WS19 Name .....

Matrikelnr.....

Spektroskopie 2 (NMR)
WS 2019 Klausur

17.12.2019

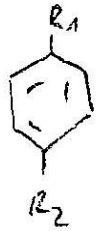
Frage 1: (8 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{10}H_{12}O_3$.

$DBA = 1 + \frac{1}{2}(20 - 12) = 5$

Lösungsmittel: CD_2Cl_2
Hinweis: am Proton d hängt kein Sauerstoff!

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

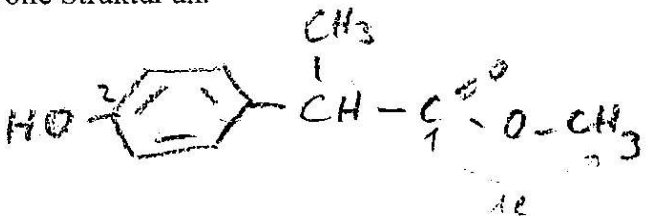


– OH

–CH – CH3
|
X

– C(=O) – O – CH3

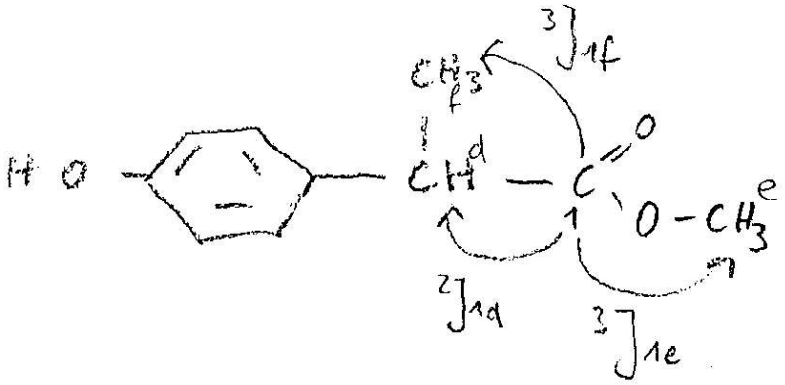
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

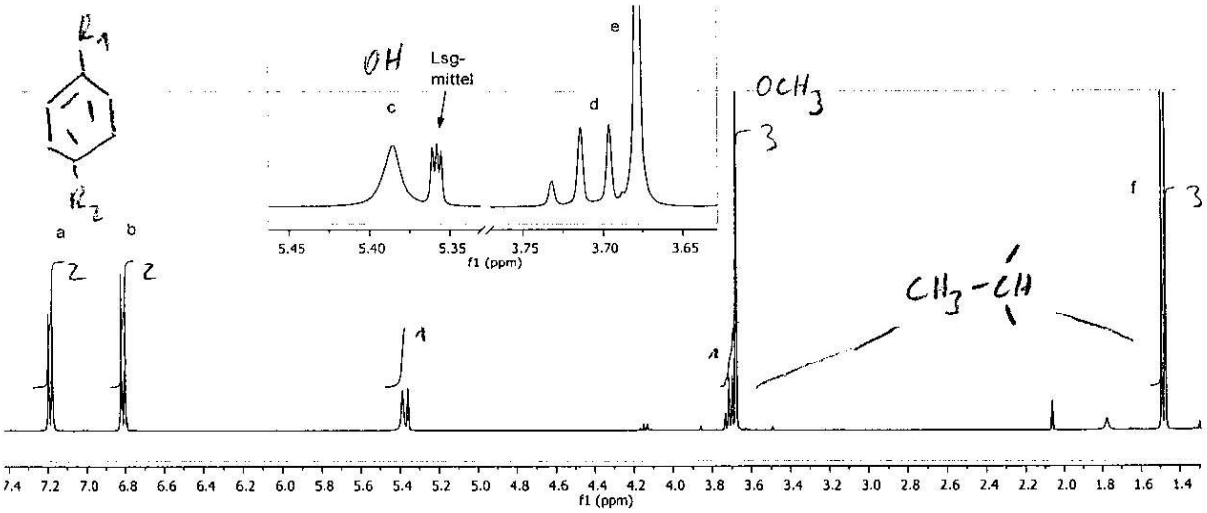


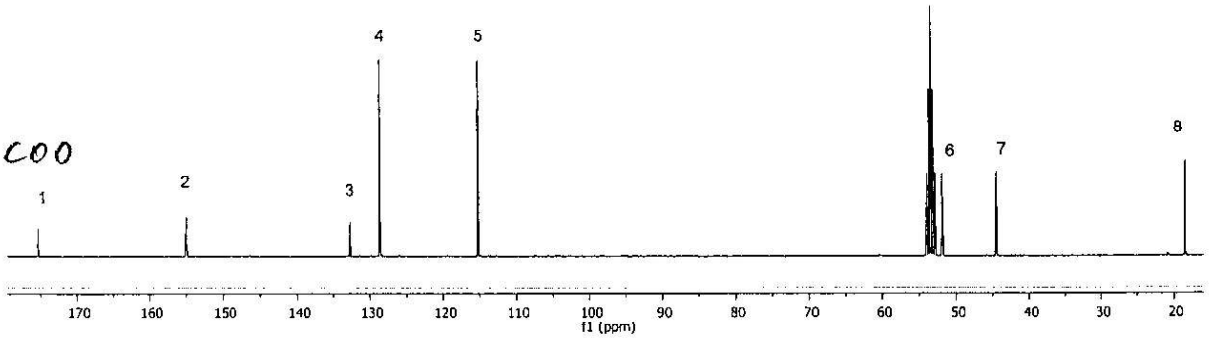
3. Ordnen Sie C-Atom 1 und 2 zu und berechnen Sie von <u>einem</u> dieser beiden C-Atome die Verschiebung.(mit Einheit!) (2 P)

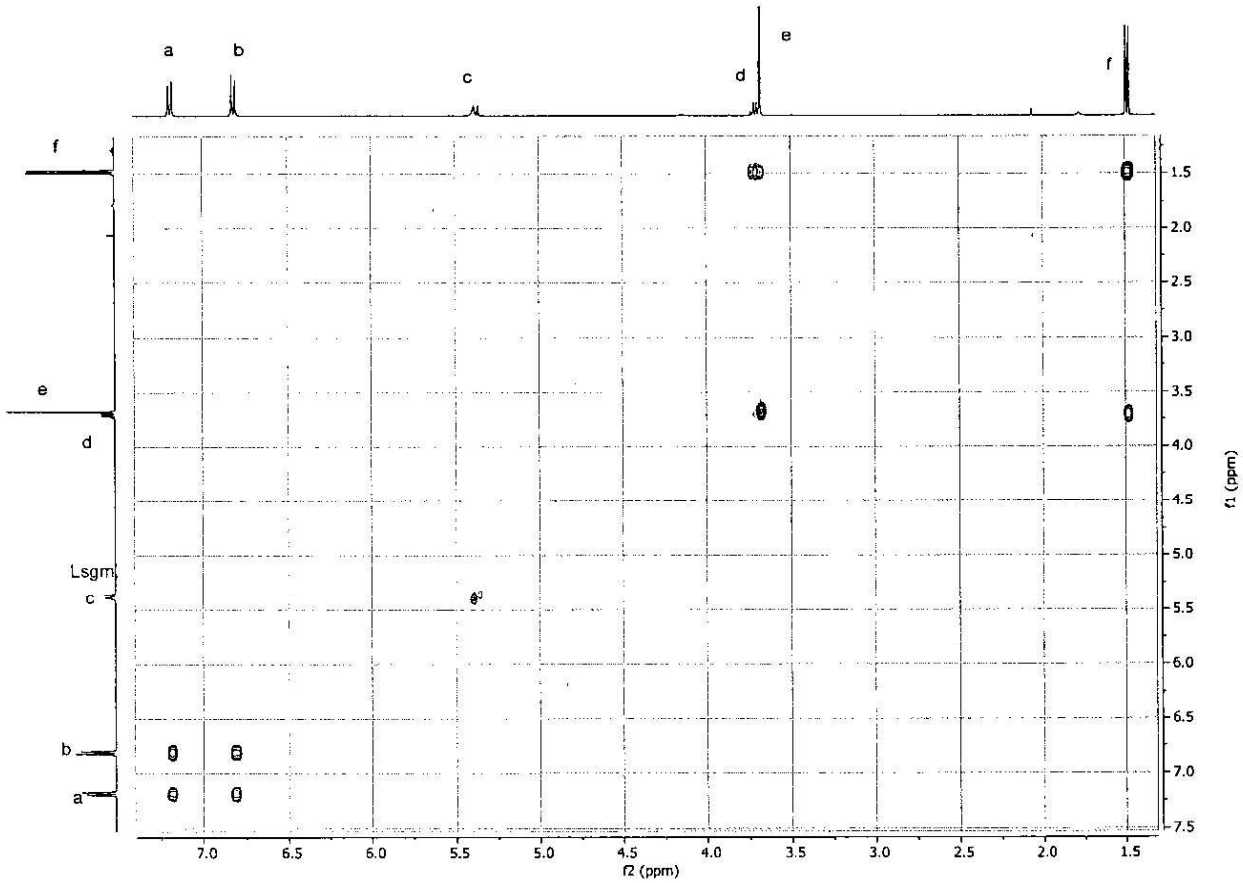
2: 128.5 + 26.9 + – 2.7 = 152,7 ppm

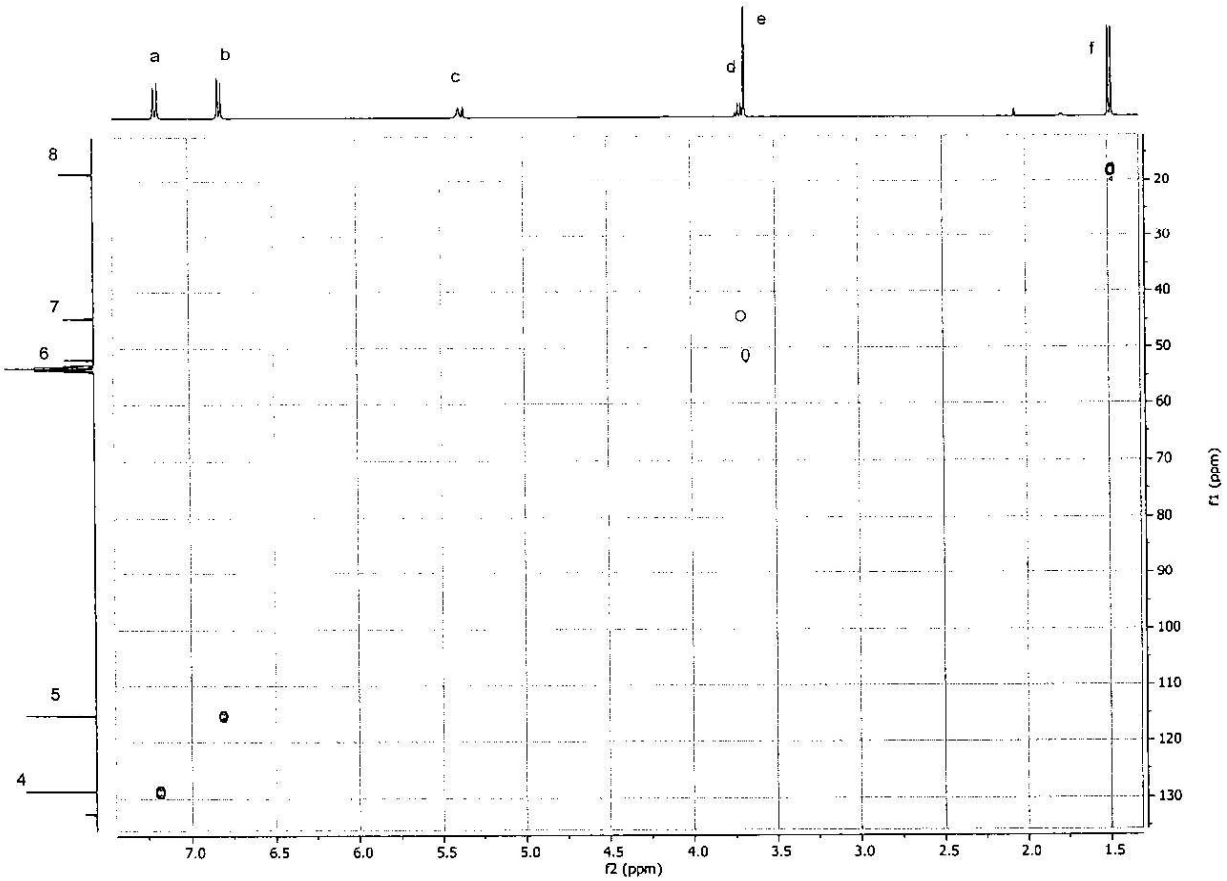
4. Zeichnen Sie die im HMBC sichtbaren Kopplungen von C1 in Ihr Molekül ein. (1 P)
Zeichnen Sie das Molekül noch einmal hierher. Ordnen Sie die verwendeten Protonen zu.
Um welche Kopplung handelt es ich? ($^2J_{CH}$, $^3J_{CH}$)

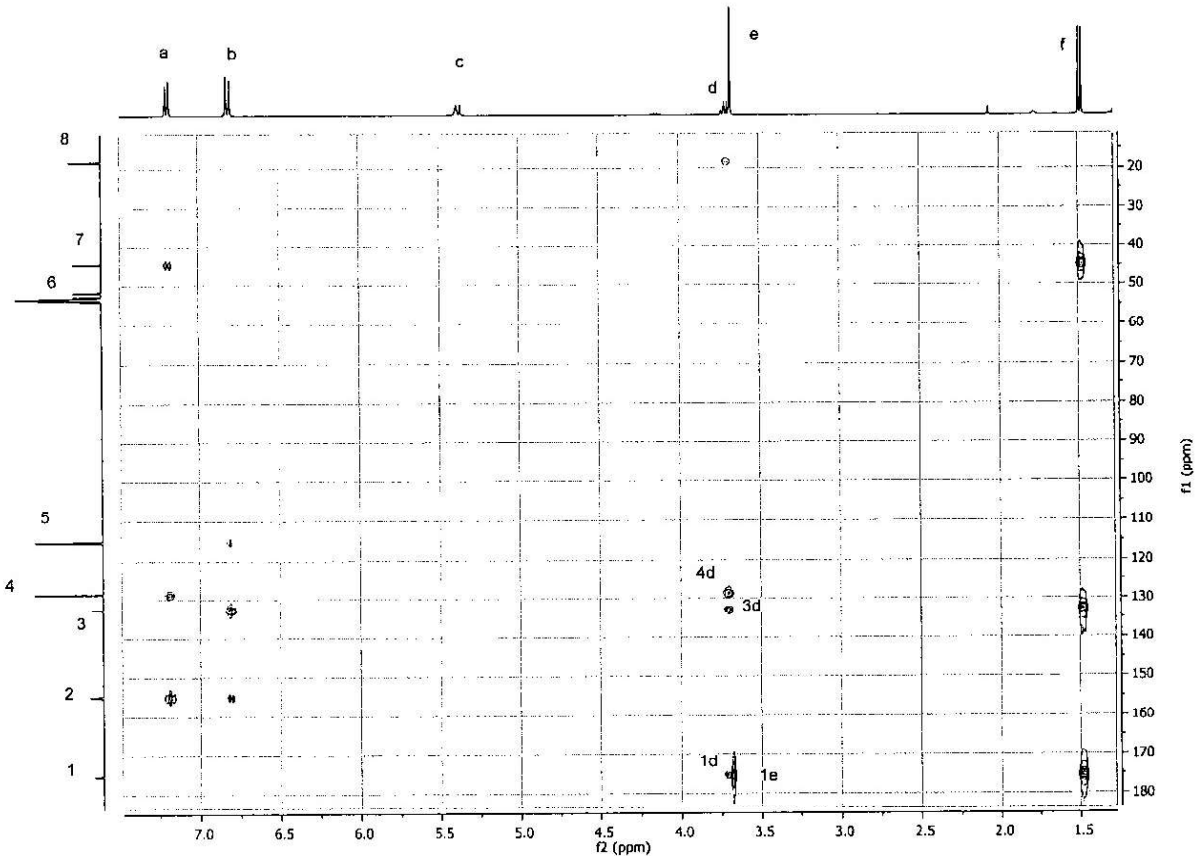



R1
R2
a
b
OH
Lsg-
mittel
c
d
e
OCH3
3
f
3
CH3-CH
2
2
1
1
f1 (ppm)


COO
1
2
3
4
5
6
7
8
f1 (ppm)

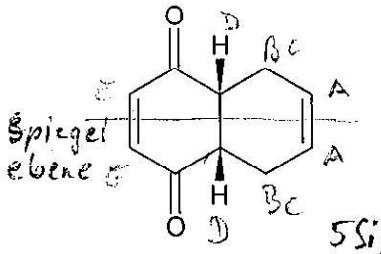

a
b
c
d
e
f
Lsgm
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a
b
c
d
e
f
8
7
6
5
4
f2 (ppm)
f1 (ppm)

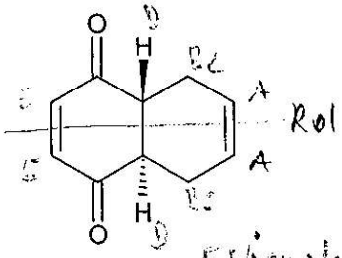

a
b
c
d
e
f
8
7
6
5
4
3
2
1
4d
3d
1d
1e
f2 (ppm)
f1 (ppm)

Frage 2: (12 Punkte)

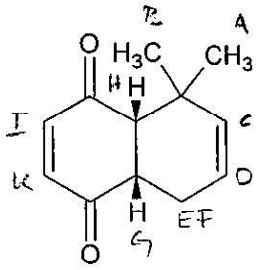
1. Wieviele Signale erhalten Sie im Protonen-Spektrum? (6 P)
   Bestimmen Sie, welche Symmetrie-Elemente enthalten sind.



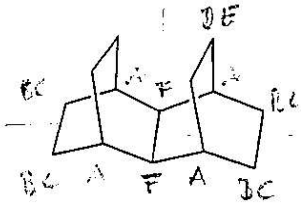
5 Signale



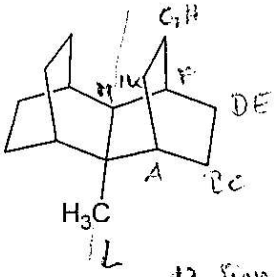
5 Signale



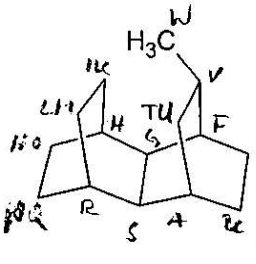
keine Symm.
10 Signale



5 Signale

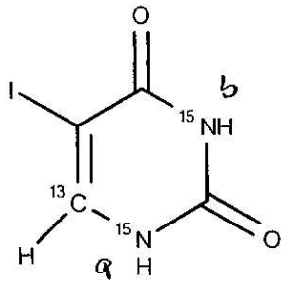


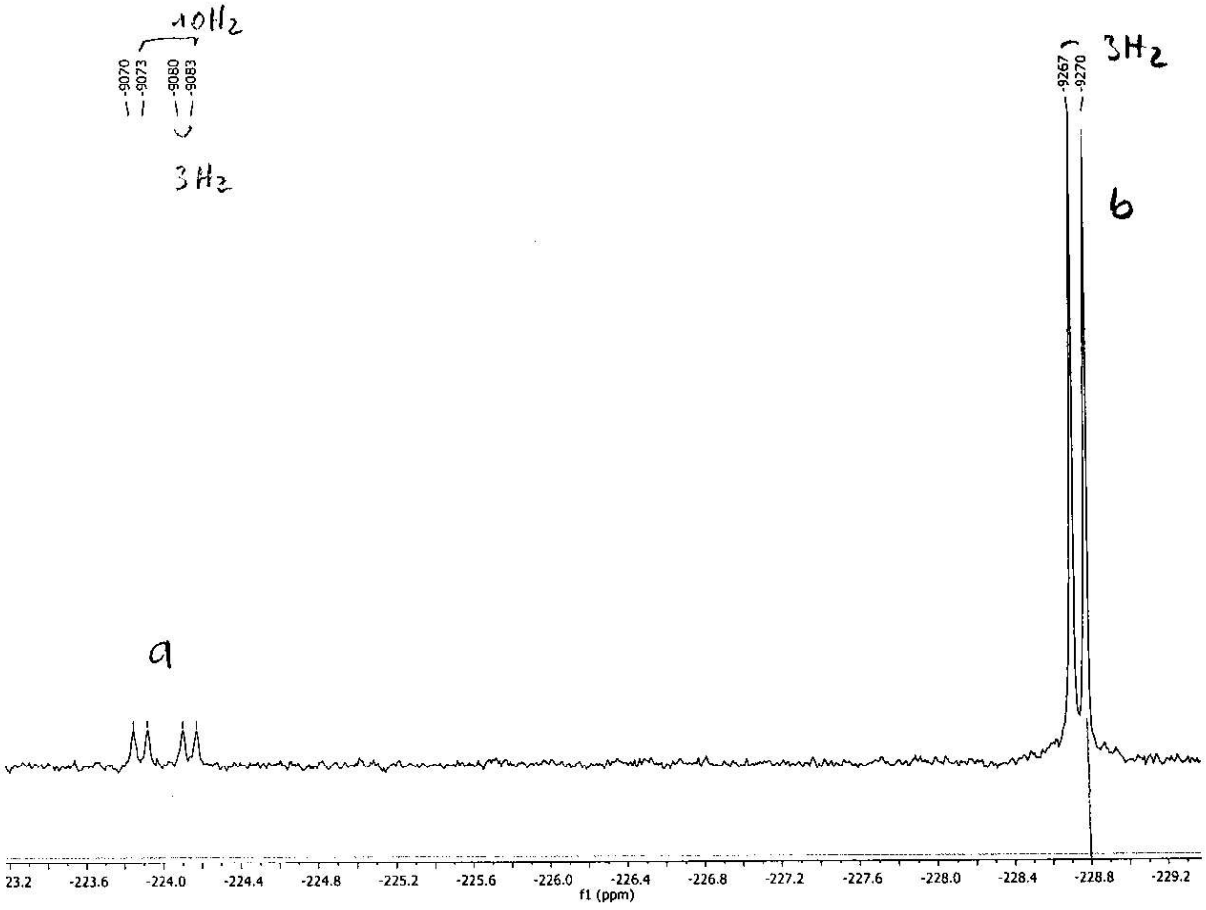
12 Signale



keine Symm
22 Signale

2. Für folgende Verbindung erhalten Sie dieses 15N-Spektrum (1H-entkoppelt)





228.8 ppm

- Ordnen Sie die beiden Signale zu, erklären Sie die Aufspaltung und bestimmen Sie die Kopplungskonstanten.
  $I(^{15}N) = ½$ (4 P)

  $^{2}J_{NN} = 3\,Hz$

  $^{1}J_{CN} = 10\,Hz$

- Bei welcher Frequenz wurde ^{15}N gemessen? (mit Berechnung) (1 P)

  228.8 ppm = 9270 Hz

  1 ppm = 40.5 Hz

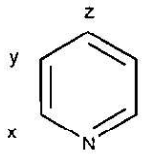
  ^{15}N-Frequenz: ⇒ 40.5 MHz

- Bestimmen Sie das Spinsystem dieser Verbindung (1 P)

A	MN	XYZ
^{13}C	$2 \times {}^{15}N$	$3 \times {}^{1}H$

Frage 3: (17 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{14}H_{18}N_2O_2$.

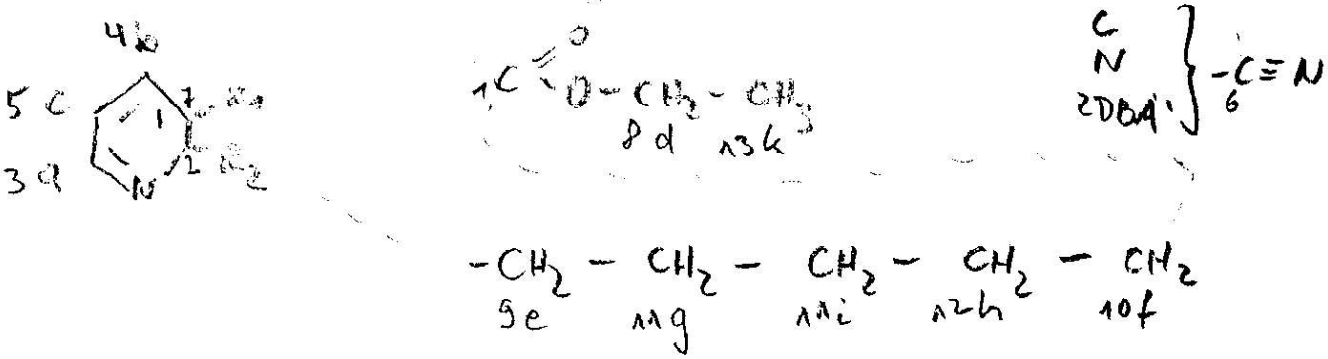


Kopplungskonstanten von Pyridin:

J(xy) = 5.5 Hz, J(yz) = 7,6 Hz), J(xz) = 1,9 Hz

DBA = 1 + ½(28 − 18 + 2) = 7

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren (1H, 13C, Cosy)? (4 P)
   Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu, um Frage 3 beantworten zu können.



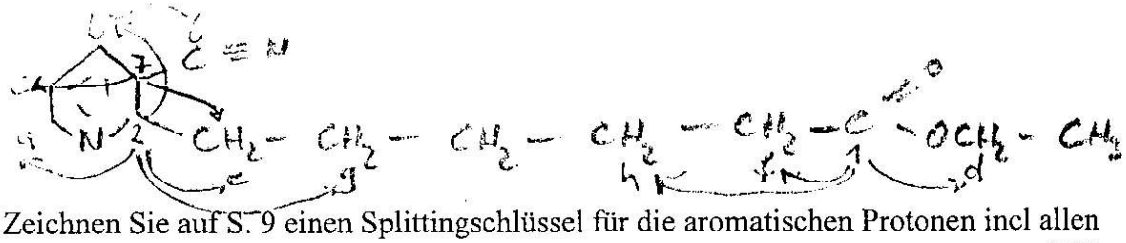
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

3. Ordnen Sie alle quartären C-Atome zu. (2 P)

4. Zeichnen Sie für diese quartären C-Atome die im HMBC sichtbaren Kopplungen in Ihr Molekül ein. Beschriften Sie auch die benötigten Protonen.

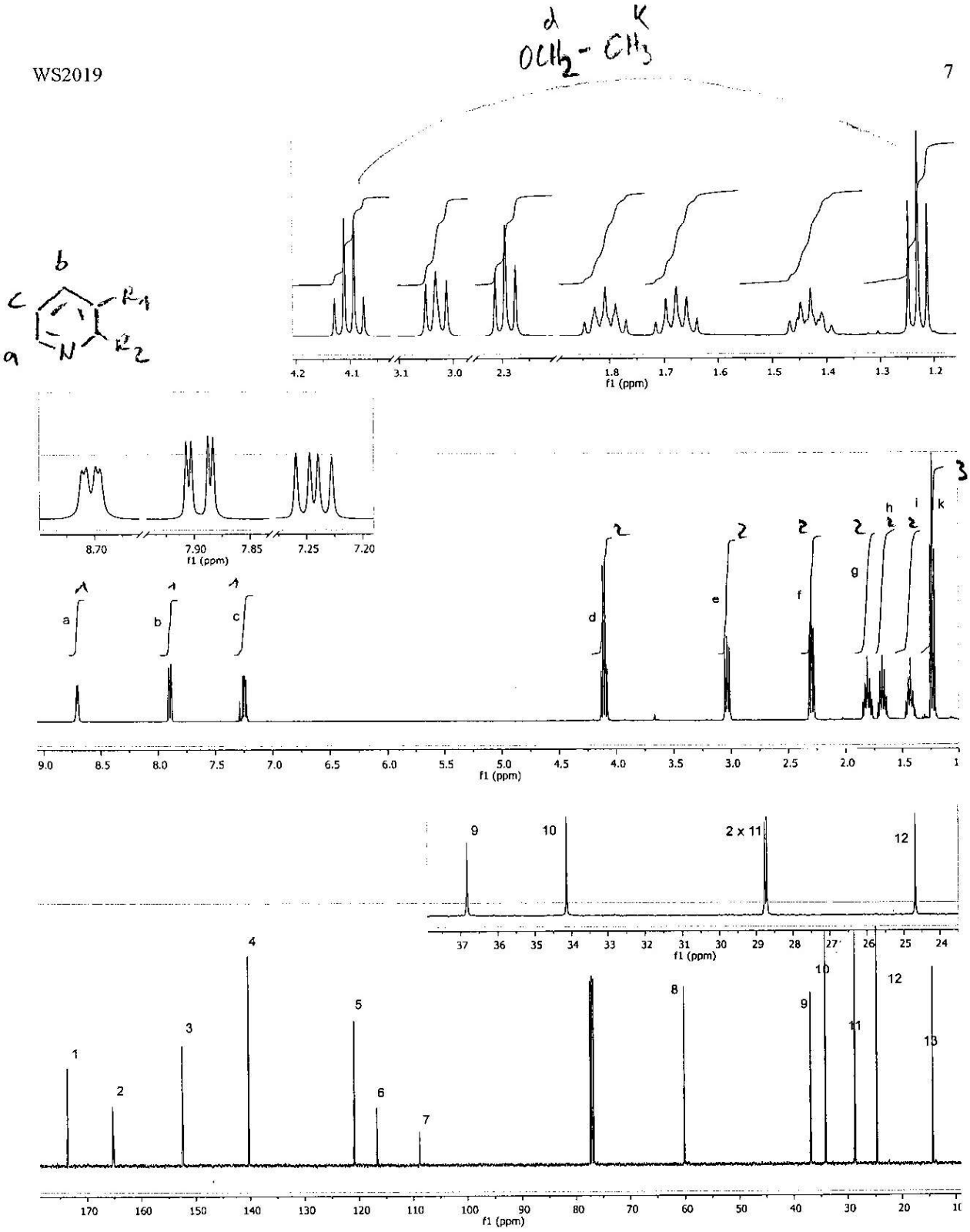
   Zeichnen Sie dafür Ihr Molekül noch einmal hier her.

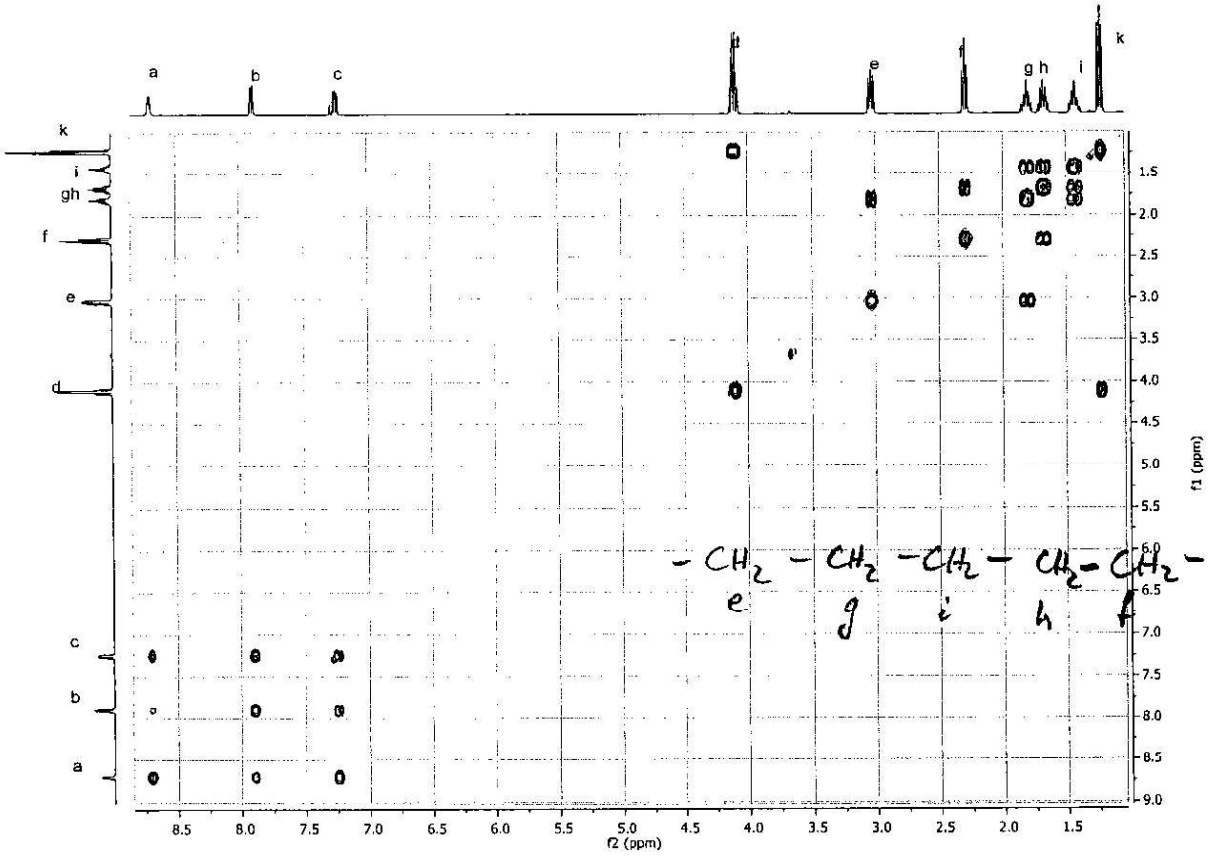
   Geben Sie an, um welche Kopplung es sich handelt. Z. B. $^3J_{1a}$ (4 P)

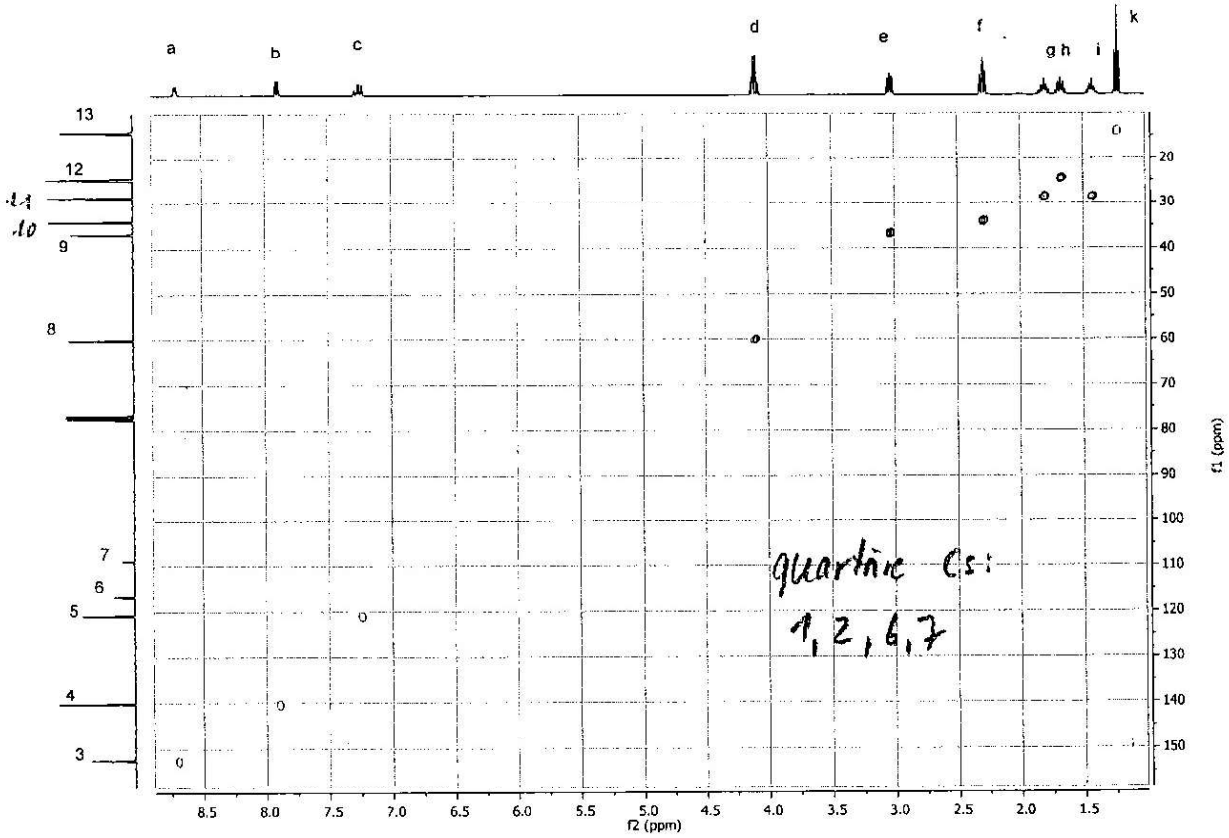


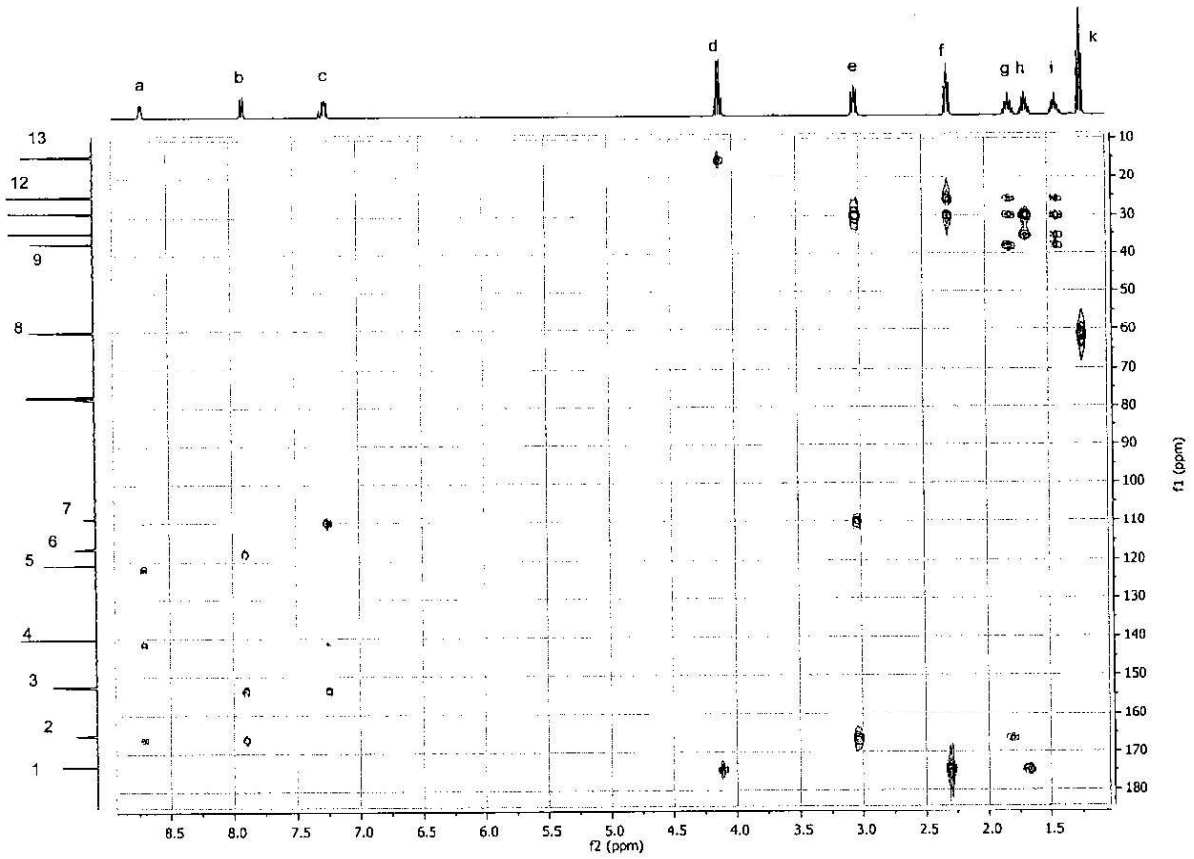
5. Zeichnen Sie auf S. 9 einen Splittingschlüssel für die aromatischen Protonen incl allen Kopplungskonstanten (6 P)

7c 3J	6b 3J	1d 3J
7e 3J	2a, 2b } 3J	1f 2J
	2e 2J	1h 3J
	2g 3J	

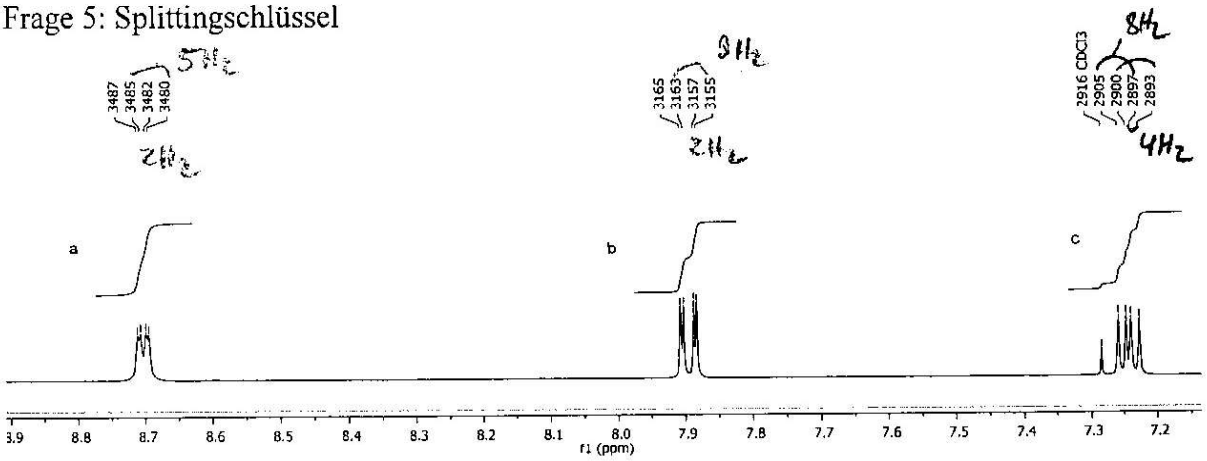

d k
OCH2 - CH3
b
c
a
N
R1
R2
f1 (ppm)
a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
9
10
2 x 11
12
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13


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


a
b
c
d
e
f
g h
i
k
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
f2 (ppm)
f1 (ppm)
quartäre C's:
1, 2, 6, 7



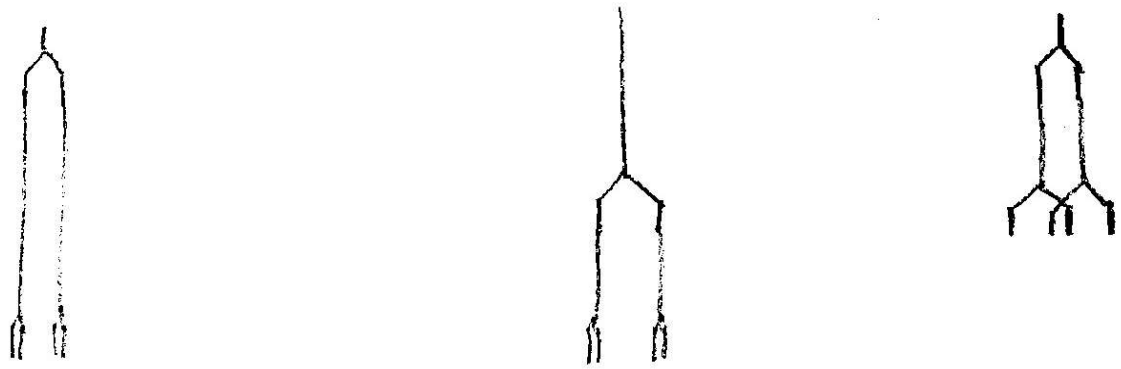
Frage 5: Splittingschlüssel



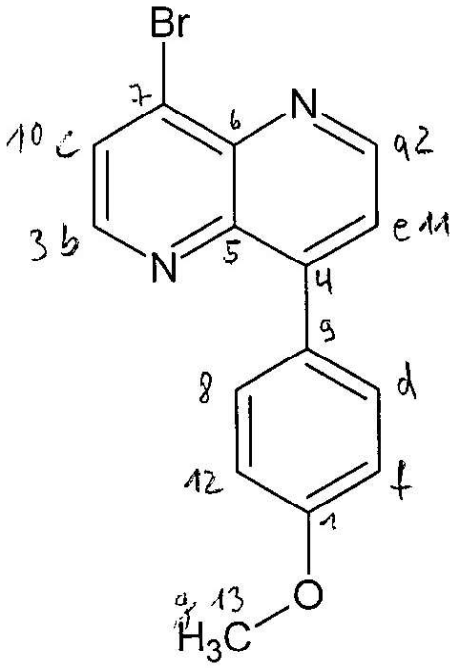
1.5Hz = J_{ac}

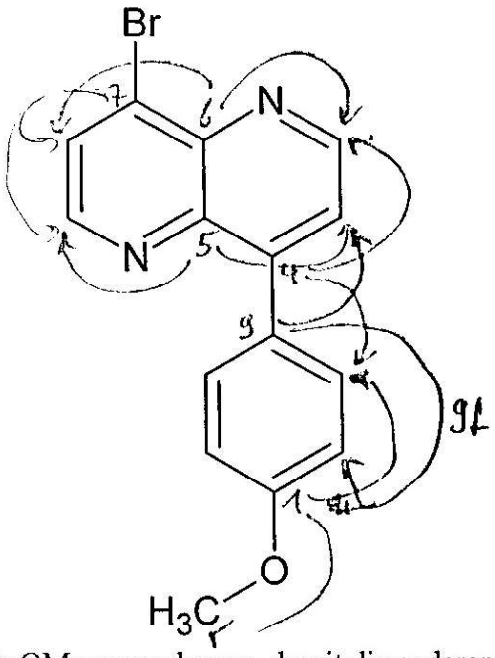
8Hz = J_{bc}

2Hz = J_{ab}



Frage 4: (18 Punkte)



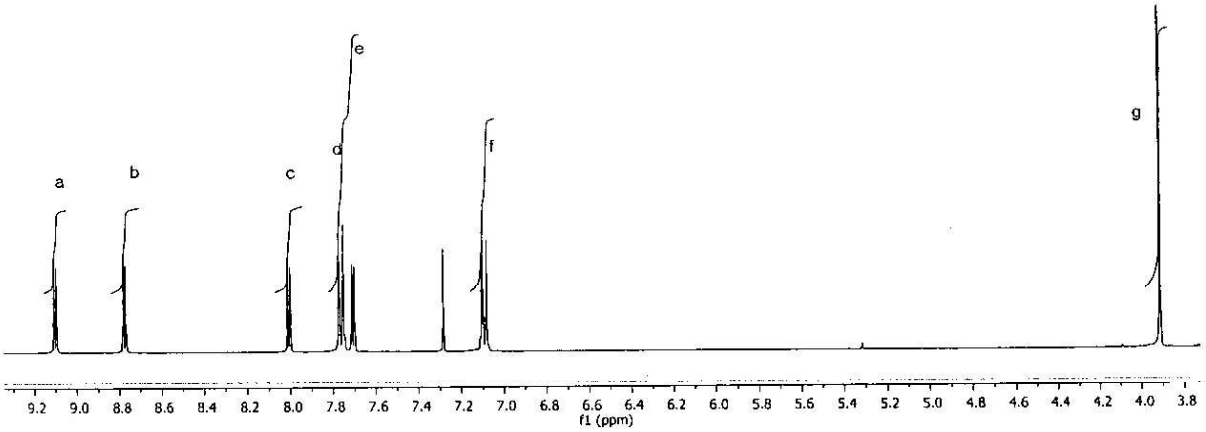


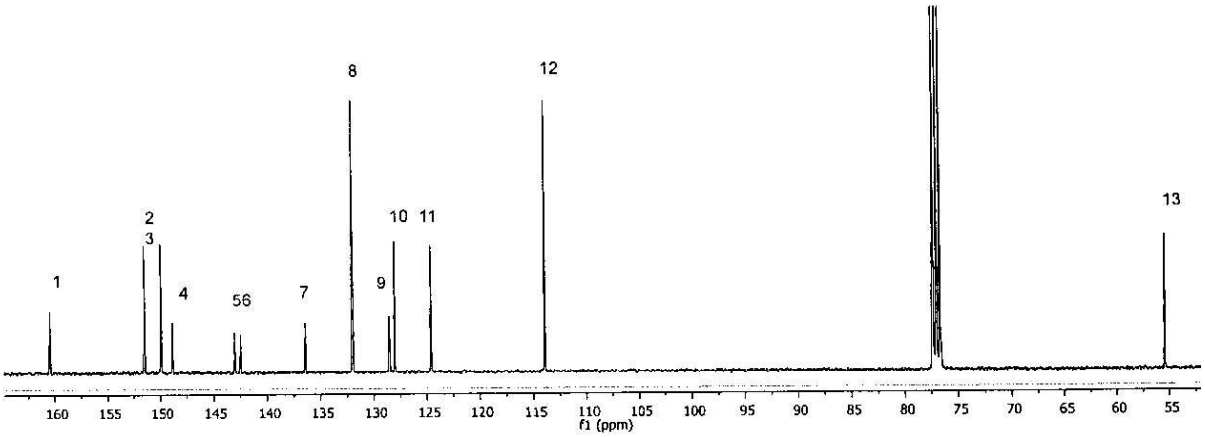
Hinweis: im COSY und HSQC habe ich das Signal für OMe weggelassen, damit die anderen Signale besser zu sehen sind!

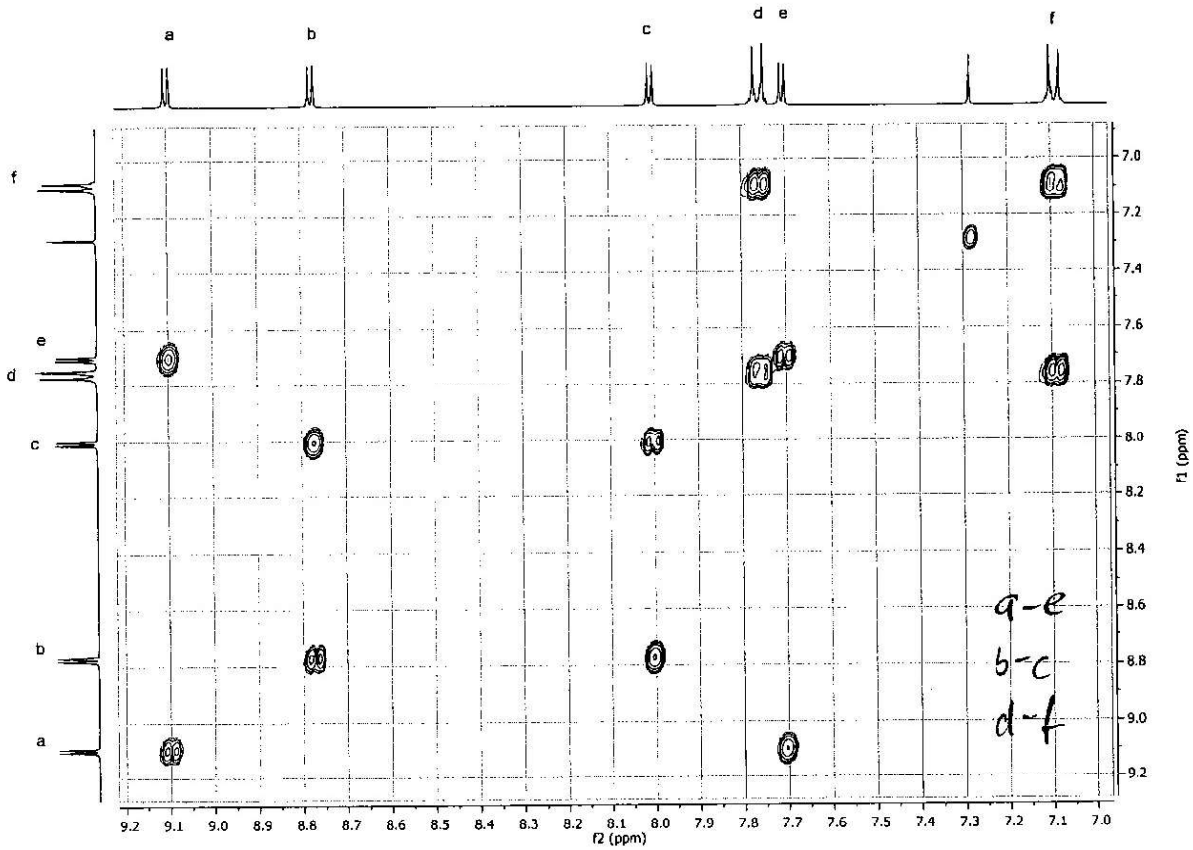
1. Ordnen Sie alle Signale zu. (linke Struktur) (13 P)

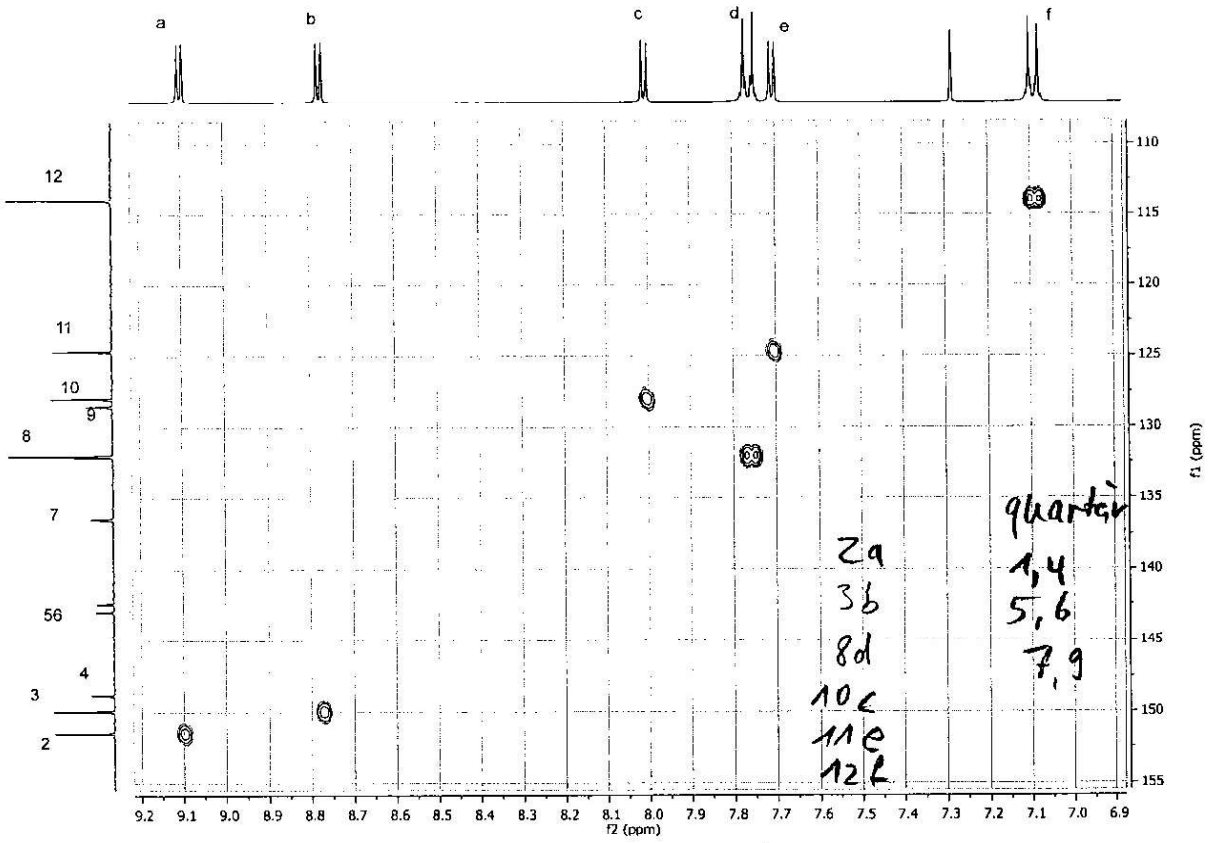
2. Begründen Sie Ihre Zuordung, indem Sie für die quartären C-Atome im HMBC sichtbare Kopplungen in Ihr Molekül einzeichnen. (rechte Struktur)
   HMBC: Füllen Sie für diese C-Atome folgende Tabelle aus. (5 P)

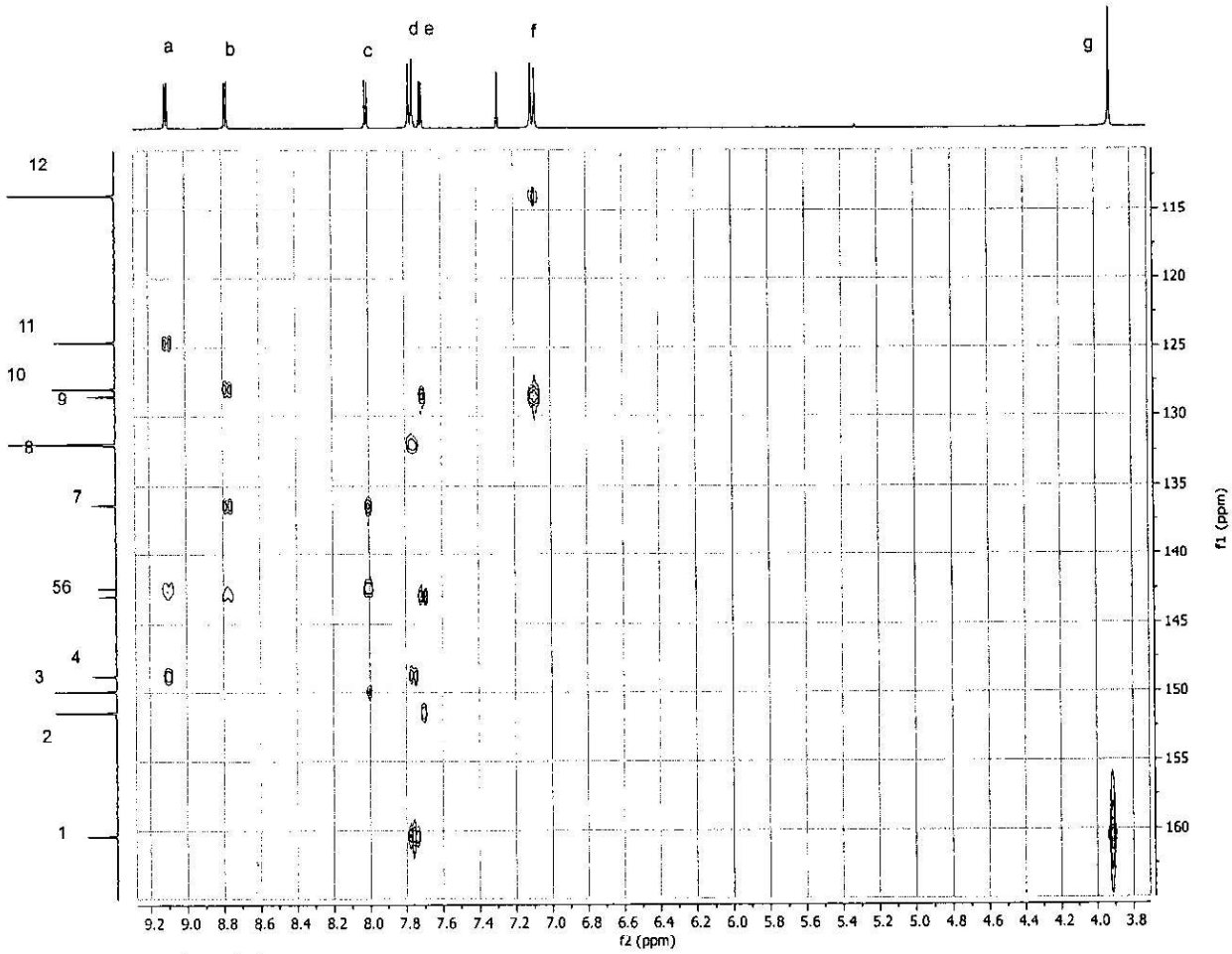
13C	1H	$^{n}J_{CH}$
1	d, g	$^{3}J_{CH}$
4	a, d	$^{3}J_{CH}$
5	b, e	$^{3}J_{CH}$
6	a, c	$^{3}J_{CH}$
7	b	^{3}J
7	c	^{3}J
9	e, f	^{3}J


a
b
c
d
e
f
g
f1 (ppm)

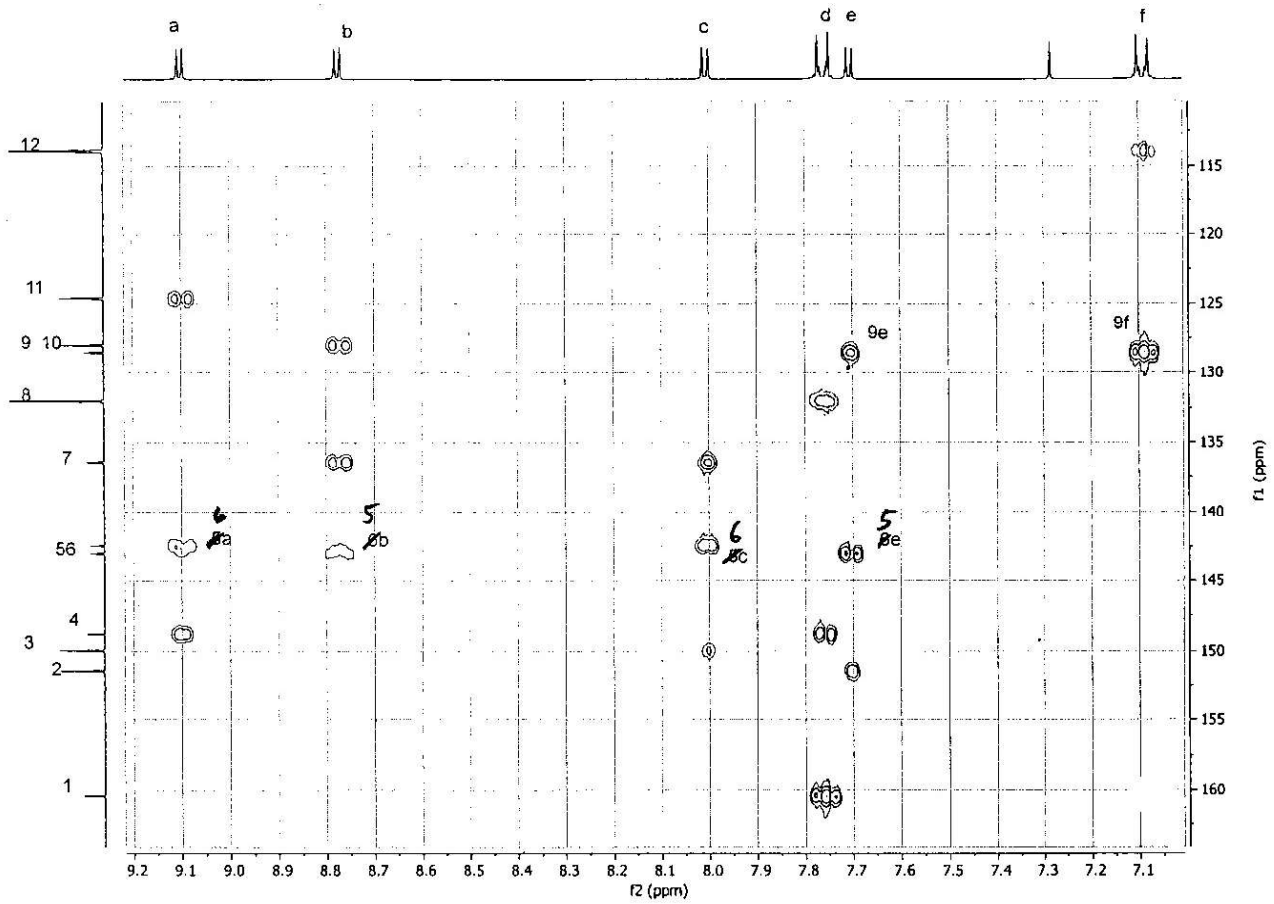

1
2
3
4
56
7
8
9
10
11
12
13
f1 (ppm)


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





Vergrößerung nächste Seite!


a
b
c
d
e
f
12
11
9 10
8
7
56
4
3
2
1
9e
9f
6
a
5
b
6
c
5
e
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
f1 (ppm)
9.2 9.1 9.0 8.9 8.8 8.7 8.6 8.5 8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1
f2 (ppm)

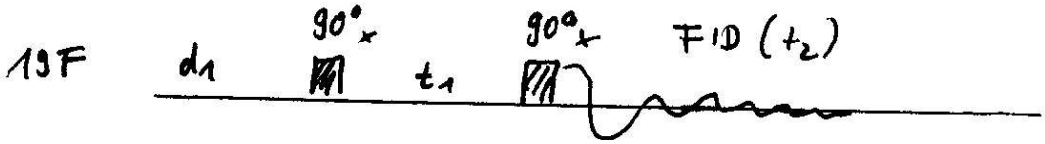
Frage 5: (15 Punkte)

1. Kategorisieren Sie die folgenden Impulsfolgennamen gemäß der folgenden Tabelle. (3 P)

COSY: Correlation Spectroscopy
NOESY: Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
HMQC: Heteronuclear Multiquantum Correlation
APT: Attached proton test
Hahn echo
TOCSY: Total Correlation Spectroscopy
Inversion Recovery
DEPT: Distortionless enhancement by polarization transfer
HSQC: Heteronuclear Singlequantum Correlation
HMBC: Heteronuclear Multibond Correlation

1D		2D	
^{1}H det.	^{13}C det.	homonuclear	heteronuclear
Hahn-Echo Inv. Recovery	DEPT APT	Cosy Noesy Tocsy	HMQC HSQC HMBC

2. Zeichnen Sie eine ^{19}F-^{19}F 2D COSY Pulssequenz. (2 P)



a) Was sind die Bausteine? Was symbolisiert jedes Element? (2 P)

d_1 = delay time ($2-5 \times T_1$)

▨ 90° - Puls

t_1 indirekte Evolution t_2 direkte Evol. (aquistion time)

∿ FID free induction decay

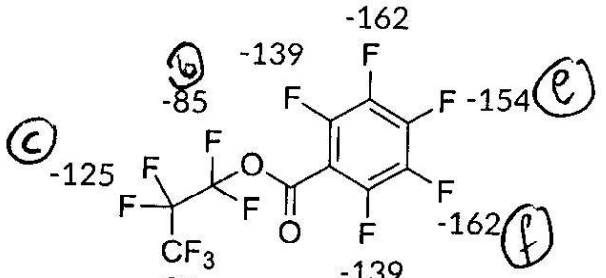
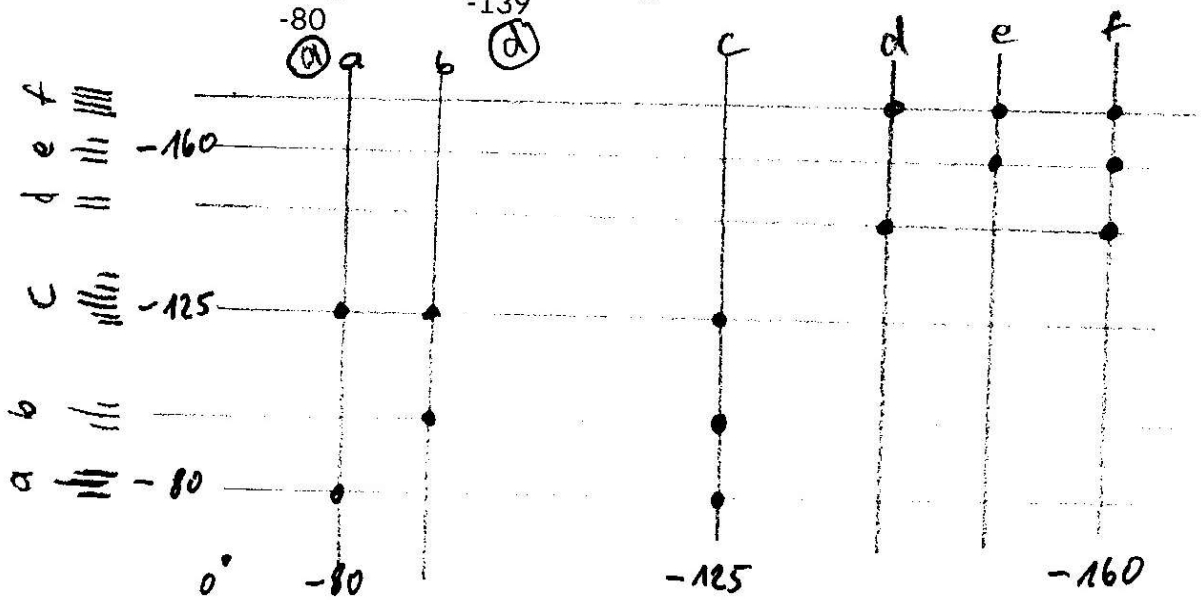
b) Wie lange würde eine 2D-Spektrenaufnahme dauern, wenn wir 8 Scans und 128 indirekte Inkremente mit einer maximalen indirekten Akquisitionszeit von 25 ms und einer direkten Akquisitionszeit von 0,1 sec verwenden würden, und wir würden lange genug warten, bis die Magnetisierung wieder auf ihren Gleichgewichtswert zurückgeführt wird. Die T_1- und T_2-Zeiten von ^{19}F betragen 800 ms bzw. 600 ms. Wie sind Sie auf diese Zeitdauer gekommen? (3 P)

$d_1 = (2 \text{ bis } 5) \times T_1$ $\quad 2 \cdot 800\,msec = 1{,}6\,sec$

$5 \cdot 800\,msec = 4\,sec$

jeder Zyclus ca 4 sec

$T_{ges} = 8 \cdot 128 \cdot 4\,sec = 70$ Min

c) Zeichnen Sie eine Skizze eines 2D ^{19}F-^{19}F-COSY-Spektrums für das folgende Molekül. (ohne Fernkopplungen) (5 P)

Die Verschiebungen(ppm) sind im Molekül angegeben.