

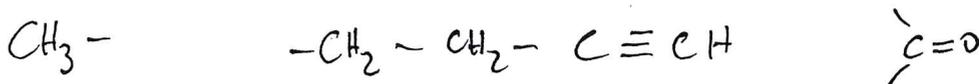
**Spektroskopie 2 (NMR)**  
**WS 2018 Klausur**

23.12.2018

**Frage 1: (9 Punkte)**

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_6H_8O$ .  $DBA' = 1 + \frac{1}{2}(12 - 8) = 3$

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



2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an.  $CH_3 - \overset{O}{\parallel} C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$  (1 P)

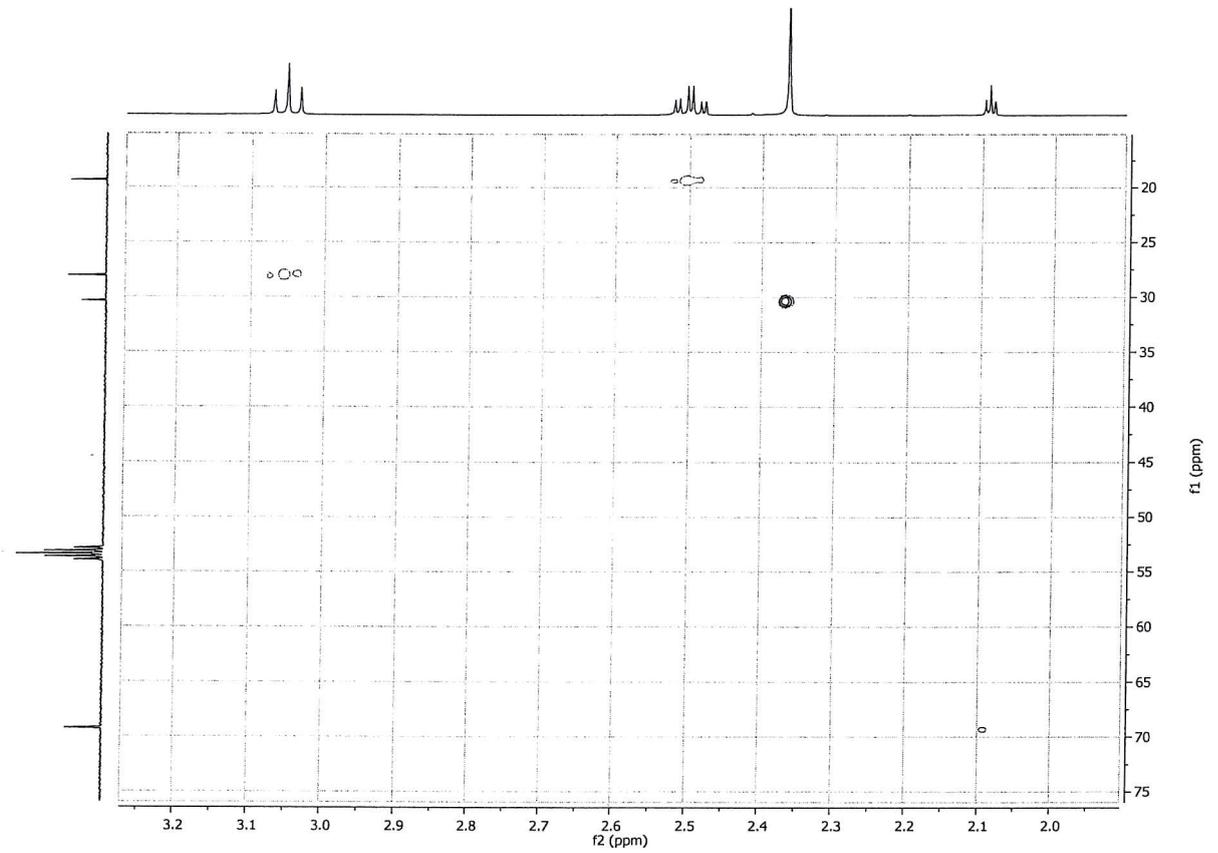
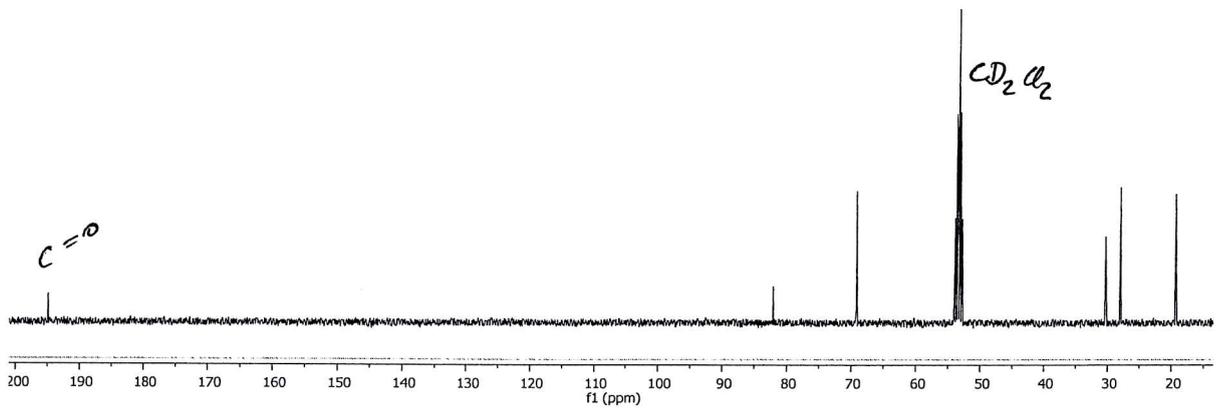
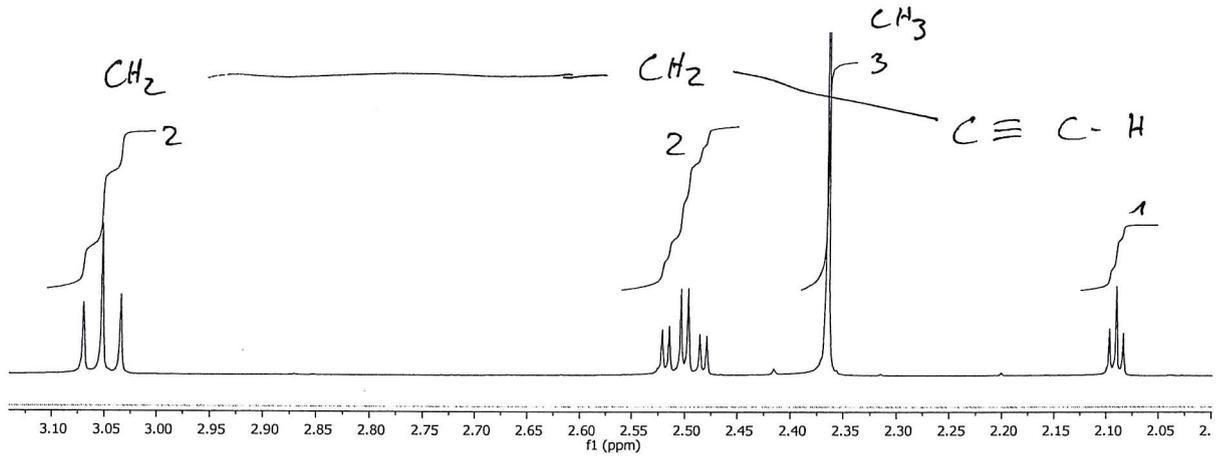
3. Bestimmen Sie das Spinsystem  $A_3 BB'CC'D$  (1 P)

4. Das Lösungsmittel ist  $CD_2Cl_2$ . Markieren Sie das Lösungsmittel im  $^{13}C$ -Spektrum und erklären Sie die Aufspaltung. (3 P)

$I(D) = 1$

$n \cdot 2 \cdot I + 1 \quad \quad \quad n = 2$

$2 \cdot 2 \cdot 1 + 1 = 5$  (Quintett)

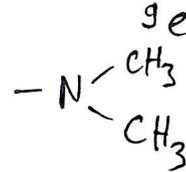
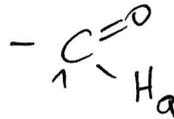
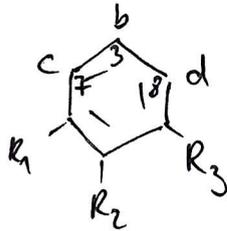


### Frage 2: (12 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{10}H_{10}F_3NO$ .

$$DBA' = 1 + \frac{1}{2} (20 - 10 - 3 + 1) = 5$$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (4 P)

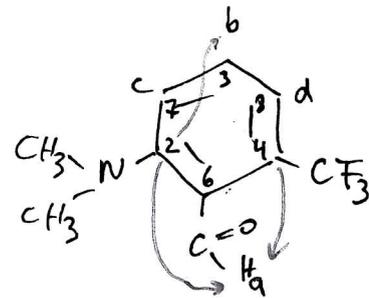


~~CH<sub>2</sub>~~



2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu, um Frage 3 beantworten zu können. (4 P)

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



4. Erklären Sie stichpunktartig, wie Sie auf die Reihenfolge der Substituenten gekommen sind. (3 P)

a = Aldehyd

3 J<sub>CH</sub>

HMBC

2 → a, b

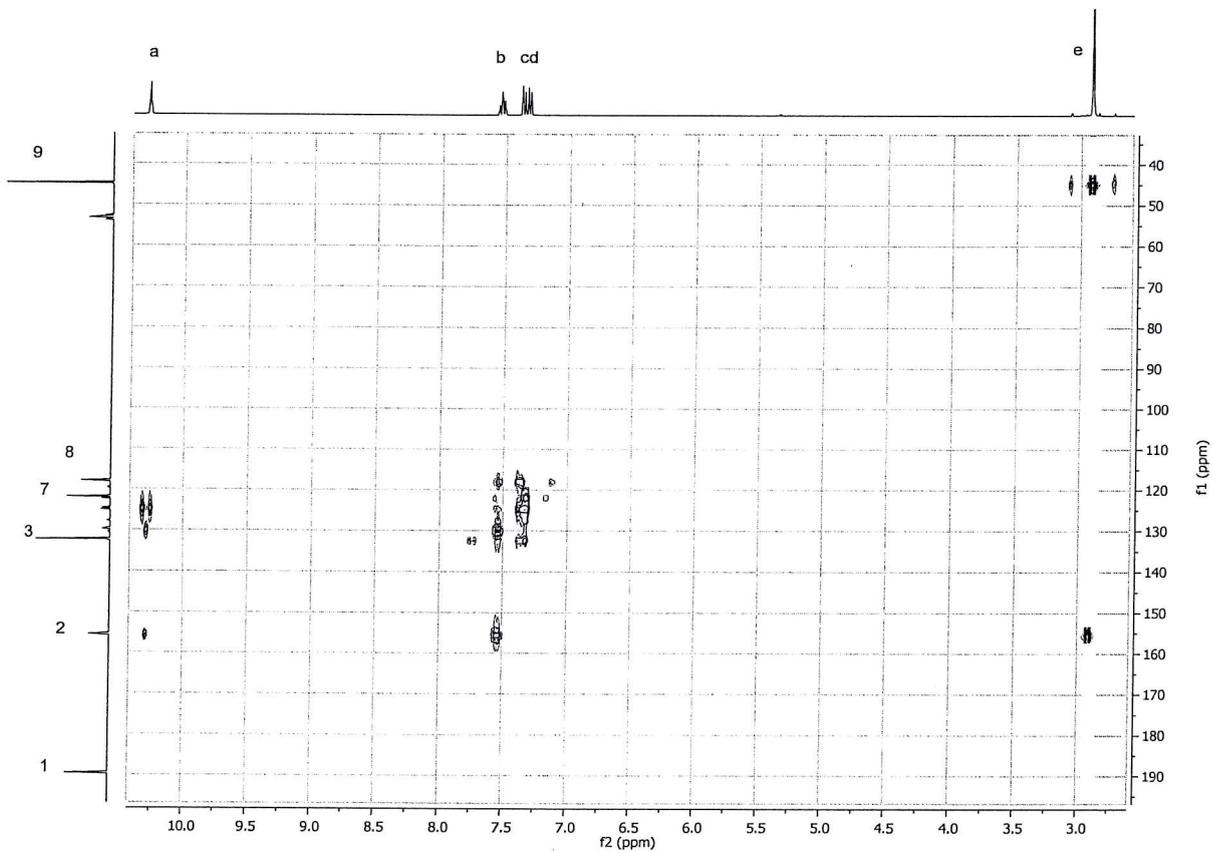
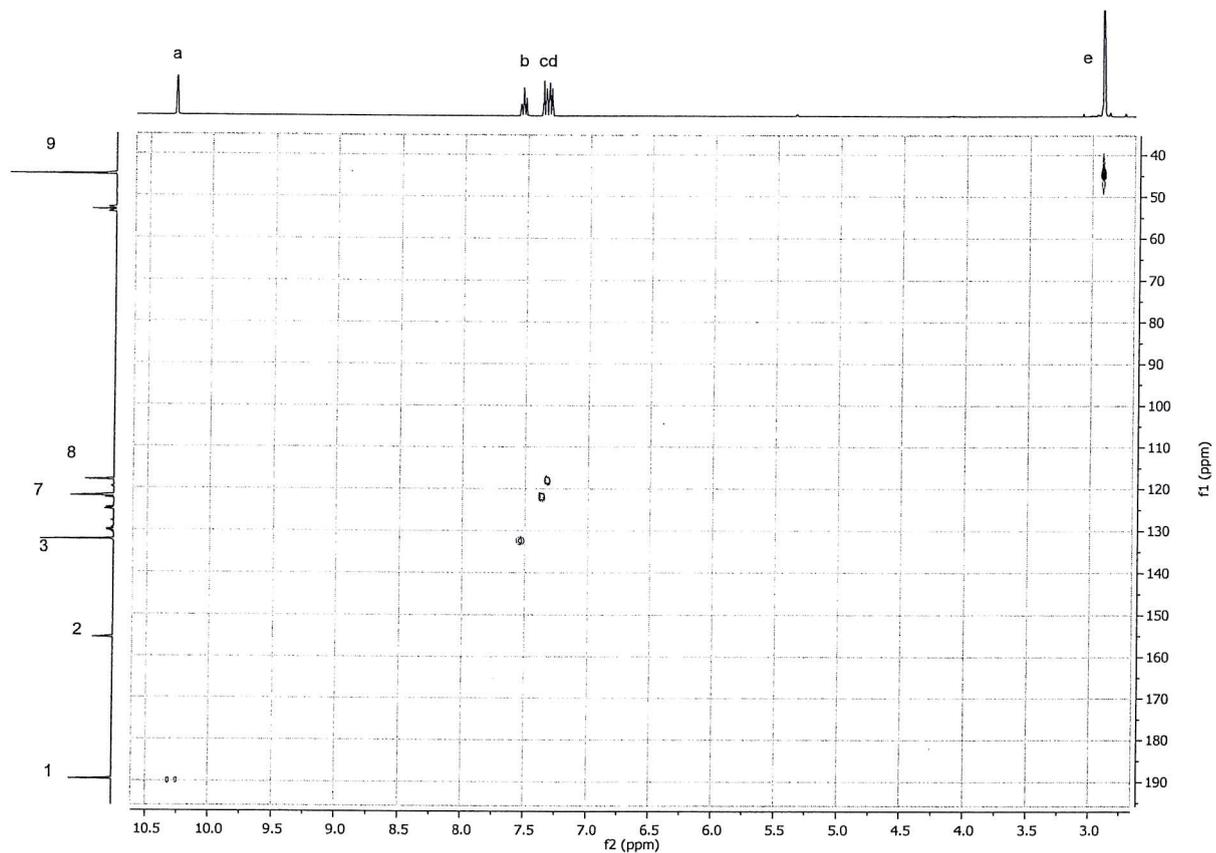
4 → a ; 4 = Quartett = Nachbar von CF<sub>3</sub>

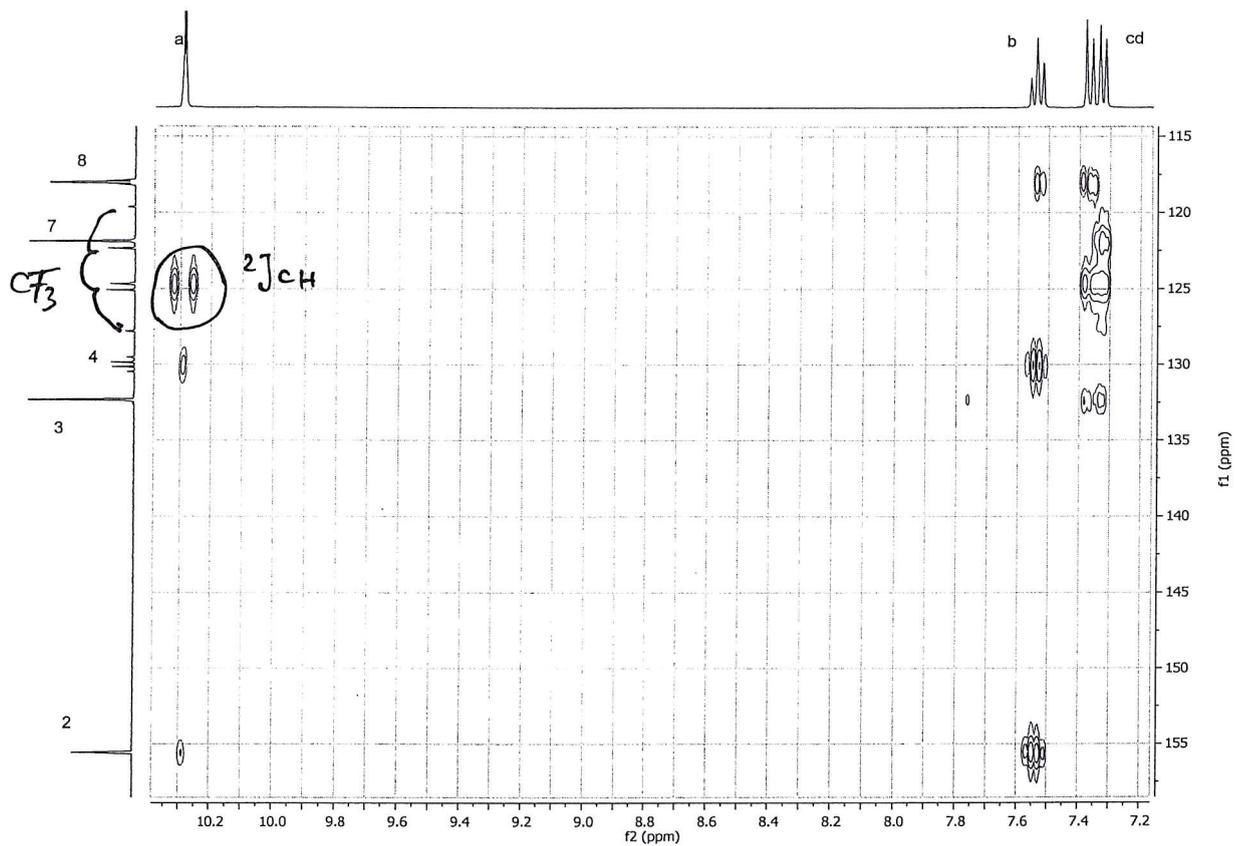
an C<sub>2</sub> sitzt N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, da Inkrement

NH<sub>2</sub> an Aromat: + 18.2 ppm

C<sub>2</sub> sehr weit links für arom. C





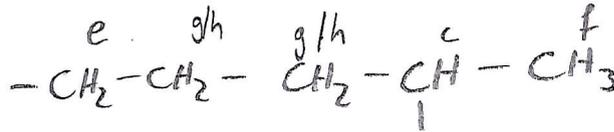


**Frage 3: (14 Punkte)**

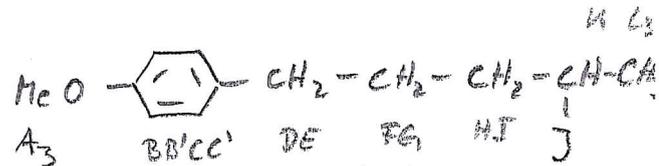
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet:  $C_{12}H_{17}IO$ .

$DBA = 1 + \frac{1}{2}(24 - 17 - 1) = 4$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (5 P)



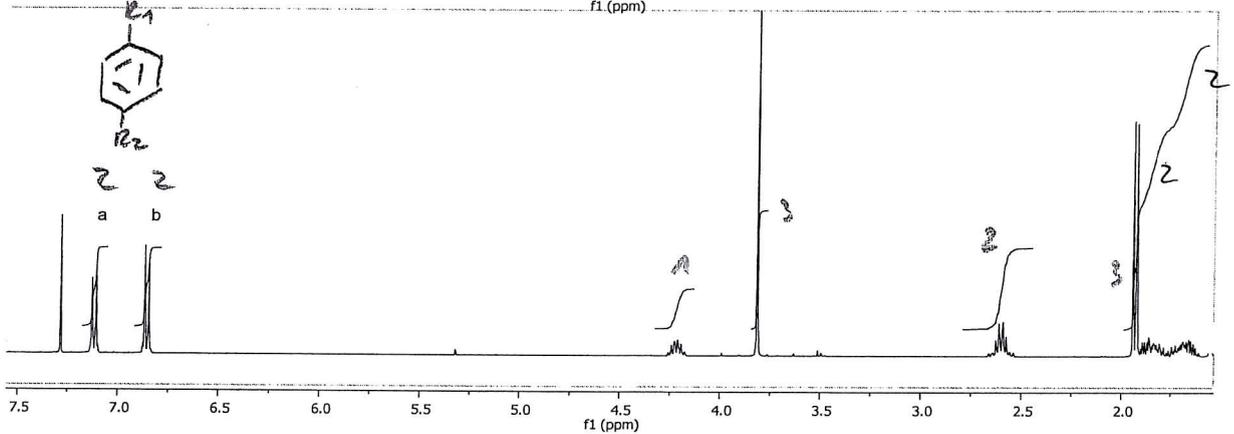
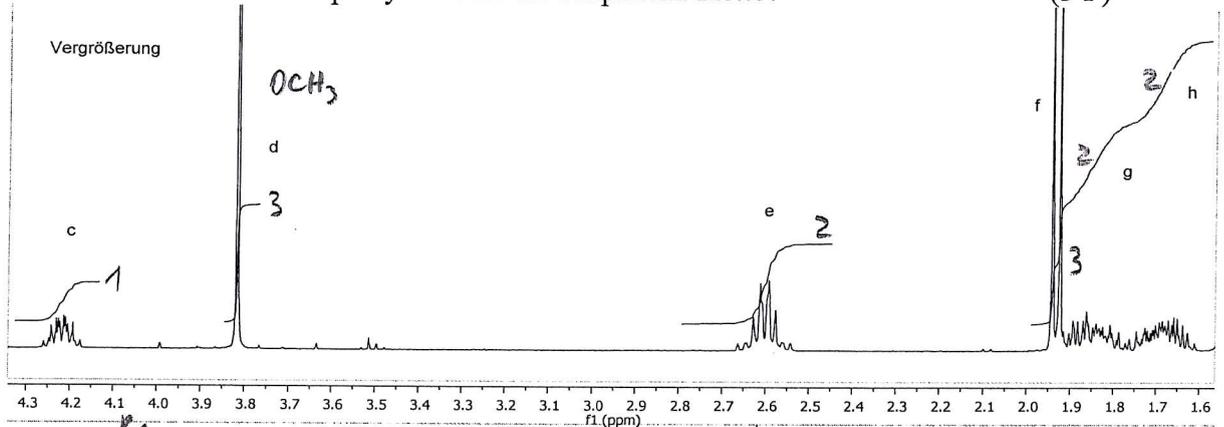
J

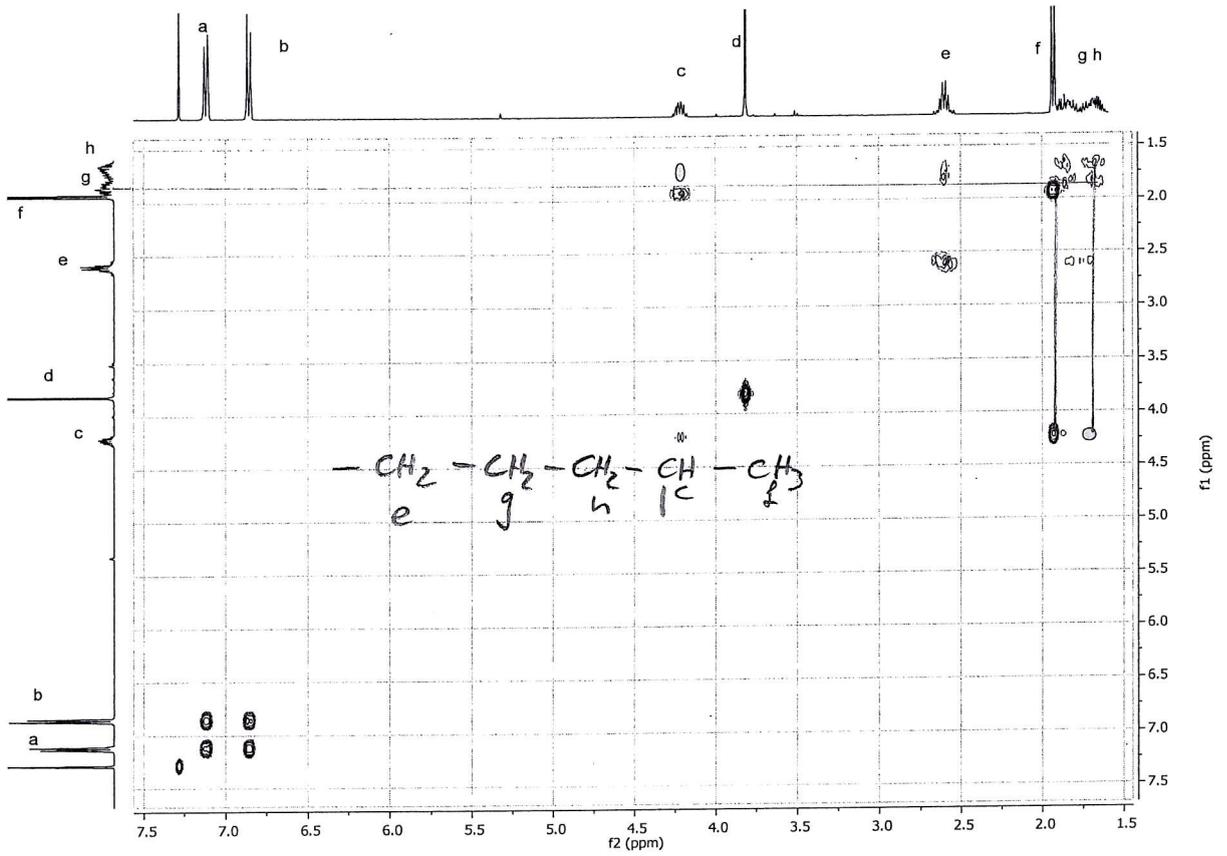
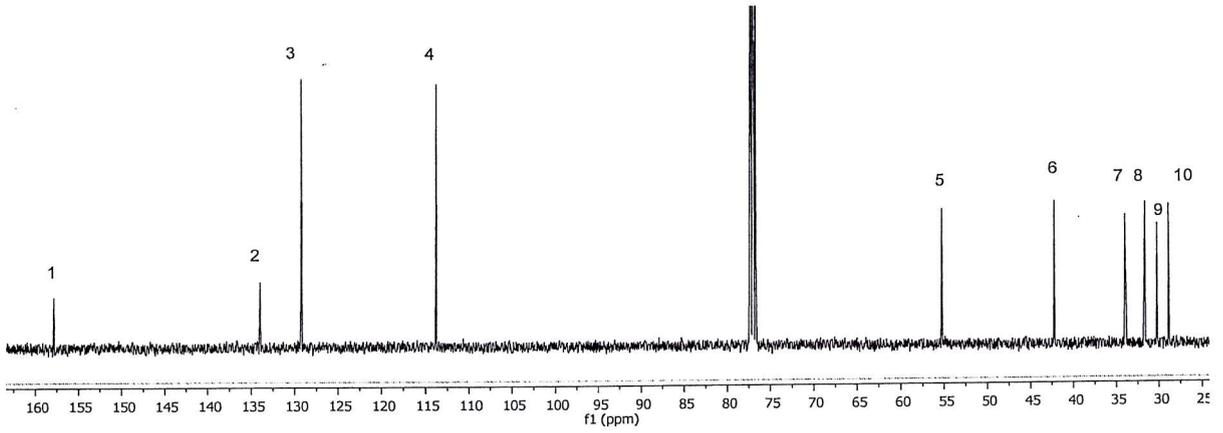


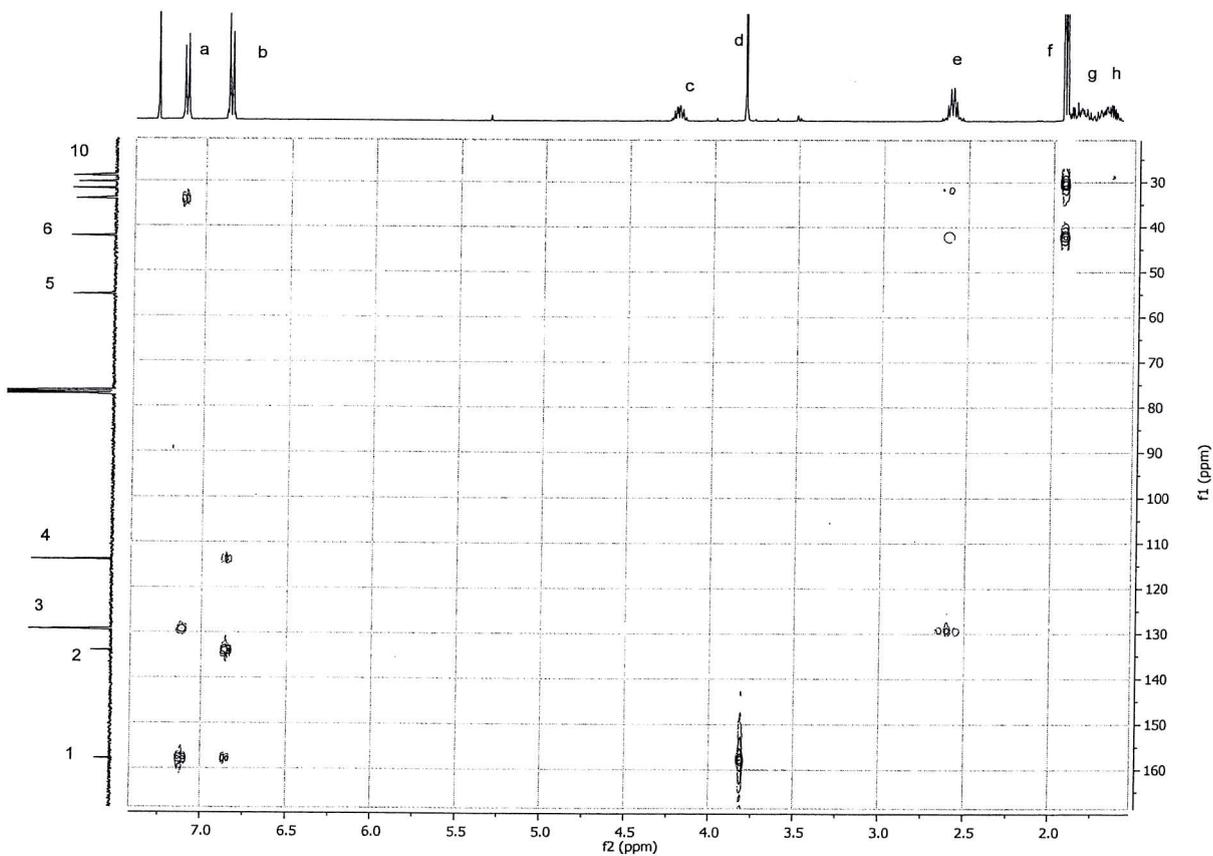
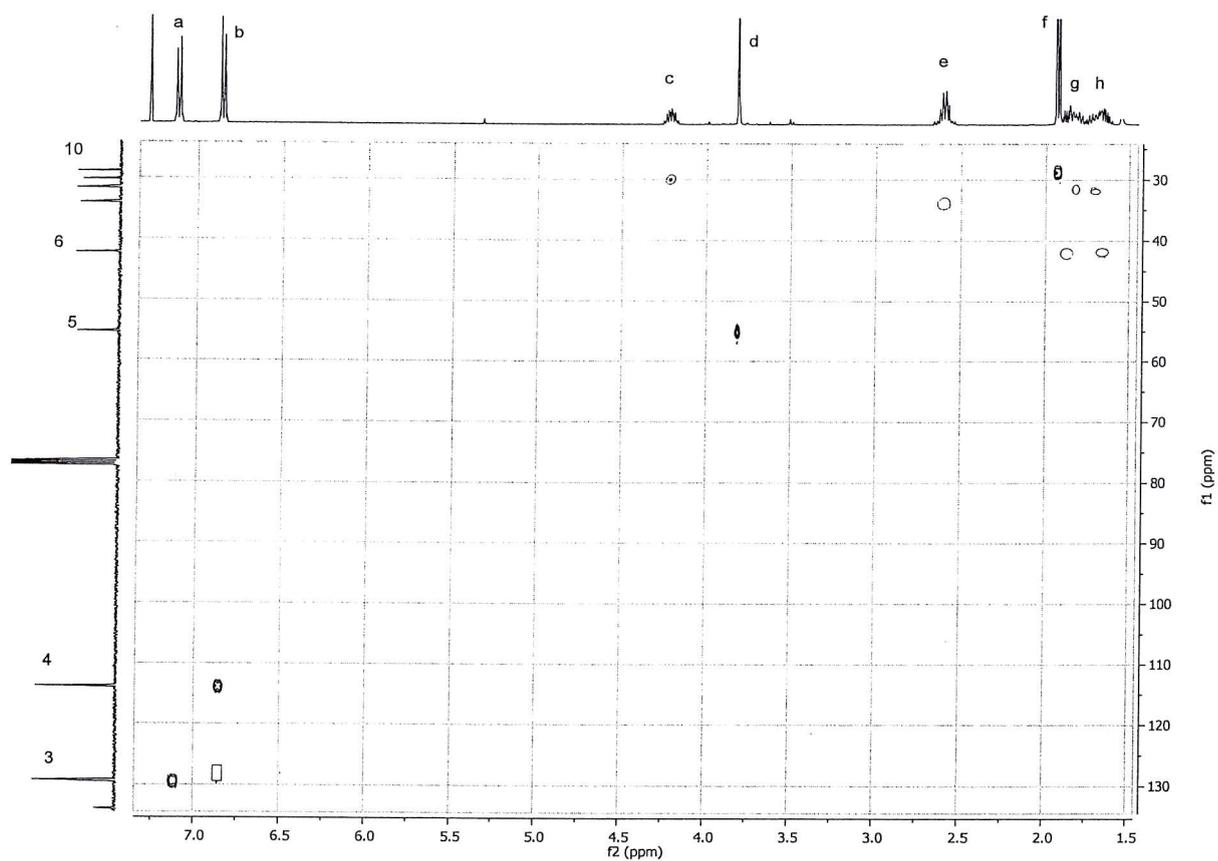
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

3. Ordnen Sie die Signale in der Aliphaten-Kette zu. (5 P)

4. Bestimmen Sie das Spinsystem für die Aliphaten-Kette? (3 P)

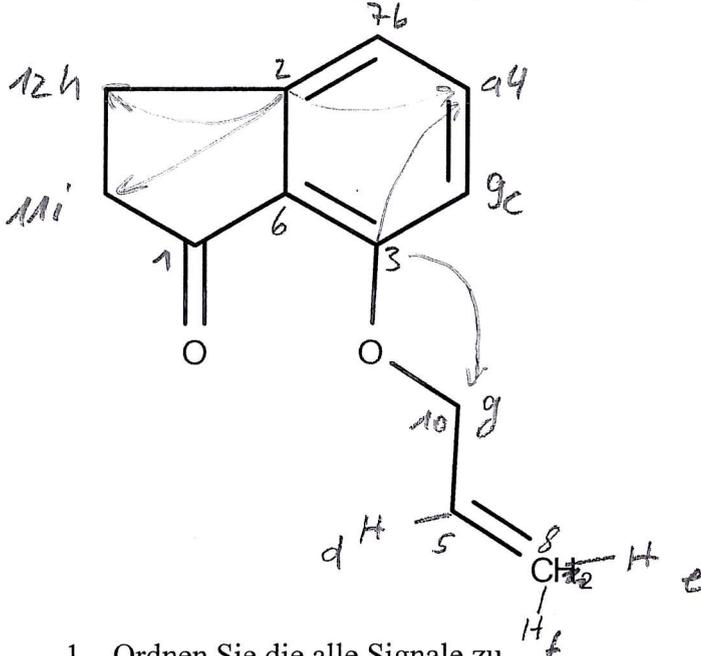






**Frage 4: (18 Punkte)**

Hinweis: unter dem Signal f liegt das Lösungsmittel CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



12h  
11i  
9c  
7b  
5d  
8f  
4a

1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (6 P)
2. Begründen Sie Ihre Zuordnung, indem Sie im HMBC für die C-Atome 2 und 3 sichtbare Kopplungen in Ihr Molekül einzeichnen.  
HMBC: Füllen Sie für diese C-Atome folgende Tabelle aus. (4 P)

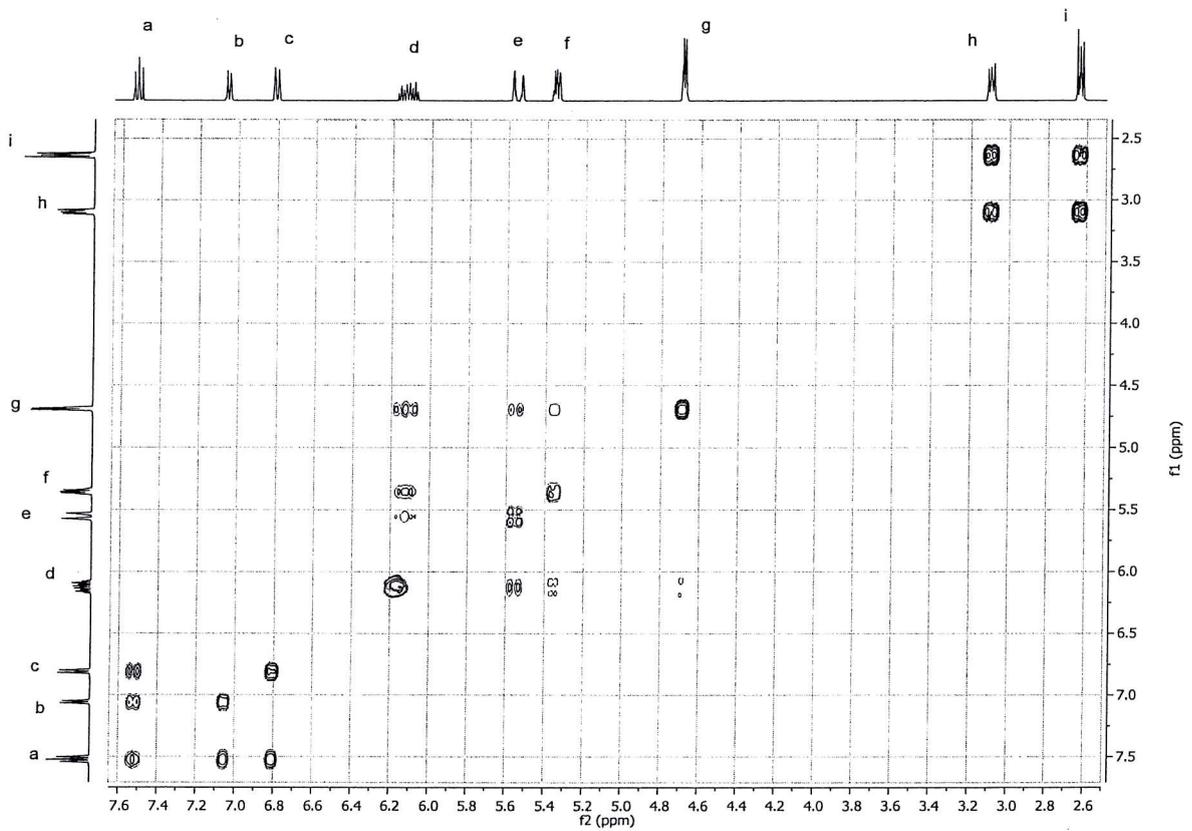
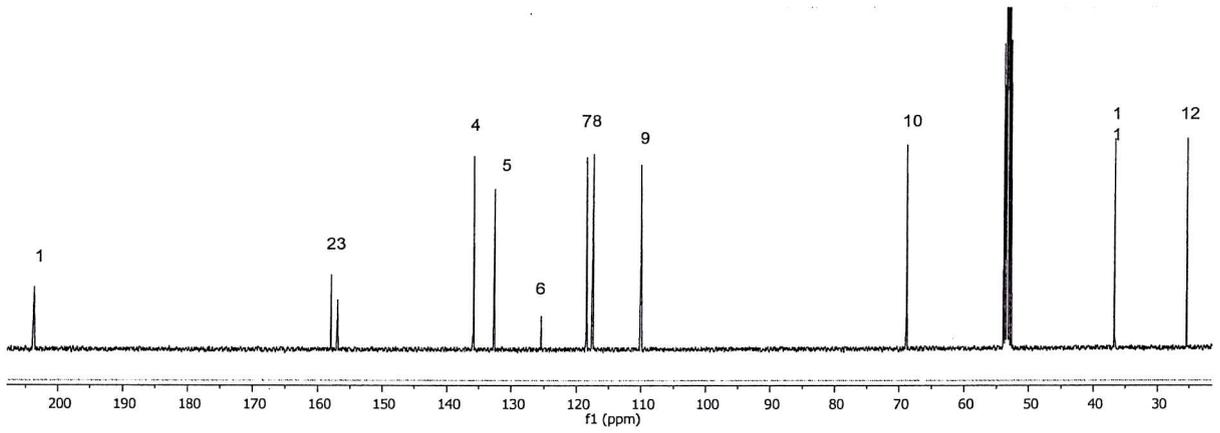
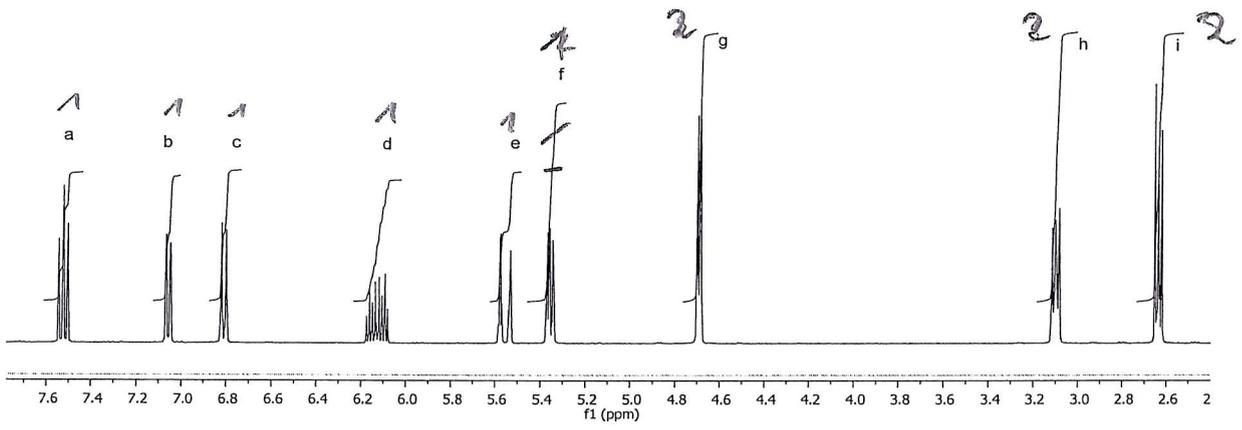
<sup>13</sup> C	<sup>1</sup> H	<sup>n</sup> J <sub>CH</sub>
2	a	<sup>3</sup> J <sub>CH</sub>
3	a	<sup>3</sup> J
3	g	<sup>3</sup> J
2	h	<sup>2</sup> J
2	i	<sup>3</sup> J

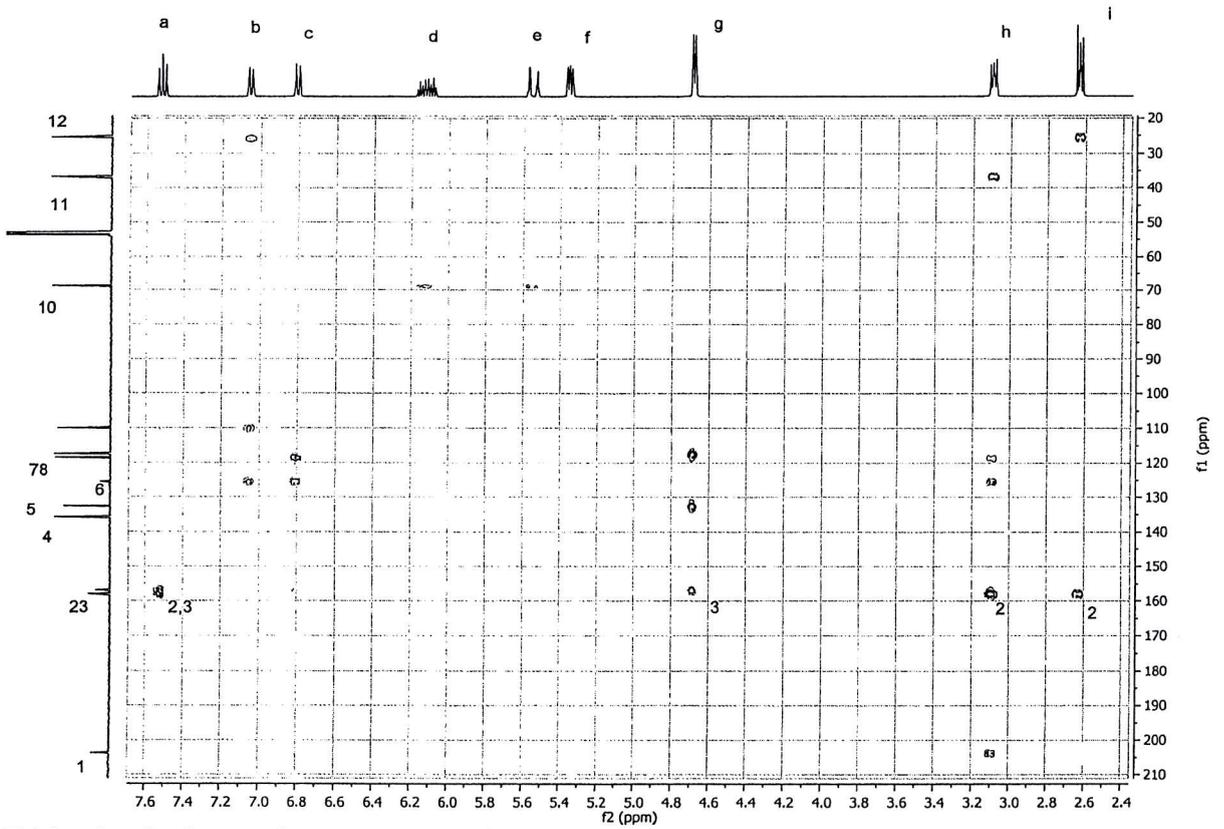
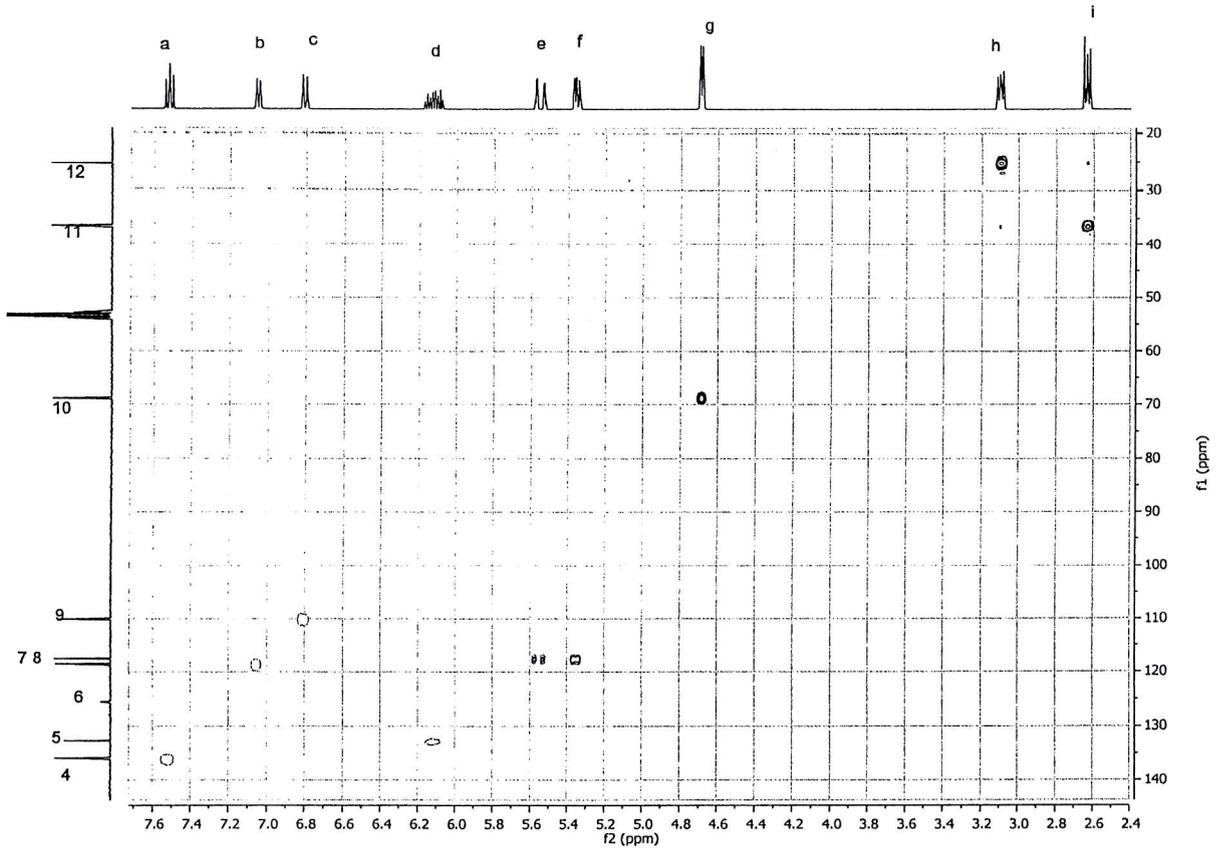
3. Zeichnen Sie für Signal d, e und f den Splittingschlüssel mit Angabe der Kopplungskonstante. (Vorsicht: Im Signal f liegt das Lösungsmittel) (auf Seite 14) (6 P)
4. Welche Peaks im Signal f gehören zum Lösungsmittel? Erklären Sie die Aufspaltung. (2 P)



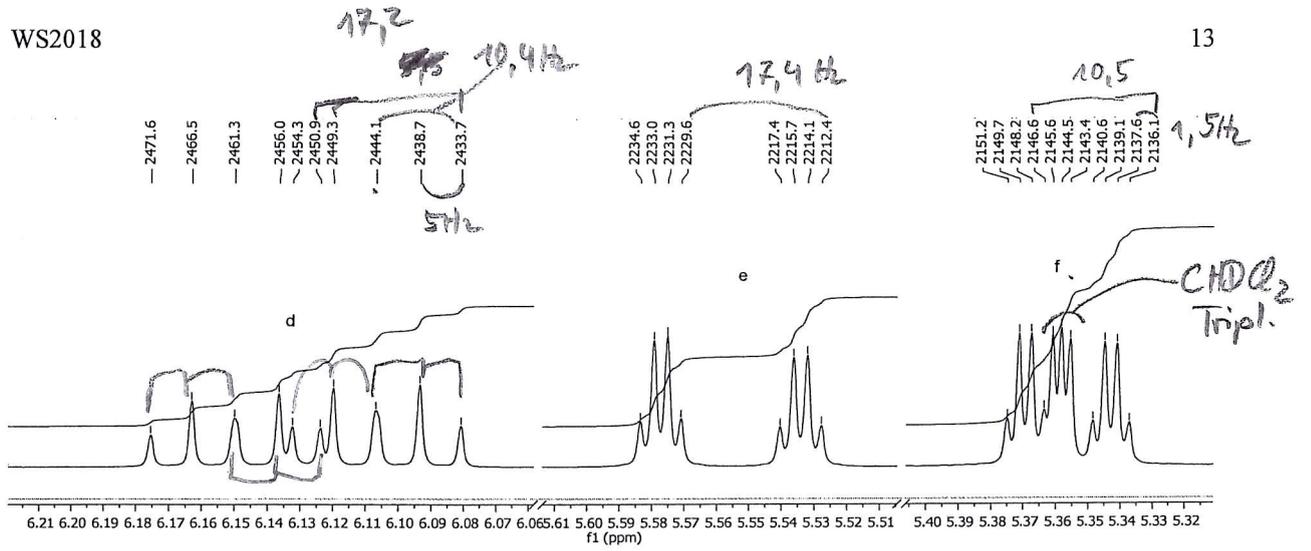
$$2 \cdot n \cdot I + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 = 3$$

$$I(0) = 1$$

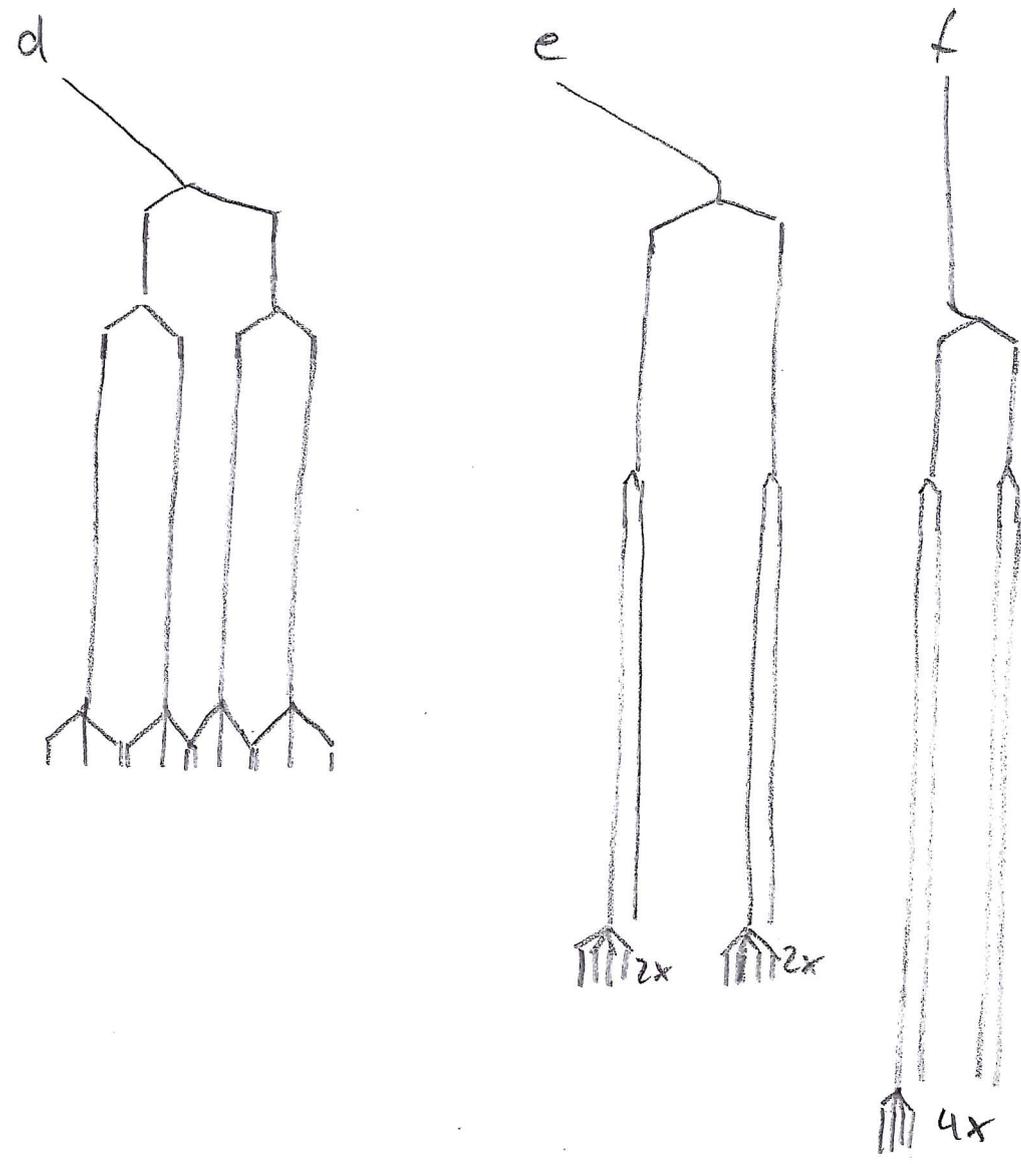




Zahlen im Spektrum für genaue Zuordnung!

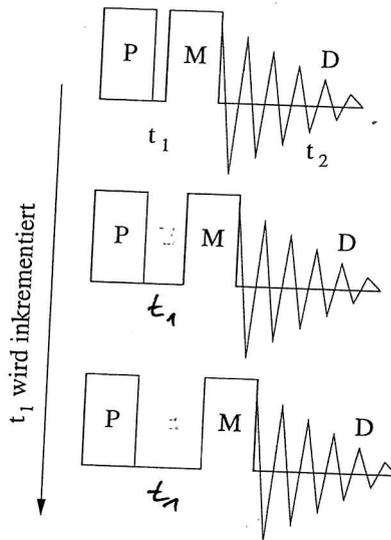


$J_{de} = 17.2 \text{ Hz}$   
 trans  
 $J_{df} = 10.5 \text{ Hz}$   
 cis  
 $J_{ef} = 1.5 \text{ Hz}$   
 $J_{dg} = 5 \text{ Hz}$   
 $J_{eg}$   
 $J_{fg}$

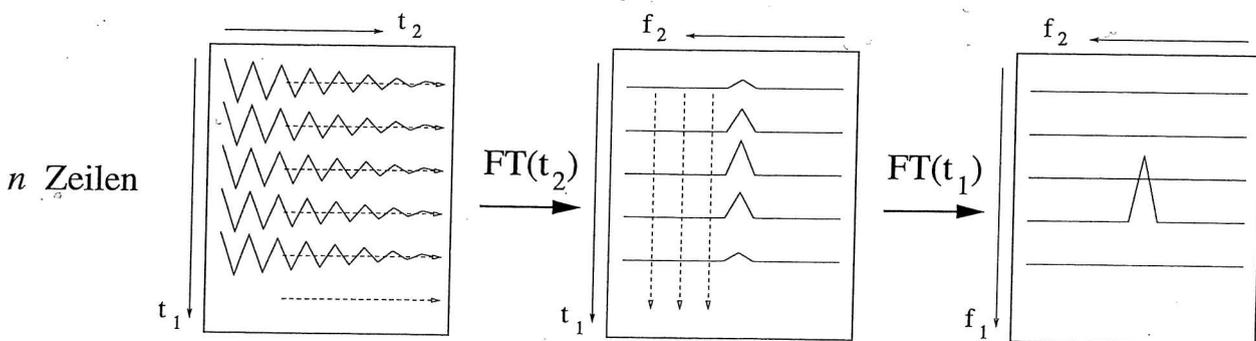


### Frage 5: Theorie (17 Punkte)

1. a. Ein 2D Spektrum wird durch das Aufnehmen verschiedener FIDs erhalten. Wie unterscheiden sich diese voneinander und wie kommt das Prozessieren von einzelnen FIDs zur chemischen Verschiebung in der indirekten Dimension? Erklären Sie unter Nennung der wichtigsten Konzepte. (event. mit grafischer Darstellung)



Durch die **Länge eines Delays**.  $t_1$   
 Während dieses Delays/Zeitintervalls: **Entwicklung von chemischer Verschiebung**,  
 dadurch **periodisch modulierte Intensität des finalen Signals**.  
 Das Oszillieren der Signale in Abhängigkeit von der Delayzeit wird durch **Fourier-Transformation** in eine Frequenz umgewandelt, die auf der indirekten Verschiebungsachse aufgetragen wird.



2. a. Eine  $J$ -Kopplung von 15 Hz scheint in Spektren, die am 300 MHz Spektrometer aufgenommen wurden, weit größer, als wenn das Spektrum am 500 MHz Spektrometer aufgenommen wird. Erklären Sie, wie der Unterschied zustande kommt.

b. Außerdem: Wie entsteht eine  $J$ -Kopplung? (event. mit grafischer Darstellung)

a)

Die Stärke der Wechselwirkung (der  $J$ -Kopplung, d. h. Anhebung/Absenkung des lokalen Magnetfeldes durch den Kopplungspartner) ist **B-Feld-unabhängig** (immer 15 Hz). Die Skala der Chemischen Verschiebung zeigt Frequenzen (Frequenzunterschiede) in **ppm, relativ zu einer Referenzfrequenz**.

Absolute Larmorfrequenzen (die chemische Verschiebung) sind **proportional zum B-Feld**, auch die der Referenzsubstanz, dadurch sieht das relative Spektrum der Verschiebungen immer gleich aus. **Das gleichbleibende Splitting wird aber bei dieser Normierung (im Vergleich zur bei höherem Feld höheren Referenzfrequenz) relativ kleiner.**

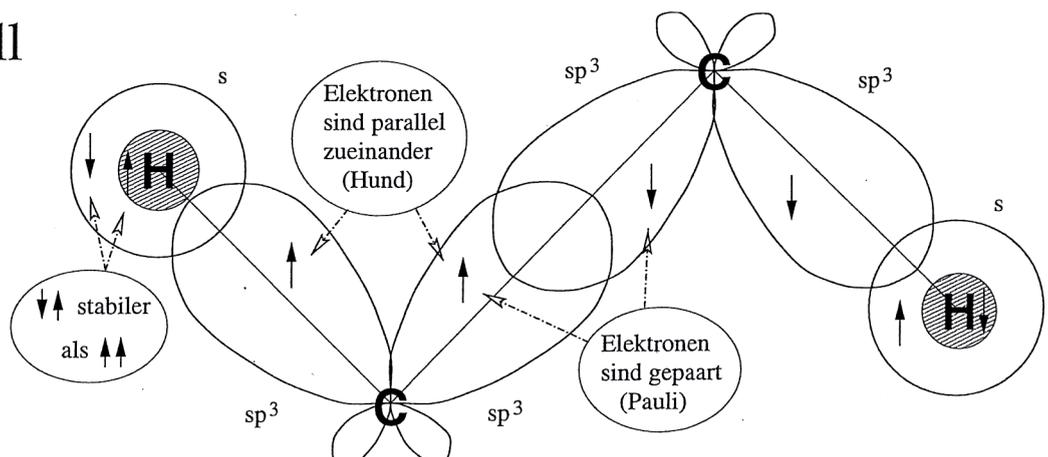
**(Bei 300MHz entspricht 15Hz 0.05ppm (15/300) und bei 500MHz entspricht 15Hz 0.03ppm (15/500))**

b)

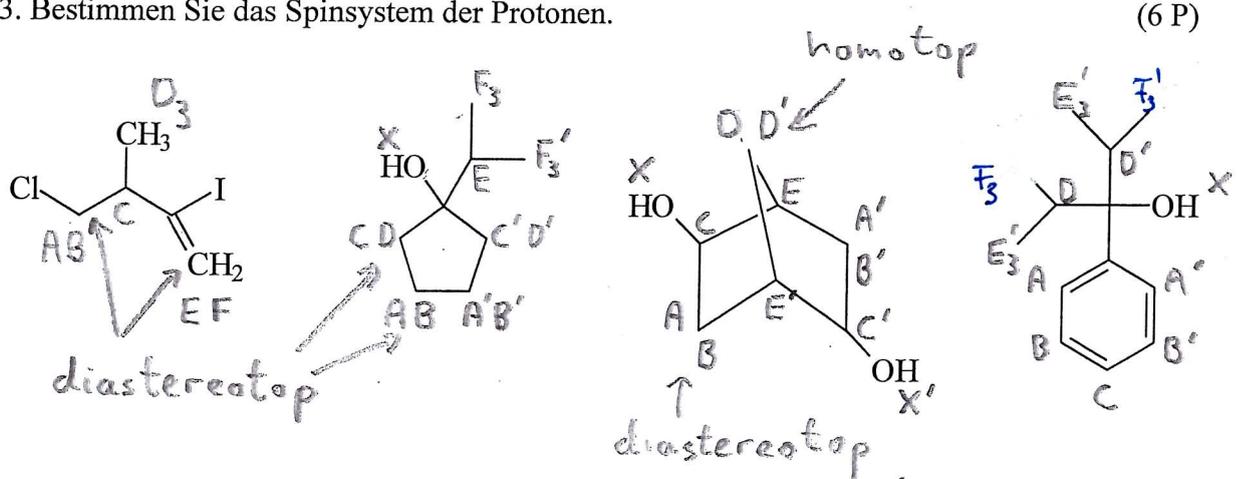
**Anhebung/Absenkung des lokalen Magnetfeldes durch das magnetische Moment des Kopplungspartner-Kernes**, je nachdem, in welchem Zustand er sich befindet.

Indirekte Wechselwirkung, vermittelt **über die Elektronen** der Bindungen zwischen den Kopplungspartnern.

• Dirac-Modell



3. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen.



Geben Sie an, ob die CH<sub>2</sub>-Gruppen homotop, enantiotop oder diastereotop sind.