SS13 Name .....

Matrikelnr.: Bonuspunkte

Spektroskopie II (NMR)
SS 2013 Klausur

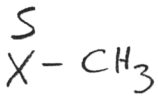
5.8.2013

Frage 1: (9 Punkte)

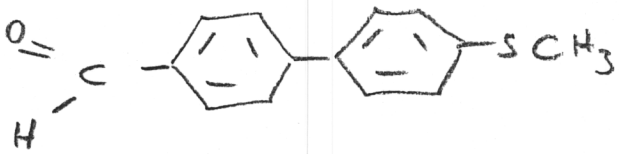
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{14}H_{12}SO$.

DBA = $1 + \frac{1}{2}(28 - 12) = 9$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des ^{1}H- und ^{13}C-Spektren? (5 P)



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



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

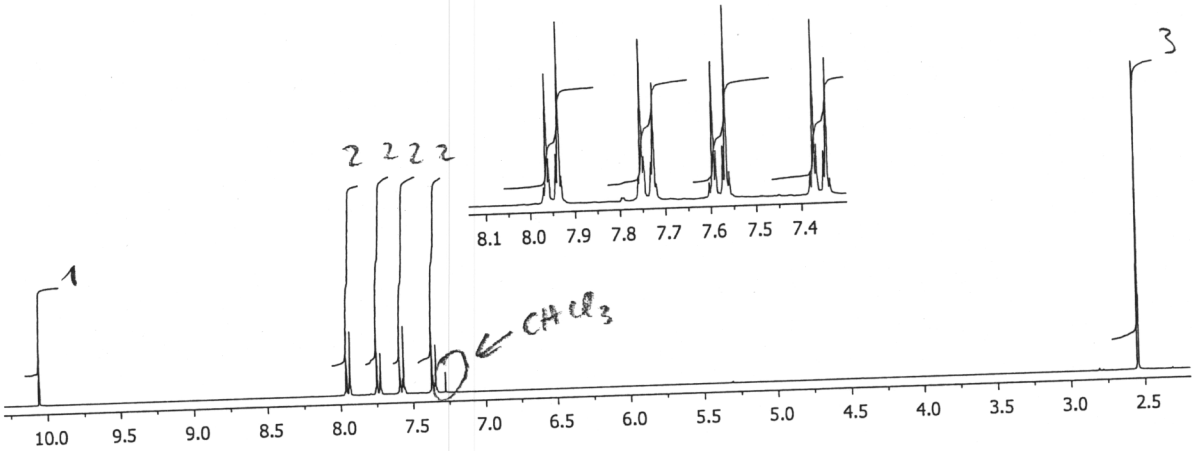
A MM' NN' OO' PP' X_3

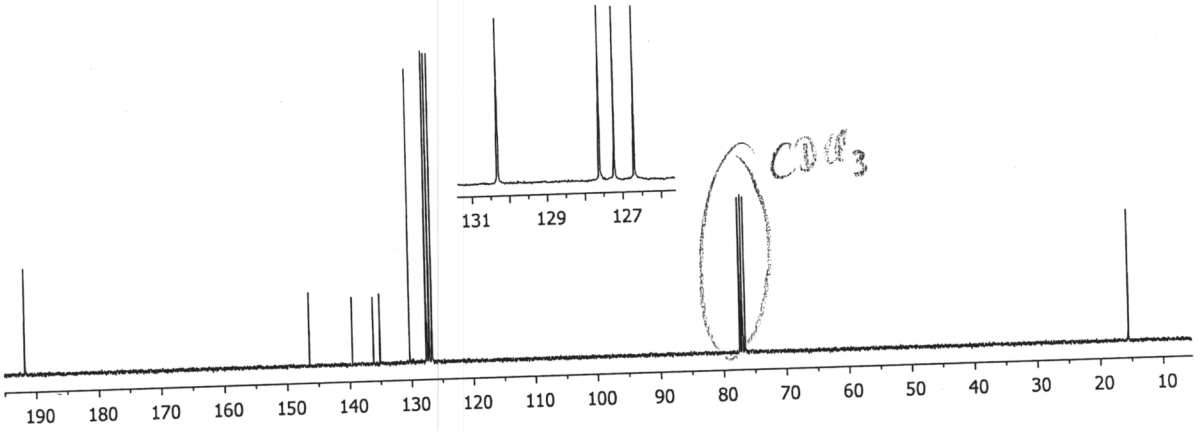
4. Die Substanz wurde in CDCl3 (99,9%) gelöst. Markieren Sie die Lösungsmittelsignale und erklären Sie sie. (2 P)

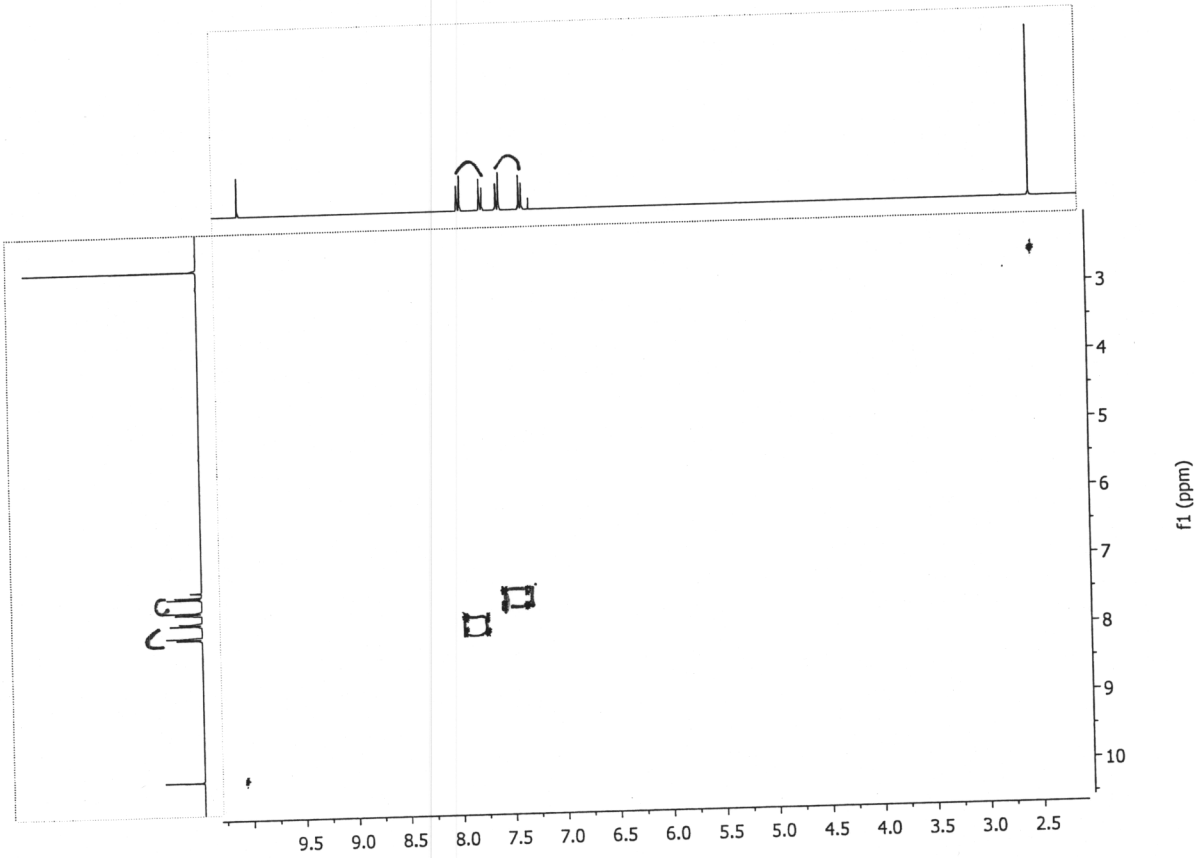
^{1}H: $CHCl_3$: 0,1 % Verunreinigung im Lösungsmittel, kein Kopplungspartner → Singulett

^{13}C: $CDCl_3$ I(D) = 1 $2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 = 3$ (Triplett

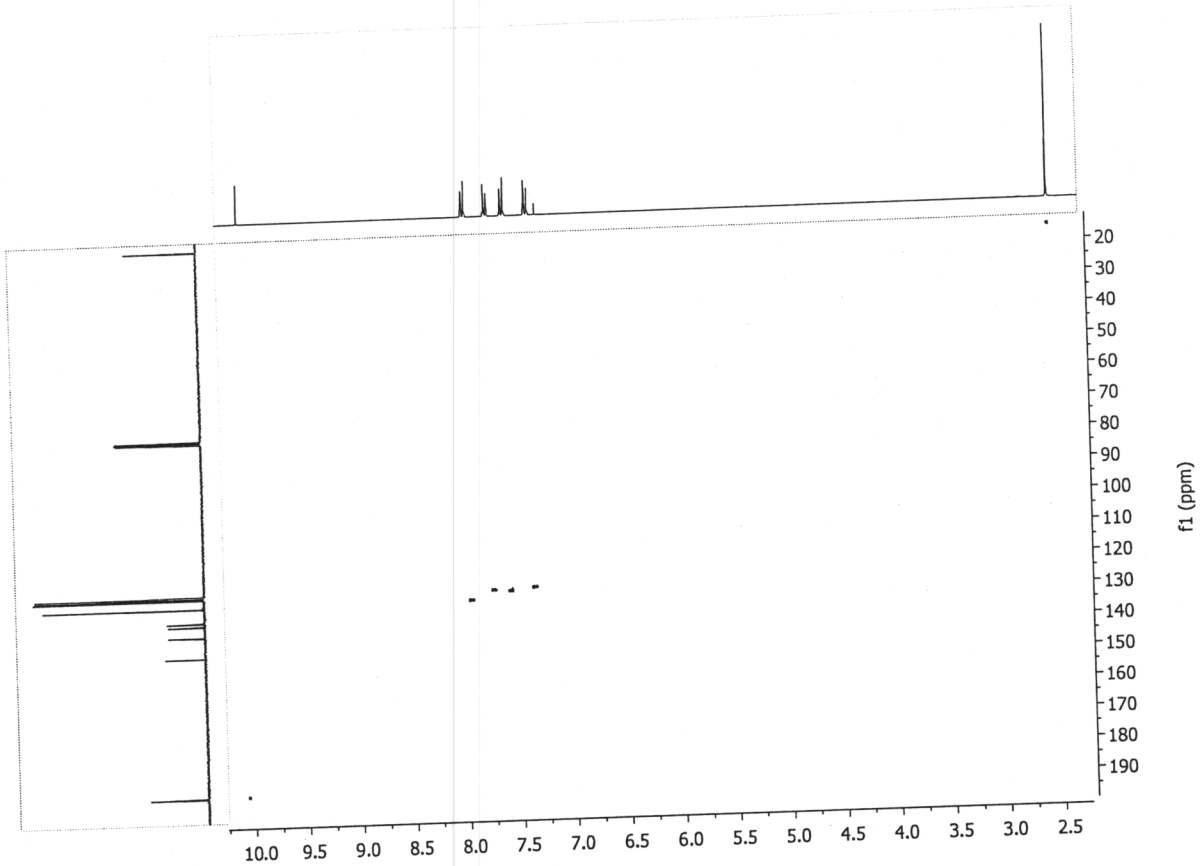
SS13 Name: .....


1
2 2 2 2
3
CHCl3
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5
8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4


CDCl3
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10
131 129 127


f1 (ppm)
3 4 5 6 7 8 9 10
9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5

SS13 Name: .....


20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
f1 (ppm)
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5

SS13 Name: .....

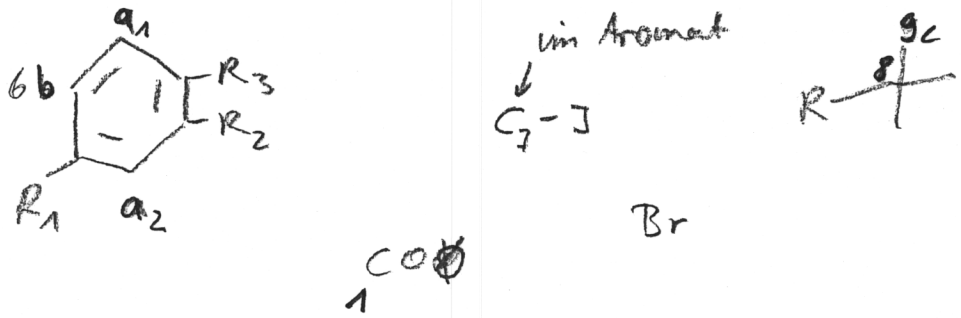
Frage 2: (22 Punkte)

Auf den nächsten Seite sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{12}O_2BrI$.

DBA = 1 + ½ (22 − 12 − 2) = 5

(4 P)

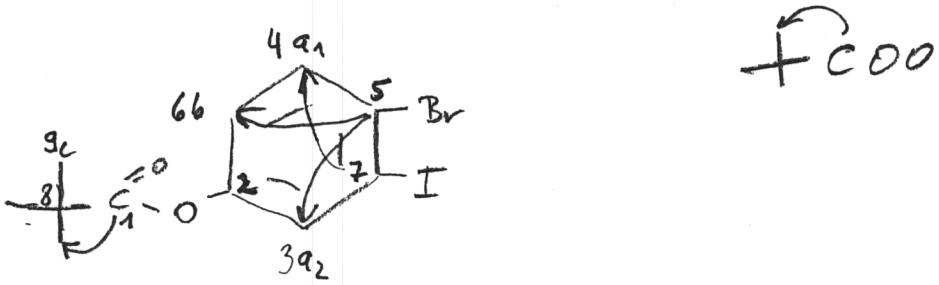
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren?



2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu.

(1 P)

3. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an.



(9 P)

4. Ordnen Sie alle Signale zu.

5. Zeichnen Sie die wichtigen Kopplungen aus dem HMBC, die die Anordnung der Substituenten beweisen, in Ihr Molekül ein.
Event. brauchen Sie zur genauen Strukturbestimmung auch die Inkrementen-Rechnung. Wenn ja, dann schreiben Sie die Rechnung zum Beweis Ihrer Struktur mit auf.

(5 P)

128,5 − 34,1 + 0,4 (OCOCH3) + 3,2 (Br) = ~~91,6~~ 98? ppm

7 → a1 ; rechts, da J (−34,1 in ipso)

5 → a2, b

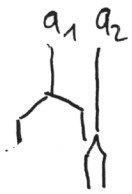
2 → a1, b ($^2J_{CH}$!) links, da −OCOCH3 (+22,4 in ipso!)

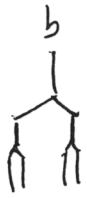
128,5 + 22,4 + 1,6 (J) − 1,6 (Br) = 150,9 ppm

1 → c

SS13 Name: .....

6. Erklären Sie die Aufspaltung die aromatischen Protonen, indem Sie einen Splittingschlüssel incl. den Kopplungskonstanten über das Spektrum zeichnen. (1Hz = 1mm) (3 P)

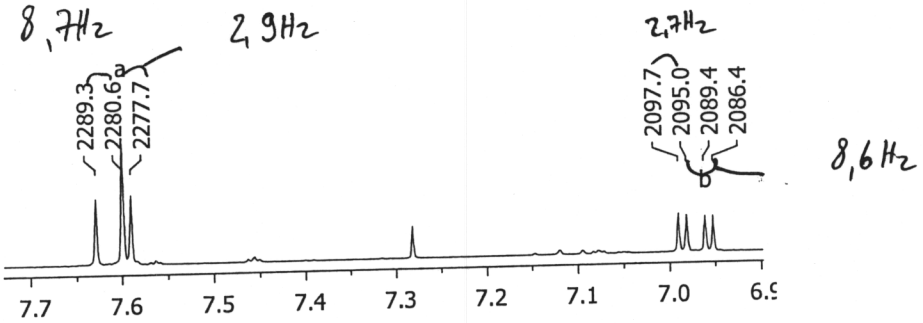


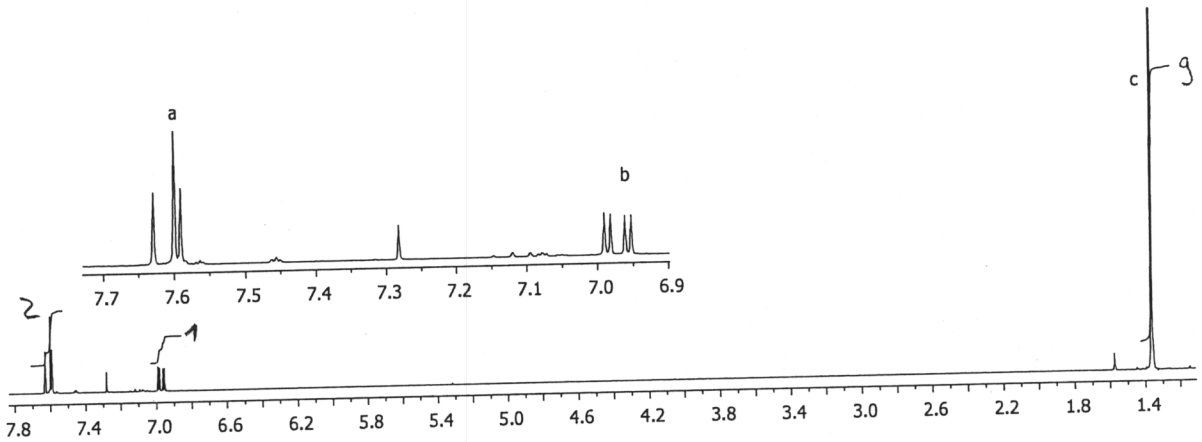


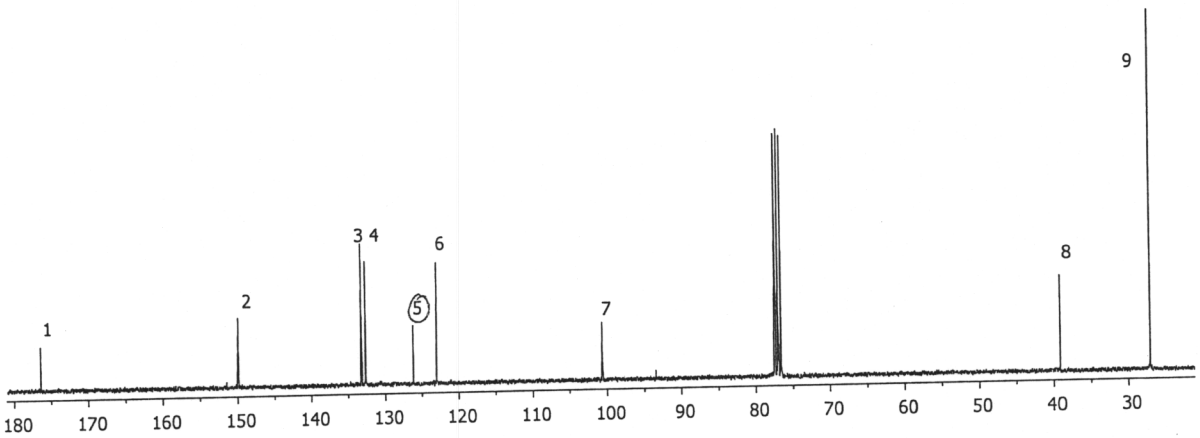
$J_{a_1b} = 8{,}6\ Hz$

$J_{a_2b} = 2{,}8\ Hz$

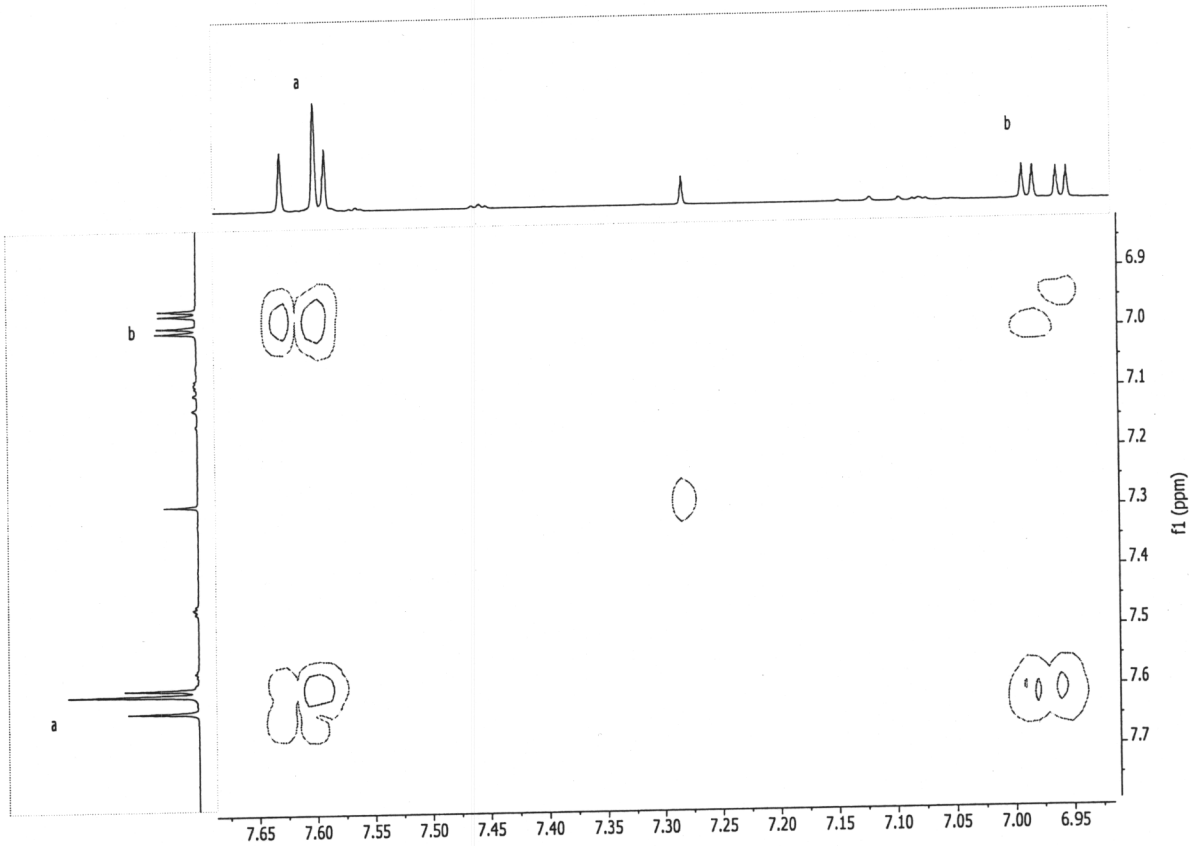
hier überlagern sich 2 Signale

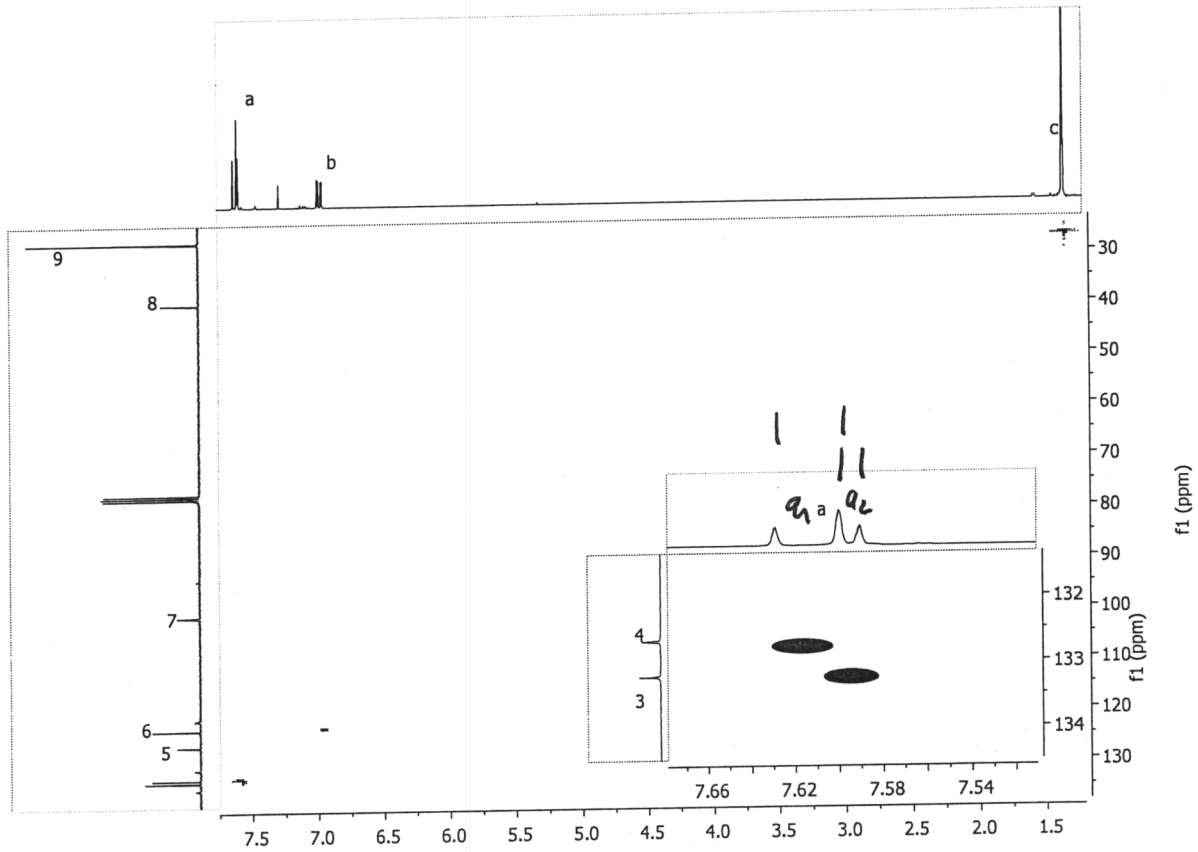




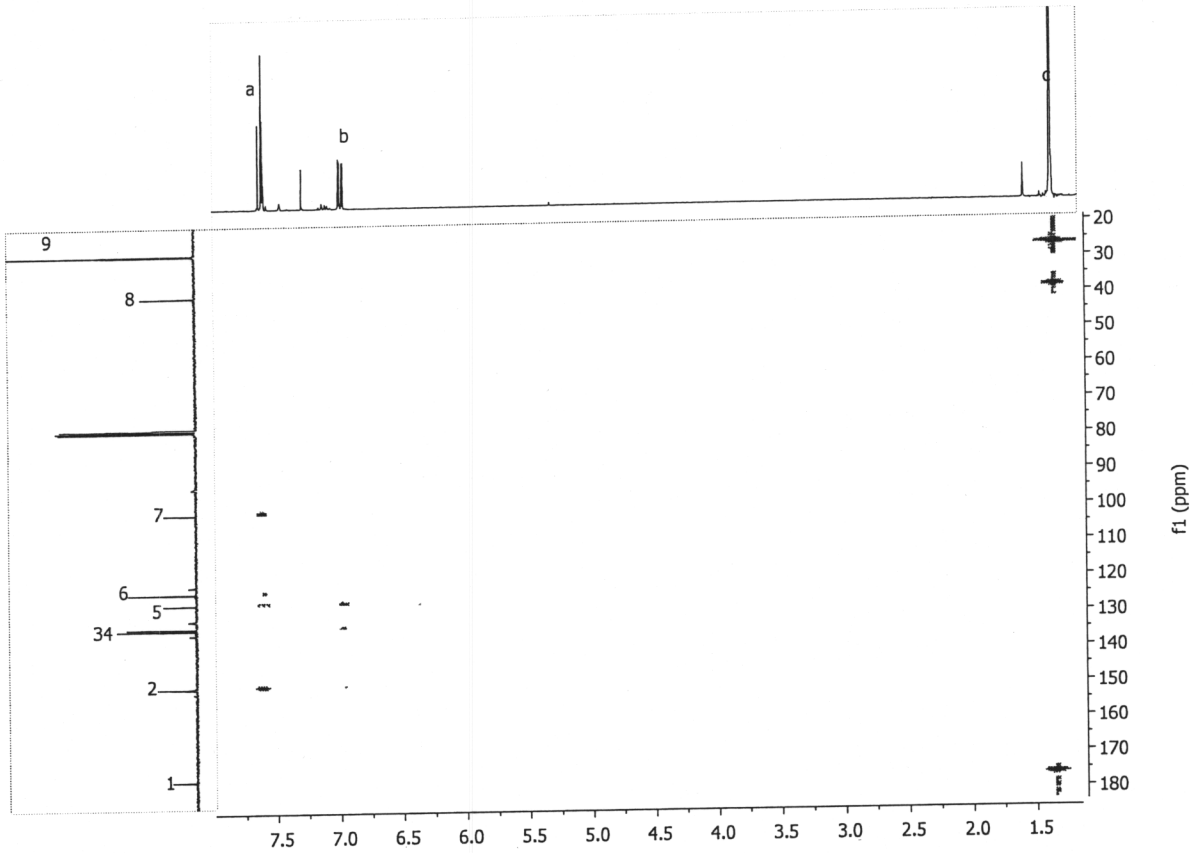


SS13 Name: .....

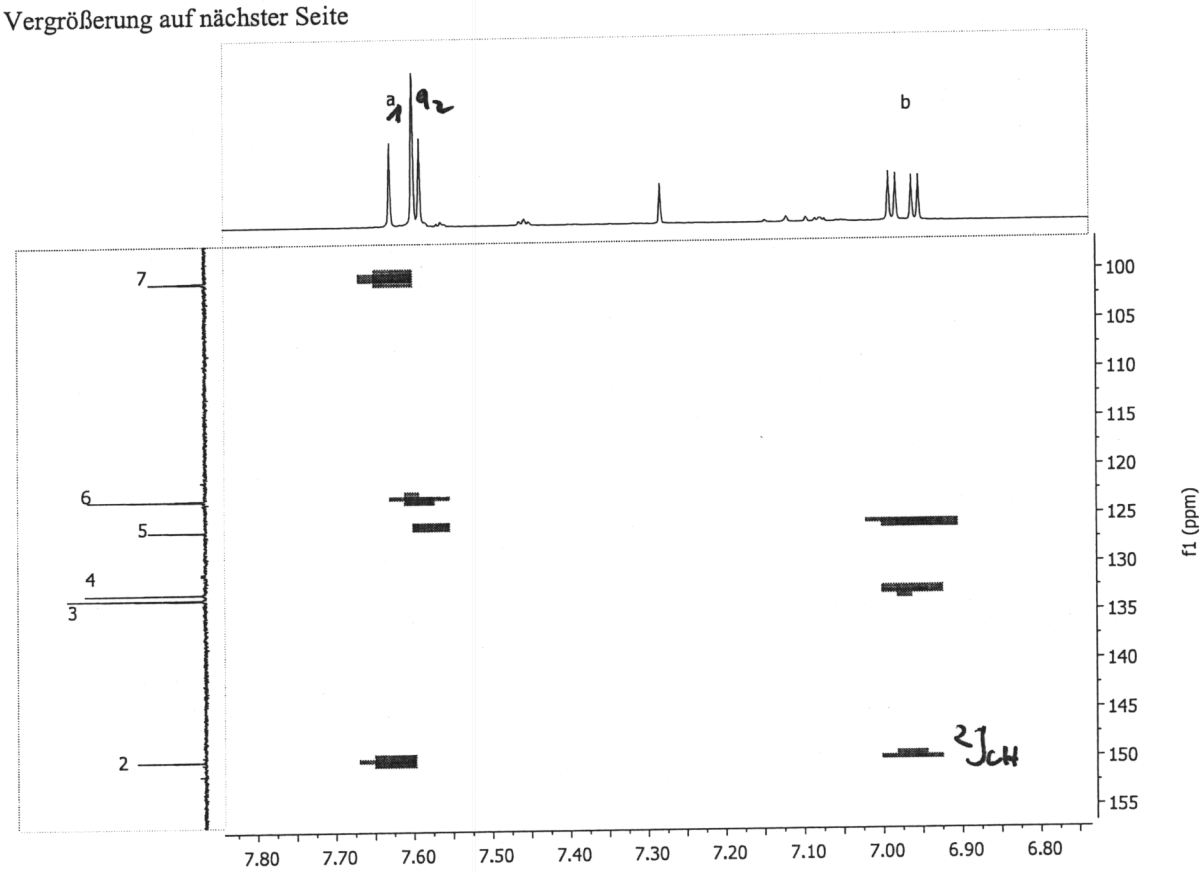

a
b
b
a
6.9
7.0
7.1
7.2
7.3
7.4
7.5
7.6
7.7
f1 (ppm)
7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15 7.10 7.05 7.00 6.95


a
b
c
9
8
7
6
5
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
f1 (ppm)
a
4
3
132
133
134
7.66 7.62 7.58 7.54
7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5

SS13 Name: .....

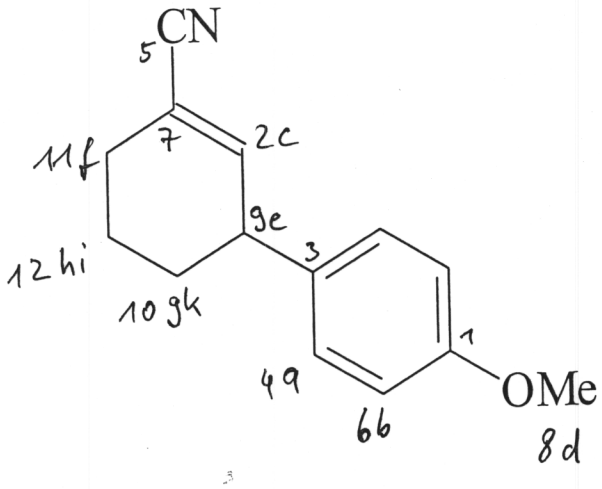


Vergrößerung auf nächster Seite



SS13 Name: .....

Frage 3: (13 Punkte)



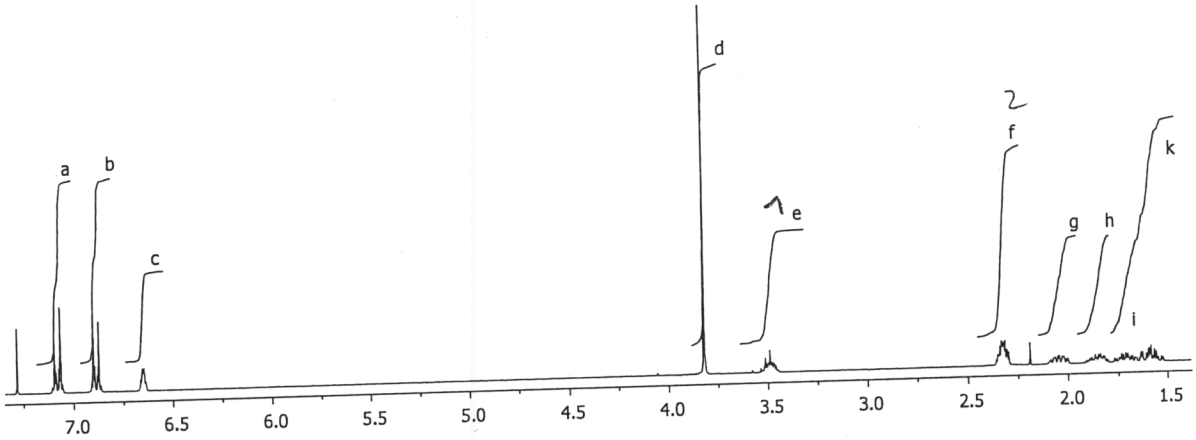
1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (12 P)
2. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (1 P)

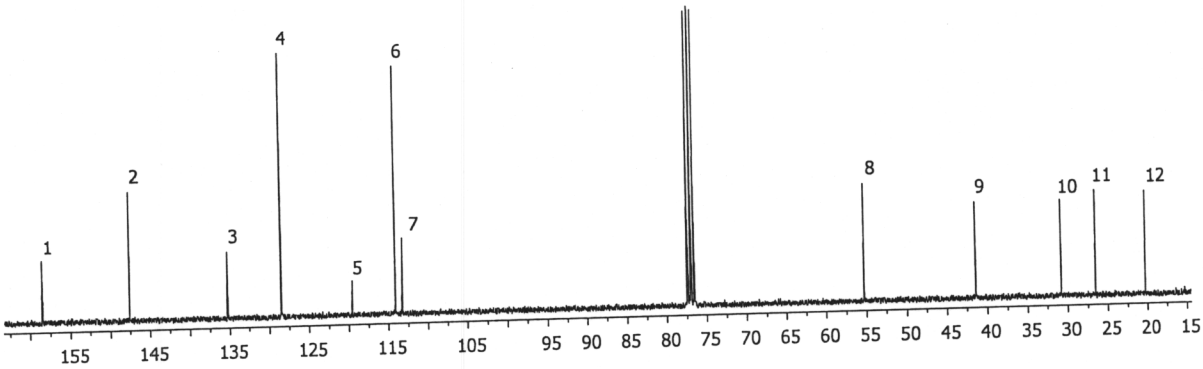
A_3 BB'CC' D E ~~F~~ G H J KL

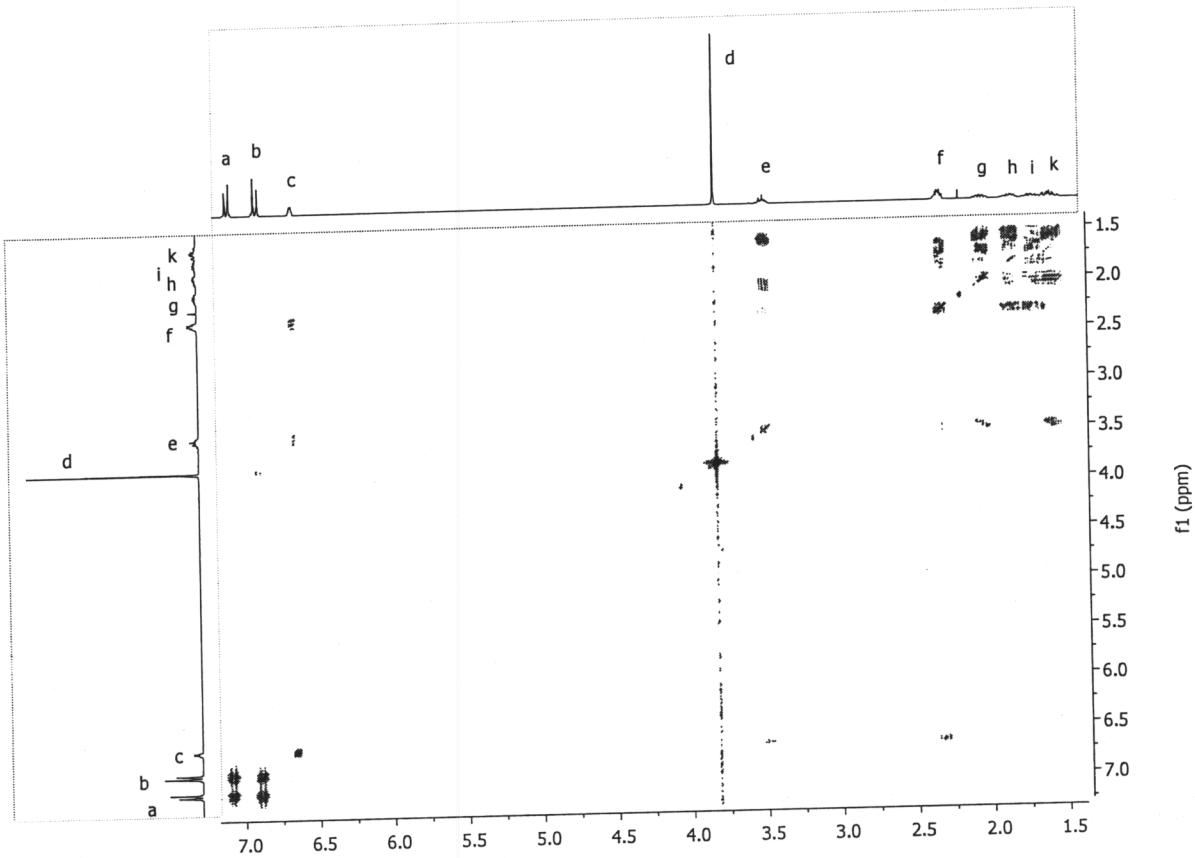
4a
6b

9e ←
10 gk
11 f ←
12 hi

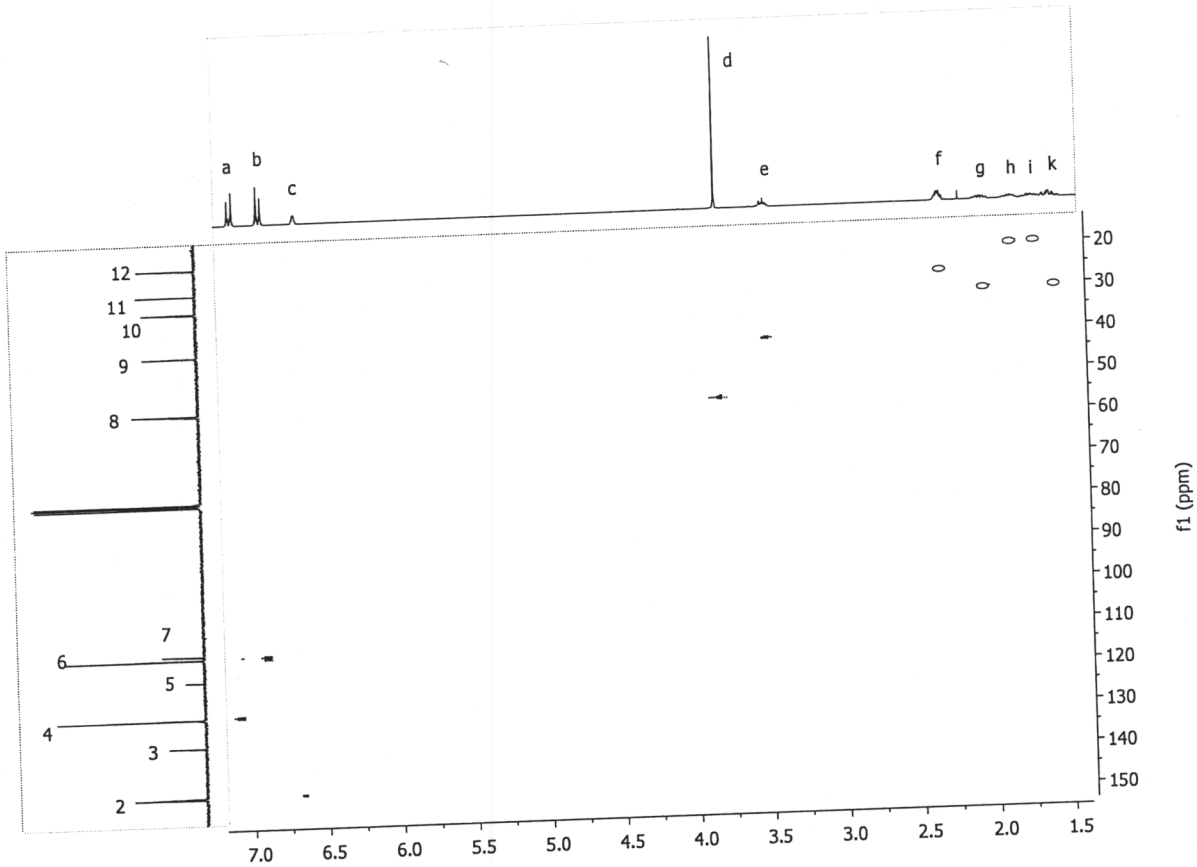
SS13 Name: .....

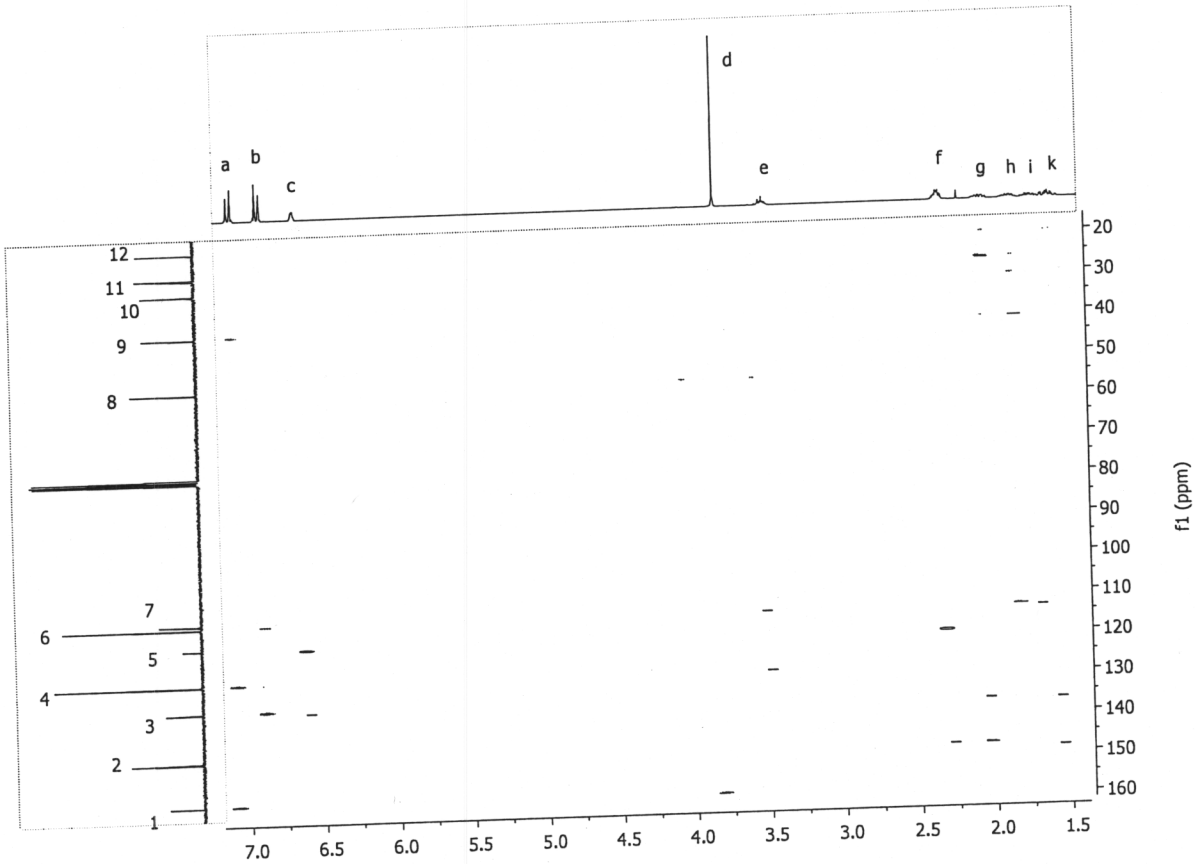

a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
155
145
135
125
115
105
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15


a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
f1 (ppm)
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0

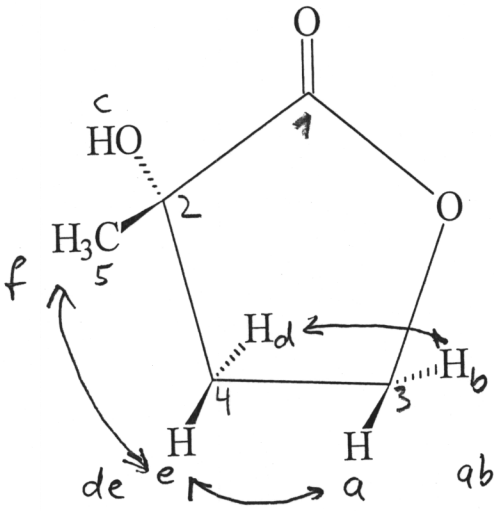
SS13 Name: .....

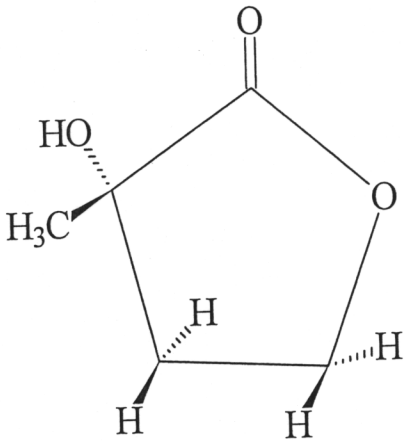

a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
f1 (ppm)


a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
f1 (ppm)

SS13 Name: .....

Frage 4: (14 Punkte)





1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (5 P)

2. Bestimmen Sie das Spinsystem (1 P)

A_3 BC DE X

3. Ich habe das 1H-Spektrum auf zwei verschiedenen Maschinen gemessen. (Seite 14) (2 P)
   - auf welchen ? (mit Berechnung)

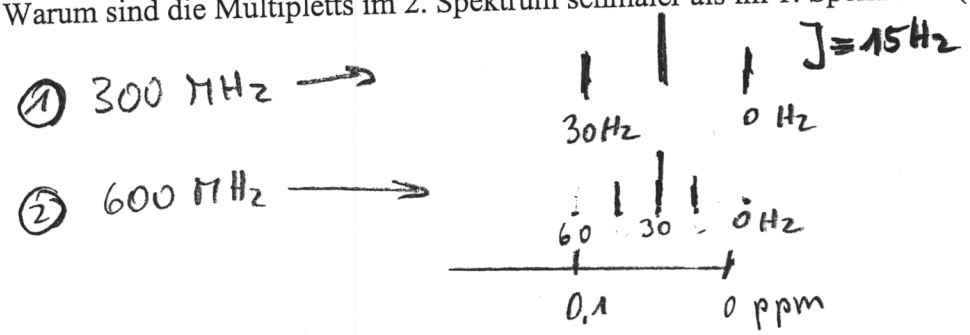
1) 1,4 ppm ≙ 425 Hz
   1 ppm = 300 Hz ⟹ 300 MHz – Maschine
2) 1,4 ppm = 845 Hz ⟹ 600 MHz – "

   - Welche Unterschiede gibt es, was bleibt gleich. (2 P)

gleich: 1) Verschiebung im ppm
2) Kopplungskonstante in Hz

unterschiedlich: Verschiebung in Hz

- Warum sind die Multipletts im 2. Spektrum schmäler als im 1. Spektrum? (2 P)

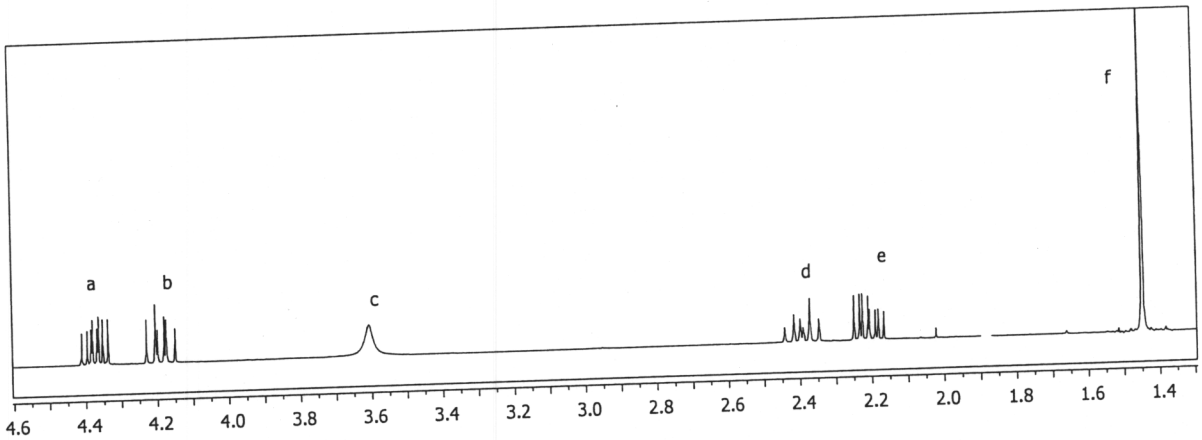


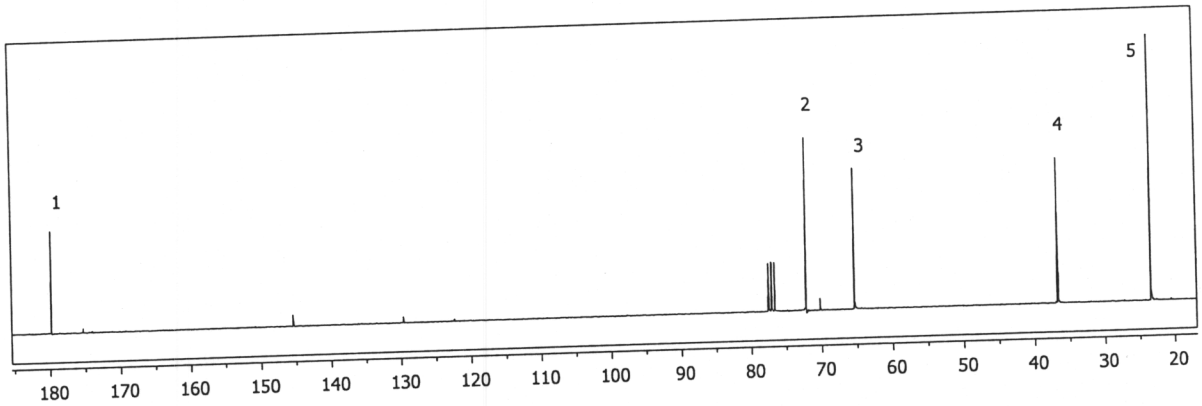
   - Welche Vorteile/Nachteile haben die beiden Maschinen (2 P)

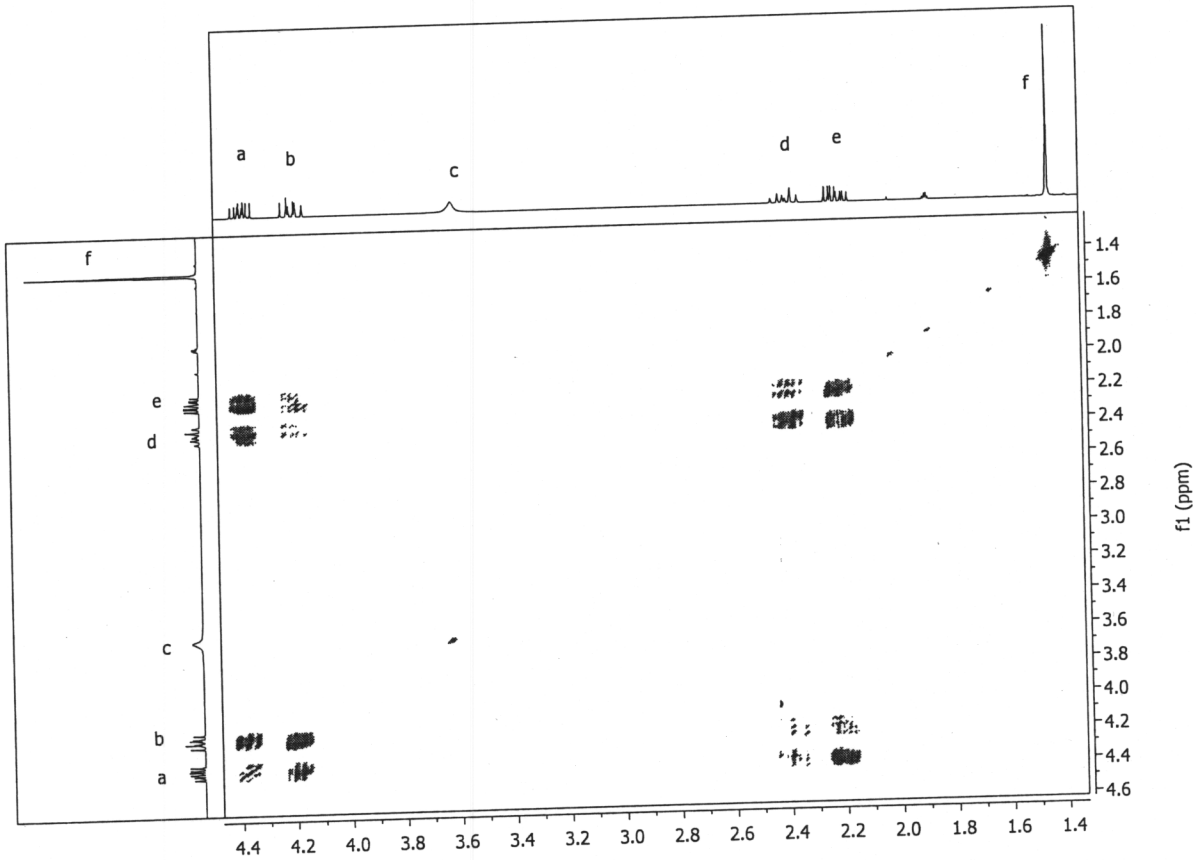
300 MHz: billiger, viel Material, kleine Moleküle

600 MHz teuer in Anschaffung, bessere Auflösung, für kleine Mengen (1 mg reicht)

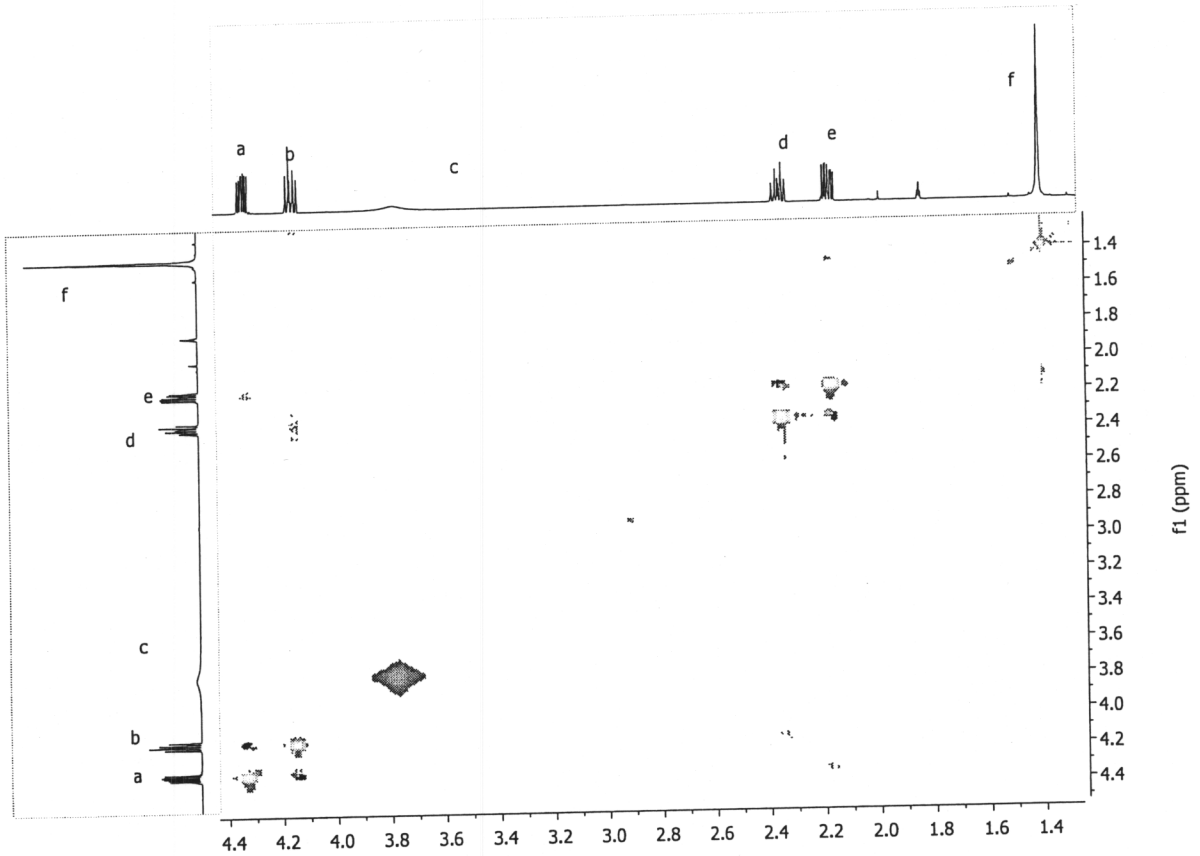
SS13 Name: .....


a
b
c
d
e
f
4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4

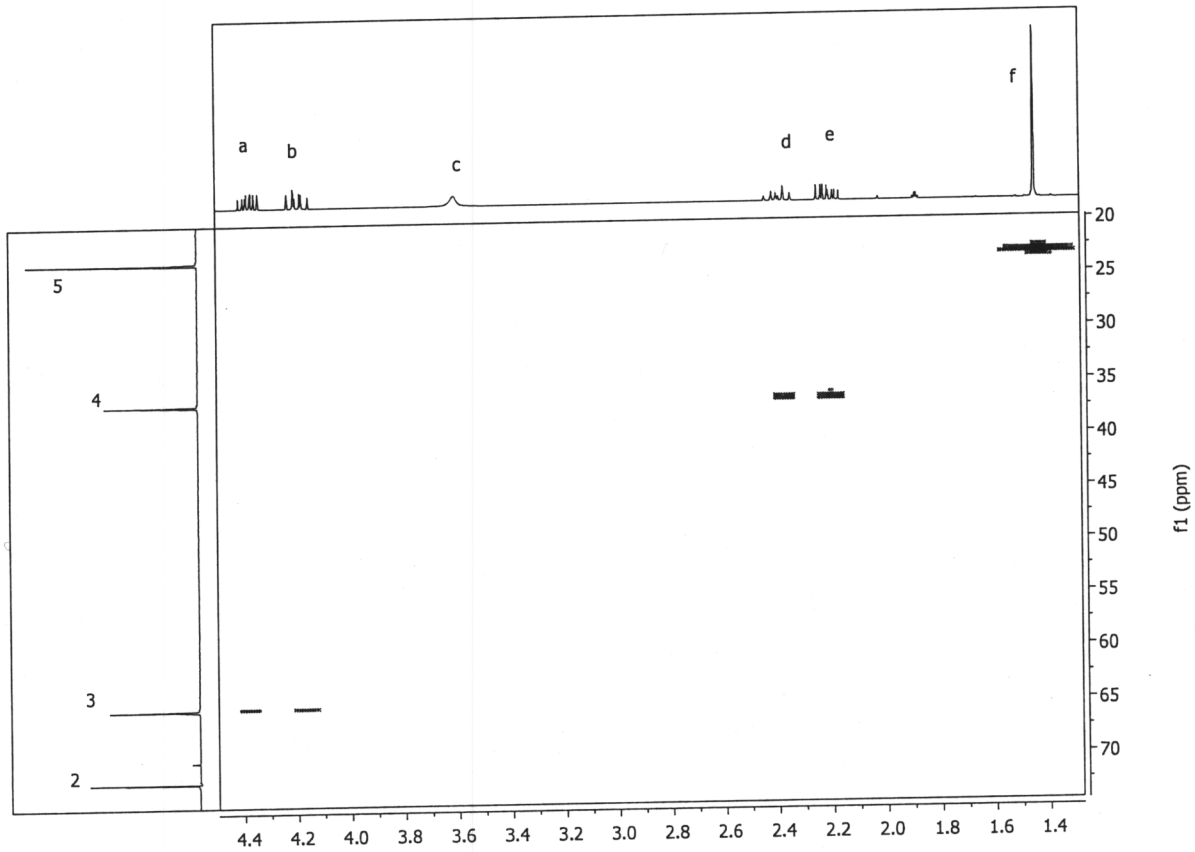

1
2
3
4
5
180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20


a
b
c
d
e
f
f1 (ppm)
1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2 3.4 3.6 3.8 4.0 4.2 4.4 4.6
4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4

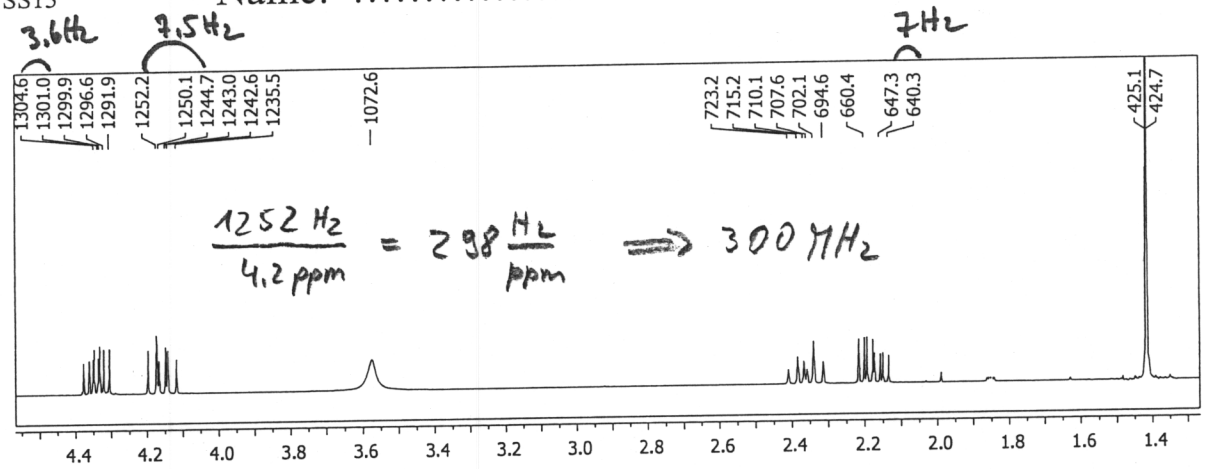
SS13 Name: .....

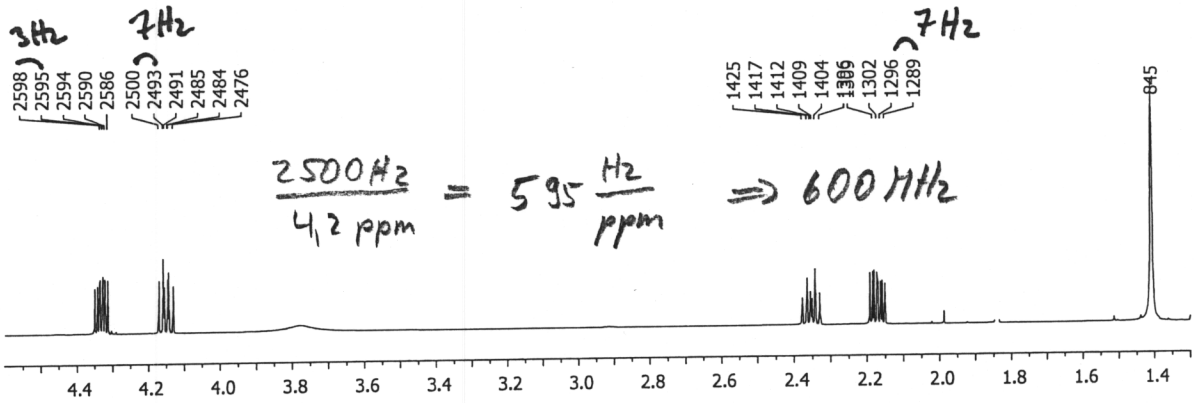


NOESY



SS13 Name: .....


3.6Hz
7.5Hz
7Hz
1304.6
1301.0
1299.9
1296.6
1291.9
1252.2
1250.1
1244.7
1243.0
1242.6
1235.5
1072.6
723.2
715.2
710.1
707.6
702.1
694.6
660.4
647.3
640.3
425.1
424.7
1252 Hz / 4.2 ppm = 298 Hz/ppm ⟹ 300 MHz
4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4


3Hz
7Hz
7Hz
2598
2595
2594
2590
2586
2500
2493
2491
2485
2484
2476
1425
1417
1412
1409
1404
1302
1296
1289
845
2500 Hz / 4.2 ppm = 595 Hz/ppm ⟹ 600 MHz
4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4