

WS22 Name .....

1: 9

2: 13

3: 13

Matrikelnr.....

4: 16

5: 19

### Spektroskopie 2 (NMR) WS 2022 Klausur

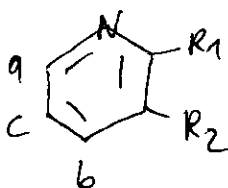
13.12.2022

#### Frage 1: (9 Punkte)

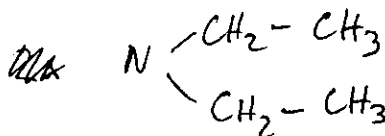
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_9H_{13}BrN_2$  .

$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(18 - 13 - 1 + 2) = 4$$

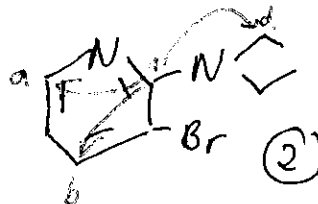
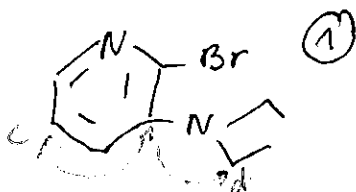
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (3 P)



Br



2. Mit diesen Fragmenten sind 2 sinnvolle Struktur möglich. Welche? (2 P)



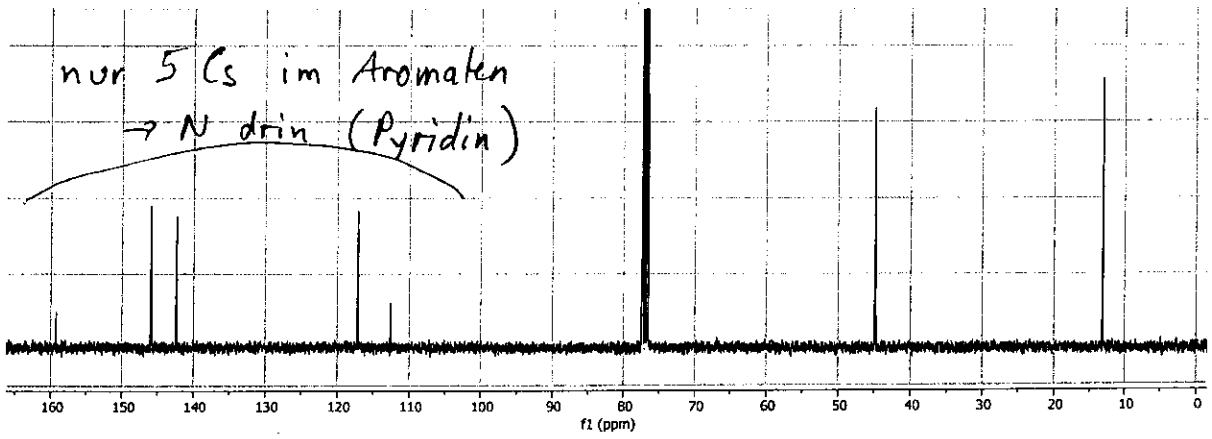
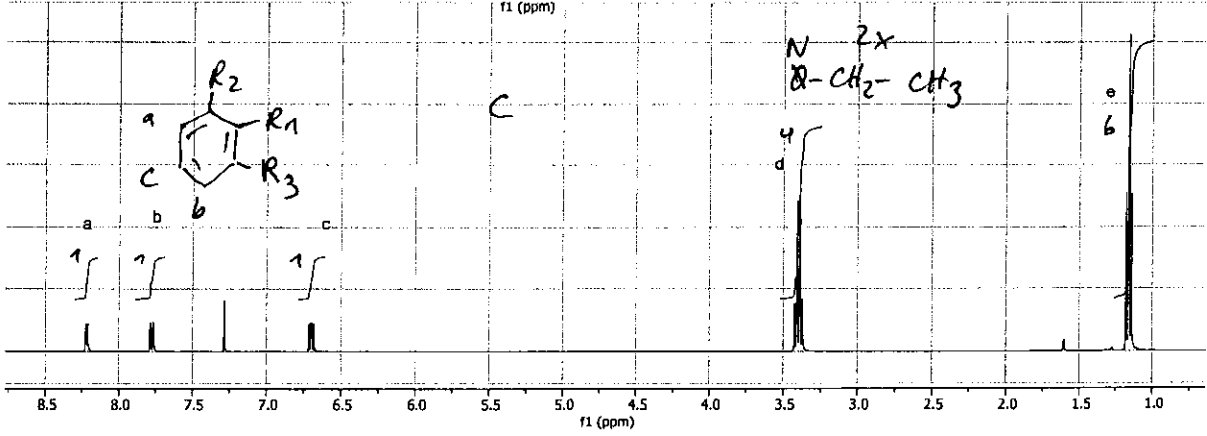
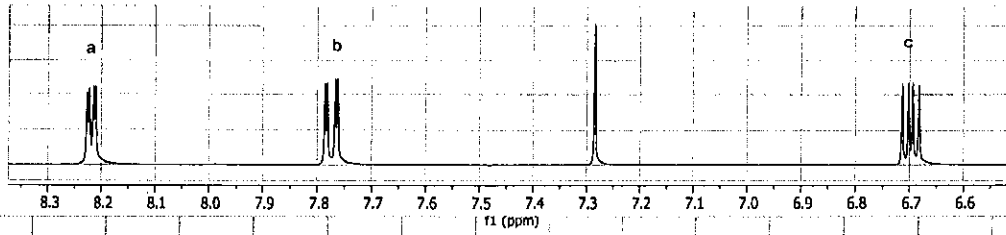
3. Was würden Sie messen lassen, um sich für eine Struktur einscheiden zu können. Erklären Sie auch warum und was Sie in beiden Fällen sehen sollten. (4 P)

$^3J_{CH}$  HNBC

$C_1$ : quartäres C neben N

①  $C_1$  koppelt zu  $H_c + H_d$

②  $C_1$  " "  $H_a + H_b + H_d$

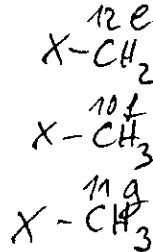
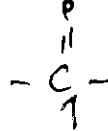
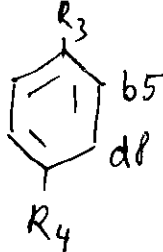
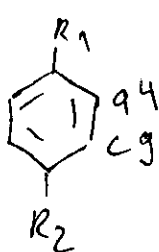


### Frage 2: (13 Punkte)

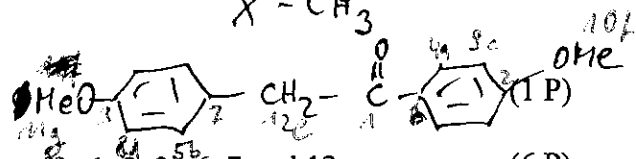
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{16}H_{16}O_3$ .

$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(32 - 16) = 9$$

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



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

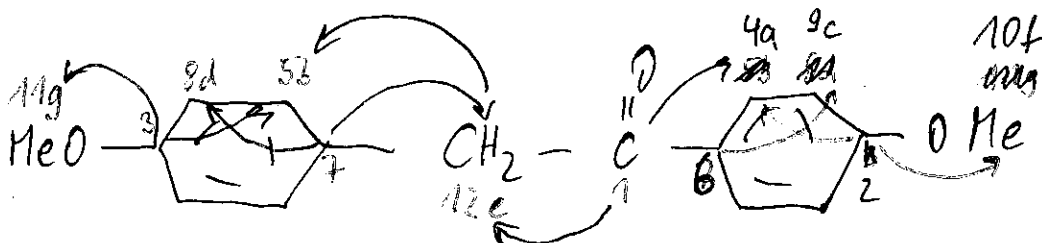


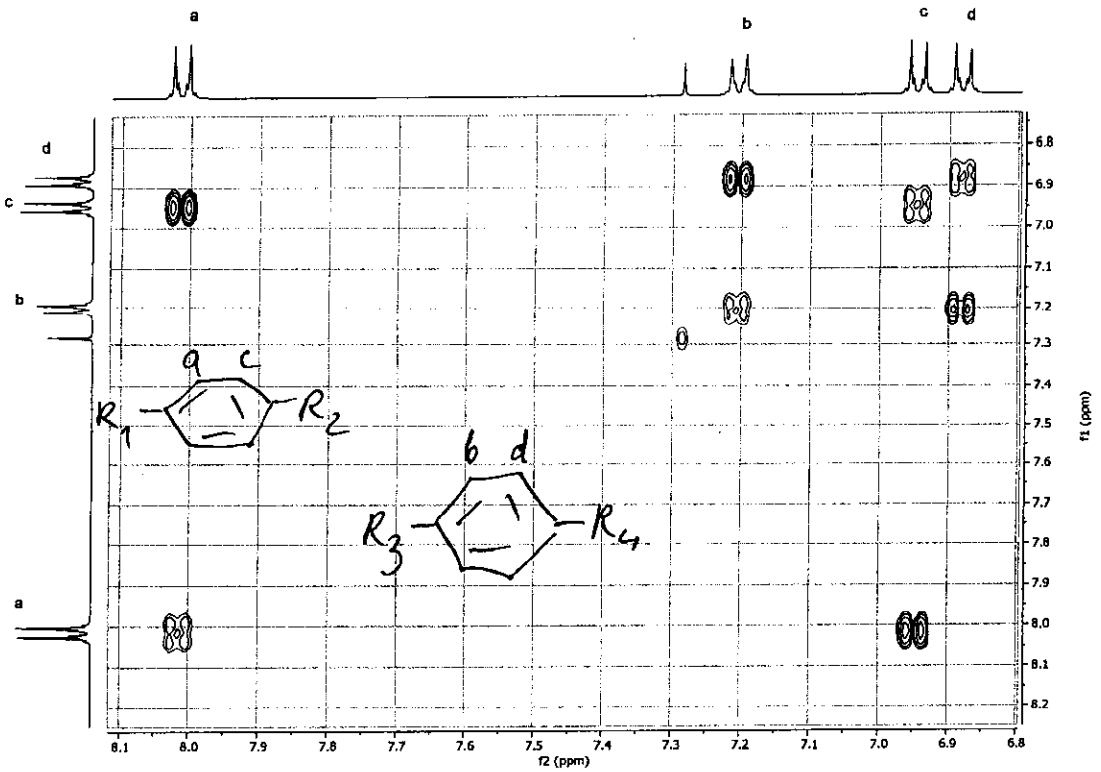
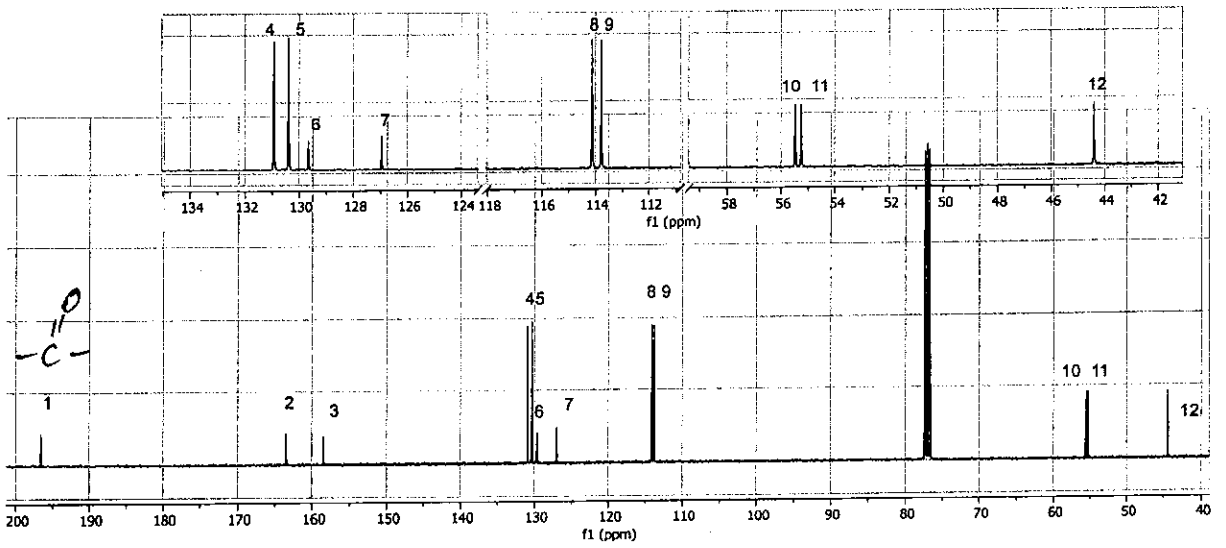
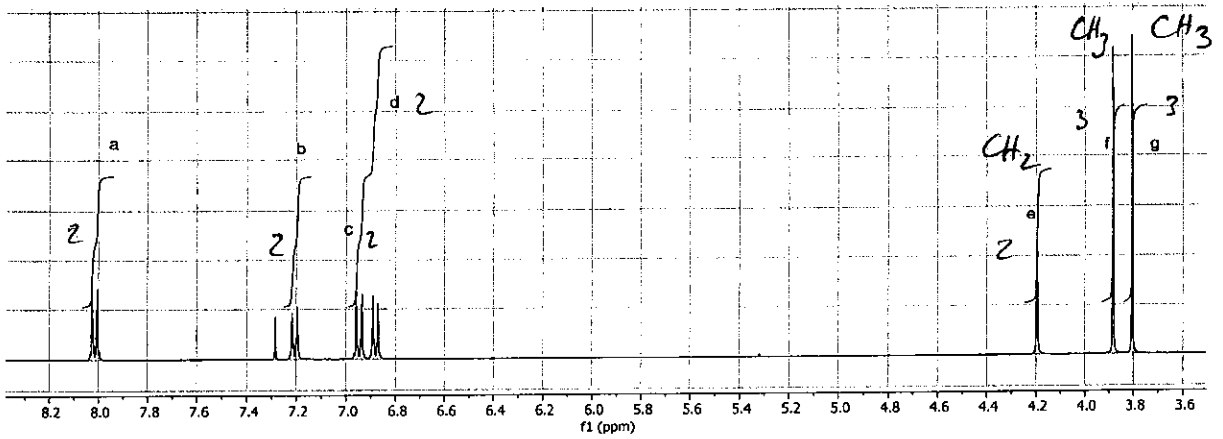
3. Ordnen Sie alle Protonen und die Kohlenstoffe 1, 2, 3, 6, 7 und 12 zu. (6 P)

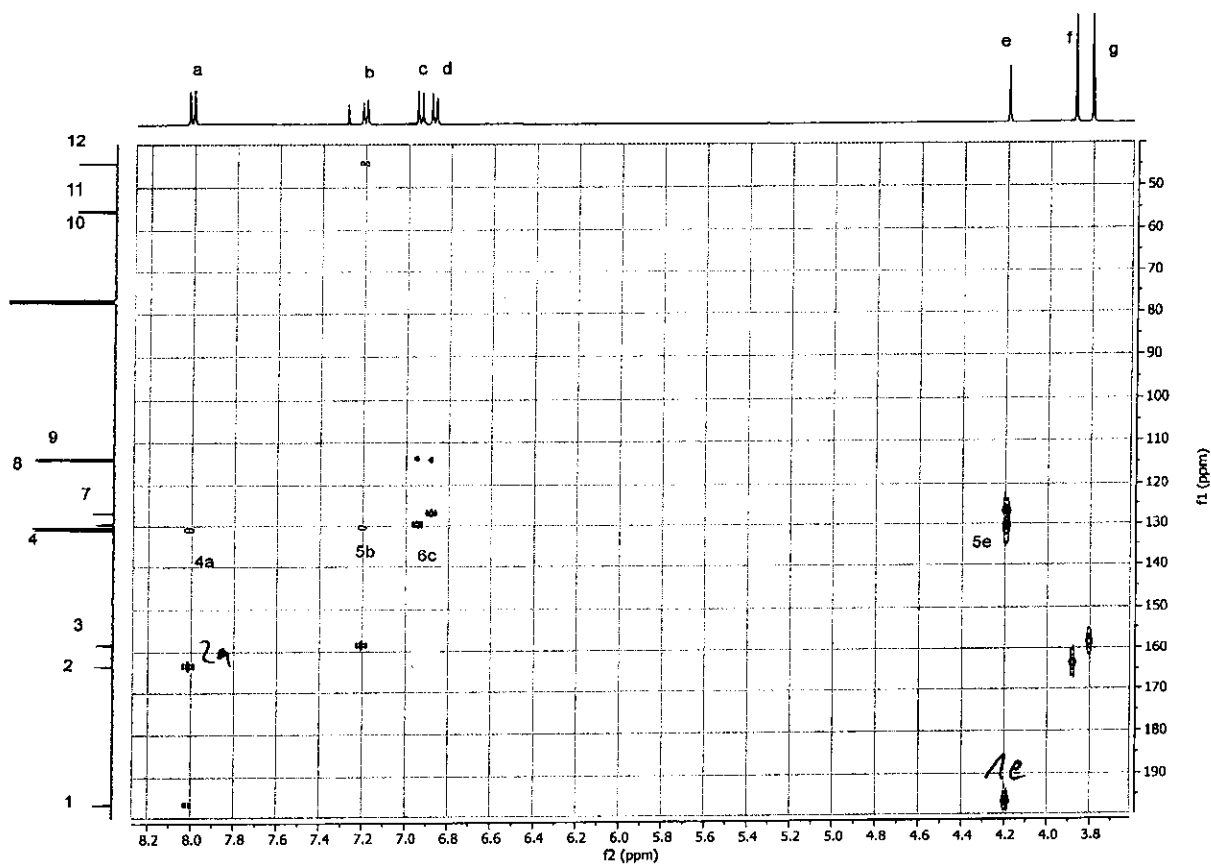
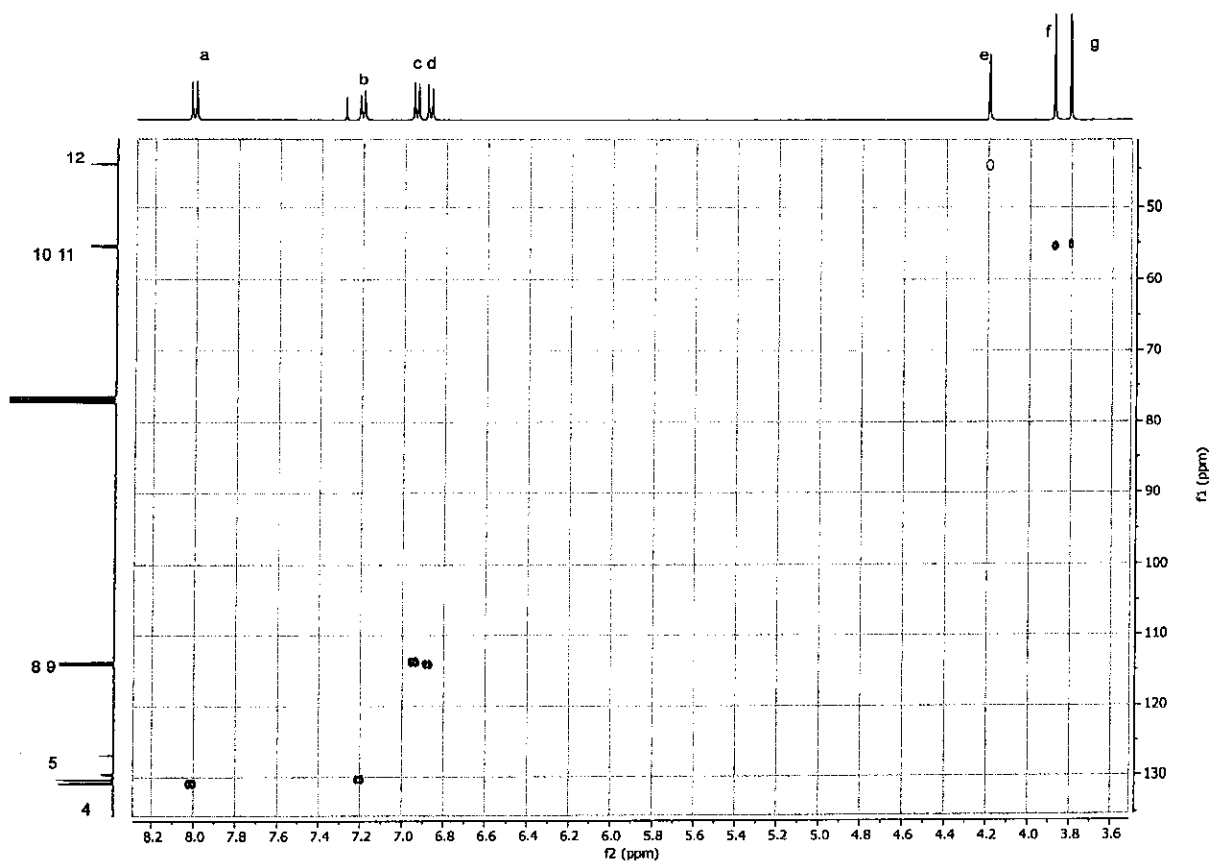
4. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbaren Kopplungen für Kohlenstoff 1, 2, 3, 6, 7 und 12 ein.

Zeichnen Sie das Molekül noch einmal, um die Kopplungen einzuzeichnen.  
 Füllen Sie folgende Tabelle aus: (3 P)

| C  | H    | $^xJ_{CH}$ |
|----|------|------------|
| 1  | a    | 3J         |
|    | e    | 2J         |
| 2  | a, f | 3J         |
| 3  | b, g | 3J         |
| 6  | c    | 3J         |
| 7  | d    | 3J         |
|    | e    | 2J         |
| 12 | b    | 3J         |



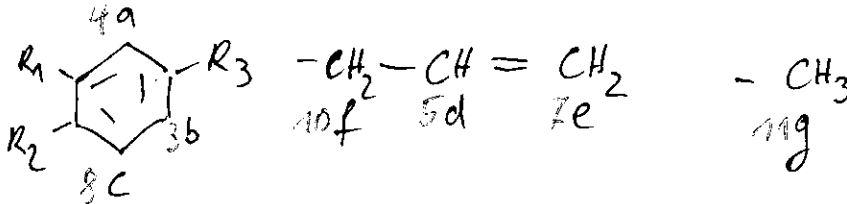




### Frage 3: (13 Punkte)

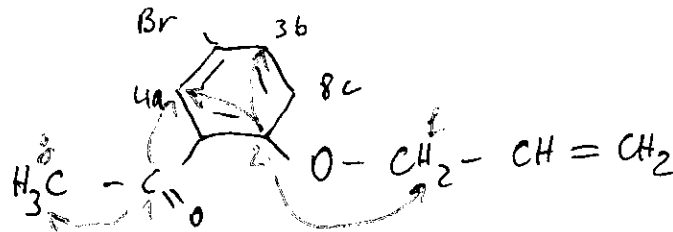
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{11}H_{11}BrO_2$ .  $PBA' = 1 + \frac{1}{2}(22 - 11 - 1) = 6$

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

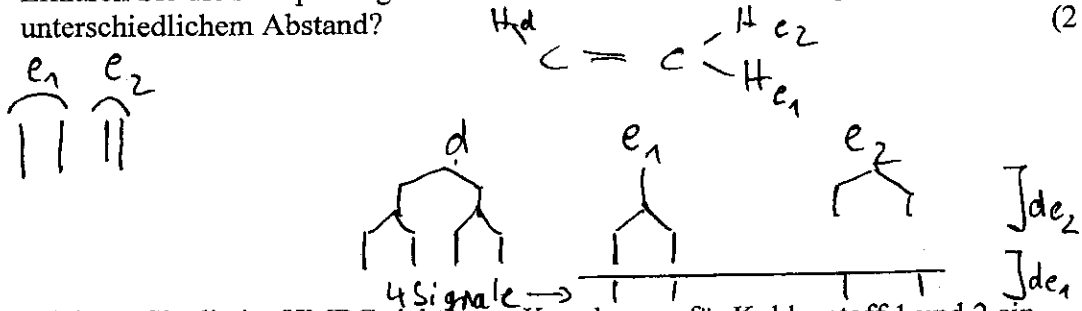


2. Ordnen Sie alle Protonen incl. dazugehörigem C zu. (4 P)

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

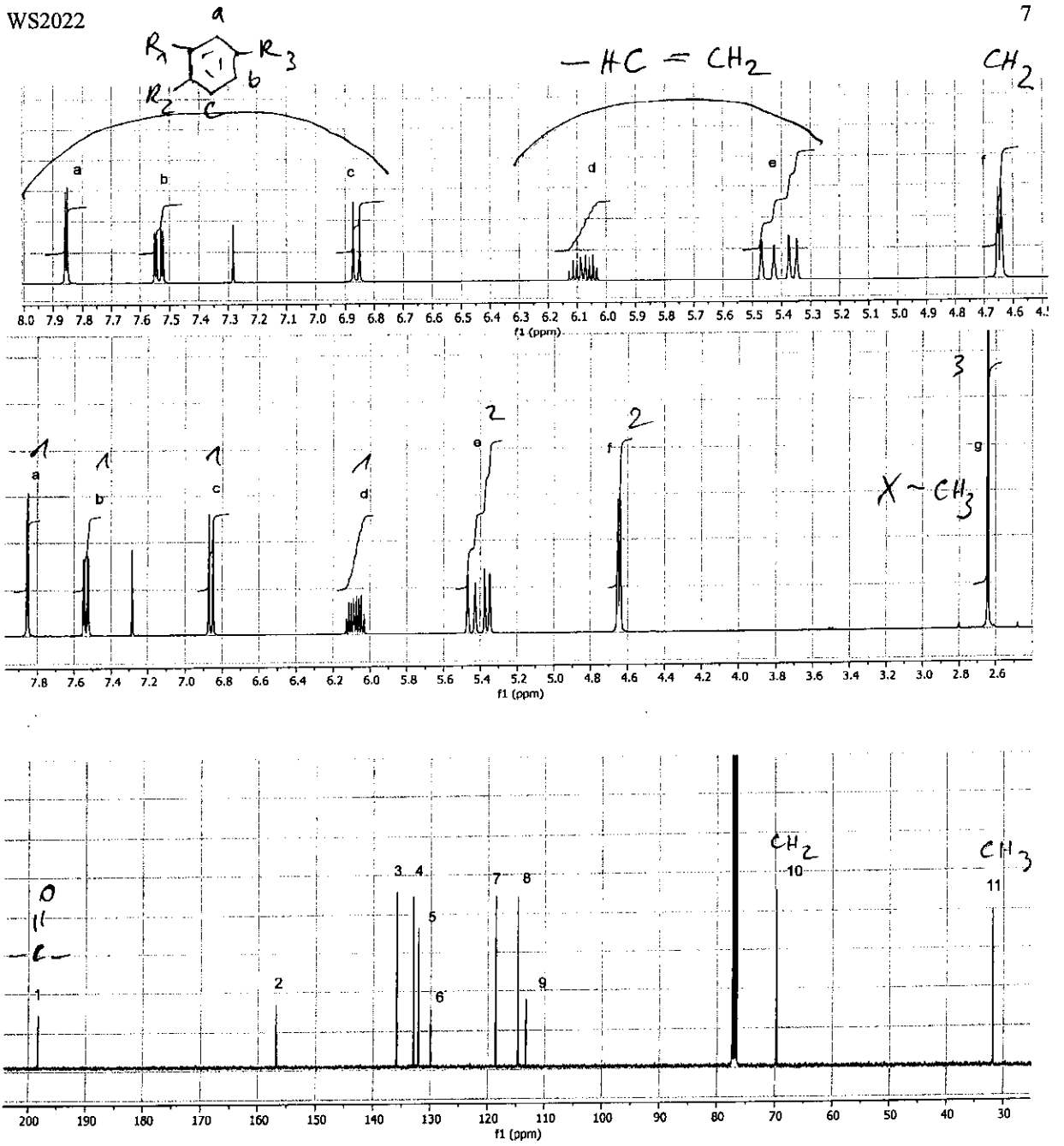


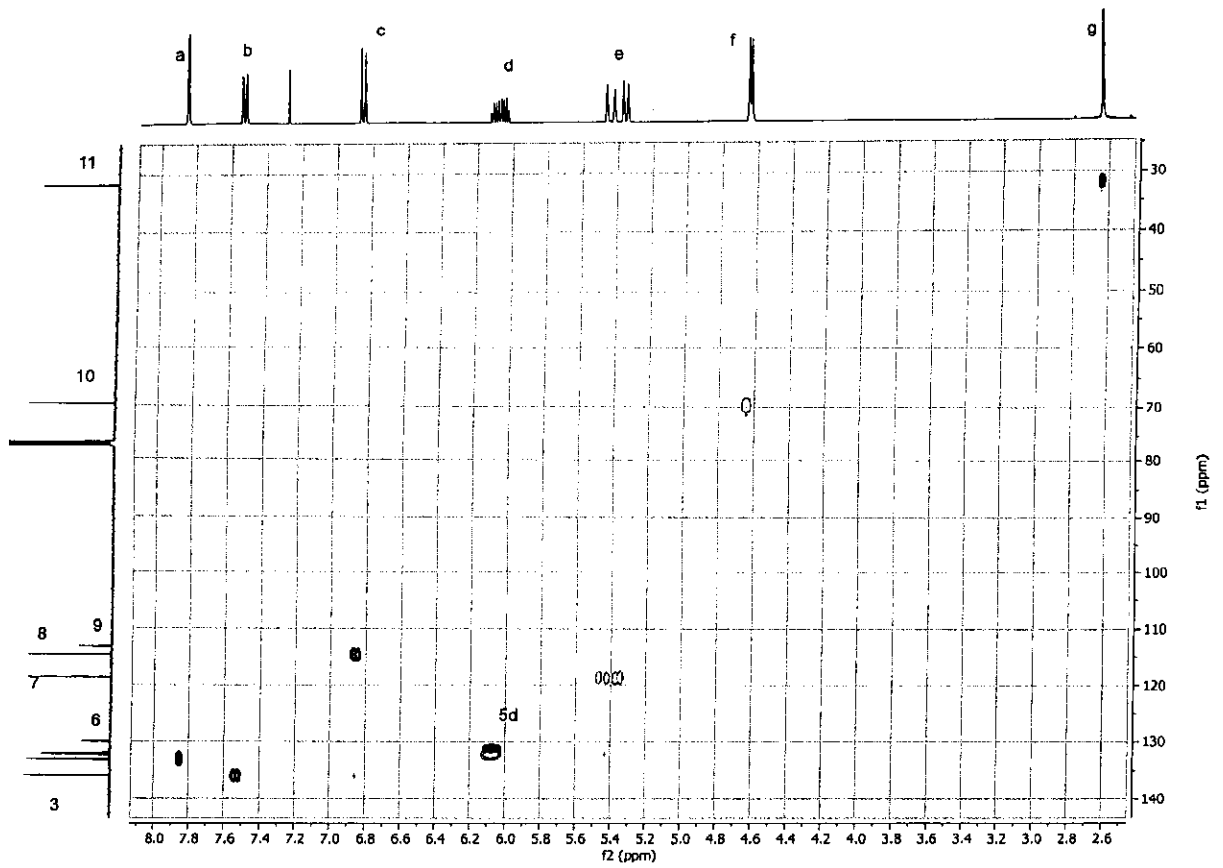
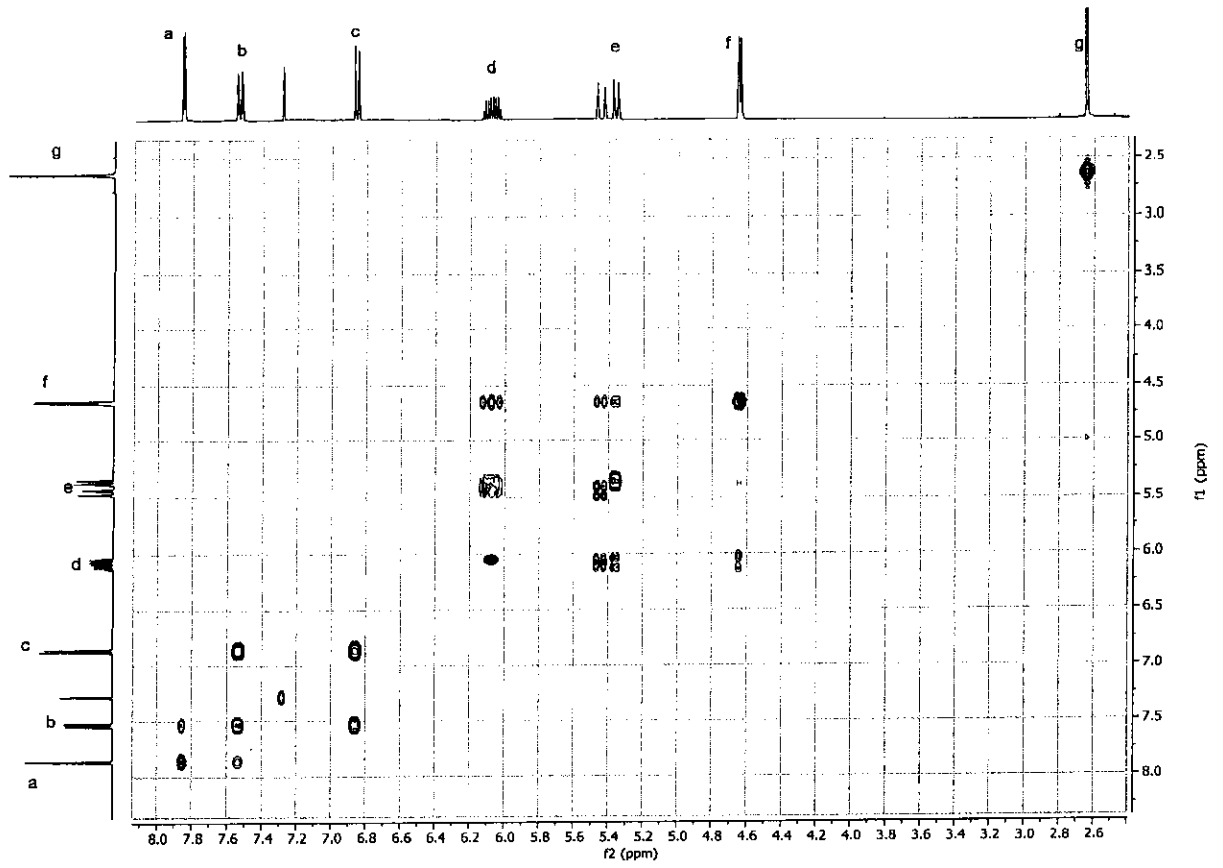
4. Erklären Sie die Aufspaltung von Proton e. Warum sind es 4 Signale mit unterschiedlichem Abstand? (2 P)



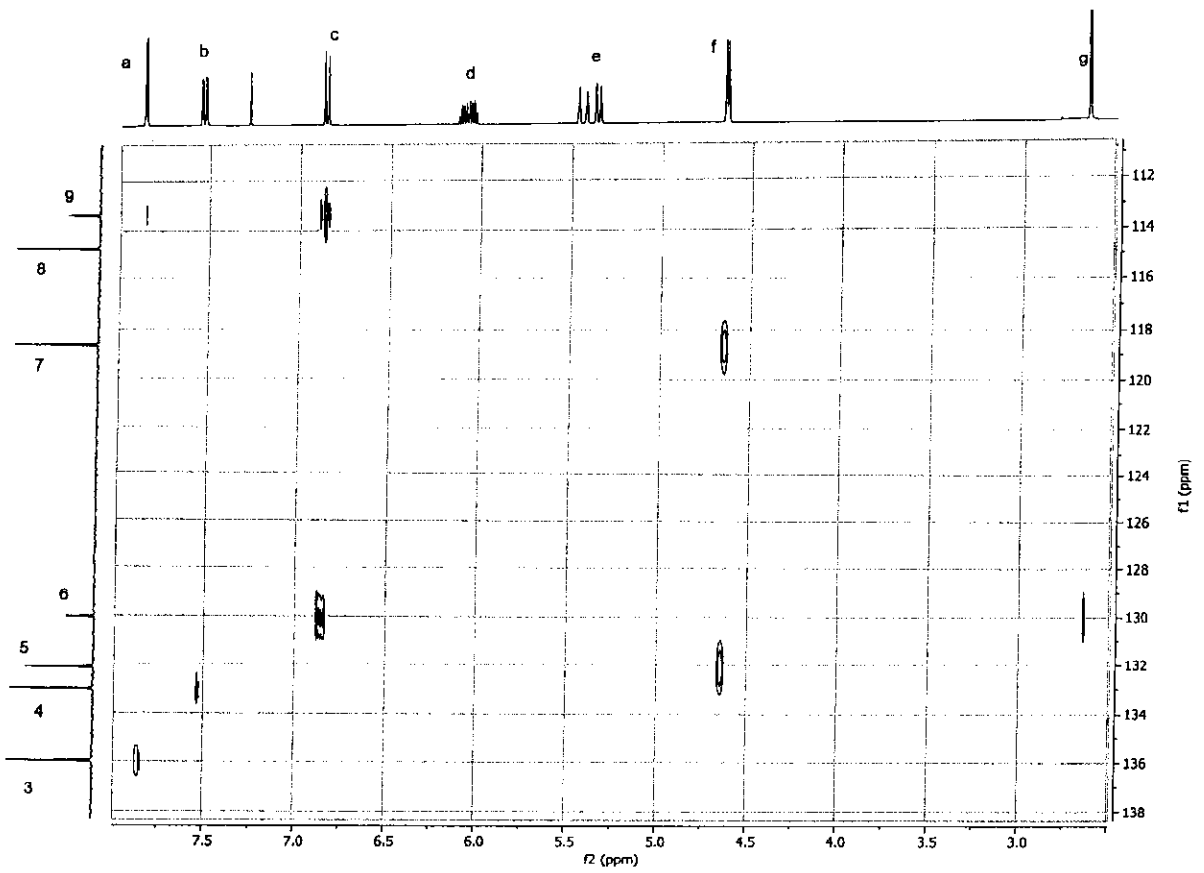
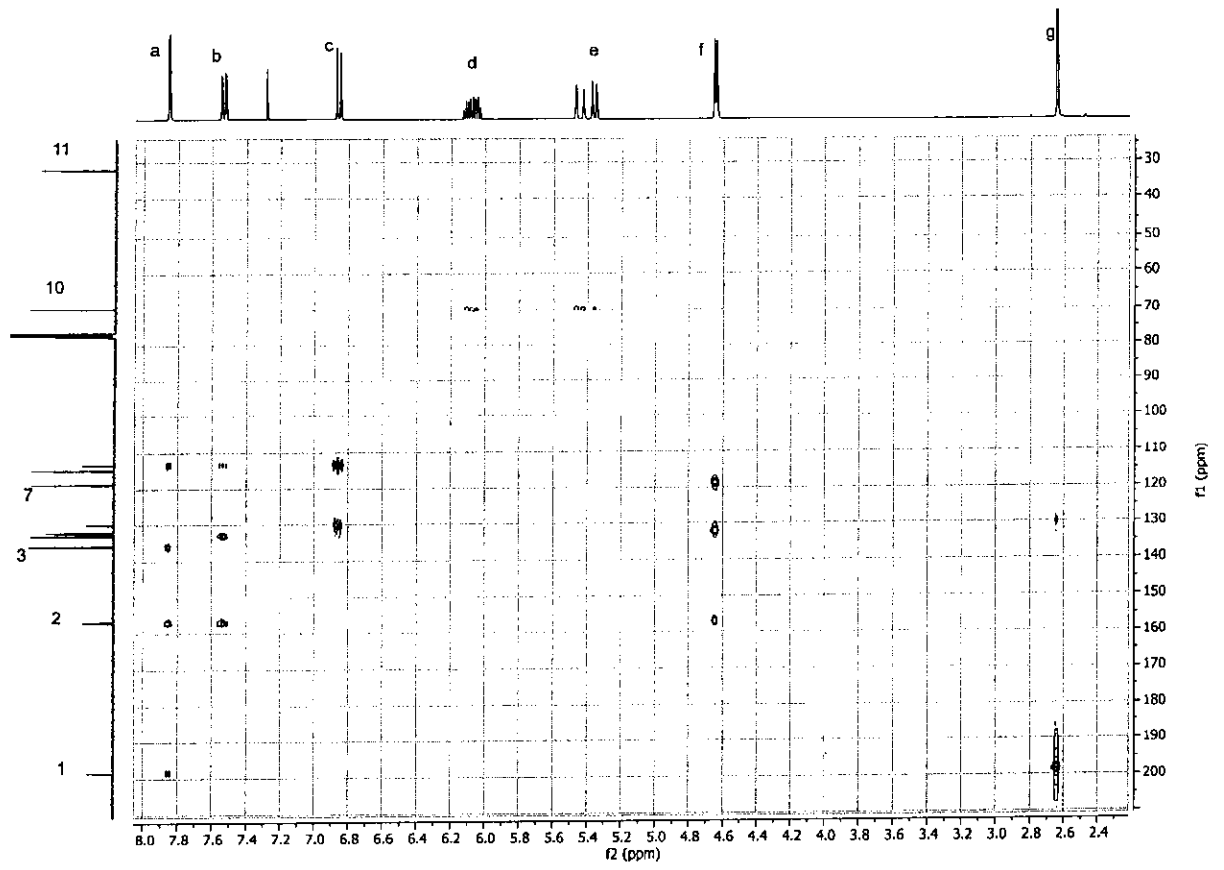
5. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbaren Kopplungen für Kohlenstoff 1 und 2 ein. Erstellen Sie eine Tabelle für C1 und C2, ähnlich wie in Frage 2. (2 P)



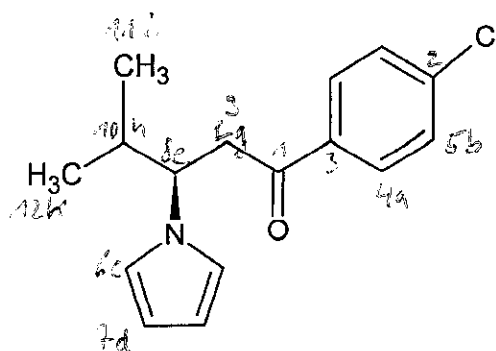
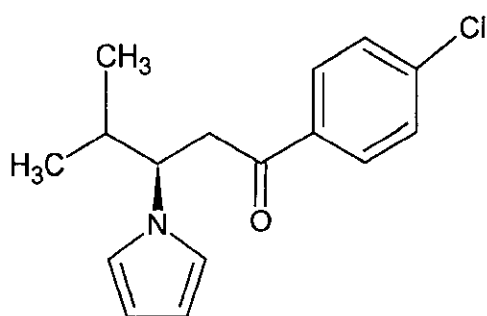






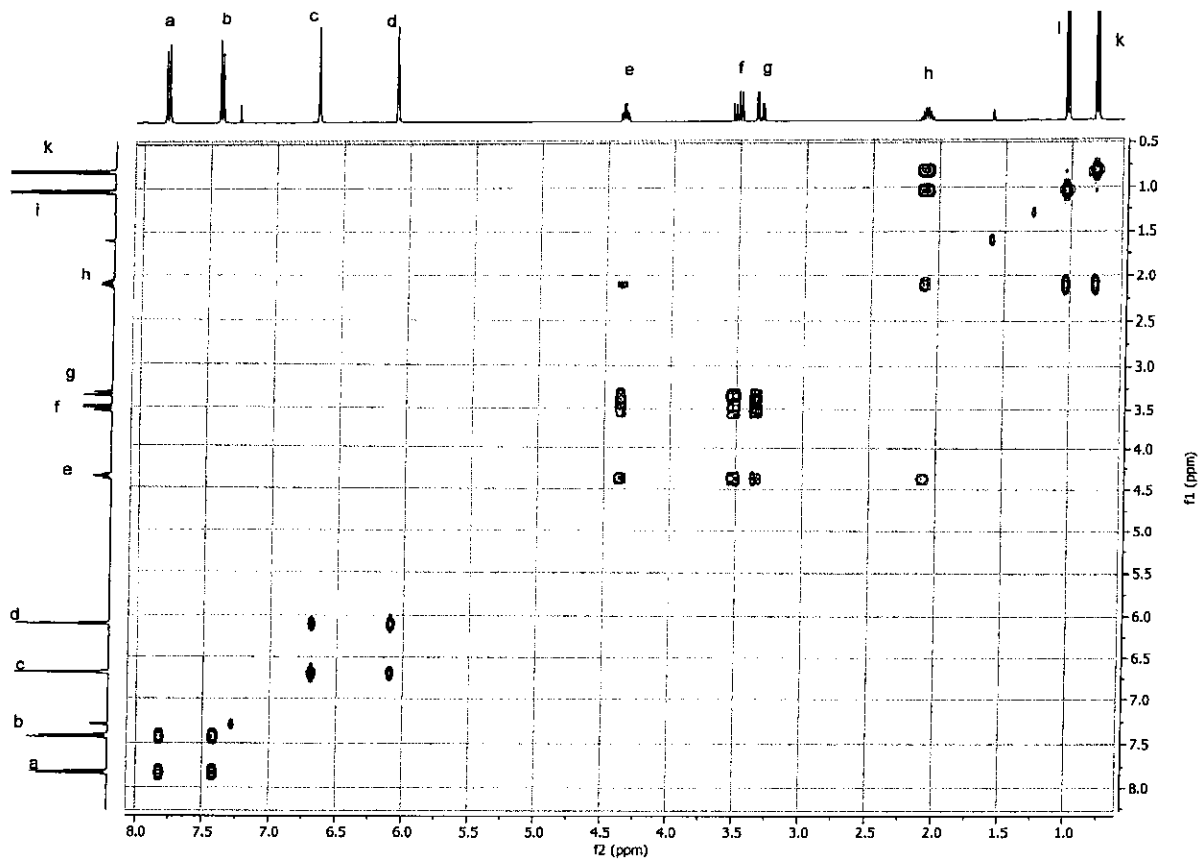
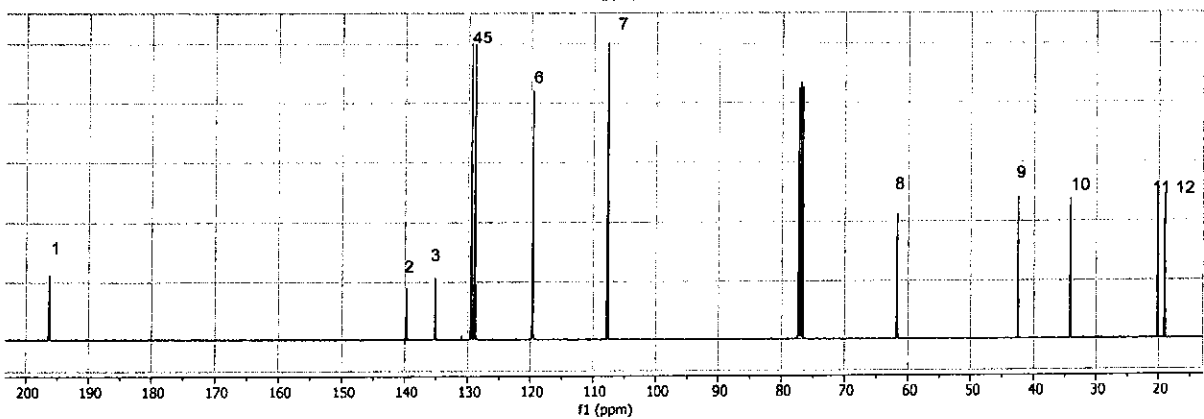
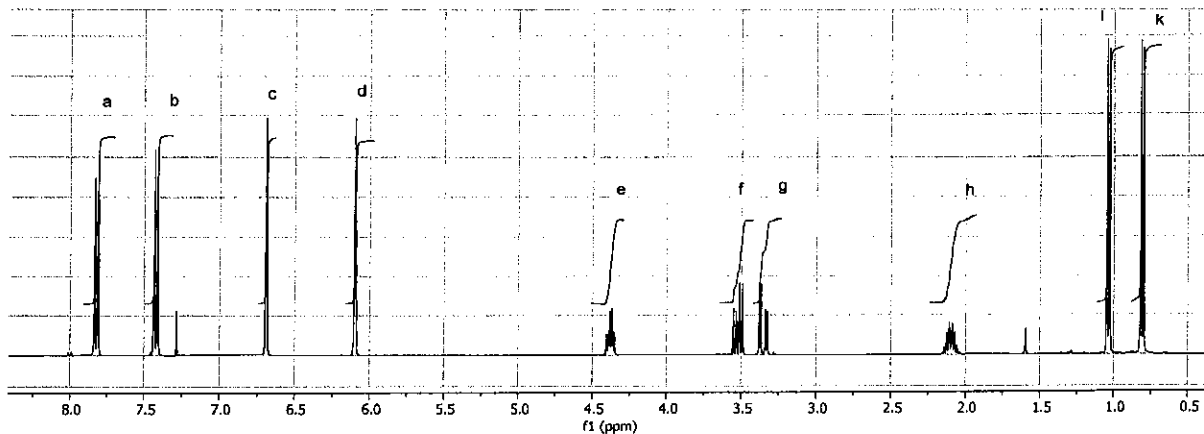


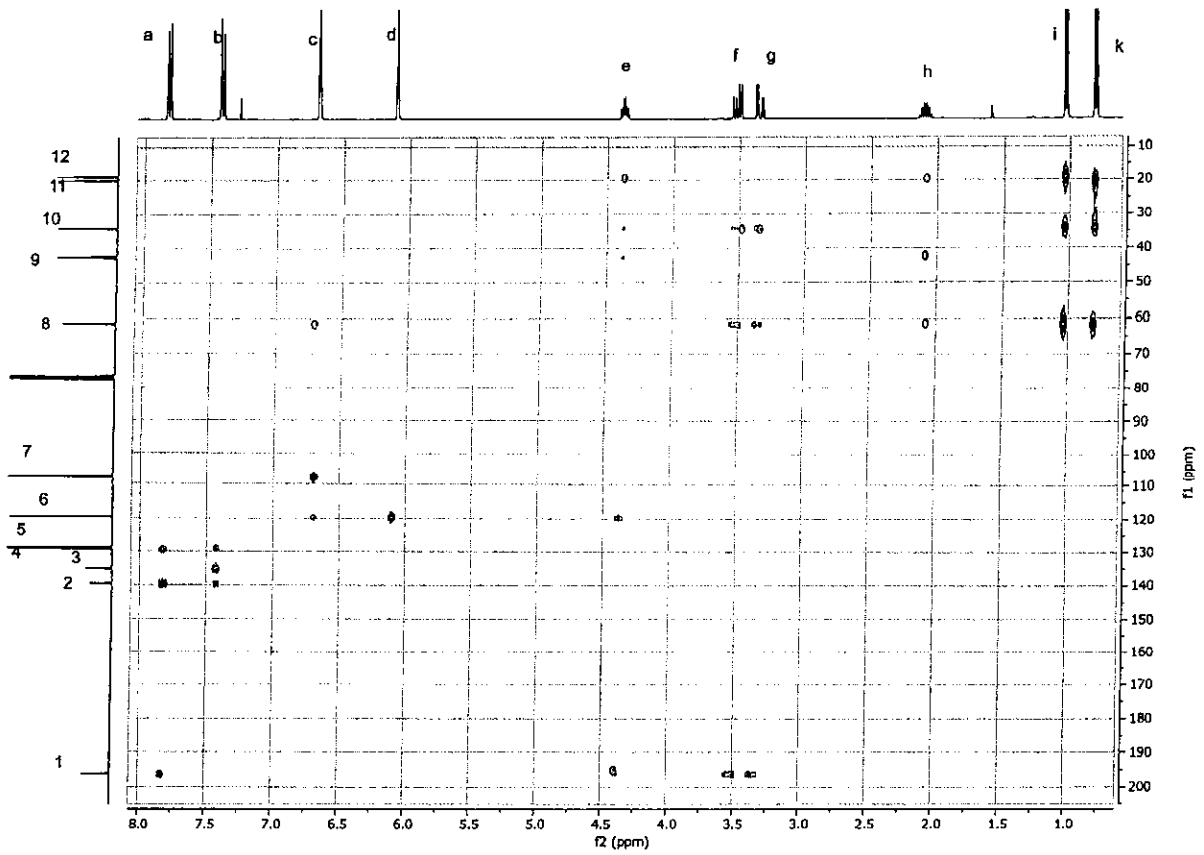
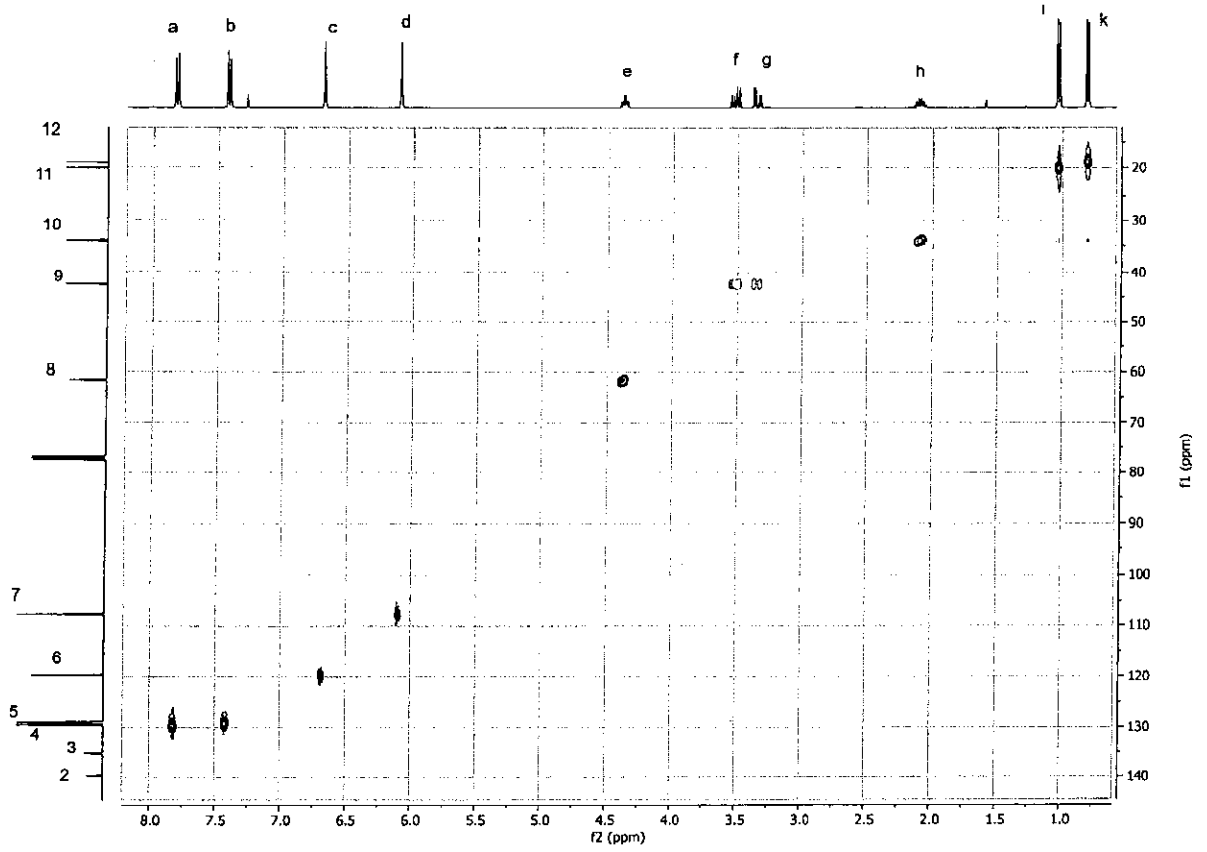
**Frage 4: (16 Punkte)**

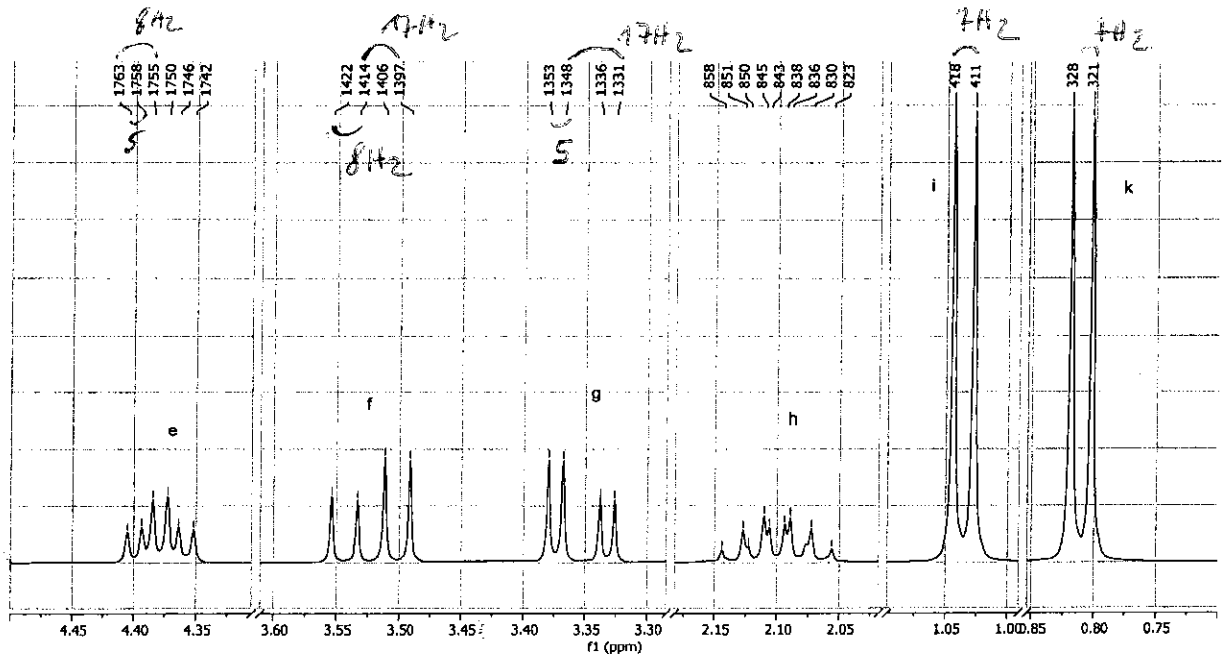


1. Ordnen Sie alle Signale zu. (6 P)  
(Die beiden Strukturen sind nur da, falls Sie eine verschmieren)
  
2. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für alle aliphatischen Protonen (9 P)  
incl. den Kopplungskonstanten. Es muß ersichtlich sein, woher Sie den Wert der Kopplungskonstante haben. Zeichnung auf Seite 13
  
3. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (1 P)

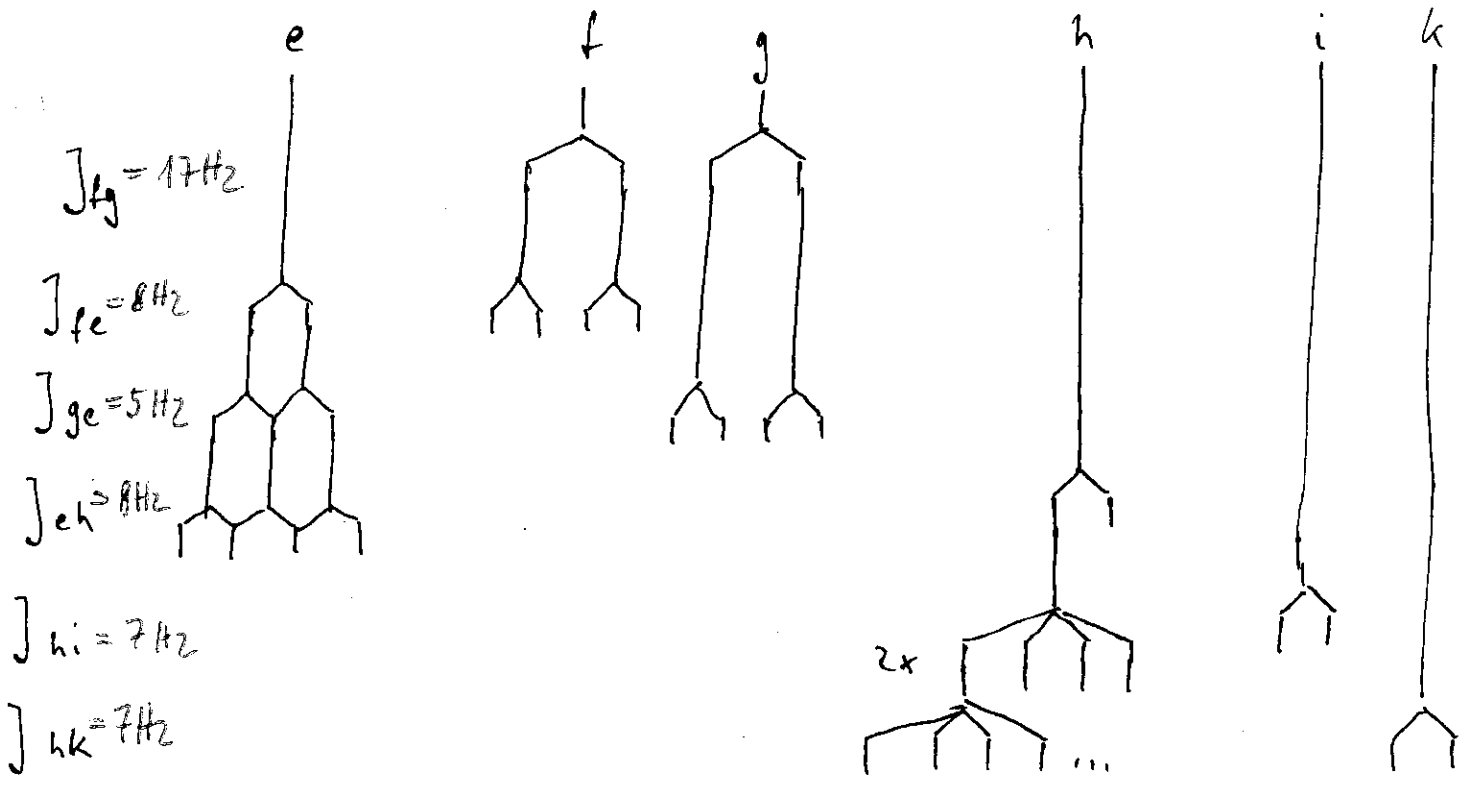
$AA'BB'$   $CD$   $E$   $F$   $G_3$   $H_3$   $II$   $KK'$







Frage 4.2 Splittingschlüssel:



### Frage 5: Theorie (19 Punkte)

1. Die NMR-Frequenz  $\nu$  wird berechnet mit der Formel

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

- Was bedeuten die Parameter  $\gamma$  und  $B_{\text{eff}}$  (1 P)

$\gamma$ : magnetogyrisches Verhältnis  $\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$

$B_{\text{eff}}$ : effektives Feld  $B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{ind}}$

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

$\nu$  verdoppelt

bei 300 MHz ist 1 ppm = 300 Hz  
" 600 MHz " " = 600 Hz

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

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{(\sigma_{\text{sig}}) - (\sigma_{\text{ref}})}{(\sigma_{\text{ref}})} = \frac{(300 \times 10^6 + 300) - (300 \times 10^6)}{(300 \times 10^6)} = \frac{(600 \times 10^6 + 600) - (600 \times 10^6)}{(600 \times 10^6)}$$

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

$$\gamma_{\text{H}} = 4 \gamma_{^{13}\text{C}}$$

- Was ist der Unterschied zwischen  $B_0$  und  $B_{\text{eff}}$ ? Ist  $B_{\text{eff}}$  größer oder kleiner als  $B_0$ ? (4 P)

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

$B_0$  ist das angelegte Feld

$B_{\text{eff}}$  ist das Feld am Atomkern,

2. Wie schauen die Spektren zu folgenden Spinsystemen aus? Geben Sie auch je ein Beispiel. (4 P)

**AB<sub>2</sub>**

**ABC ( $J_{AB} > J_{AC}$ )**

3. <sup>13</sup>C (<sup>1</sup>H-entkoppelte) Spektren  
 a) Was bedeutet ‚entkoppelt‘? Was tut man dabei? (2 P)

Die Kopplung von <sup>13</sup>C zu <sup>1</sup>H wird entfernt.  
 Während der Messung wird ständig  
 im <sup>13</sup>C Frequenzbereich stark eingestrahlt

b) Welche Vor-/bzw. Nachteile haben sie? (2 P)

Vorteile: die Signale sind alle Singulett  
 also einfach zu interpretieren.  
 Die Signale werden intensiver  
 wegen NOE (Nuclear Overhauser  
 Effekt)

Nachteile: Die Information über C<sub>q</sub>, C<sub>β</sub>, C<sub>γ</sub>, C<sub>δ</sub>  
 sind verloren.

c) Zeichnen Sie zwei Spektren von Isopropanol:  
 $^{13}\text{C}$  (1H-entk.)

(2 P)

