SS17 Name .....

Matrikelnr.....

Spektroskopie 2 (NMR)
SS 2017 Klausur

09.08.2017

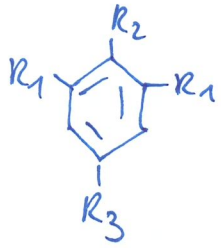
$DBÄ = 1 + \frac{1}{2}(24-16-2) = 4$

Frage 1: (10 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{12}H_{16}BrI$.

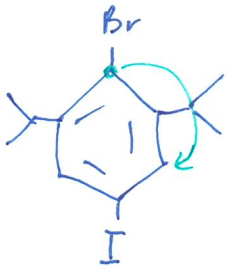
Beachten Sie Frage 4.

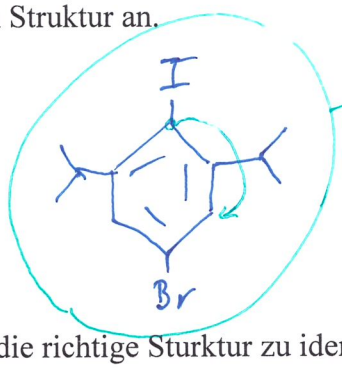
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des ^{1}H- und ^{13}C-Spektren? (4 P)



2x R–CH $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

2. Geben Sie alle möglichen sinnvollen Struktur an. (1 P)





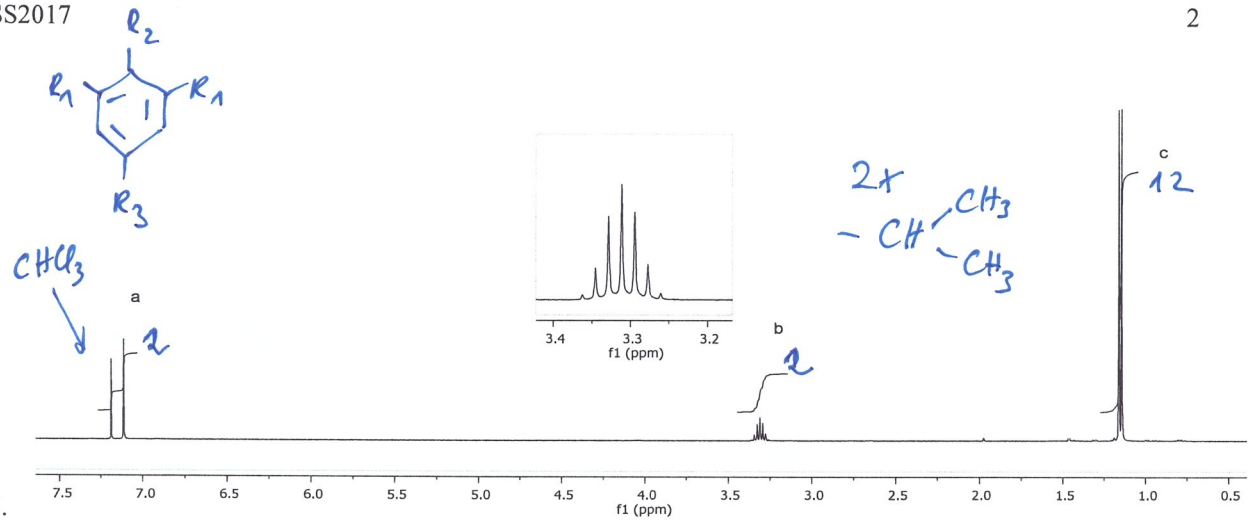
→ gezeichnet

HMBC

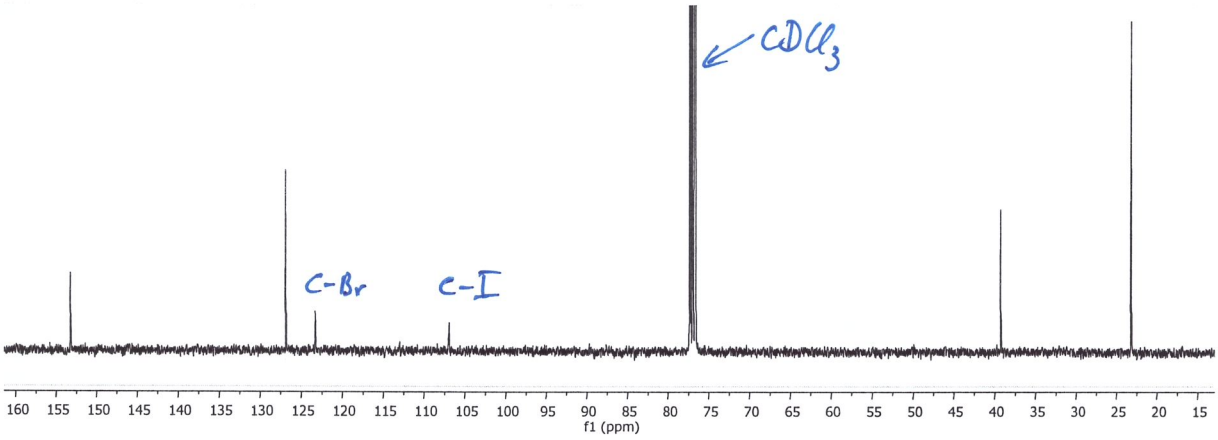
3. Was müßten Sie messen lassen, um die richtige Sturktur zu identifizieren. HMBC
Zeichnen Sie die Kopplungen, die Sie sehen wollen, in Ihr Molekül ein.
Zeichnen Sie dieses Spektrum für eines von Ihren gefundenen Molekülen (Rückseite)(alle sichtbaren Kopplungen) (4 P)

4. Ein integriertes Signal im 1H-Spektrum gehört zum Lösungsmittel. Um welches Lösungsmittel handelt es sich. Woher wissen Sie das? (1 P)

$CDCl_3$ gut erkennbar im ^{13}C ||| 77ppm


R2
R1
R1
R3
CHCl3
a
2
3.4
3.3
3.2
f1 (ppm)
b
2
2x
CH3
CH
CH3
c
12
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 1.0 0.5
f1 (ppm)

5.


CDCl3
C-Br
C-I
160 155 150 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15
f1 (ppm)

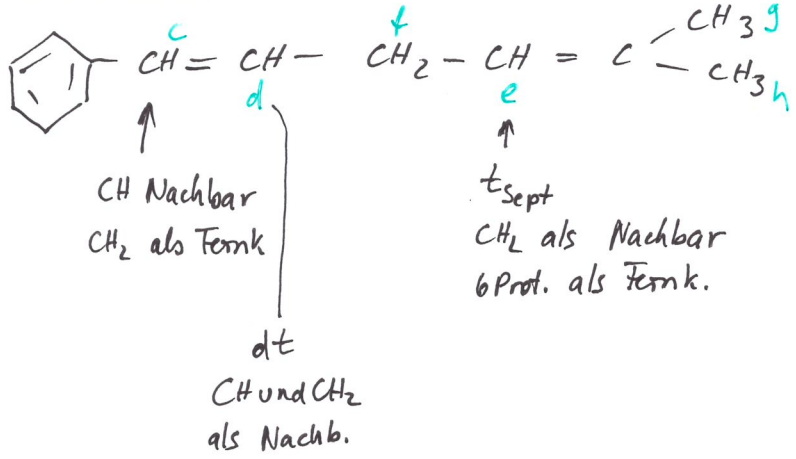
C-I

Frage 2: (17 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{13}H_{16}$.

$DBÄ' = 1 + \frac{1}{2}(26-16) = 6$

1. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. Schreiben Sie stichpunktartig, wie Sie auf diese Struktur kommen. (5 P)



2. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel für die Protonen von 1 – 6.5 ppm. Bestimmen Sie alle Kopplungskonstanten in diesem Bereich. (10 P)

$J_{cd} = 15.8\,Hz$

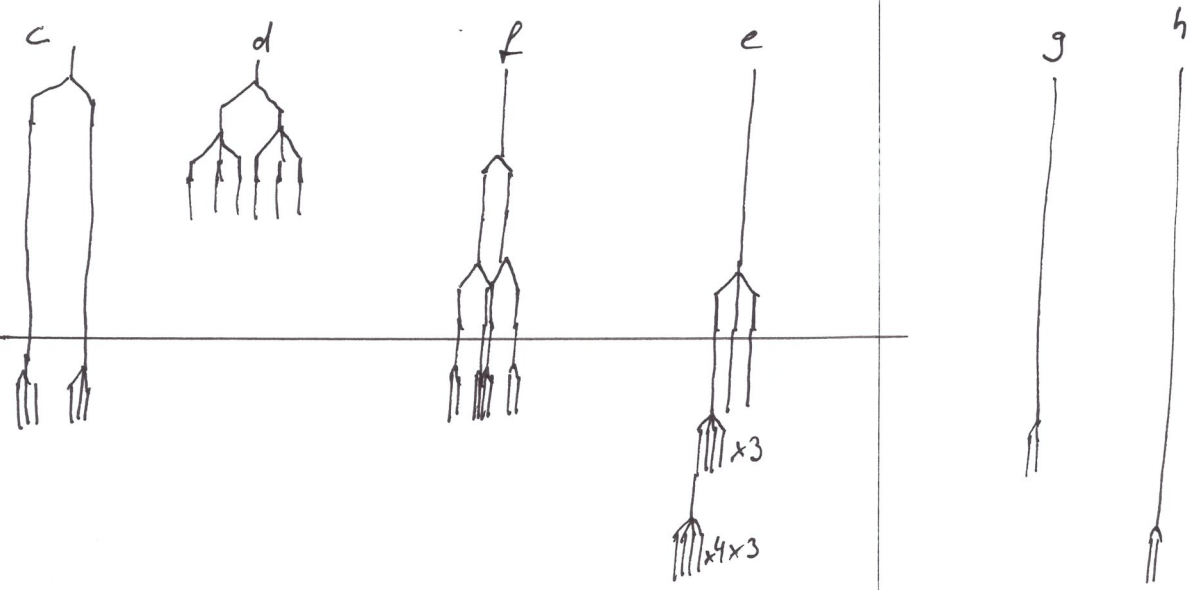
$J_{df} = 6.5\,Hz$

$J_{fe} = 7.3\,Hz$

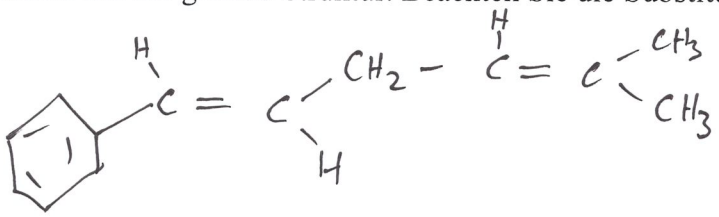
$J_{cf} = 1.7\,Hz$

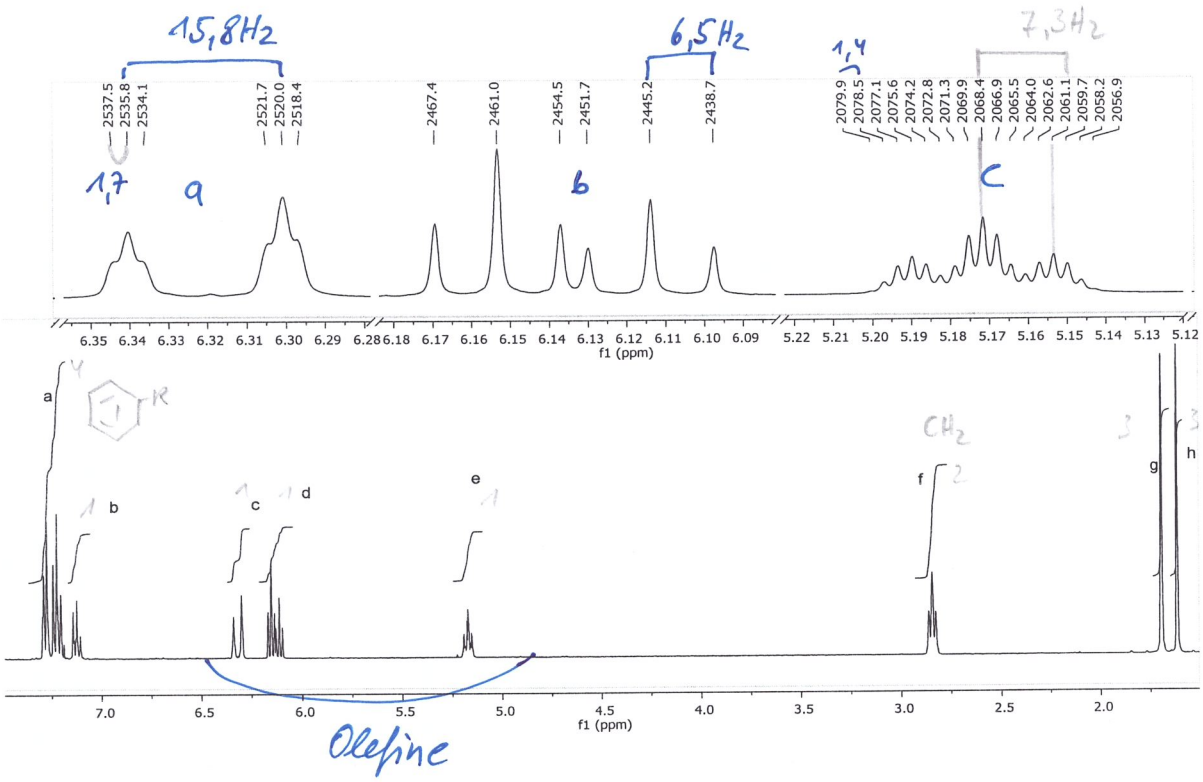
$J_{eg} = 1.7\,Hz$

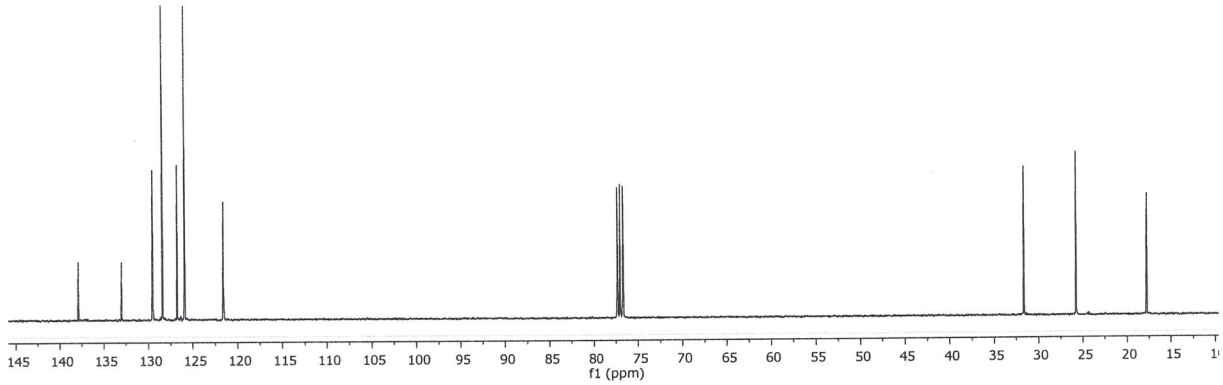
$J_{eh} = 1.4\,Hz$

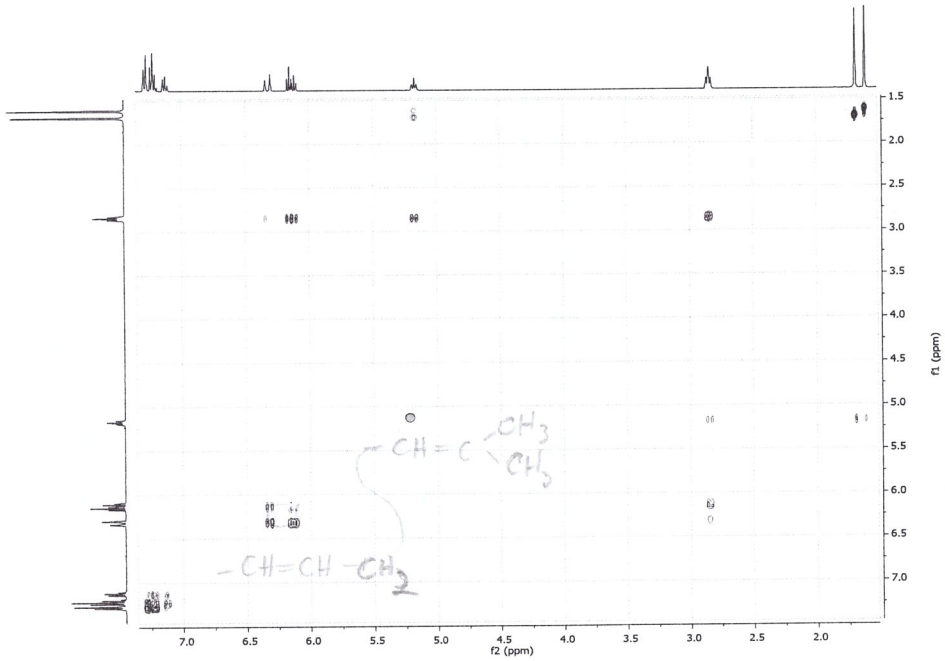


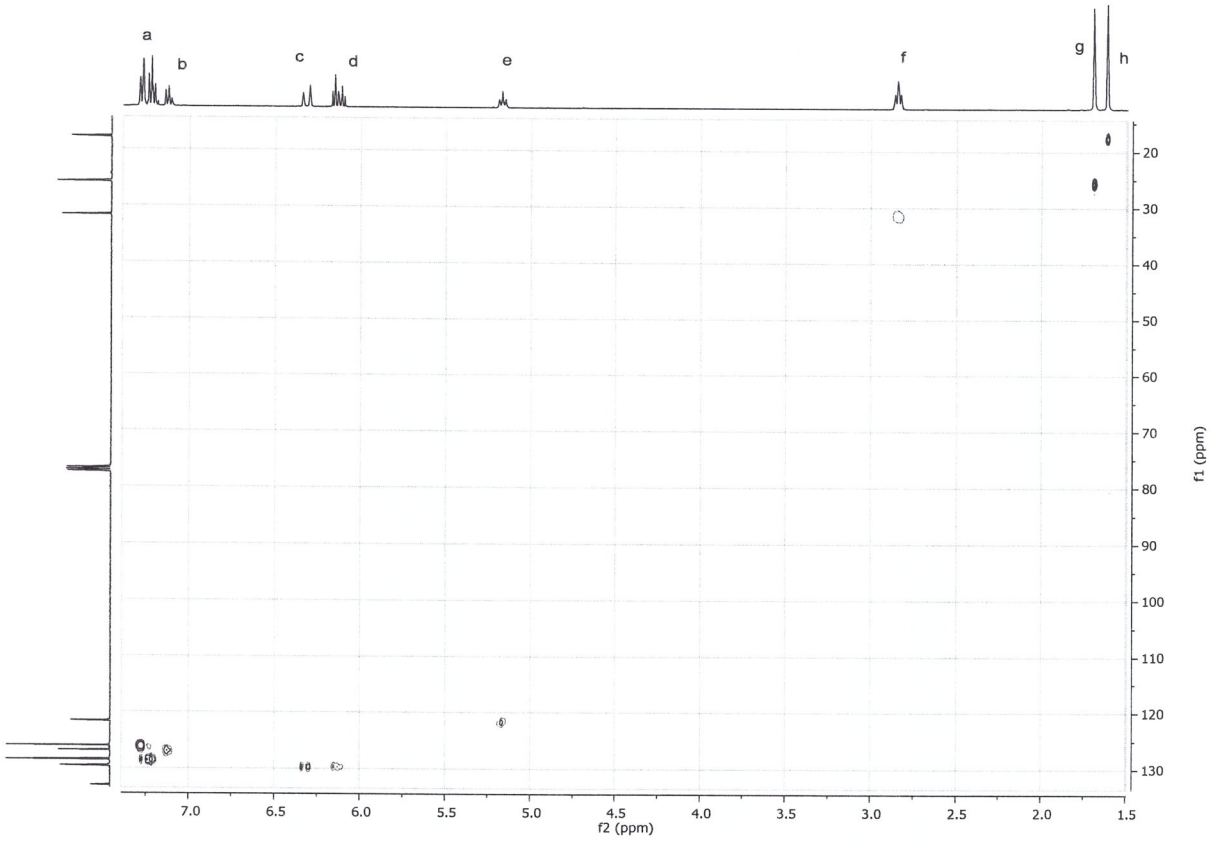
3. Zeichnen Sie die genaue Struktur. Beachten Sie die Substituenden-Stellung am Olefin. (2 P)

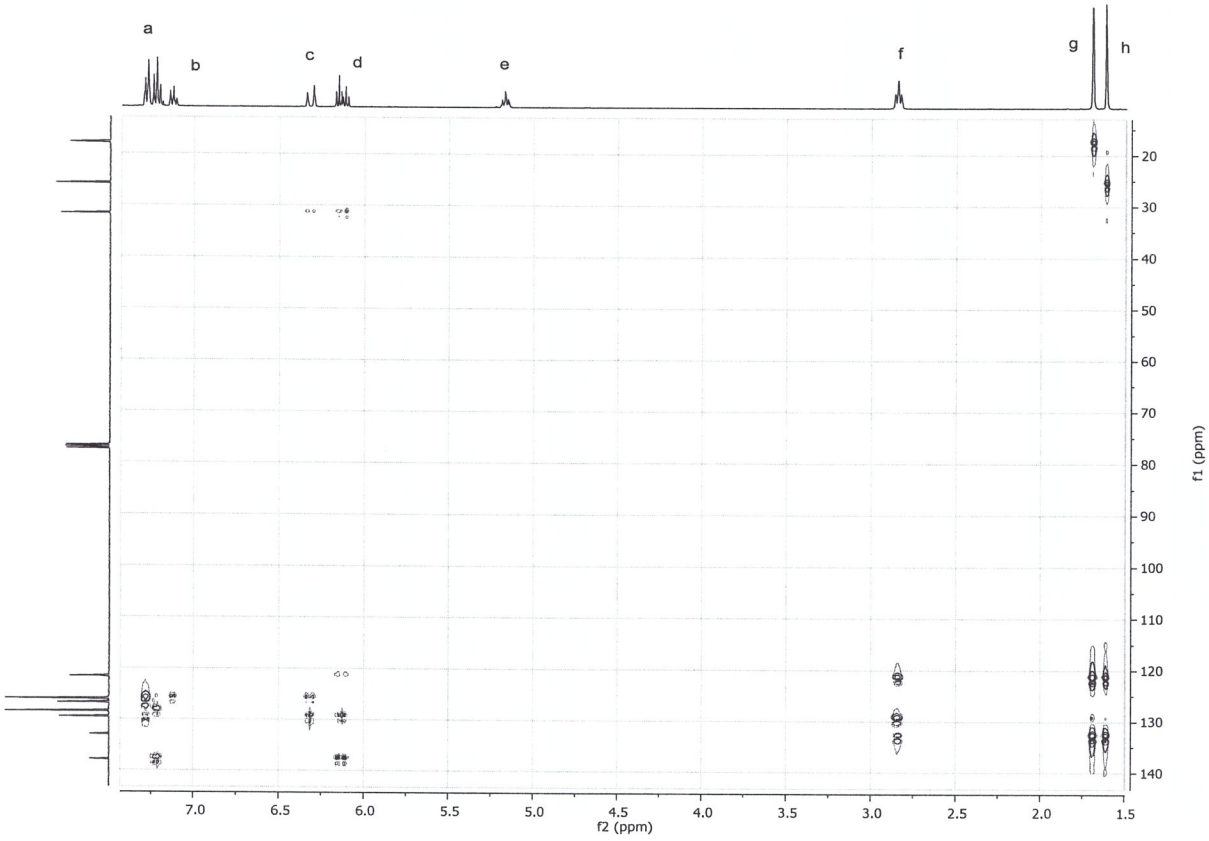



15,8Hz
6,5Hz
1,4
7,3Hz
2537.5
2535.8
2534.1
2521.7
2520.0
2518.4
2467.4
2461.0
2454.5
2451.7
2445.2
2438.7
2079.9
2078.5
2077.1
2075.6
2074.2
2072.8
2071.3
2069.9
2068.4
2066.9
2065.5
2064.0
2062.6
2061.1
2059.7
2058.2
2056.9
1,7
a
b
c
f1 (ppm)
a
b
c
d
e
f
g
h
CH2
f1 (ppm)
Olefine


f1 (ppm)


f1 (ppm)
f2 (ppm)
CH=C
CH3
CH3
CH=CH-CH2


a
b
c
d
e
f
g
h
f1 (ppm)
f2 (ppm)

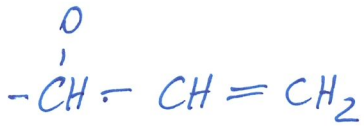

a
b
c
d
e
f
g
h
f1 (ppm)
f2 (ppm)

Frage 3: (7 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{11}ClO_2$.

$DBÄ = 1 + \frac{1}{2}(22 - 11 - 1) = 6$

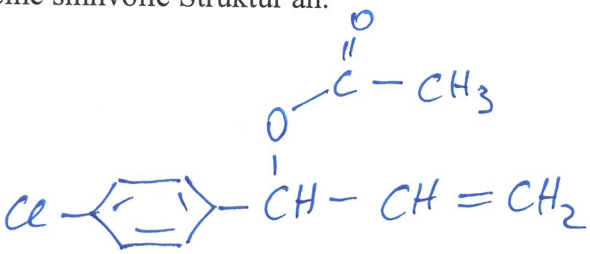
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des ^{1}H- und ^{13}C-Spektren? (6 P)

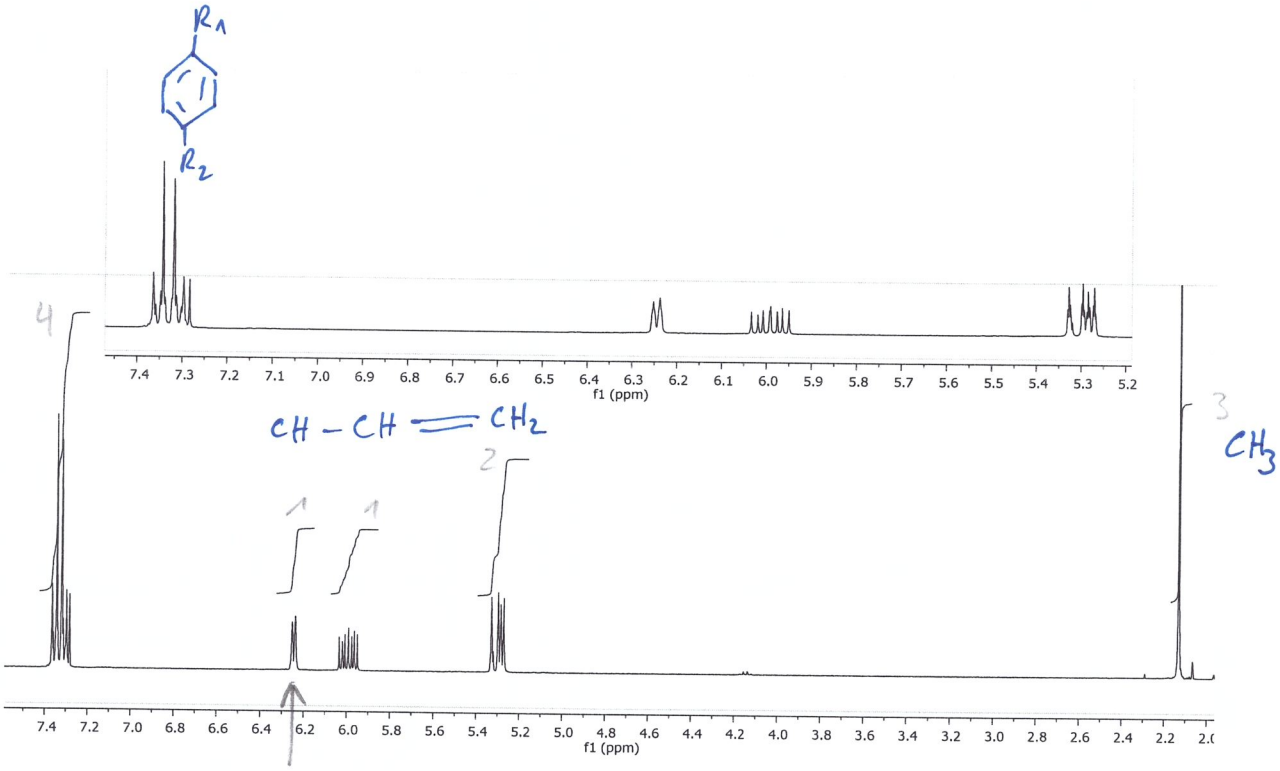


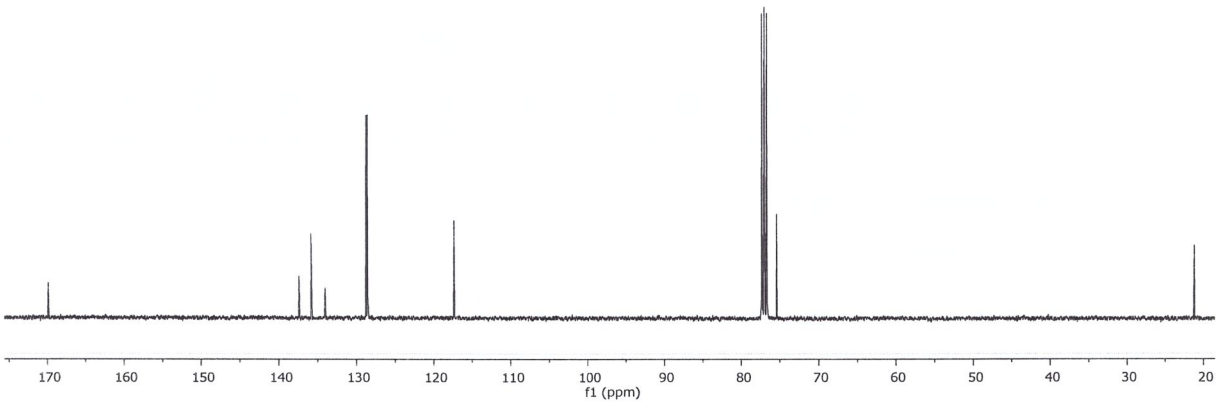
CH_3 $-COO-$

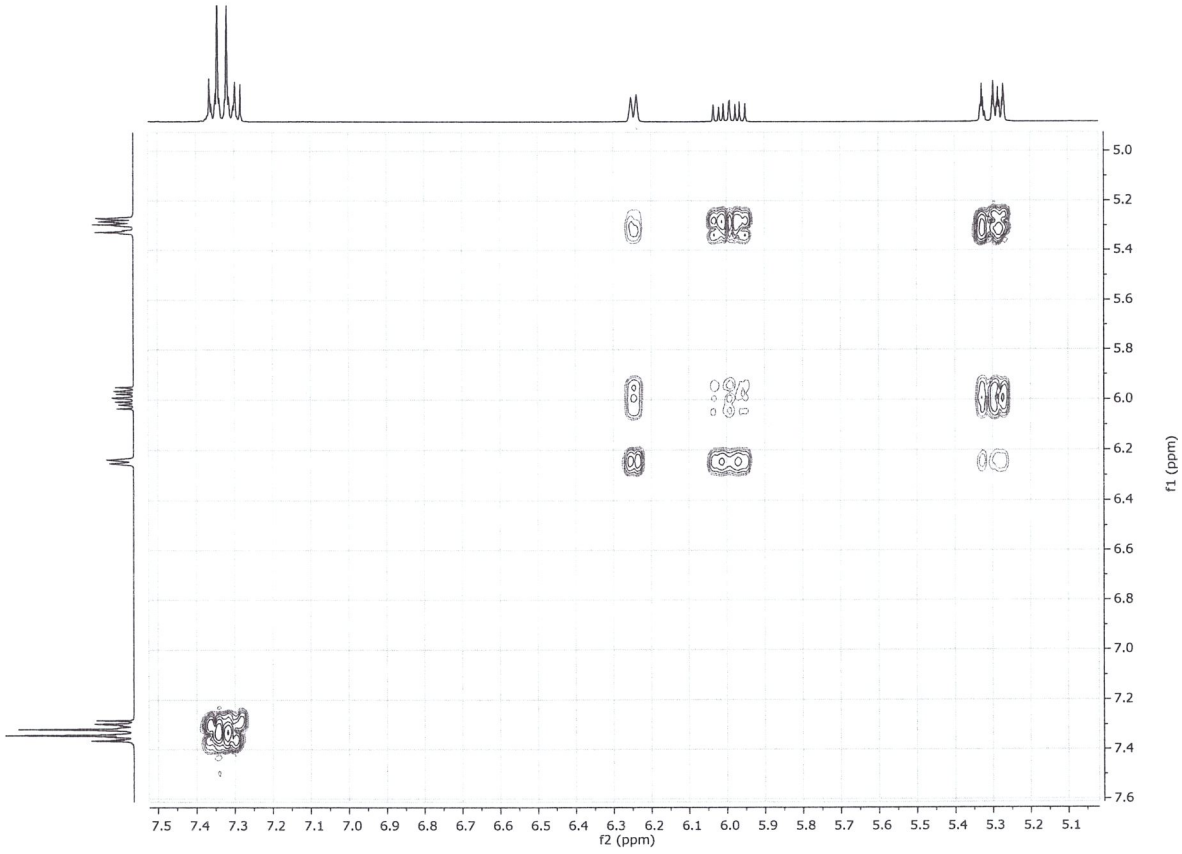
Cl

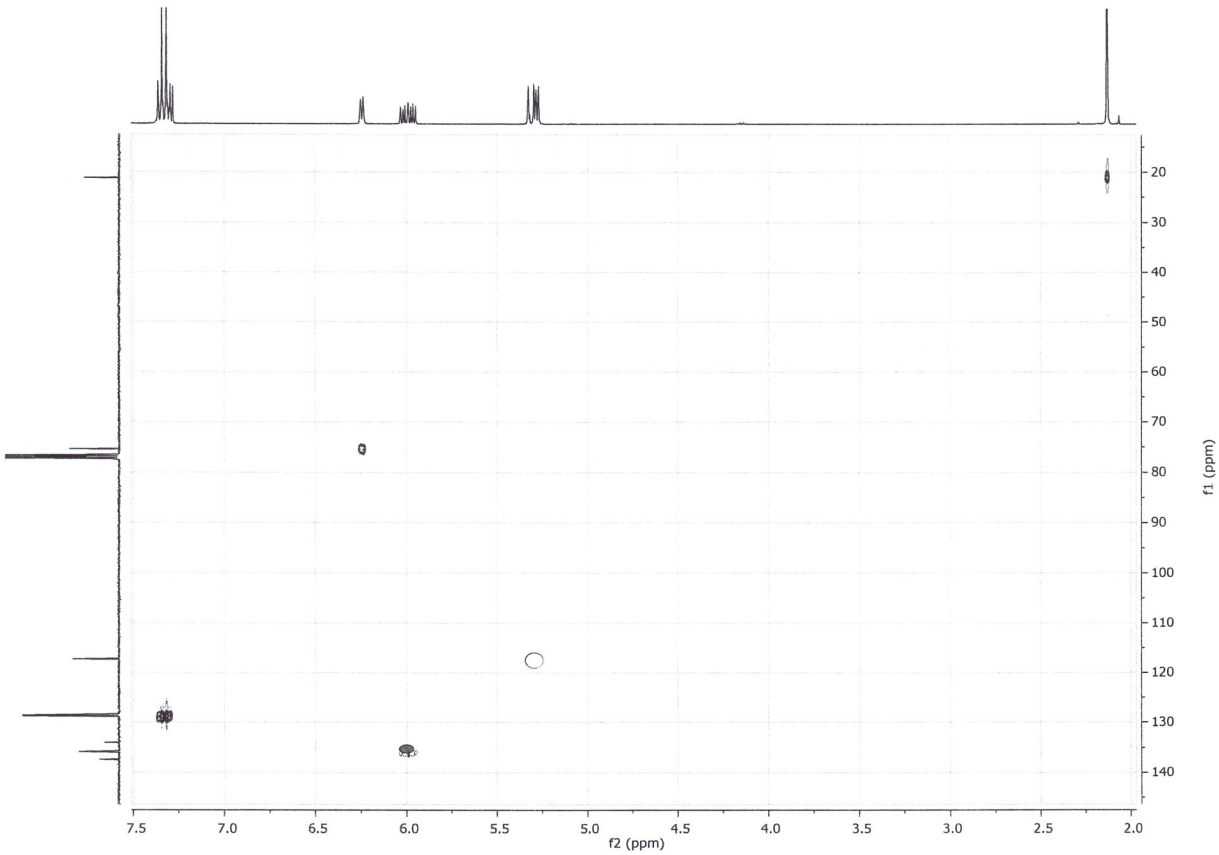
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

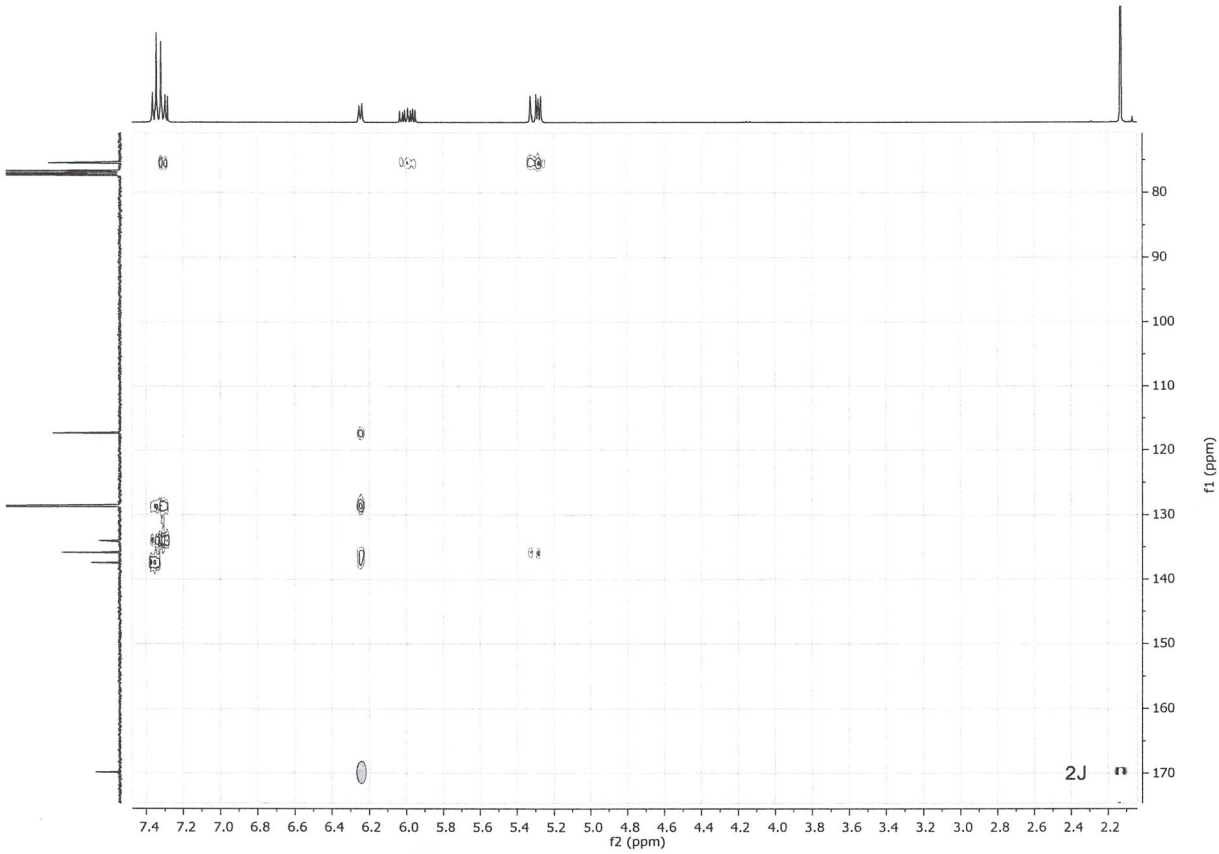




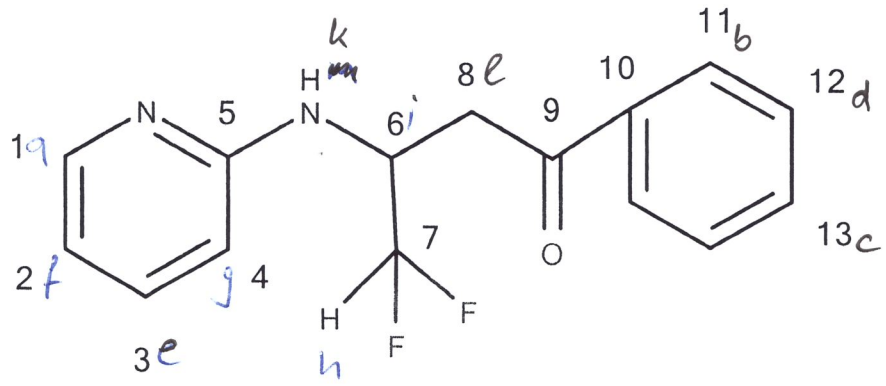

170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20
f1 (ppm)


5.0 5.2 5.4 5.6 5.8 6.0 6.2 6.4 6.6 6.8 7.0 7.2 7.4 7.6
f1 (ppm)
7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0 6.9 6.8 6.7 6.6 6.5 6.4 6.3 6.2 6.1 6.0 5.9 5.8 5.7 5.6 5.5 5.4 5.3 5.2 5.1
f2 (ppm)


f1 (ppm)
f2 (ppm)


2J
f1 (ppm)
f2 (ppm)

Frage 4: (19 Punkte)



1. Ordnen Sie alle Signale zu. (13 P)

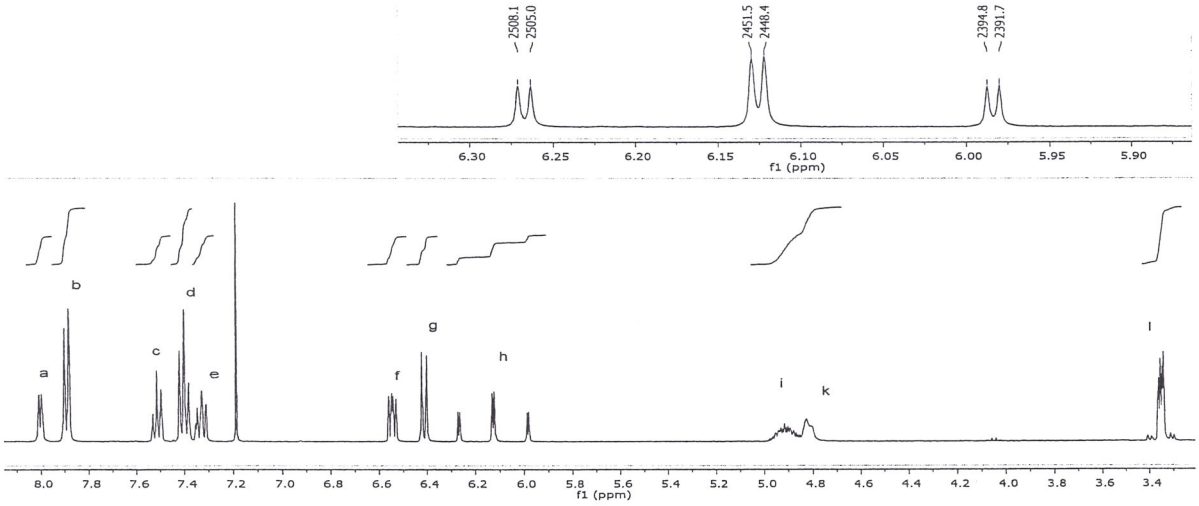
2. Erklären Sie das F-Spektrum, indem Sie einen Splittingschlüssel zeichnen. (Seite 13) Bestimmen Sie die Kopplungskonstanten. (5 P)

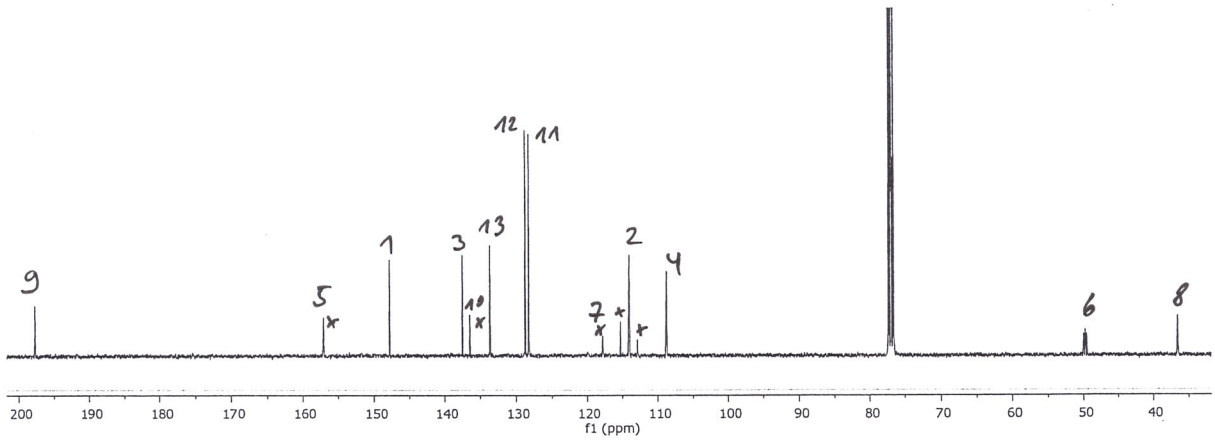
3. Bei welcher Frequenz (MHz) wurde das ^{19}F-Spektrum aufgenommen. (Mit Berechnung bzw. Erklärung) (1 P)

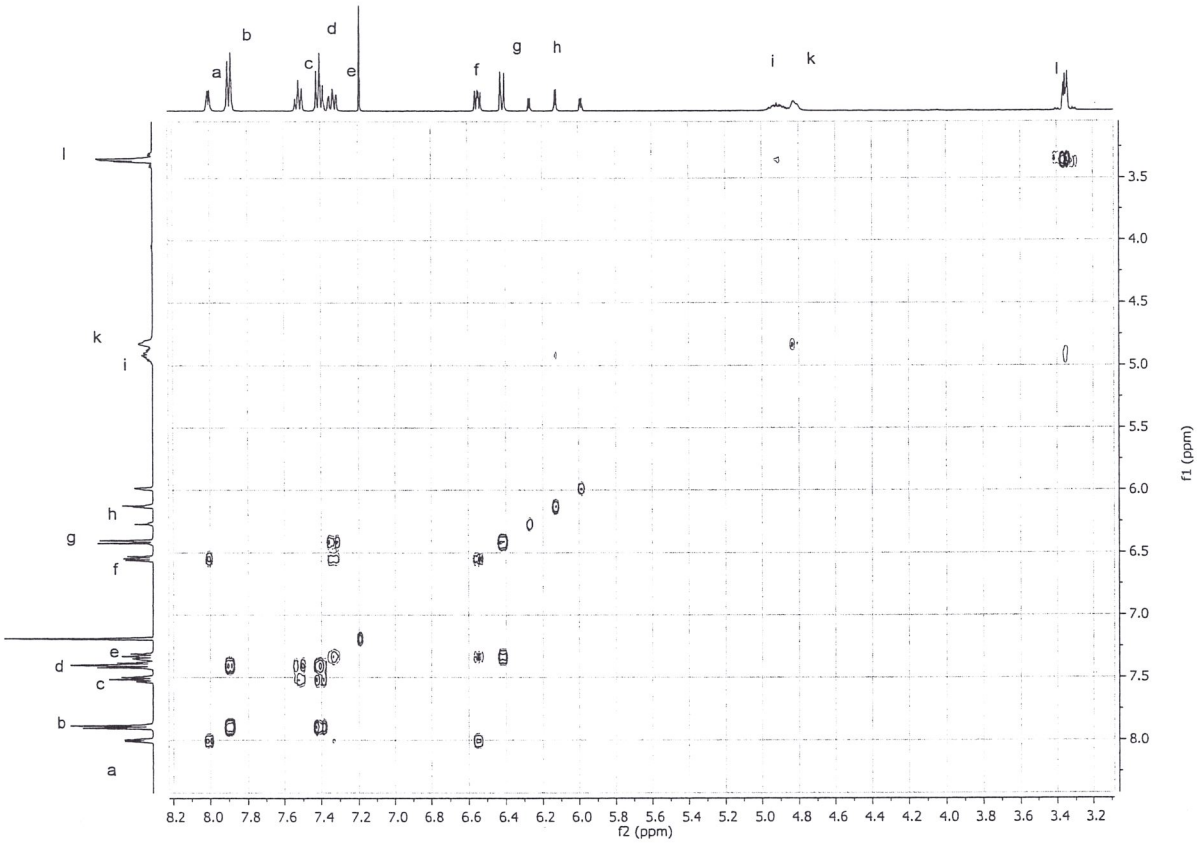
-128.5 ppm = $-48\,350$ Hz

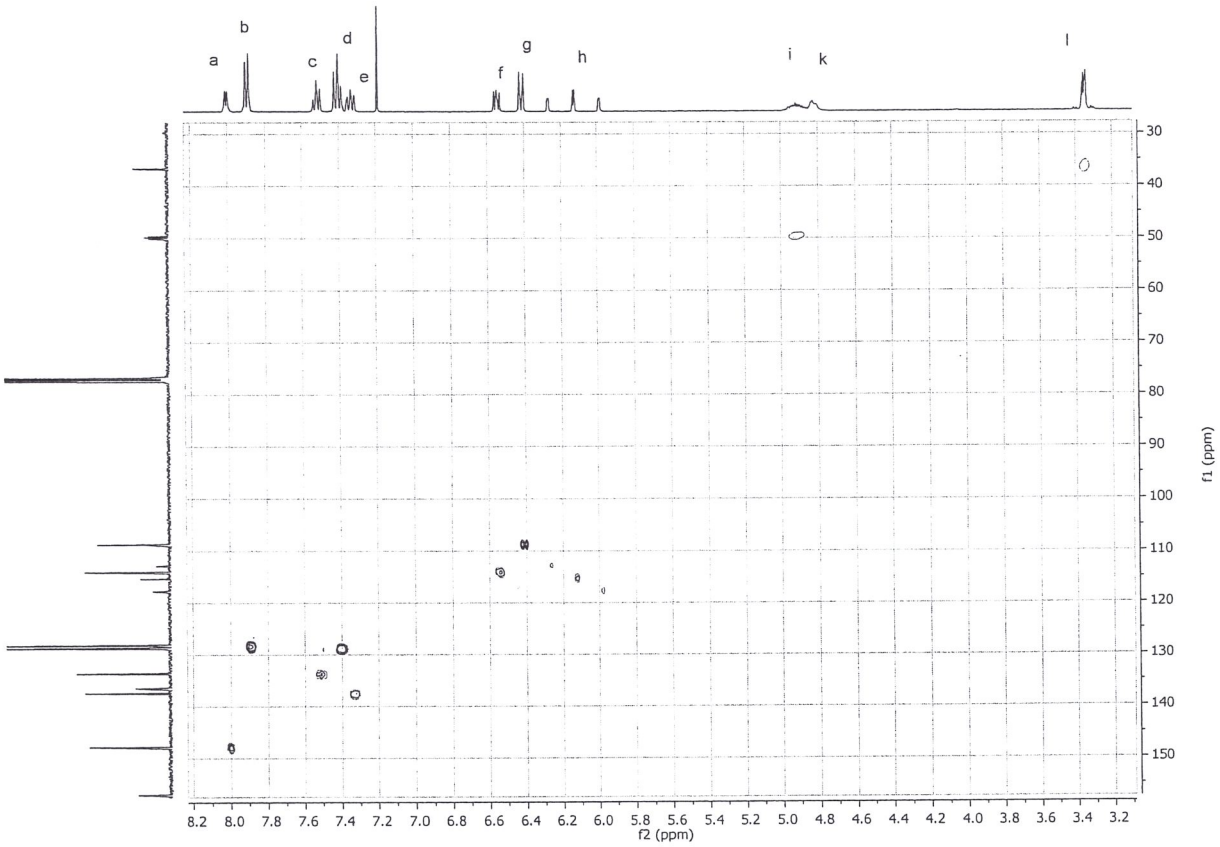
1 ppm = 376 Hz

$\Rightarrow$ 376 MHz

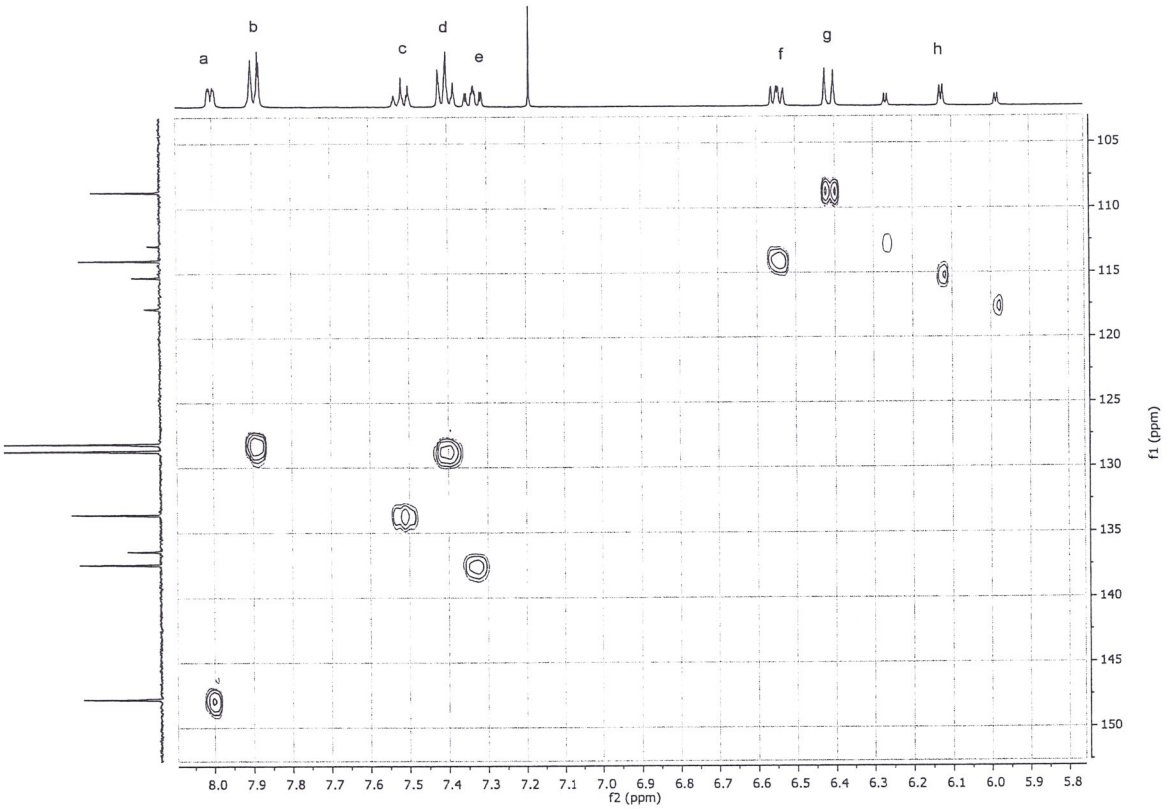

2508.1
2505.0
2451.5
2448.4
2394.8
2391.7
f1 (ppm)
a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
l
f1 (ppm)


9
5
1
3
10
13
12
11
7
2
4
6
8
f1 (ppm)

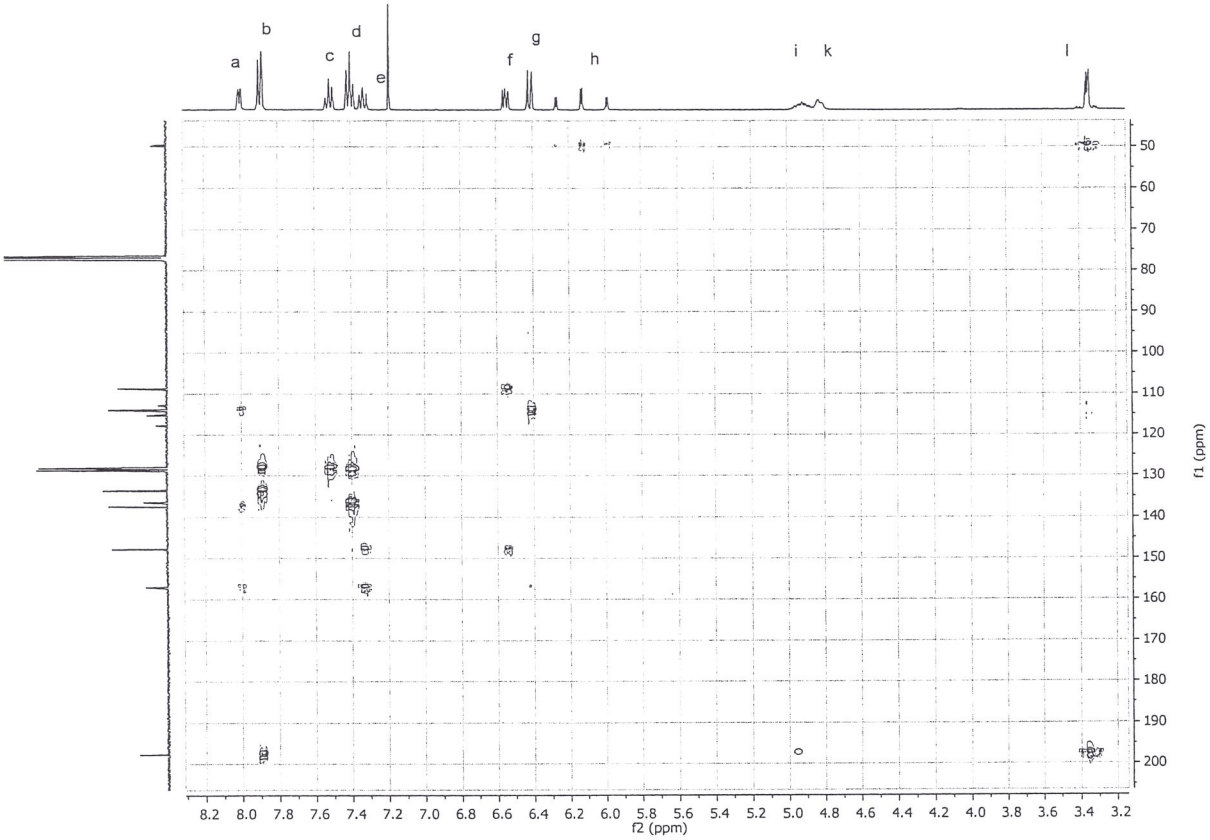

a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
l
f2 (ppm)
f1 (ppm)



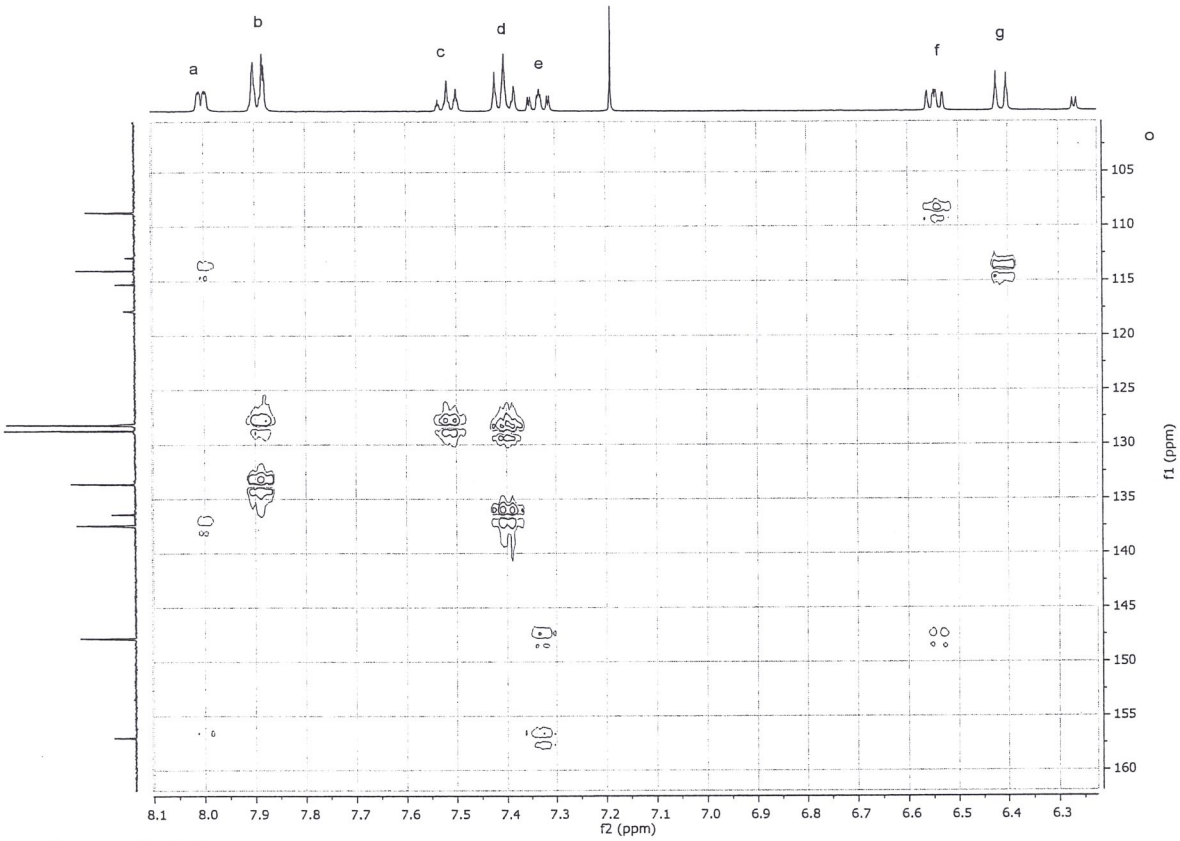
HSQC



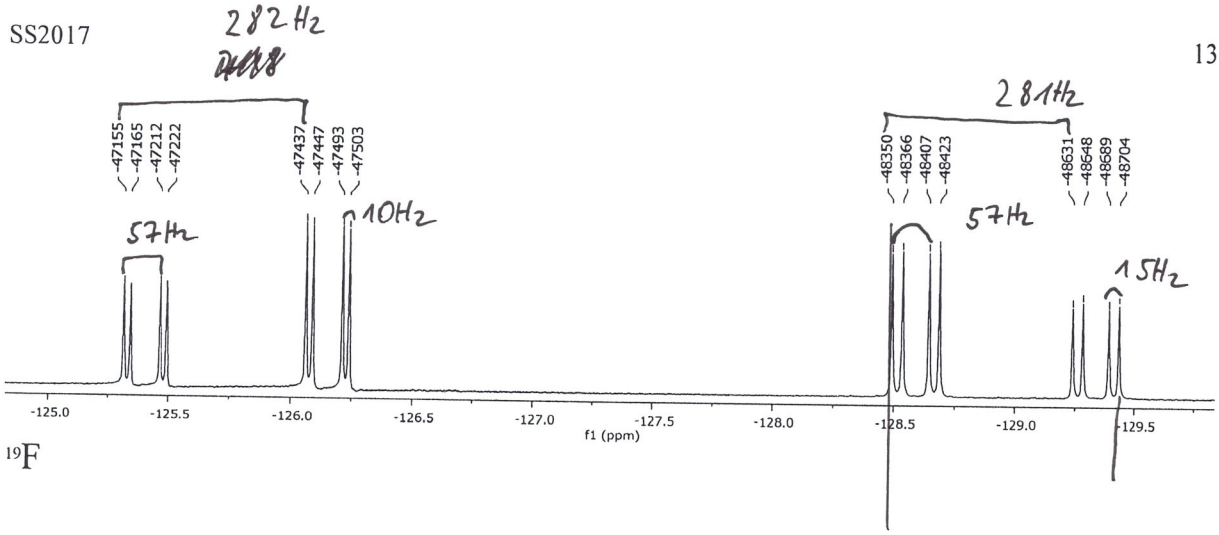
Vergrößerung HSQC



HMBC



Vergrößerung HMBC



^{19}F

– 128.5 ppm = –48350 Hz

1 ppm = 376 Hz

2 diastereotope F ⇒ 2 Signale

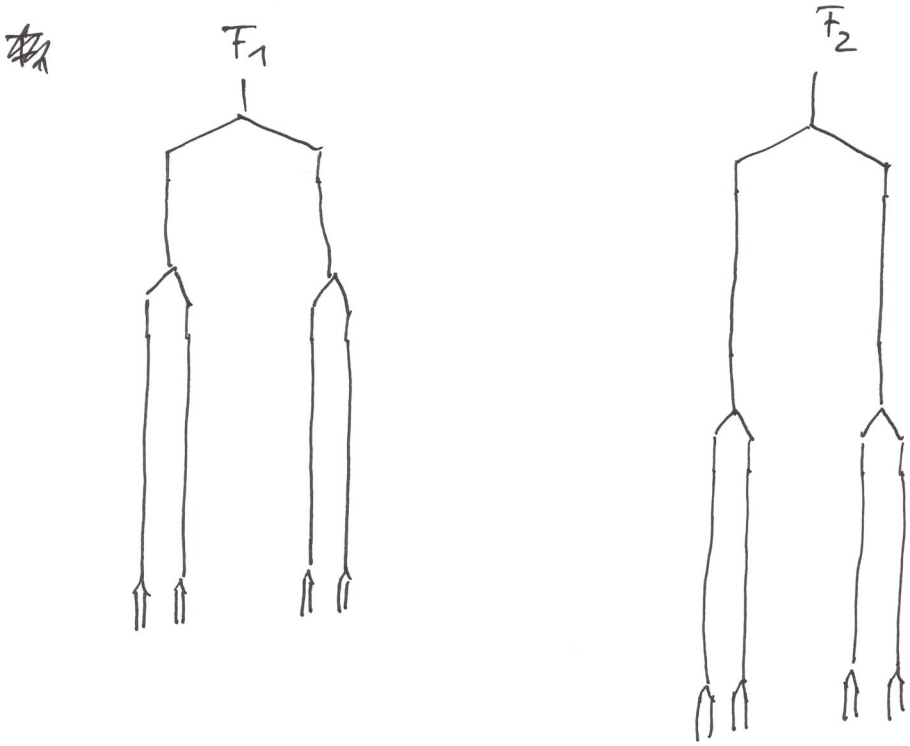
$J_{F_1,F_2} = 282$ Hz

$J_{F_1,H_7} = 57$ Hz

$J_{F_2,H_7} = 57$ Hz

$J_{F_1,H_6} = 10$ Hz

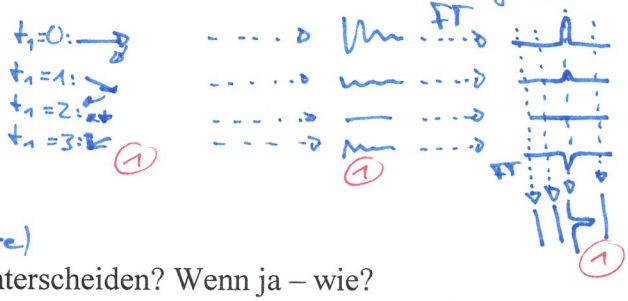
$J_{F_2,H_6} = 15$ Hz



Frage 5: Theorie (17 Punkte)

1. Erklären Sie stichpunktartig und mit Skizzen, wie ein 2D-Spektrum entsteht. (9 P)
   Wie ändert sich das Pulsprogramm gegenüber einem 1D-Spektrum? ~~Wie bekommt man die zweite Dimension~~?

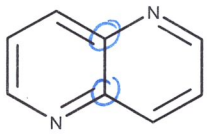
a) Magnetisierung ist auf einem ersten Kern (1) transversal, präzediert aus der Ursprungsposition (1), mehr und mehr je länger man wartet, im Kreis.
Der FID, der ~~das~~ nach Transfer auf einen zweiten (1) Kern aufgenommen wird, ist dadurch in seiner Intensität moduliert. (pos. maximal → Null → neg. max → Null ...)
→ Fourier Transformation des FIDs nach mit längeren und längeren Wartezeiten (1) in der direkten Dimension
→ FT der 1D Spektren entlang der indirekten Zeitdimension an jeder (1) Stelle (unterschiedliche Frequenzen)

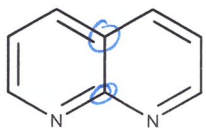


(1) (1)

b) (1) Präparation | t_1-Delay | Mischen | Acquisition
(zusätzlich) (keine Punkte)

2. Kann man diese beiden Substanzen durch NMR unterscheiden? Wenn ja – wie? (genaue Erklärung für ja und nein) (3 P)





(1) 1 quartäres Signal — 2 unterschiedliche Signale

(Gesamtschlüssigkeit der Argumentation) (1) alle primären Cs sind tatsächlich in symmetrischer Umgebung (Spiegelebene bzw. Drehachse)

(1) ⇒ Unterschied in ^{13}C, HSQC oder HMBC

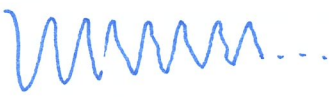
3. Warum ist der FID eine Cosinus-Funktion? Warum wird er mit der Zeit immer schwächer? Erklären Sie stichpunktartig und graphisch. (5 P)

Magnetisierung longitudinal → 90° Pulse → Magnetisierung transversal. (entlang x oder y-Achse des rotierenden Koordinatensystems. (1)

Präzession → von x nach y nach −x nach −y usw. (1)

⇒ Induktion von Spannung in der Spule

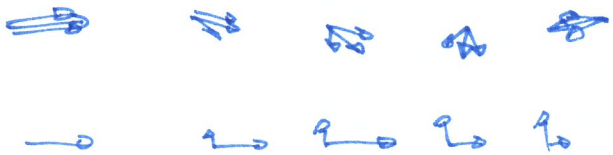
(1) $\vec{M}$

FID: 

Abnahme der Amplitude durch Relaxation: (1)

longitudinale Relaxation: Rückkehr zu z-Magnetisierung

transversale Relaxation: Dephasierung der präzedierenden Spins

(1) 

: T_2

: T_1