SS20 Name ……..……..

Matrikelnr……..…

# Spektroskopie 2 (NMR)
# SS 2020 Klausur

13.8.2020

## Frage 1: (6,5 Punkte)

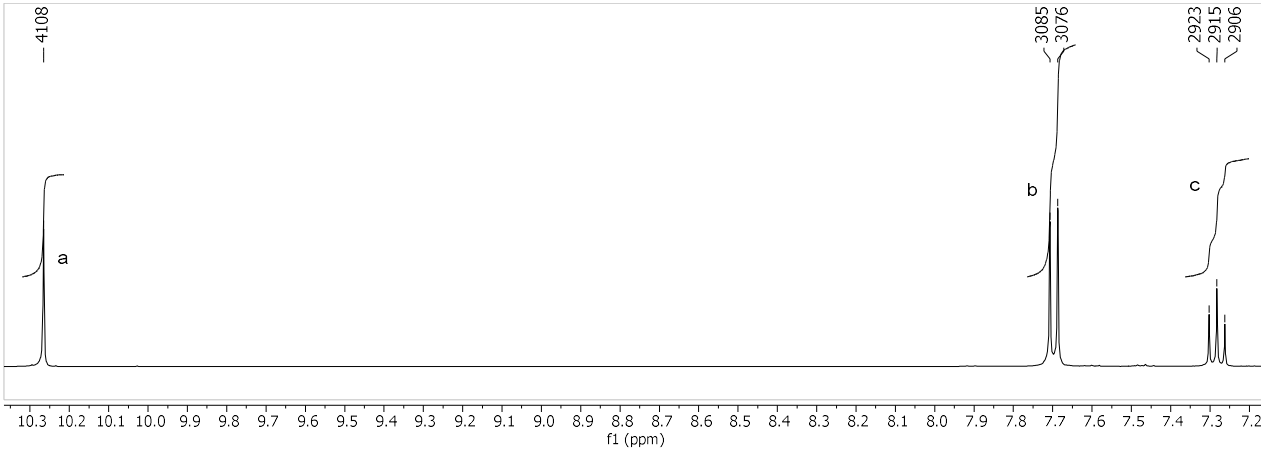
Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_7H_4Br_2O$ .

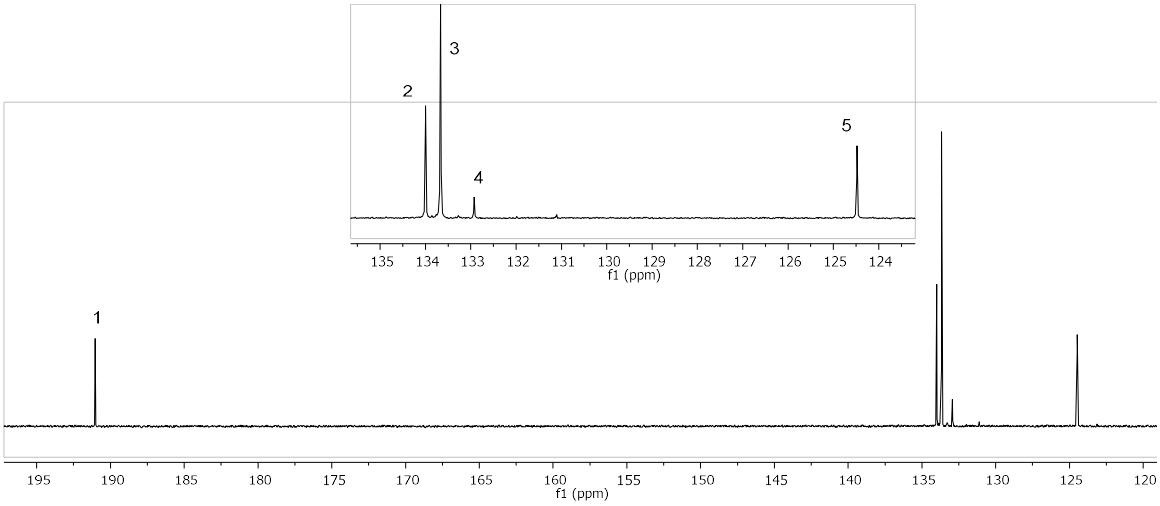
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des $^1$H- und $^{13}$C-Spektren? (2 P)

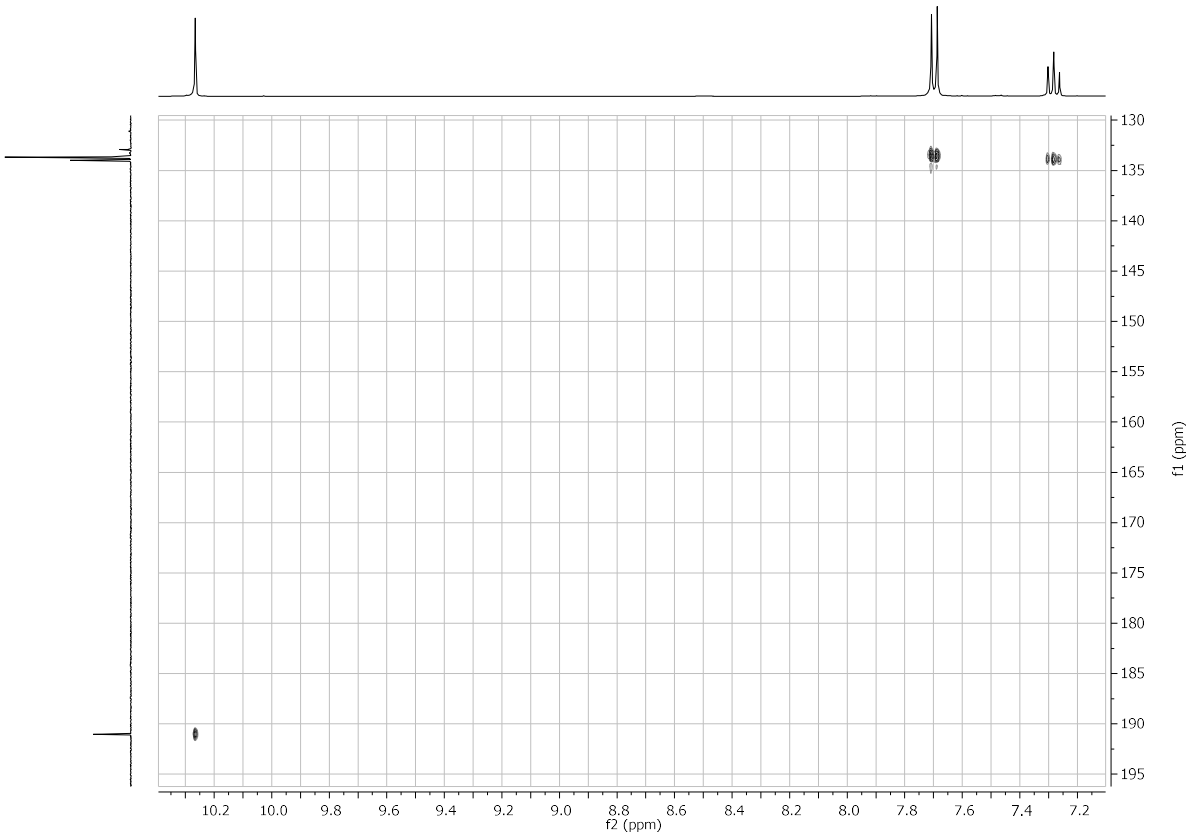
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

3. Ordnen Sie alle C-Signale zu. (2,5 P)

4. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen. (1P)


4108
3085
3076
2923
2915
2906
a
b
c
f1 (ppm)


1
2
3
4
5
f1 (ppm)


f1 (ppm)
f2 (ppm)

# Frage 2: (12,5 Punkte)

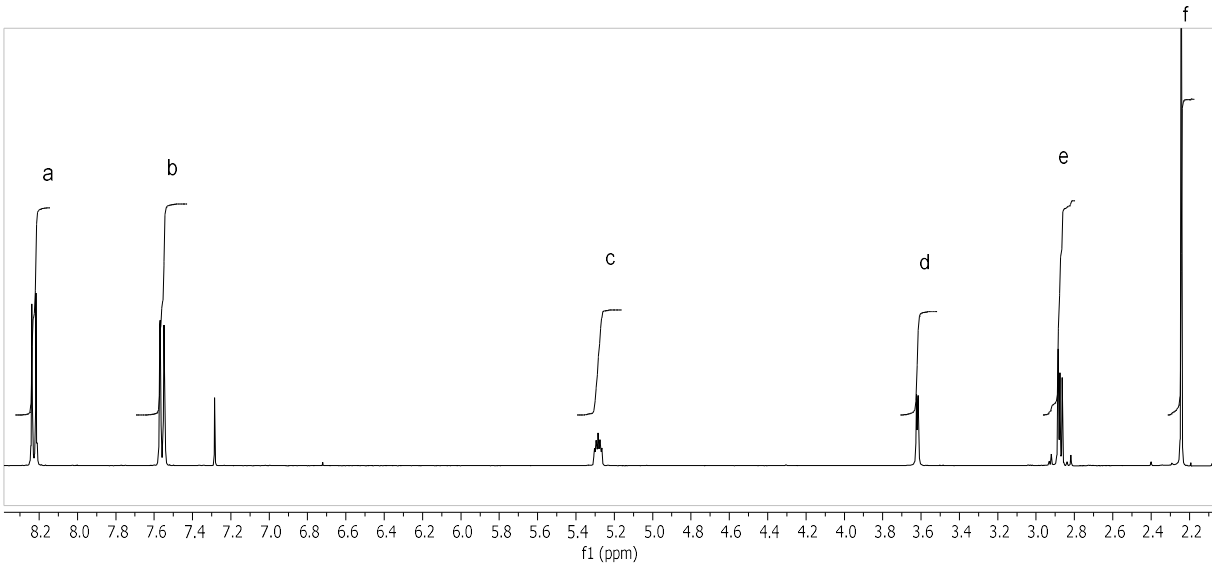
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{10}H_{11}NO_4$ . (Nitro-Gruppe enthalten)

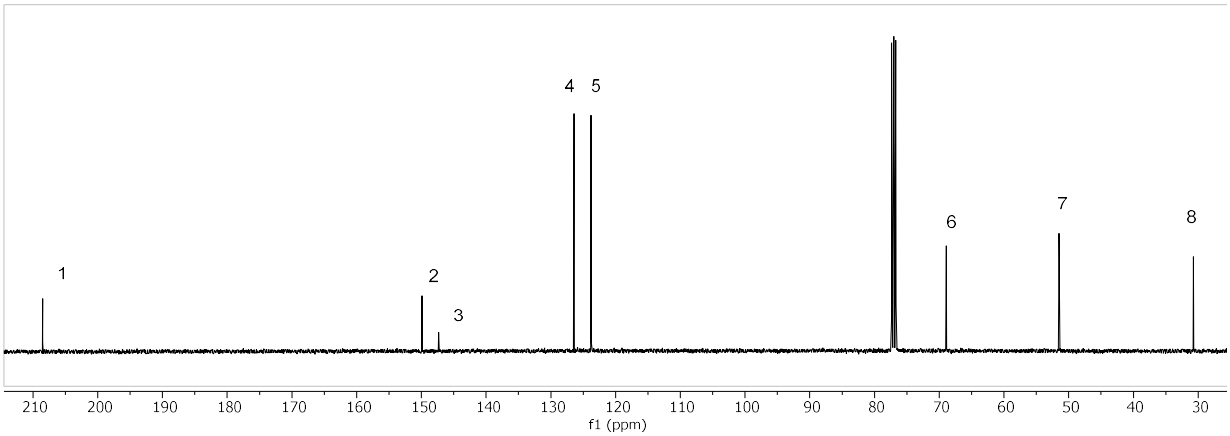
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (4 P)

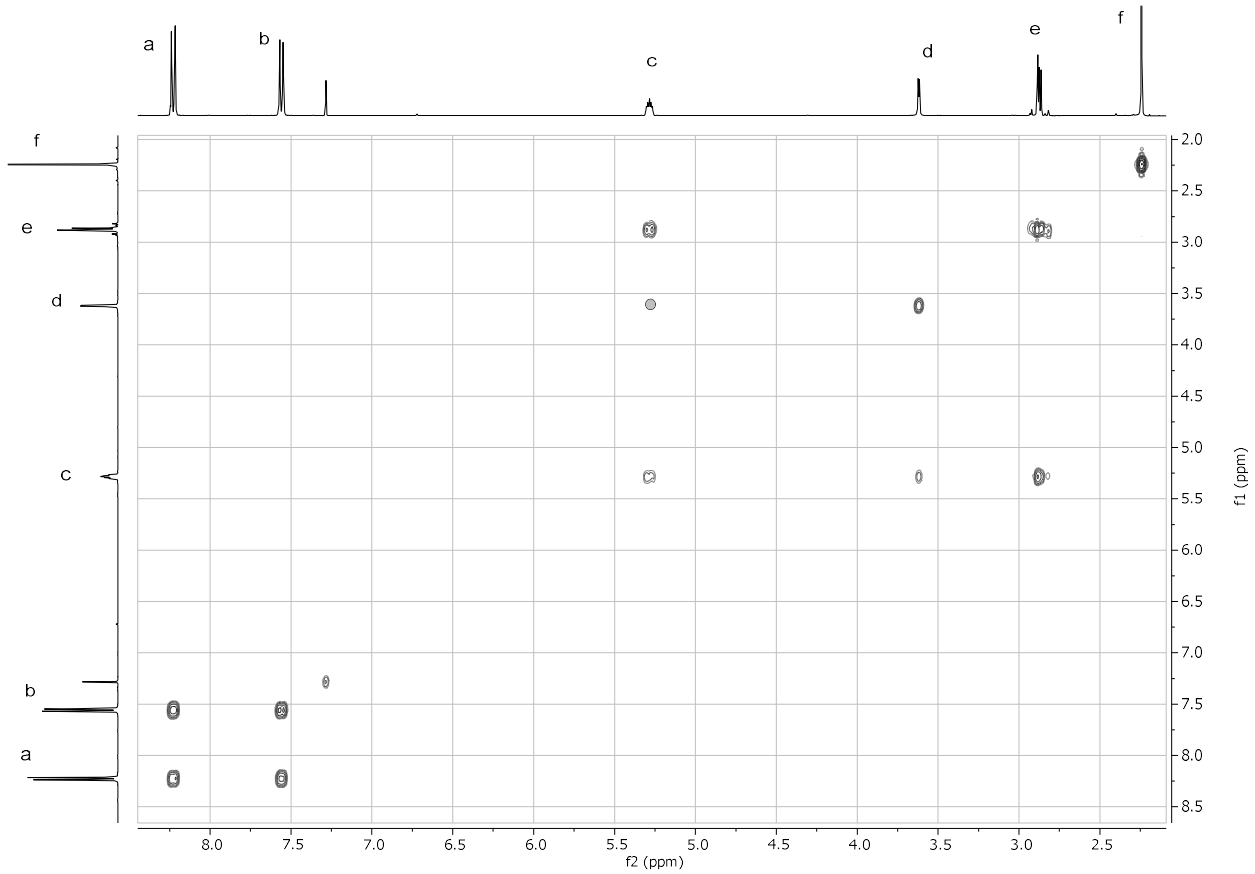
2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

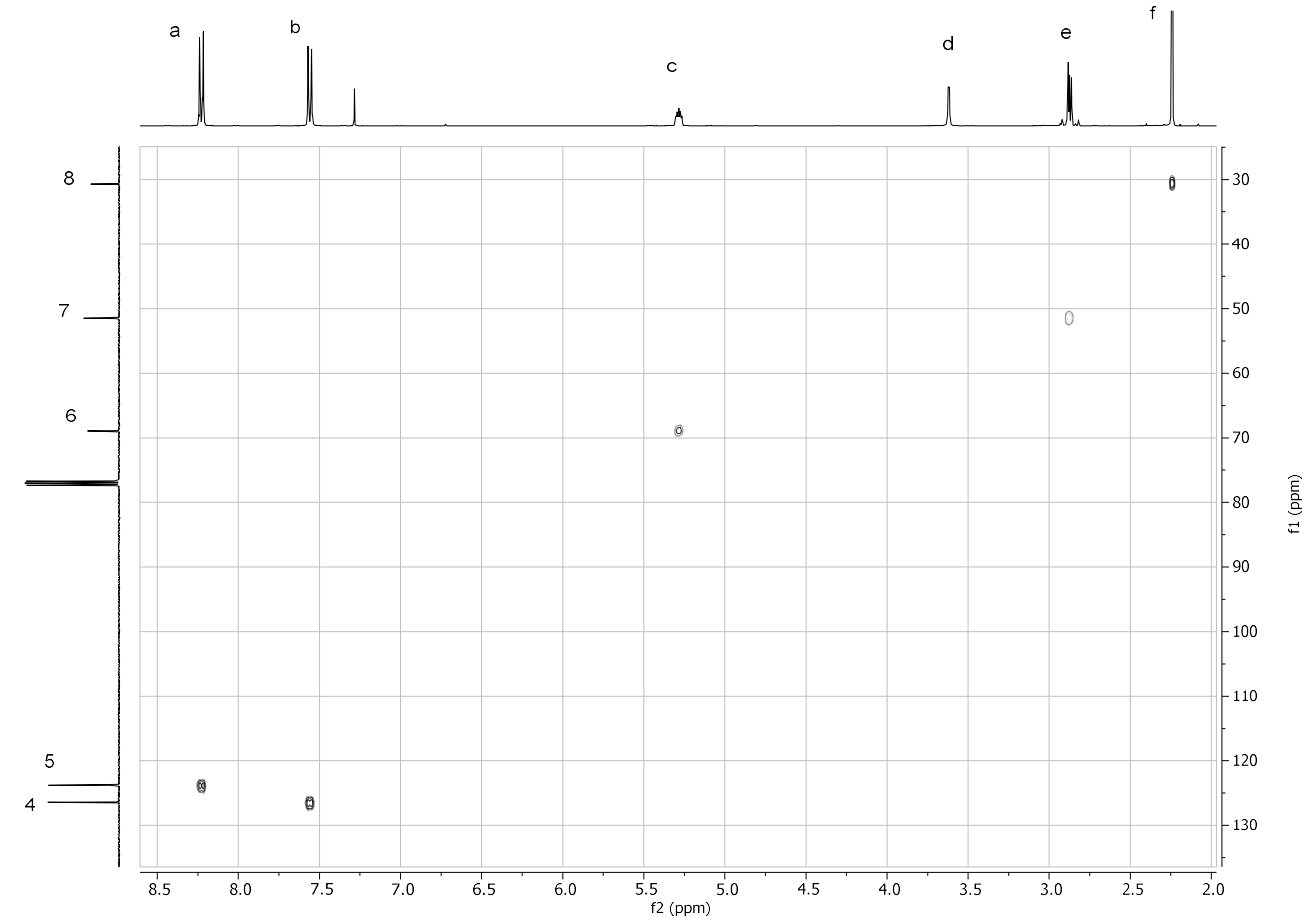
3. Welche <u>wichtigen</u> Informationen haben Sie im COSY und HMBC zur Bestimmung dieser Struktur gefunden.
   Erklären Sie kurz und stichpunktartig. Markieren Sie auch den Teil im Spektrum, auf den Sie sich beziehen. Es reicht nicht, nur alle sichtbaren Kopplungen anzugeben.
   (5 P)

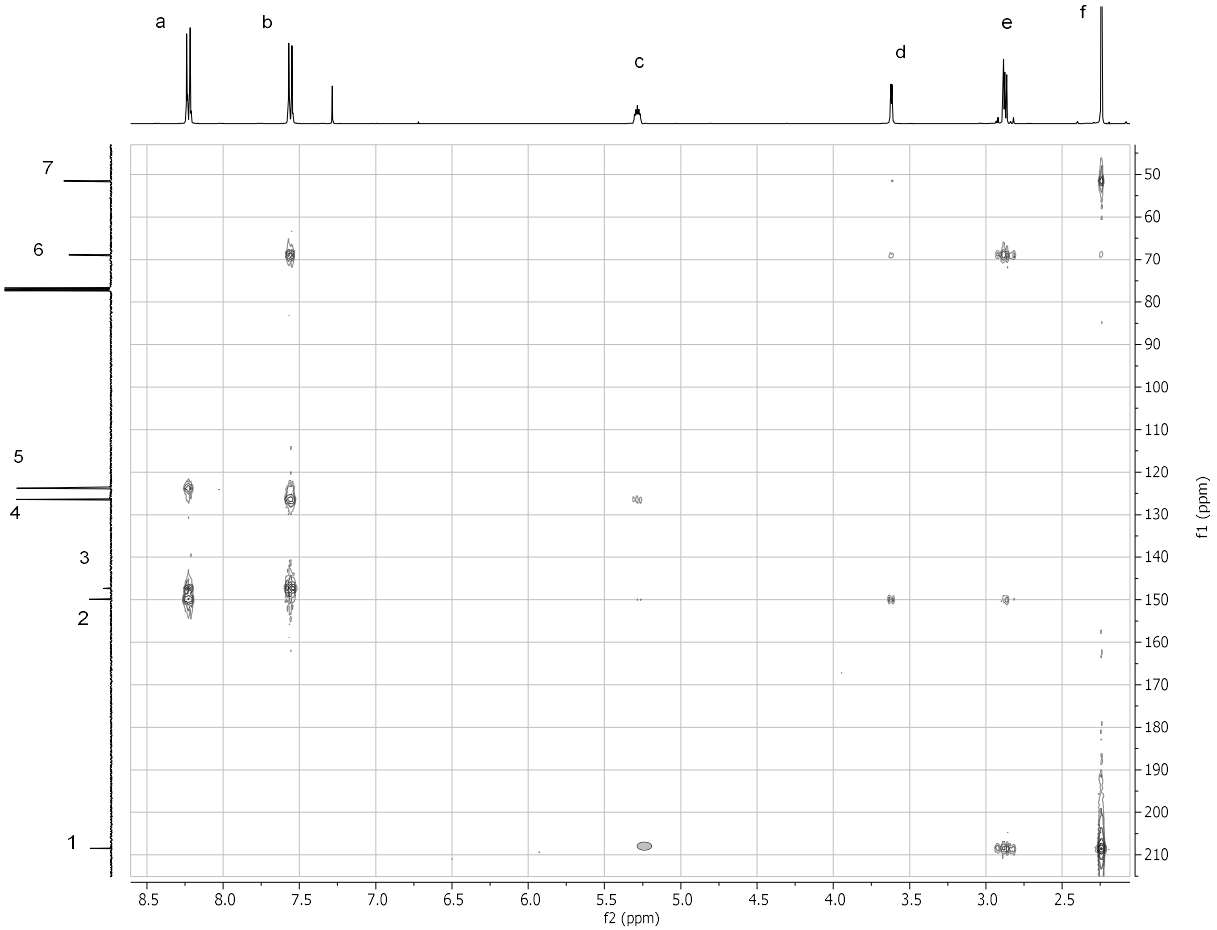
4. Begründen Sie, warum das Signal e höherer Ordnung ist. (2.5 P)


a
b
c
d
e
f
8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2
f1 (ppm)


1
2
3
4
5
6
7
8
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30
f1 (ppm)


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


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


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

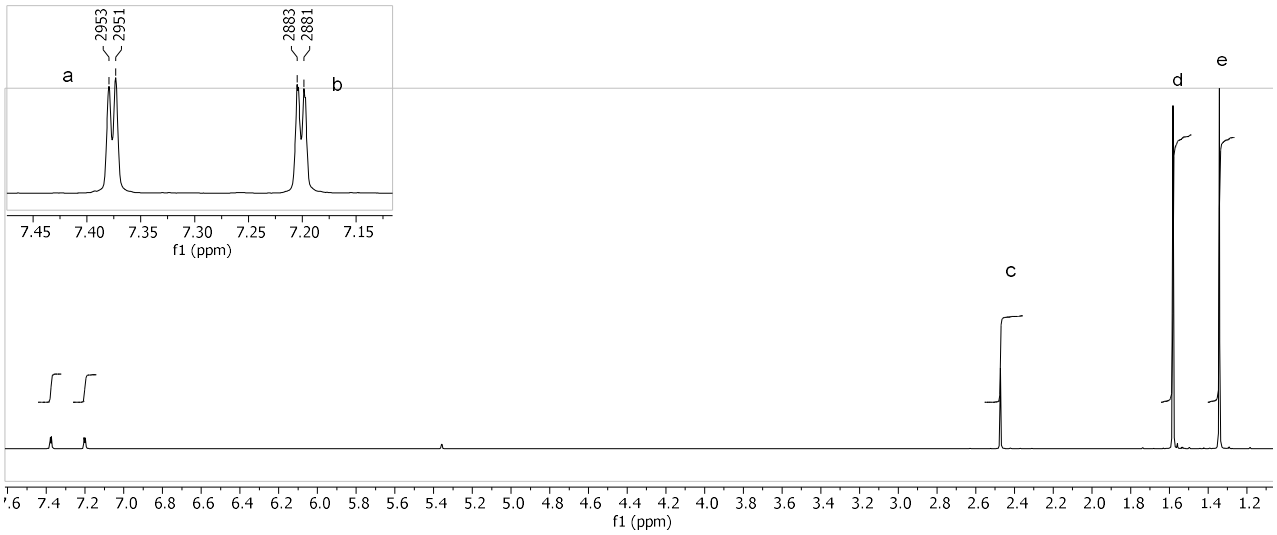
# Frage 3: (10 Punkte)

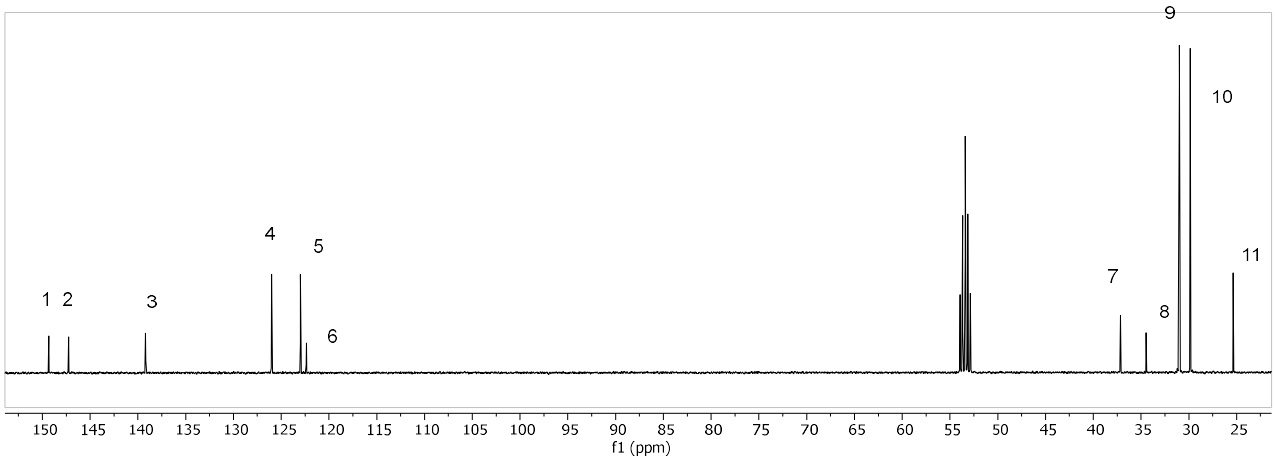
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{15}H_{23}Br$ .

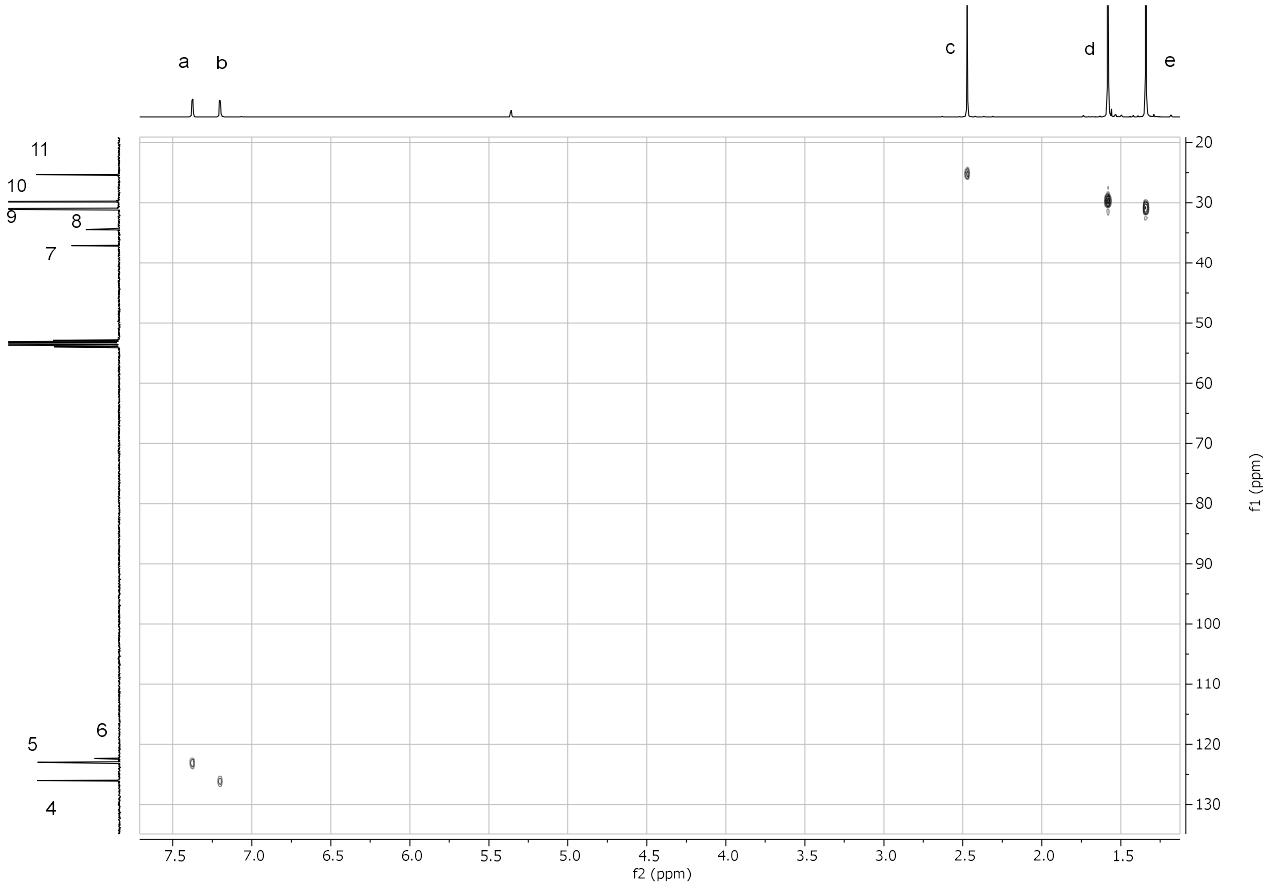
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (3 P)

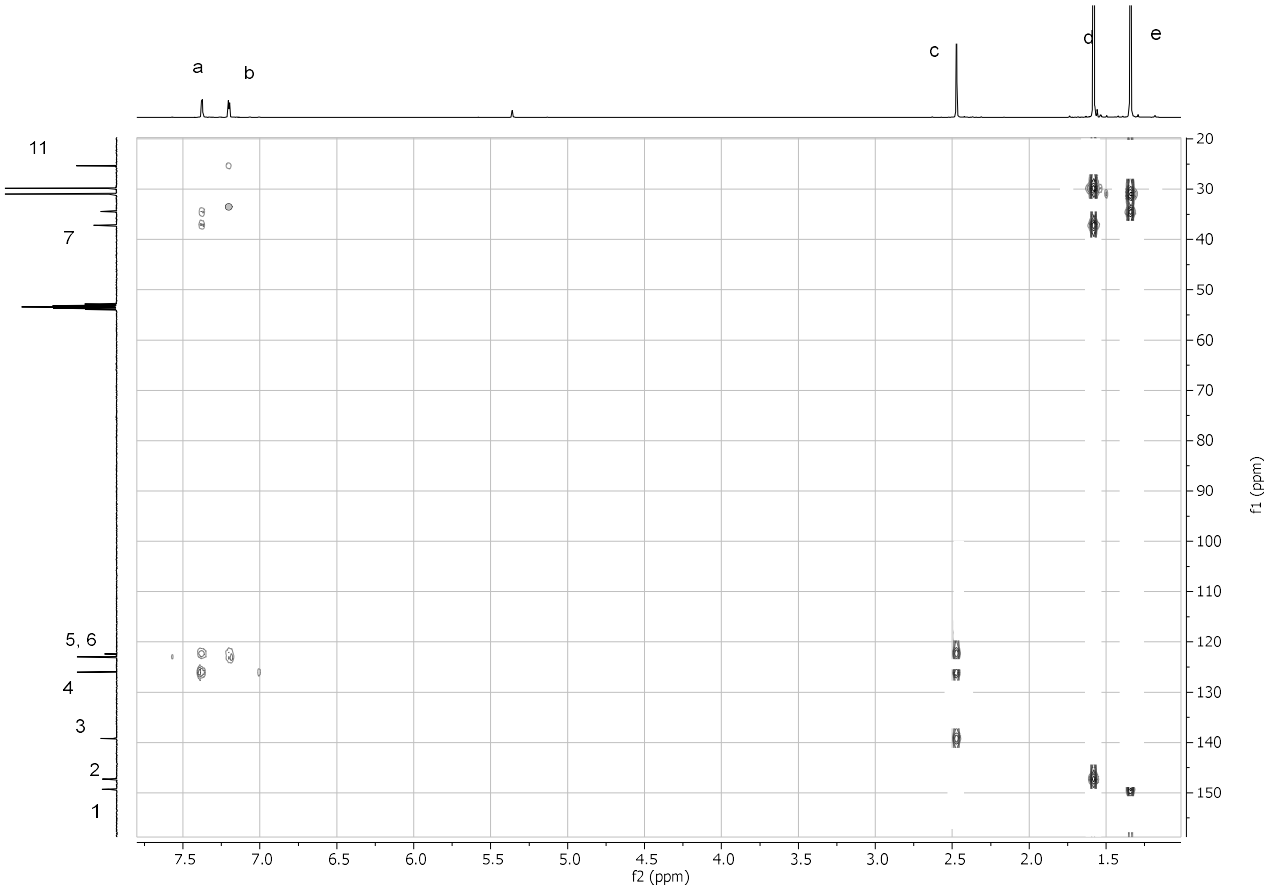
2. Bestimmen Sie die Struktur (1P)

3. Zeichnen Sie von 3 Cs die Kopplungen aus dem HMBC ein, mit deren Hilfe Sie die Stellung der Substituenden bestimmt haben.
   Ordnen Sie diese 3 Cs und alle H-Signale zu.
   Geben Sie an, um welche Kopplung es sich handelt (z. B. $^3J_{CH}$) (6 P)
   Zeichnen Sie das Molekül dafür neu.

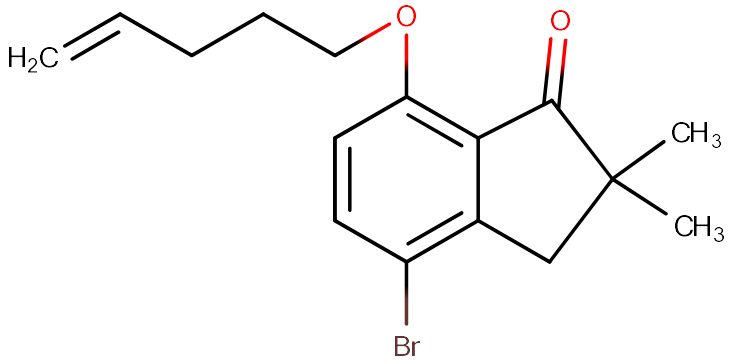

2953
2951
2883
2881
a
b
c
d
e
7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15
f1 (ppm)
7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2
f1 (ppm)


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


a
b
c
d
e
11
10
9
8
7
6
5
4
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a
b
c
d
e
11
7
5, 6
4
3
2
1
f2 (ppm)
f1 (ppm)

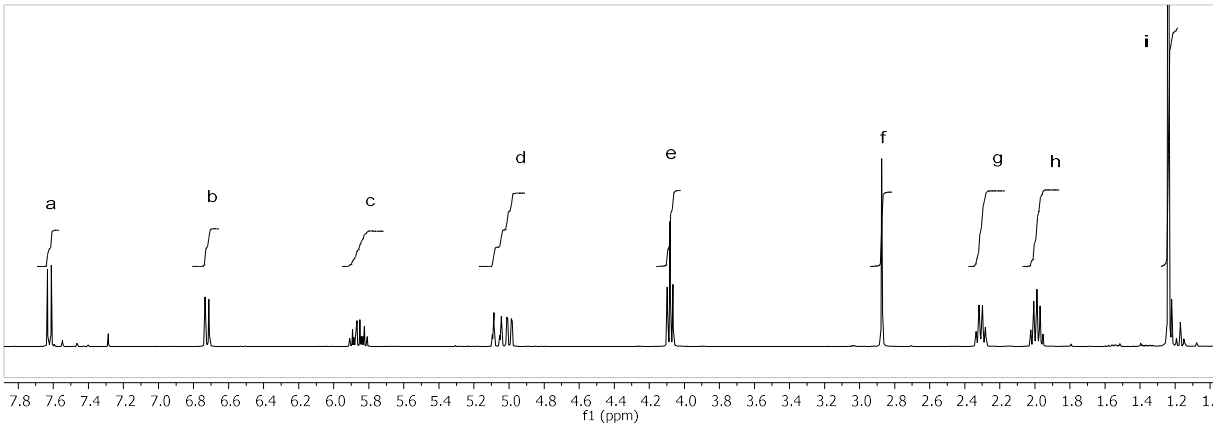
# Frage 4: (19.5 Punkte)

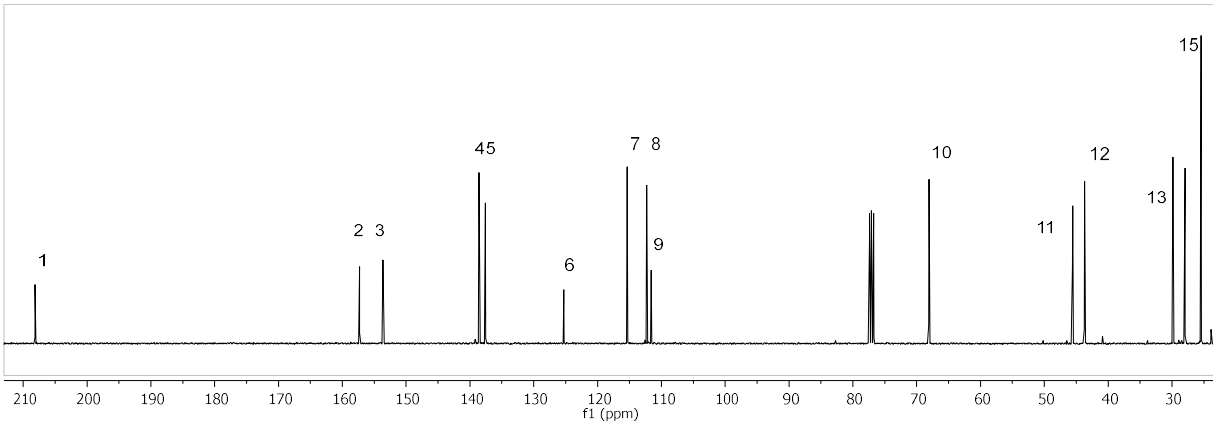


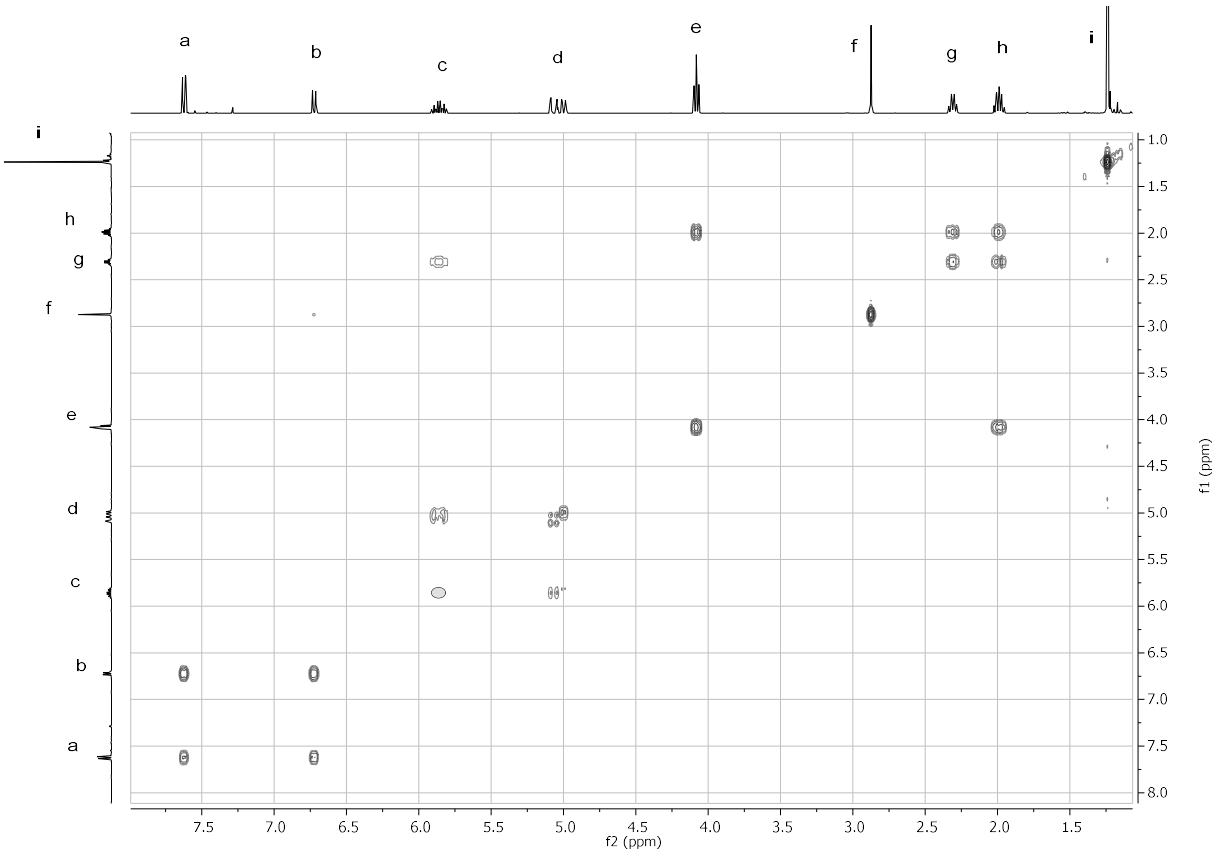

1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (12 P)

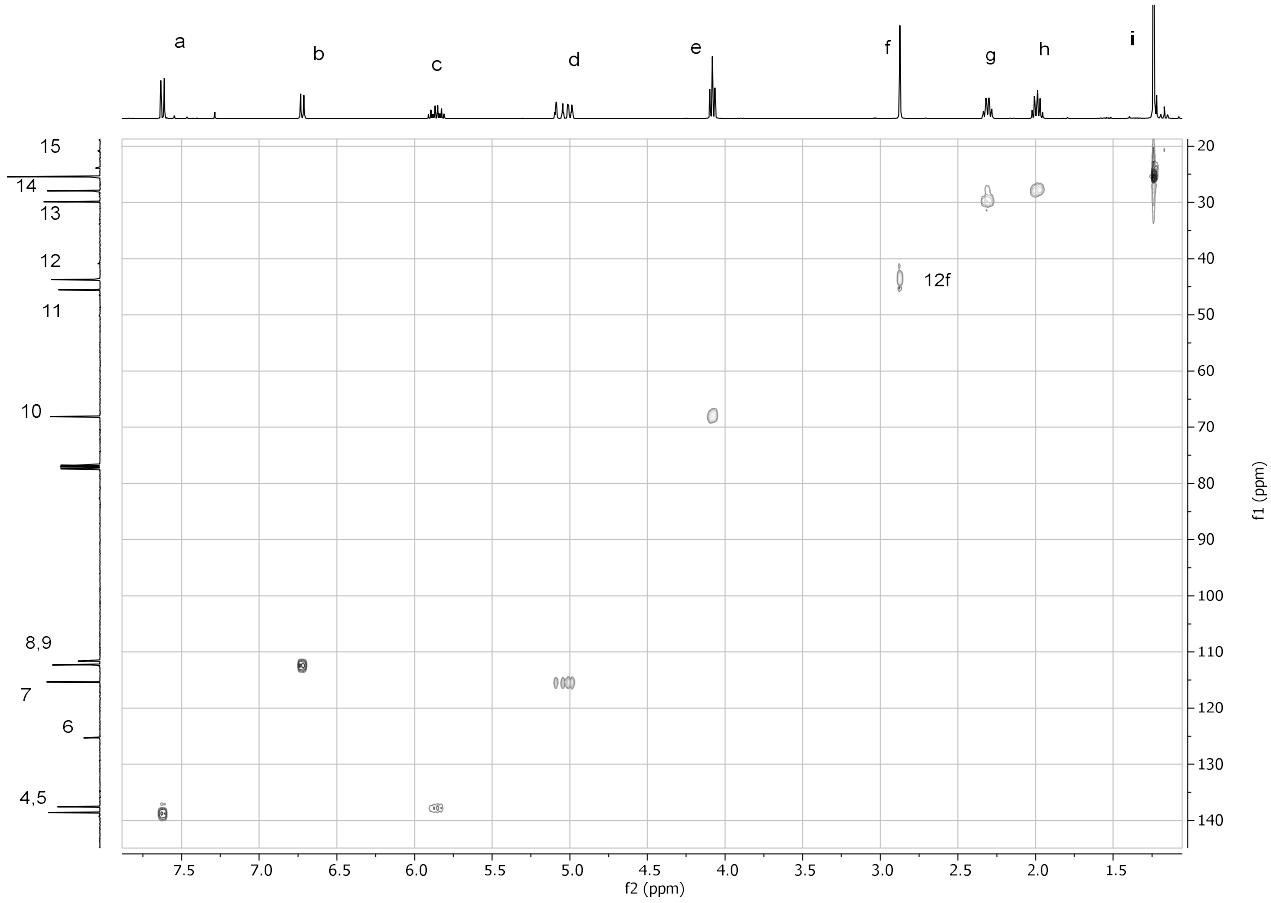
2. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen. (Hinweis: Nehmen Sie an, daß der 5-Ring flach ist.) (3 P)

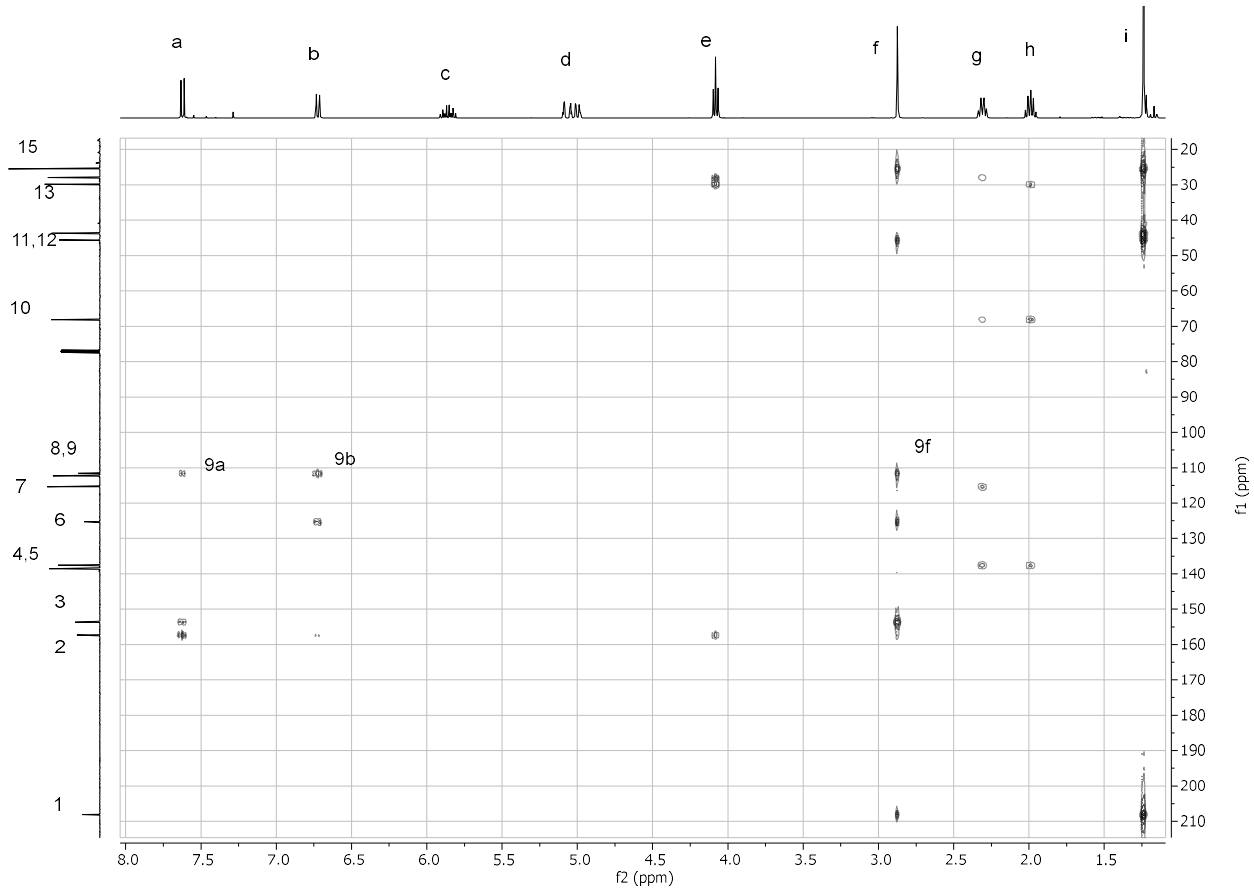
3. Zeichnen Sie eine Splittingschlüssel für die Kette links im Molekül.
   CH2=CH-CH2-CH2-CH2-O-R (4.5 P)


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


1
2 3
45
6
7 8
9
10
11
12
13
15
f1 (ppm)


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


a
b
c
d
e
f
g
h
i
15
14
13
12
11
10
8,9
7
6
4,5
12f
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a
b
c
d
e
f
g
h
i
15
13
11,12
10
8,9
7
6
4,5
3
2
1
9a
9b
9f
f2 (ppm)
f1 (ppm)

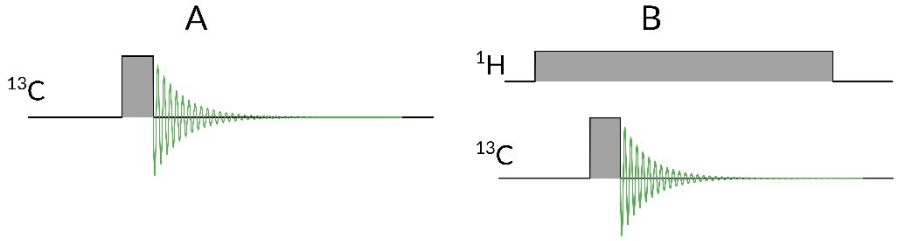
# Frage 5: Theorie (22 Punkte)

1. **$^{13}$C NMR**

a) Nennen Sie mindestens zwei Gründen dafür warum die $^{13}$C 1D NMR Spektren unempfindlich sind. (2P)

b) Listen Sie fünf Optionen auf, wie Sie das Signal-Rausch-Verhältnis verstärken können?
Was erwarten Sie, wie stark sich das Signal-Rausch-Verhältnis mit jeder Methode verbessern wird? (5P)

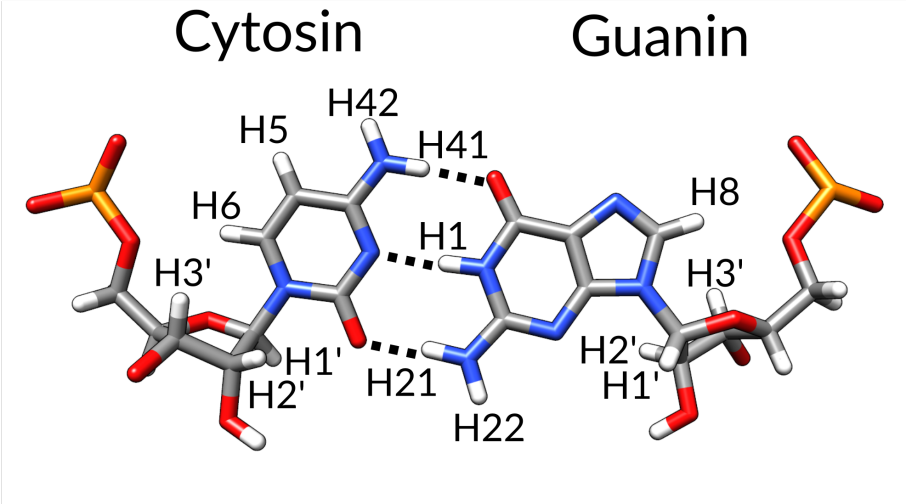
c) Sie haben zwei $^{13}$C 1D NMR-Spektren gemessen, eines mit der Pulssequenz in Abb. A und eines mit der Pulssequenz in Abb. B. Welches führt zu einem höheren Signal/Rausch-Verhältnis und warum? Zeichnen Sie das $^{13}$C-Spektrum von Ethanol ein, das mit diesen beiden Pulssequenzen gemessen wurde. (4P)




d) Was ist der Grund für die nicht-quantitativen Signalintensitätsverhältnisse in $^{13}$C-NMR-Spektren? Warum sind die quaternären $^{13}$C-Signale im $^{13}$C-1D-Spektrum die schwächsten?

(2P)

e) Welchen anderen Spektrumstyp kennen Sie, um Zugang zu den quaternären Kohlenstoffinformationen zu erhalten? (1P)




| Cytosin | $^1$H □ (ppm) |
|---|---|
| H41 | 7.94 |
| H42 | 7.20 |
| H5 | 5.47 |
| H6 | 7.67 |
| H1‘ | 5.55 |
| H2‘ | 4.33 |
| H3‘ | 4.41 |

| Guanin | $^1$H □ (ppm) |
|---|---|
| H1 | 12.35 |
| H21 | 7.36 |
| H22 | 6.46 |
| H8 | 7.60 |
| H1‘ | 5.67 |
| H2‘ | 4.58 |
| H3‘ | 4.56 |

2. Zeichnen Sie schematische $^1$H-$^1$H COSY- und $^1$H-$^1$H NOESY-Spektren für die angegebenen Protonen des oben gezeichnetes Cytosin-Guanin-Paar eines doppelsträgigen RNA-Moleküls. Verwenden Sie die chemischen Verschiebungen in der Tabelle unter der Abbildung für ungefähre Signalpositionen im Spektrum. Zeichnen Sie die Spektren auf der gegenüberliegenden Seite. (5P)

a) Was ist das physikalische Phänomen hinter den Kreuzsignalen in einem COSY- und in einem NOESY-Spektrum? (2P)

b) Welche NOESY-Kreuzsignalen würden beweisen, dass diese beiden Nukleobasen miteinander H-gebunden sind? (1P)