SS19 Name .....

Matrikelnr.....

Spektroskopie 2 (NMR)
SS 2019 Klausur

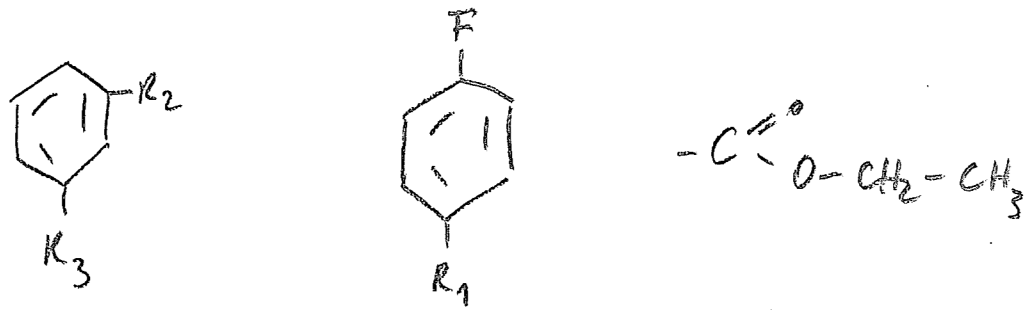
19.8.2019

Frage 1: (11 Punkte)

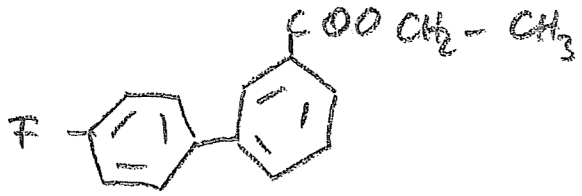
DBÄ = 1 + ½(30 − 14) = 9

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{15}H_{13}FO_2$.

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



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



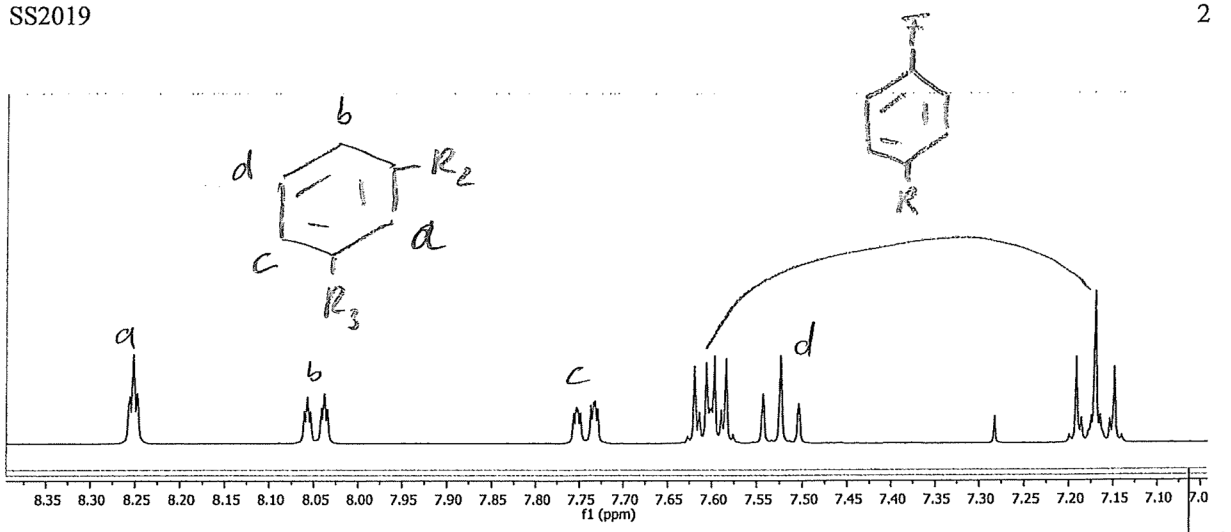
3. An welchem Parameter erkennt man, ob ein Atom magnetisch ist oder nicht? Nennen Sie 5 magnetische und ein nicht magnetisches Element (incl. dieses Parameters). (4 P)

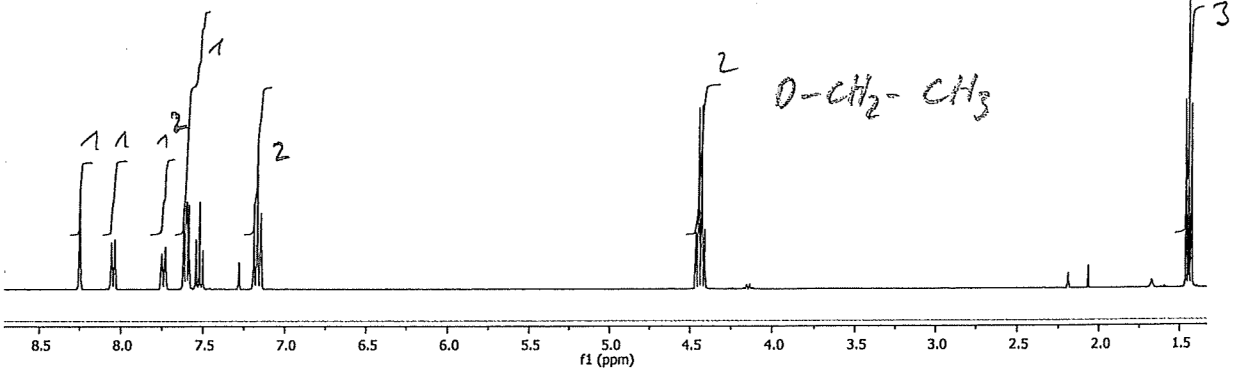
I (Spinquantenzahl) ≠ 0 ⇒ magnetisch
= 0 ⇒ nicht magn.

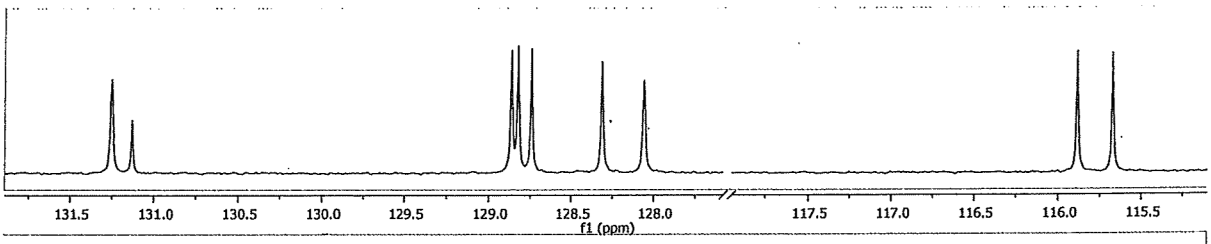
^{12}C I = 0

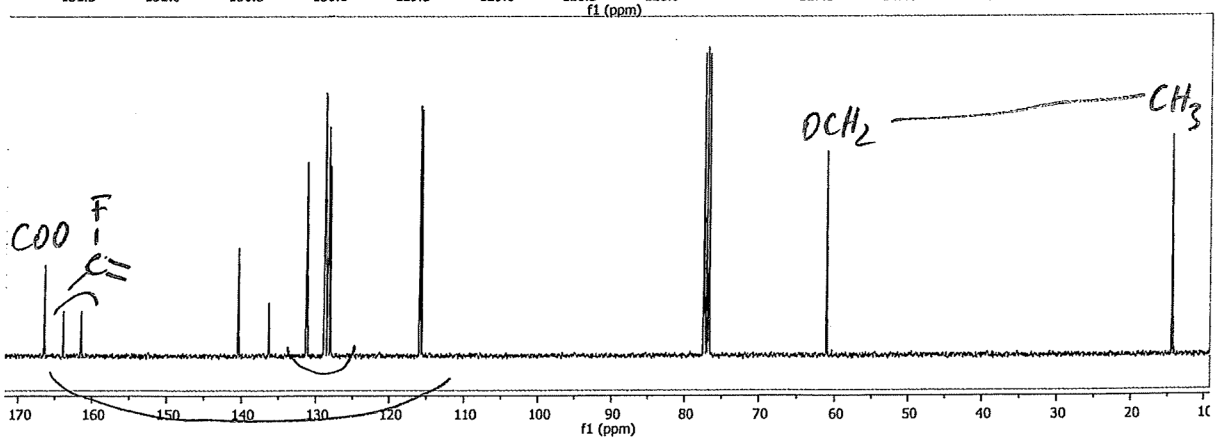
^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P I = 1/2

D I = 1

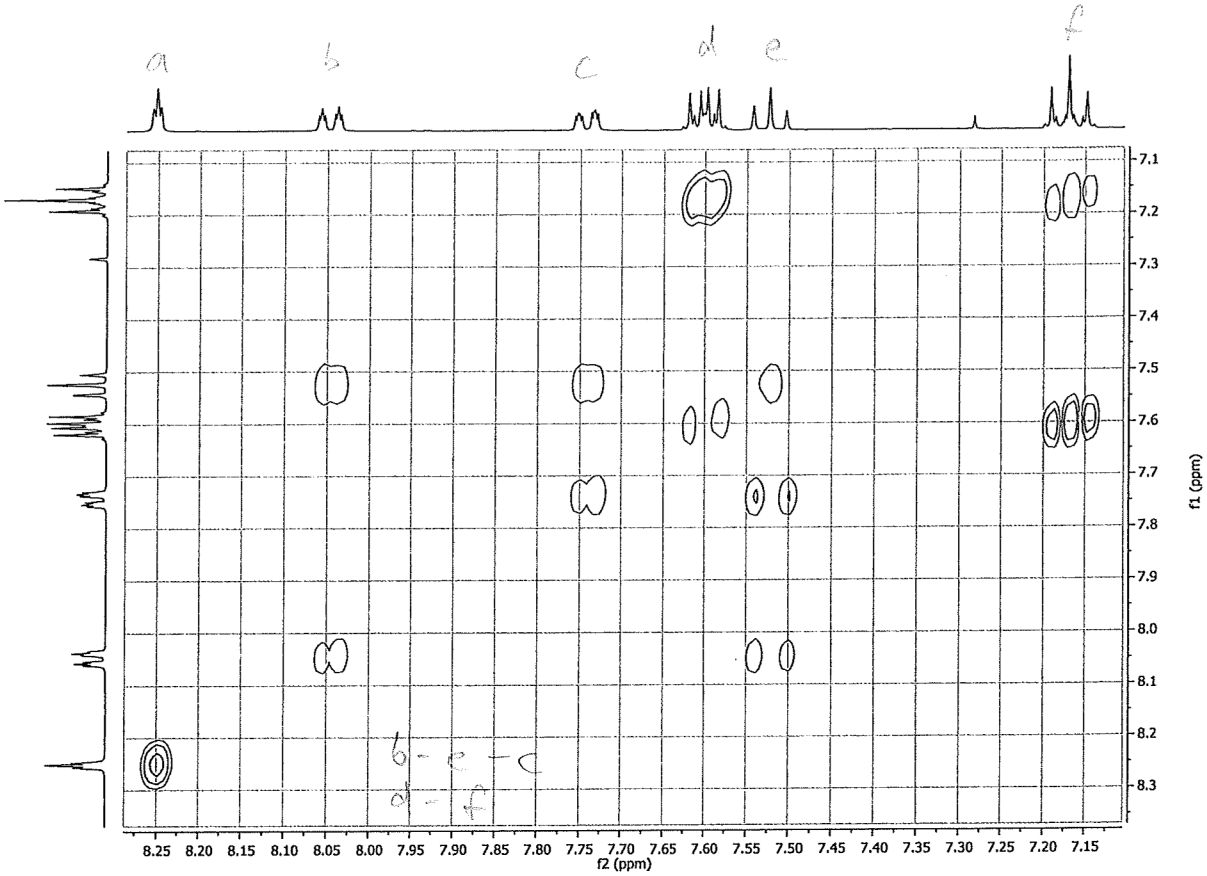

b
d
R2
a
c
R3
F
R
a
b
c
d
8.35 8.30 8.25 8.20 8.15 8.10 8.05 8.00 7.95 7.90 7.85 7.80 7.75 7.70 7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15 7.10 7.0
f1 (ppm)

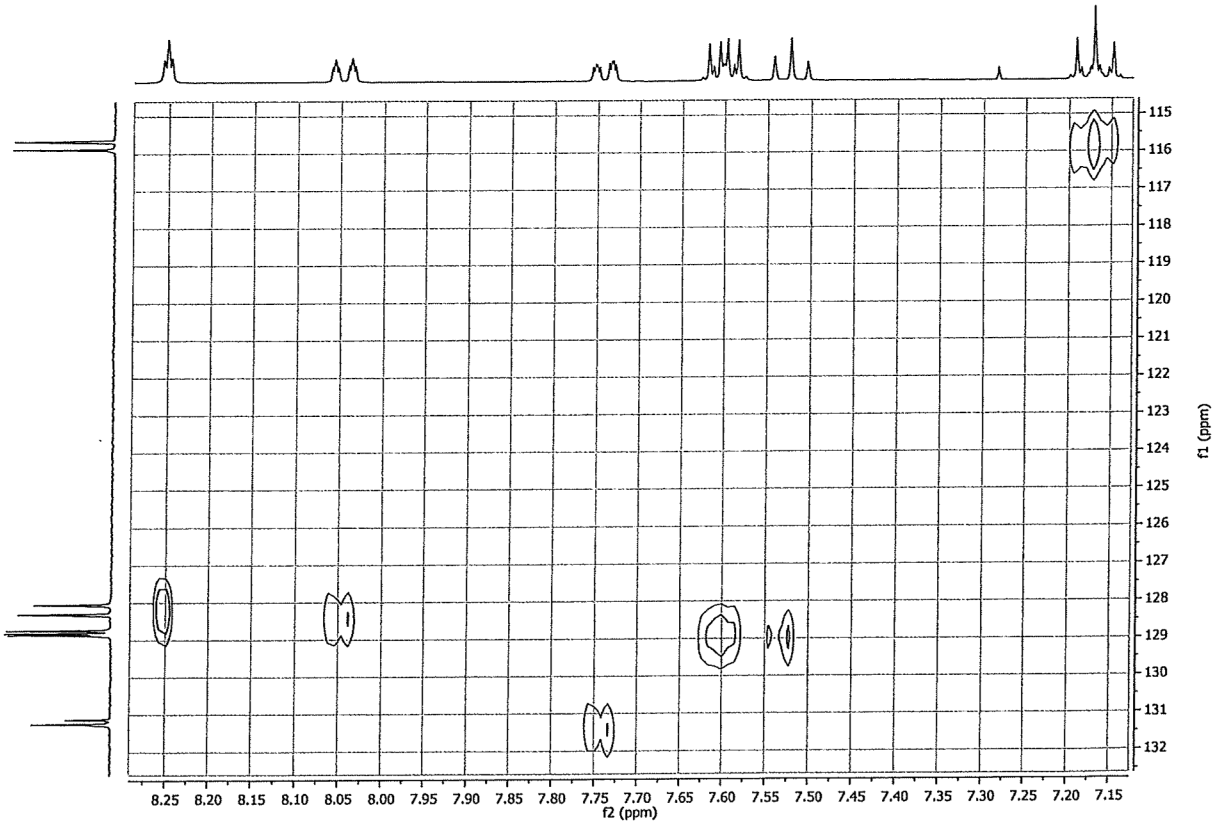

1 1 1 2 1
2
2
O-CH2-CH3
3
8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5
f1 (ppm)

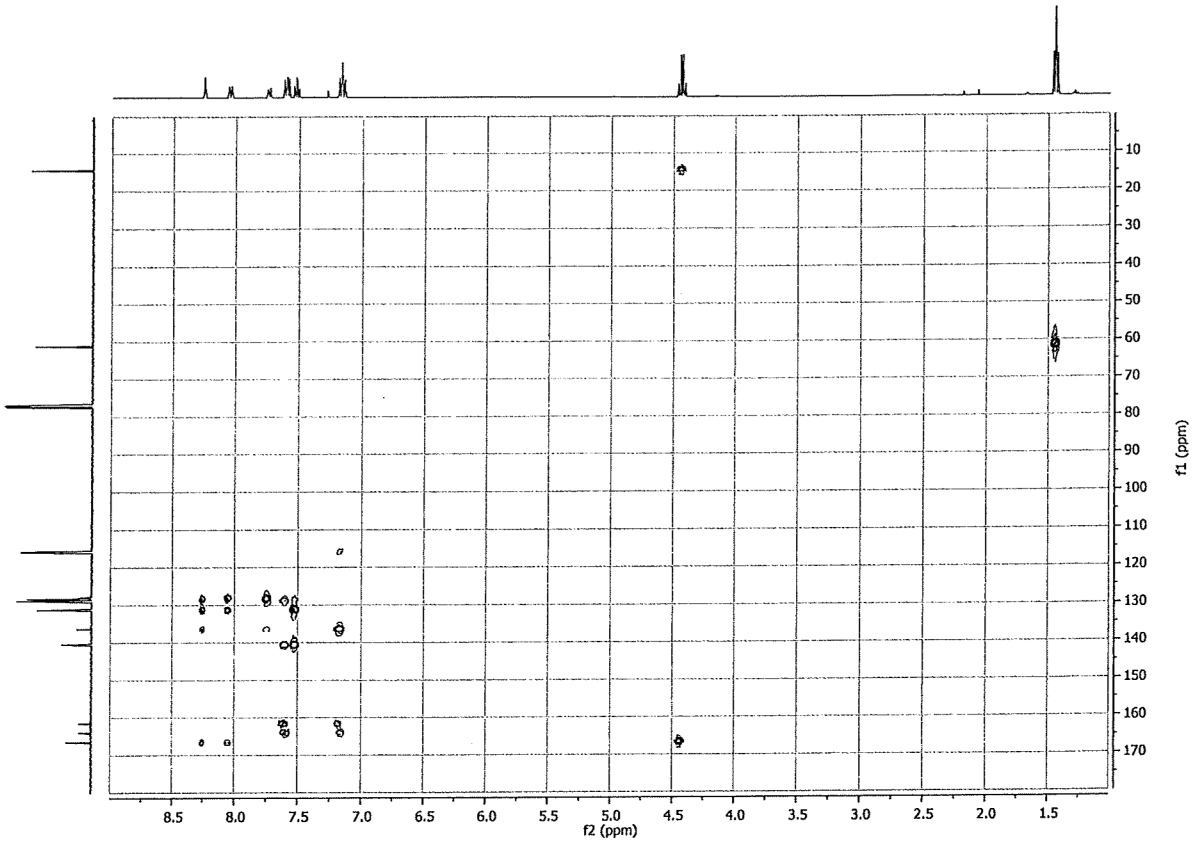

131.5 131.0 130.5 130.0 129.5 129.0 128.5 128.0 117.5 117.0 116.5 116.0 115.5
f1 (ppm)

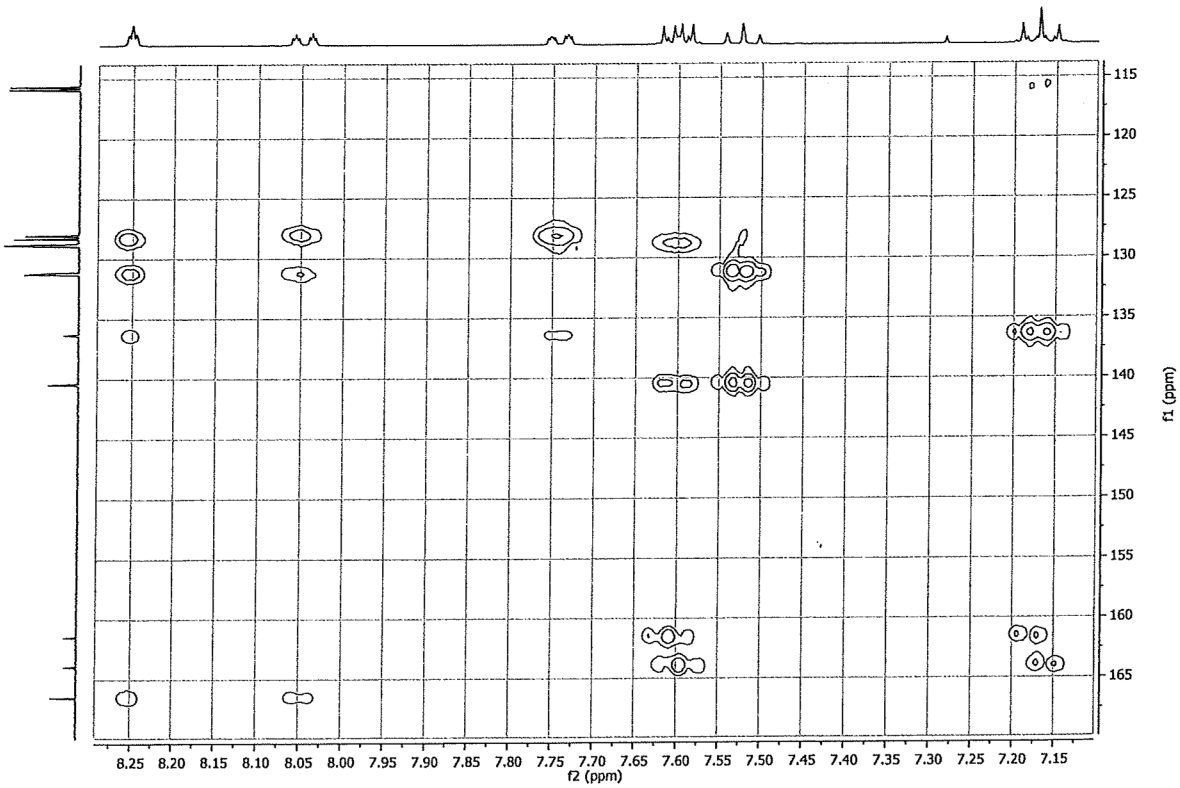

COO
F
OCH2
CH3
170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10
f1 (ppm)

2 Aromate


a
b
c
d
e
f
b - e - c
d - f
f2 (ppm)
f1 (ppm)


f2 (ppm)
f1 (ppm)


f1 (ppm)
f2 (ppm)

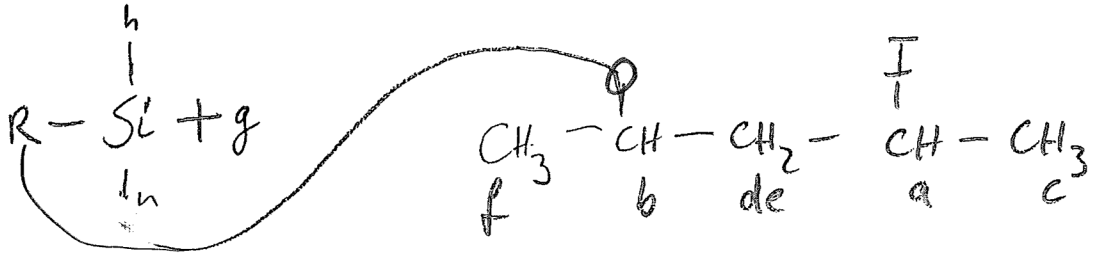

f1 (ppm)
f2 (ppm)

Frage 2: (11 Punkte)

$DBA = 1 + \frac{1}{2}(22 - 26 + 2) = 0$

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{25}IOSi$.

1. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. Ordnen Sie alle Protonen zu. (3 P)



2. Erklären Sie kurz und stichpunktartig, wie Sie auf die Struktur gekommen sind. (6 P)

-2x CH_3 bei 0ppm → am Si ähnlich TMS

Integral 9 + 6 + Si R – Si –

hsqc d+e an 1C ⇒ diast. CH_2

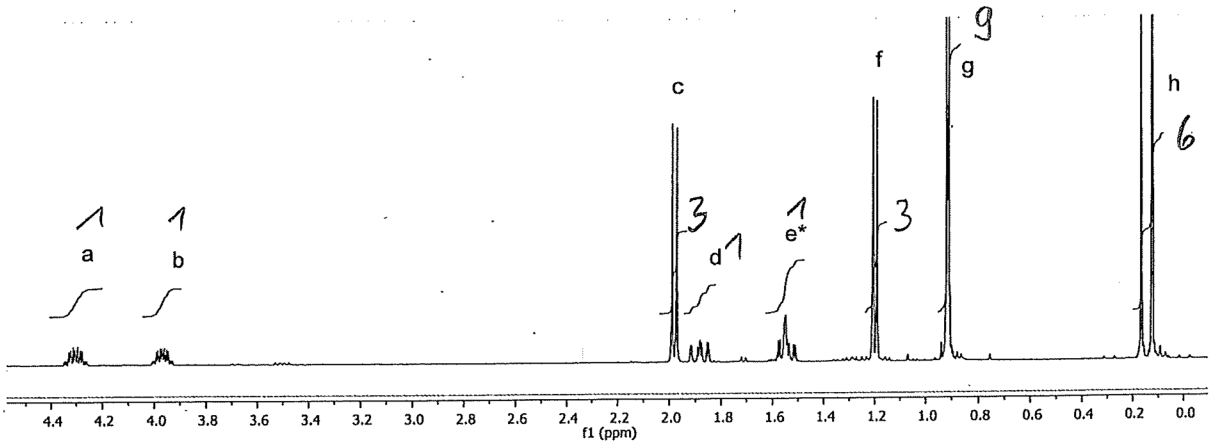
cosy f – b – de – a, c

CH_3 – CH – CH_2 – CH – CH_3
b de a c

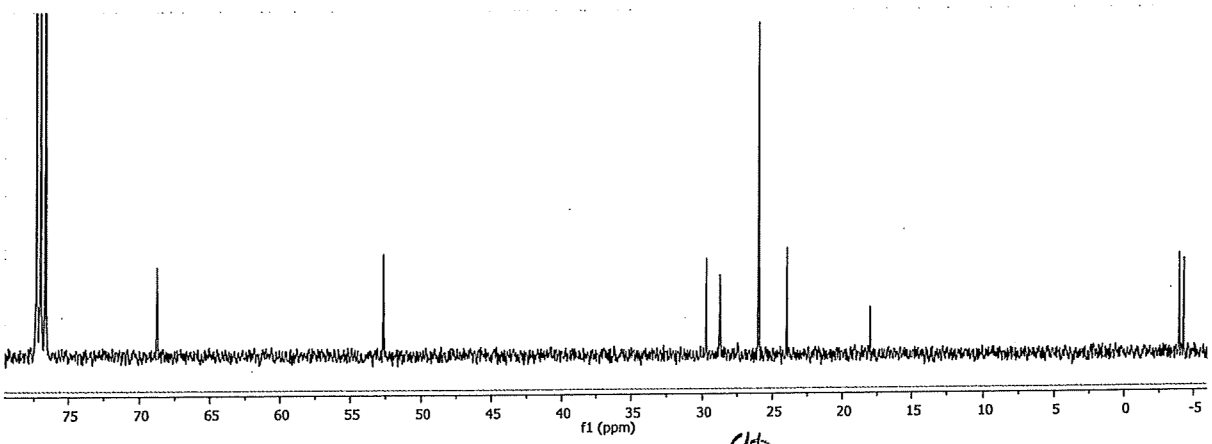
hsqc : CH_b : C bei ca 70 ppm → O hängt dran
CH_a " 38 ppm → I schiebt rechts (-6)

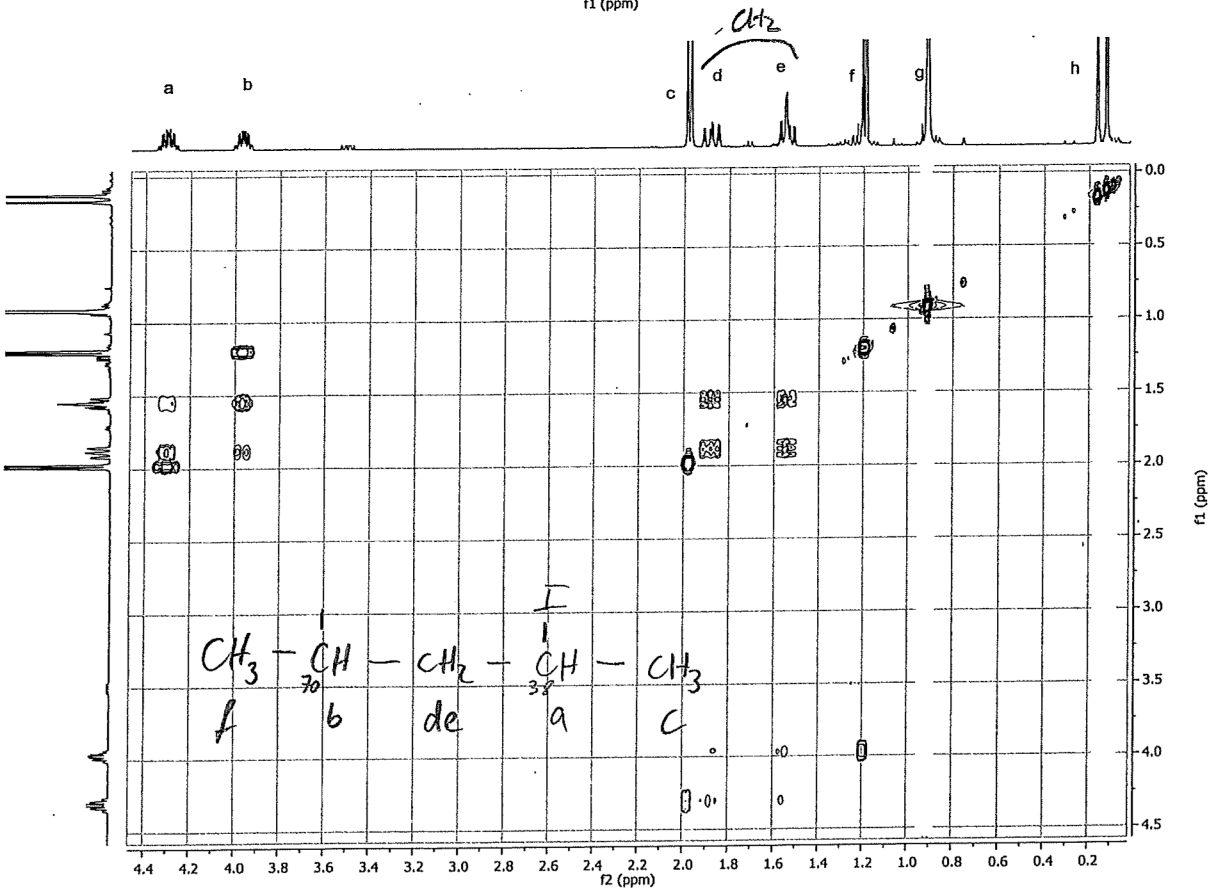
3. Ist das Signal h ein ~~Dublett~~ oder zwei Signale? Begründen Sie (2 P)

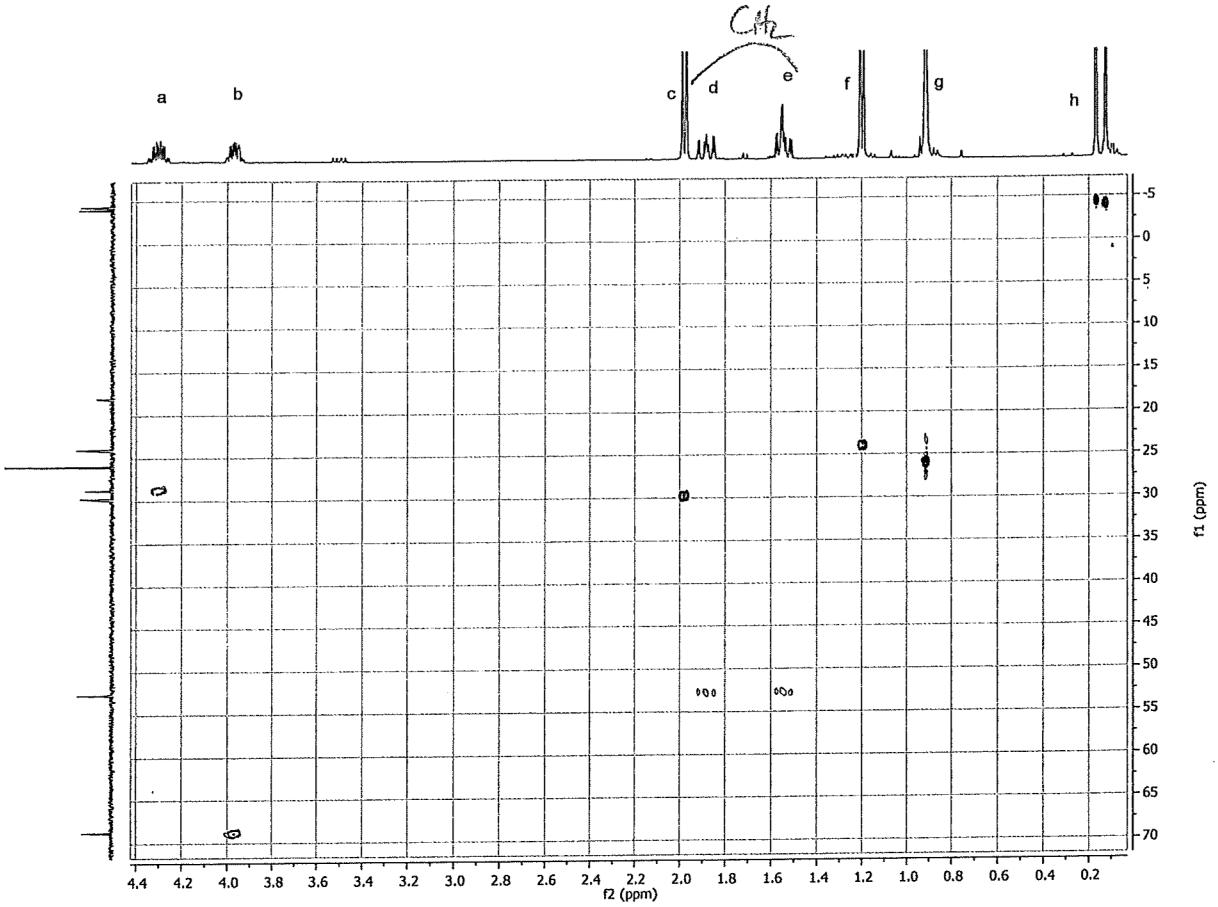
Chirales Zentrum bei a + b
⇒ diastereotope CH_3-Gruppen → 2 Signale
(siehe HSQC)

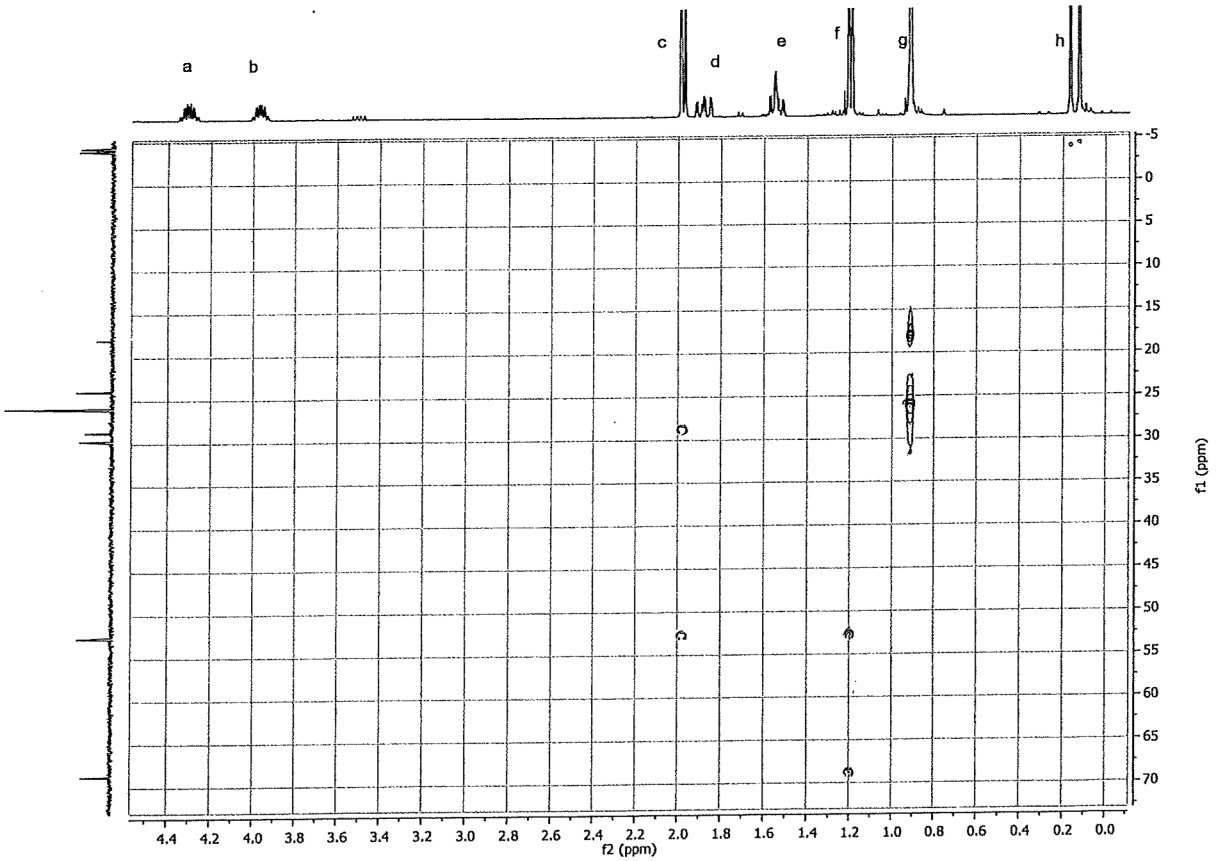


e*) Das Integral ist etwas zu groß, da eine Verunreinigung darunter liegt. Integral 1 !!






CH2
a
b
c
d
e
f
g
h
f2 (ppm)
f1 (ppm)

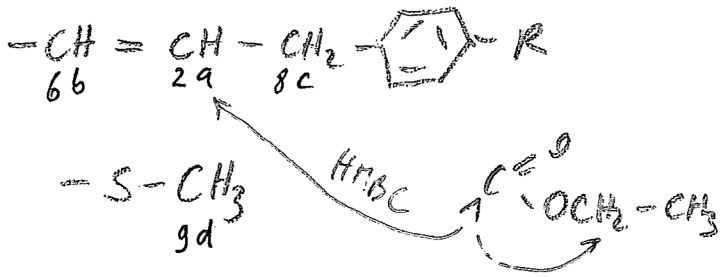

a
b
c
d
e
f
g
h
f2 (ppm)
f1 (ppm)

Frage 3: (14 Punkte)

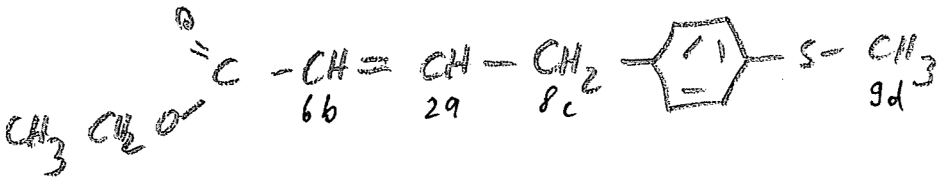
DBA = 1 + ½ (26 − 16) = 6

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren eines Sulfids mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{13}H_{16}O_2S$.

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (1H, 13C, COSY) (4 P)

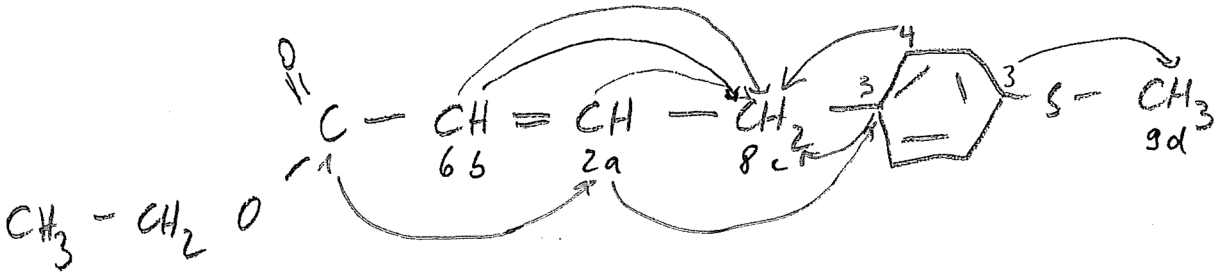


2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)



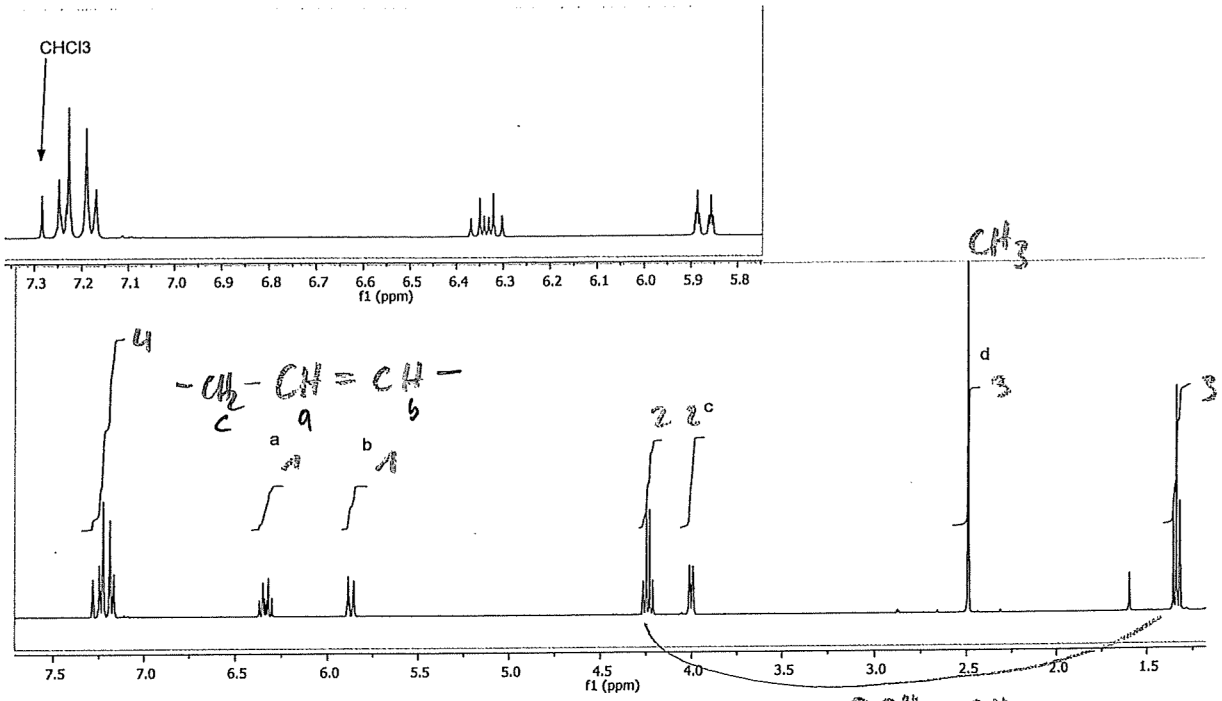
3. Ordnen Sie die Signale a, b, c und d zu. (2 P)

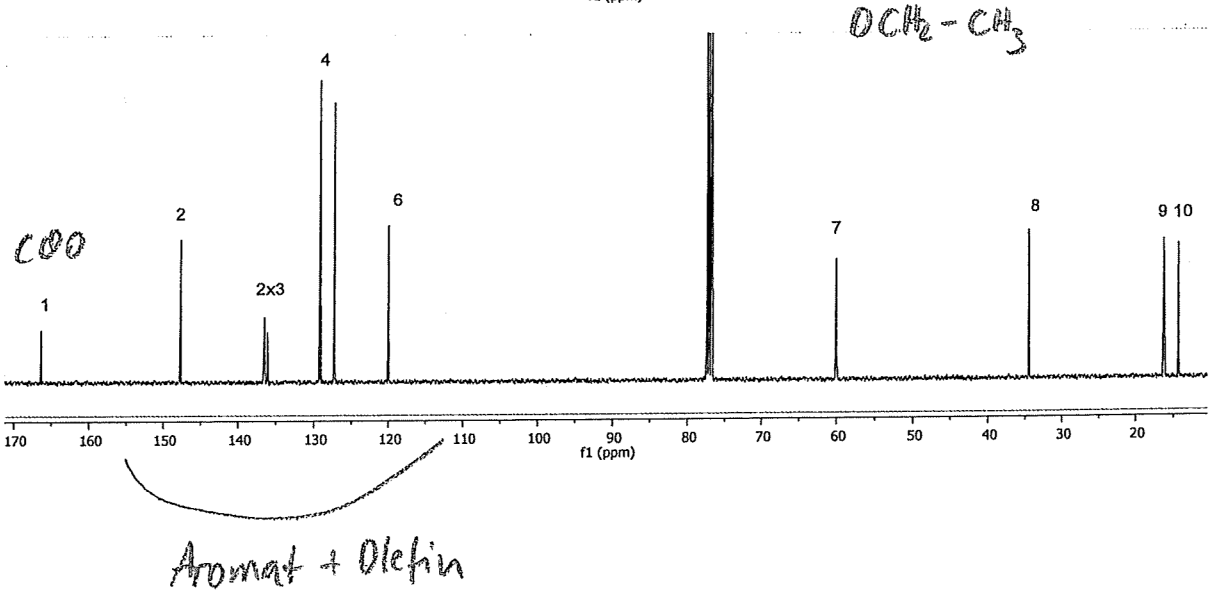
4. Zeichnen Sie für diese 4 Protonen die sichtbaren Kopplungen aus dem HMBC in Ihr Molekül ein. Zeichnen Sie dafür das gefundene Molekül nochmal groß unter diese Frage. Bestimmen Sie, welche Kopplung es ist ($^2J_{CH}$ oder $^3J_{CH}$ …). Ordnen Sie auch die Kohlenstoffe zu, die Sie hierbei verwenden. (7 P)

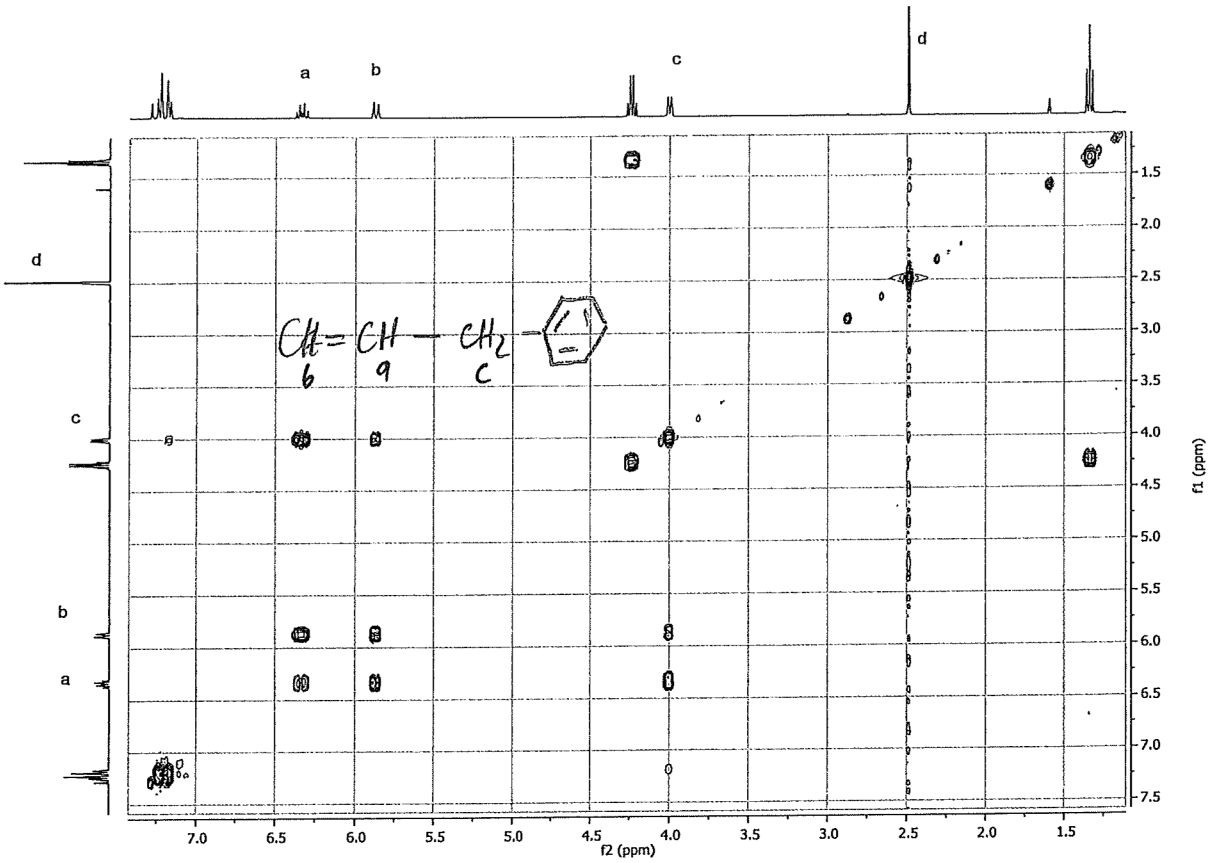


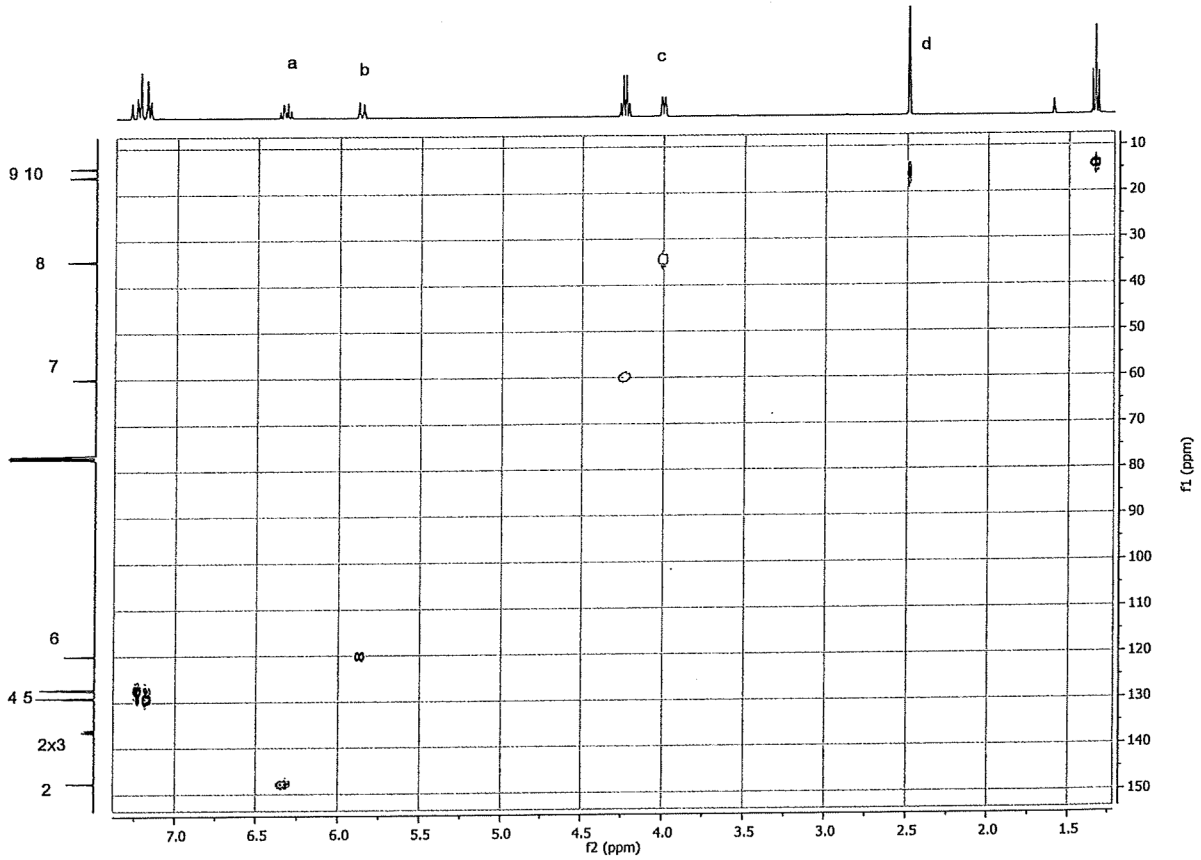
a → 3, → 1 } $^3J_{OH}$ b → 8 $^3J_{CH}$ d → 3 $^3J_{CH}$

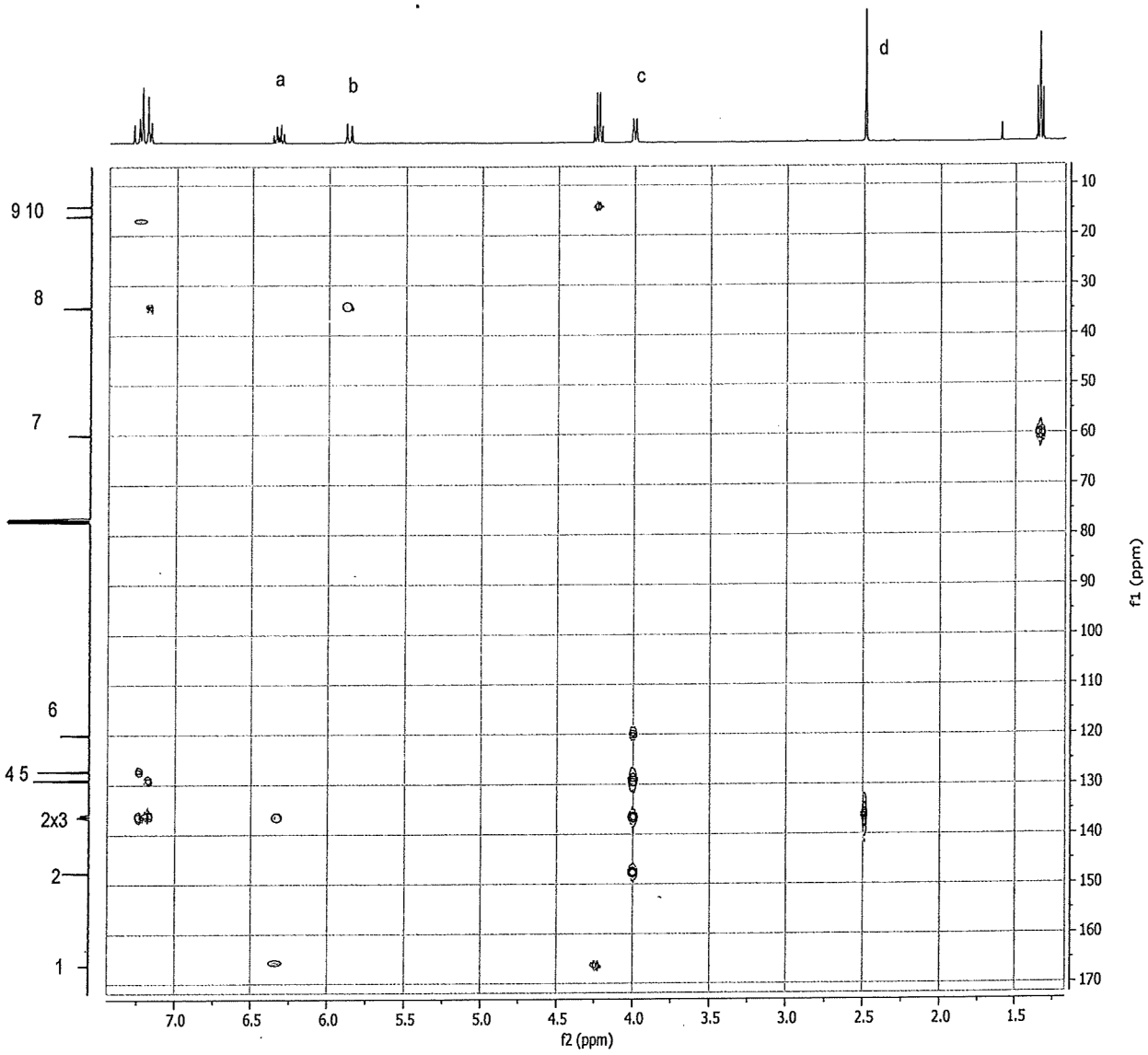
c → 6 ^3J
4 ^3J
3 ^2J
2 ^2J


CHCl3
f1 (ppm)
CH3
d
3
3
4
-CH2-CH=CH-
c a b
a
b
2 2c
f1 (ppm)
OCH2-CH3


COO
1
2
2x3
4
6
7
8
9 10
f1 (ppm)
Aromat + Olefin


a
b
c
d
CH=CH—CH2
b
a
c
d
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a
b
c
d
9 10
8
7
6
4 5
2x3
2
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a
b
c
d
9 10
8
7
6
4 5
2x3
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
f2 (ppm)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
f1 (ppm)

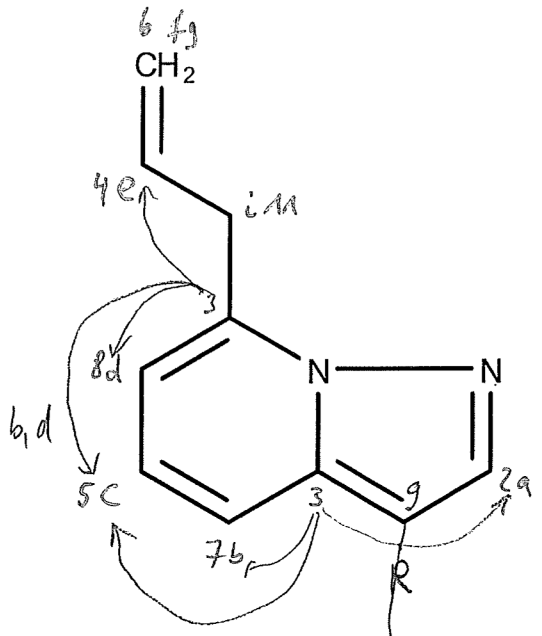
HMBC

2x3 → a, b, c, d, e

1 – h, a

8 – i

Frage 4: (20 Punkte)



HSQC	quartär
2a	1
7b	2x3
8d	9

Grundgerüst

SF: $C_{13}H_{14}O_2N_2$

Rest $C_3H_5O_2$

1. An obigem Grundgerüst sitzt noch ein Rest R
   An welcher Stelle sitzt der Rest?
   Wie schaut der Rest aus? (2 P)

   R = C(=O)–O–CH2–CH3

2. Ordnen Sie alle Signale zu. (12 P)

3. Begründen Sie die Position des Restes (1 P)

   a = Singulett, wegen Verschiebung neben N

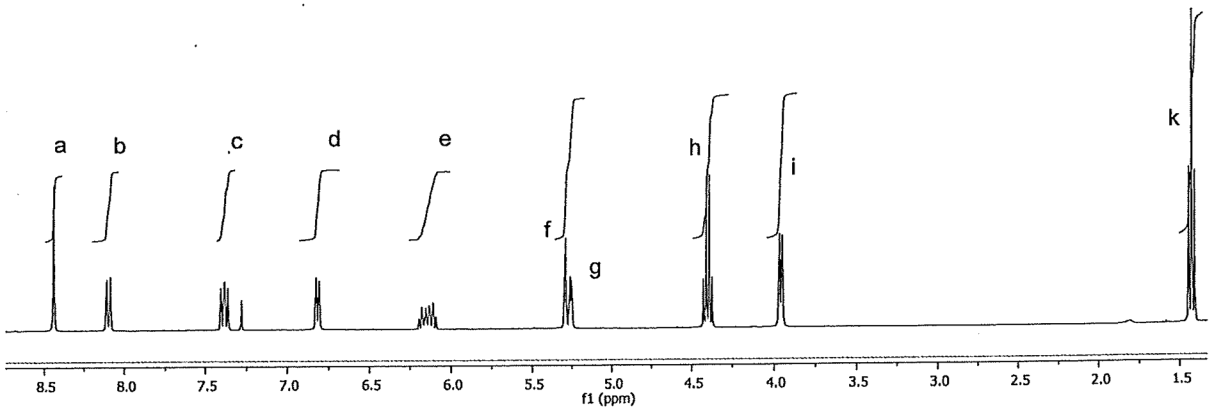
4. Berechnen Sie die Verschiebung von C_{10} mit Hilfe der Inkrementtabelle. (2 P)

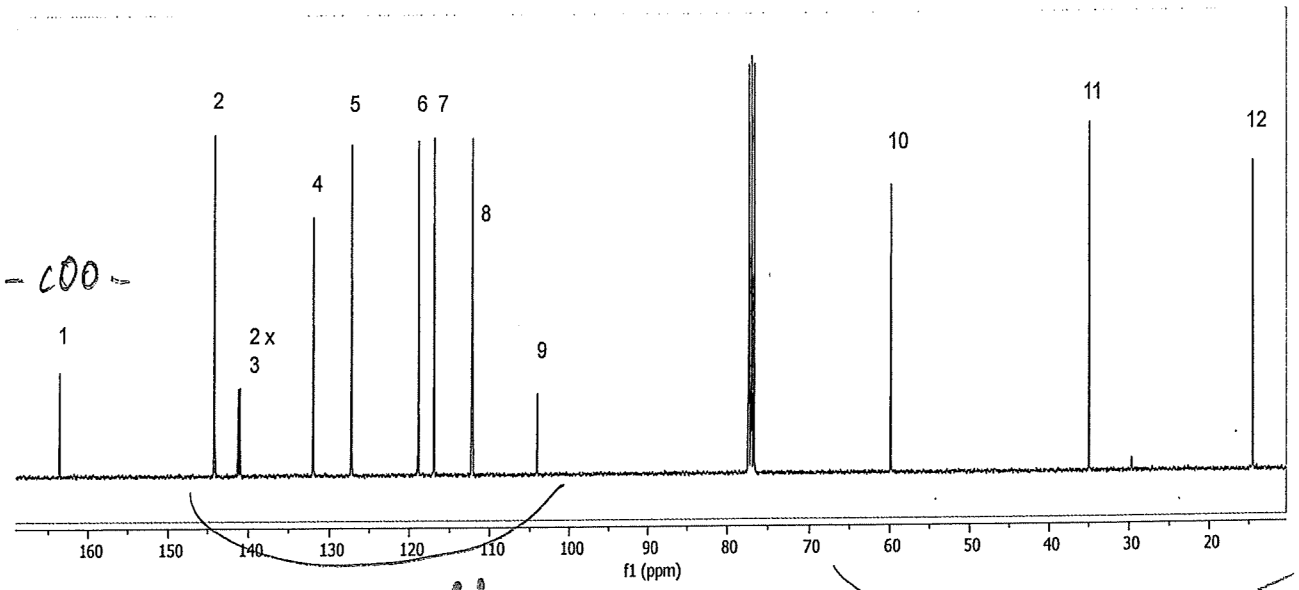
   −2,3 + 9,1 + 51,1 = 57,9 ppm

5. Zeichnen Sie die sichtbaren HMBC-Kopplungen der beiden C-Atoms3 in Ihr Molekül ein. Um welche Kopplung handelt es sich? ($^nJ_{CH}$) (3 P)

   3 → a, c $^3J_{CH}$
   b $^2J_{CH}$

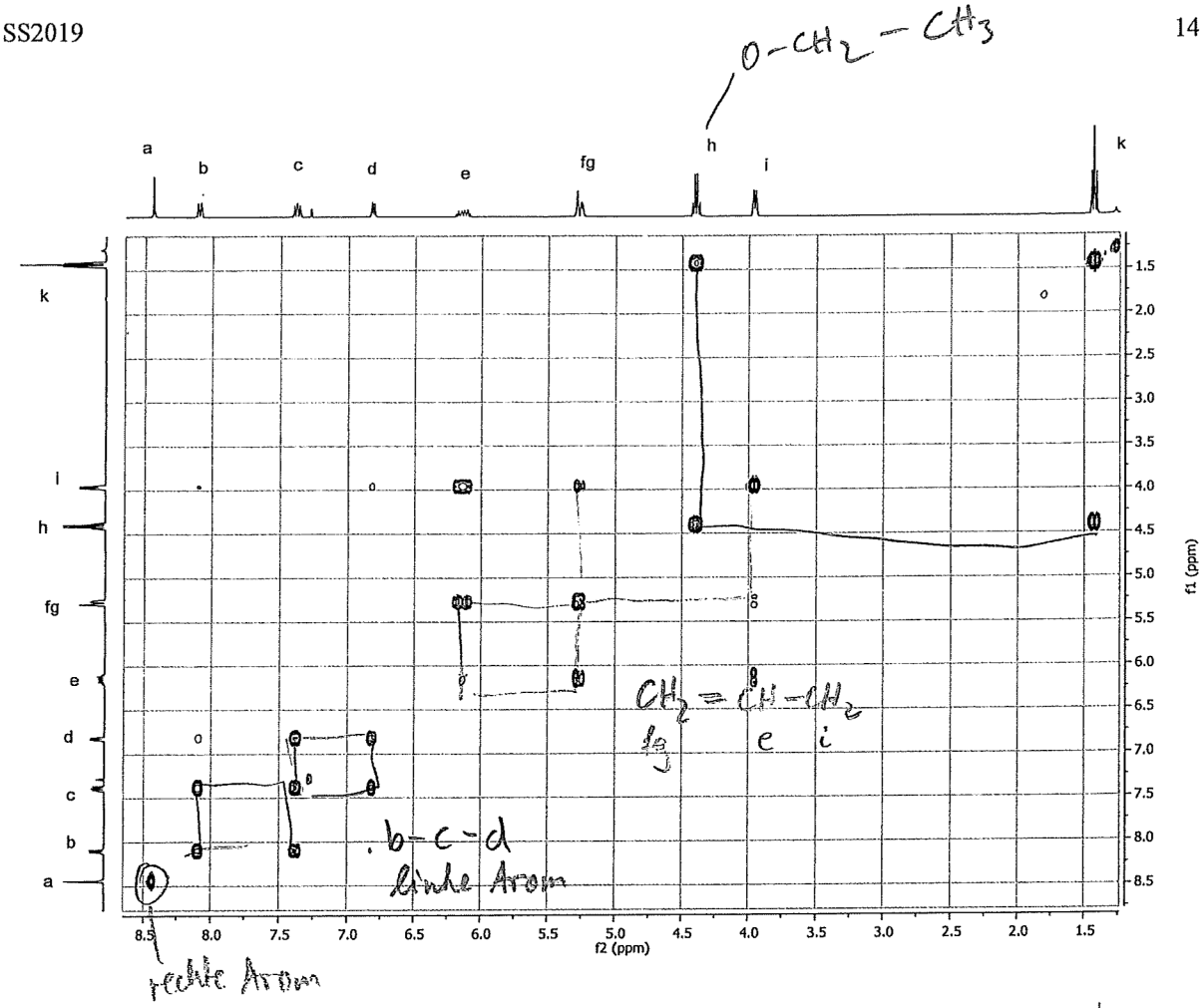
   3 → e, c $^3J_{CH}$
   → d $^{2B}J_{CH}$

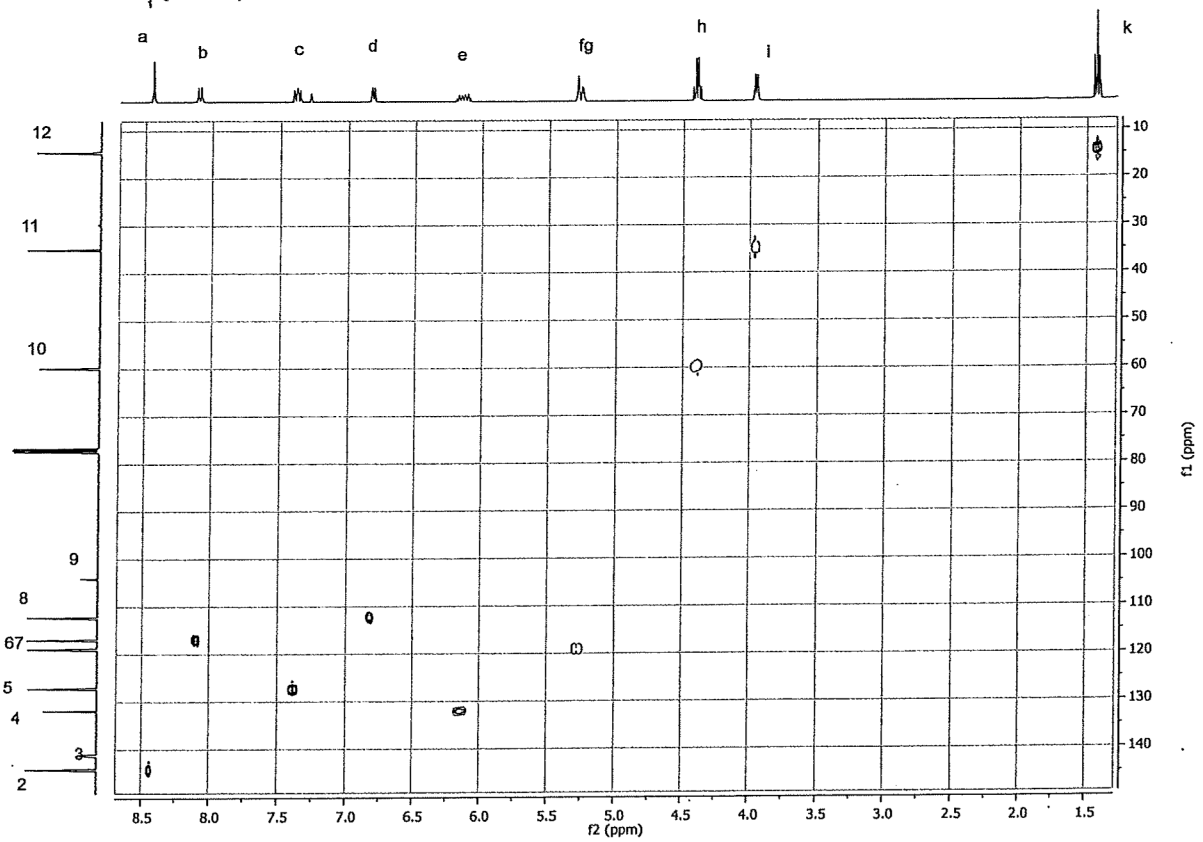


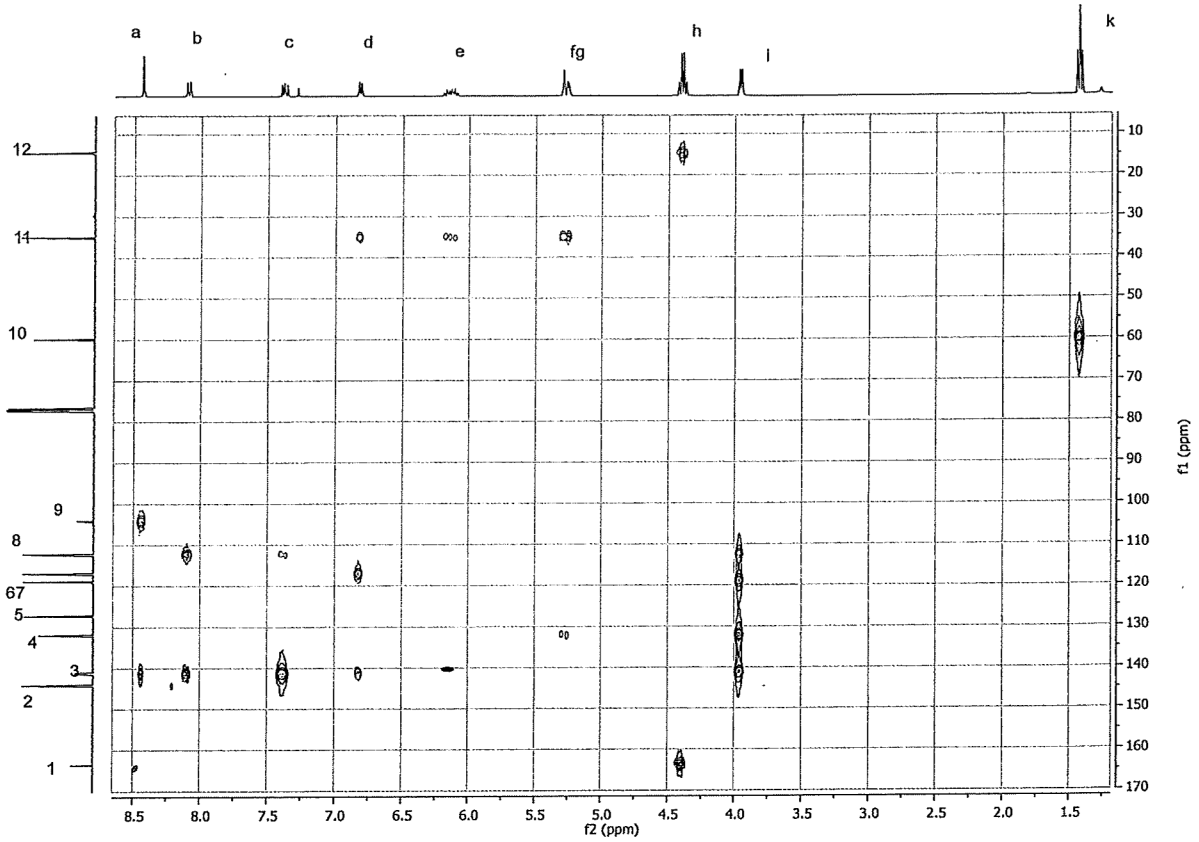


arom + olef,
Grundgerüst
9 Signale

CH_2
+ OCH_2-CH_3

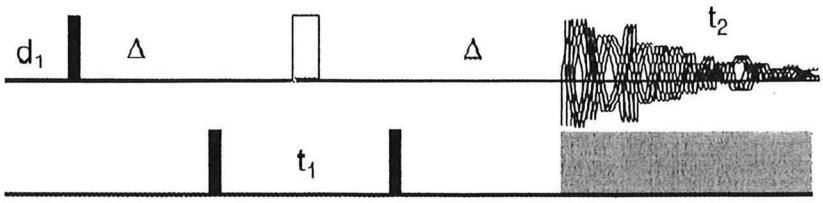

O-CH2-CH3
a
b
c
d
e
fg
h
i
k
CH2 = CH - CH2
fg e i
b-c-d
linke Arom
rechte Arom
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a
b
c
d
e
fg
h
i
k
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a
b
c
d
e
fg
h
i
k
12
11
10
9
8
67
5
4
3
2
1
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
2.0
1.5
f2 (ppm)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
f1 (ppm)

16

Frage 5: Theorie (15 Punkte)



1. Welches Experiment konnte mit dieser Impulsfolge gemessen werden? (1P)

   2D Heteronucleares Korrelation Experiment

   a. Wie nennt man diese Impulsfolge? (1P)

      HMQC

   b. Was für ein Experiment ist es? Erklären Sie was passiert während dieser Impulsefolge? (2P)

      heteronuklear, ^1H-detektiert, 2D, multiquantum, ^{13}C-entkoppelte, doppelresonanz ..
      Die Magnetization ~~wird~~ wird von ^1H zu ^{13}C und wieder zu ^1H übertragen.

2. Impulsfolgeanalysis

   a. Was sind die Bausteine (Pulsen und Wartezeiten) in dieser Impulsfolge? Wie lange sind sie normalerweise? (2P)

      d_1 : Wartezeit vor der Messung ~ 1-5 s
      ▮ : harter Puls ~ 10 µs ; 90°
      ⊓ — " — ~ 20 µs 180°
      t_1 / t_2 (50 ms) indirekt / direkt Evo
      FID ~ 100 ms – 1 s
      Entkopplung

   b. Welcher Teil ist die Präparation, Evolution, Mischung und Detektion? (2P)

      Präparation : ▮ Δ am Anfang
      Evolution : ▮ t_1 ▮
      Mischung Δ am Ende
      Detektion : FID

   c. Warum brauchen wir die Wartezeit am Anfang der Sequenz? Wie lange sollen wir warten, wenn unser System ein T_1 von 600 ms und ein T_2 von 200 ms hat? (1P)

      Das System soll die Gleichgewicht wieder erreichen.
      Es hängt von der T_1 Zeit ab, es soll 2-5 mal T_1 lang sein;
      d.h. 600 ms × 5 = 3 sec

   d. Wie lang ist die Δ-Wartezeit nach dem ersten Impuls? Was bestimmt seine Länge? (1P)

      $$\Delta = \frac{1}{2J_{HX}}$$

      J_{HX} = heteronuklear Kopplung
      z.B für ^1H-^{13}C direkt Bindung J_{HC} = 140 Hz
      Δ = 3,57 ms

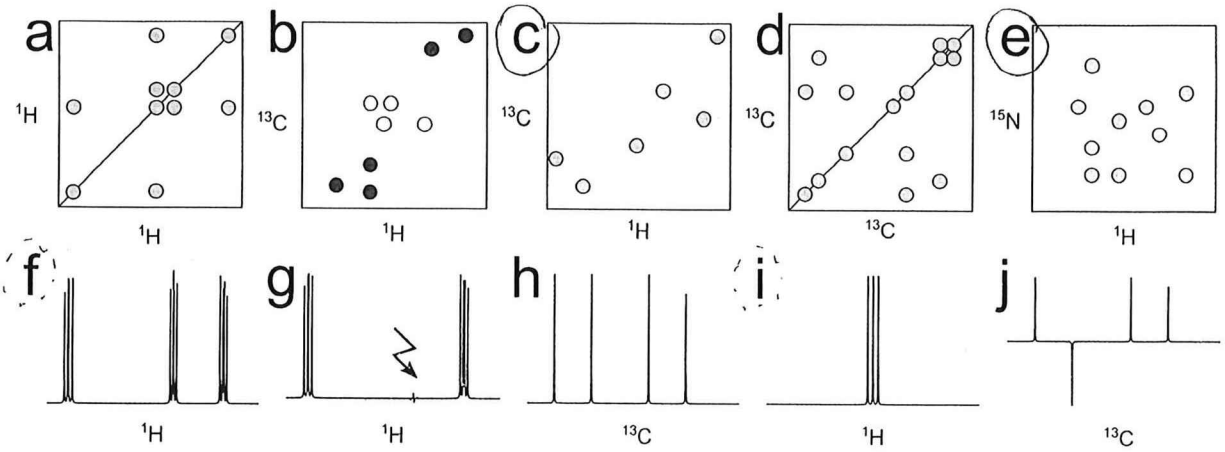
   e. Was bedeuten t_1 und t_2? (1P)

      t_1 : indirekte Evolutionszeit
      t_2 direkte Evolutionszeit

   f. Welcher Kanal könnte mit welchem Kern assoziiert sein? (1P)

      ^1H : oben, detektiert Kanal
      ^{13}C oder ^{15}N : unten

3. Welches dieser Spektren könnte mit der obigen Pulssequenz aufgenommen worden sein? Bitte erläutern Sie, warum Sie auf diese Antwort gekommen sind. (3P)



a: homonuclear 2D ✗

b: multiplicity-edited 2D ✗

c: heteronuclear 2D ✓

d: homonuclear 2D ✗

e: heteronuclear 2D ✓

f: ^{1}H 1D → es ist auch möglich

g: selektiv eingestrahlte 1D ✗

h: ^{13}C 1D ✗

i: ^{1}H 1D, gekoppelt mit I=1 Spin → wäre auch möglich

j: ^{13}C DEPT ✗