

Spektroskopie und Beugung I (NMR)
Nachholklausur WS 2009/2010

3
 18.11.2009

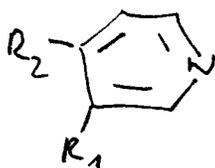
Lösung

Frage 1: (6 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_5H_5BrN_2$.

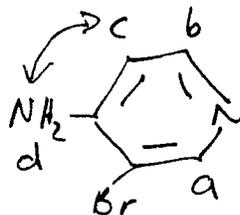
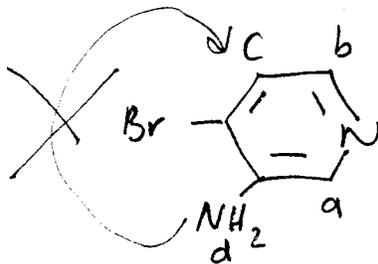
$$DBA = 1 + \frac{1}{2}(10 - 5 - 1 + 2) = 4$$

1. Welche Fragmente sind möglich auf Grund des 1H - und ^{13}C -Spektren? (3 P)



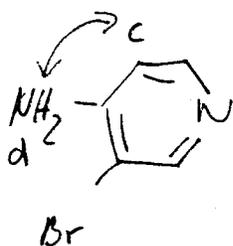
- NH_2
- Br

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

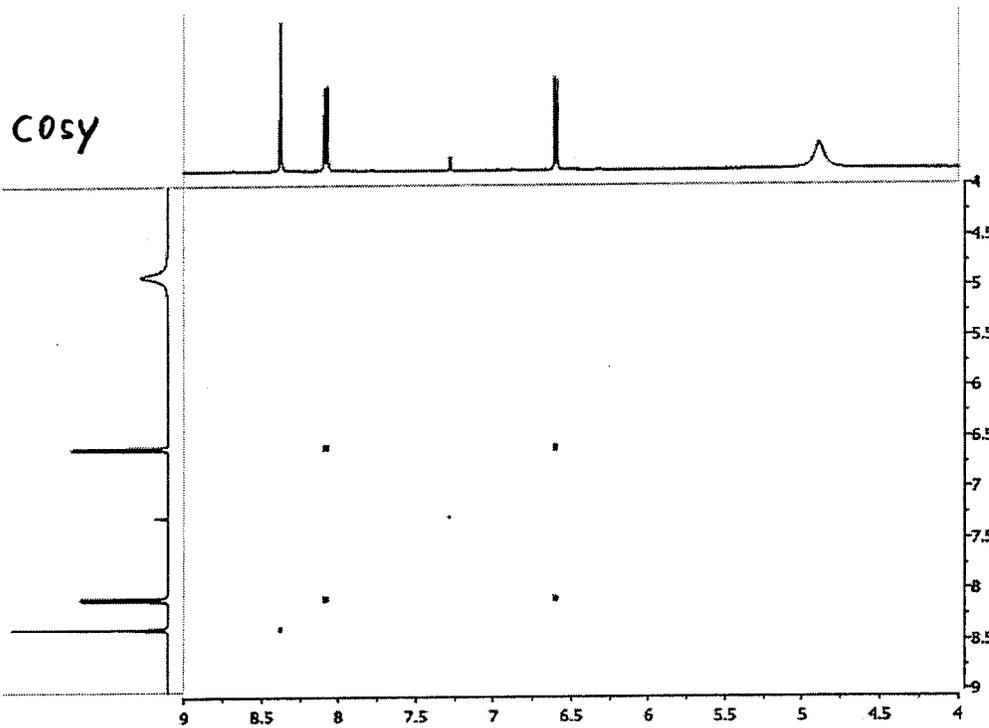
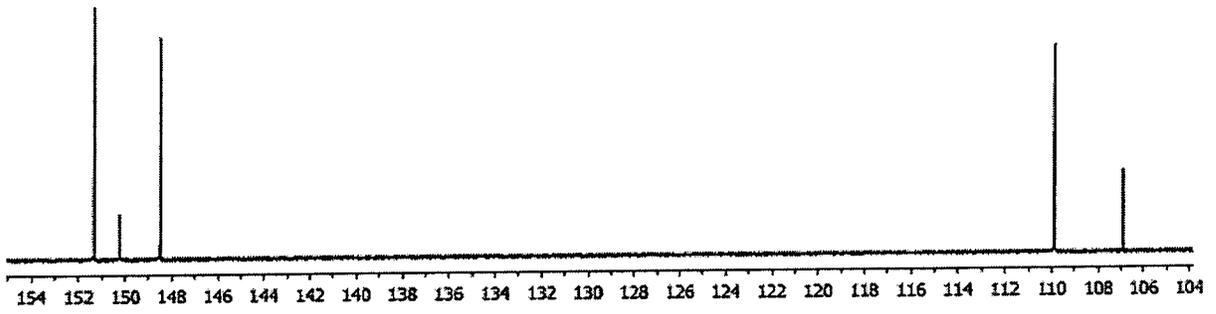
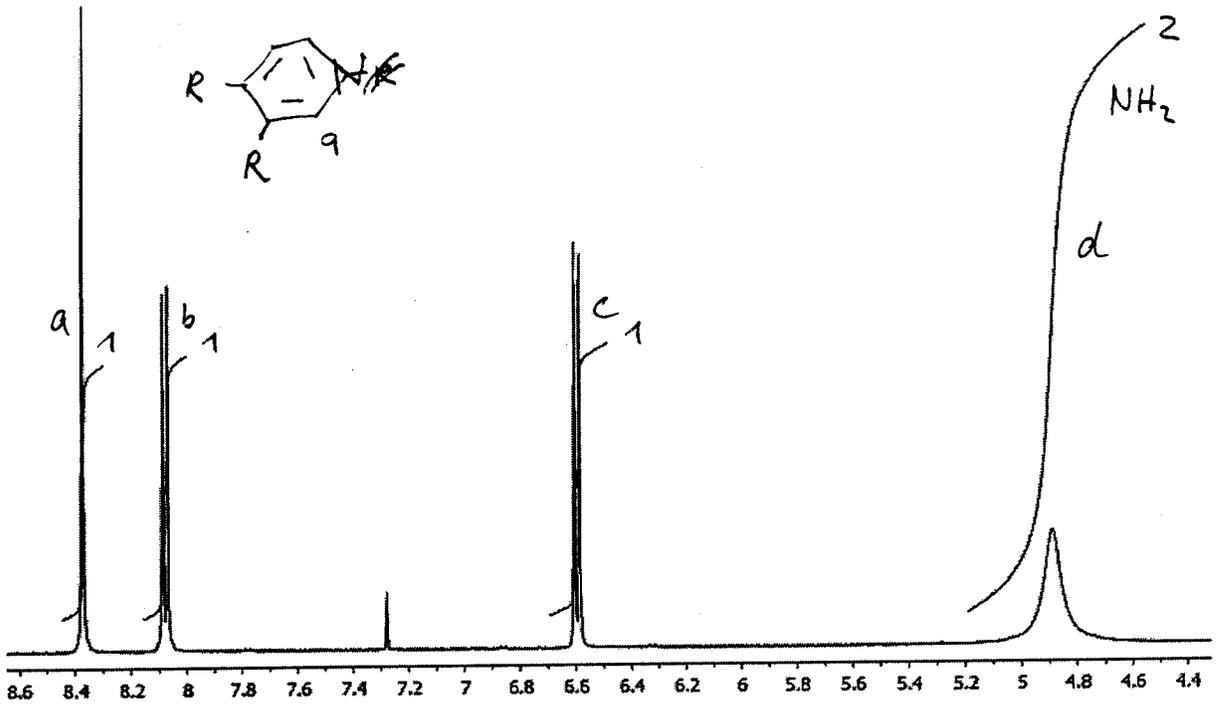


3. Ordnen Sie alle Protonen zu. (1 P)

4. Im NOESY-Spektrum sieht man eine Wechselwirkung zwischen H_d und H_c . Entscheiden Sie sich für eine Struktur und begründen Sie Ihre Entscheidung. (1 P)



Im NOESY sieht man die WW zwischen Protonen, die räumlich nah beieinander stehen.



Frage 2: (6 Punkte)

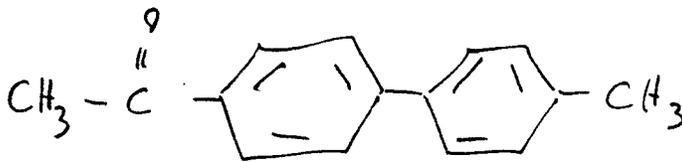
Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{15}H_{14}O$.

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



2x CH_3 - unterschiedlich
 $\begin{matrix} O \\ || \\ -C- \end{matrix}$

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

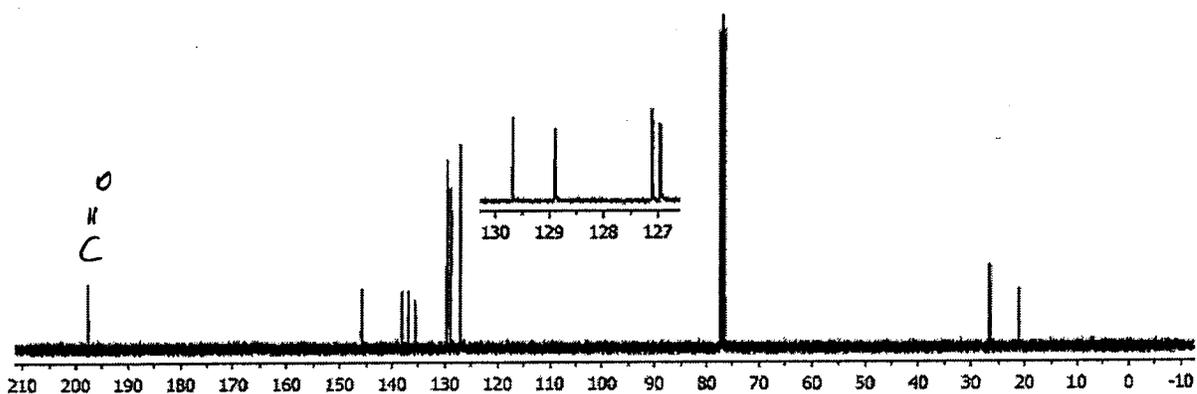
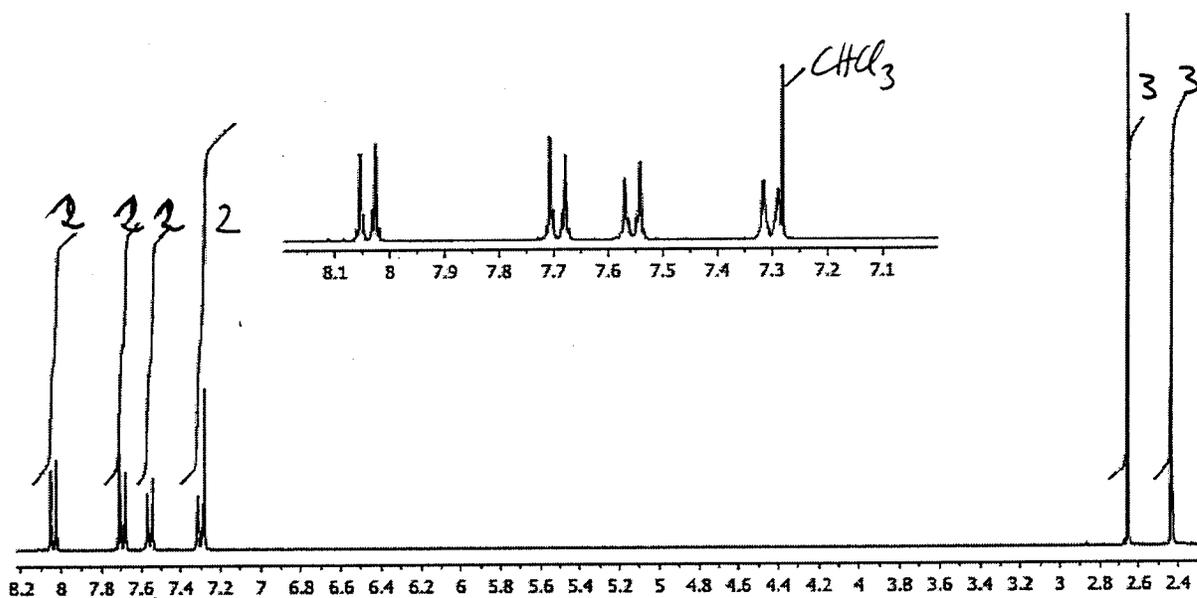


3. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen der gefundenen Struktur(en). (1 P)

$A_3 BB' CC' DD' EE' F_3$

4. Warum ist das Integral des Protonen-Signal bei 7.3 ppm etwas größer als das der anderen aromatischen Protonen (1 P)

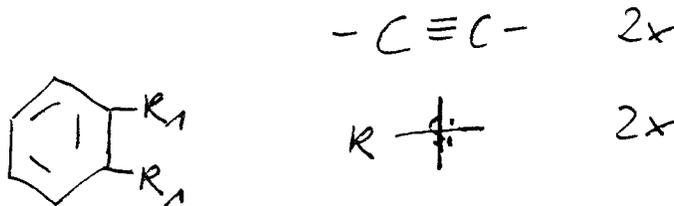
die Verunreinigung $CHCl_3$ aus dem Lösungsmittel wird mitintegriert, weil sie zufällig bei einer ähnlichen Verschiebung kommt.



Frage 3: (7 Punkte)

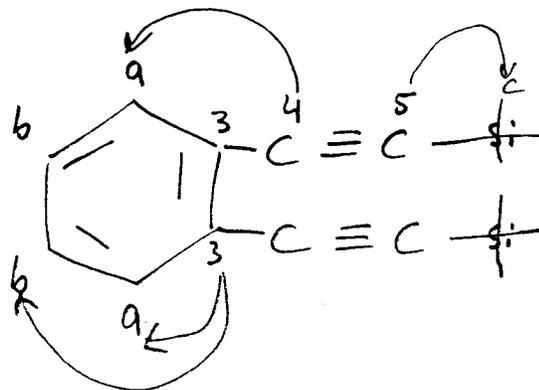
Auf Seite 6 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{16}H_{22}Si_2$.

1. Berechnen Sie die DBÄ (1 P) $DBÄ = 1 + \frac{1}{2}(32 - 22 + 4) = \underline{8}$
2. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (2 P)



gleicher Rest, da nur 3 C-Atome für Aromat!

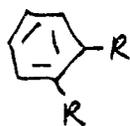
3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



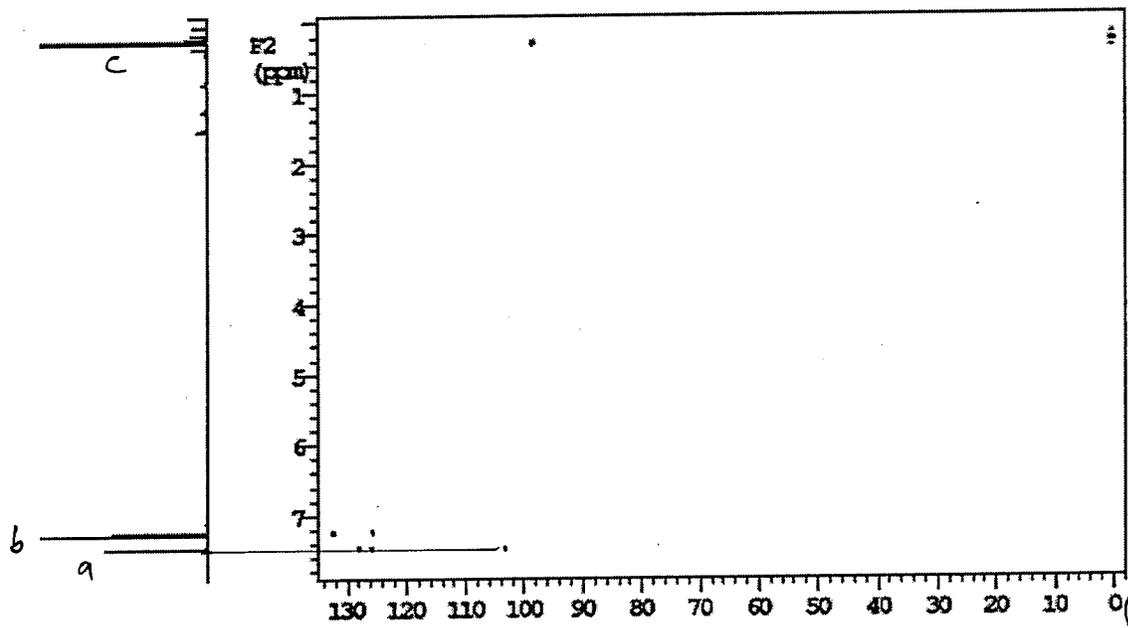
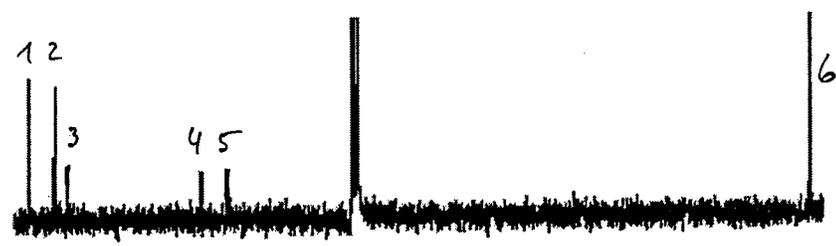
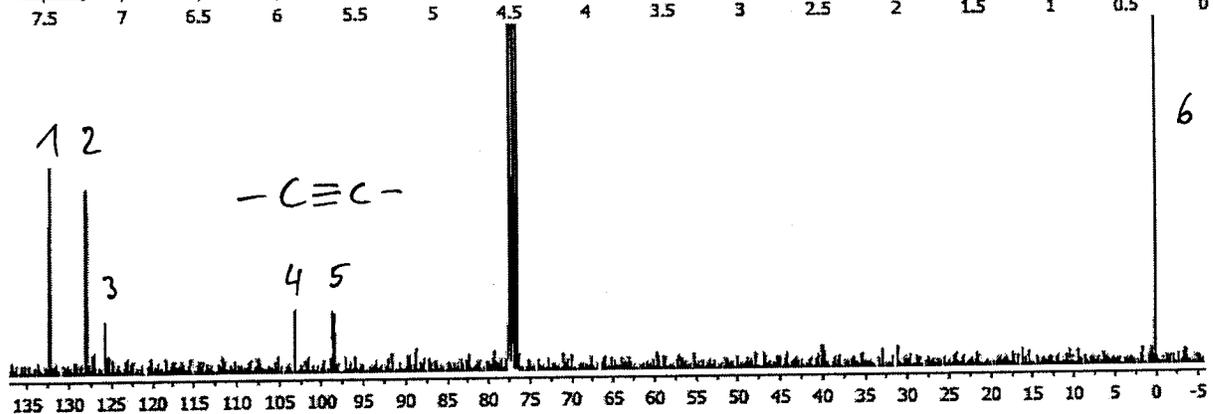
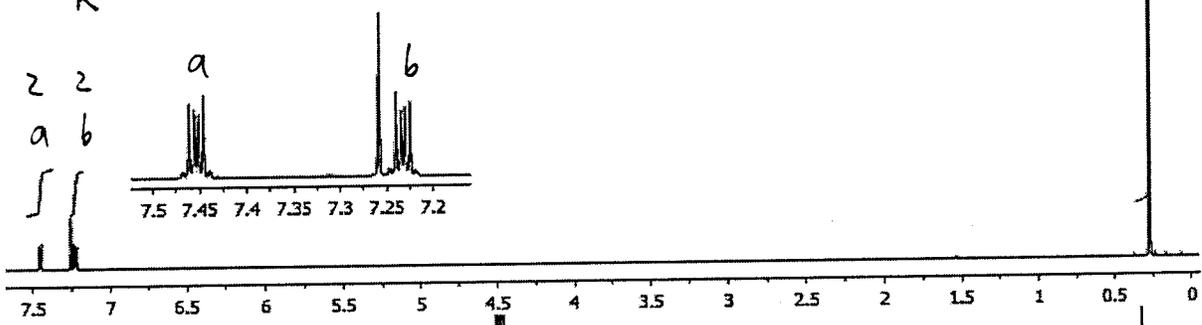
1. Ordnen Sie die Signale a, b, c und 3, 4, 5 zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem sie sichtbare Kopplungen aus dem HMBC in Ihr Molekül farblich einzeichnen. Füllen Sie nachfolgende Tabelle aus. (3 P)

C-Atom	H-Atom	$^nJ_{CH}$
3	b	3J
	a	2J
4	a	3J
5	c	3J

0,6 cm

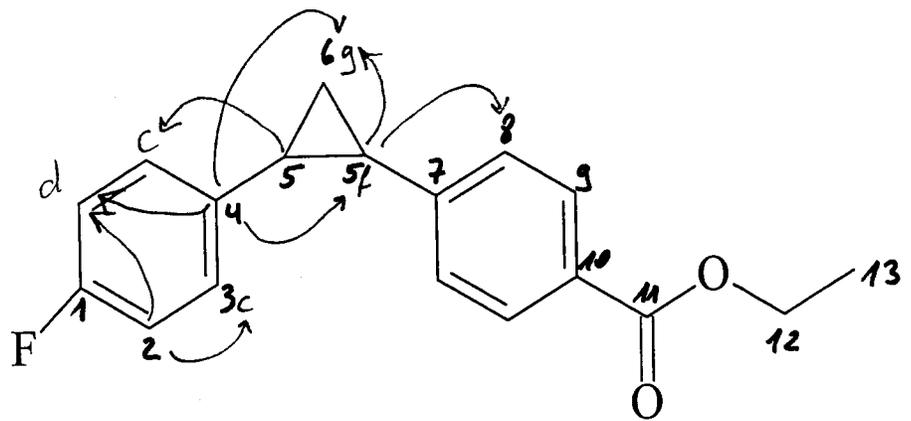
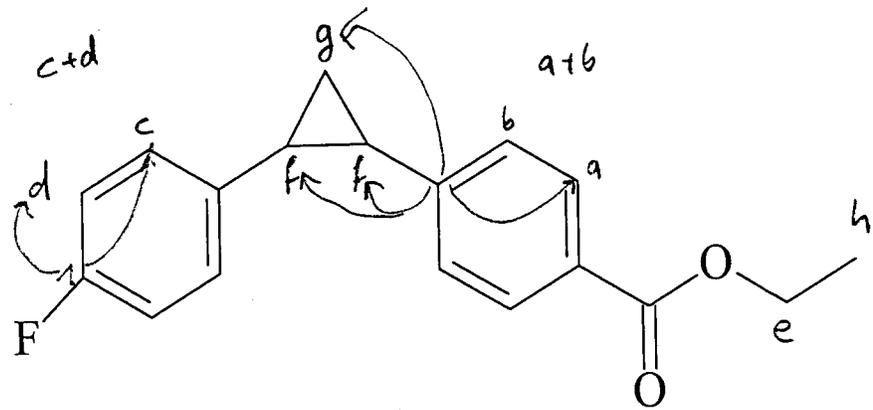


5.2 cm
2x 18
R + C



HMBC

Frage 4: (8 Punkte)



- Ordnen Sie alle Signale zu. (5.5 P)
 (Protonen: Setzen Sie die Buchstaben aus dem Spektrum zum dazugehörigen H in obige Struktur ein.
¹³C: Setzen Sie die Zahlen aus obiger Struktur zum passenden Signal im Spektrum ein.
- Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem Sie für C-Atom 1,2,4,5 und 7 die im HMBC sichtbaren Kopplungen in obiges Molekül einzeichnen. Verwenden Sie Farbstifte.

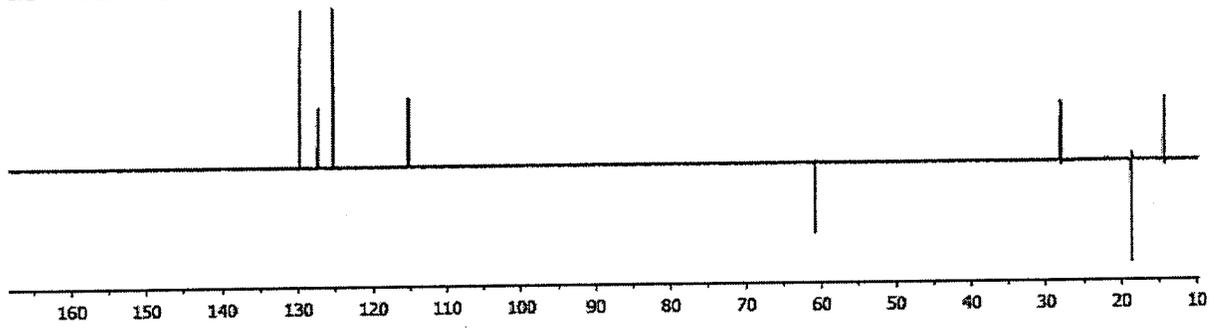
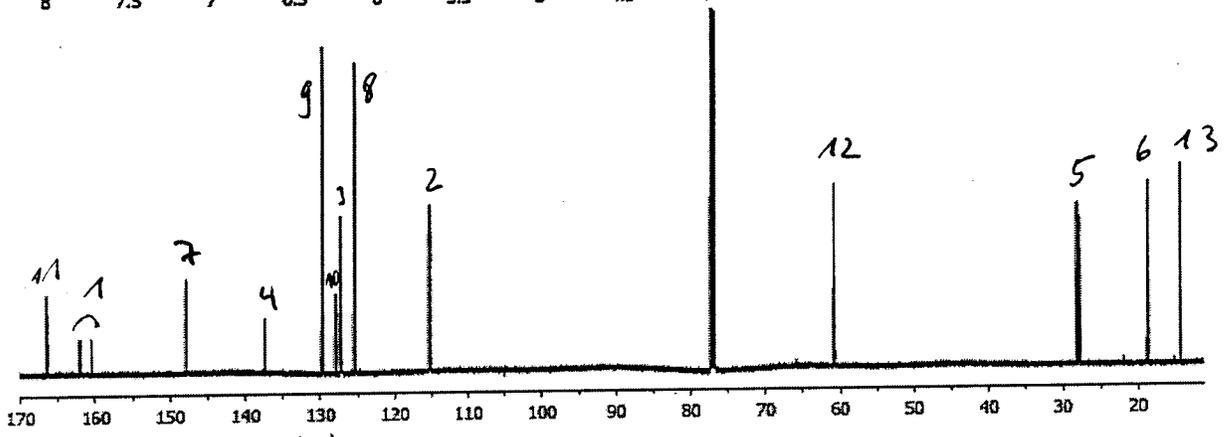
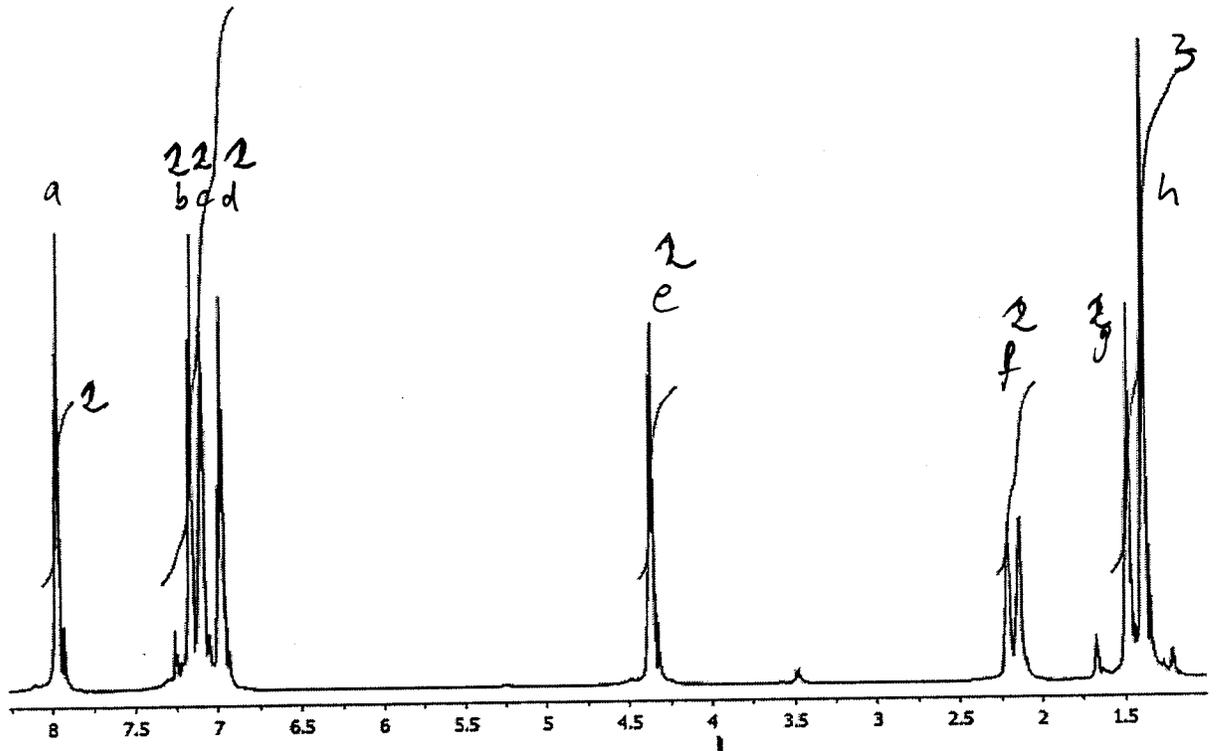
Füllen Sie für C-Atom 1, 2, 3, 5 und 7 folgende Tabelle aus. (2.5 P)

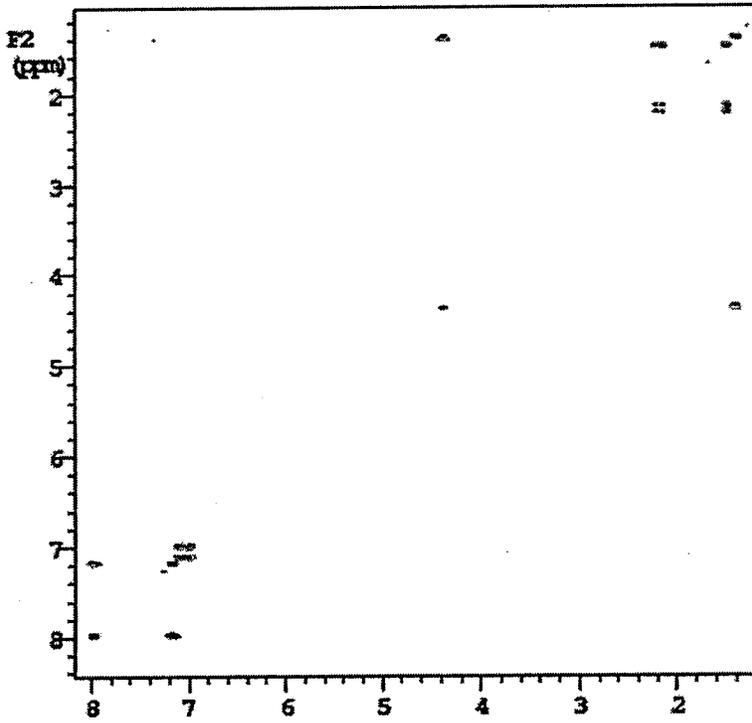
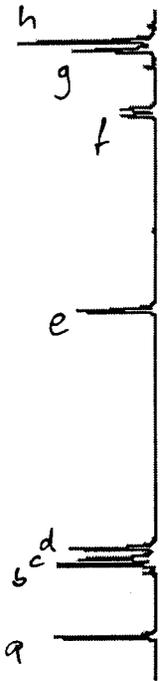
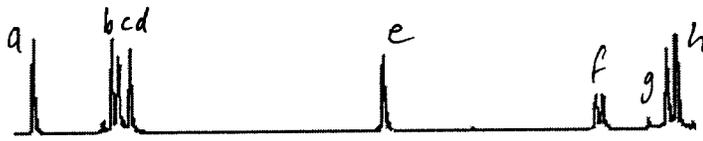
C-Atom	H-Atom	Kopplung
1	c	³ J _{CH}
1	d	² J _{CH}
2	c	² J _{CH}

usw.

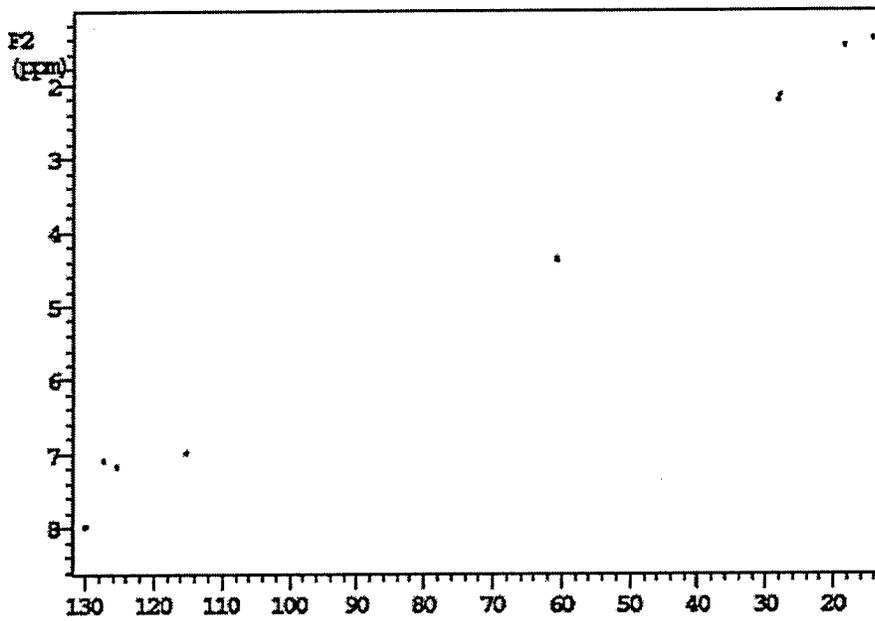
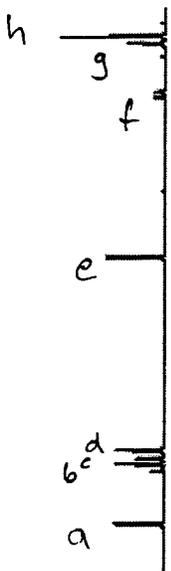
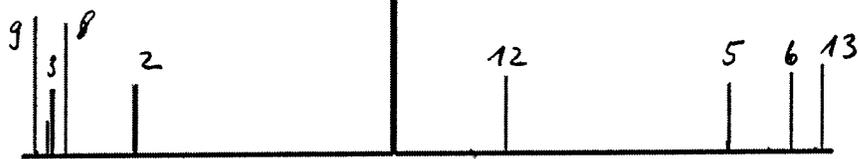
2	d	³ J _{CH}
4	g	³ J _{CH}
	f	³ J _{CH}
	d	³ J _{CH}

5	g	² J _{CH}
	b	³ J _{CH}
	c	³ J _{CH}
7	g	³ J _{CH}
	f	³ J _{CH}
	a	³ J _{CH}

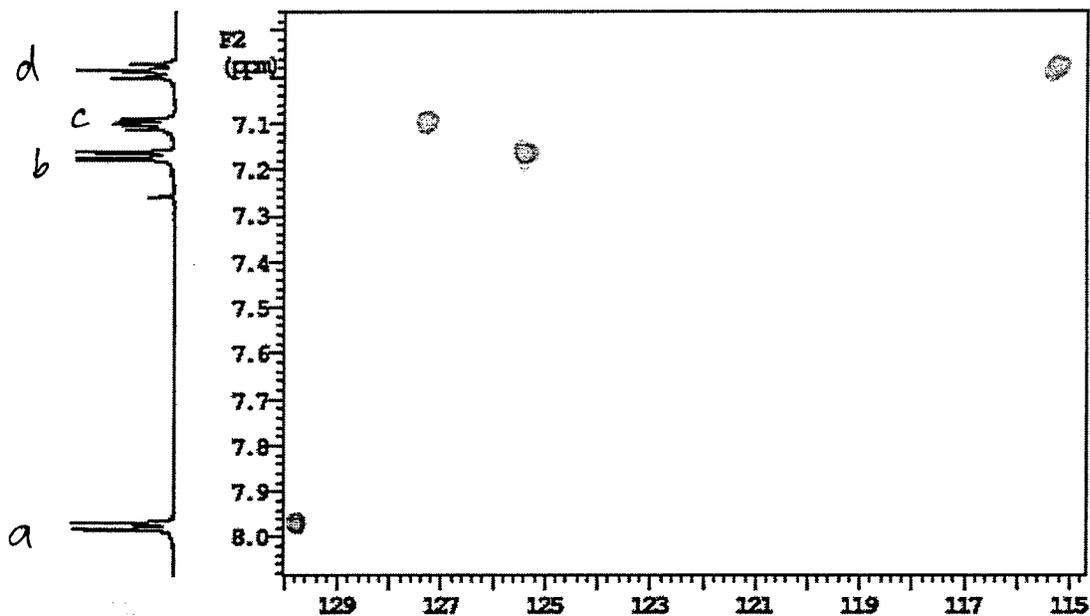




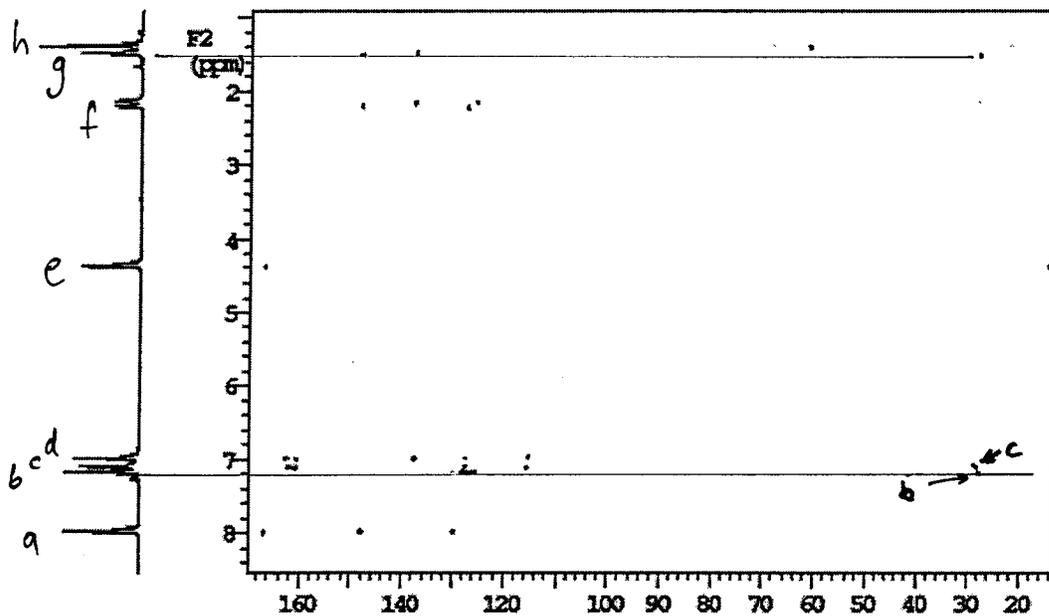
COSY



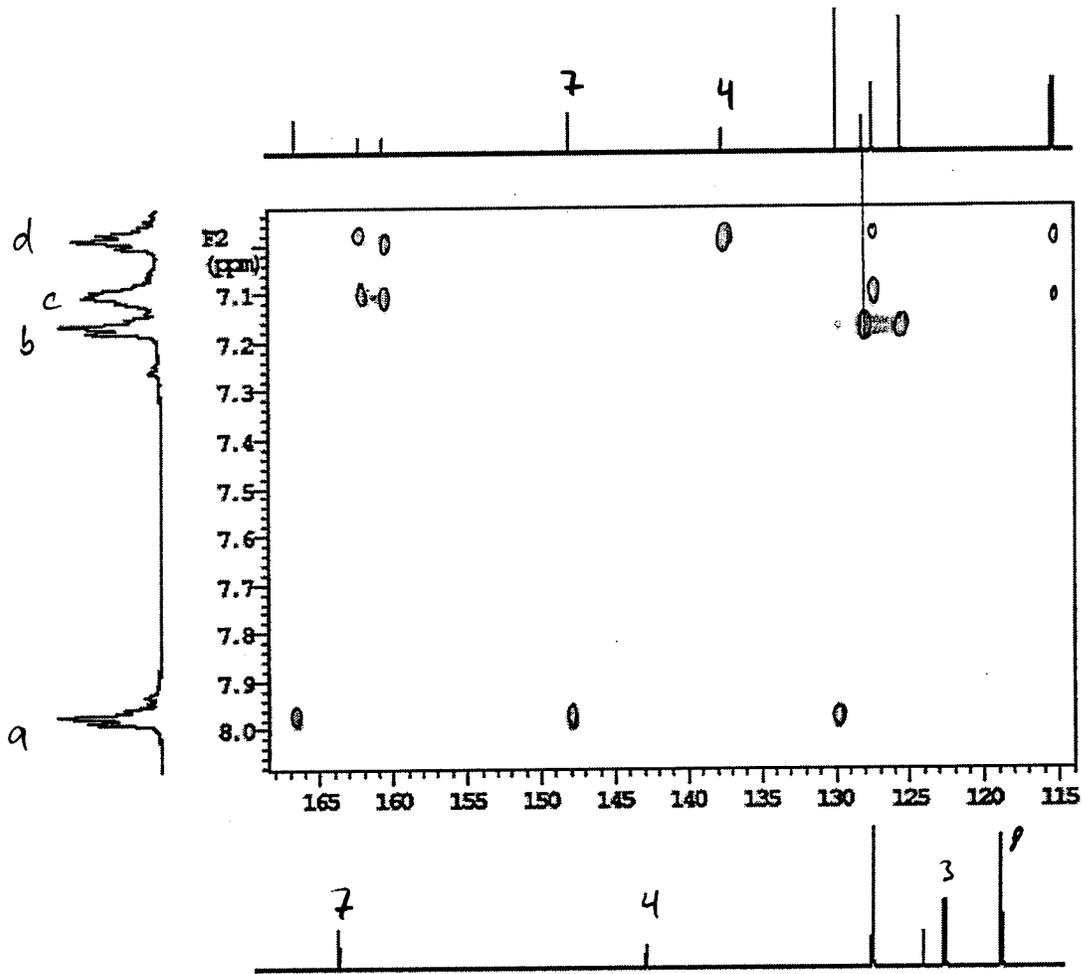
HSQC



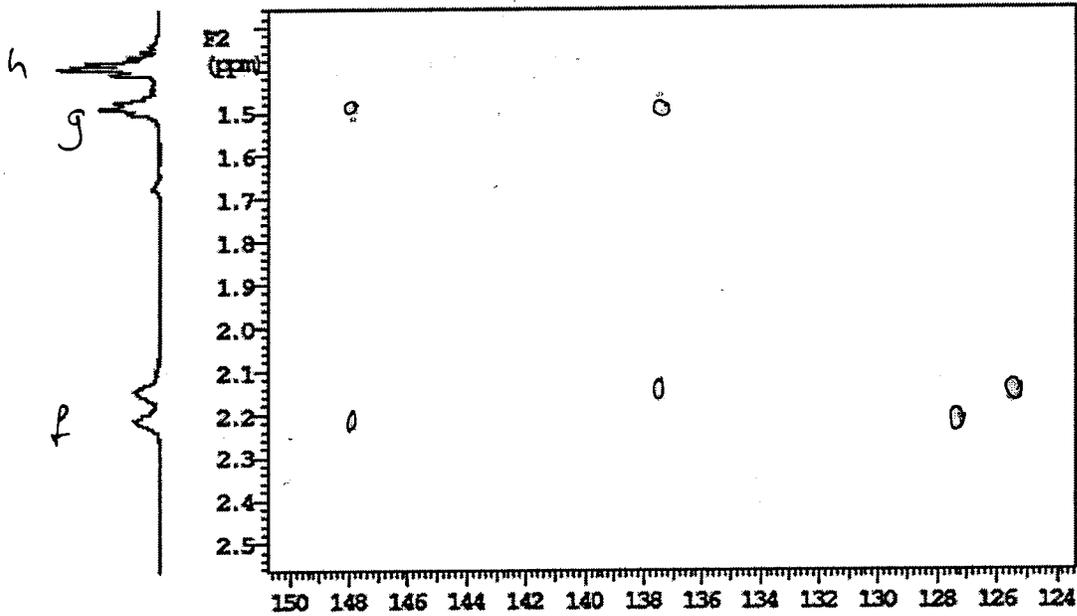
HSQC



HMBC

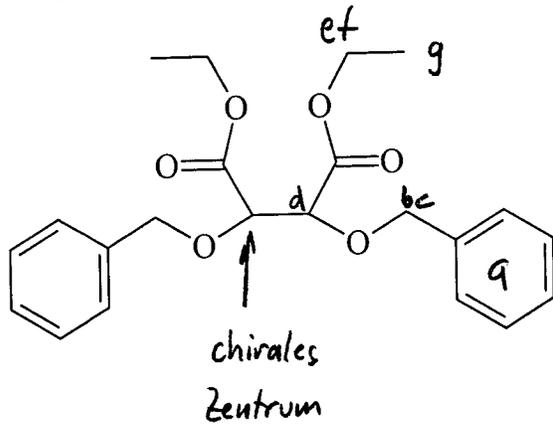


HMBC



HMBC

Frage 5: (10 Punkte)



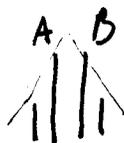
1. Ordnen Sie alle Protonen-Signale zu. (3 P)
2. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die Protonen zwischen 4 und 5 ppm incl. allen Kopplungskonstanten. (auf Seite 13) (4 P)
3. Erklären Sie die Protonen-Signale zwischen 4.4 und 5 ppm genau. (3 P)
(Warum ist b und c ein Duplett? Warum ist d ein Singulett?)

b+c: sind diastereotope Protonen d.h. sie haben unterschiedliche Verschiebung und koppeln mit einander.

d: hat zwar als Nachbar ein CH, aber mit gleicher Verschiebung



unterschiedliche Verschiebung

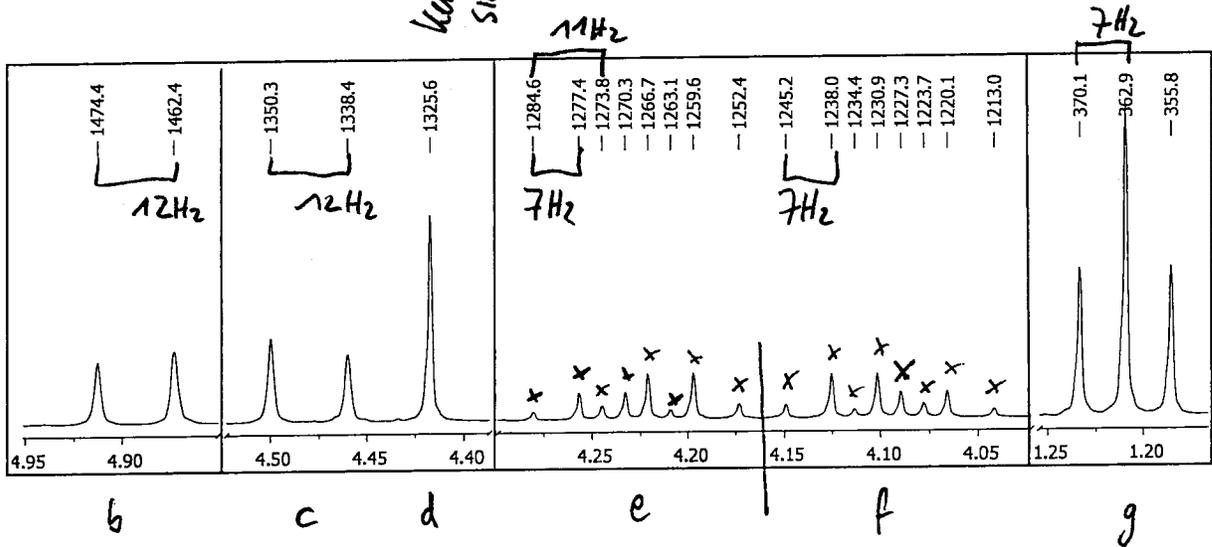
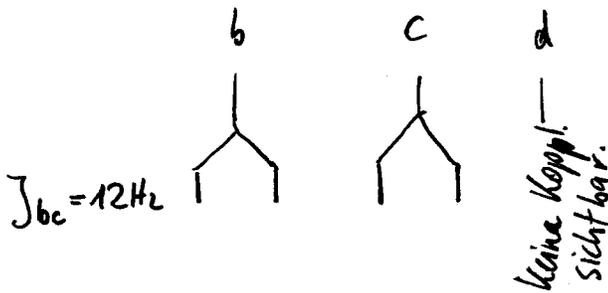
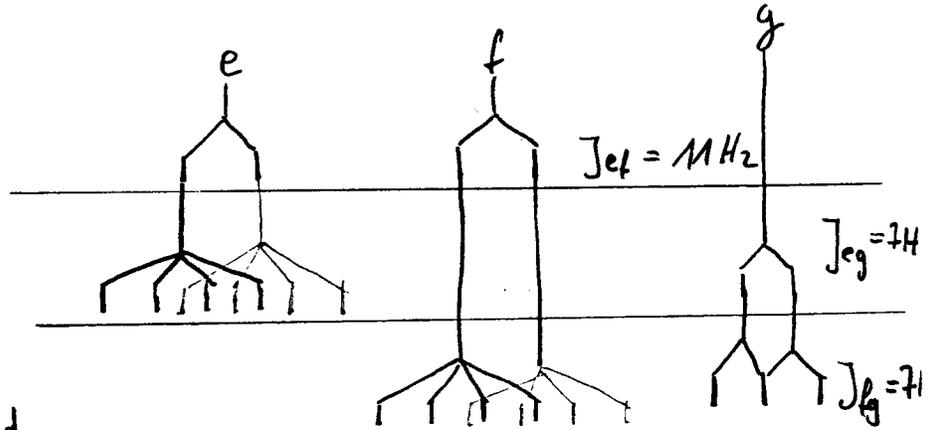
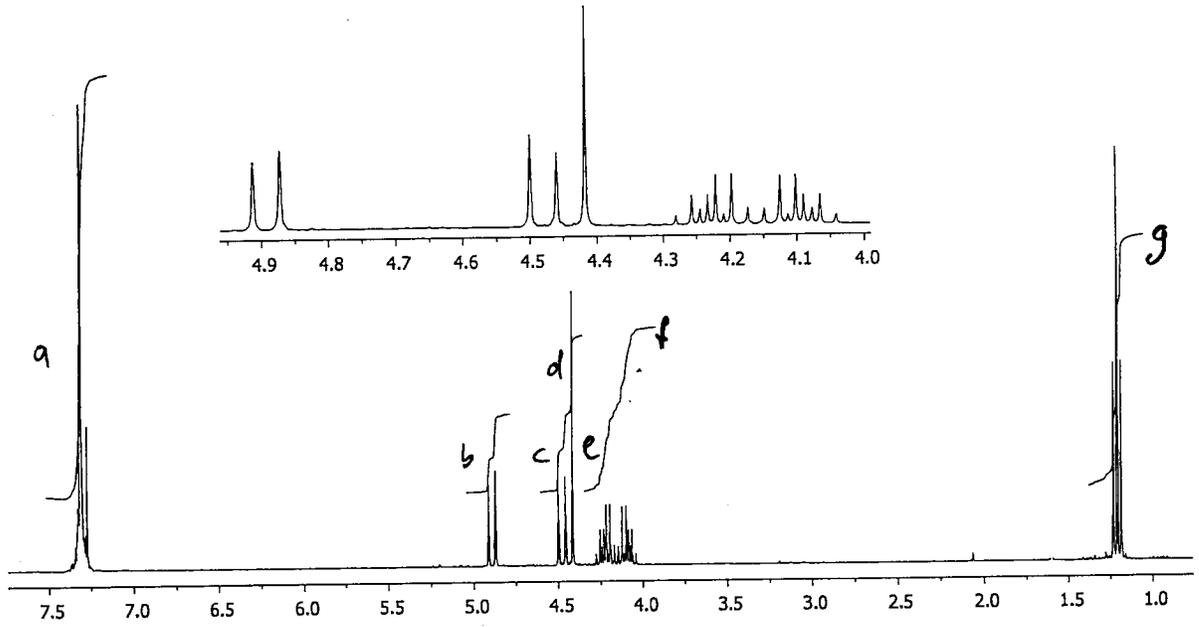


Dacheffekt { Verschiebung ähnlicher
" noch ähnlicher



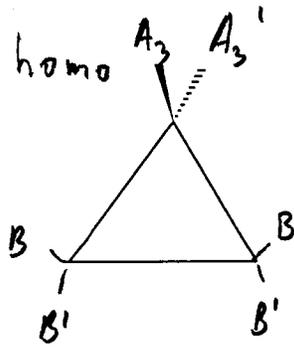
" gleich → dieser Fall liegt hier vor!



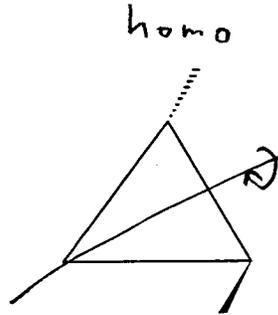


Frage 6: Theorie (13 Punkte)

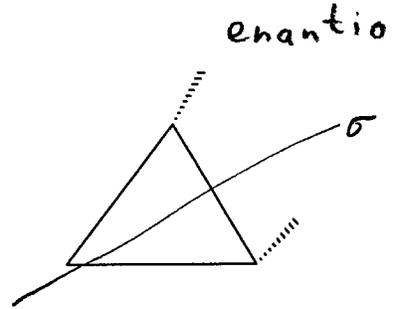
1. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen und sagen Sie, ob die Methyl-Gruppen homotop, enantiotop oder diastereotop sind. (5 P)



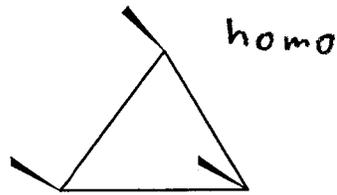
$A_3 A_3' B_2 B_2'$



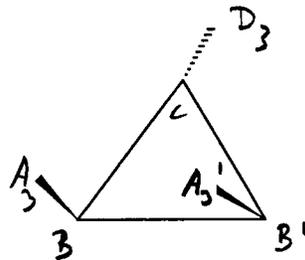
$A_3 A_3' BB' CC'$



$A_3 A_3' BB' CD$



$A_3 A_3' A_3'' BB' B''$



$A_3 A_3' BB' C D_3$

$A_3 A_3'$ enantio

2. Was bedeutet die Abkürzung: (2 P)

- NMR Nuclear Magnetic Resonance
- FID free induction decay
- NOE Nuclear Overhauser Effect
- TMS Tetra Methyl Silan

3. Was ist ein FID? (Erklären Sie, wie sieht er aus, was kann ich mit ihm machen?) (2 P)

↳ Messergebnis



FID

\xrightarrow{ft}

Fourier-
transform.

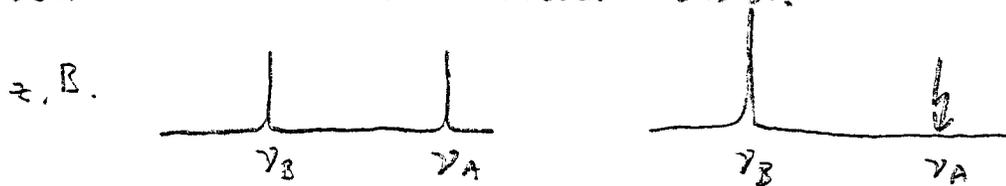


Spektrum

4. Wozu ist der NOE-Effekt nützlich? Wo setzt man ihn in der NMR ein. Erklären Sie anhand von zwei (unterschiedliche) Experimenten (4 P)

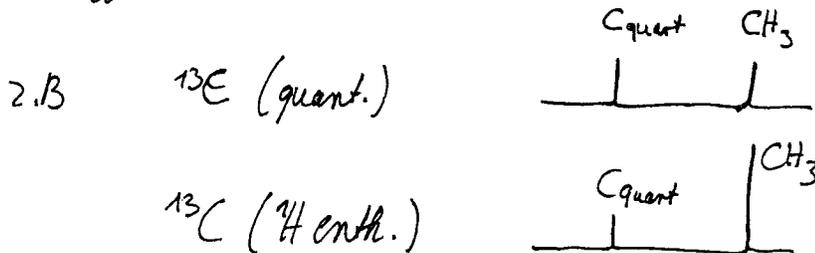
1. Einstrahl experiment

Strahlt man auf ein Signal bei ν_A ein, und ein zweites Signal bei ν_B größer wird, ist das ein Beweis, dass die Kerne A und B räumlich in der Nähe voneinander sind.



2. ^{13}C (1H enth.)

↳ hier wird während der ganzen Zeit im 1H -Bereich eingestrahlt. Dadurch werden die ^{13}C , an denen ein H sitzt stärker.



3. NOESY