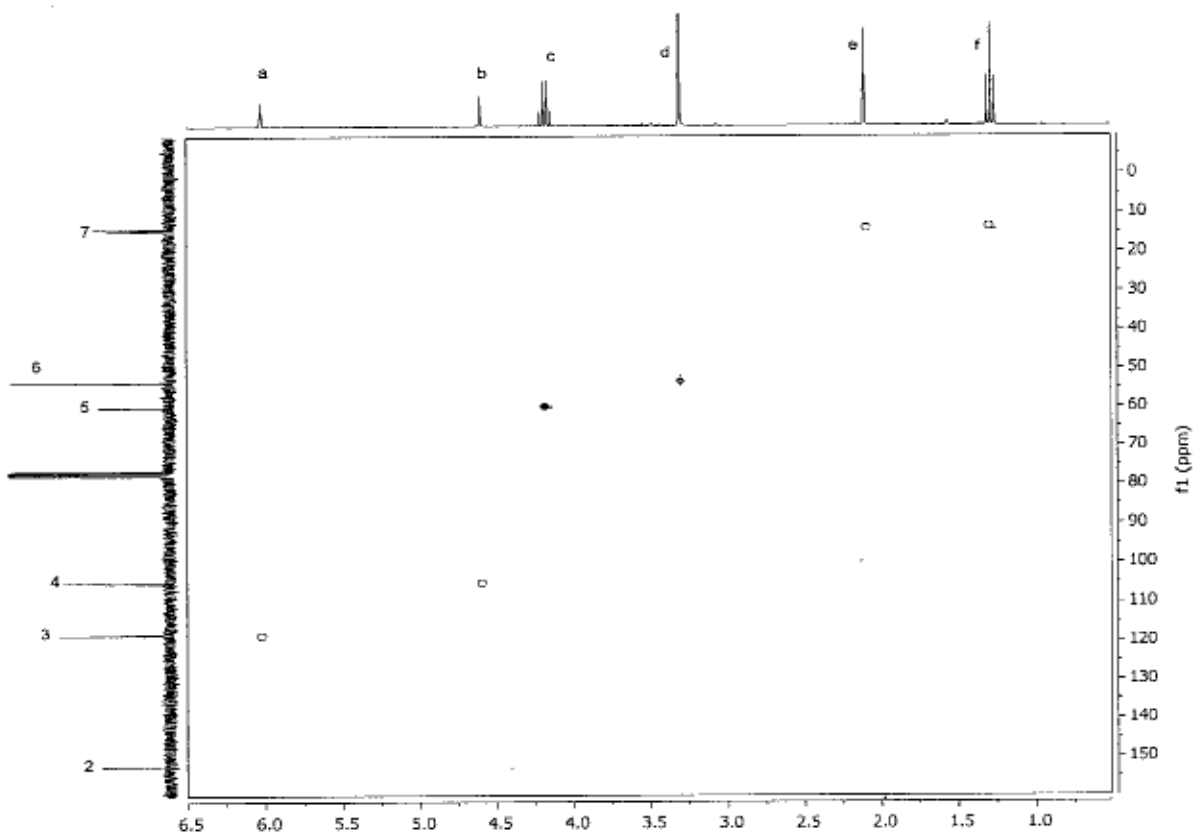
3. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbaren Kopplungen der C-Atome 4 und 6 in Ihr Molekül ein. Geben Sie an, um welche Kopplung es sich handelt. (z. B.  $^3J_{\text{CH}}$ )

(2 P)







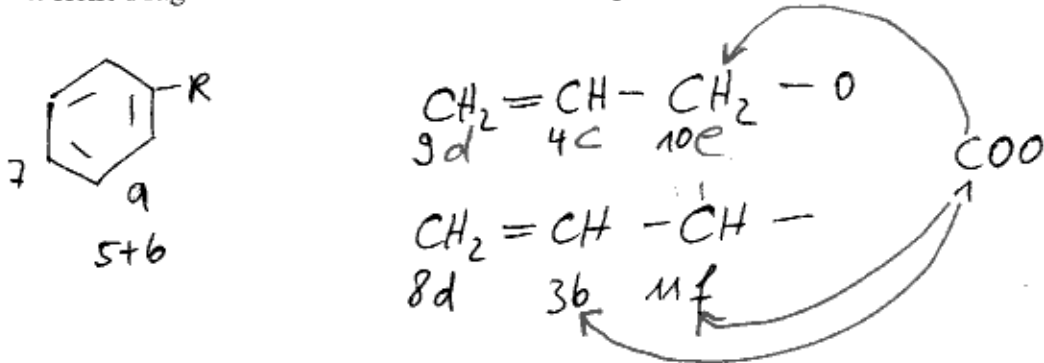


**Frage 4: (13 Punkte)**

Auf den folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{13}H_{14}O_2$ .

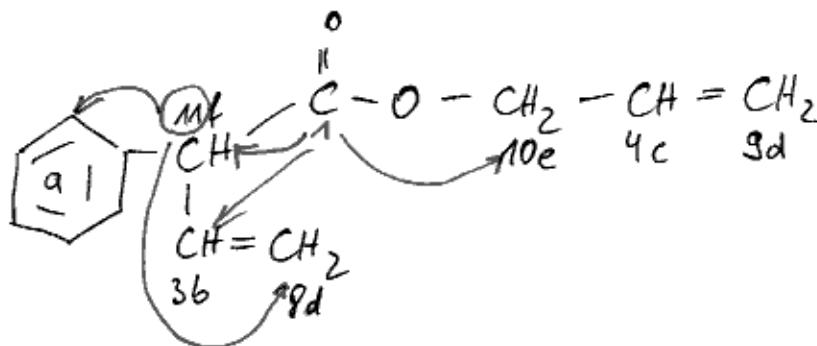
$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(26 - 14) = \underline{7}$$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (6 P)

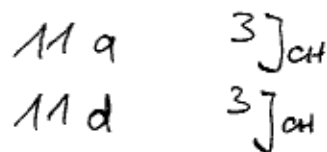
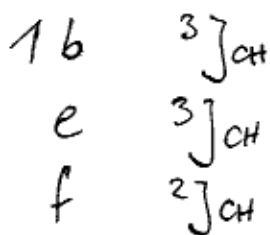


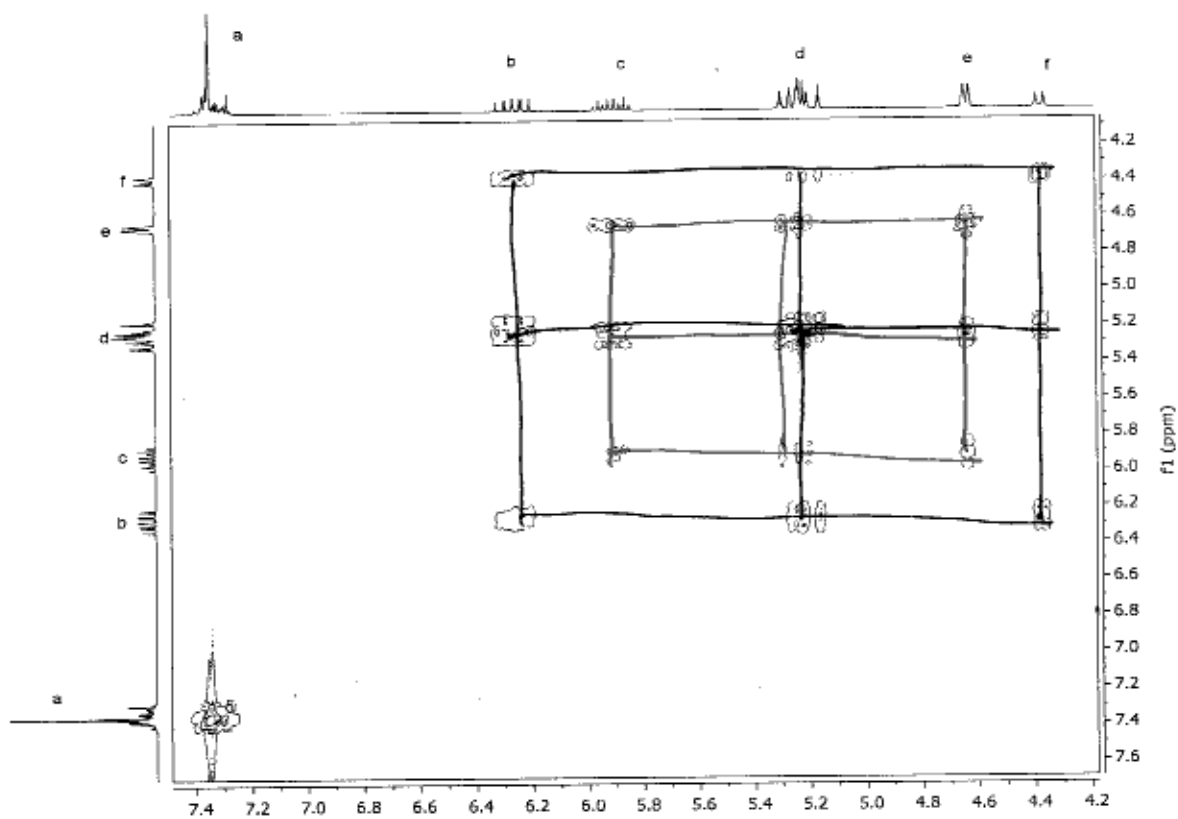
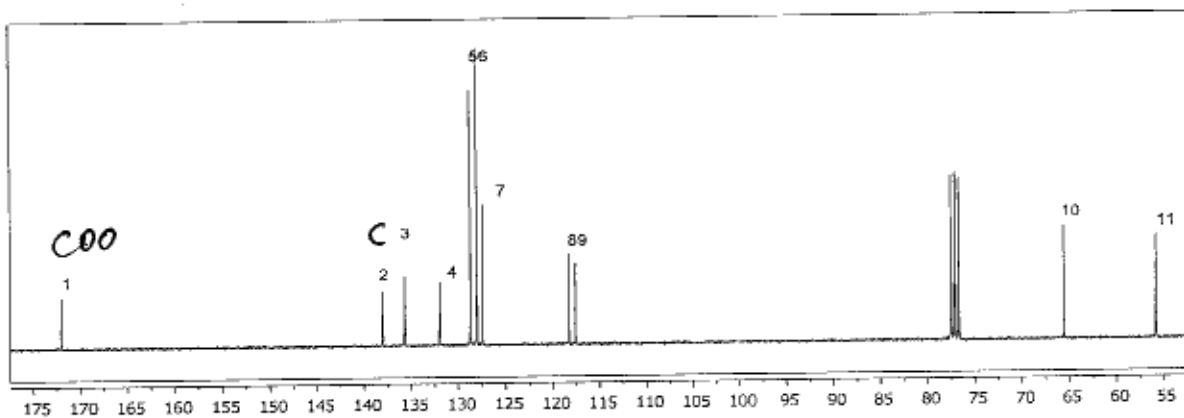
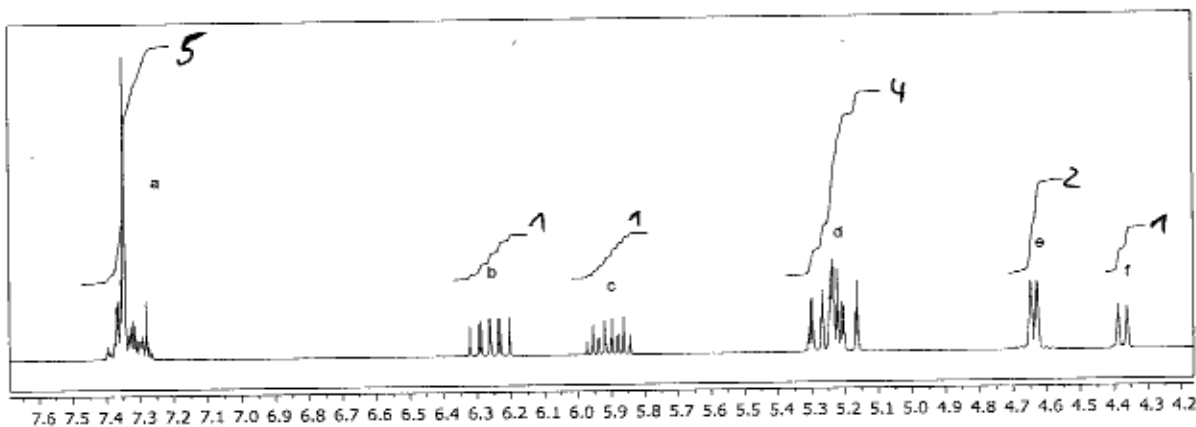
2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu (4 P)

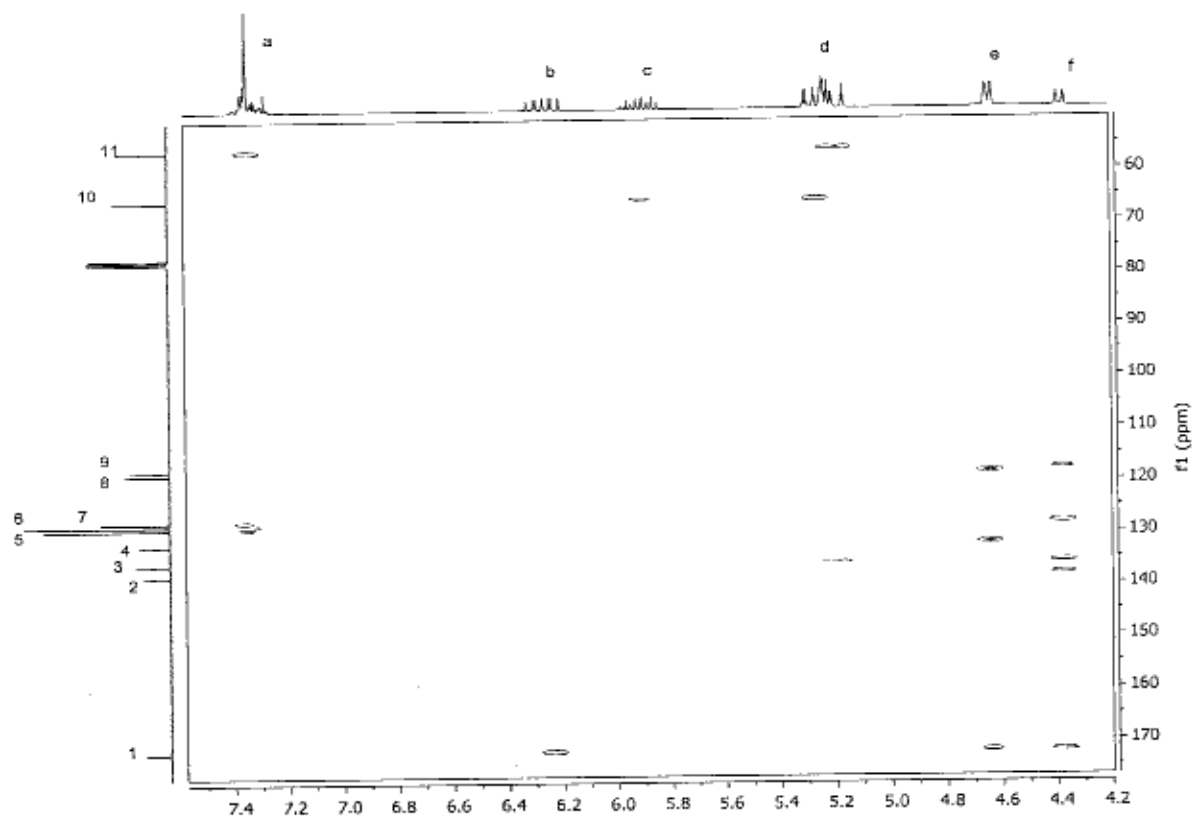
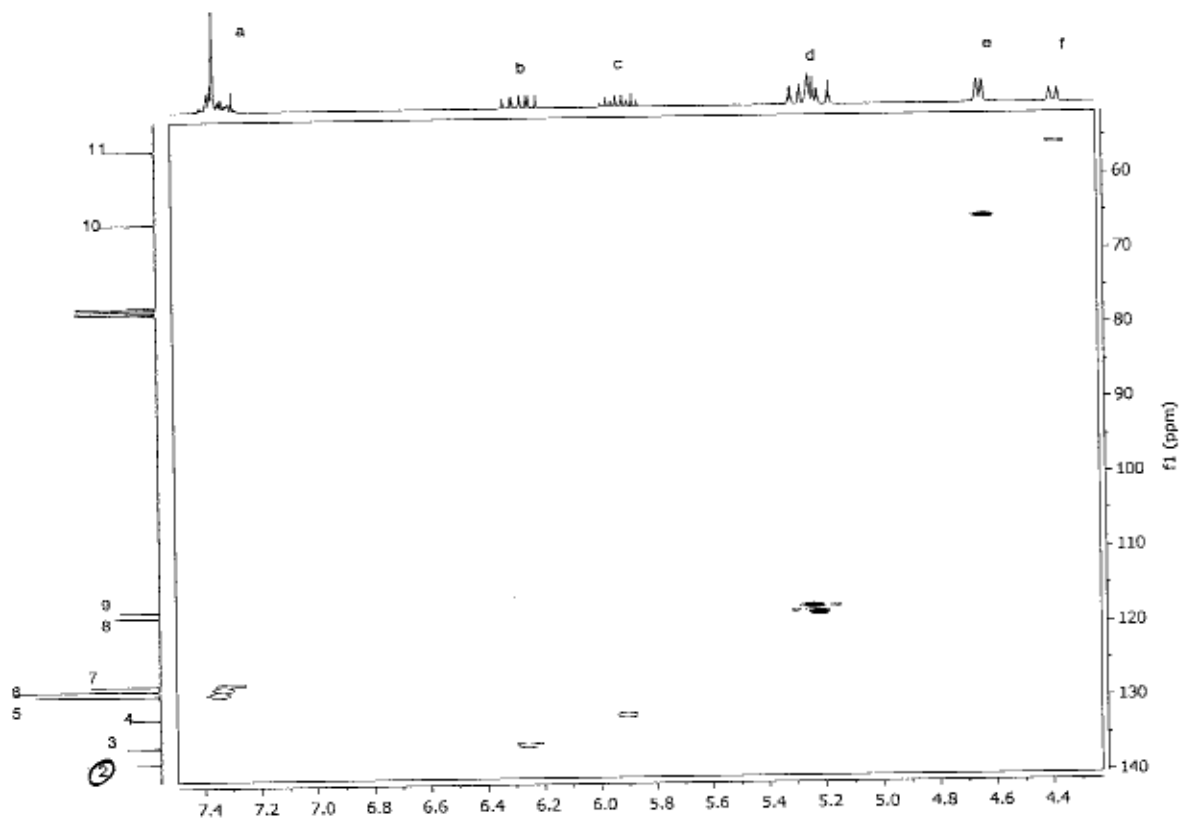
3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



4. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbaren Kopplungen von C-Atom 1 und 11 in Ihr Molekül ein. Geben Sie an, um welche Kopplung es sich handelt. (z. B.  $^3J_{CH}$ ) (2 P)

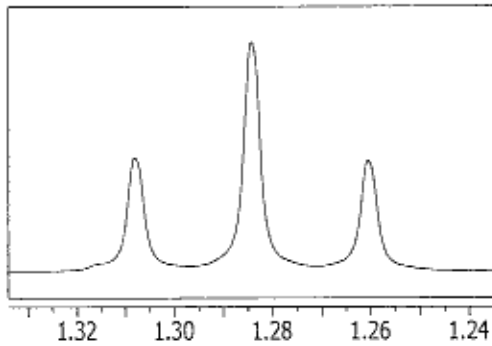




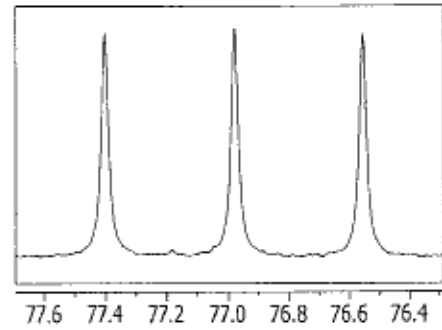
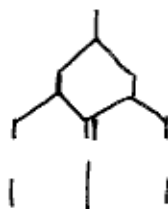


**Frage 5: Theorie (21 Punkte)**

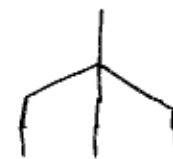
1. In der NMR gibt es verschiedene Triplets. Wie entstehen sie? (mit genauer Erklärung der Intensitäten) (2 P)



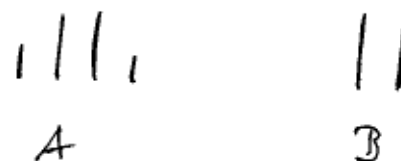
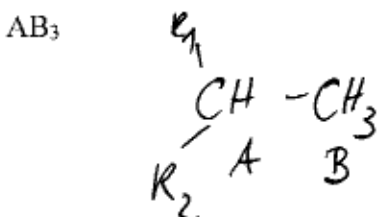
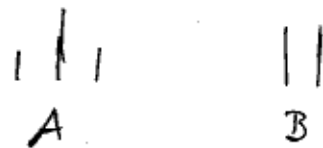
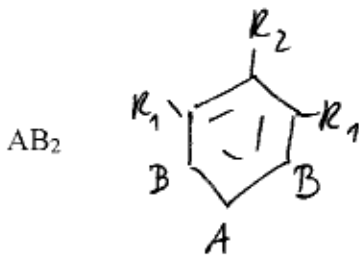
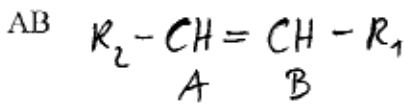
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$   
 ↓  
 Triplett durch Kopplung mit 2Hs  
 $I = 1/2 \text{ } ^1\text{H}$



$\text{CDCl}_3$   
 Triplett durch Kopplung mit D  
 $I = 1 \text{ } ^2\text{D}$



2. Wie schauen die Spektren zu folgenden Spinsystemen aus? Geben Sie auch je ein Beispiel. (3 P)



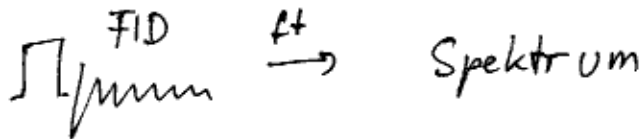
3. Welche zwei Methoden gibt es, NMR-Spektren aufzunehmen? (1 P)

CW, FT

Welche wird heutzutage verwendet. (1 P)

FT

Erklären Sie diese genauer. (3 P)



durch den Puls werden alle Kerne gleichzeitig angeregt. Der FID ist die überlagerten Cosinus-Schw. aller Kerne, die ~~überlagert~~ mit Hilfe der Fourier-Transform. in die Frequenzachse transformiert wird

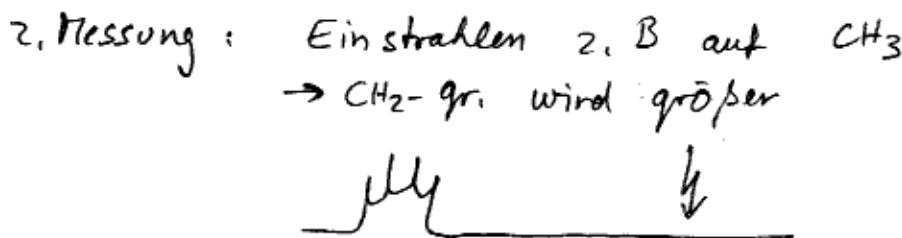
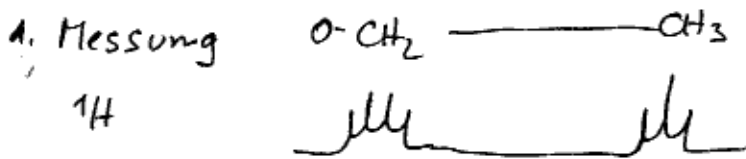


4. Wozu benutzt man NOE? (1 P)

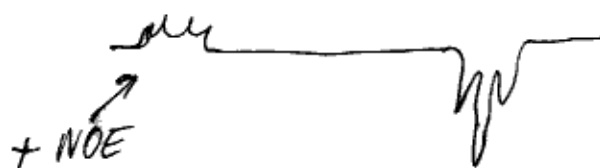
Durch den Nuclear Overhauser Effekt

durch einstrahlen auf ein H werden die Signale von Kernen, die in der Nähe sind (räumlich) verstärkt.  
 → NOESY,  $^{13}\text{C}$  (1H entkopp.)

Erklären Sie die NOE-Differenz-Messung (4 P)

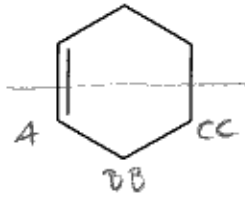


Differenz  
 2.-1.

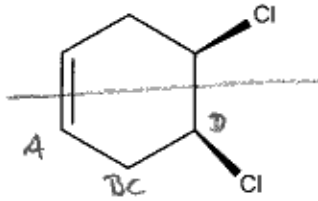


5. Bestimmen Sie das Spinsystem folgender Substanzen

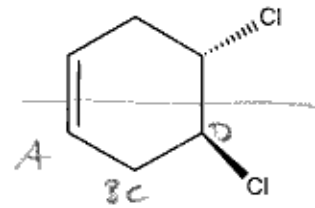
(6 P)



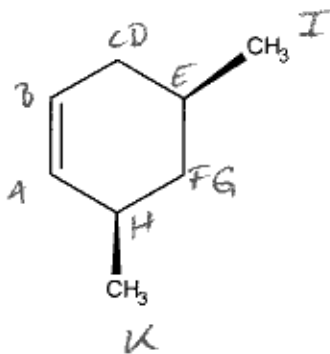
$AA'BB'B''B'''CC'C''C'''$



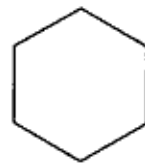
$AA'BB'CC'DD'$



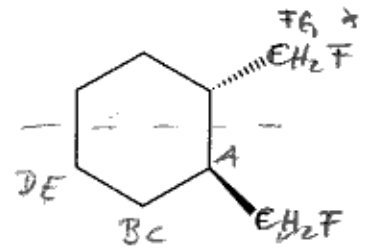
$AA''BB'CC'DD'$



$ABCDEFGHI_3K_3$



$A_{12}$



$AA'BB'CC'DDEE'$   
 $FF'GG'XX'$