

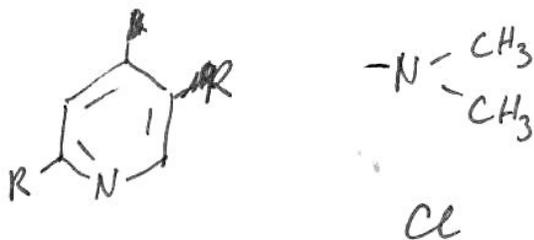
Spektroskopie 2 (NMR) WS 2014/15 Klausur

16.12.2014

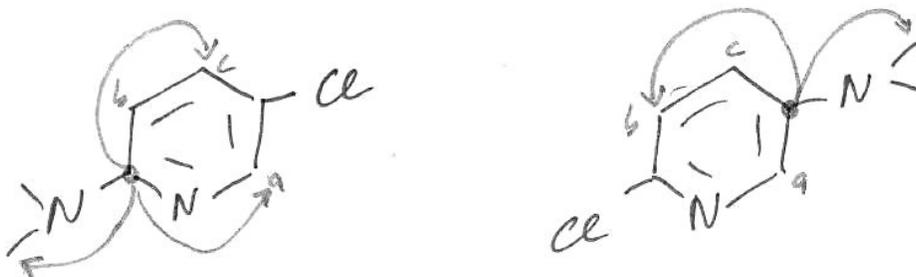
Frage 1: (8 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_7H_9ClN_2$.

1. Welche Fragmente finden Sie? (4 P)



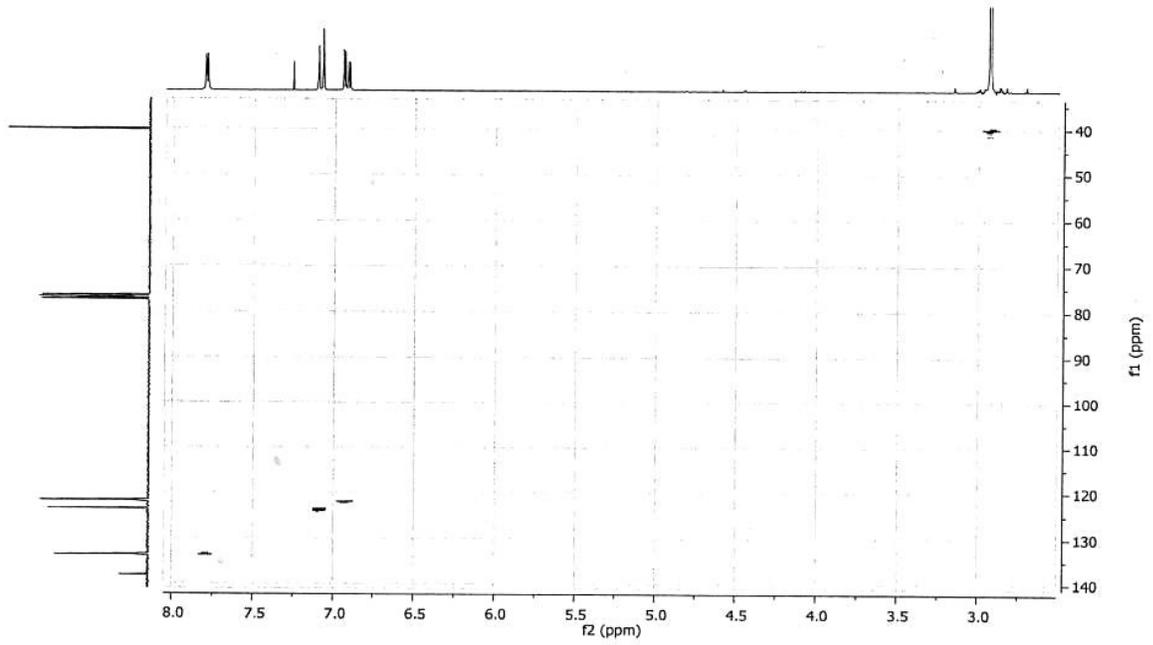
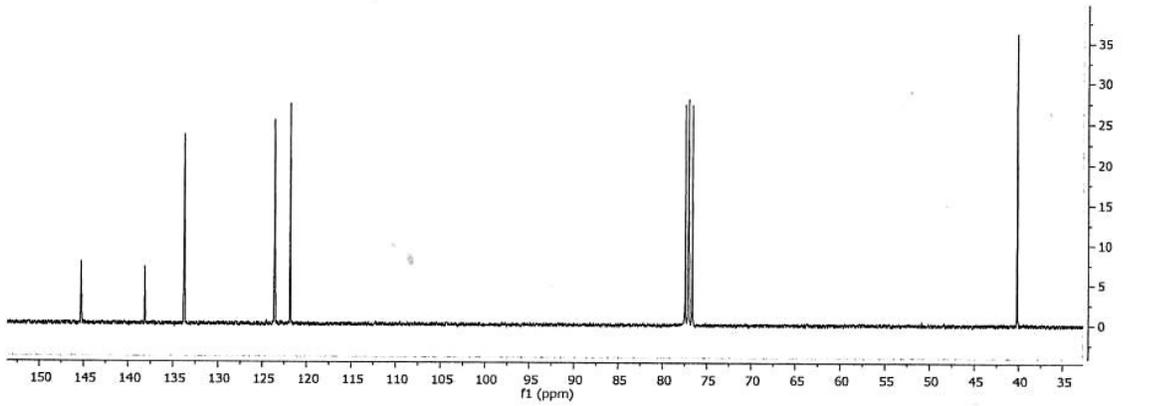
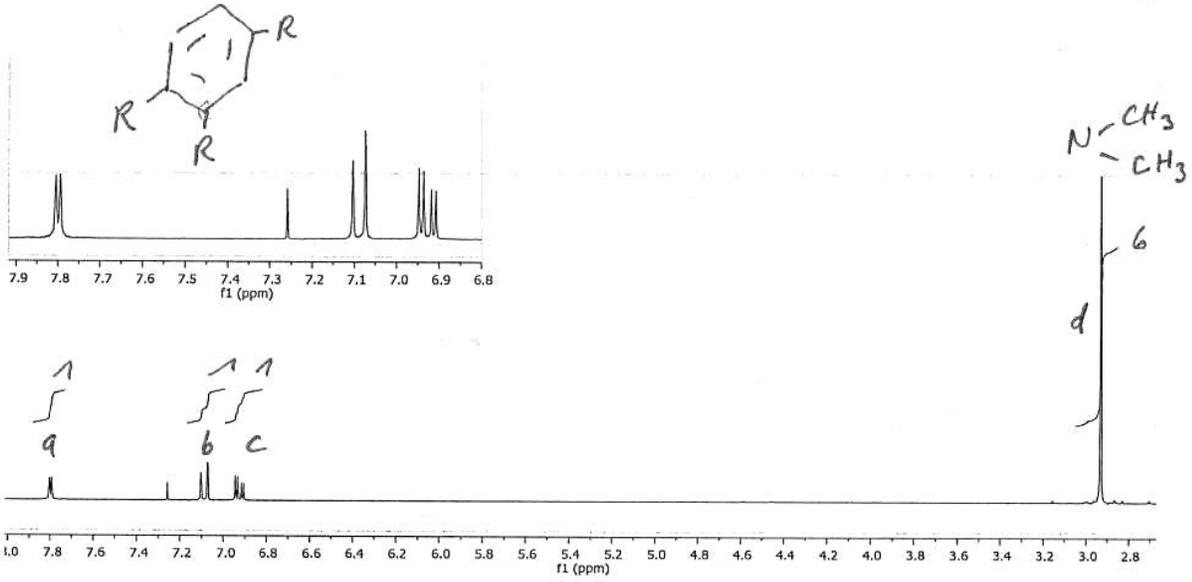
2. Geben Sie zwei sinnvolle Strukturen an. (1 P)



3. Wie können Sie feststellen, welche Struktur die Richtige ist. Begründen Sie. (3 P)

HMBC: Kopplung des quartären Cs, das zu den beiden Me-Gruppen koppelt.

Koppelt es zu Proton a + c \Rightarrow Struktur 1
 " " " " b \Rightarrow Struktur 2

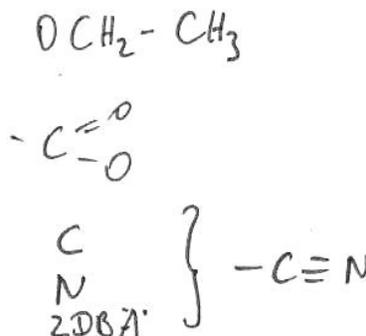
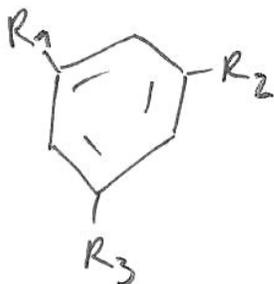


Frage 2: (10 Punkte)

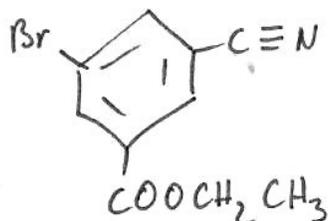
Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{10}H_8BrNO_2$.

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(20 - 8 - 1 + 1) = 7$$

1. Welche Fragmente finden Sie? (mit Begründung) (3 P)

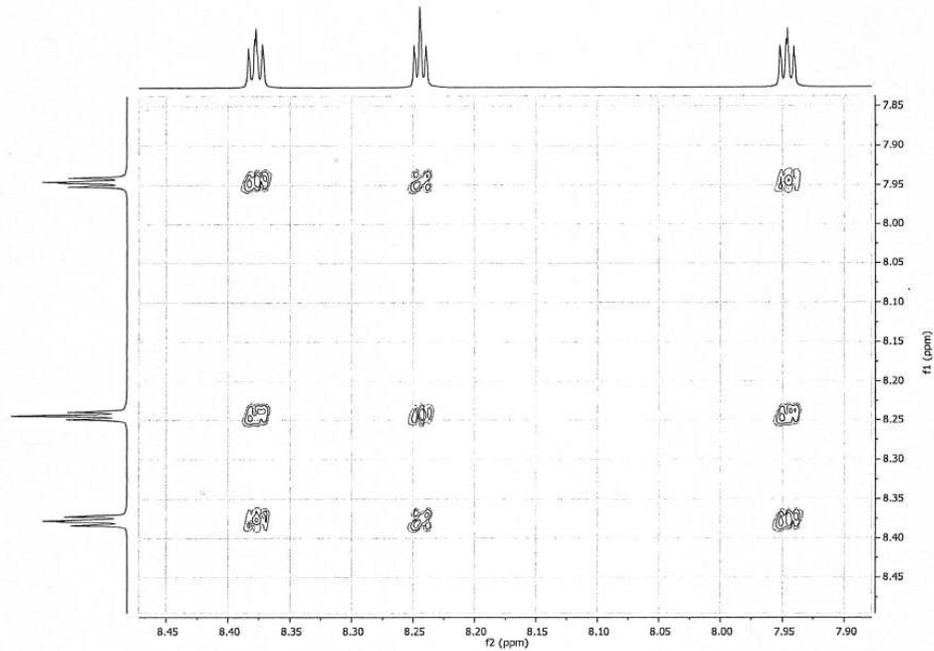
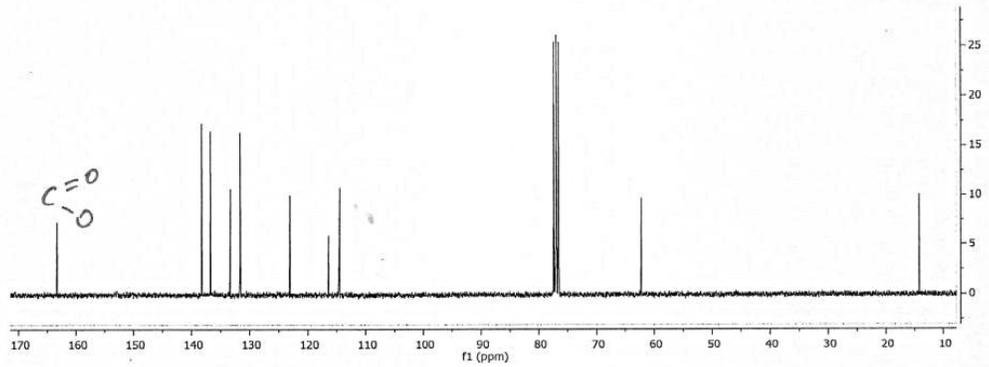
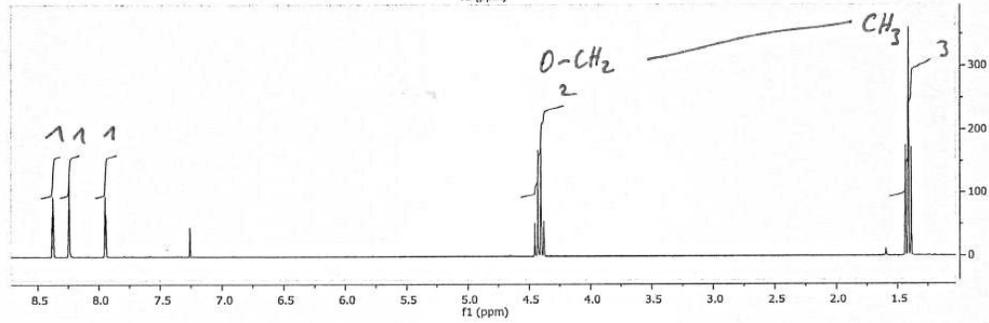
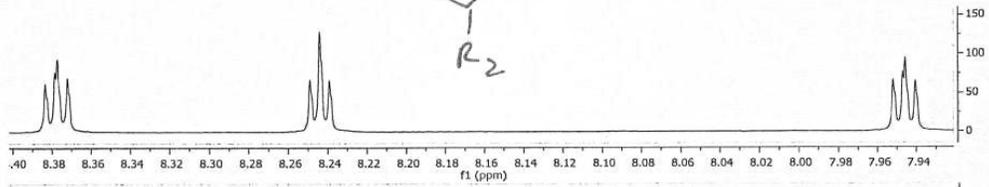
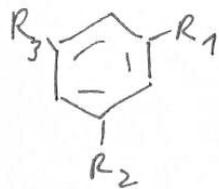


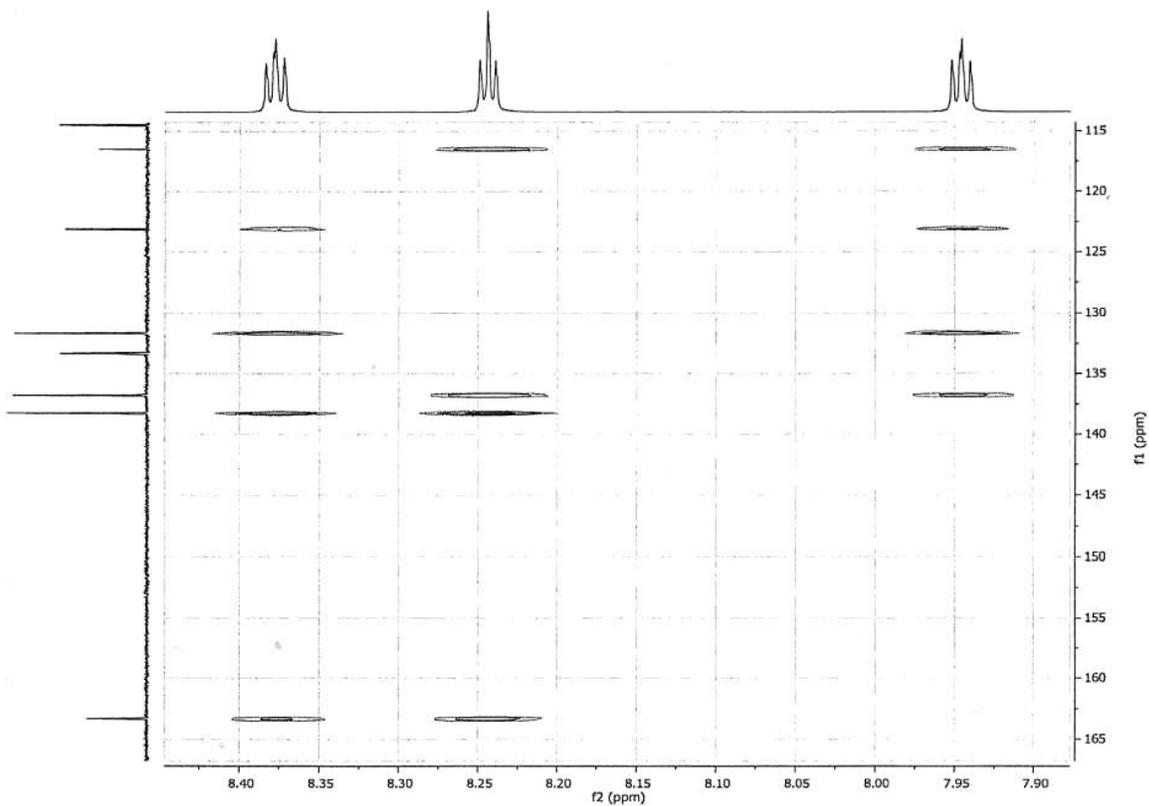
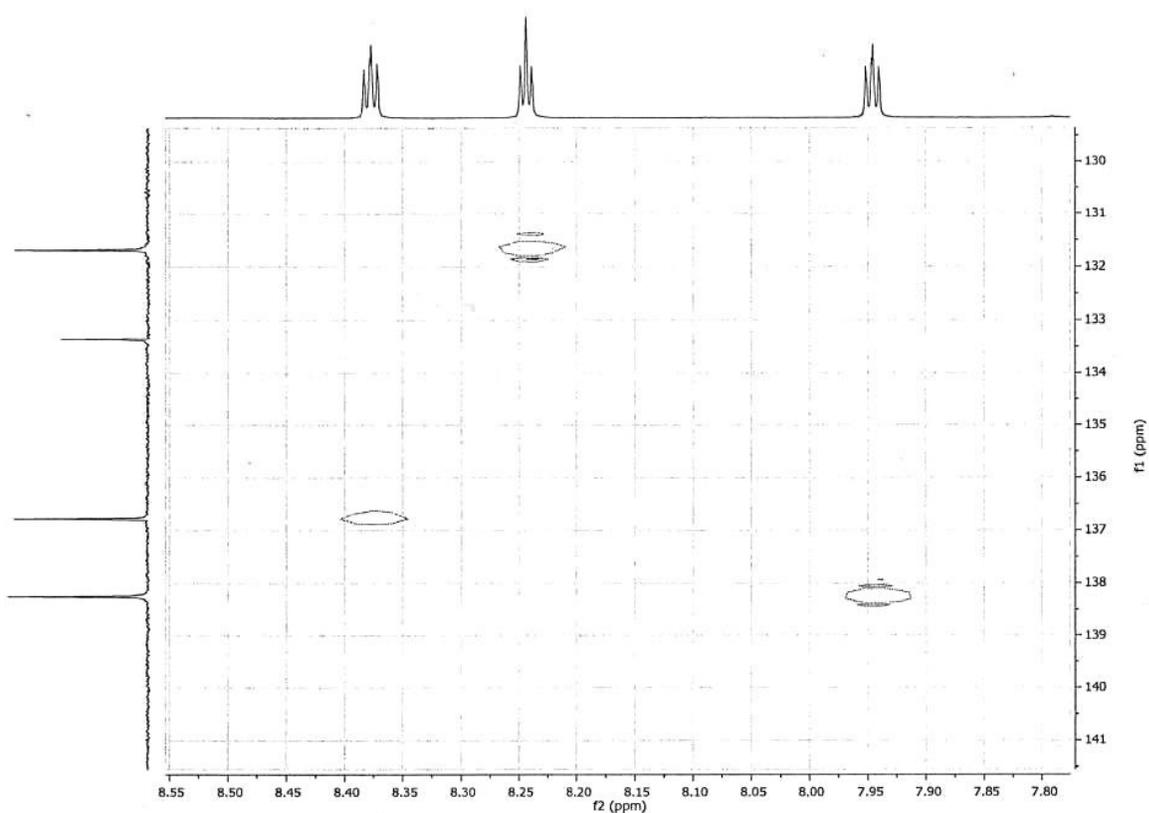
2. Geben Sie eine/mögliche sinnvolle Struktur(en) an. (4 P)



3. Brauchen Sie alle Spektren zur Bestimmung der Struktur? *Nein*
 Wenn ja: Was sehen Sie wichtiges in jedem Spektrum?
 Wenn nein: Welche Spektren brauchen Sie nicht unbedingt? *2D-Spektren*
 (mit Begründung) (3 P)

↓
 Fragmente sehe ich aus $^1H, ^{13}C$
 Die Position der Subst. ist egal → es ist immer das gleiche Molekül.



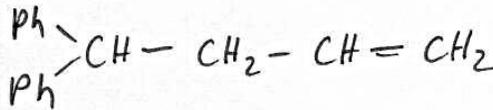


Frage 3: (13 Punkte)

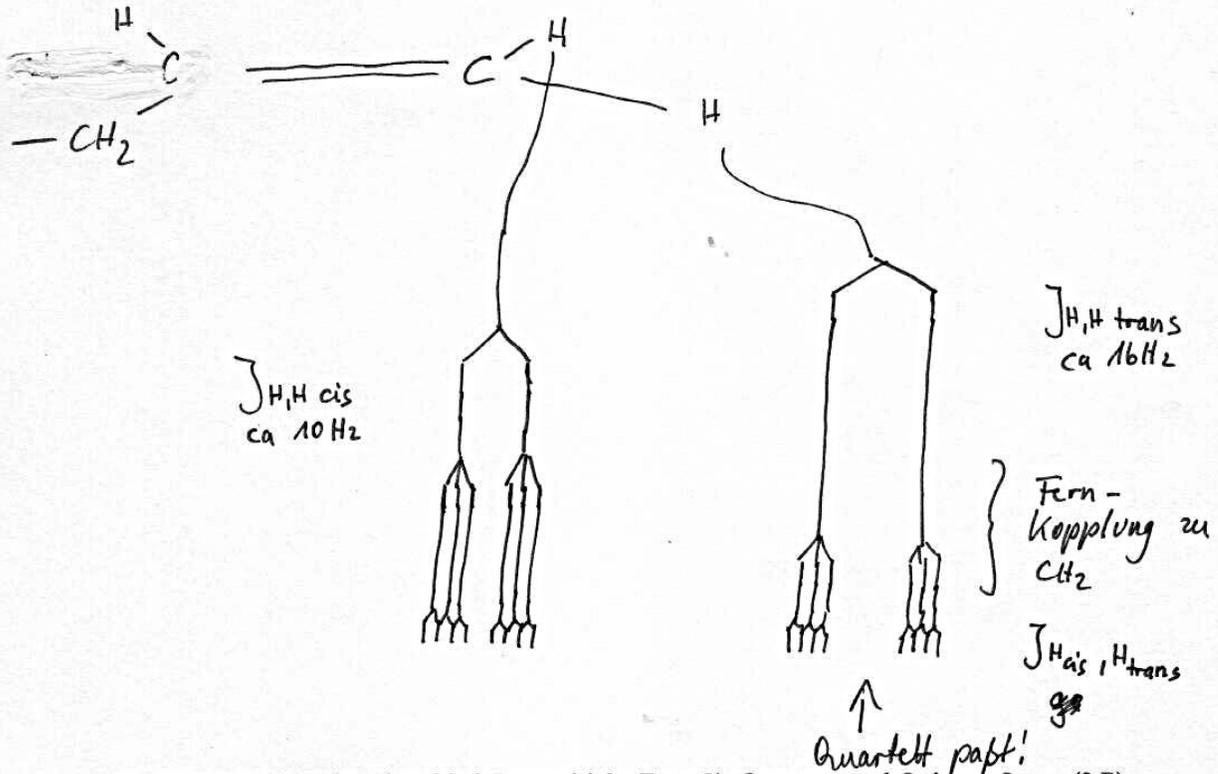
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{16}H_{15}$.

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2}(32 - 15) = 9$$

1. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (4 P)

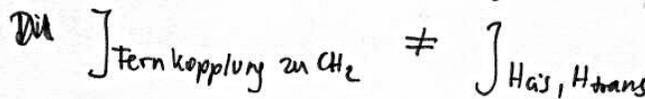


2. Erklären Sie das Signal bei 5 ppm. (4.9 – 5.1 ppm) genau. (6 P)

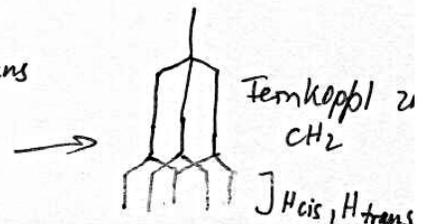


3. Warum gibt es im Signal bei 5 ppm (siehe Frage 2) Quartetts und Quintetts? (3 P)
 (Wenn Sie diese Frage schon unter 2. erklärt haben, schreiben Sie einfach : siehe 2.)

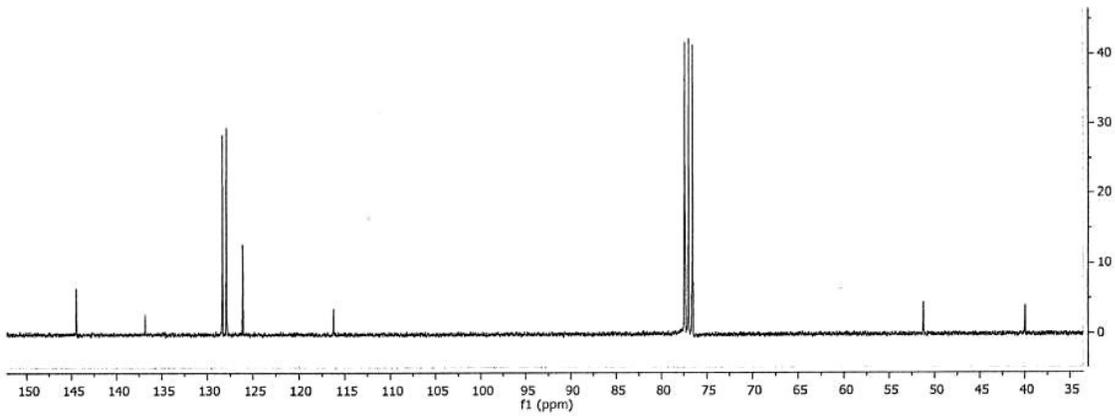
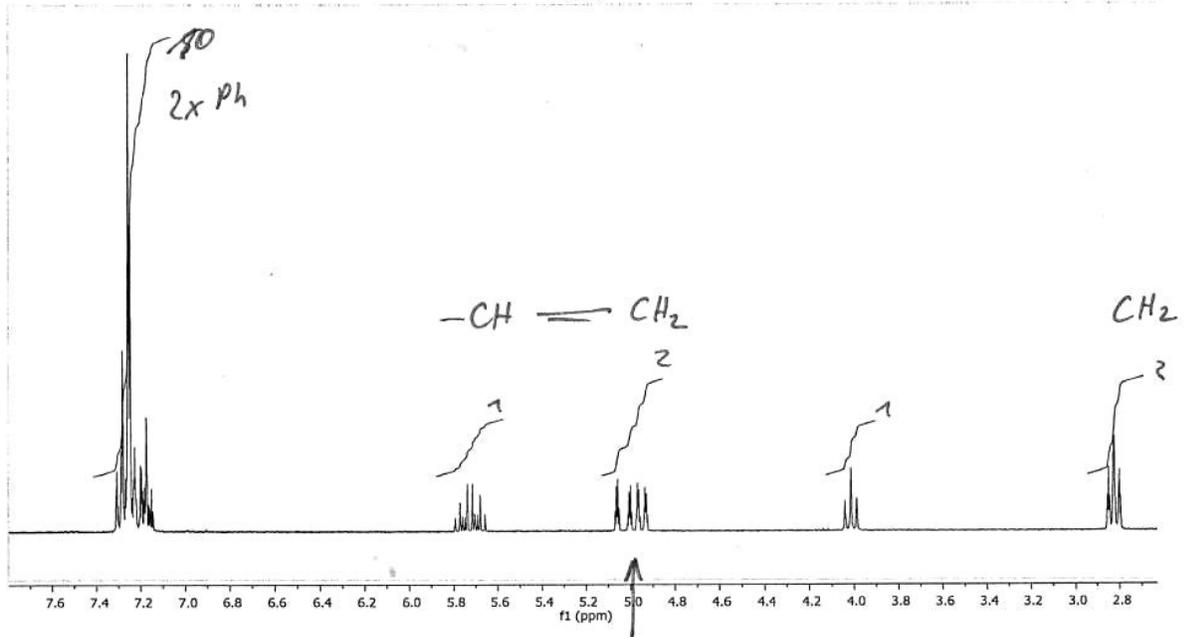
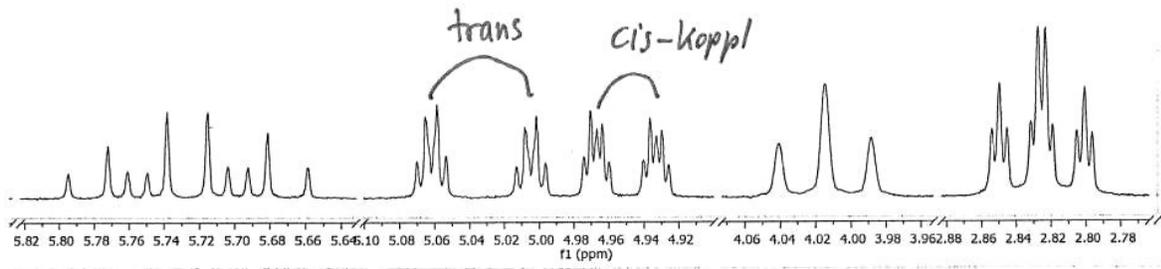
Das cis-Proton ist nicht ganz richtig gezeichnet

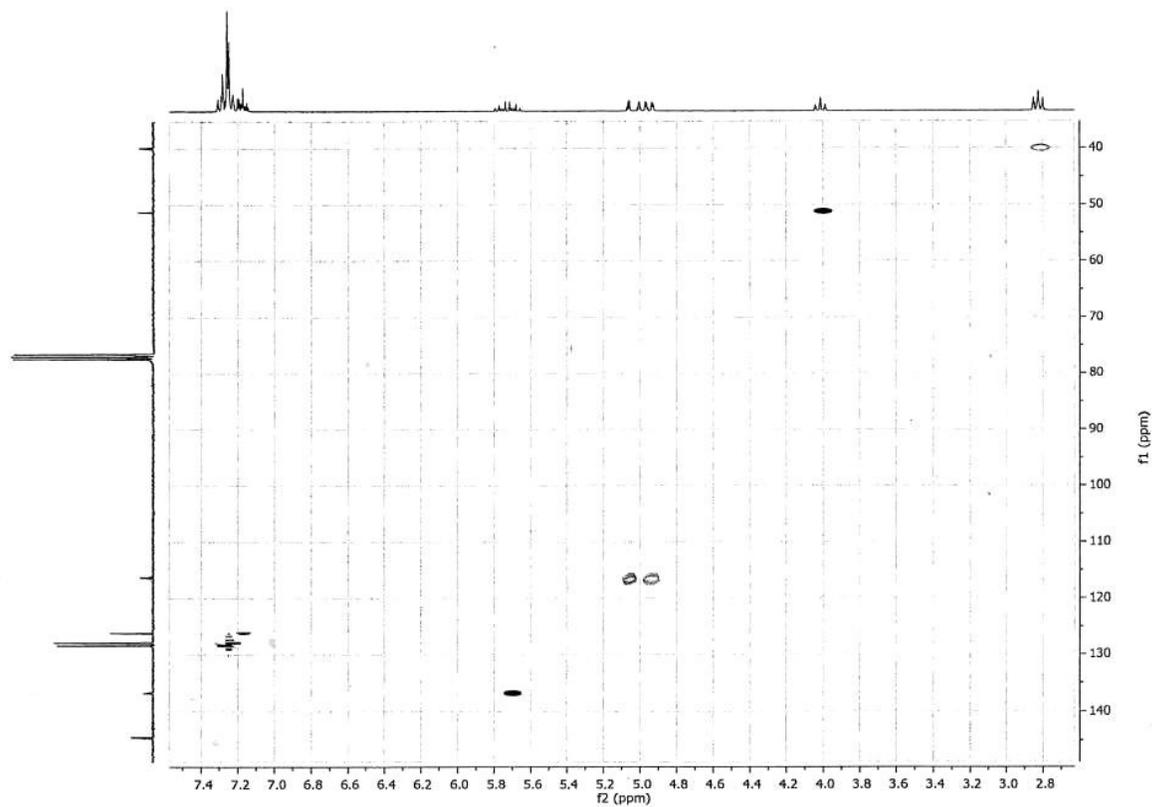
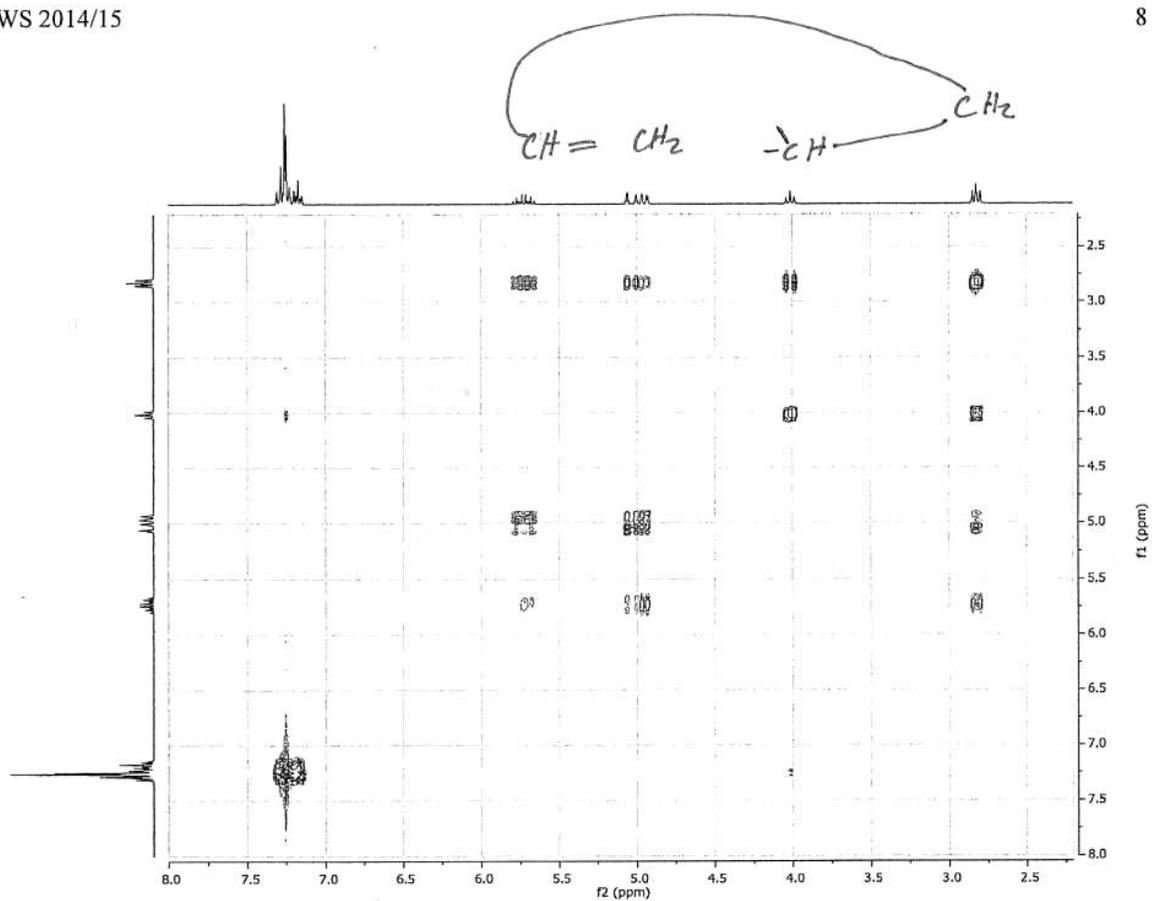


so ist es richtig

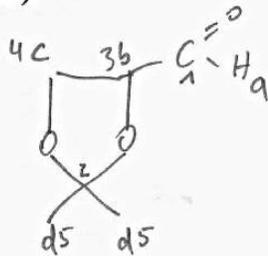


Es ist in beiden Fällen ein Doublet von Tripletts. Kein Quartett bzw Quintett!





Frage 4: (17 Punkte)



1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (4 P)

2. Ist das ¹H-Signal bei 1,5 ppm ein Duplett oder 2 Signale? (mit Begründung) (2 P)

2 Signale; die beiden CH₃-Gruppen sind diastereotop, da keine Symmetrie im Molekül ist und haben daher unterschiedliche Verschiebung

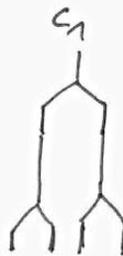
3. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (2 P)

AB CD E₃ F₃

4. Wie viele Signale erwarten Sie auf Grund des Spinsystems im Protonenspektrum? (1 P)

6 Signale

5. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die Signale a, b und c (incl. Kopplungskonstanten. 1 Hz = 1mm) (8 P)



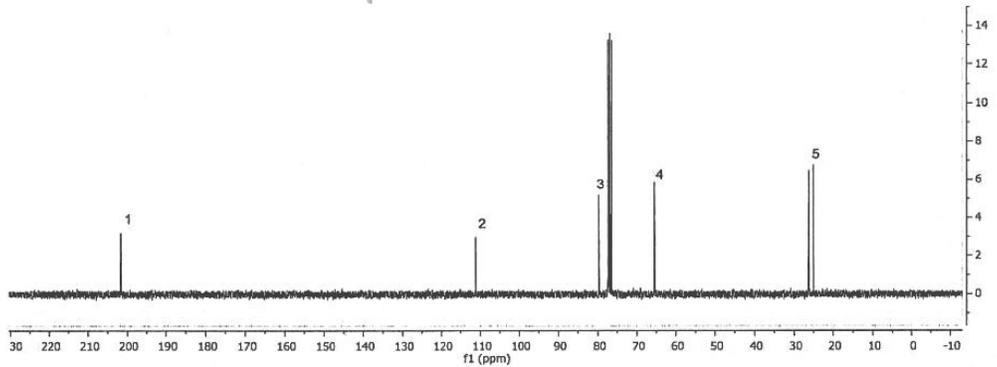
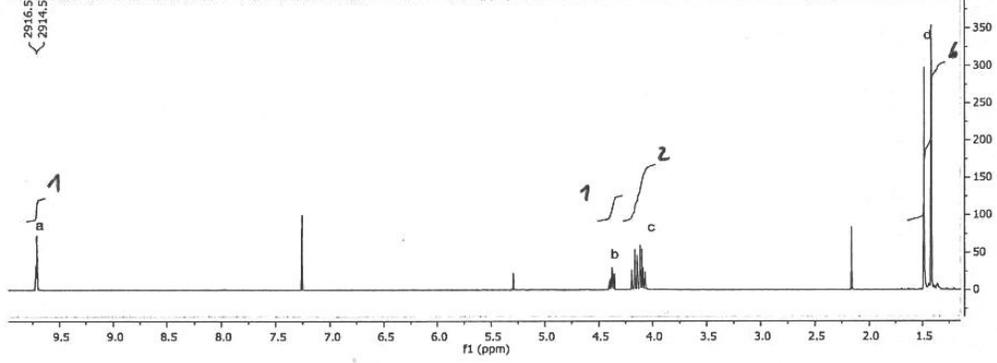
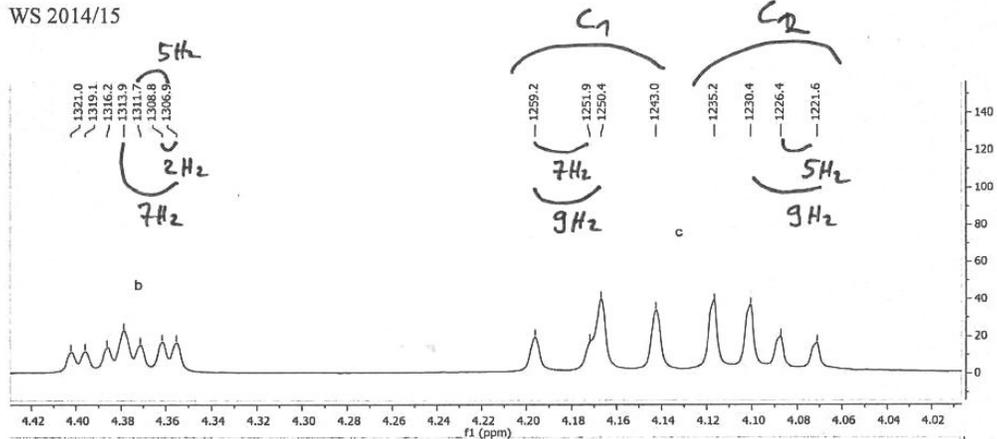
$$J_{c_1, c_2} = 9 \text{ Hz}$$

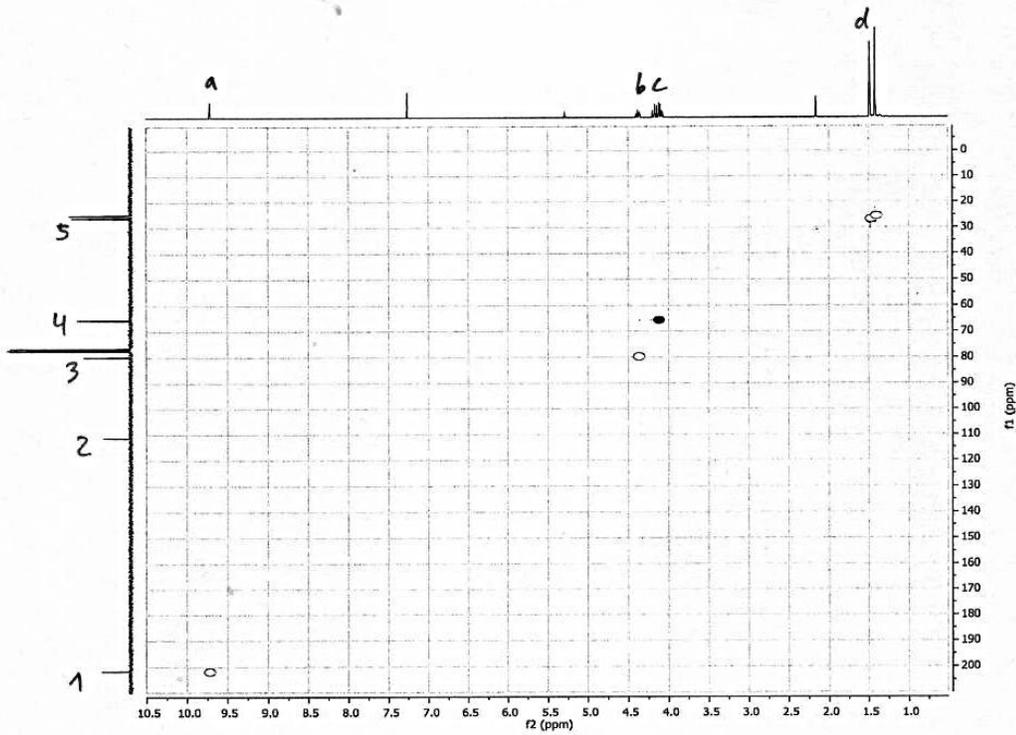
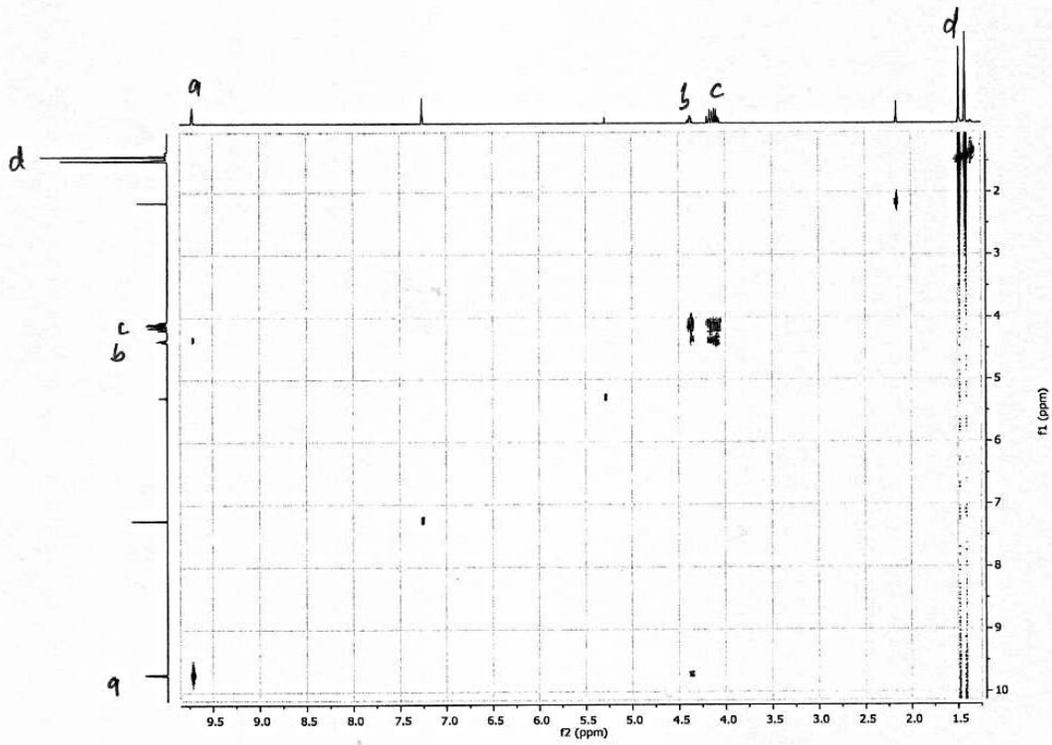
$$J_{c_1, b} = 7 \text{ Hz}$$

$$J_{c_2, b} = 5 \text{ Hz}$$

$$J_{a, b} = 2 \text{ Hz}$$

2H₂

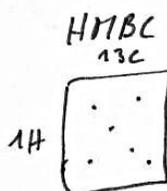




Frage 5: Theorie (22 Punkte)

1. Wenn Sie ein 2dimensionales Spektrum vor sich haben, auf der einen Achse ein ^1H - auf der 2. Achse ein ^{13}C -Spektrum. Wie können Sie entscheiden, ob es sich um ein HSQC oder HMBC handelt? Ist die Entscheidung eindeutig? Begründen Sie (3 P)

Im HSQC hat eine C normalerweise nur 1 Peak zu einem ^1H Proton (Ausnahme diastereot. Prot.)



- Im HMBC kann ein aromatisches C zu einem aliphatischen H koppeln
- Im HMBC kann ein quartäres C zu einem Proton koppeln
→ eindeutig für HMBC, im HSQC nicht möglich

2. Welche Möglichkeiten gibt es, das Signal-Rausch-Verhältnis eines Spektrums zu verbessern. Nennen Sie 3 Möglichkeiten. (3 P)

- höhere Konzentration der Probe
- länger messen
- höhere Feldstärke (300 MHz → 600 MHz)

3. Ein Proton sitzt in der Nähe einer e^- -ziehenden Gruppe und kommt darum weiter links im Spektrum. Warum? Erklären Sie. (4 P)

e^- -Hülle geschwächt

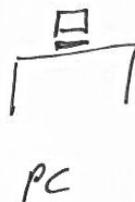
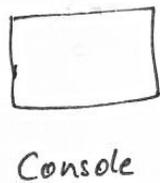
B_{eff} wird größer

$\delta \sim B_{eff}$

δ wird größer \Rightarrow links

4. Skizzieren Sie den Aufbau eines NMR-Spektrometers und erläutern Sie kurz die Aufgaben der Teile.

(5.5 P)



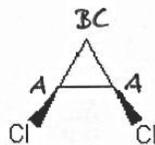
5. Das Signal einer Methylgruppe kommt auf einem 300 MHz-Gerät bei einer Verschiebung $\delta = 3,0$ ppm. (1.5P)

$$\delta (300 \text{ MHz}) = 300 \text{ Hz}$$

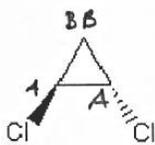
$$\delta (600 \text{ MHz}) = 3,0 \text{ ppm}$$

$$\delta (600 \text{ MHz}) = 1800 \text{ Hz}$$

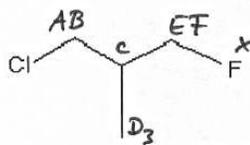
6. Bestimmen Sie das Spinsystem von (5 P)



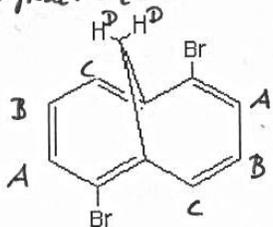
3 Signale: A_2BC



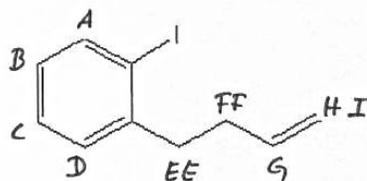
2 Signale: $AA'BB'$



7 Signale: $ABCD_3EFX$



$AA'BB'CC'DD'$: 4 Signale



9 Signale: $ABCDEE'FF'GH I$