SS20 Name .....

Matrikelnr.....

1: 6.5
2: 12
3: 10
4: 19.5
5: 22
70

# Spektroskopie 2 (NMR)
# SS 2020 Klausur

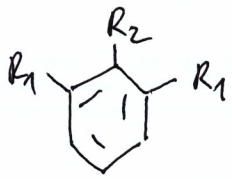
13.8.2020

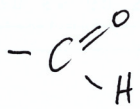
## Frage 1: (6,5 Punkte)

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

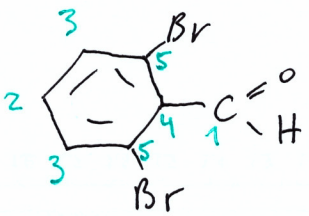
DBÄ = 1 + 1/2 (14 - 6) = 5

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



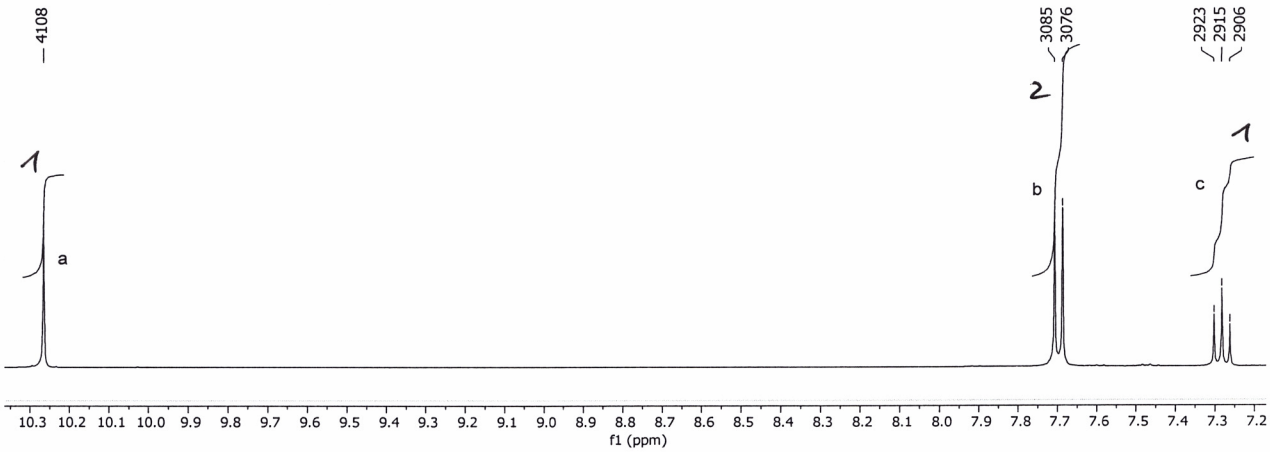

2. Geben Sie eine sinnvolle Struktur an. (1 P)

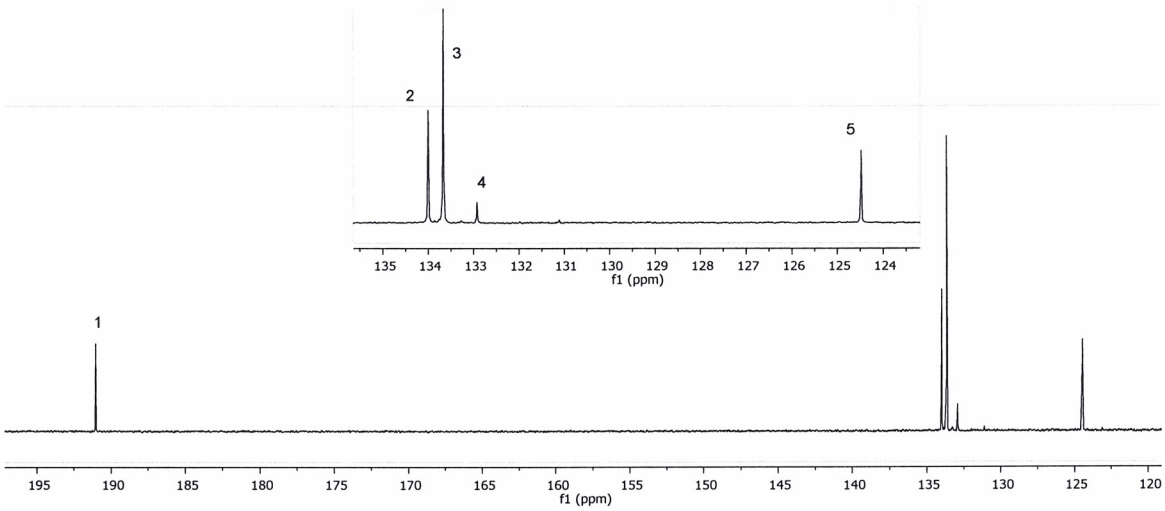


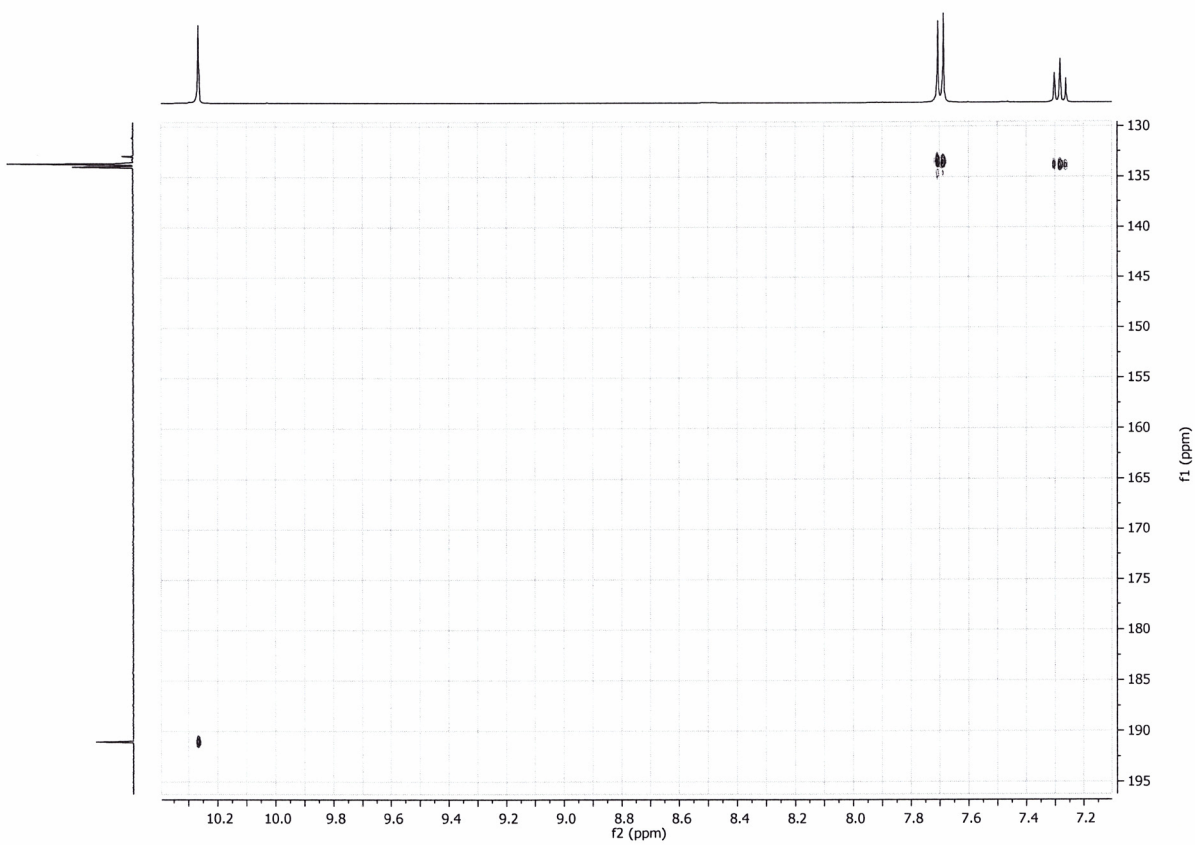

3. Ordnen Sie alle C-Signale zu. (2,5 P)

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

$AB_2C$


4108
3085
3076
2923
2915
2906
1
2
1
a
b
c
f1 (ppm)


1
2
3
4
5
f1 (ppm)

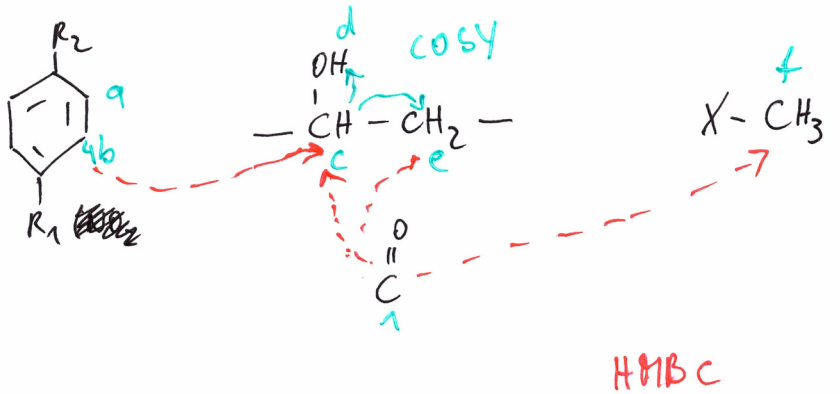

f1 (ppm)
f2 (ppm)

## Frage 2: (12 Punkte)

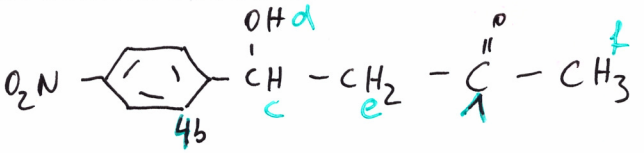
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{10}H_{11}NO_4$ . (Nitro-Gruppe enthalten)

DBÄ = 1 + 1/2 (20 − 11 + 1) = 6

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)

COSY : d – c – e

HMBC : 1 – c
1 – e
1 – d
1 – f

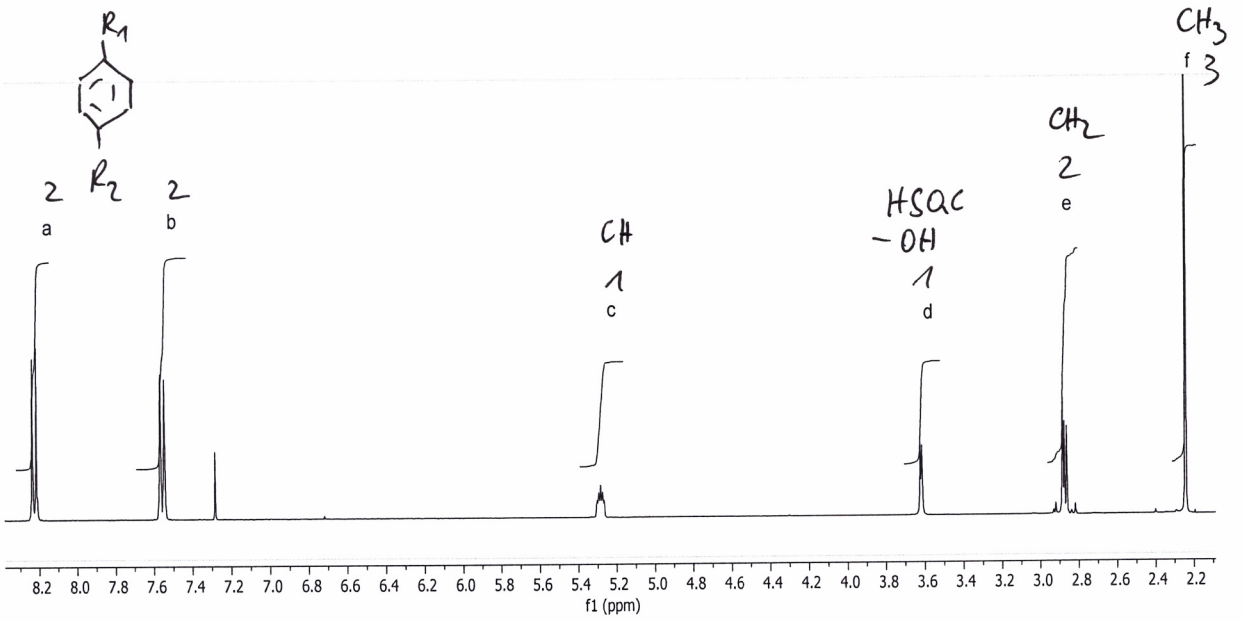
4c

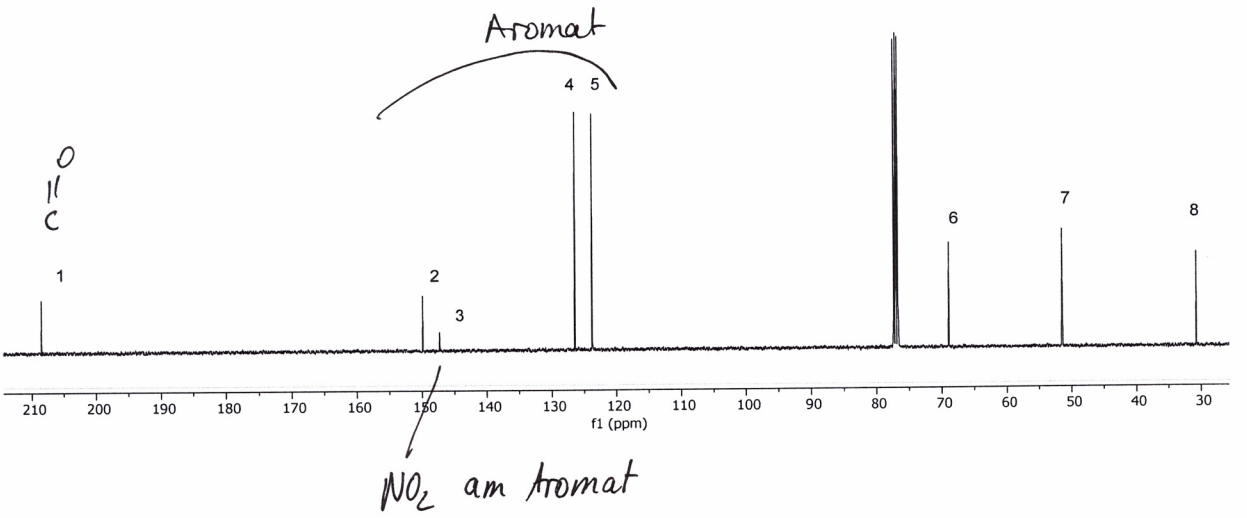
Erklärung siehe 1. rote und grüne Striche

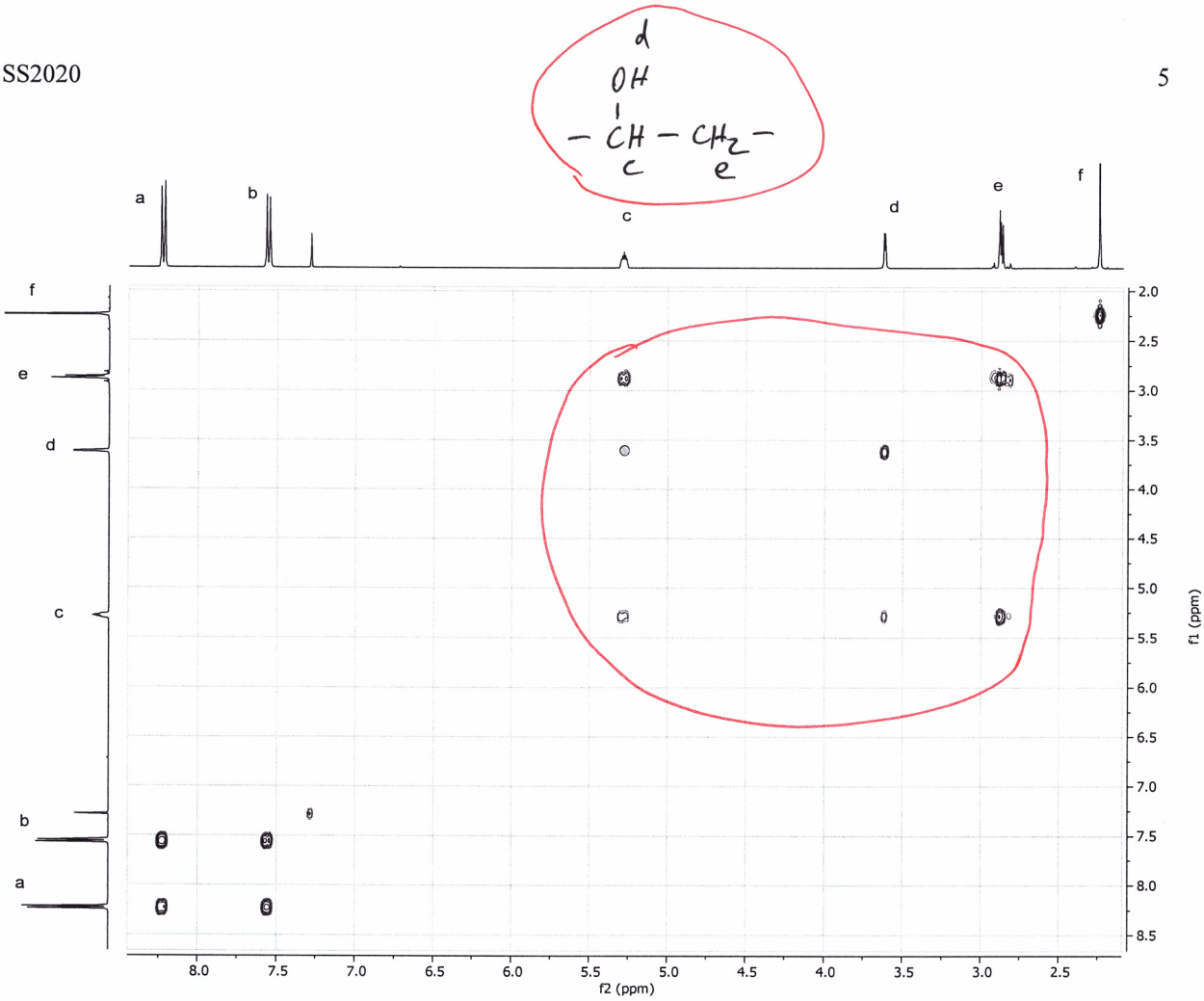
4. Begründen Sie, warum das Signal e höherer Ordnung ist. (2 P)

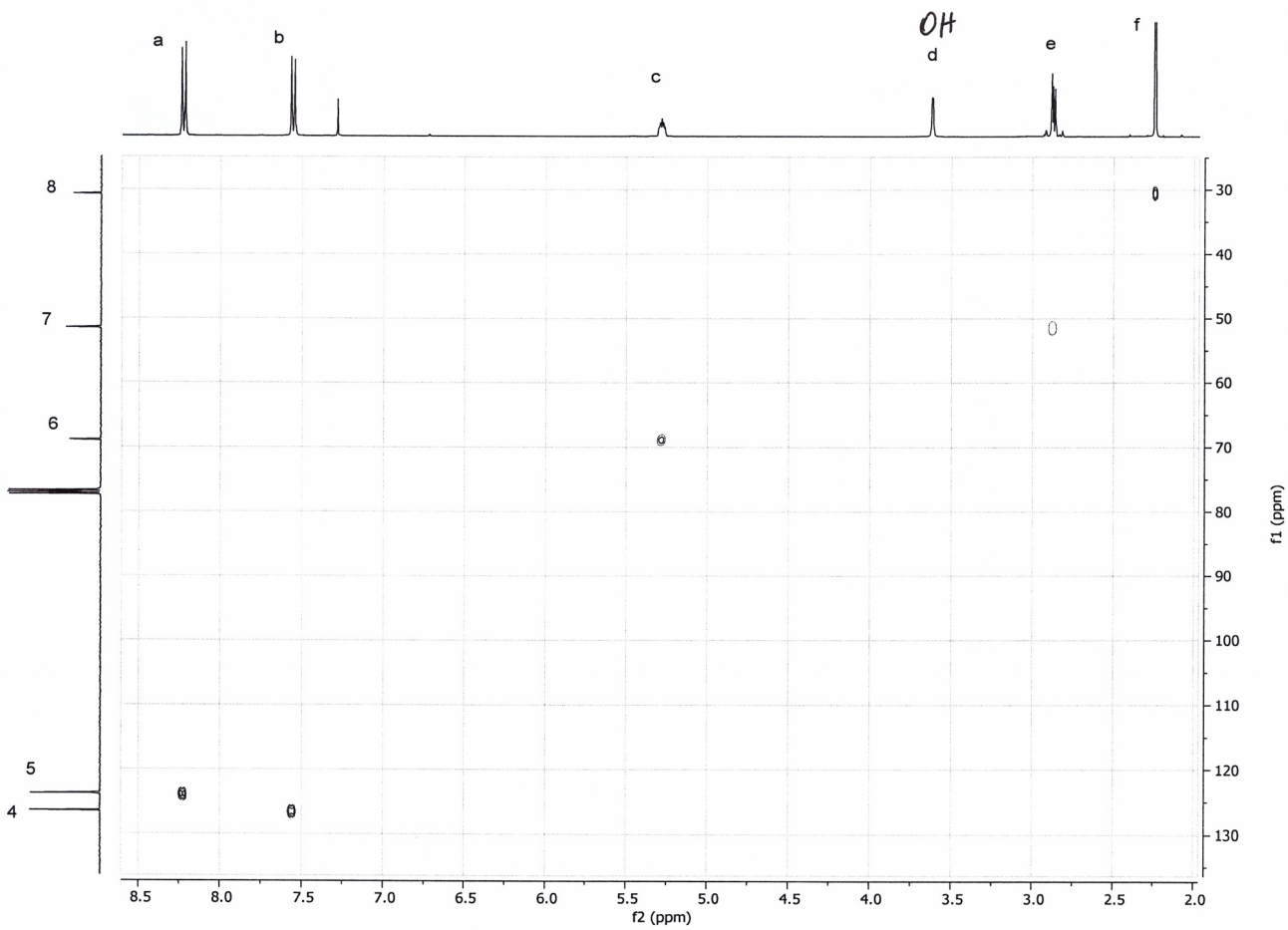
e: zwei diastereotope Protonen mit sehr ähnlicher Verschiebung

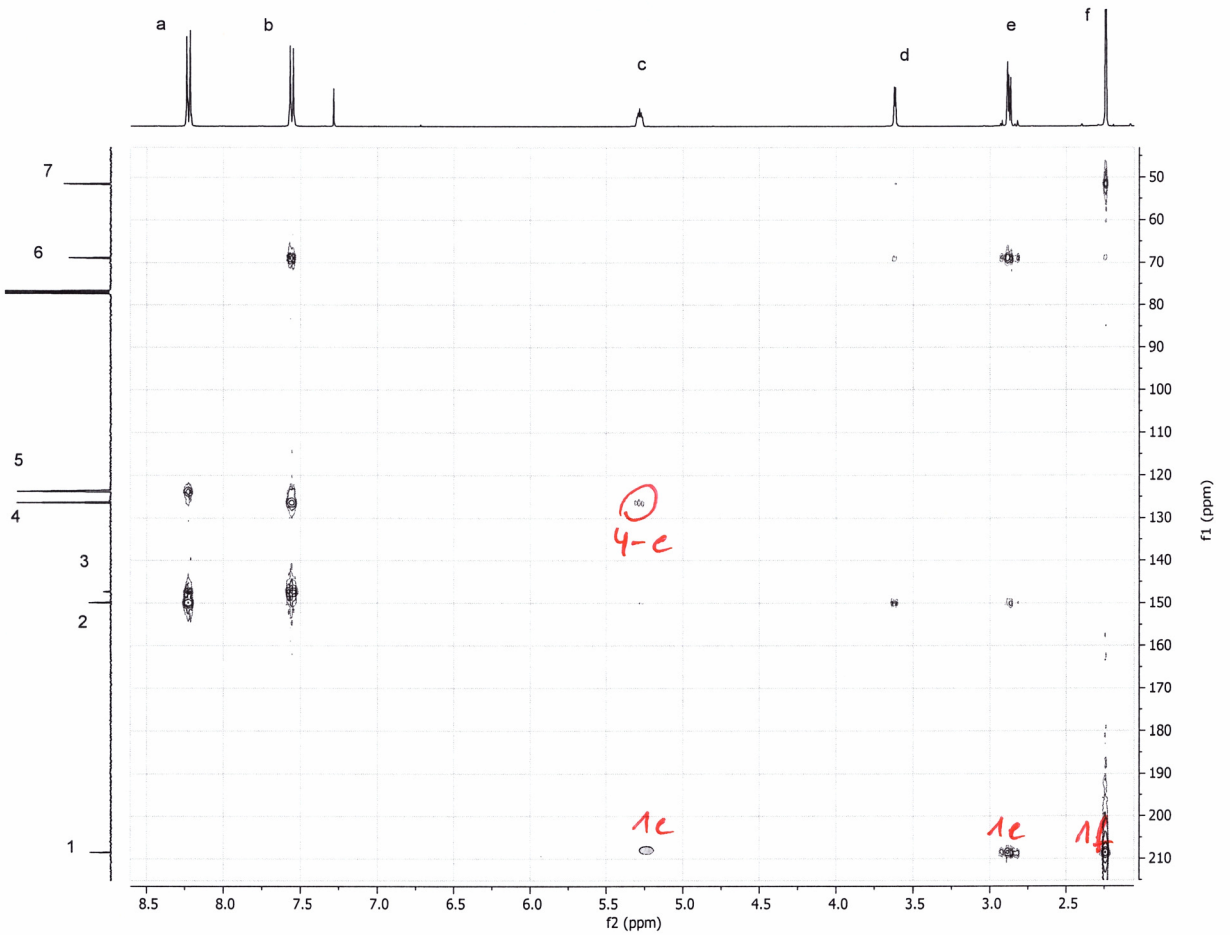
Differenz der Verschiebung ~ Kopplungskonstante
⇒ höhere Ordnung


R1
R2
2
a
2
b
CH
1
c
HSQC
-OH
1
d
CH2
2
e
CH3
f 3
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)


Aromat
4 5
O
C
1
2
3
6
7
8
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30
f1 (ppm)
NO2 am Aromat


d
OH
– CH – CH2 –
c e
a
b
c
d
e
f
f2 (ppm)
f1 (ppm)


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

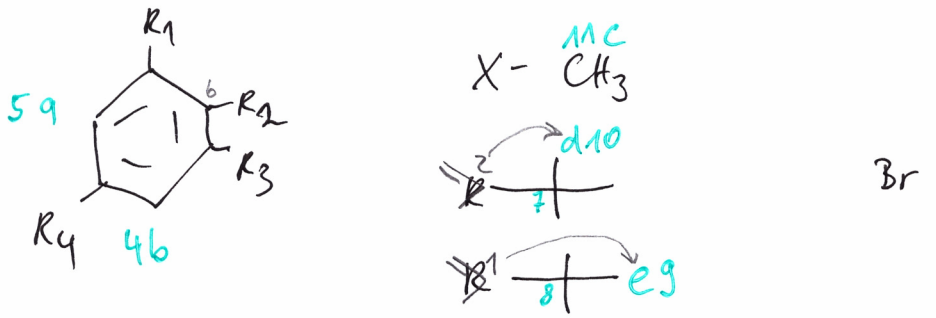

a
b
c
d
e
f
7
6
5
4
3
2
1
4-e
1e
1e
1f
f2 (ppm)
f1 (ppm)

## Frage 3: (10 Punkte)

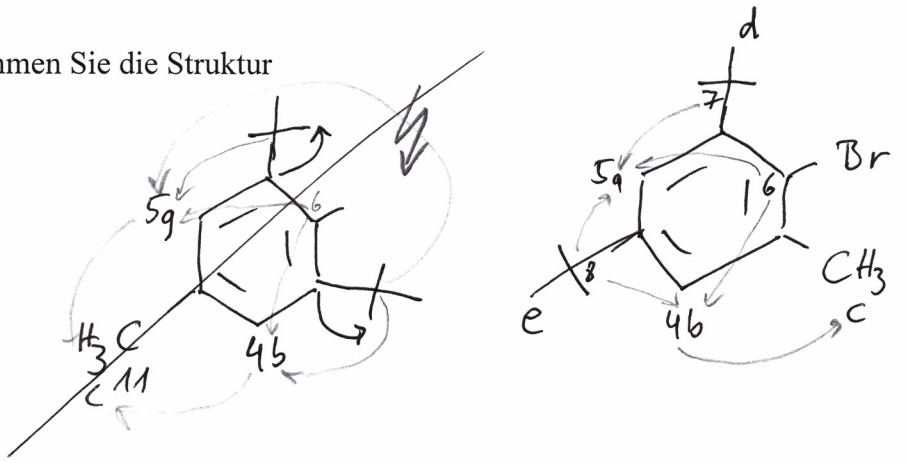
Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{15}H_{23}Br$ .

$DBÄ = 1 + \frac{1}{2}(30 - 24) = 4$

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




2. Bestimmen Sie die Struktur (1P)



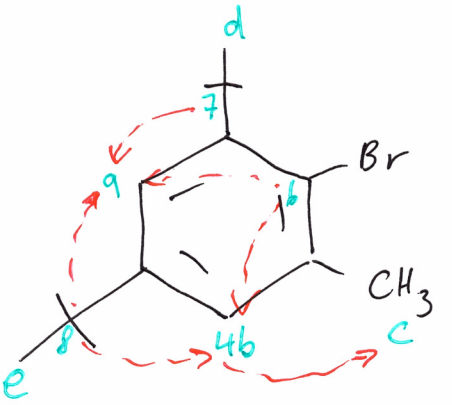

3. Zeichnen Sie von 3 Cs die Kopplungen aus dem HMBC ein, mit deren Hilfe Sie die Stellung der Substituenden bestimmt haben.
Ordnen Sie diese 3 Cs und alle H-Signale zu.
Geben Sie an, um welche Kopplung es sich handelt (z. B. $^3J_{CH}$) (6 P)
Zeichnen Sie das Molekül dafür neu.

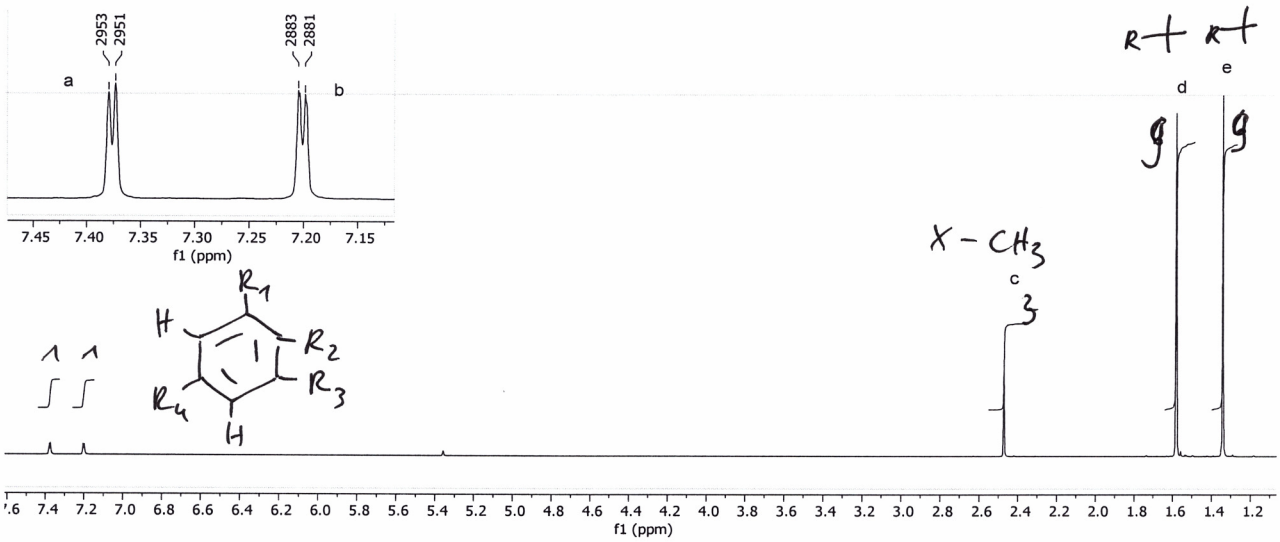
7 - a $^3J_{CH}$

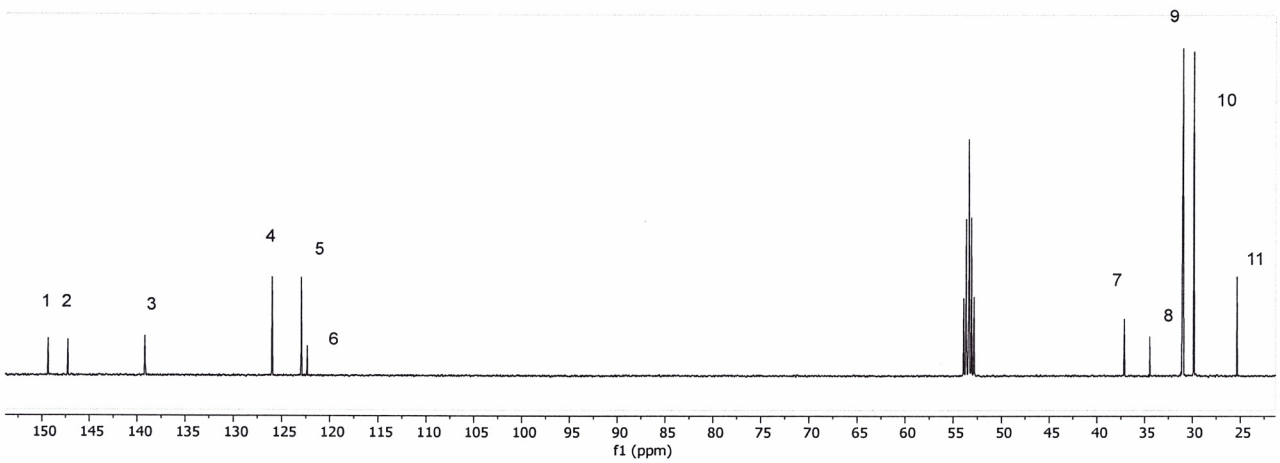
8 - a, b $^3J_{CH}$

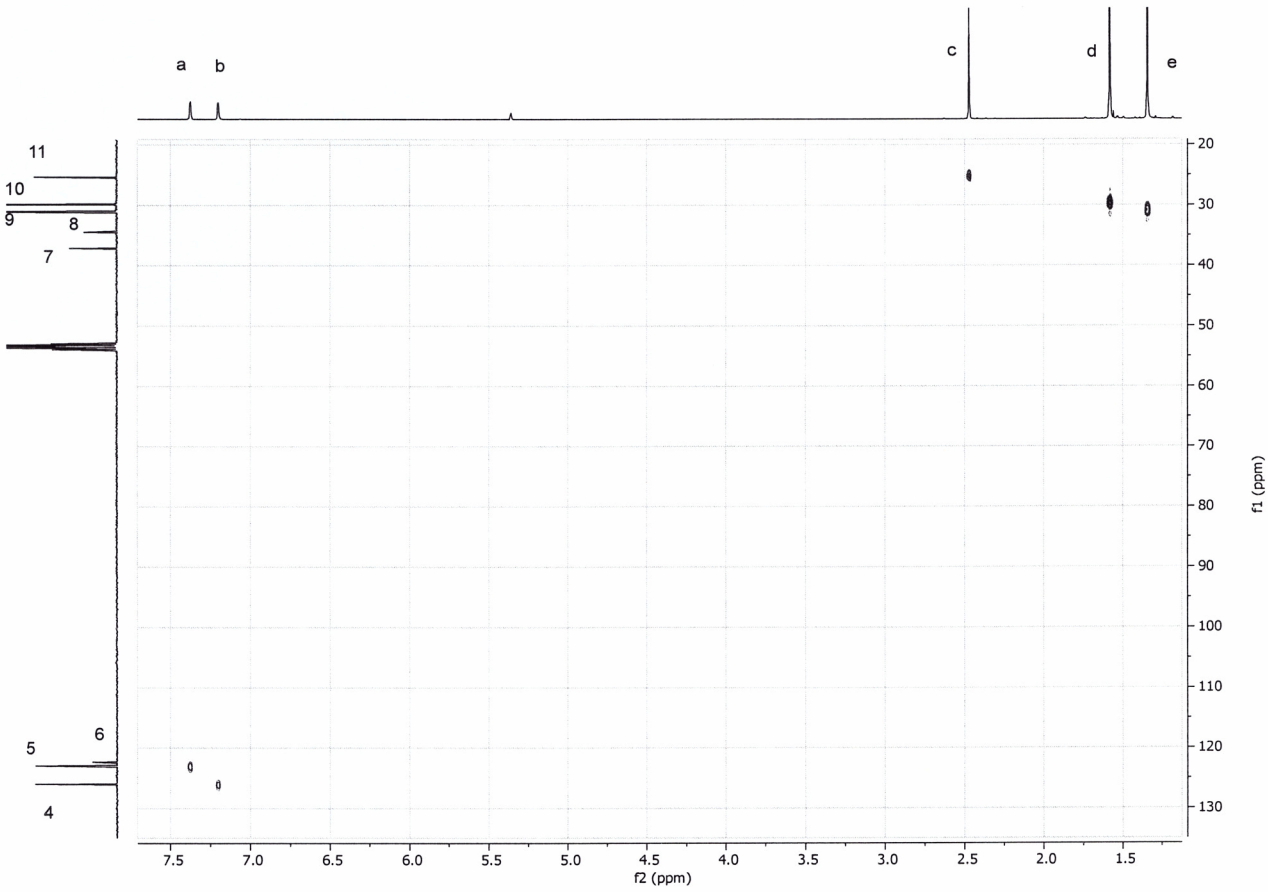
entweder 4 - c $^3J_{CH}$

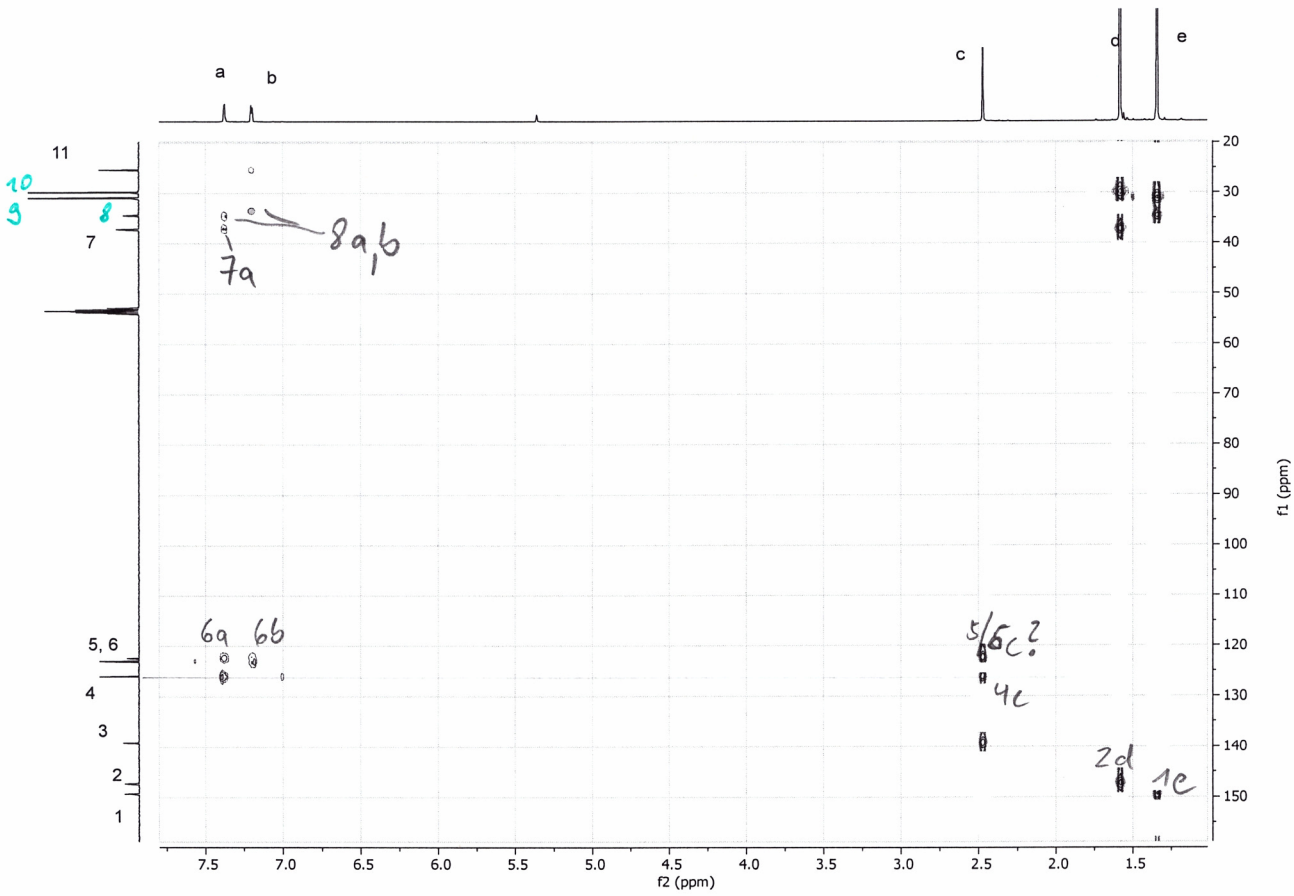
oder 6 - a, b (absichern) $^3J_{CH}$



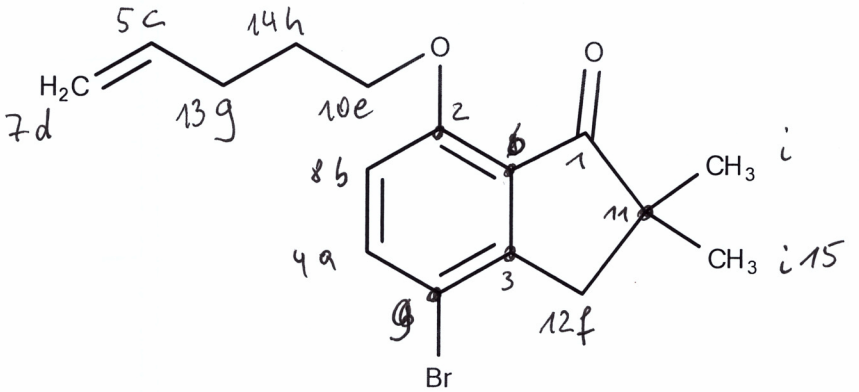

2953
2951
2883
2881
a
b
7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20 7.15
f1 (ppm)
R1
H
R2
R3
R4
H
X – CH3
c
3
d
e
9
9
7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6 1.4 1.2
f1 (ppm)


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
10
9
8
7
5, 6
4
3
2
1
8a,b
7a
6a
6b
5/6c?
4c
2d
1c
f2 (ppm)
f1 (ppm)

## Frage 4: (19.5 Punkte)



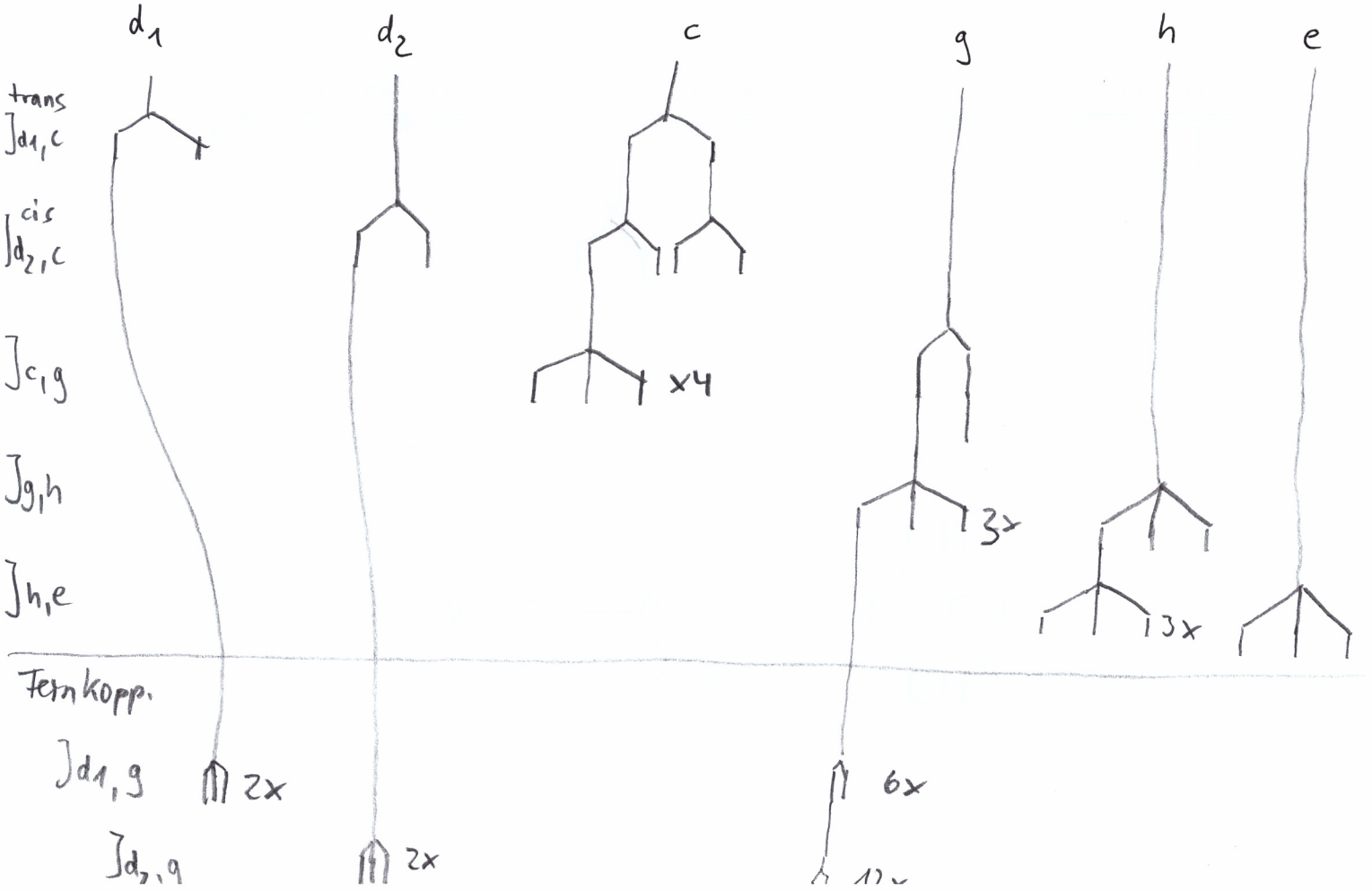

quartär
1, 2, 3, 6, 9, 11

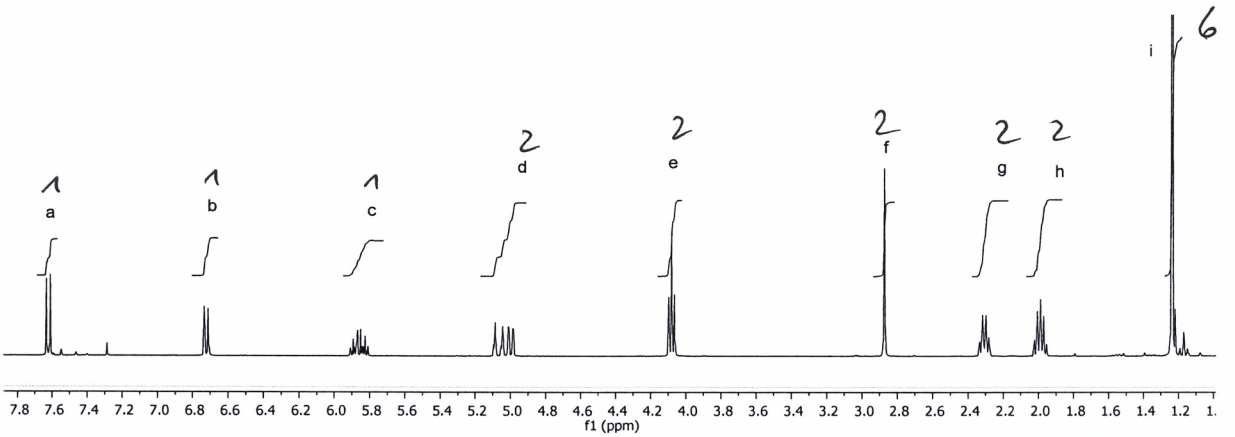
1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (12 P)

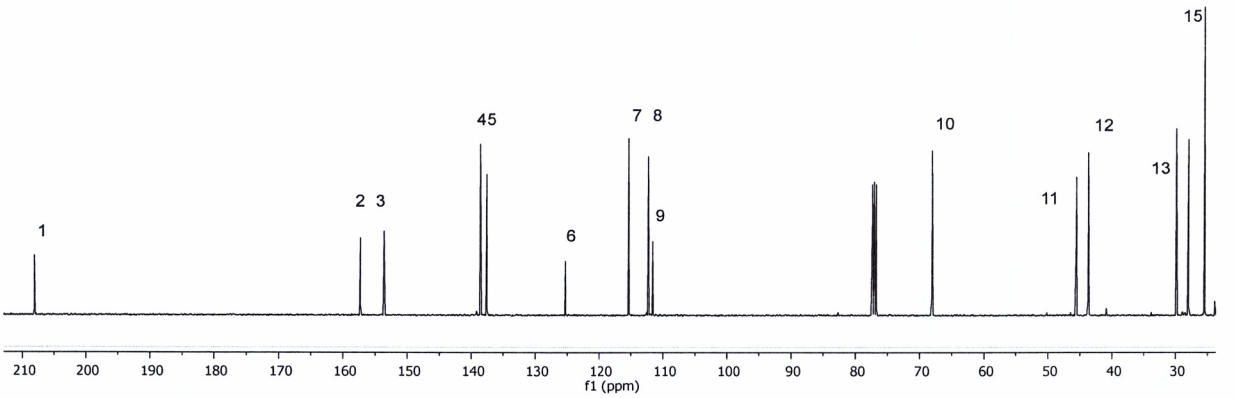
2. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen. (Hinweis: Nehmen Sie an, daß der 5-Ring flach ist.) (3 P)

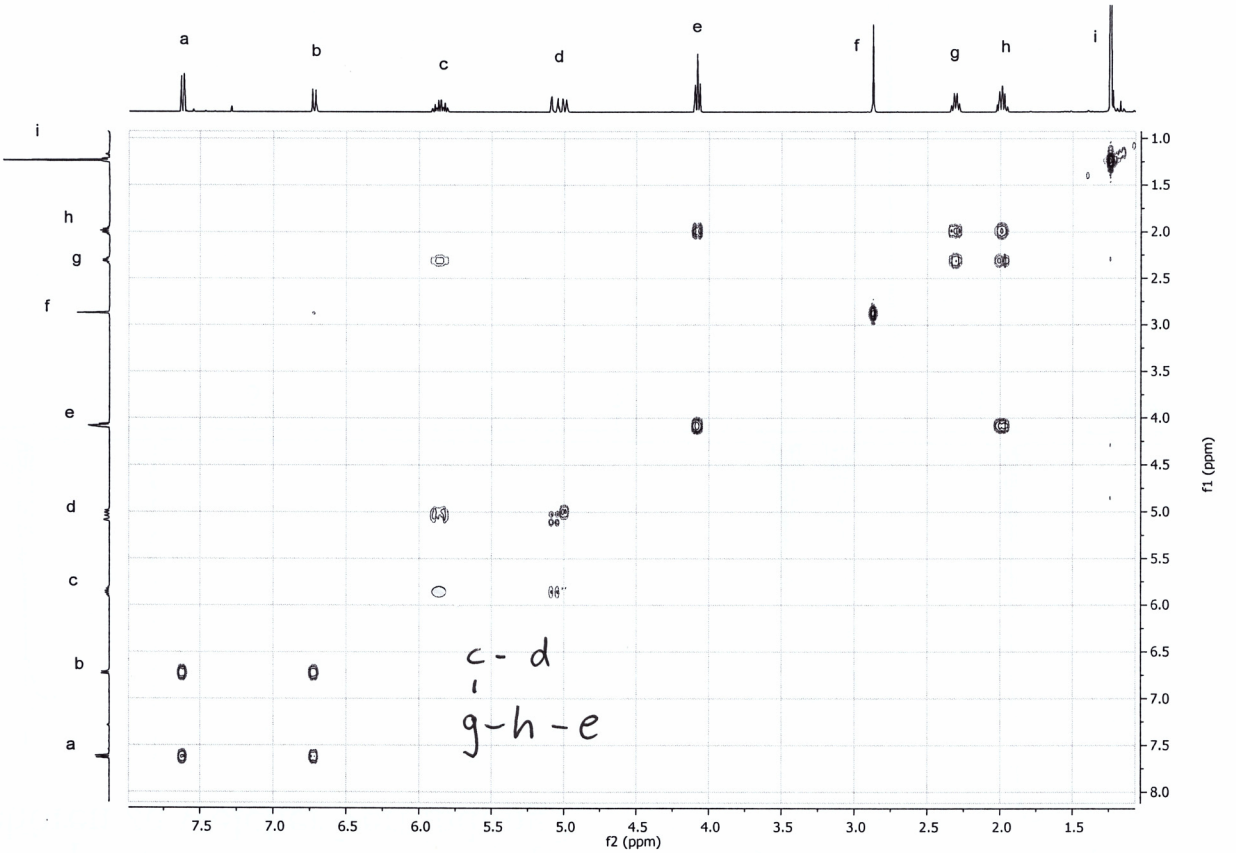
   ABC DD' EE' FF' GH $J_2$ $K_6$ (2 Spinsysteme)
   JJ' $K_3$ $K_3$' (alles)

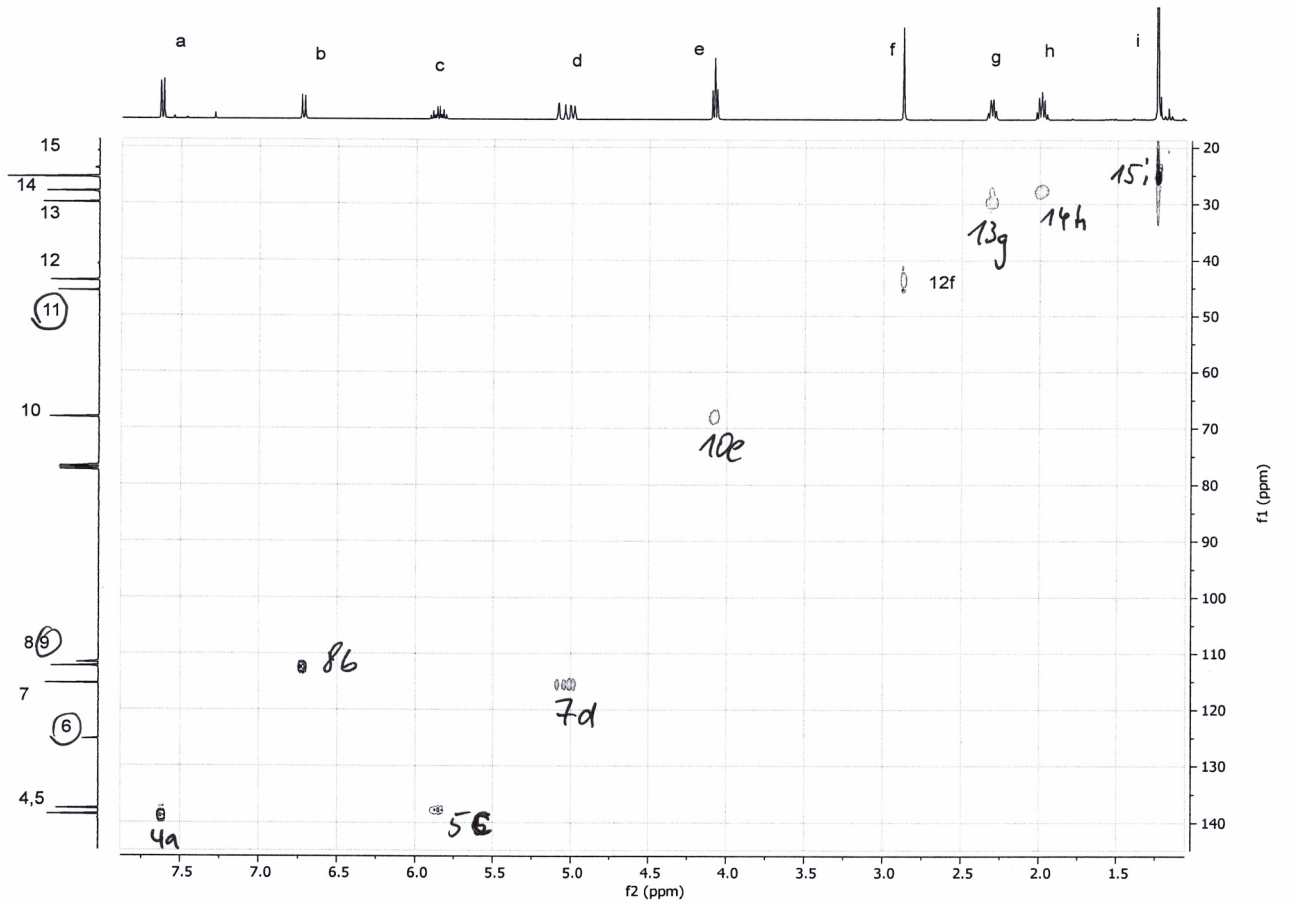
3. Zeichnen Sie eine Splittingschlüssel für die Kette links im Molekül.
   CH2=CH-CH2-CH2-CH2-O-R (4.5 P)
   d c g h e

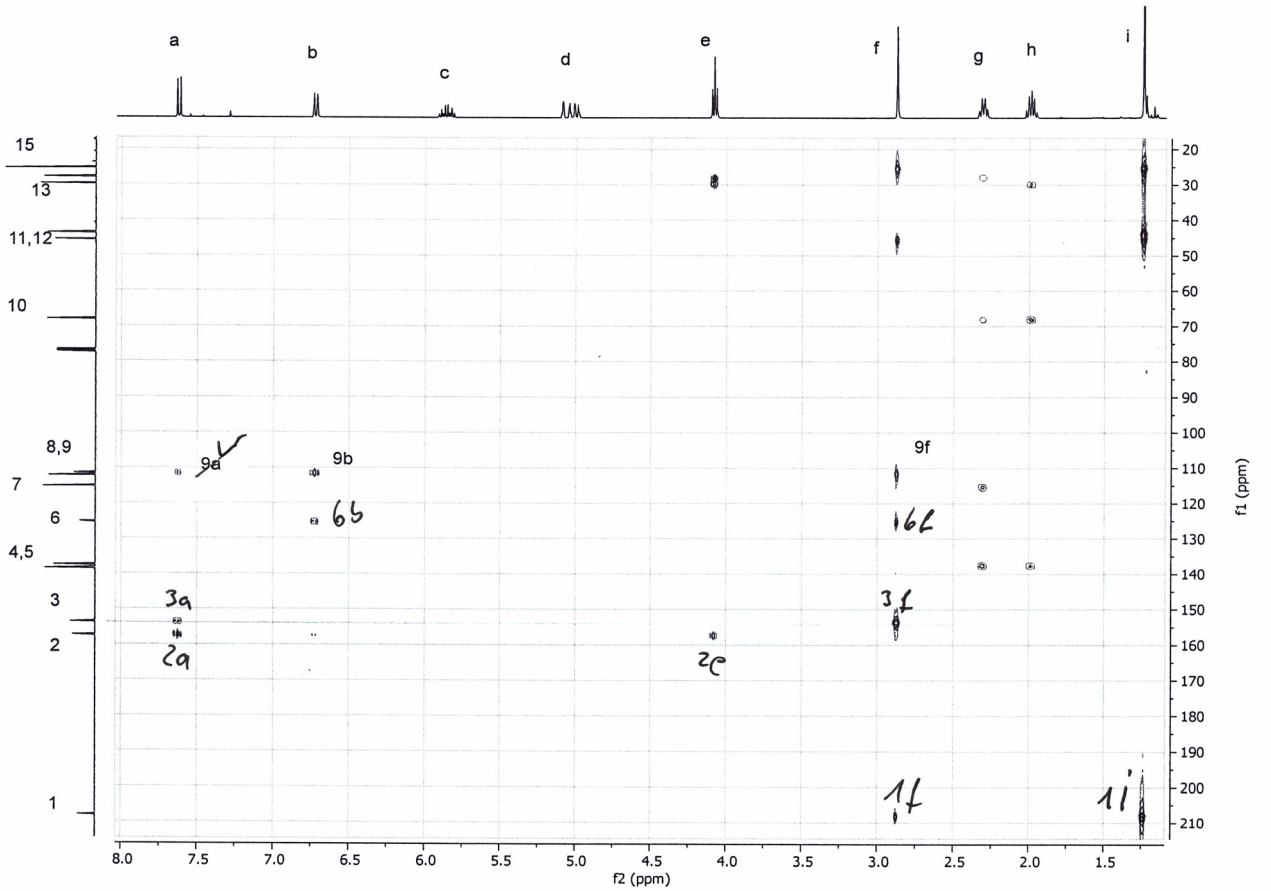



a
b
c
d
e
f
g
h
i
1
1
1
2
2
2
2
2
6
f1 (ppm)


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


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


a
b
c
d
e
f
g
h
i
15
14
13
12
11
10
8,9
7
6
4,5
4a
5c
8b
7d
10e
12f
13g
14h
15i
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
6b
9f
6f
3a
2a
2c
3f
1f
1i
f2 (ppm)
f1 (ppm)

# Frage 5: Theorie (22 Punkte)

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

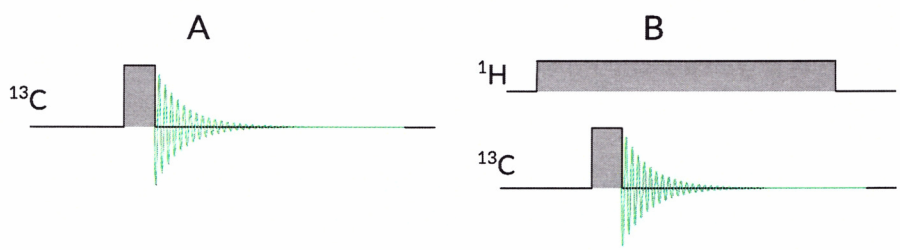
a) Nennen Sie mindestens zwei Gründen dafür warum die $^{13}$C 1D NMR Spektren unempfindlich sind. (2P)

- nur 1,1% jedes Kohlenstoffs ist $^{13}$C
- das gyromagnetische Verhältnis von $^{13}$C etwa ein Viertel des gyromagnetischen Verhältnisses von $^{1}$H beträgt

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)

- viermal so viele Scans → doppelt so viel S:N
- $B_0$ um den Faktor zwei erhöht → doppelt so viel S:N
- doppelt so viel Probe im NMR-Röhrchen → doppelt so viel S:N
- Verwendung der $^{1}$H-Entkopplung bei der Aufnahme → S:N-Verbesserung ist abhängig von der Anzahl der angehängten Protonen, wird aber um das ~6-fache verbessert
- Verwendung von hetNOE während $d_1$ → S:N wird um das ~3-fache verbessert
- INEPT für Magnetisierungstransfer verwenden → S:N wird um das ~4-fache verbessert
- $^{13}$C-markiertes Material verwenden → S:N wird um das ~100-fache verbessert
- Kryo-Probenkopf statt Raumtemperatur-Probenkopf → S:N wird um ~2-fache verbessert

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)



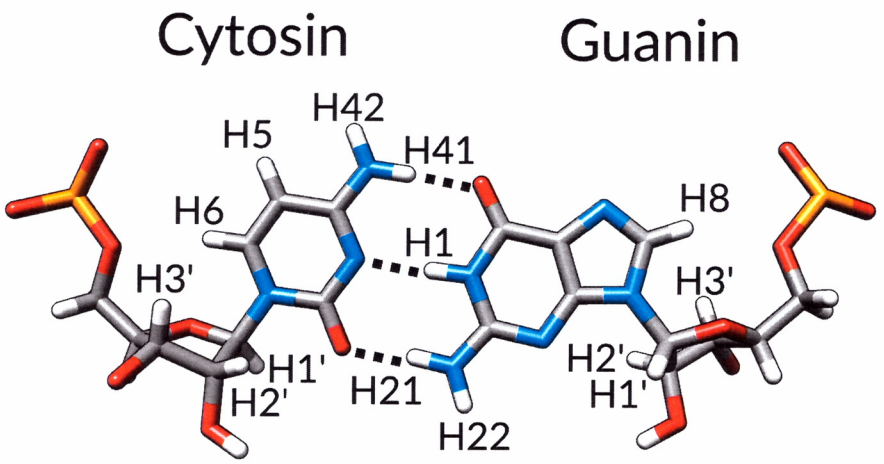

- Das Spektrum, das mit der Pulssequenz in Abb. B gemessen wurde, führt zu einem besseren S:N, da es eine breitbandige Entkopplung während der Präparations- ($d_1$) und Akquisitionszeiten ($t_1$) verwendet, was zu verbesserten Signalintensitäten aufgrund von hetNOE führt, und die $^{1}$H-Entkopplung zu einem einzigen Signal statt der durch die $^{13}$C-$^{1}$H-Kopplung verursachten Multipletts führt.

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)

- $^{13}$C-Spektren werden in der Regel mit breitbandiger $^{1}$H-Entkopplung gemessen, was zu einem hetNOE-Effekt führt. hetNOE ist effizienter für diejenigen $^{13}$C, die direkt~~ere~~ gebundete Protonen haben. Quaternären $^{13}$C fehlen solche Protonen, daher konnten sie von der HetNOE-Verstärkung nicht viel profitieren. Außerdem ist die longitudinale ($T_1$) Relaxation von quaternären $^{13}$C viel langsamer als die von protonengebundenen $^{13}$C (quaternäre $^{13}$C entspannen sich nur aufgrund der CSA-Relaxation), und daher reicht die $d_1$-Zeit zwischen den Scans nie aus, um das volle Bolzmann-Gleichgewicht zu erreichen.

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

- HMBC




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

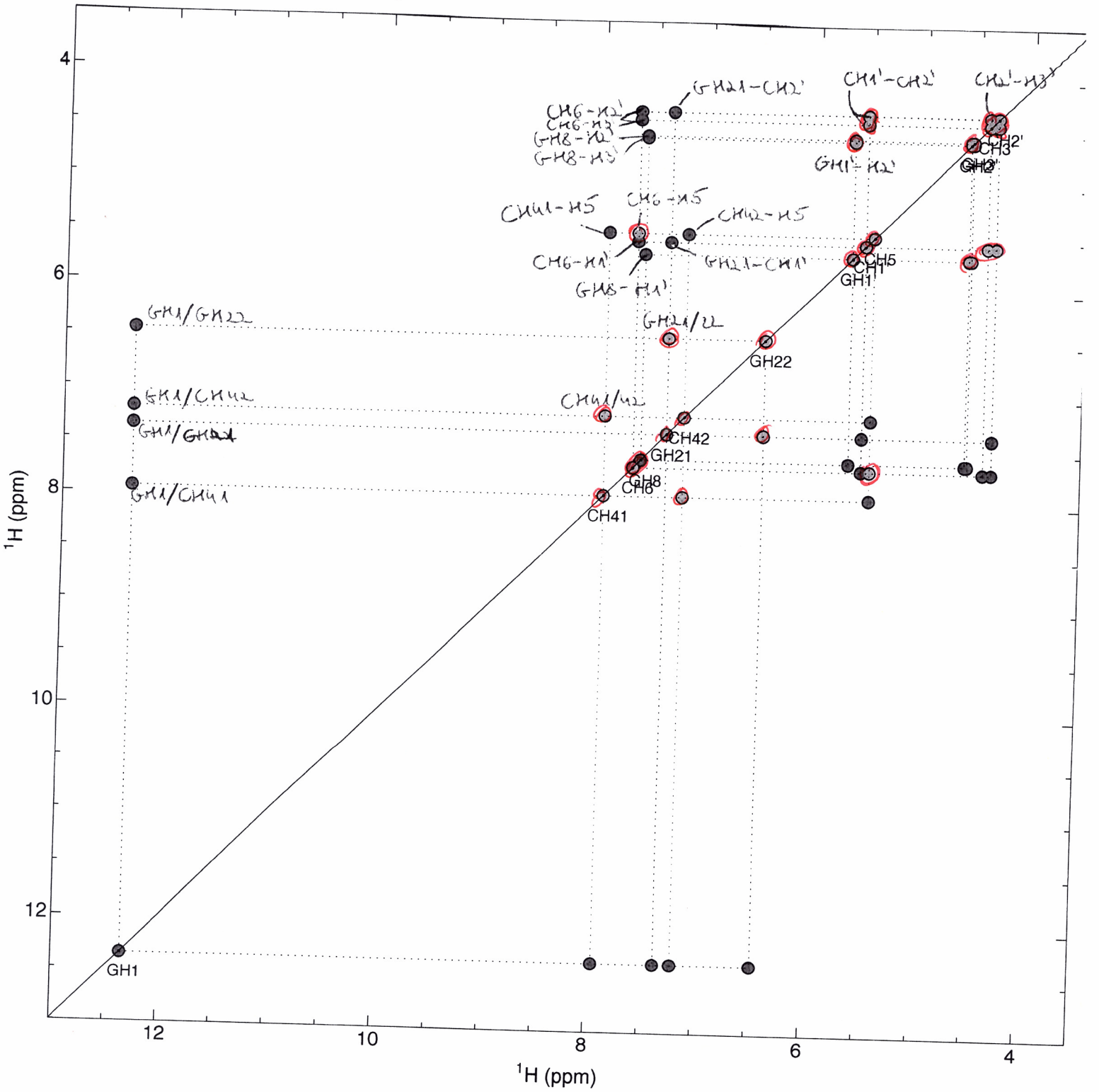
| Guanin | $^1$H δ (ppm) |
|---|---|
| H1 | 12.35 |
| H21 | 7.36 |
| H22 | 6.46 |
| H8 | 7.60 |
| H1‘ | 5.67 |
| H2‘ | 4.58 |
| H3‘ | 4.56 |

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)

- Kreuzsignale erscheinen im COSY-Spektrum aufgrund der direkten J-Kopplung zwischen den Protonen, während sie in NOESY-Spektren die Folge der abstandsabhängigen dipolaren Kreuzrelaxation sind, daher erscheint das Kreuzsignal zwischen Protonen, die sich nahe im Raum befinden (< 5 Å).

b) Welche NOESY-Kreuzsignalen würden beweisen, dass diese beiden Nukleobasen Wasserstoff-Brücken miteinander bilden? (1P)

- Kreuzsignale zwischen Guanin H1 und Cytosin H41 und wahrscheinlich zwischen Guanin H1 und Cytosin H42.

COSY : ~~yellow~~ not
NOESY : green