WS13 Name .....

Matrikelnr.: Bonuspunkte:

Spektroskopie II (NMR)
WS 2013/14 Klausur

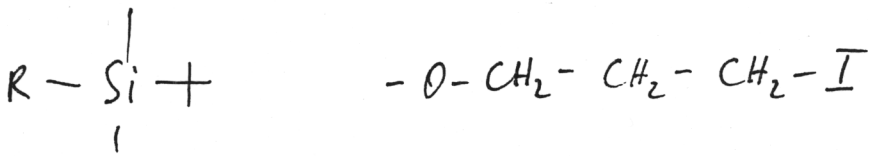
17.12.2013

DBÄ = 1 + ½ (18 - 21 - 1 + 2) = 0

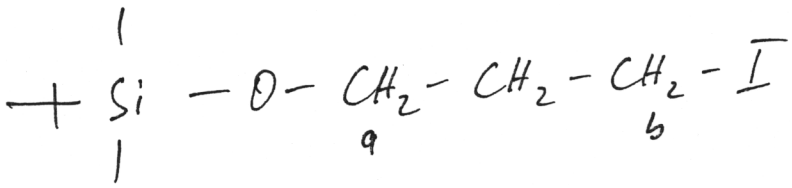
Frage 1: (9 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_9H_{21}IOSi$.

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des ^1H- und ^{13}C-Spektren? (4 P)



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



3. Ordnen Sie die beiden Tripletts H_a und H_b in Ihrem Molekül zu. (2 P)
   Berechnen Sie die chem. Verschiebung der Cs dieser beiden Gruppen (2 P)

OR I 73.2

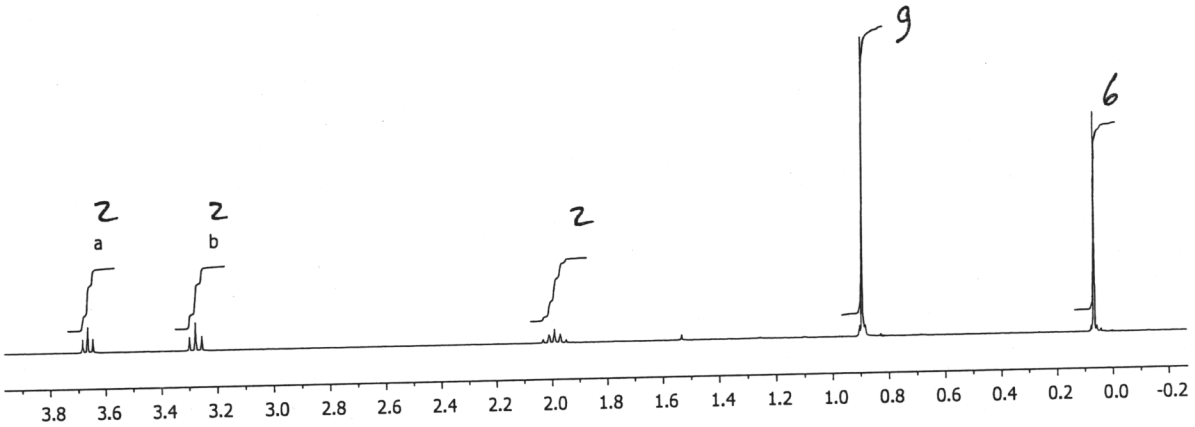
C_a = − 2.3 + 9.1 + 9.4 ~~−2.5~~ + 58 − 1 = ~~70.7~~ ppm

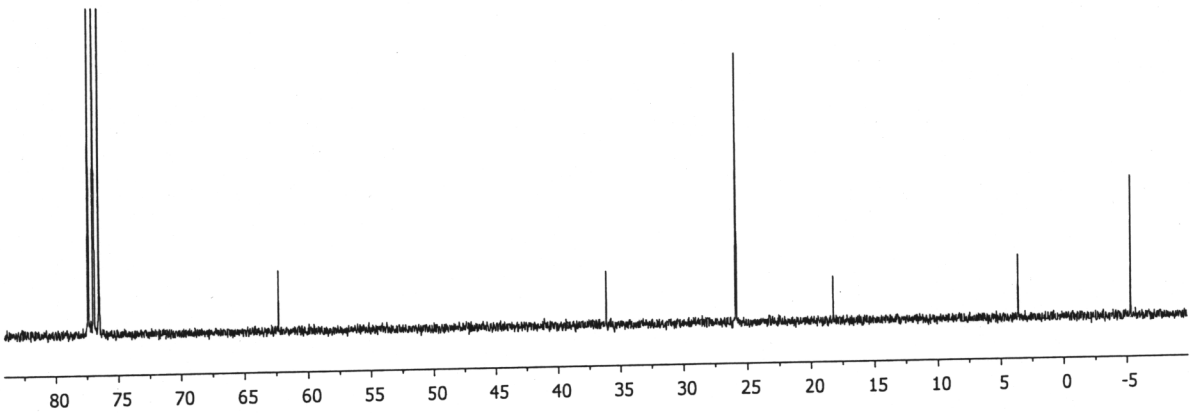
Ist: 62 ppm

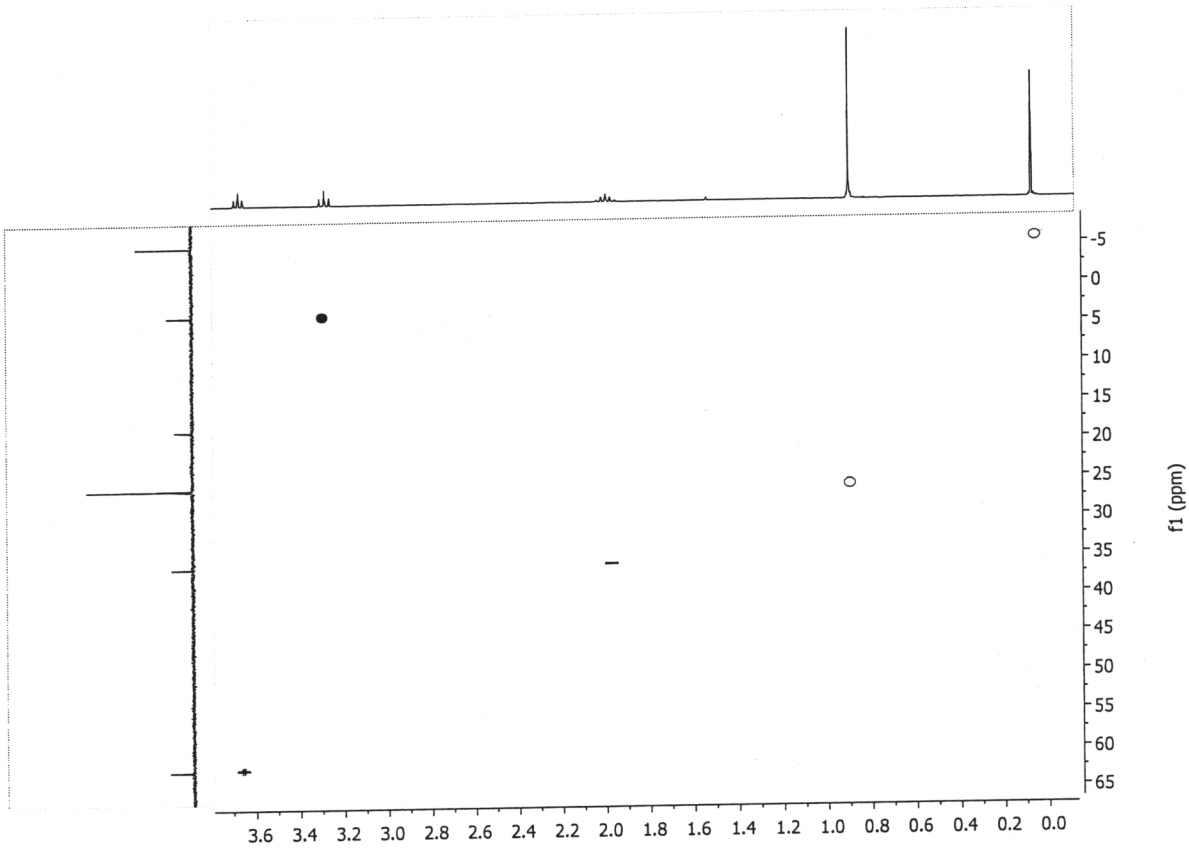
C_b = − 4.7 − 6 = 5.5 ppm

Ist: 4 ppm

WS13 Name: .....


9
6
2
a
2
b
2
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 1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 -0.2


80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0 -5

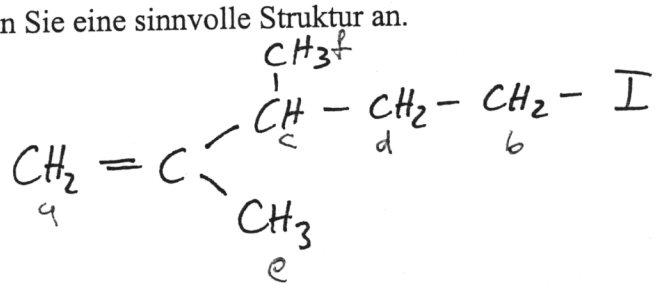

-5 0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65
f1 (ppm)
3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2 1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0

Frage 2: (11 Punkte)

Auf folgenden zwei Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_7H_{13}I$.

$DBÄ = 1 + \frac{1}{2}(14 - 13 - 1) = 1$

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



2. Ordnen Sie die Protonensignale zu (6 P)

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

$AB\ C_3\ DE_3\ FGHI$

4. Das ^{13}C-Spektrum hat ein schlechtes Signal/Noise-Verhältnis.
Was bedeutet Signal/Noise-Verhältnis? (1 P)

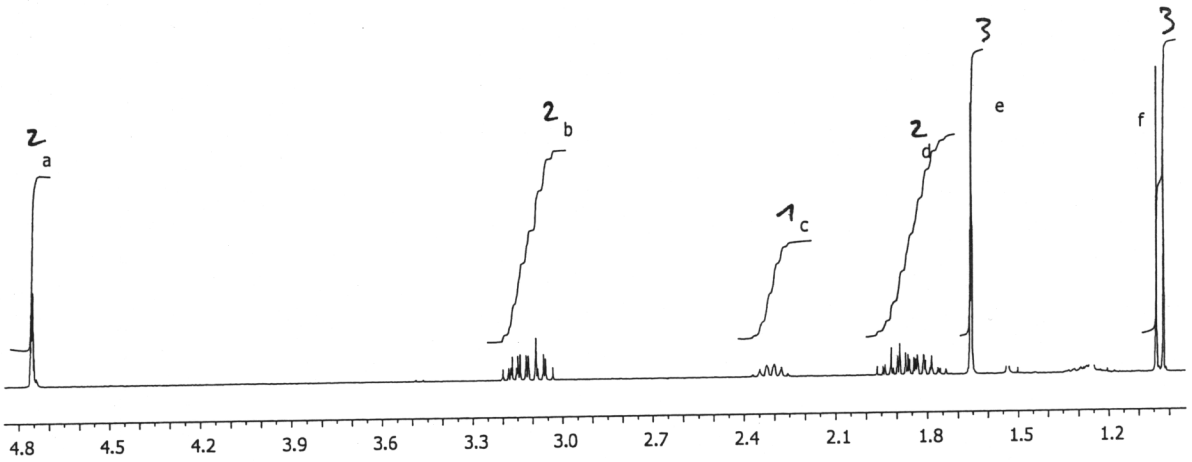
größe Signal zu größe Rauschen

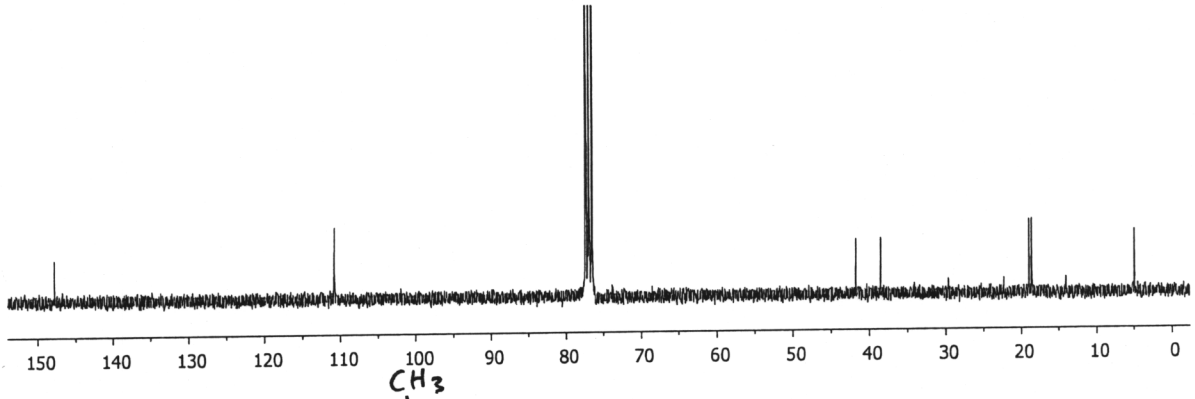
schlechtes (kleines) S/N ⇒ Signale schauen nur wenig aus dem Rauscher raus

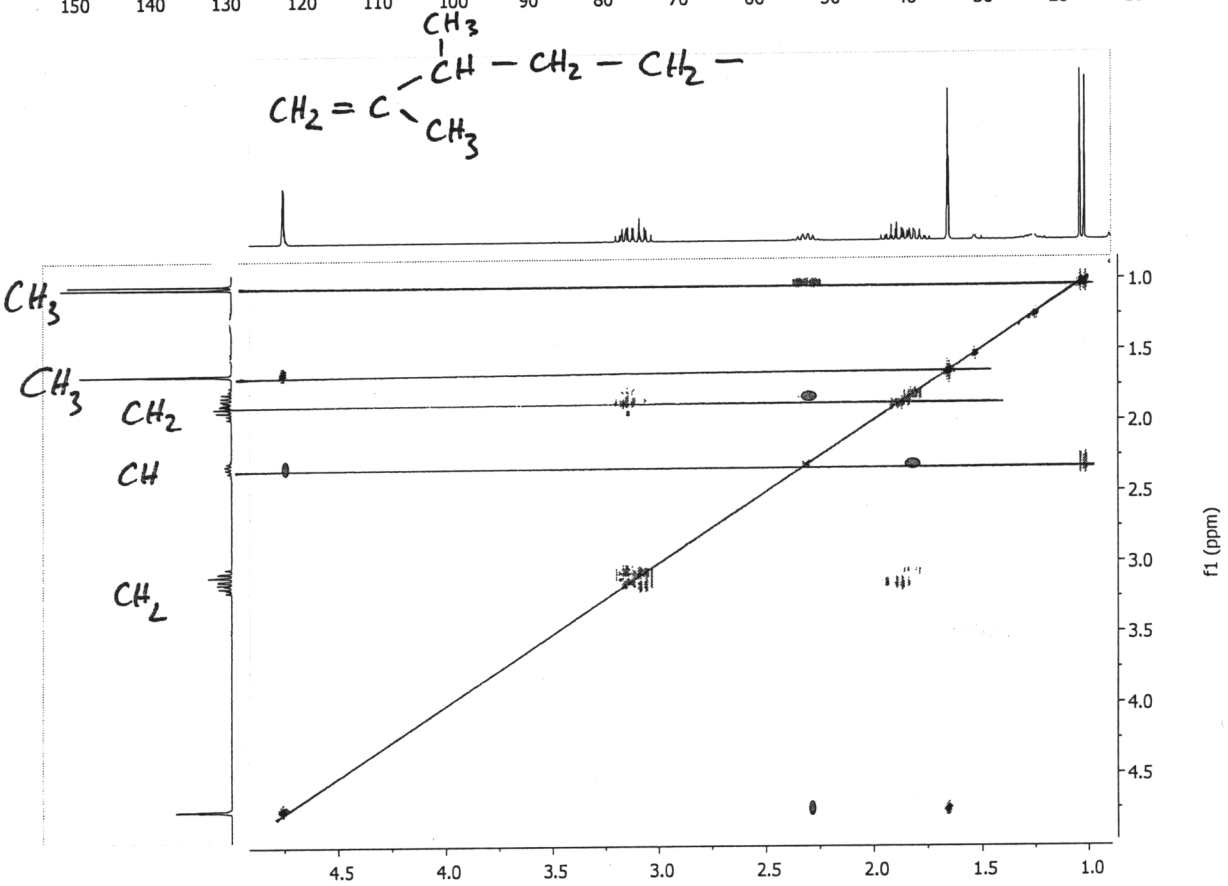
Problem bei quartären Cs. Da immer kleiner sind sie event. nicht mehr zu sehen.

Woran kann es liegen? (2 P)

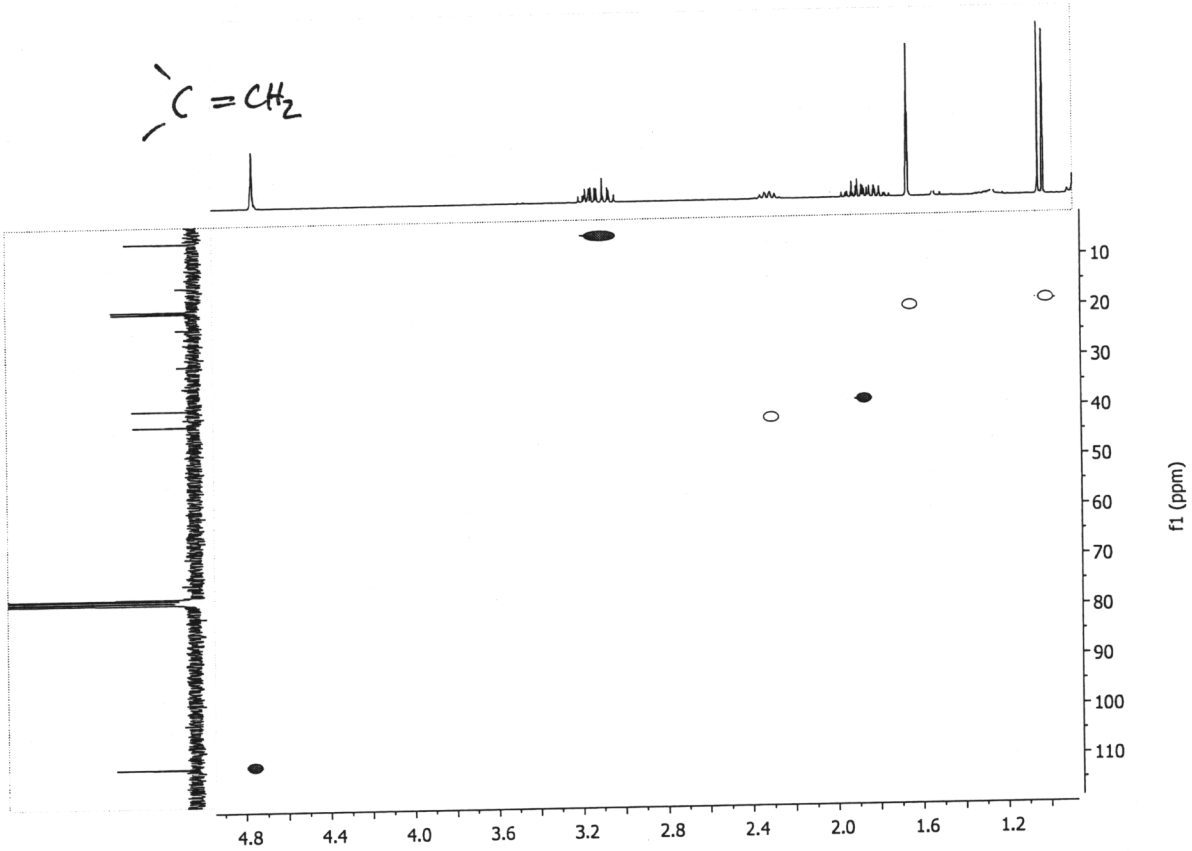
- zu wenig Substanz
- zu kurz gemessen
- event. Gerät mit höherer Feldstärke verwenden


2
a
2
b
1
c
2
d
3
e
3
f
4.8
4.5
4.2
3.9
3.6
3.3
3.0
2.7
2.4
2.1
1.8
1.5
1.2


150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0


CH3
CH – CH2 – CH2 –
CH2 = C
CH3
CH3
CH3
CH2
CH
CH2
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
f1 (ppm)
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0

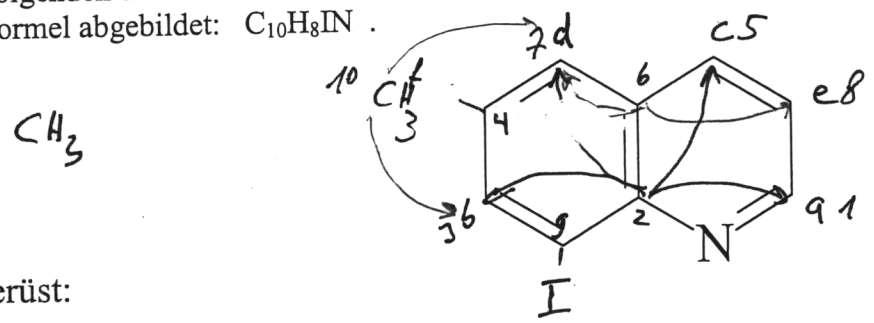
WS13 Name: .....


C = CH2
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
f1 (ppm)
4.8
4.4
4.0
3.6
3.2
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2

WS13 Name: .....

Frage 3: (21 Punkte)

Auf den folgenden drei Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{10}H_8IN$.



Grundgerüst:

1. Bestimmen Sie die Substituenden. (1 P)

   $^{10}CH_3$ f J

2. Bestimmen Sie die genaue Struktur (1 P)

   S.O.

3. Ordnen Sie alle Signale zu (8 P)

   S.O.

4. Erläutern Sie kurz, wie Sie die Positionen der Substituenden gefunden haben. (4 P)

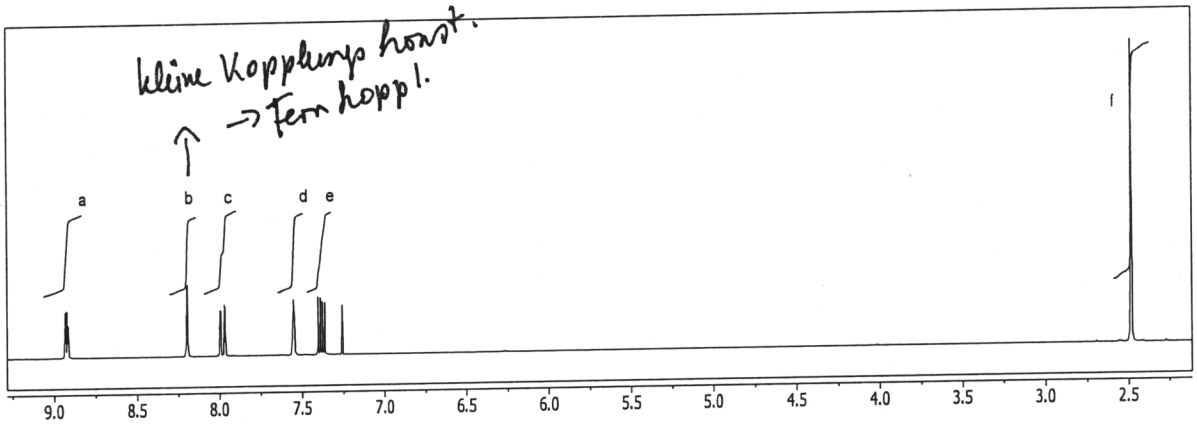
   COSY: a – e, – c a bei 9 ppm ⇒ neben N
   b – d b kleines J ⇒ Fernkopplung zu d

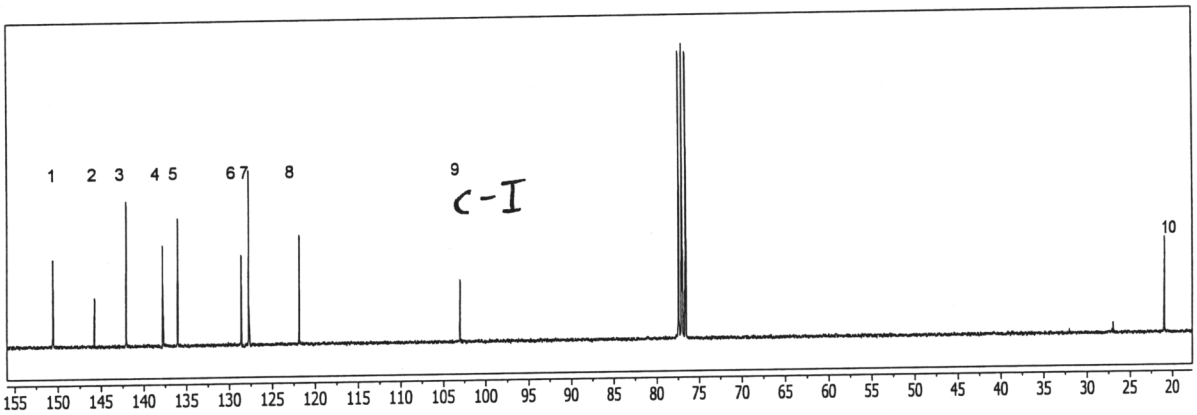
   HSQC: CH_3 ⇒ 10 f C quar rausgesucht,

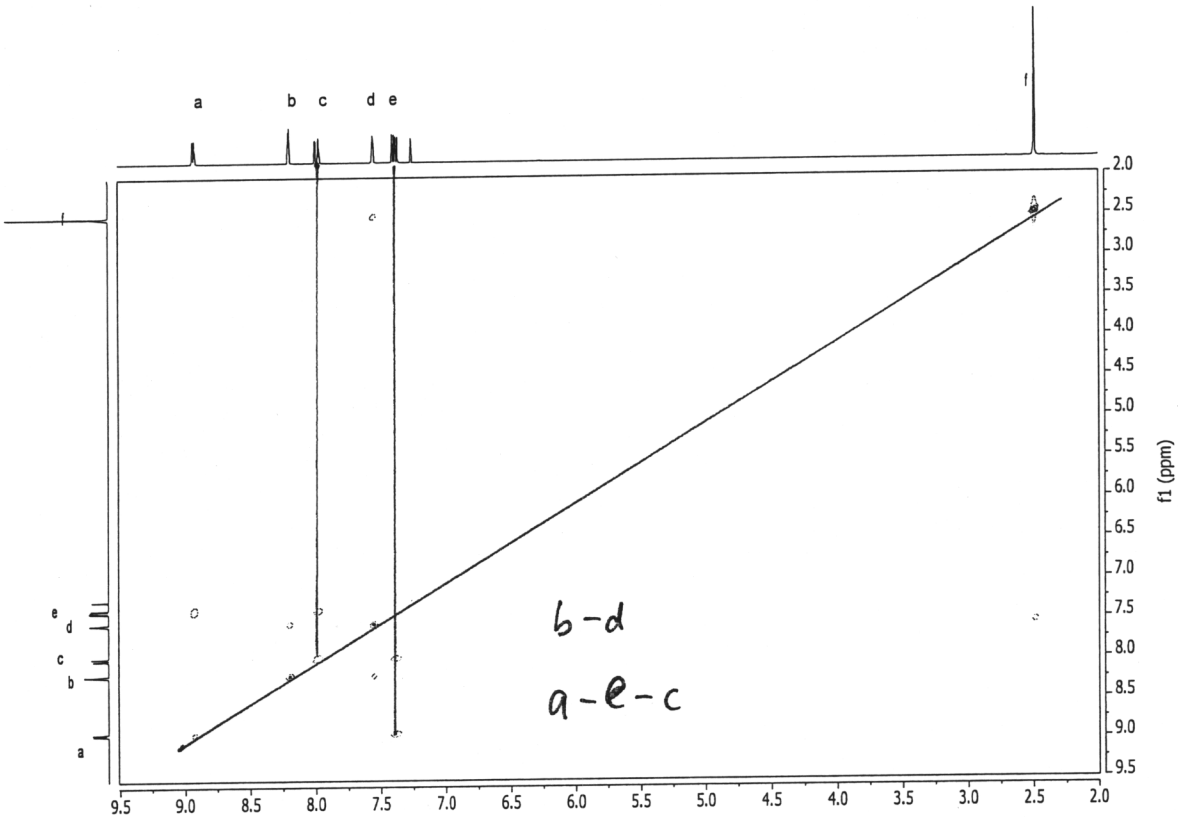
   HMBC: quartäre Cs: 2 → a, c, b, d ; links ⇒ neben N
   siehe Pfeile oben ⟶ 6 → e, (d) → $^2J_{CH}$
   CH_3 10 → b, d

5. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für alle aromatischen Protonen über die Vergrößerung auf Seite 9. Bestimmen Sie die Kopplungskonstanten. Beachten Sie dabei auch das Cosy-Spektrum (7 P)
   (In Ihrer Zeichnung: 1 Hz = 1mm)

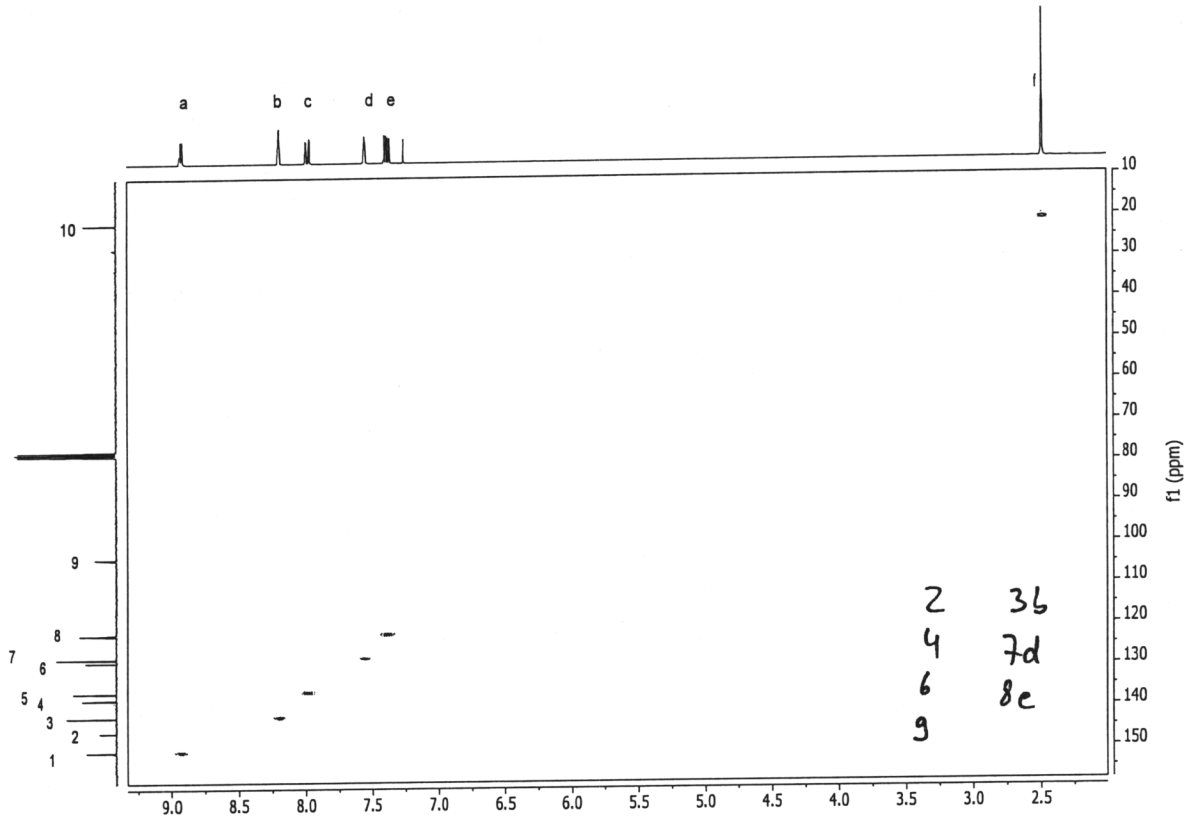
WS13 Name: .....

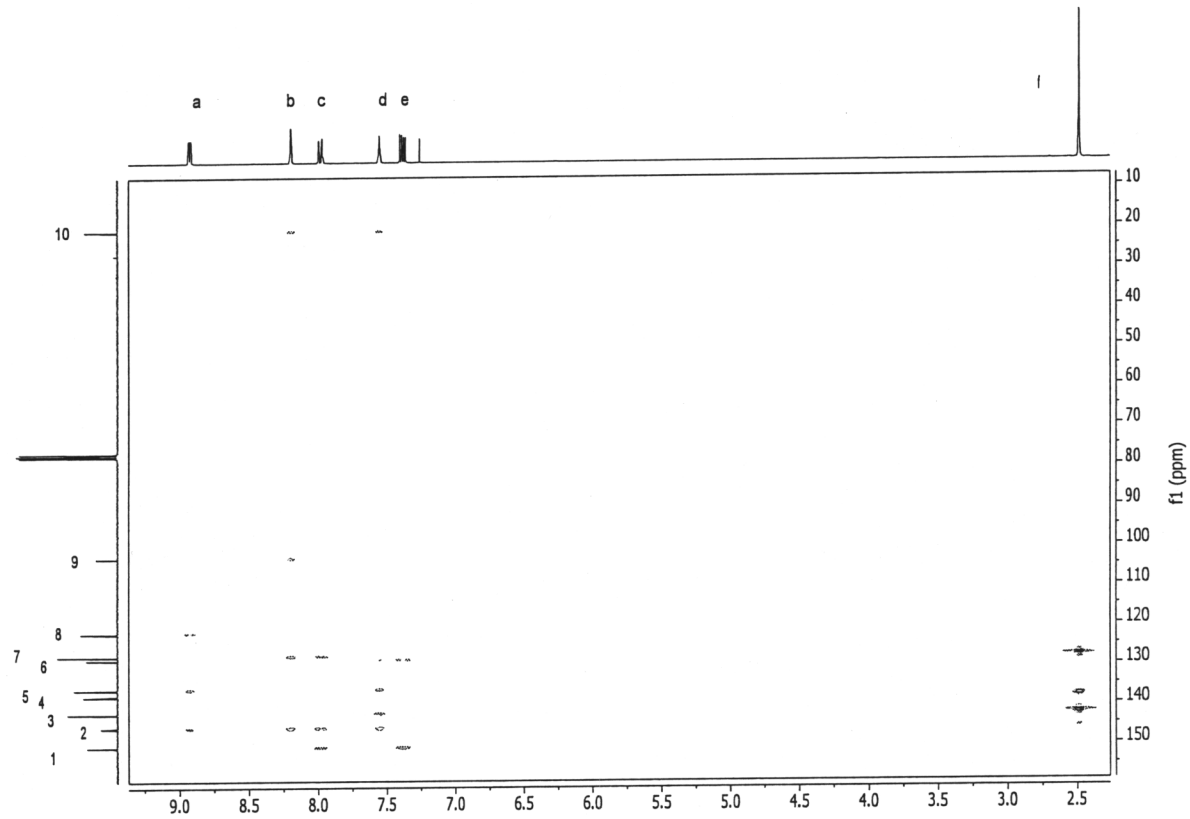

kleine Kopplungskonst.
→ fern koppl.
a
b
c
d
e
f
9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5

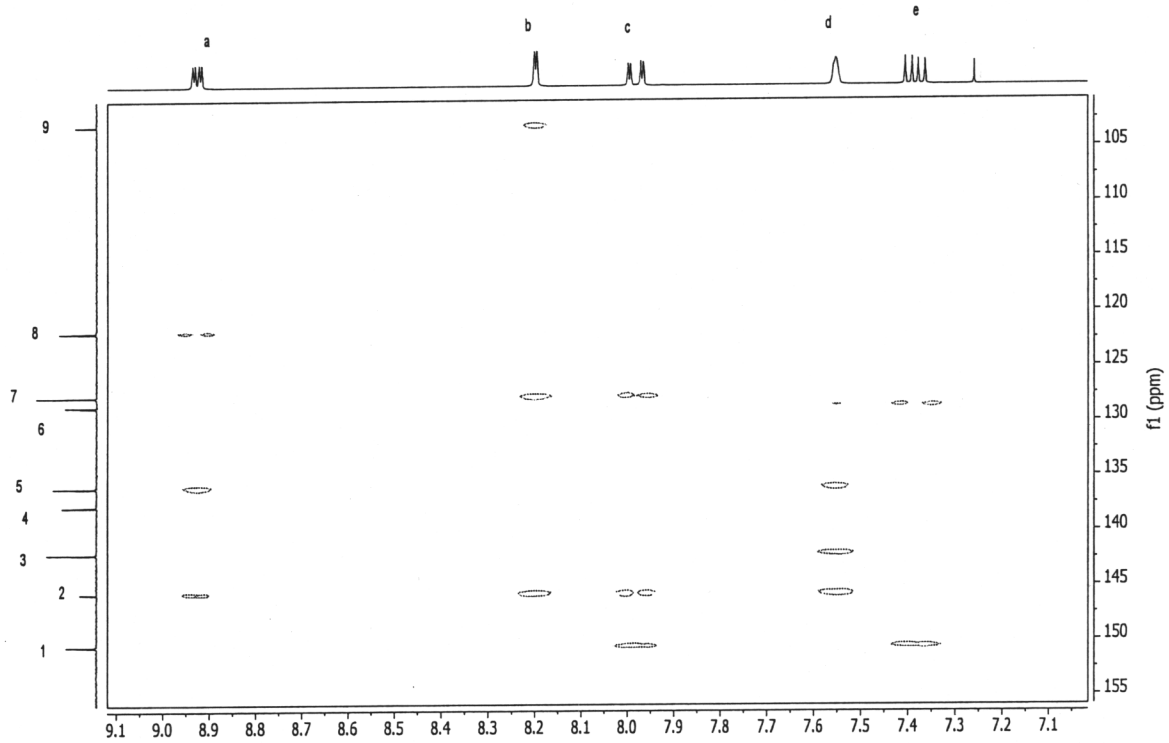

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
c-I
155 150 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20


a
b c
d e
f
b-d
a-e-c
f1 (ppm)
2.0 2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 9.5

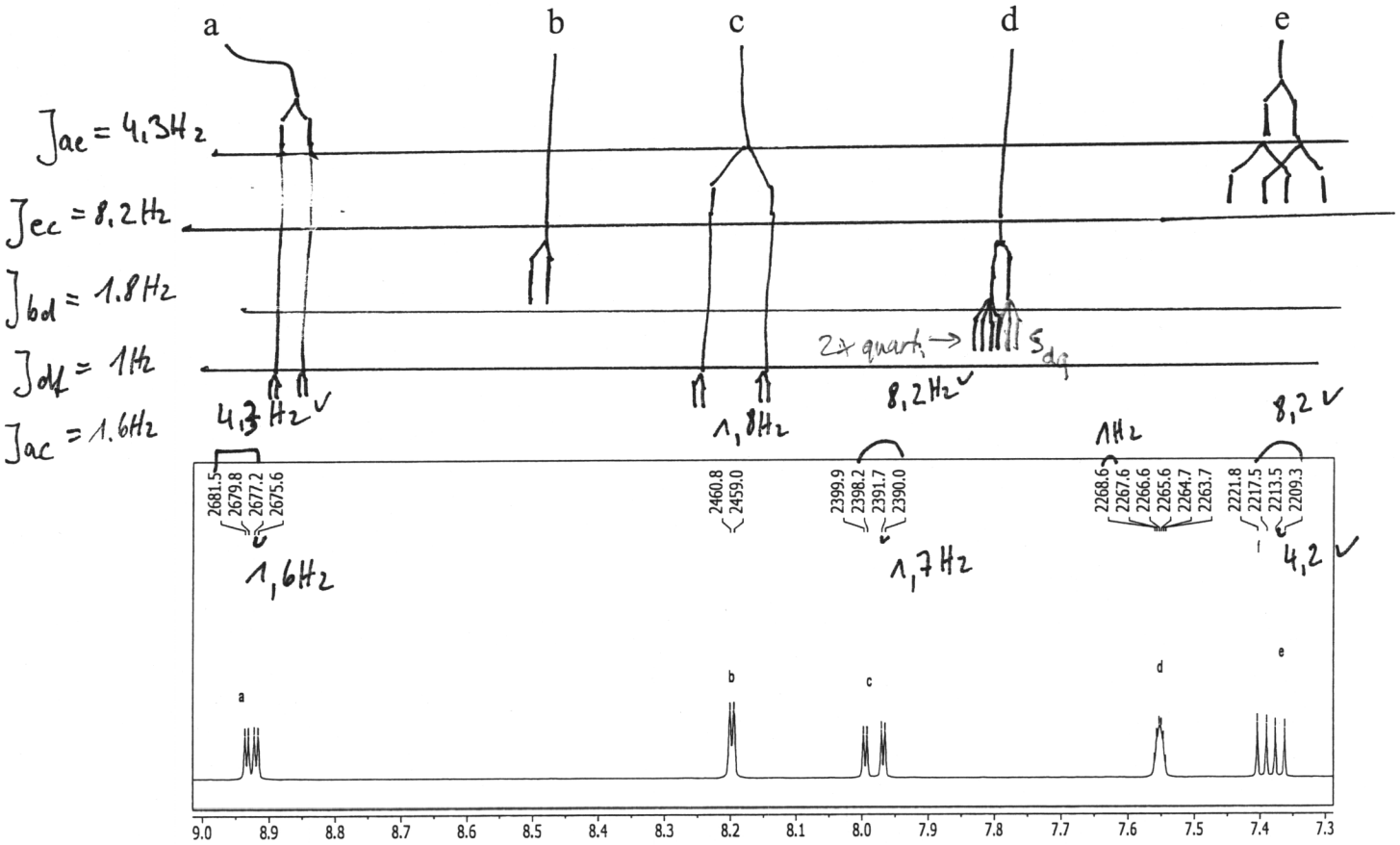
WS13 Name: .....


a
b c
d e
f
10
9
8
7
6
5 4
3
2
1
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
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
f1 (ppm)
2 3b
4 7d
6 8e
9


a
b c
d e
f
10
9
8
7
6
5 4
3
2
1
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
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
f1 (ppm)

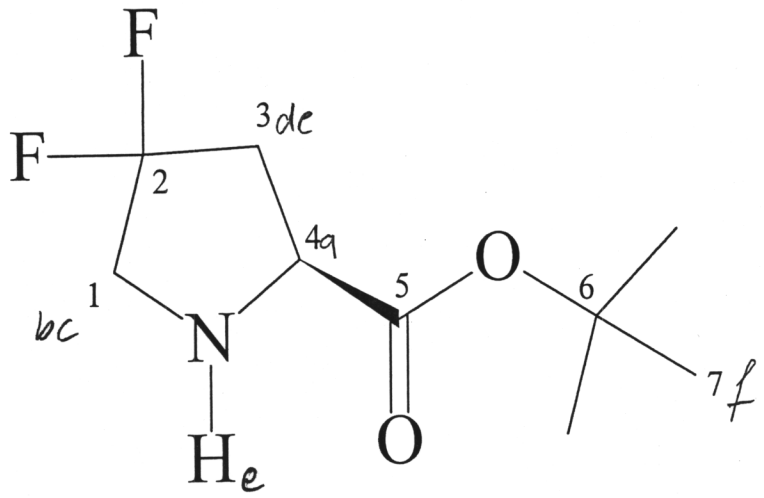


Splittingschlüssel: (Frage 3.5)



WS13 Name: .....

Frage 4: (11 Punkte)



1. Ordnen Sie alle Signale(^{1}H und ^{13}C) zu. (7 P)
   Für das ^{13}C tragen Sie die Zahlen aus dem Molekül in das ^{13}C-Spektrum ein.

2. Bestimmen Sie alle C-F-Kopplungskonstanten (3 P)

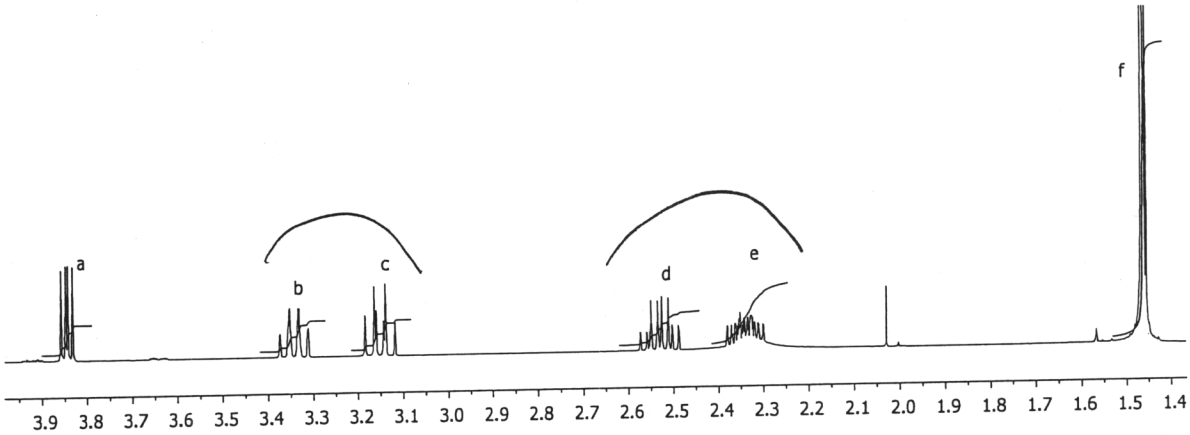
   $^1J_{C_2F}$ = 249,2 Hz $^2J_{C_3F}$ = 25,8 Hz

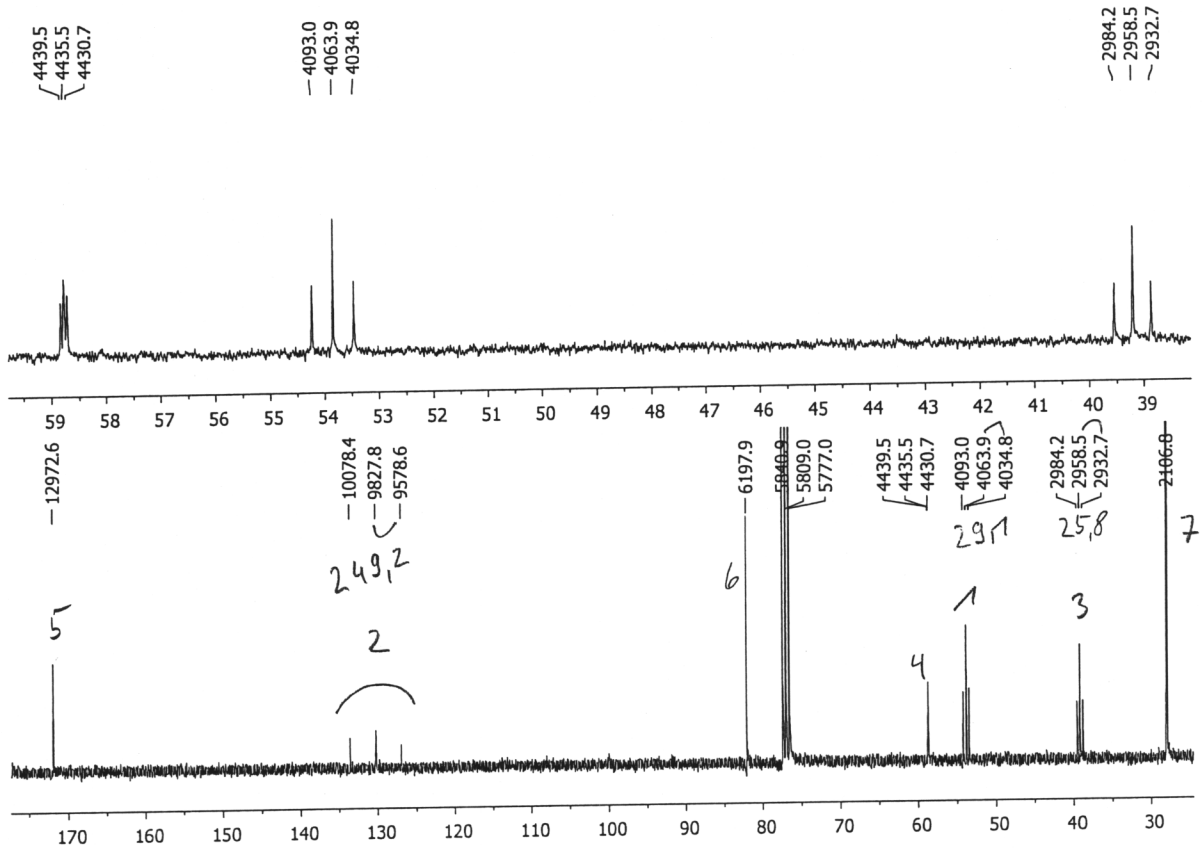
   $^3J_{CF}$ = 4,8 Hz | 4,0 Hz $^2J_{C_1F}$ = 29,1 Hz

3. Bestimmen Sie das Spinsystem. (1 P)

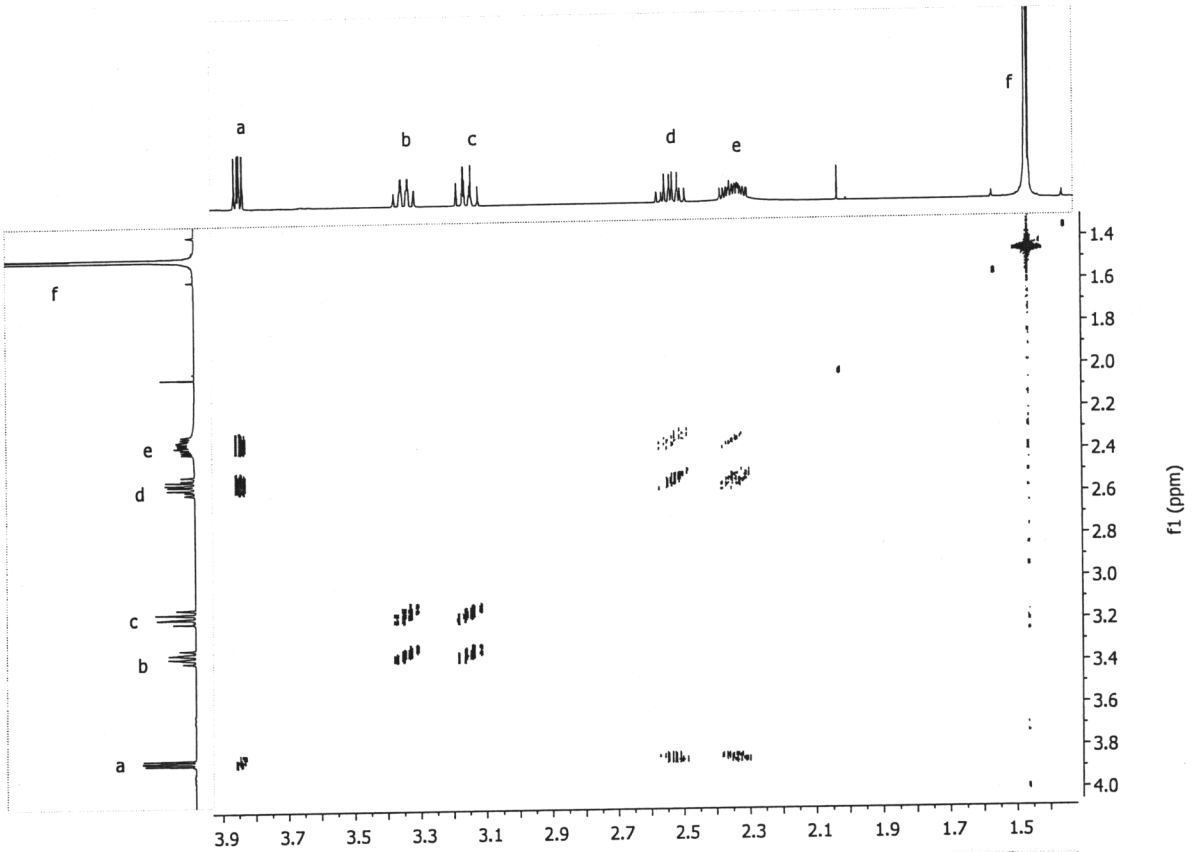
   A_g B C D E F G X Y

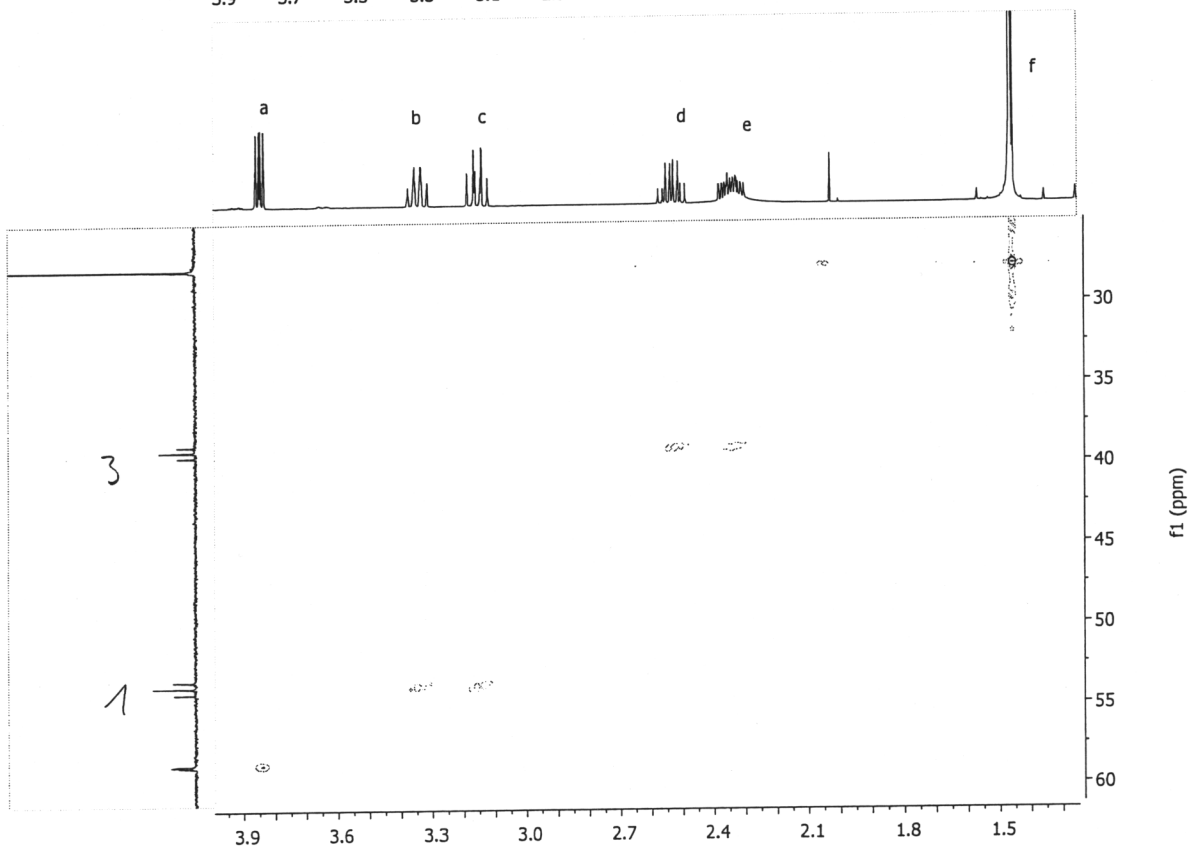
WS13 Name: .....


a
b
c
d
e
f
3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4


4439.5
4435.5
4430.7
4093.0
4063.9
4034.8
2984.2
2958.5
2932.7
59 58 57 56 55 54 53 52 51 50 49 48 47 46 45 44 43 42 41 40 39
12972.6
10078.4
9827.8
9578.6
6197.9
5840.9
5809.0
5777.0
4439.5
4435.5
4430.7
4093.0
4063.9
4034.8
2984.2
2958.5
2932.7
2106.8
249,2
29,1
25,8
5
2
6
4
1
3
7
170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30

WS13 Name: .....

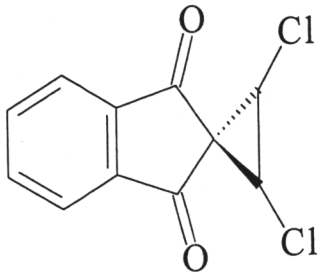

a
b
c
d
e
f
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
f1 (ppm)
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
2.9
2.7
2.5
2.3
2.1
1.9
1.7
1.5


a
b
c
d
e
f
3
1
30
35
40
45
50
55
60
f1 (ppm)
3.9
3.6
3.3
3.0
2.7
2.4
2.1
1.8
1.5

WS13 Name: .....

Frage 5: Theorie (16 Punkte)

1. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen



a) wenn die 2 Cl-Atome cis zueinander stehen $ABCDE_2$ (1 P)

b) wenn die 2 Cl-Atome trans zueinander stehen $AA'BB'CC'$ (1 P)

Was müssen Sie messen lassen, um festzustellen, ob die Cl-Atome zueinander cis oder trans stehen? (mit Begründung) (1 P)

1H - Spektrum

cis: 5 Signale

trans: 3 Signale

2. Vorbereitung der Probe

a) Warum verwendet man deuterierte Lösungsmittel (2 P)

- Während der Messung wird zusätzlich D gemessen, um die Stabilität des Magnetfeldes zu überprüfen und event. zu korrigieren (Lock)
- ~~Kle~~ D zeigt kein Signal im 1H. Lsgmittelsignal wäre sonst zu groß.

b) Warum sollte man das Röhrchen auf ca. 5 cm auffüllen? (2 P)
Warum nicht mehr / weniger?

zu viel: Konzentration der Probe kleiner → längere Meßzeit nötig. Doppelte Konzentr. → 1/4 Meßzeit.

zu wenig: im Meßbereich der Spule wird das Magnetfeld inhomogen wegen Übergängen fl - gas (Lösung - Luft)

c) warum sollten keine Festkörper in der Lösung schwimmen. (1 P)

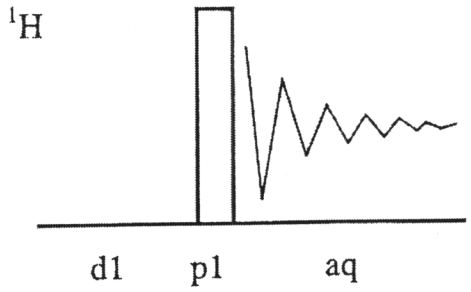
Inhomogenität des Magnetfelds wegen Übergängen fl - fest.

e) welche Auswirkung hat die Substanzmenge auf die Messzeit / auf das Spektrum? (1 P)

bei gleichen S/N doppelte Konzentr. → 1/4 Meßzeit

gleiche Meßzeit doppelte Konzent. → 2x S/N

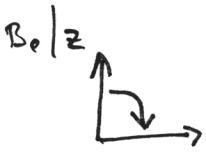
3. Sie haben folgendes Pulsprogramm Erklären Sie es. (7 P)



a) Was wird hier gemacht?
b) Was passiert dabei mit einem Proton der Substanz?
c) Was muß ich noch machen, um das gewohnte Spektrum zu erhalten?

d1: Warten bis System stabil. (Magnetisierung in z)

p1: Puls. Magnetisierung geht von z → xy-Ebene und präzidiert somit um Bo



aq: Messen des FID. Magnetisierung relaxiert um Bo mit Larmorfrequenz. Und geht langsam wieder in Grundzustand zurück (e- Fkt.)

nächsten Zyklus

c) FID $\xrightarrow[\text{FT}]{\text{Fourier-Transform}}$ Spektrum