

**Spektroskopie I (NMR)**  
**WS 2009/10 Klausur**

23.2.2010

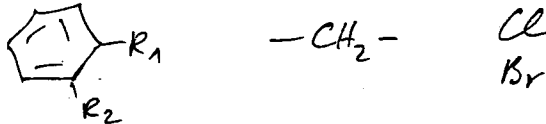
**Lösung**

**Frage 1: (18 Punkte)**

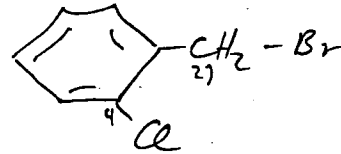
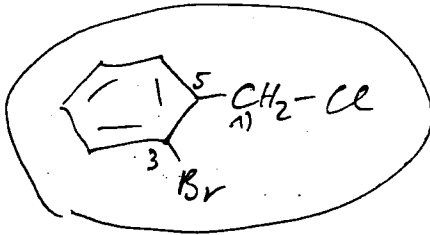
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_7H_6BrCl$ .

$$DBA = 1 + \frac{1}{2} (14 - 6 - 2) = 4$$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Spektrn? (2 P)



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



3. Berechnen Sie für mind. zwei entscheidende  $^{13}C$ -Atome beider Strukturen (also mind. für 4 Cs) die Verschiebung mit Hilfe der Inkremententabelle und entscheiden Sie sich dann für eine der beiden Strukturen. (4 P)

(Rechenweg muß ersichtlich sein).

$$1 \quad -2.3 + 31.2 + 22.3 = 51.2 \text{ ppm} \rightarrow 47 \text{ ppm}$$

$$2 \quad -2.3 + 20.0 + 22.3 = 40 \text{ ppm}$$

$$3 \quad 128.5 + 5.8 + 0.3 = 123 \text{ ppm} \rightarrow 124 \text{ ppm}$$

$$4 \quad 128.5 + 6.3 + 0.7 = 135.5 \text{ ppm}$$

$$5 \quad 128.5 + 9.3 + 3.2 = 141 \text{ ppm} \rightarrow 134 \text{ ppm}$$

$$6 \quad 128.5 + 9.5 + 0.4 = 138.4 \text{ ppm}$$

im Spektrum  
wenig Aussagekräftig

4. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die aromatischen Protonen incl. allen Kopplungskonstanten (mit Werten. 1 Hz = 1 mm) auf Seite 3 (8 P)

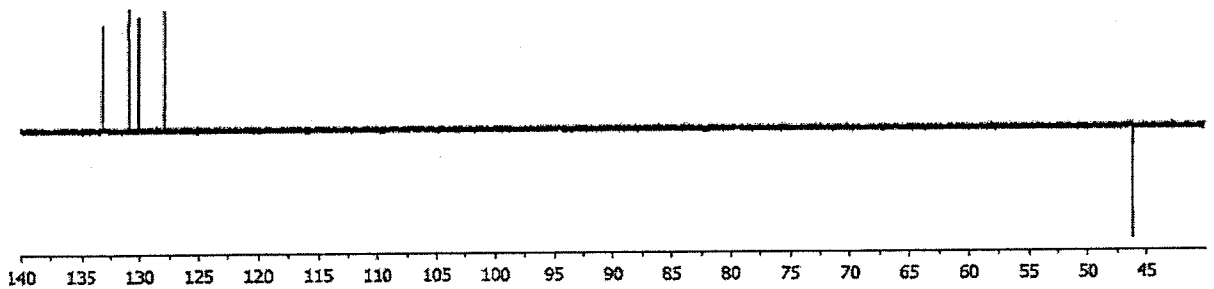
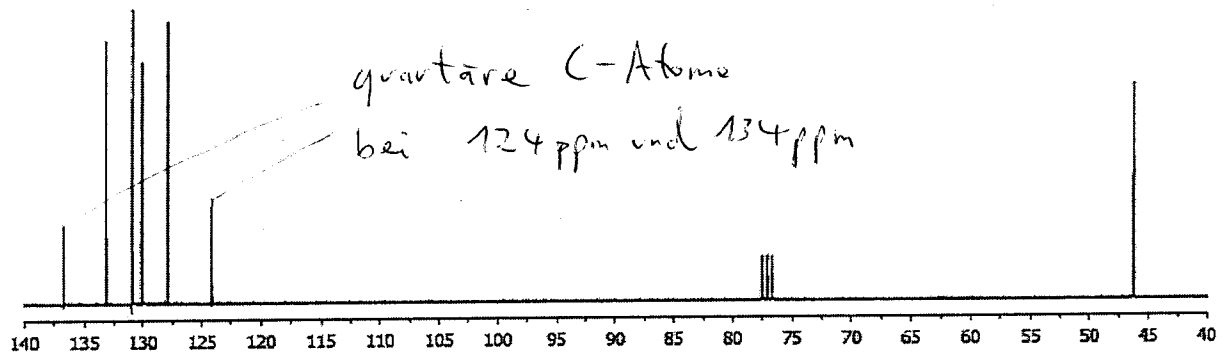
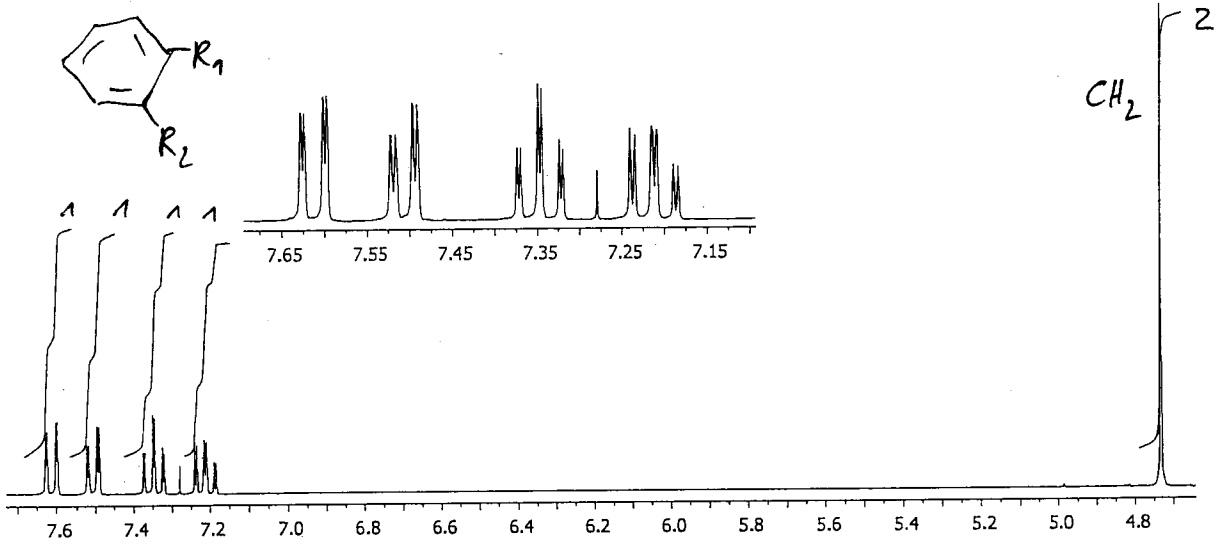
5. Auf welchem NMR-Gerät wurde das  $^1H$ -Spektrum aufgenommen? (Mit Begründung)

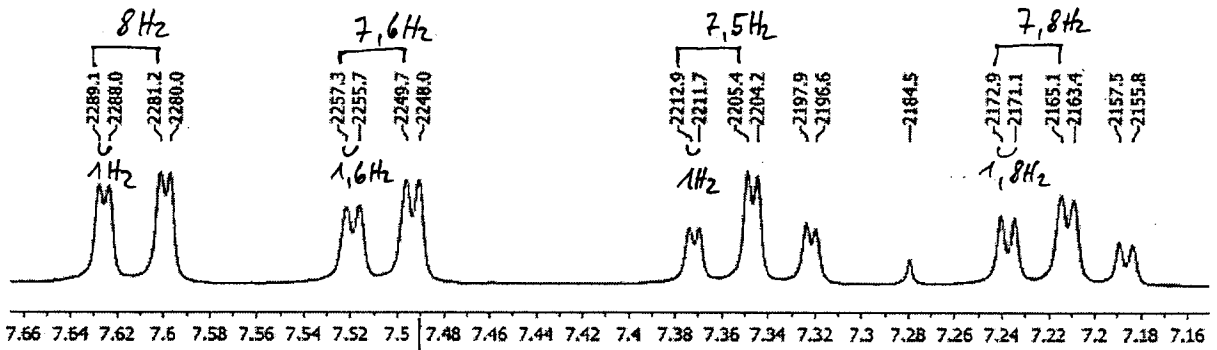
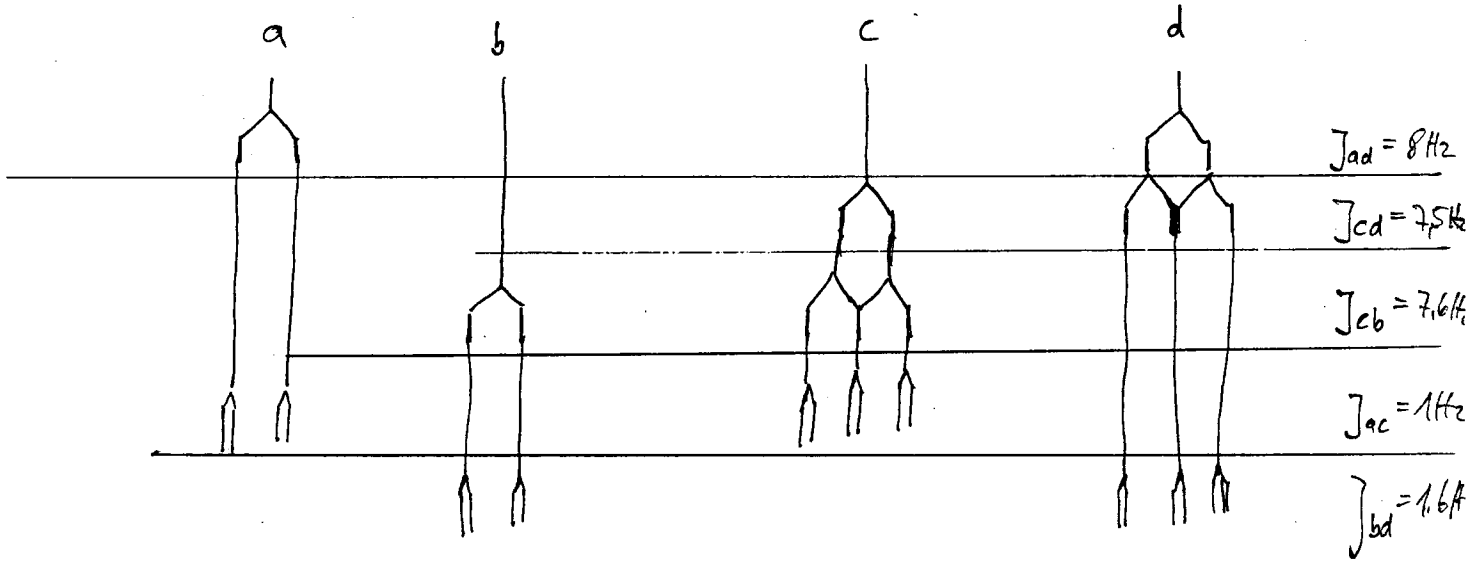
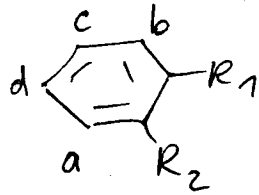
$$7.49 \text{ ppm} = 2248 \text{ Hz} \Rightarrow 1 \text{ ppm} = 300 \text{ Hz} \Rightarrow 300 \text{ MHz - Gerät} \quad (1 \text{ P})$$

6. Wie würde die Vergrößerung auf Seite 3 ausschauen, wenn das Spektrum auf einem 1200 MHz-Gerät aufgenommen worden wäre? Zeichnen Sie mit einem Farbstift die Achse und das Peak-Picking neu. (Prinzip muß erkennbar sein.) (2 P)

1200 MHz: Achse in ppm bleibt gleich  
Peakpicking in Hz:  $\times 4$

6. Wie würde die Vergrößerung auf Seite 3 ausschauen, wenn das Spektrum auf einem 1200 MHz-Gerät aufgenommen worden wäre? Zeichnen Sie mit einem Farbstift die Achse und das Peak-Picking neu. (Prinzip muß erkennbar sein.) (2 P)





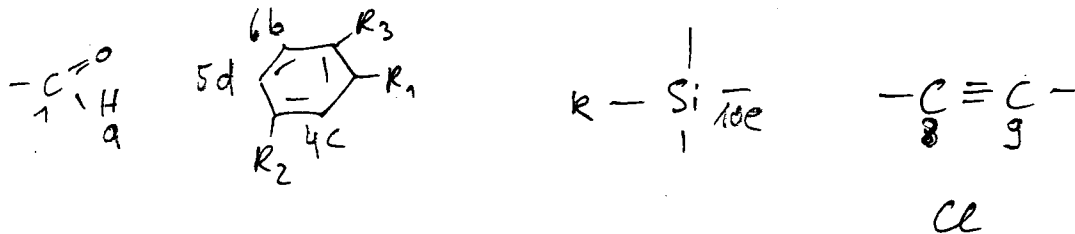
7.49 ppm = 2248 Hz

1200 MHz:

**Frage 2: (18 Punkte)**

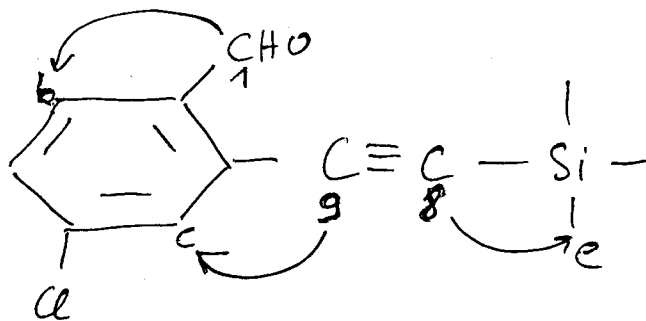
Auf Seite 5 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{12}H_{13}ClOSi$ .

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (7 P)



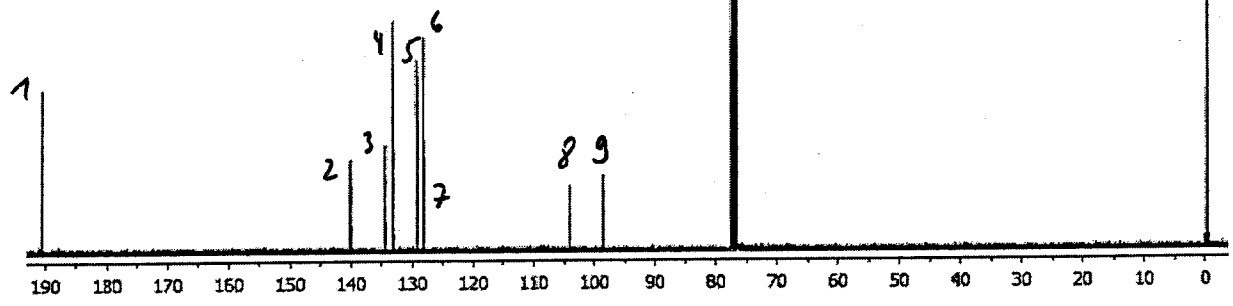
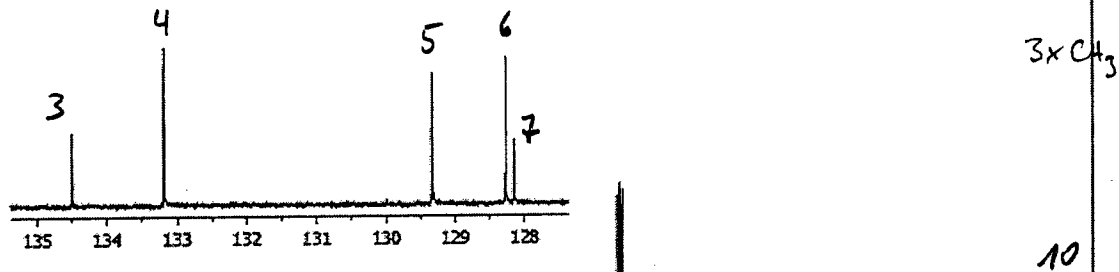
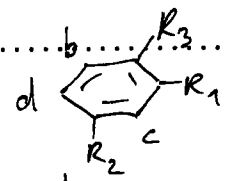
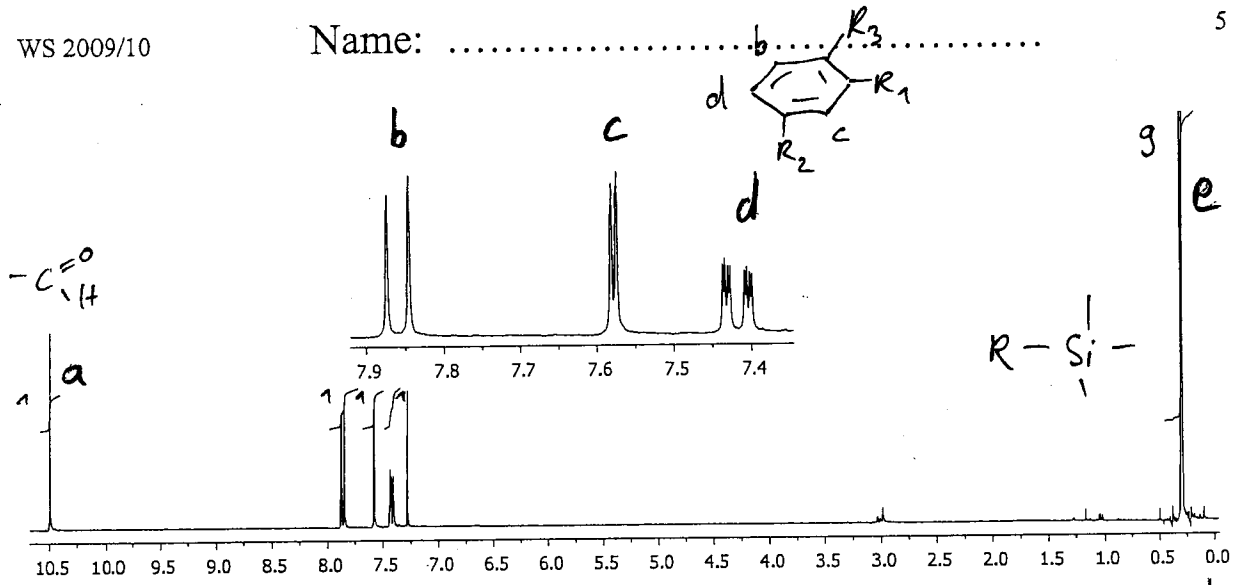
2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu, um Frage 3 beantworten zu können. (7 P)

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

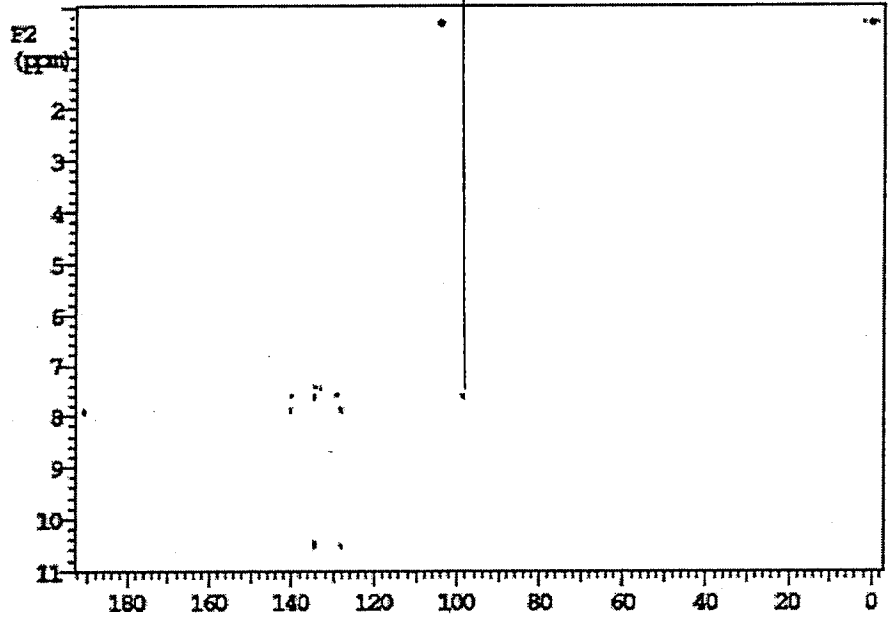
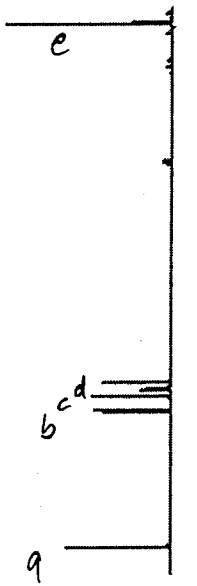
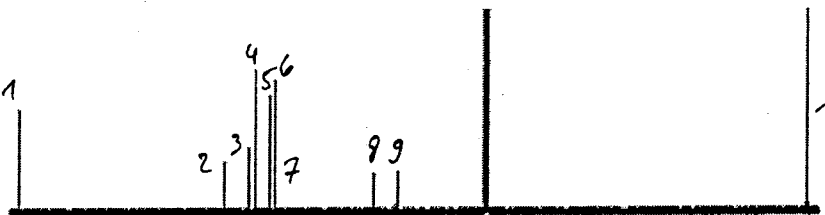
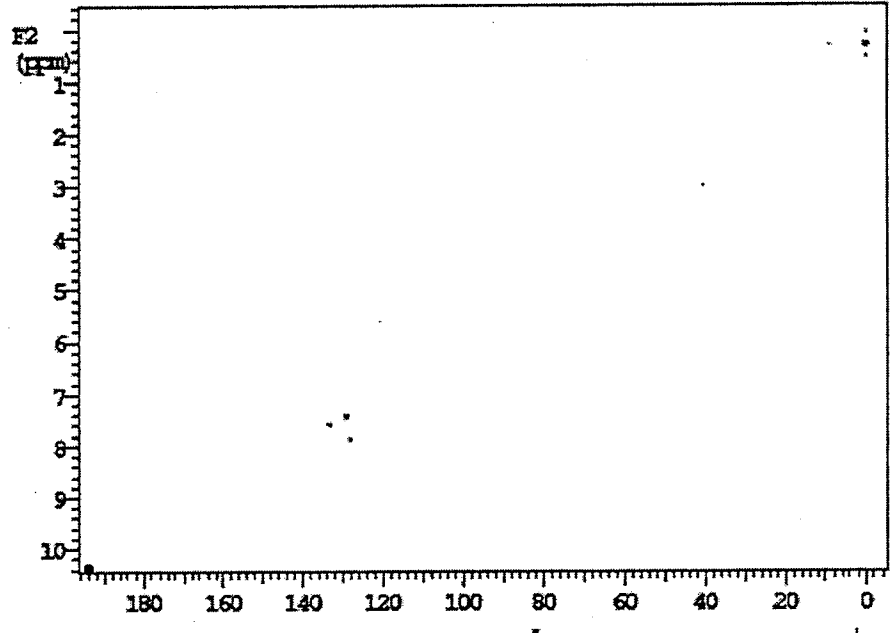
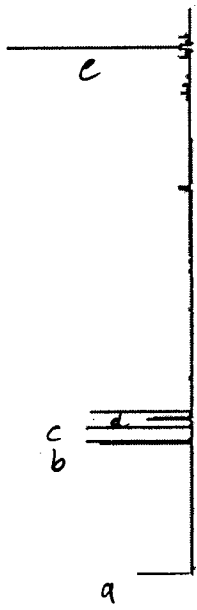
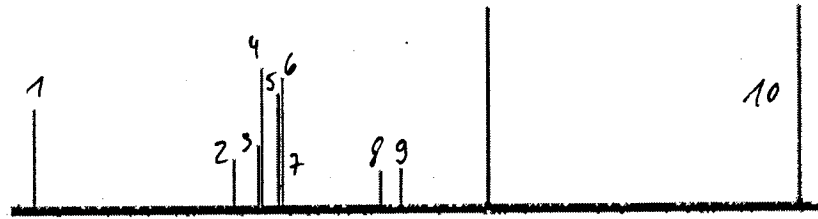


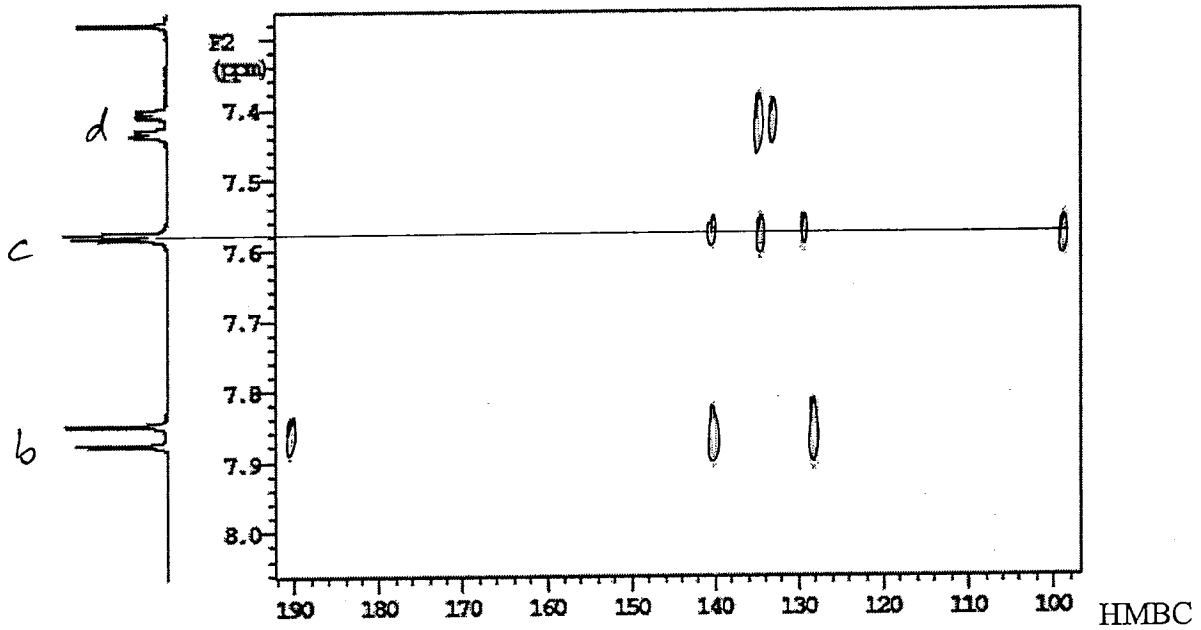
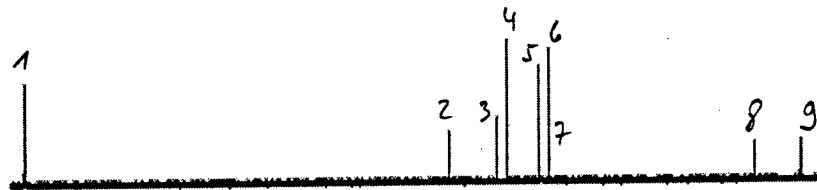
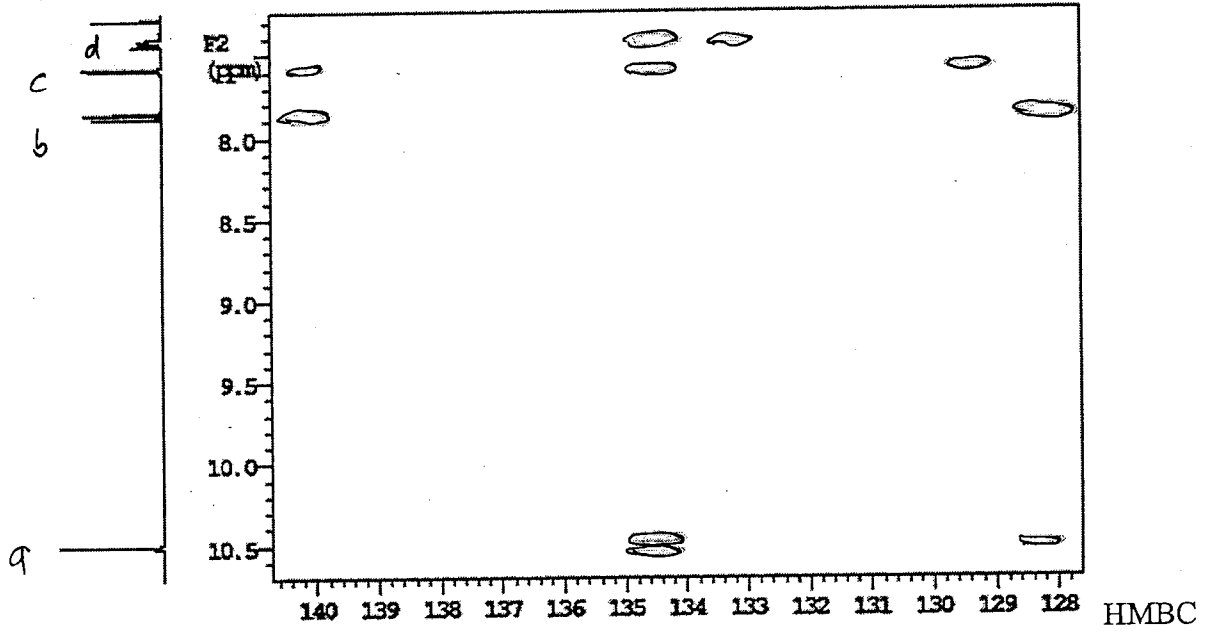
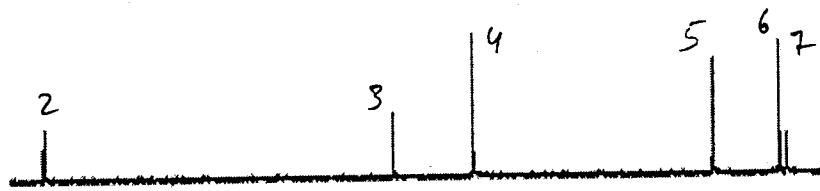
4. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbare Kopplung der C-Atome 1, 8 und 9 in Ihr gefundenes Molekül ein und füllen Sie folgende Tabelle aus. (3 P)

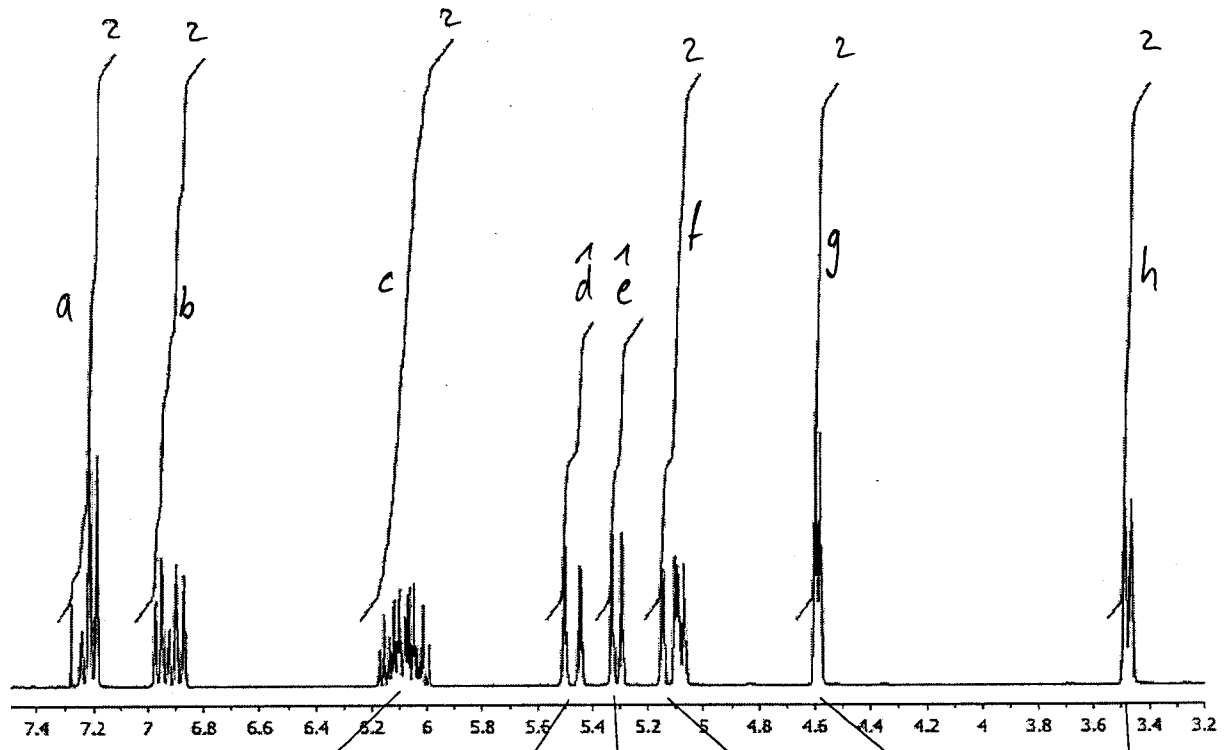
$^{13}C$	$^1H$	$^nJ_{CH}$
1	b	$^3J_{CH}$
8	e	$^3J$
9	c	$^3J$



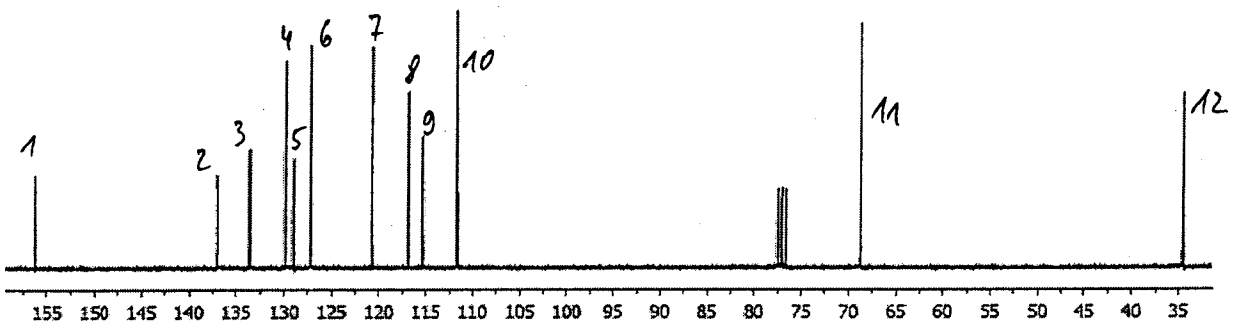
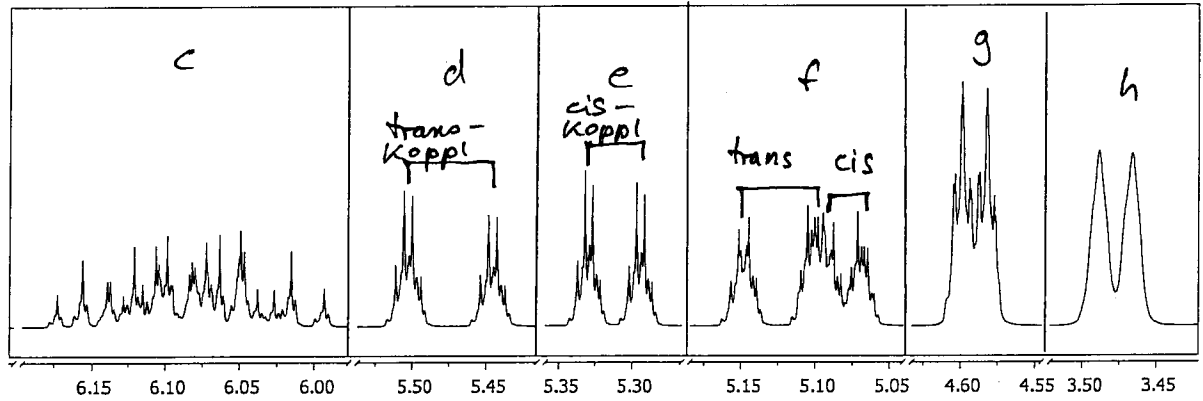
$\text{C(=O)H}$   
 $\text{Aromat}$   
 $\text{-C}\equiv\text{C-}$





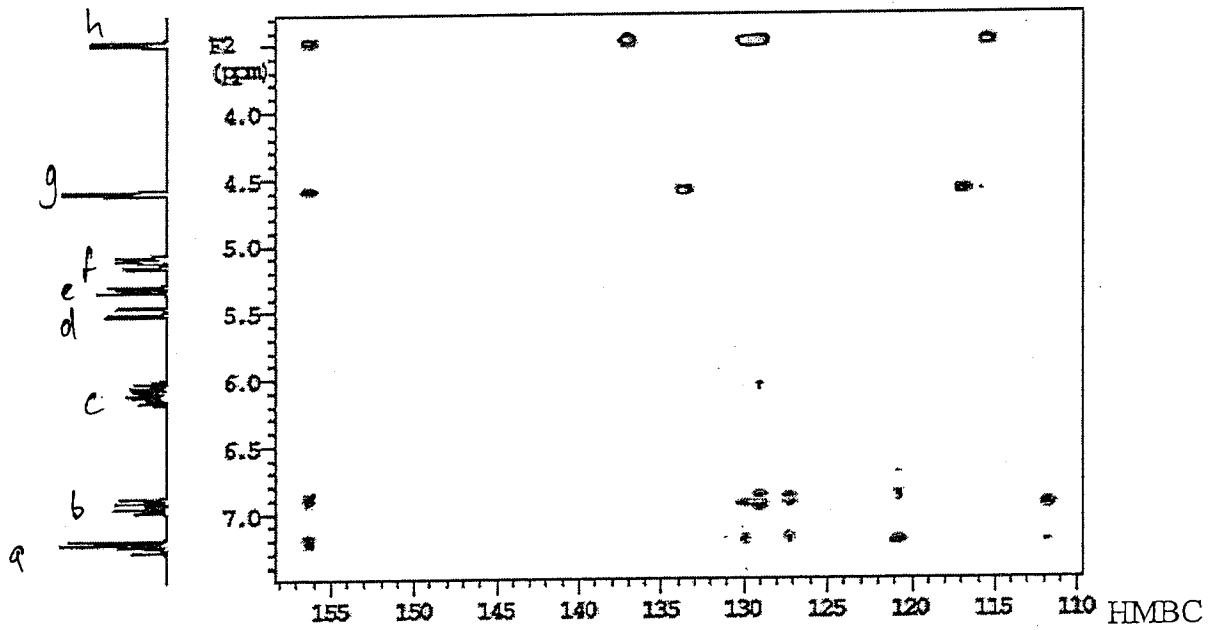
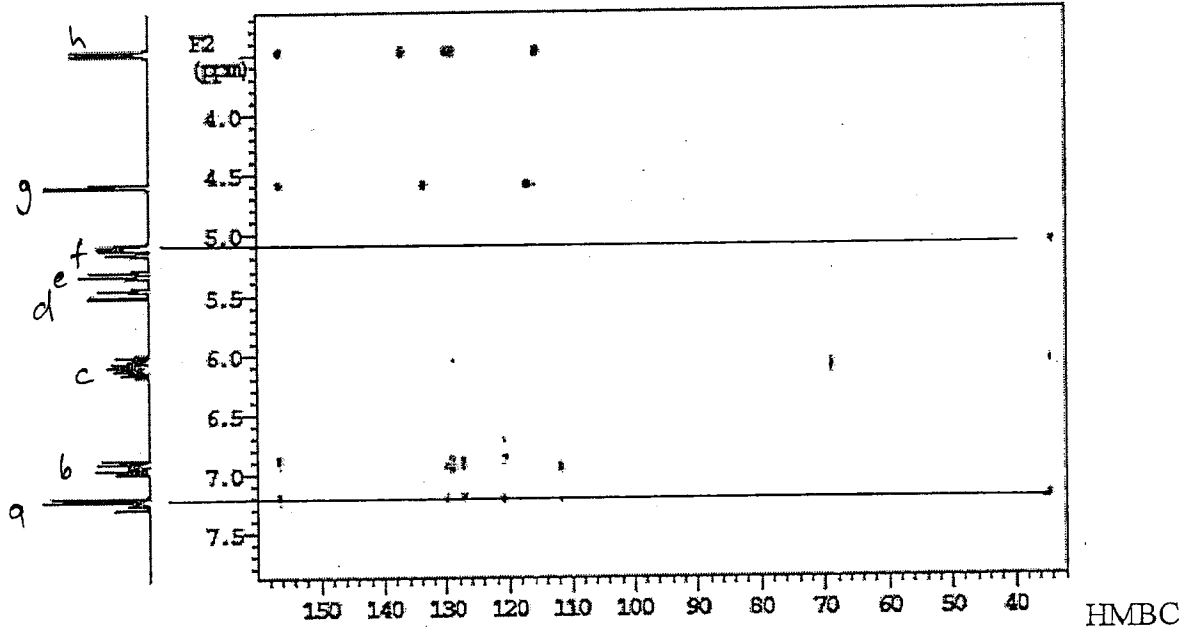
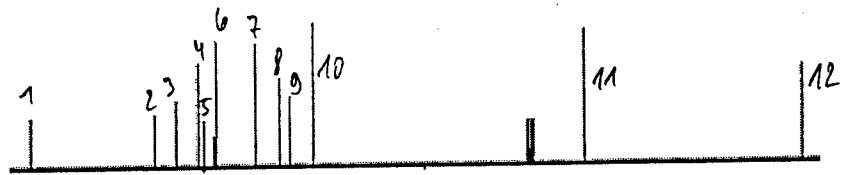


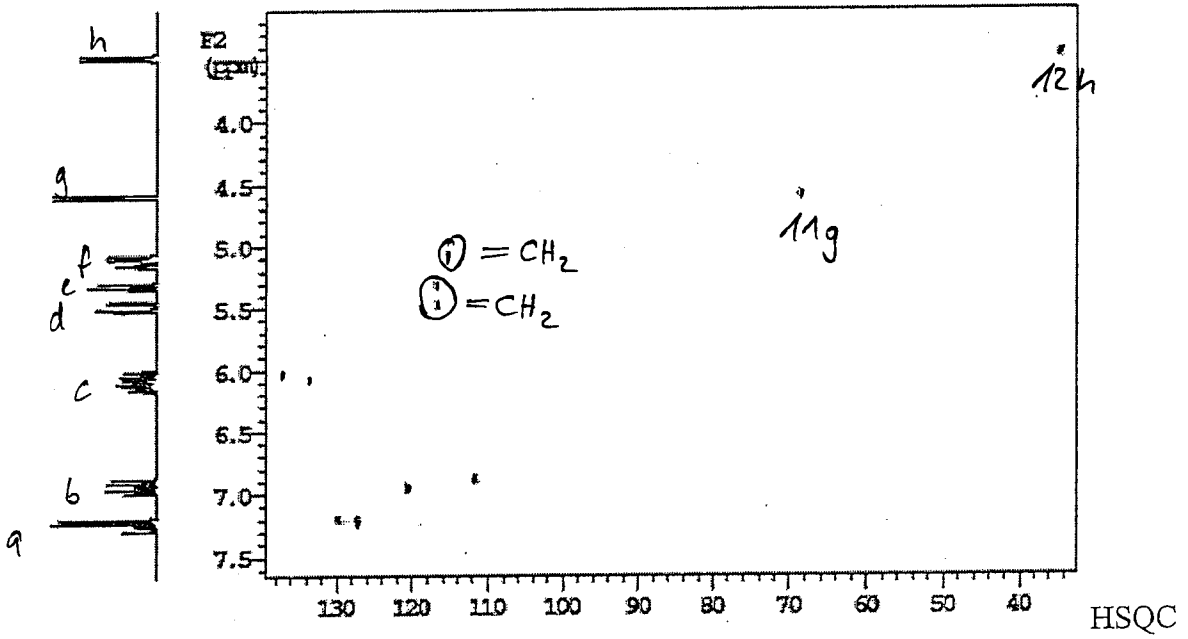
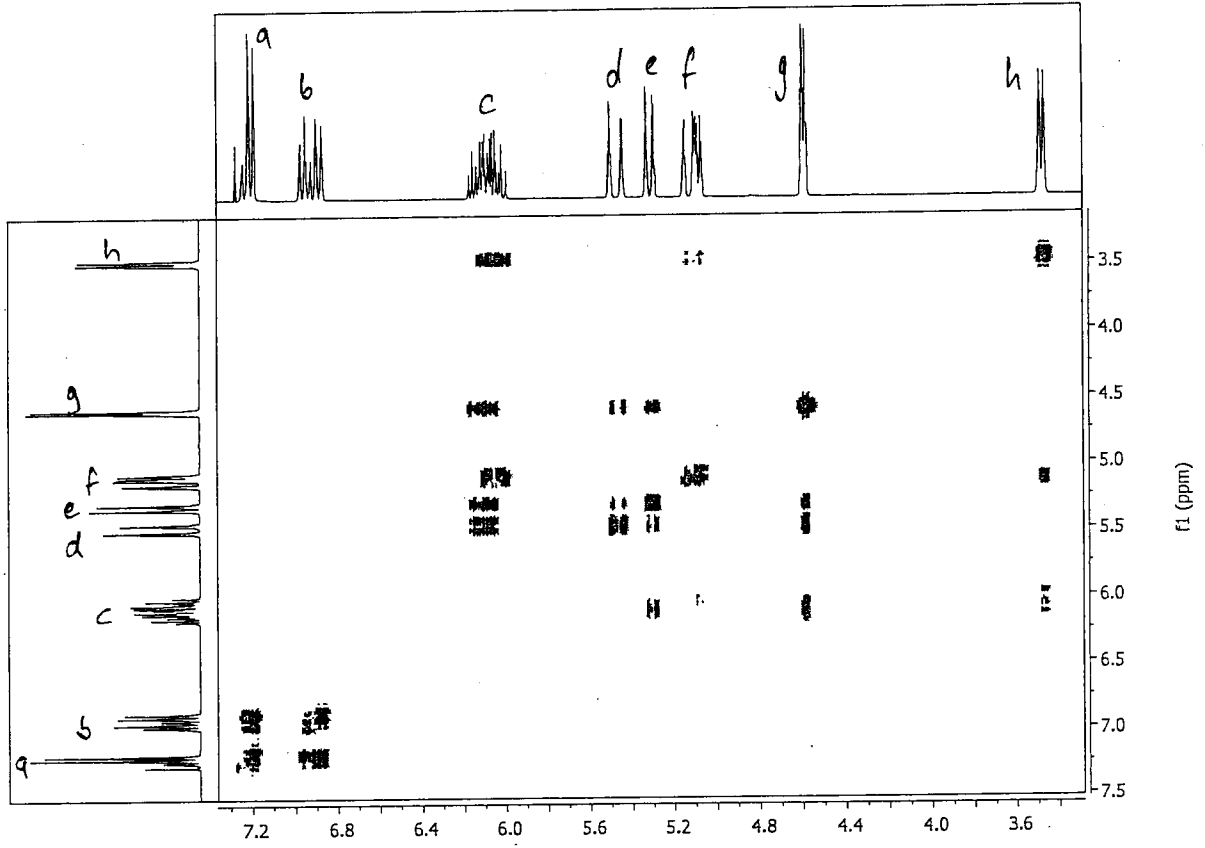
Vergrößerungen



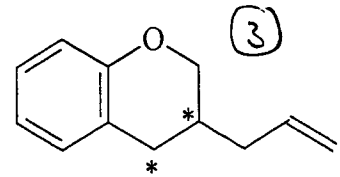
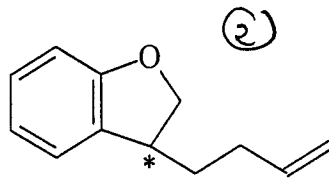
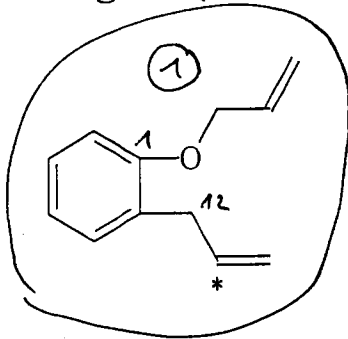
2 Signale







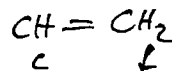
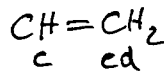
**Frage 3: (17 Punkte)**



1. Um welche Substanz handelt es sich? (mit ausführlicher Begründung – mind. 2 stichhaltige Gründe) (5 P)

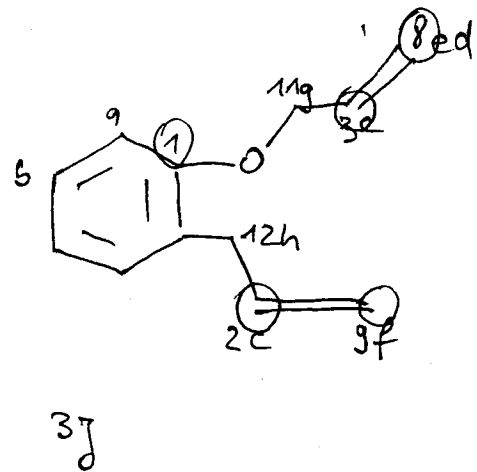
Substanz 1:

- in aliphatischen Bereich vom <sup>13</sup>C sind nur 2 Signale  
 Subst. 2 müsste 4 Signale haben  
 Subst. 3 " " " "
- es sind 2 CH=CH<sub>2</sub> vorhanden

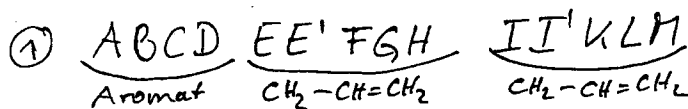


2. Ordnen Sie die C-Atome 1,2,3, 8 und 9 zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung. HMBC: Füllen Sie für diese C-Atome folgende Tabelle aus. (5 P)

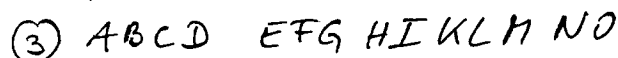
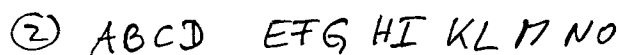
<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>n</sup> J <sub>CH</sub>
1	g, h, a	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
1	b	<sup>2</sup> J
2	h	<sup>2</sup> J
3	g	<sup>2</sup> J
8	g	<sup>3</sup> J



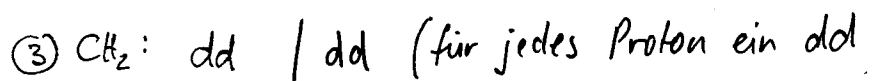
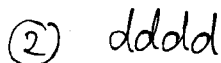
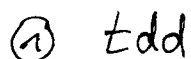
3. Bestimmen Sie die Spinsysteme der Protonen von obigen 3 Substanzen (3 P).



oder ABCD E<sub>2</sub>FGH J<sub>2</sub>KLM  
 → 3 getrennte Spinsysteme,  
 da keine Kopplung

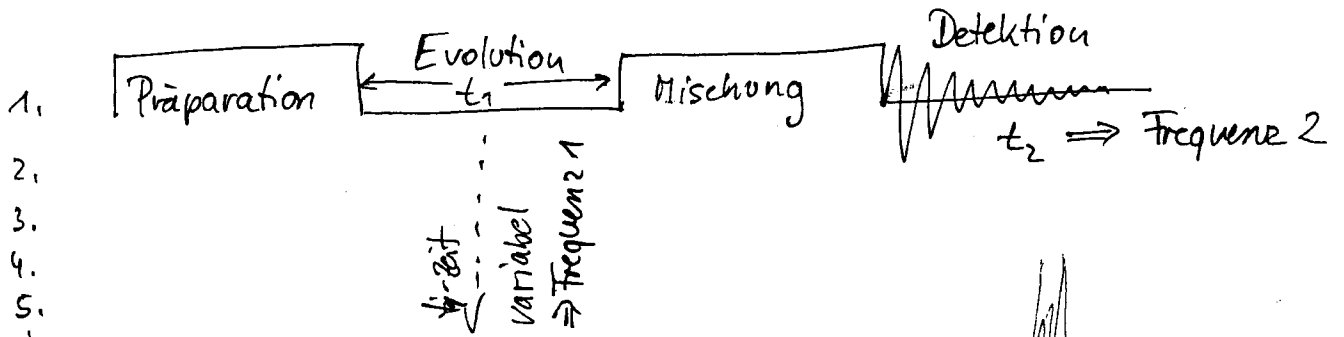


4. Geben Sie das Splitting-Muster für die mit \* gekennzeichneten Protonen an (z. B ddt) (4 P)



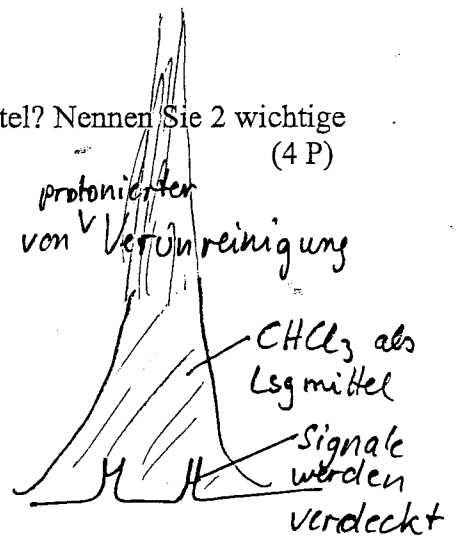
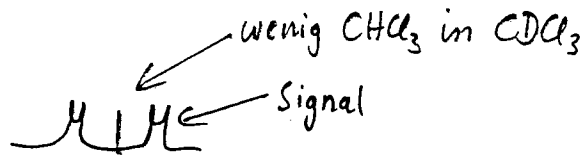
### Frage 4: Theorie (17 Punkte)

- Wie laufen 2D-Messungen prinzipiell ab? Wie entstehen die 2 Achsen für Frequenz 1 und 2? (3 P)



- Warum verwendet man in der NMR deuterierte Lösungsmittel? Nennen Sie 2 wichtige Gründe und erläutern Sie (event. an einem Beispiel.) (4 P)

- kleines Lösungsmittel-Signal im  $^1\text{H}$  im Lsgmittel



- Kontrolle der Homogenität des Magnetfeldes

$^{13}\text{C}$ -Spektren werden 1000-2000 mal gemessen und addiert.

- messung
- messung
- ...

Das Signal der Substanz muß immer an der gleichen Stelle kommen, Rauschen ist statistisch verteilt.

=> Signal "wächst", Rauschen bleibt.



aber nur, wenn Signal an gleicher Stelle

Durch eine gleichzeitige D-Messung kann das Gerät Veränderungen im Magnetfeld feststellen und korrigieren.

3.  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ -entkoppelte) Spektren

- a) Was bedeutet ,entkoppelt'? Was tut man dabei? (2 P)
- b) Welche Vor-/bzw. Nachteile haben sie? (2 P)
- c) Was passiert, wenn man nicht ,entkoppelt'? (mit Beispiel) (2 P)

a) Normalerweise würden Protonen die  $^{13}\text{C}$ -Signale aufspalten.  
 bei  $^1\text{H}$ -entk.  $^{13}\text{C}$ -Sp. strahlt die Maschine während der gesamten Messung auf die Protonen ein und verhindert so die Kopplung und damit die Aufspaltung

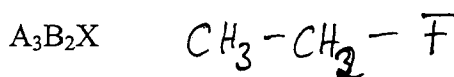
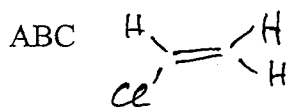
b) Vorteil: • Das Spektrum wird übersichtlicher, da für jedes C-Atom ein Signal da ist. Die Intensität steigt.  $\rightarrow$  kürzere Messzeit  
 Signale von C- $\delta$ , an denen ein H sitzt, werden verstärkt ( $\rightarrow$  kürzere Messzeit)

Nachteil: Die Information, wie das C gebunden ist, geht verloren.  
 Ist es eine  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}$ -Gruppe

c) man sieht die Kopplung z.B.  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$

		$^1\text{H}(\text{entk.}) \ ^{13}\text{C}$
60	20	
		$^1\text{H}(\text{gek.}) \ ^{13}\text{C}$

4. Geben Sie je ein Beispiel für folgende Spinsysteme. (4 P)



$\text{A}_3\text{A}_3'\text{B}_2\text{B}_2'$

$\text{A}_6\text{B}_4$

