

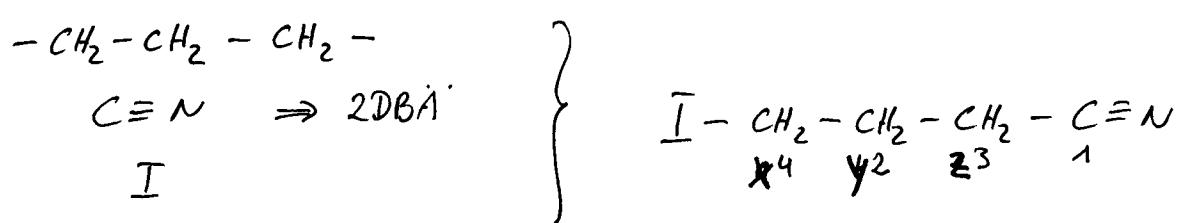
Spektroskopie und Beugung I (NMR)
SS 2007 Klausur

26.07.2007

*Lösung***Frage 1: (8 Punkte)**

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: C_4H_6IN . $D\bar{B}A' = 1 + \frac{1}{2} (8 - 6 - 1 + 1) = 2$

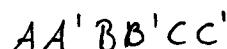
1. Welche Struktur finden Sie auf Grund des 1H -, ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)



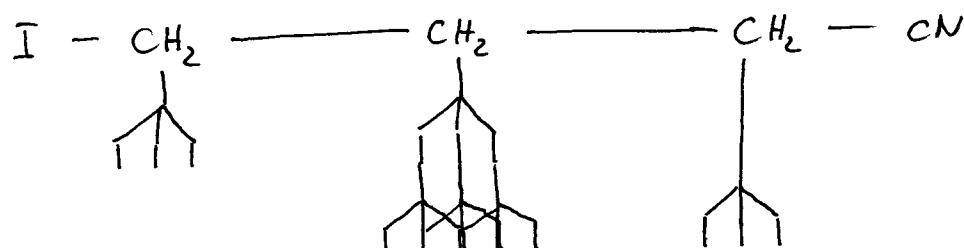
2. Ordnen Sie die ^{13}C -Signale zu. (1 P)
- | | | |
|----------------|--|-------|
| \mathbb{X} : | $-2.3 + 9.1 + 9.4 - 6.0 - 3.1 = 7.4 \text{ ppm}$ | $= 4$ |
| \mathbb{Y} : | $-2.3 + 2 \cdot 9.1 + 2.4 + 10.3 = 29.2 \text{ ppm}$ | $= 2$ |
| \mathbb{Z} : | $-2.3 + 9.1 + 9.4 + 3.6 - 1.0 = 18.8 \text{ ppm}$ | $= 3$ |

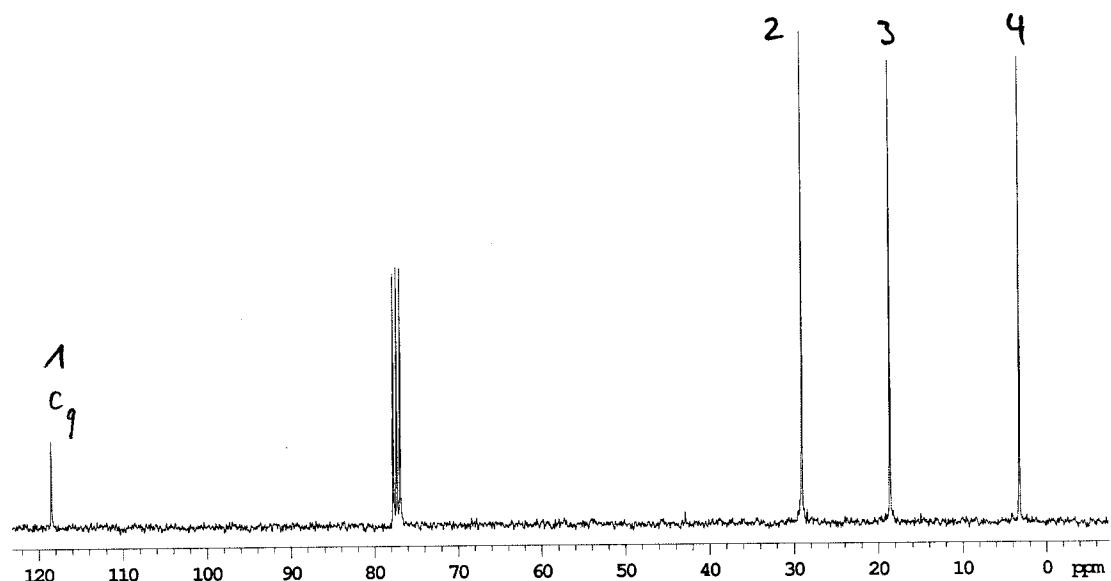
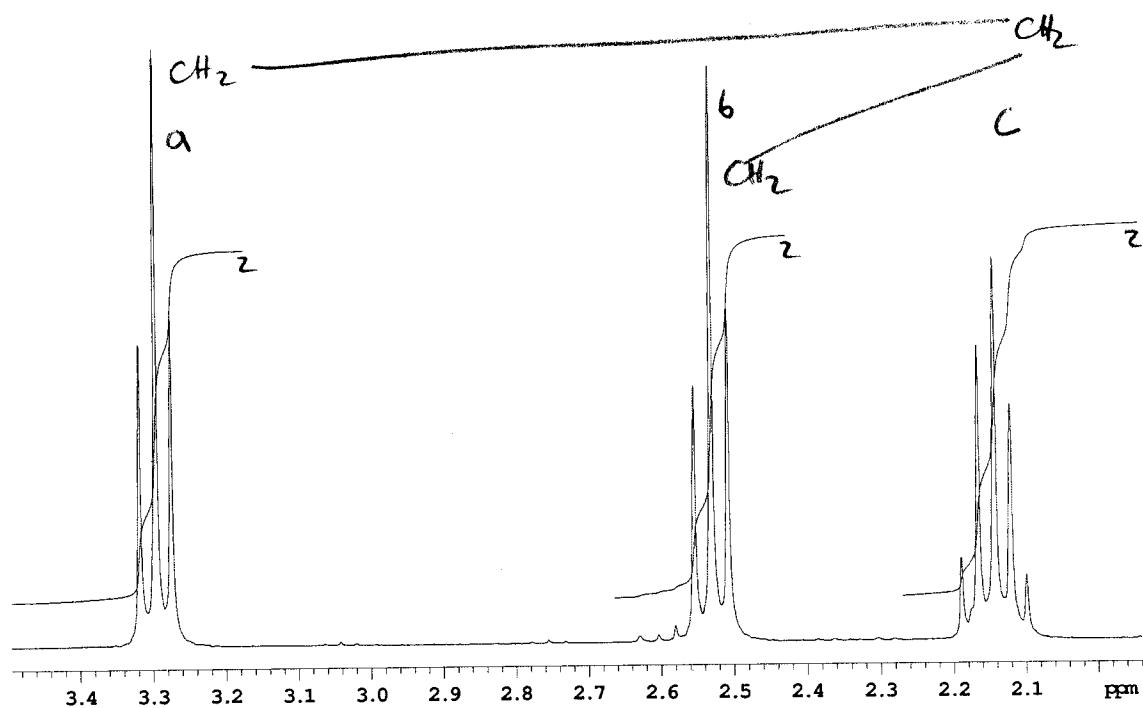
3. Warum sieht man die Spin-Spin-Kopplung zu I nicht, obwohl I eine Spinquantenzahl $I = \frac{5}{2}$ hat? (1P)
- I ist ein Quadrupol-Kern (\oplus). Bleibt nicht lang genug in einem magnetischen Zustand um koppeln zu können.

4. Geben Sie das Spin-System der Protonen an. (1 P)



5. Angenommen, das Spin-System wäre 1. Ordnung und alle vicinalen Kopplungen wären gleich: Zeichnen Sie den Splittingschlüssel für die Protonen (2 P)



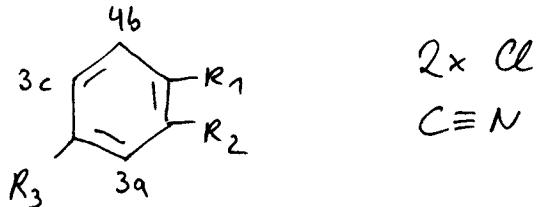


Frage 2: (8 Punkte)

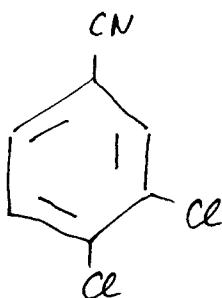
Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_7H_3NCl_2$

$$\text{DBA}^+ - 1 + \frac{1}{2}(14 - 3 + 1 - 2) = 6$$

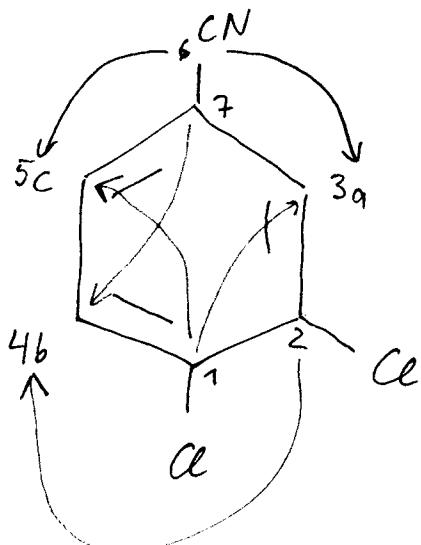
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der NMR-Spektren?. (2 P)



2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu, bevor Sie Frage 3 beantworten.
3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. Beachten Sie dabei auch die 2D-Spektren (2 P)

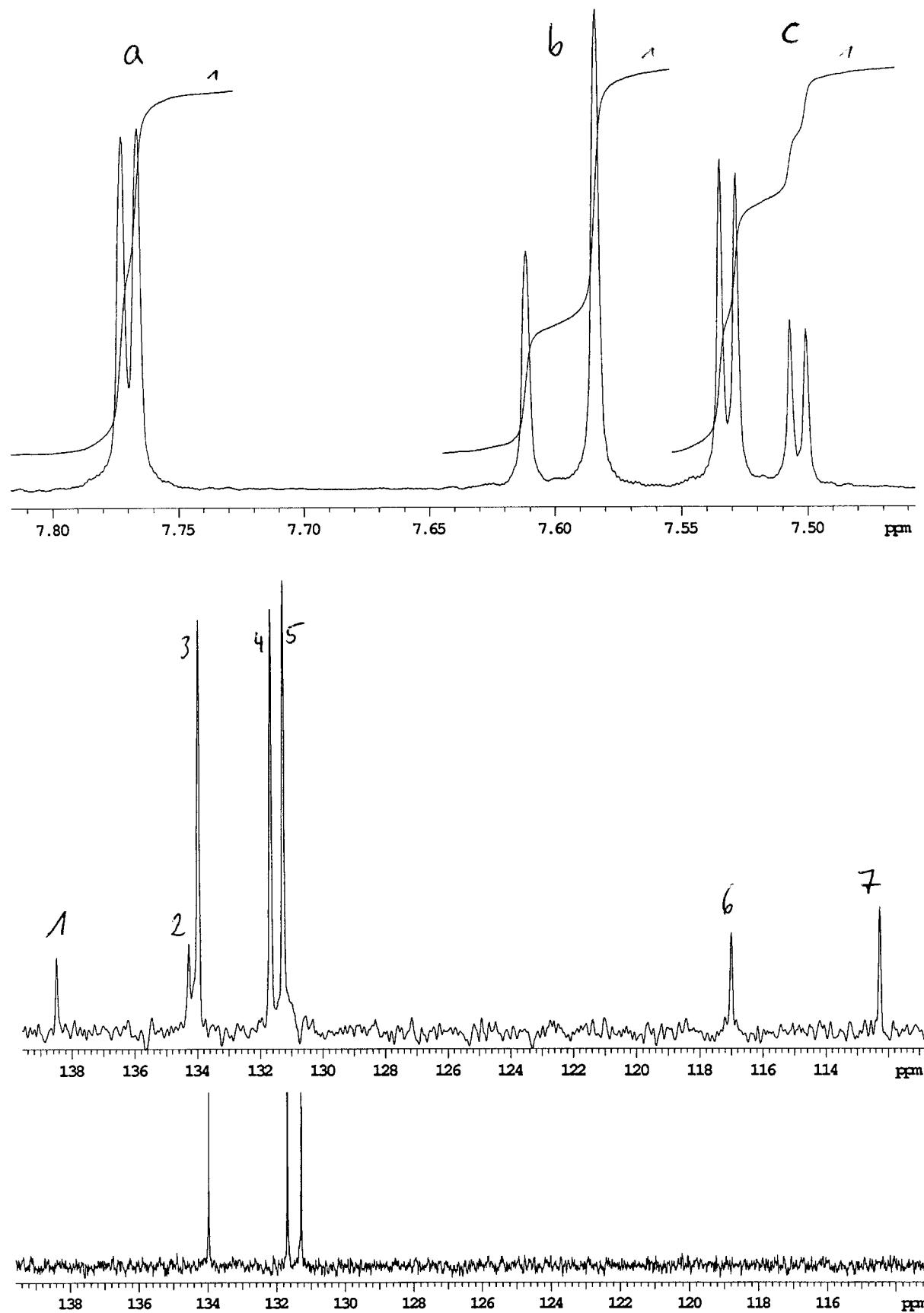


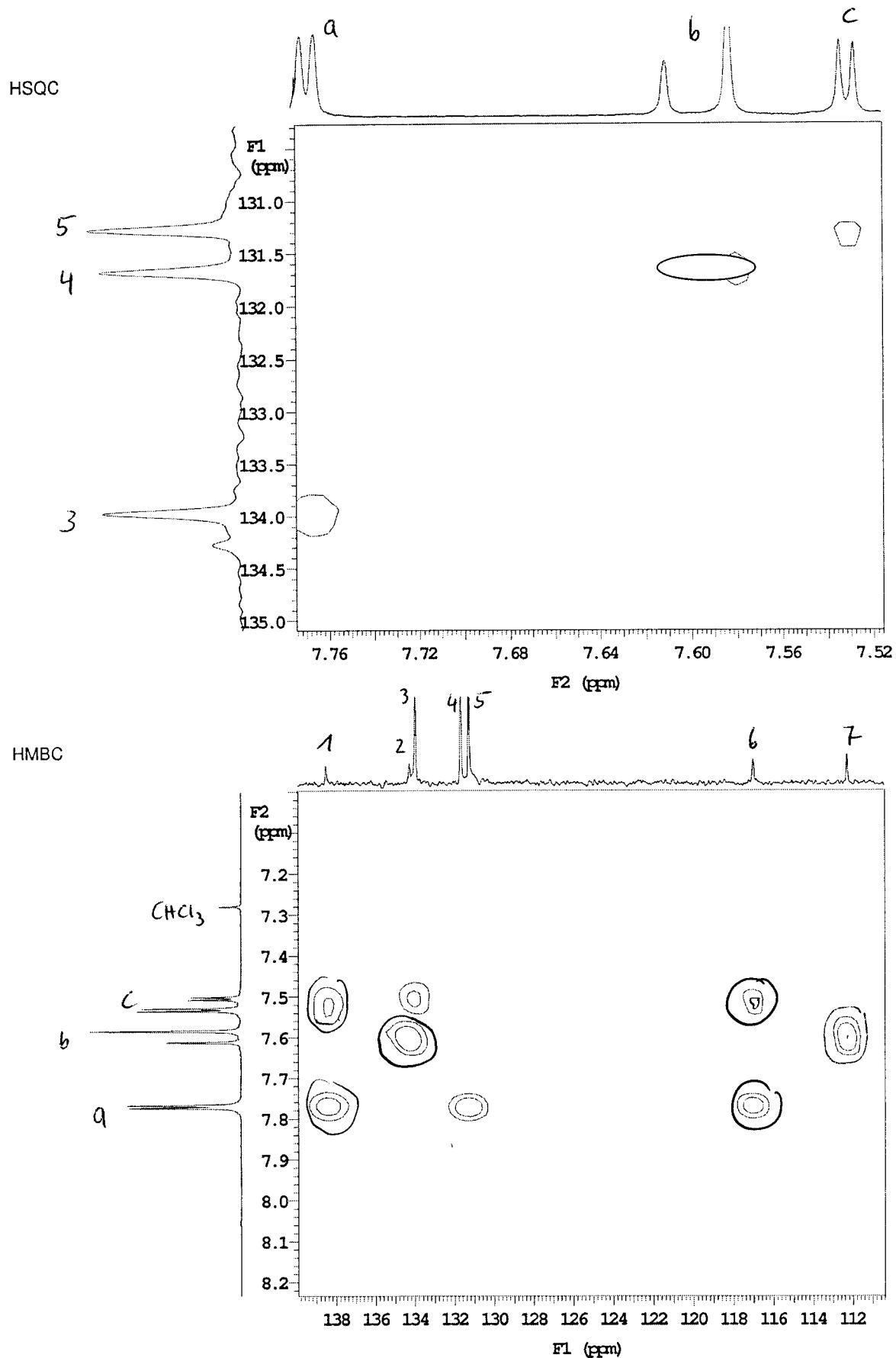
4. Begründen Sie die gefundene Struktur, indem Sie die 4 quartären C-Atome eindeutig zuordnen. Zeichnen Sie sichtbare Kopplungen im Molekül und Spektrum ein. (event. Farbstifte verwenden.) (4 P)



Inkrementberechnung

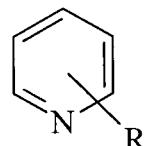
$$\begin{array}{ll}
 \alpha & \alpha \\
 1: 128.5 + 6.3 + 0.4 + 4.3 = 139.5 & \\
 2: 128.5 + 6.3 + 0.4 + 0.7 = 135.9 & \\
 6: - & \\
 7: 128.5 + 1.4 + -1.9 - 15.7 = 112.3 &
 \end{array}$$





Frage 3: (13 Punkte)

Auf Seite 7 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet
 $C_{11}H_{15}N$

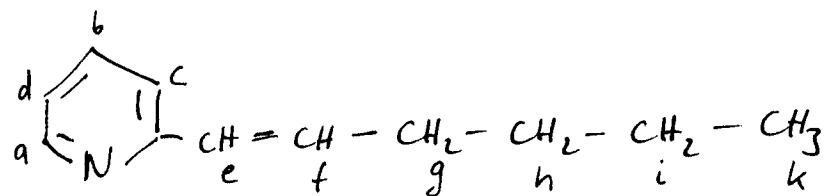


Hinweis: ist enthalten

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des 1H - , ^{13}C - und DEPT-Spektren? (3 P)



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



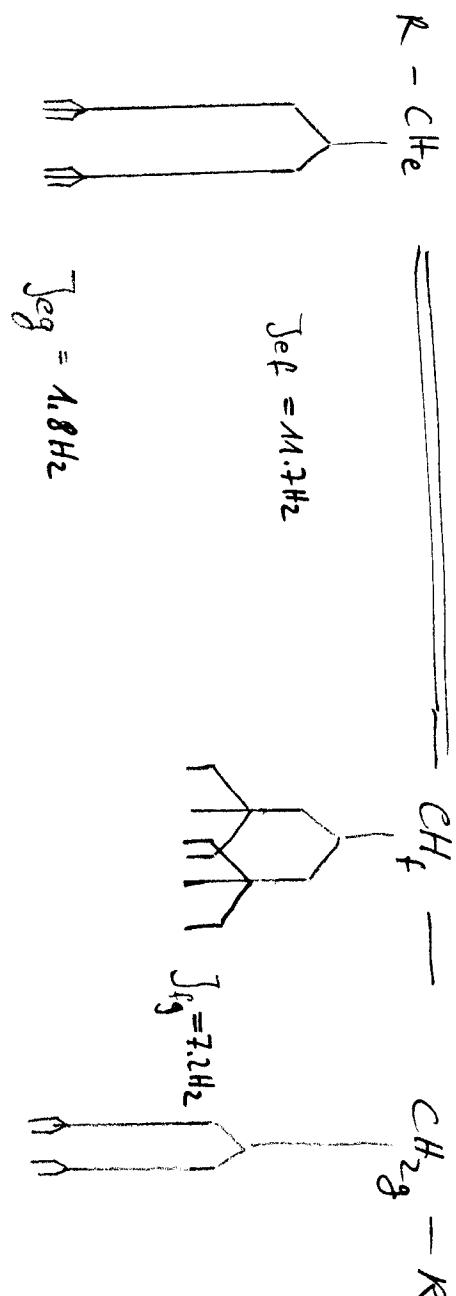
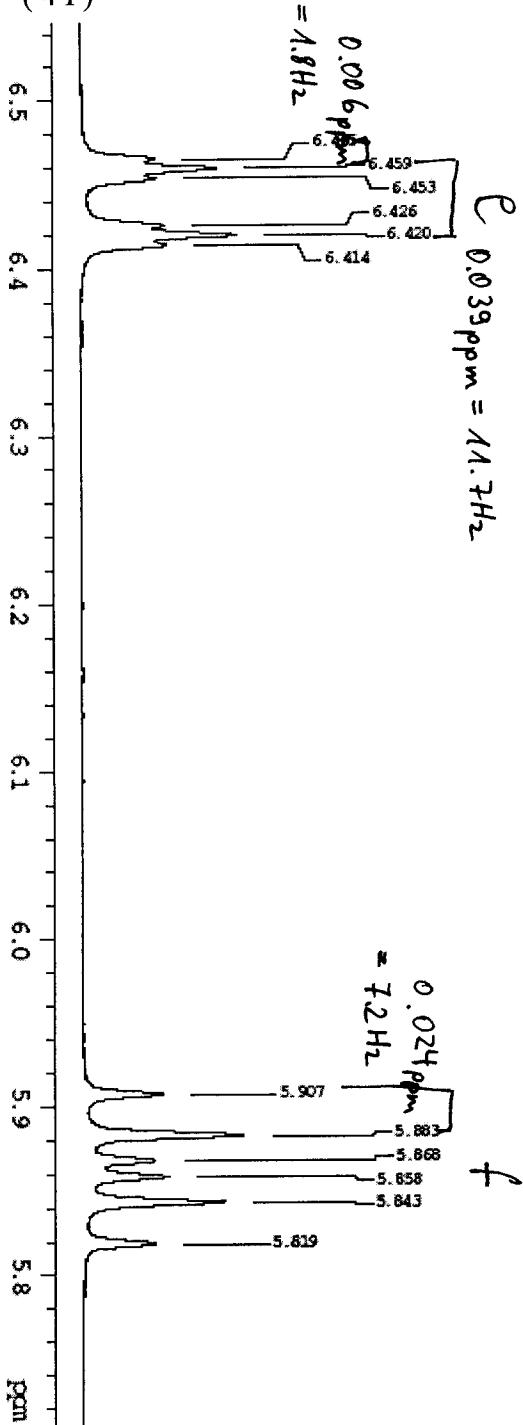
3. Ordnen Sie alle 1H -Signale zu. (5 P)

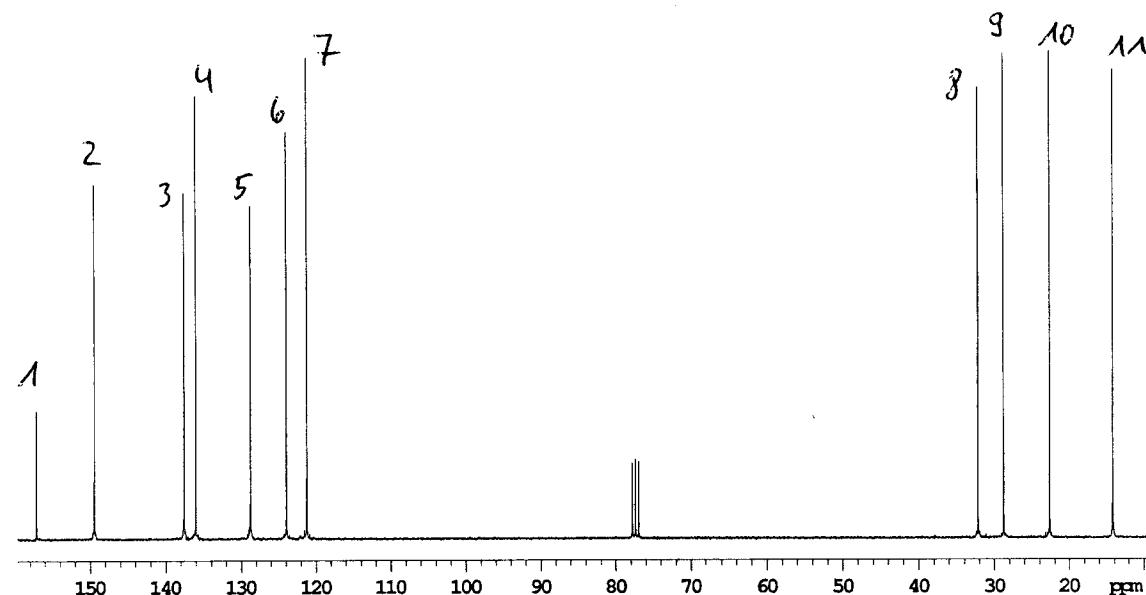
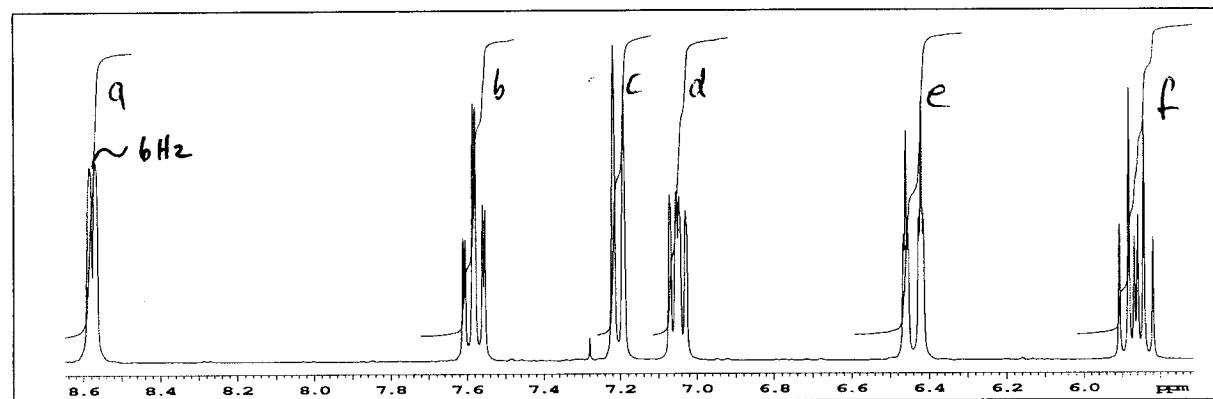
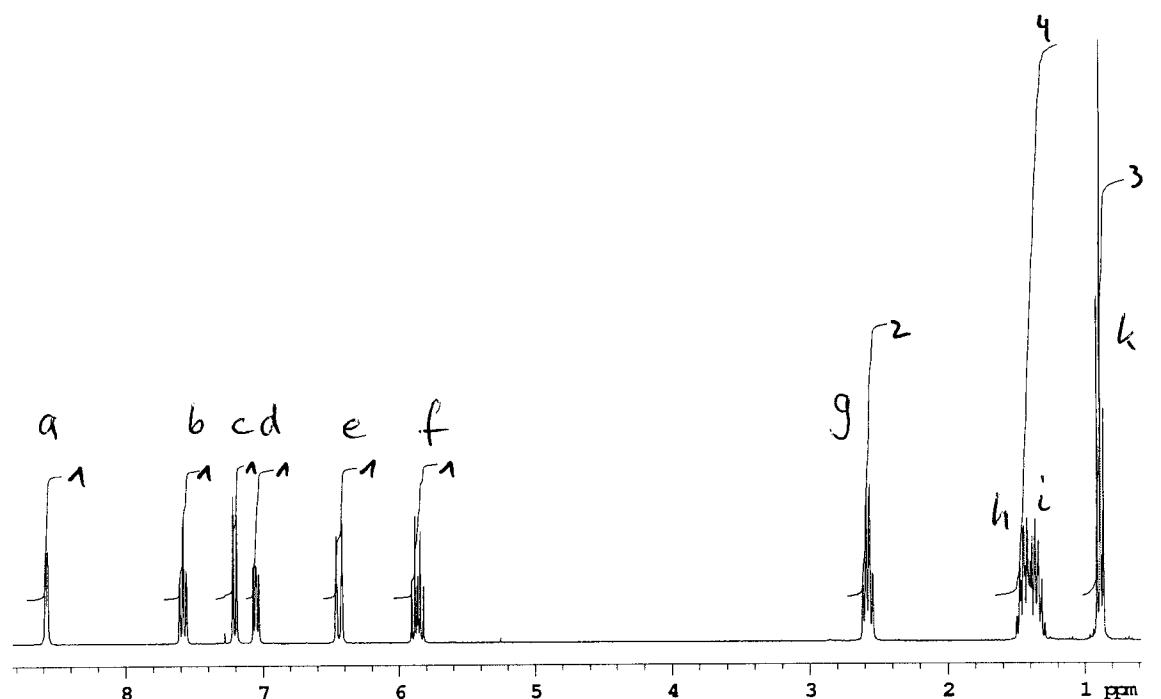
siehe 2.

4. Zeichnen Sie den Splittingschlüssen für die Protonen e und f.

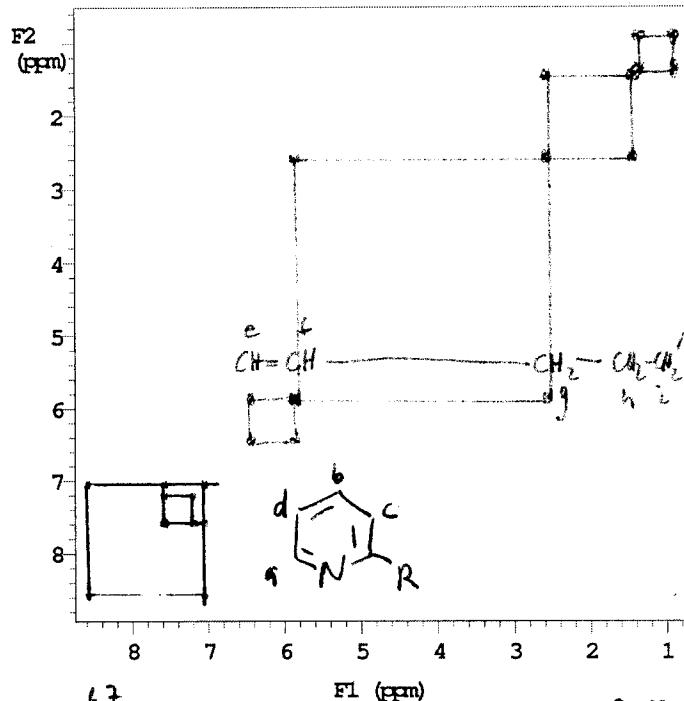
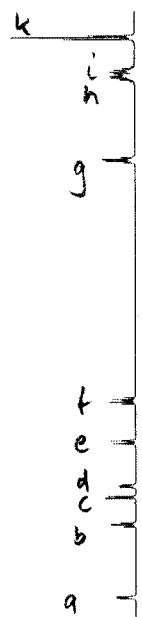
Bestimmen Sie die Kopplungskonstanten (Spektrum wurde bei 300 MHz aufgenommen)

(4 P)

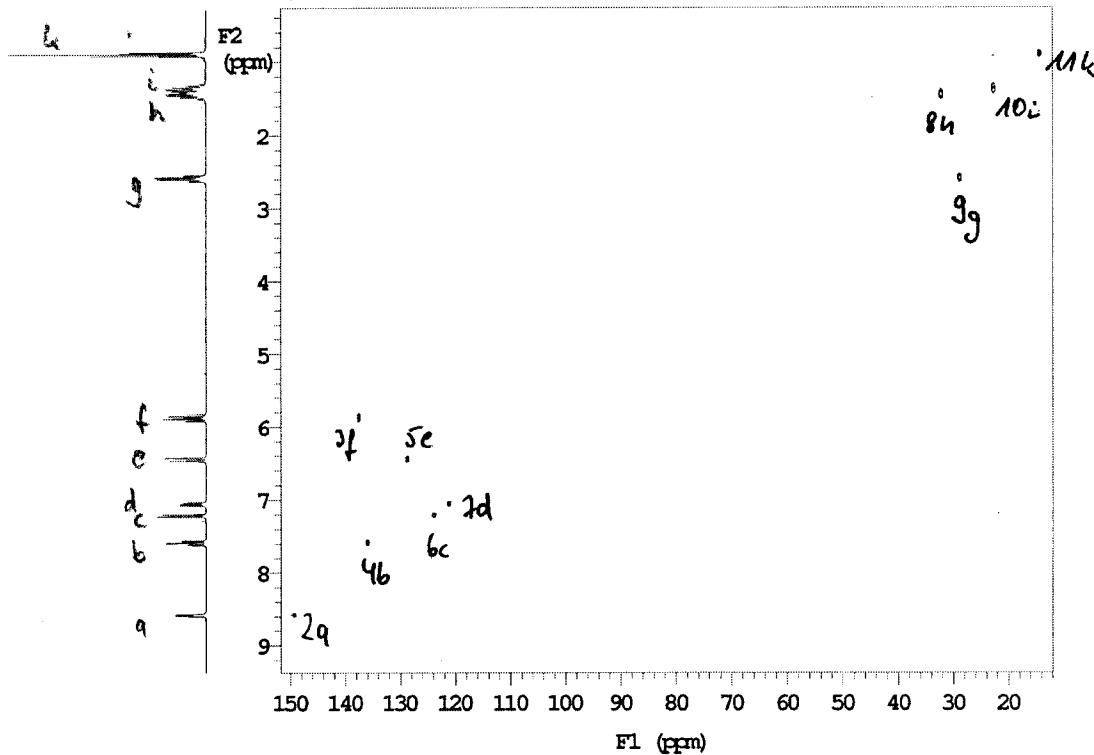
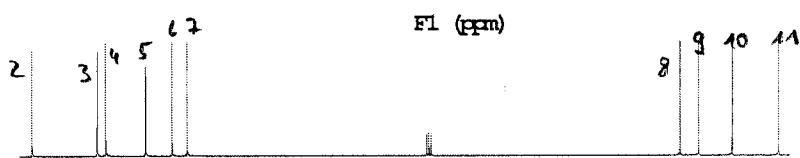




HH-COSY

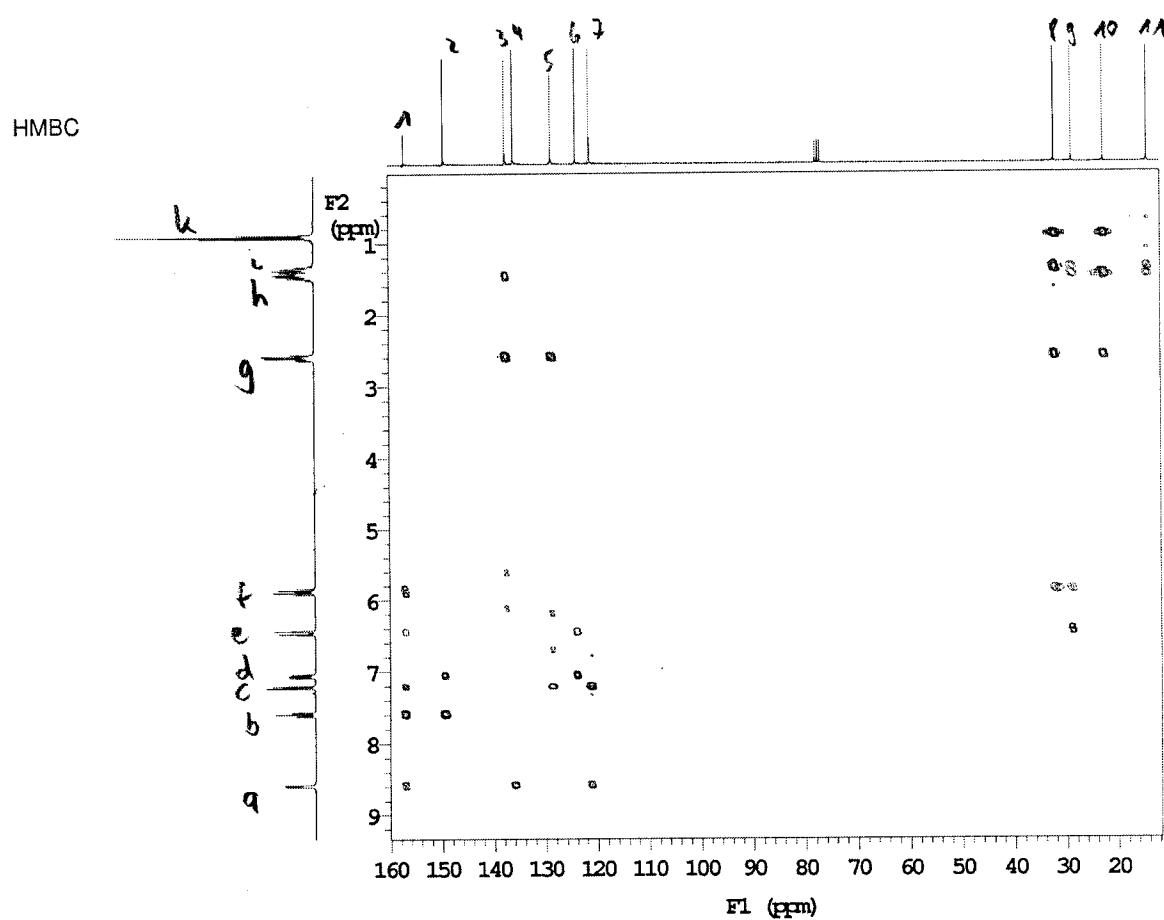


HSQC



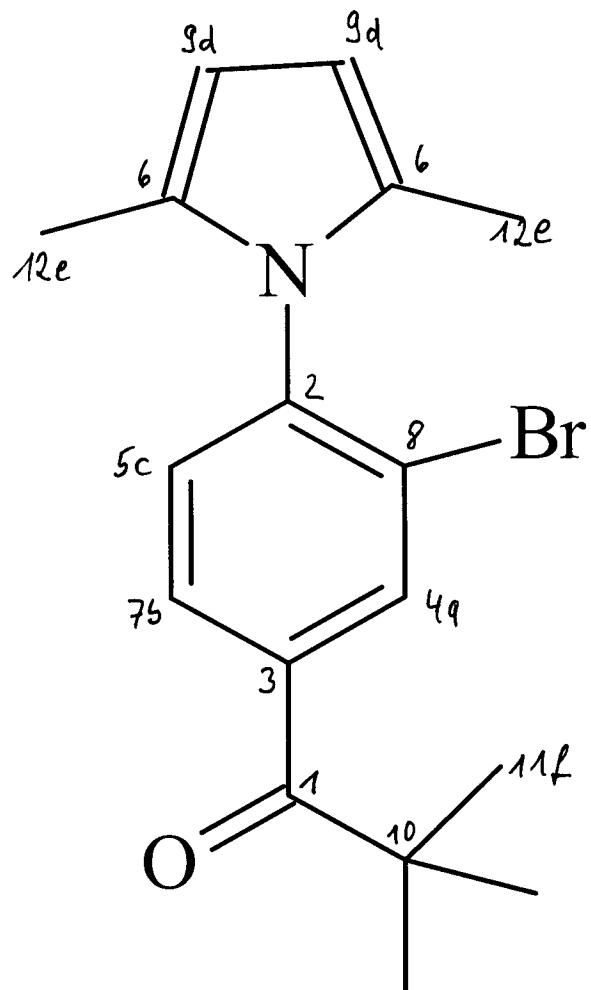
SS 2007

Name:

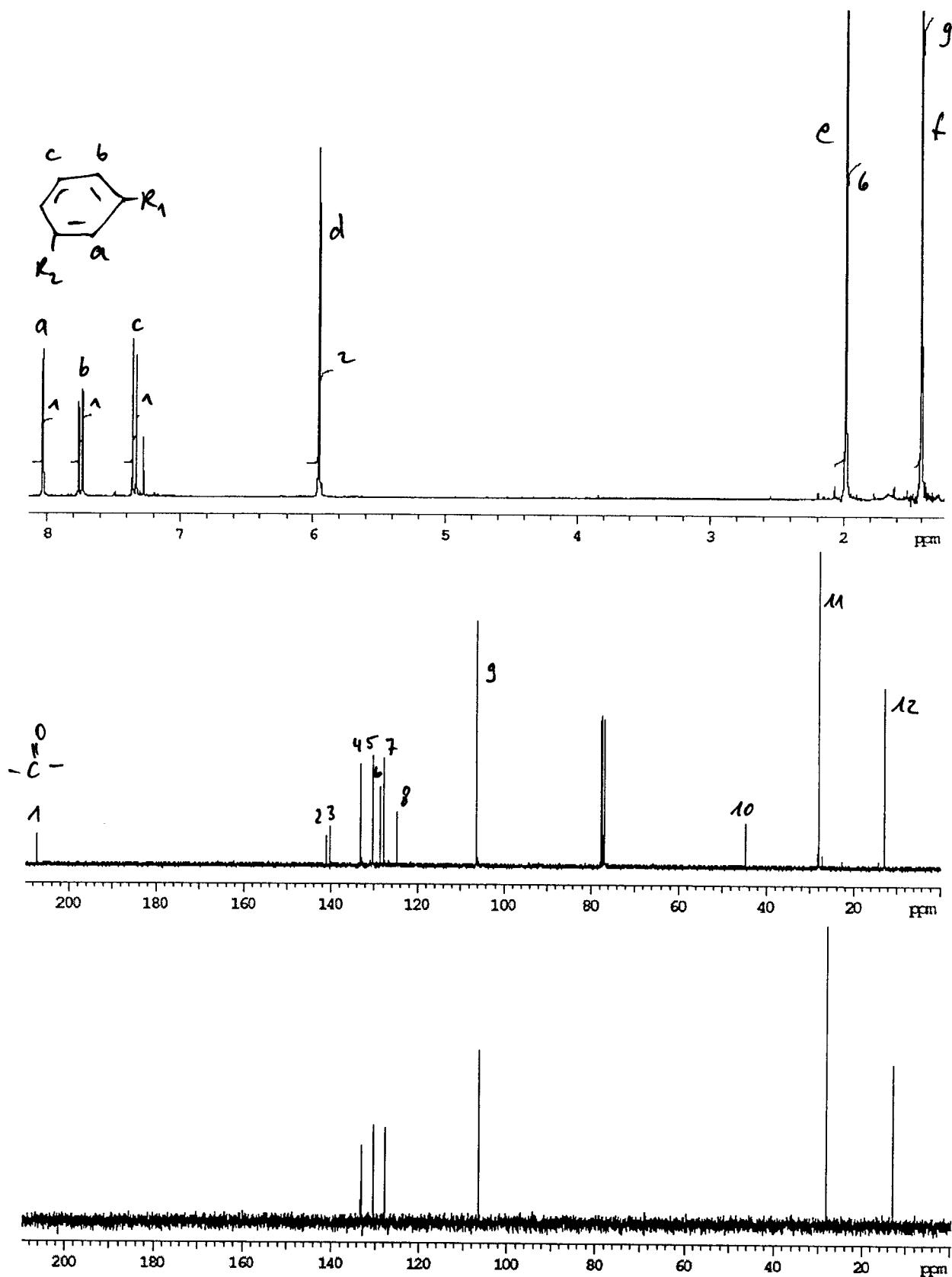


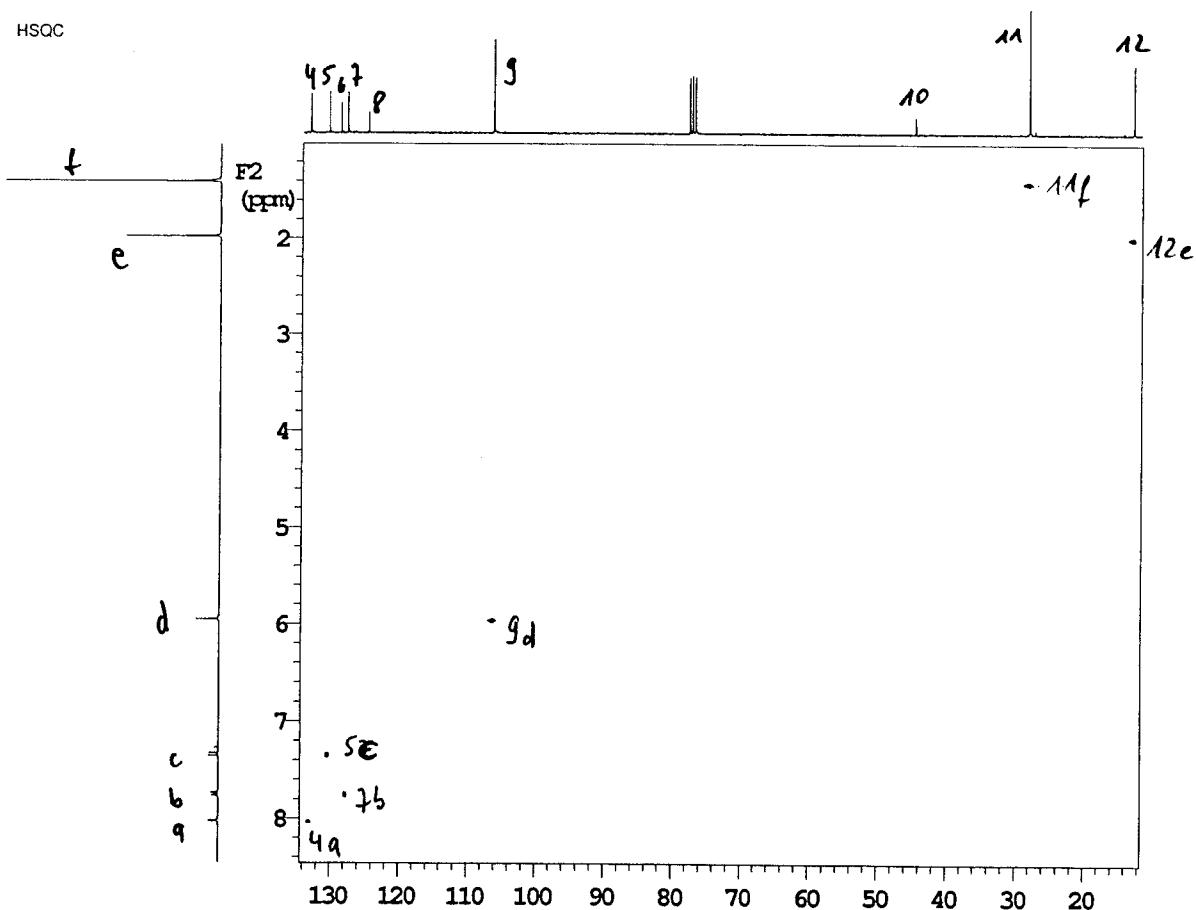
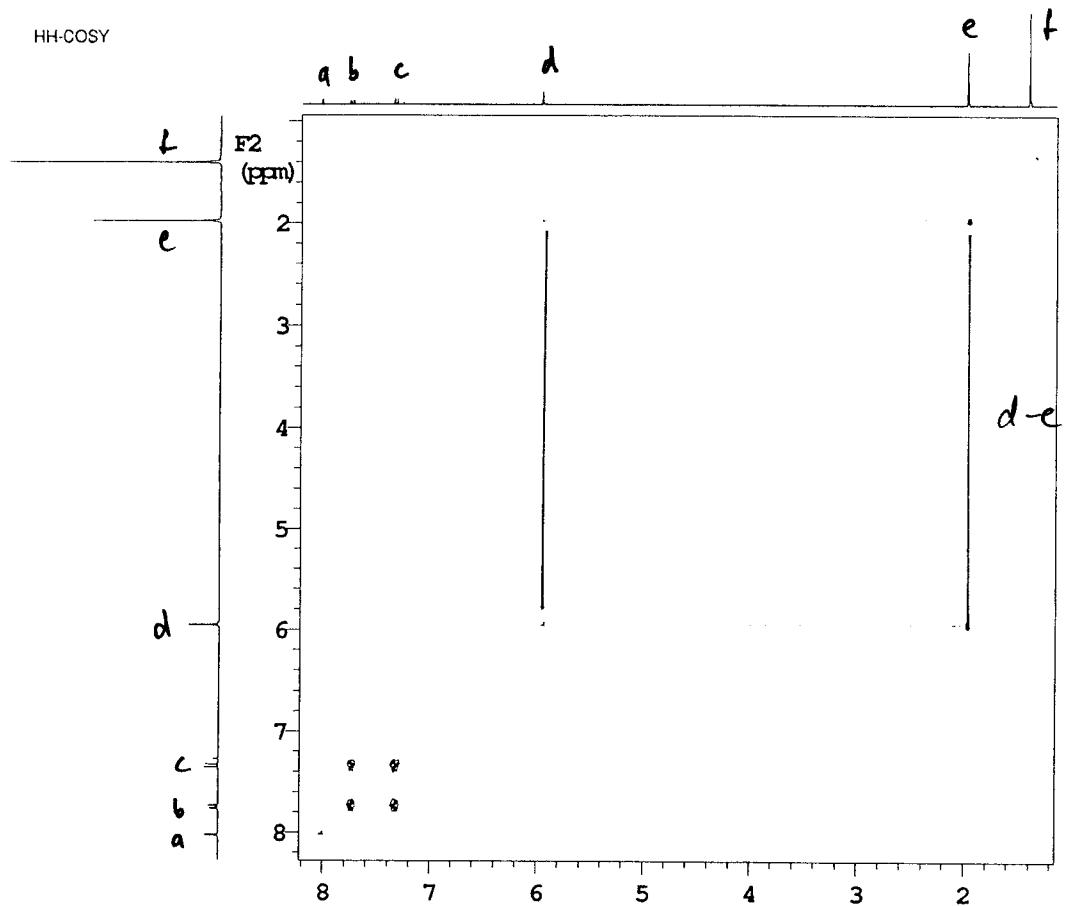
Frage 4: (12 Punkte)

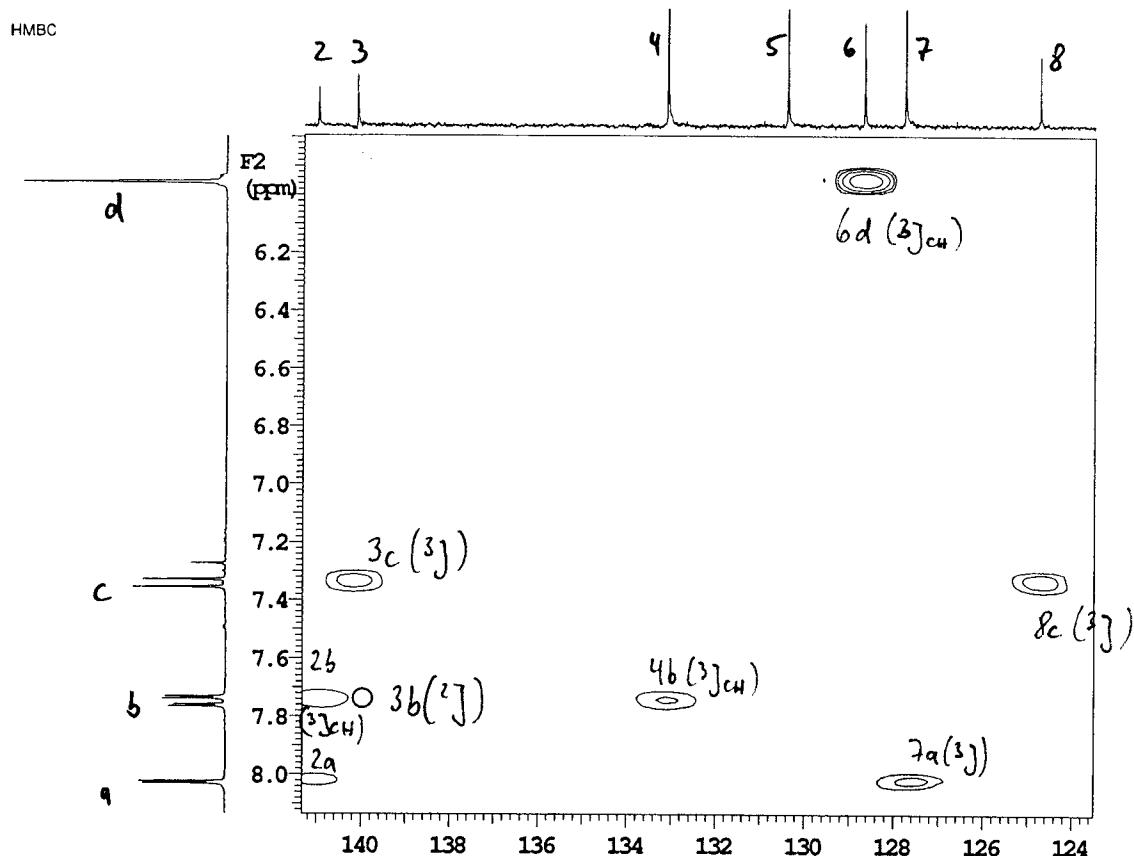
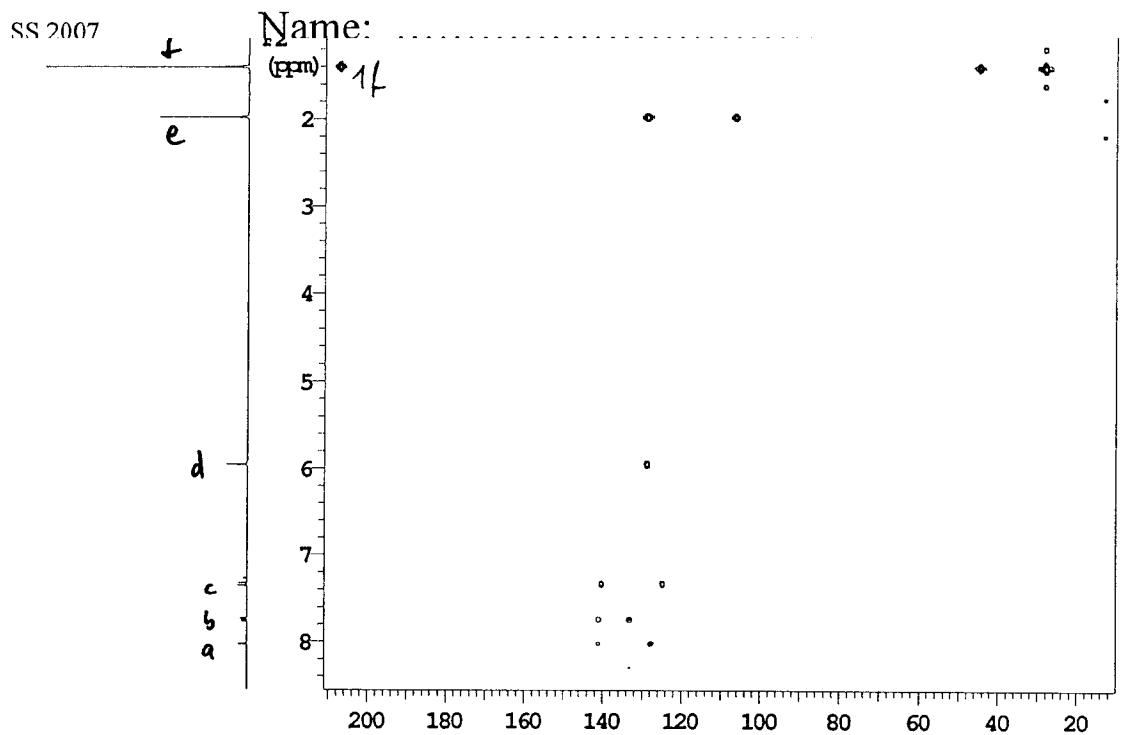
Auf Seite 11 ff sind die NMR-Spektren folgender Verbindungen gegeben



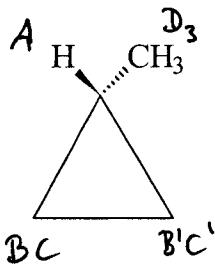
Ordnen Sie alle Signale zu. (12 P)





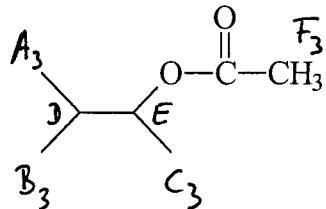


1. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen: (3 P)

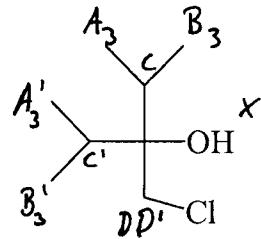


$A B B' C C' D_3$

2. NOE



$A_3 B_3 C_3 D E F_3$



$A_3 A'_3 B_3 B'_3 C C' D D' X$

a) Was bedeutet diese Abkürzung (1 P)

b) Was ist der NOE? (1 P)

c) Zeigen Sie seine Wirkung am Beispiel ^{13}C (1H-entkoppelt) (1 P)

d) Zeigen Sie seine Wirkung am Beispiel NOESY (1 P)

a) NOE: Nuclear Overhauser Effect

b) der NOE wirkt räumlich, nicht über Bindungen. Wenn man auf ein Proton einstrahlt, würden die Signale von den Kernen, die in der Nähe sind, stärker. Diese Kerne müssen nicht mit dem H verbunden sein, sondern nur nahe bei dem H sein.

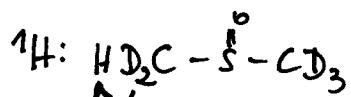
c) ^{13}C -Signale, an deren C ein H hängt, werden durch den NOE größer (da Protonen in der Nähe, auf die eingestrahlt wird.) Bei quartären C-Atomen sind die Protonen weiter entfernt → weniger / kein NOE

d) Man sieht, welche Protonen in der Nähe des eingeschalteten Proton's liegen.

3. Zeichnen Sie die Signale (mit Multiplettstruktur), die man für das Lösungsmittel $\text{d}_6\text{-DMSO}$ (99 %ig) im ^1H -Spektrum (bei $\delta=2.49 \text{ ppm}$) und im ^{13}C -Spektrum (bei $\delta=40 \text{ ppm}$) erwartet. Erklärung! (2P)

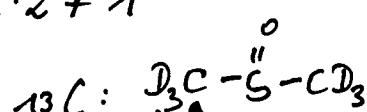
$$J(D) = 1$$

Aufspaltung: $n \cdot I \cdot 2 + 1$



$$2 \cdot 1 \cdot 2 + 1 = 5$$

Quintett



$$3 \cdot 1 \cdot 2 + 1 = 7$$

Septett