WS 20/21 Name .....

Matrikelnr.....

1: 11
2: 9
3: 13
4: 6
5: 13
6: 18
52

Spektroskopie 2 (NMR)
WS 2020/2021 Klausur

19.01.2021

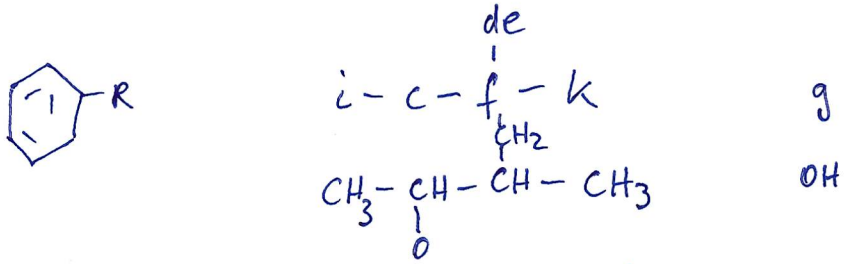
Frage 1: (11 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{11}H_{16}O$.

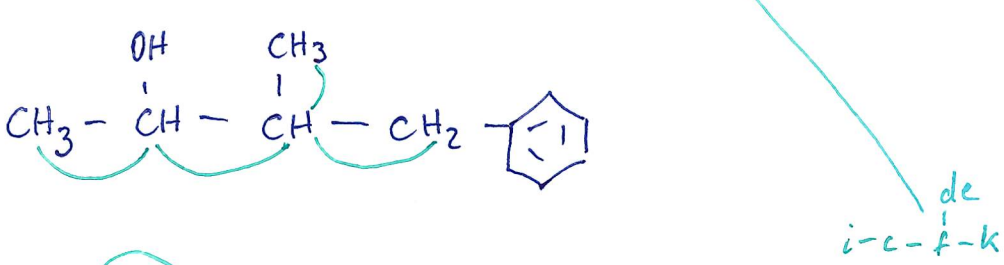
DBÄ = $1 + \frac{1}{2}(22-16) = 4$

Hinweis: Es ist Diethylether als Verunreinigung im Spektrum enthalten !!

1. Markieren Sie die sichtbaren Signale der Verunreinigung Diethylether. X (2 P)
   signal b + h
2. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (4 P)

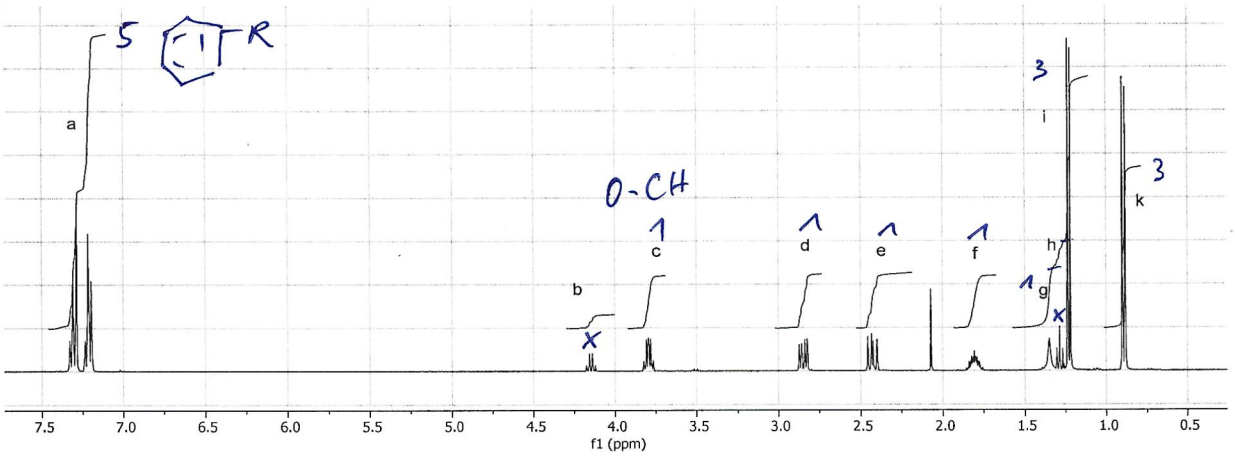


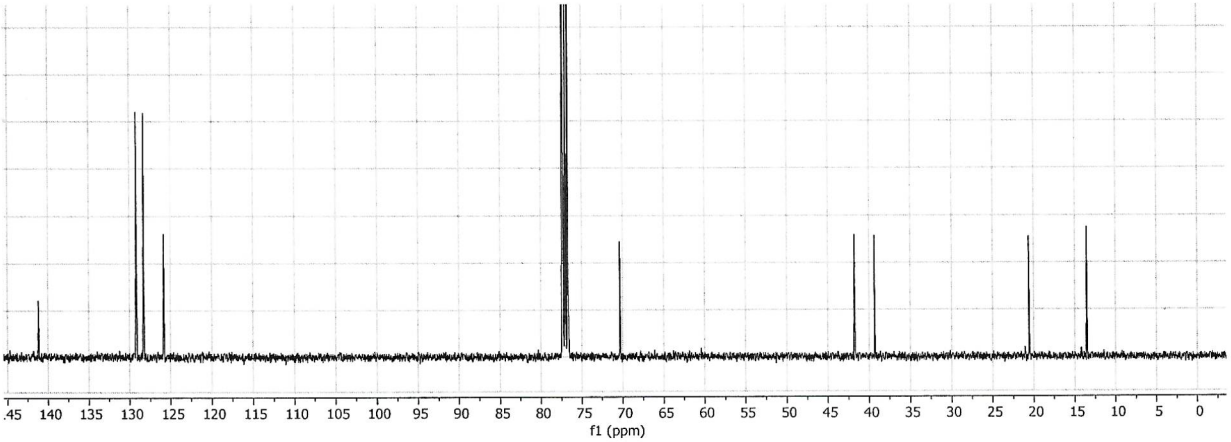
3. Bestimmen Sie die Struktur (1 P)

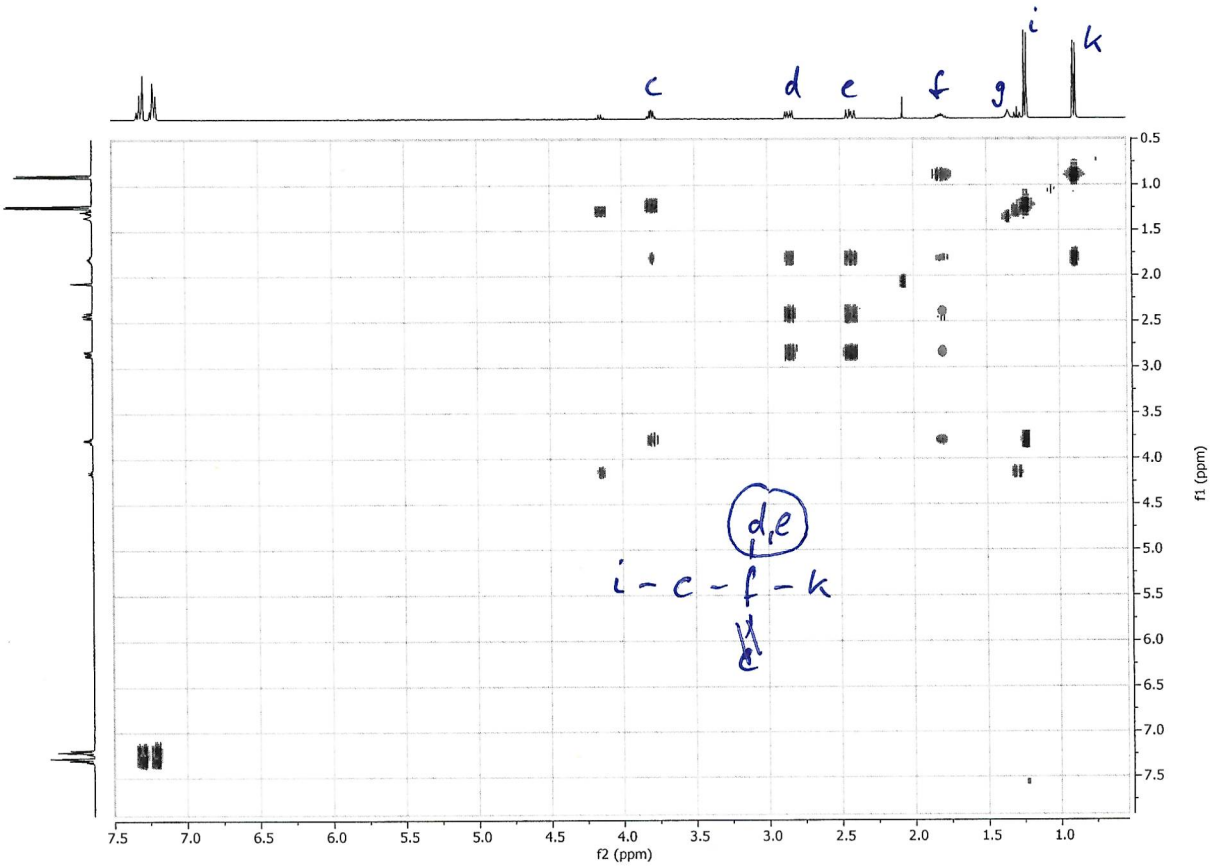


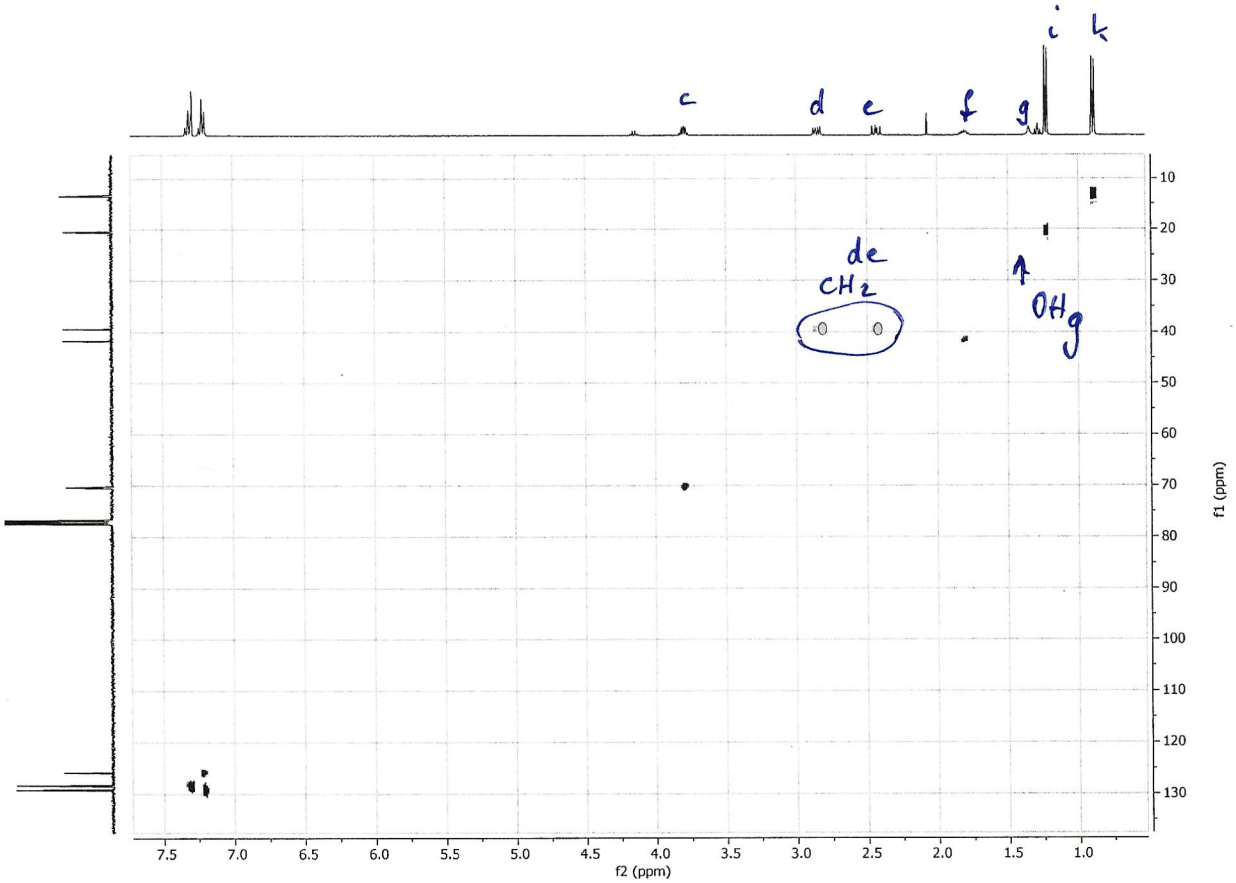
4. Zeigen Sie im Cosy-Spektrum, welche Kopplungen Sie gesehen haben. Zeichnen Sie diese Kopplungen in Ihr Molekül ein. (Molekül neu zeichnen) (3 P)
5. Welche Kopplungen haben Sie aus dem HMBC benötigt? (3 P)
   (Molekül neu zeichnen)

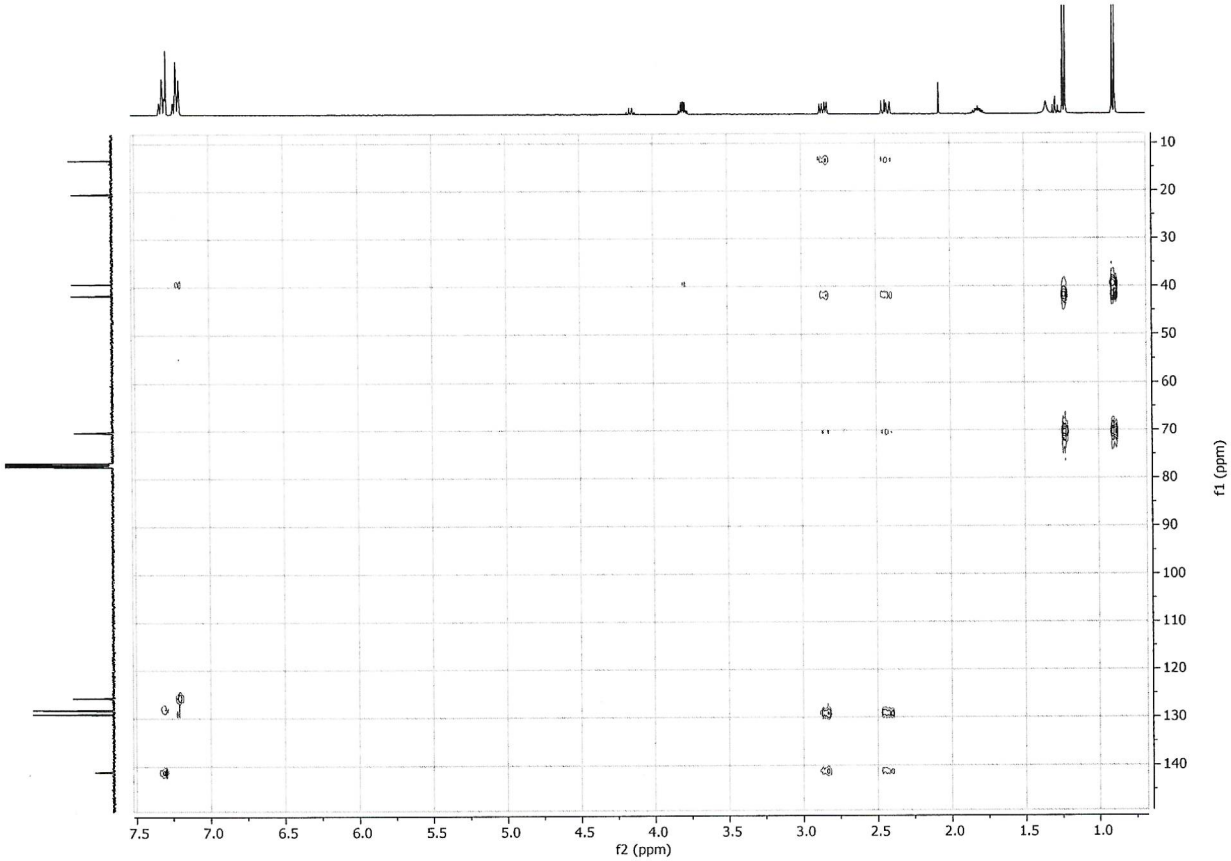
   keine


5
R
a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
O-CH
3
3
f1 (ppm)


f1 (ppm)

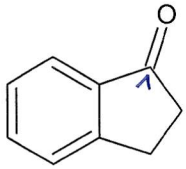

c
d
e
f
g
i
k
d,e
i - c - f - k
f2 (ppm)
f1 (ppm)


c
d
e
f
g
i
k
de
CH2
OHg
f2 (ppm)
f1 (ppm)


f2 (ppm)
f1 (ppm)

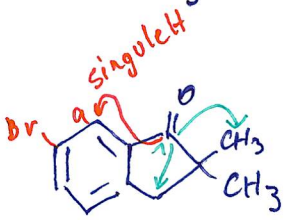
Frage 2: (9 Punkte)

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



Grundstruktur .

Br 2x CH_3



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

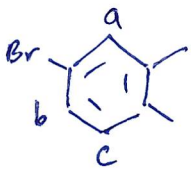
2. Schreiben Sie kurz und stichpunktartig, wie Sie auf die Reste und die Position der Reste gekommen sind.
(nur die notwendigen Schritte zur Bestimmung der Struktur !) (5 P)

Es fehlt Br und 2 gleiche CH_3
Aromat 1 Rest (3 Signale) → Br
5 Ring nur 1 CH_2-Gruppe → andere Gruppe → 2x CH_3

HMBC $C_1^{=O}$ koppelt zu CH_2 und 2x CH_3 → grüne Pfeile

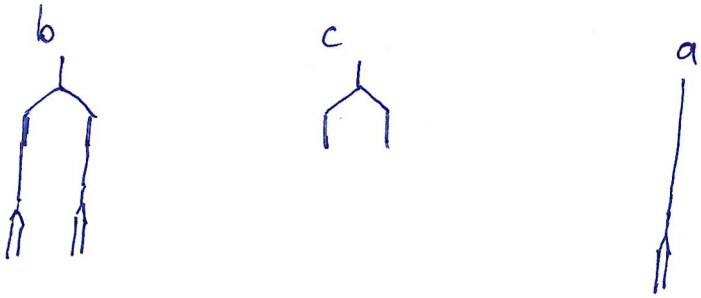
koppelt zu Singulett-Proton im Aromat → roter Pfeil
→ daneben muß ein Rest sitzen = Br

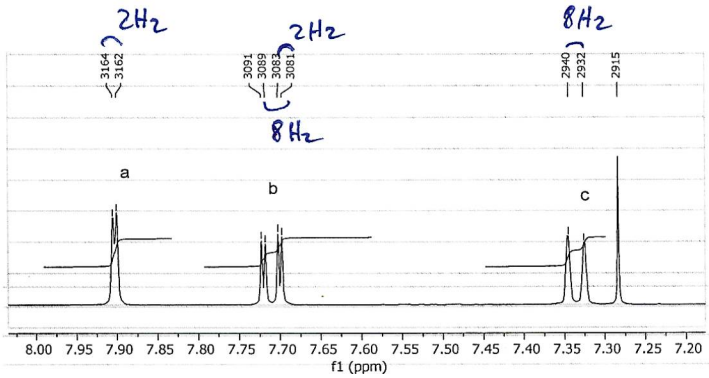
3. Splittingschlüssel für die Protonen des Aromatens incl. allen Kopplungskonstanten. (3 P)

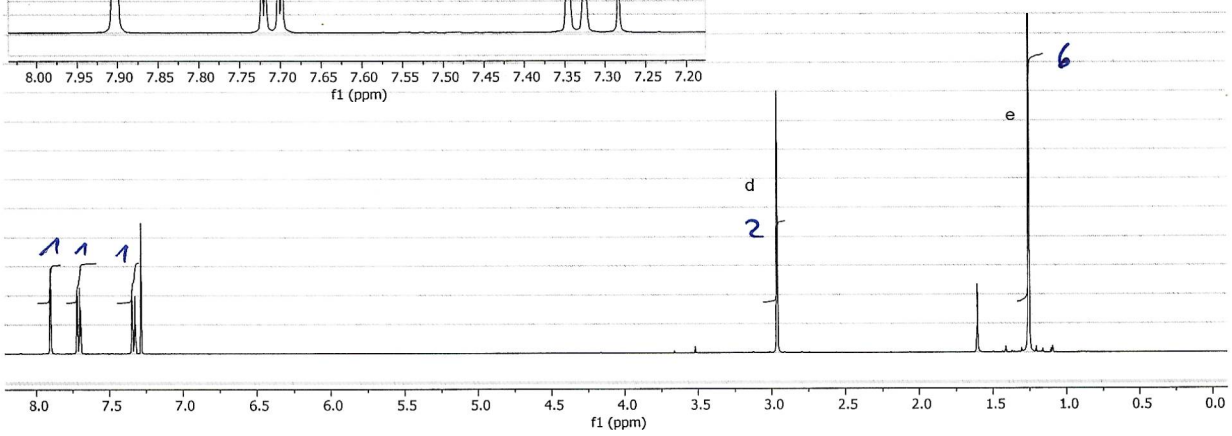


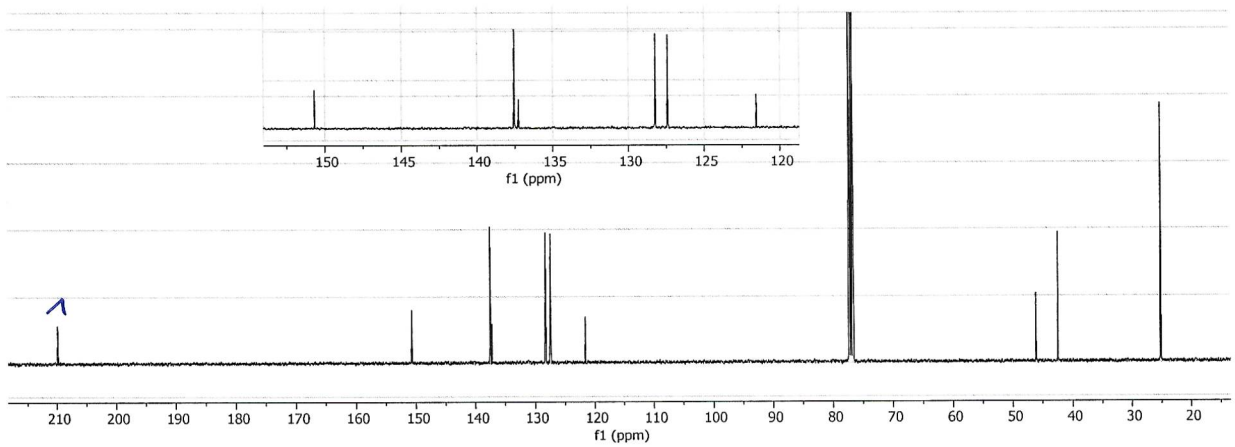
$J_{bc} = 8 Hz$

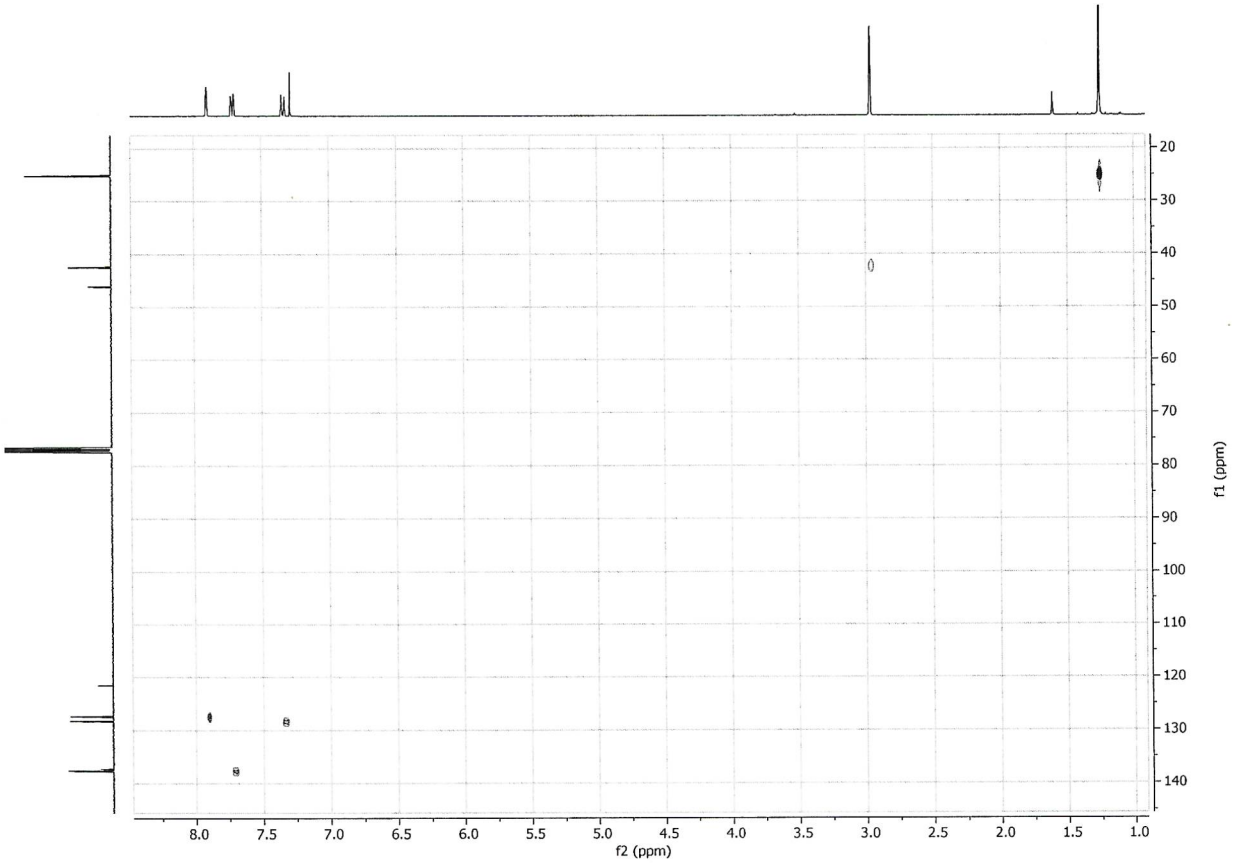
$J_{ab} = 2 Hz$

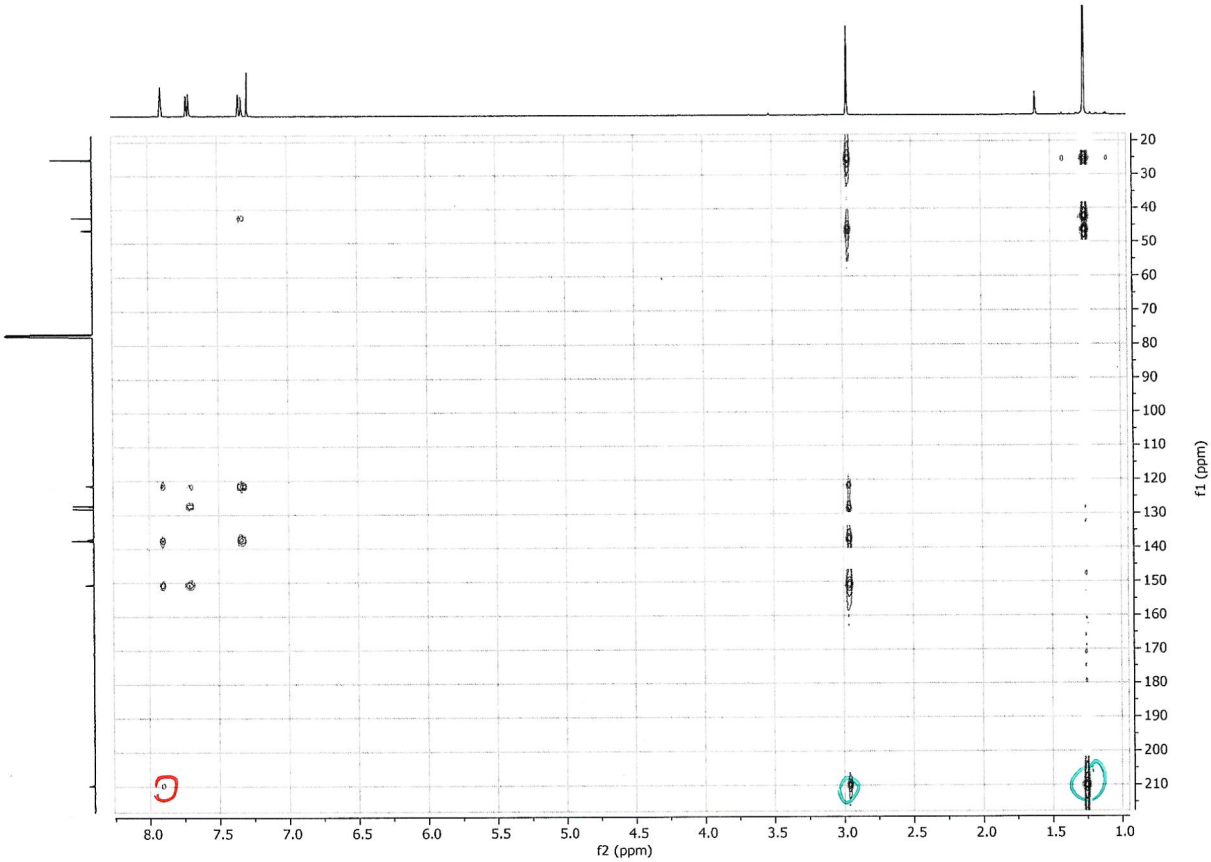



2H2
2H2
8H2
8H2
3164
3162
3091
3089
3083
3081
2940
2932
2915
a
b
c
8.00 7.95 7.90 7.85 7.80 7.75 7.70 7.65 7.60 7.55 7.50 7.45 7.40 7.35 7.30 7.25 7.20
f1 (ppm)


1
1
1
d
2
e
6
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 1.0 0.5 0.0
f1 (ppm)


150 145 140 135 130 125 120
f1 (ppm)
1
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20
f1 (ppm)


f1 (ppm)
f2 (ppm)

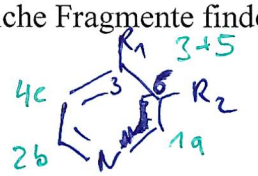

f1 (ppm)
f2 (ppm)

Frage 3: (13 Punkte)

Auf Seite 2 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_6H_3IN_2$.

DBÄ = $1 + \frac{n}{2}(12 - 3 - 1 + 2) = 6$

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund des ^{1}H- ,^{13}C-Spektren und DBÄ? (3 P)

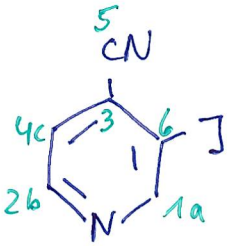


J-C6

C
N
2DBÄ
-C≡N
5

2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu.

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

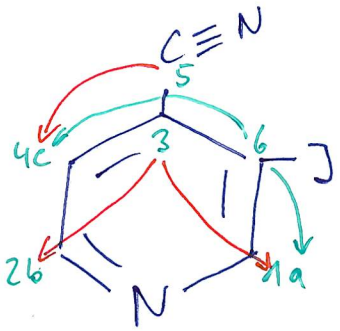


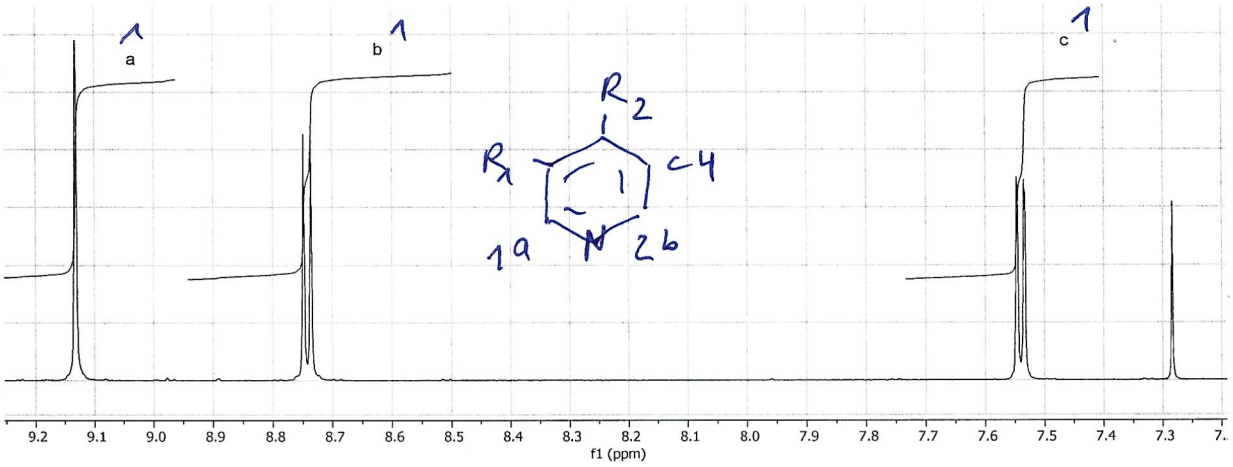
4. Ordnen Sie alle Signale zu. (6 P)

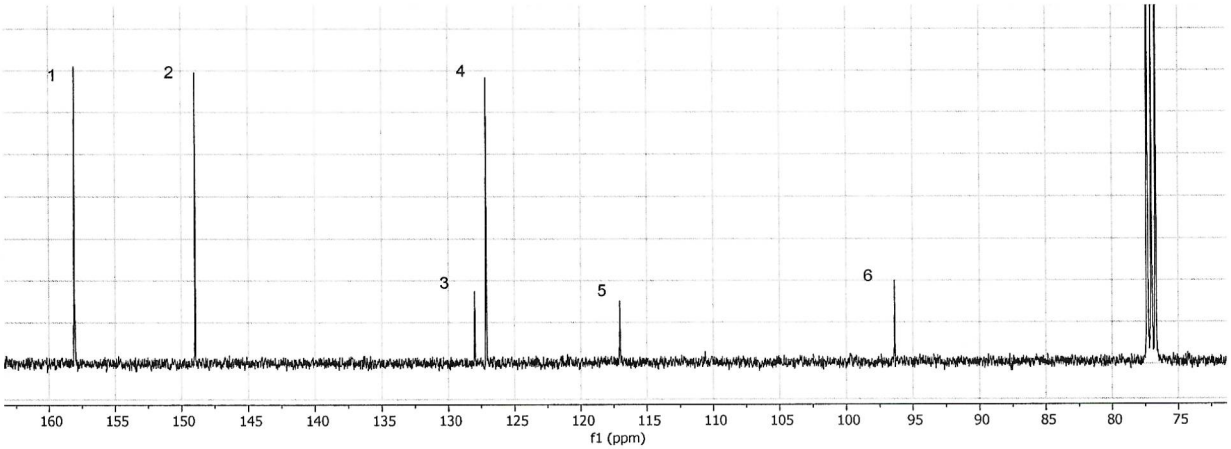
5. Zeichnen Sie für <u>die quartären Cs</u> die sichtbaren Kopplungen in Ihr Molekül ein. Zeichnen Sie Ihr Molekül dafür neu. (3 P)

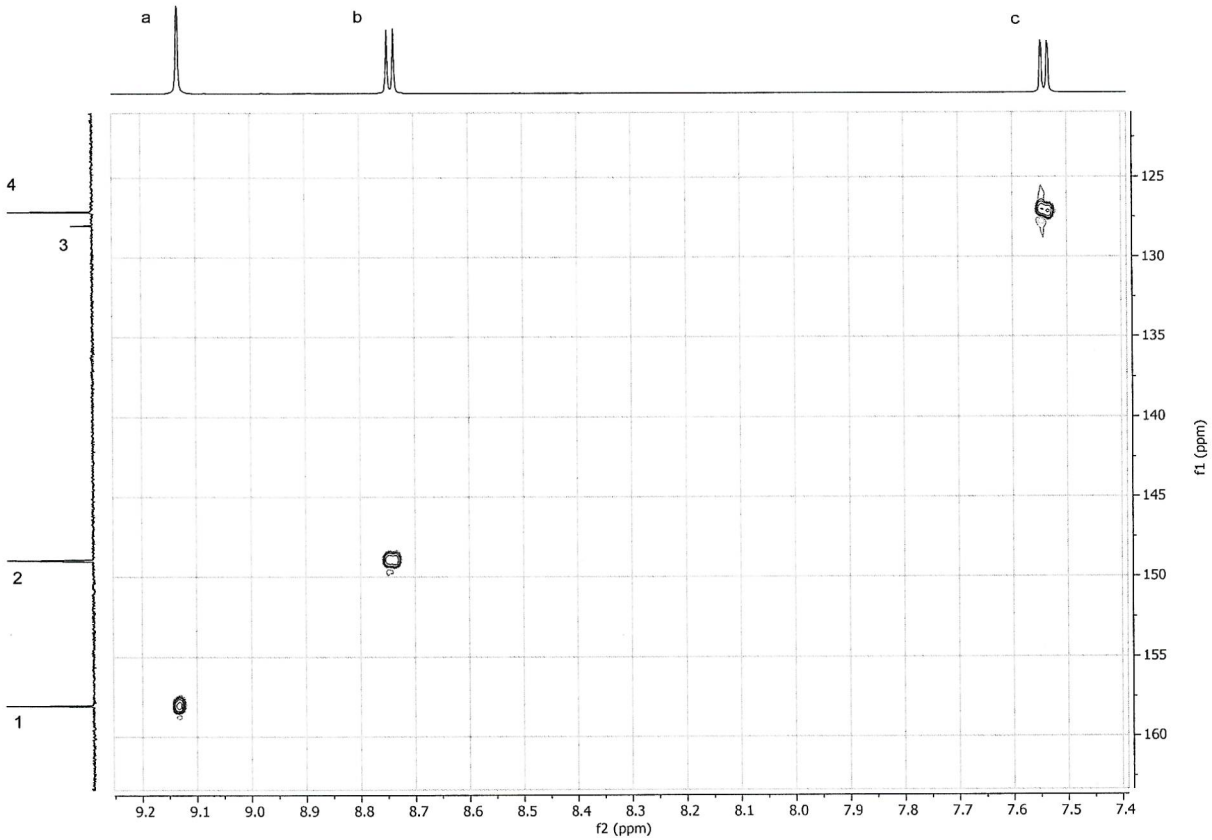
Erstellen Sie dafür auch eine Tabelle:

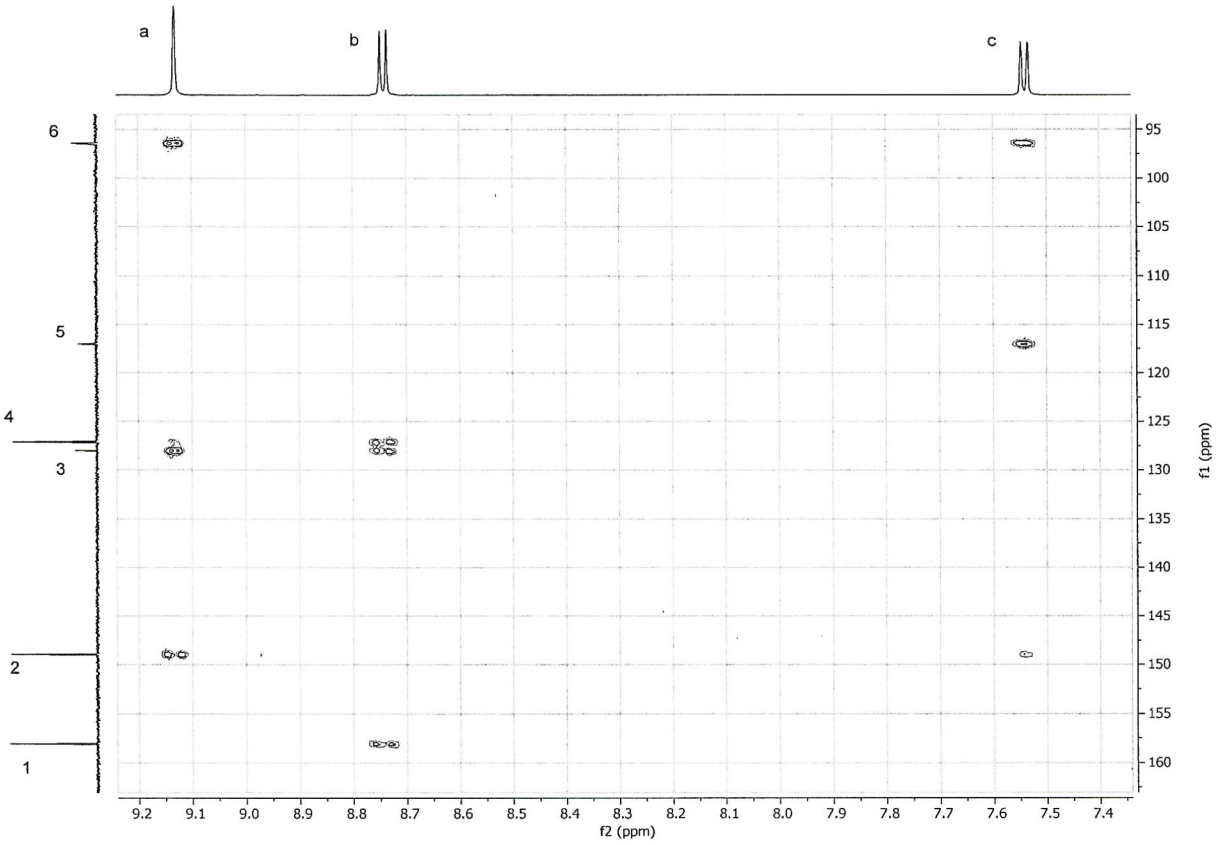
	C-Atome	Proton	$^nJ_{CH}$	
z. B	1	b	$^3J_{1b}$	
	3	a, b	$^3J_{3a}$	$^3J_{3b}$
	5	c	$^3J_{CH}$	
	6	a	$^2J_{CH}$	
		c	$^3J_{CH}$	




a
b
c
R2
R1
c4
1a
N
2b
f1 (ppm)


1
2
3
4
5
6
f1 (ppm)

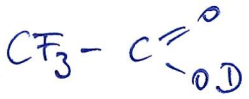

a
b
c
1
2
3
4
f1 (ppm)
f2 (ppm)


a
b
c
6
5
4
3
2
1
95
100
105
110
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
f2 (ppm)

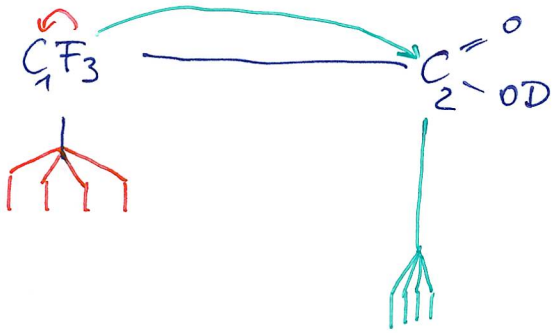
Frage 4: (6 Punkte)

Unten ist das 13C- NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_2F_3O_2D$.

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



2. Erklären sie die Signale (2 P)



$J_{C_1,F} = 294\,Hz$

$J_{C_2,F} = 44\,Hz$

$n \cdot 2 \cdot I + 1$

C_1: $3 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 4 \Rightarrow$ Quart.

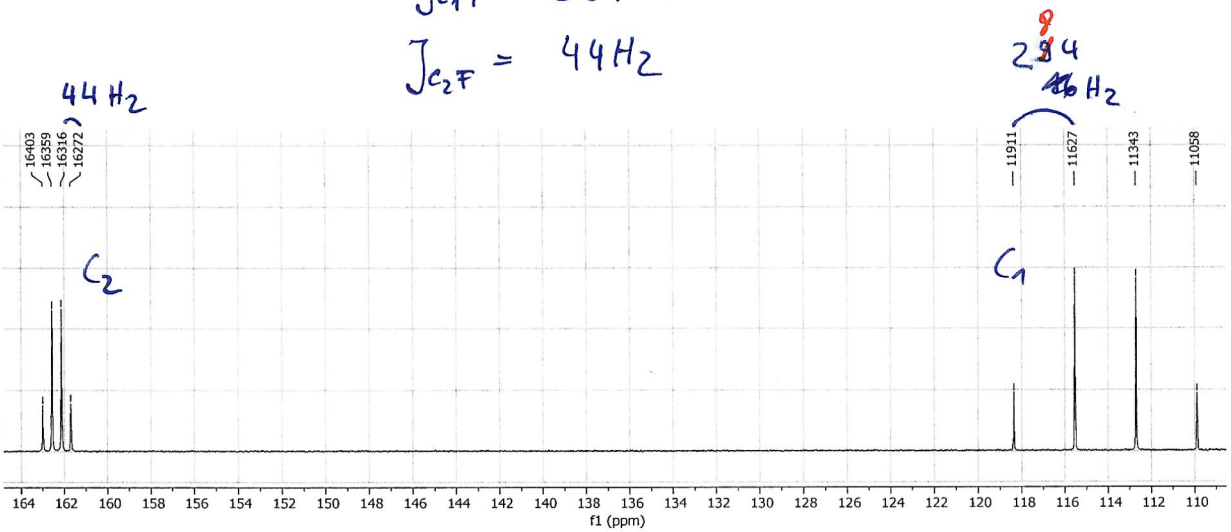
3×F

$I(^{19}F) = 1/2$

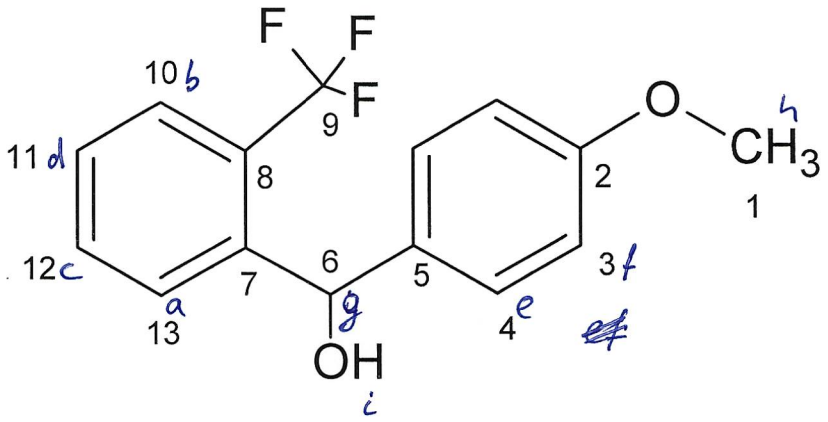
3. Bestimmen Sie die sichtbaren Kopplungen (2 P)

$J_{C_1F} = 294\,Hz$

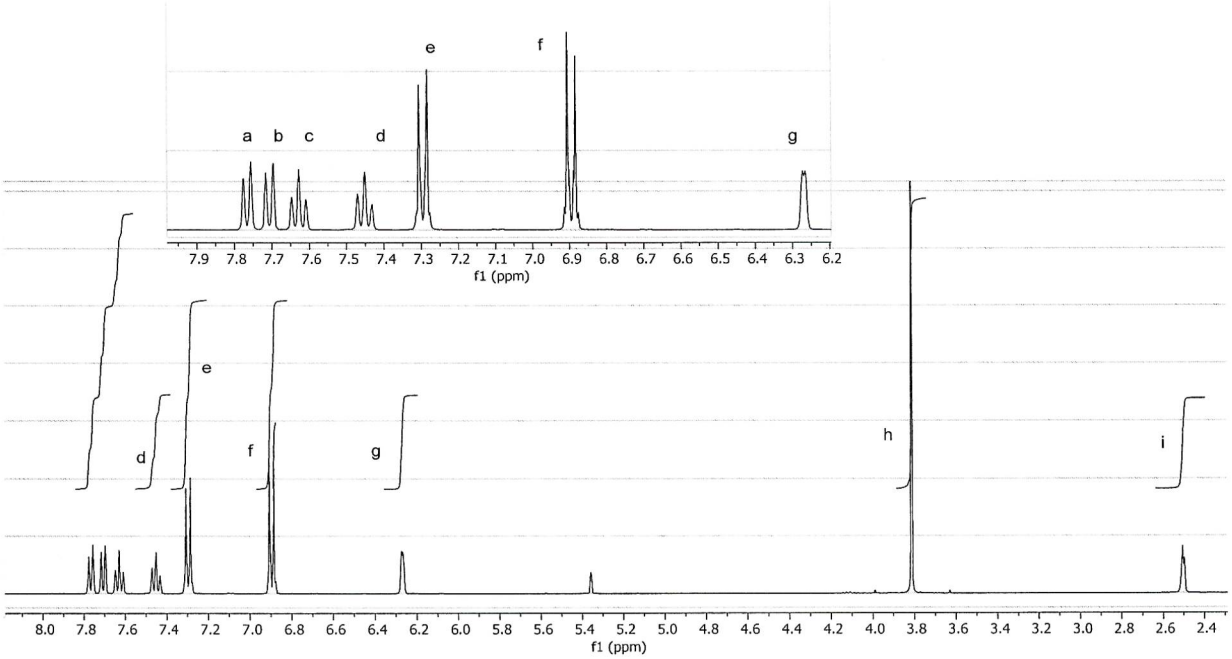
$J_{C_2F} = 44\,Hz$

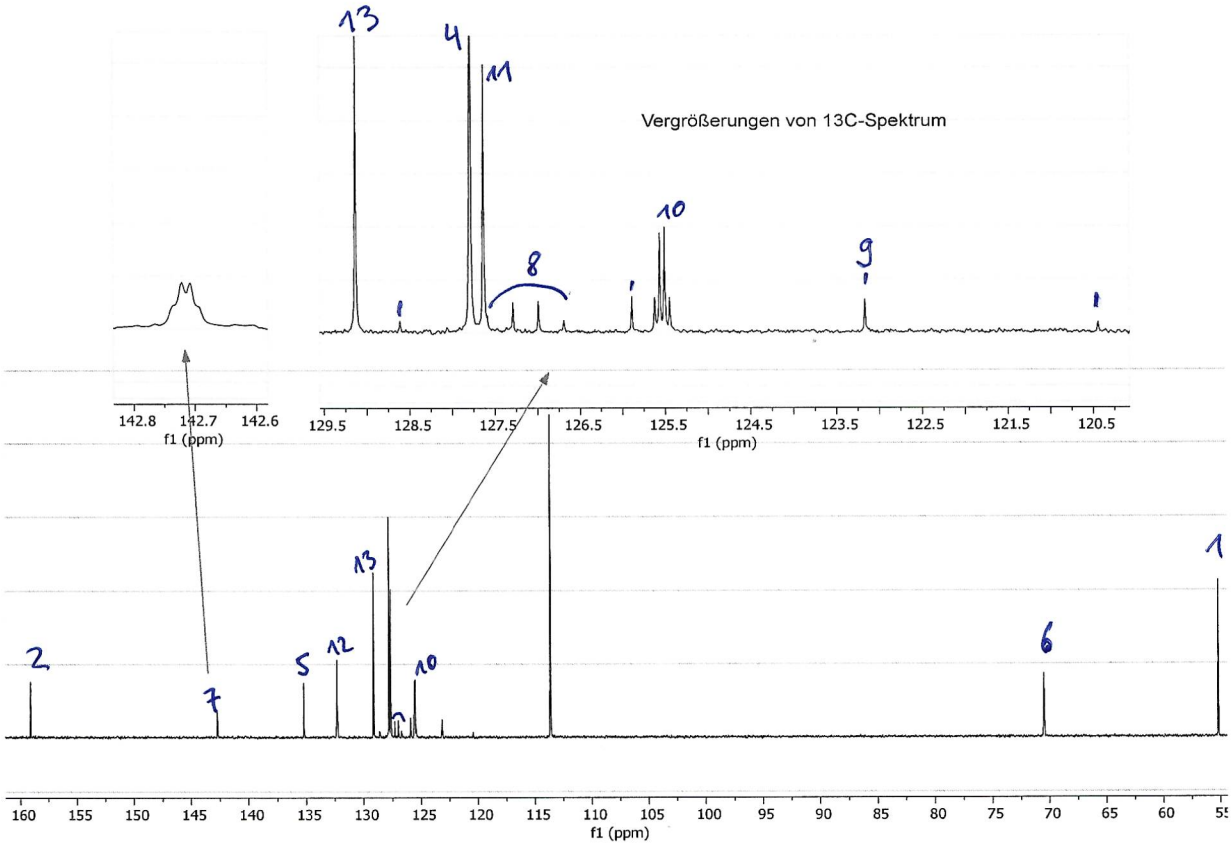


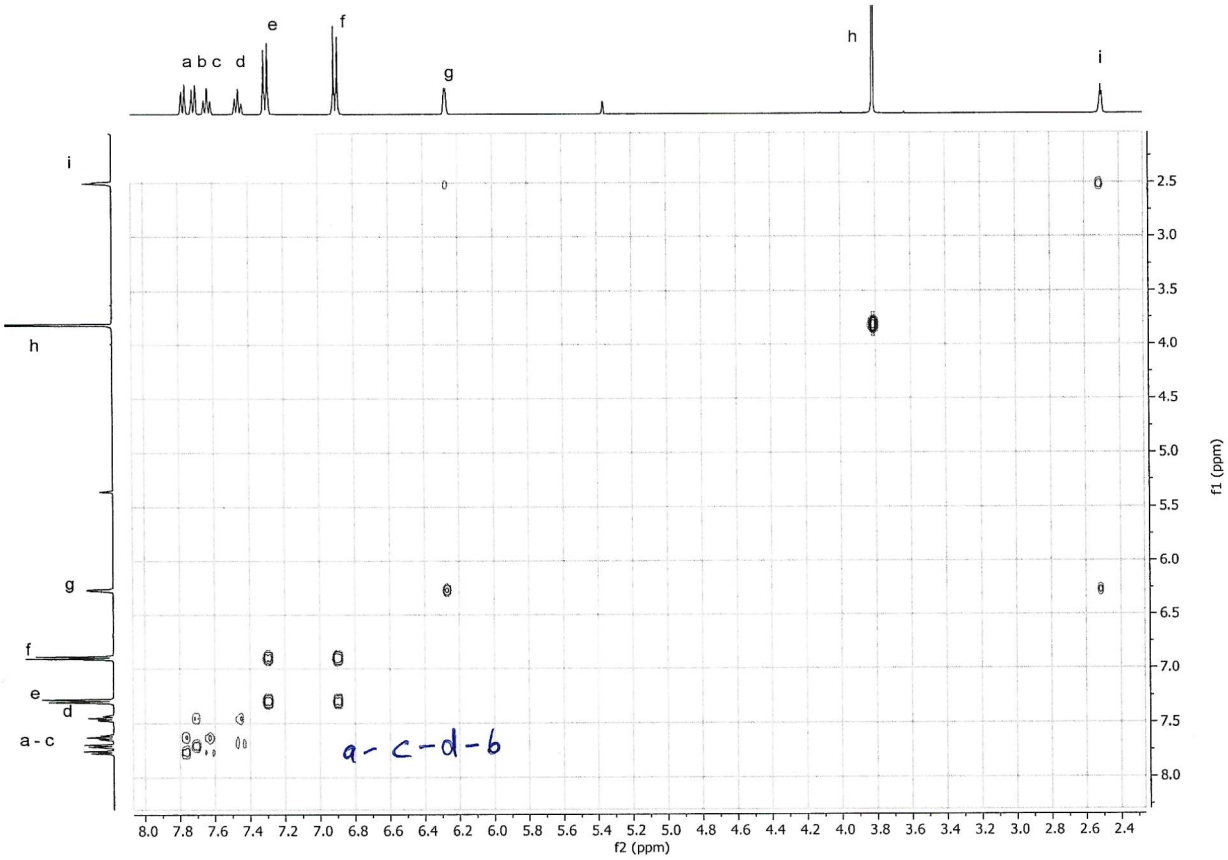
Frage 5: (13 Punkte)

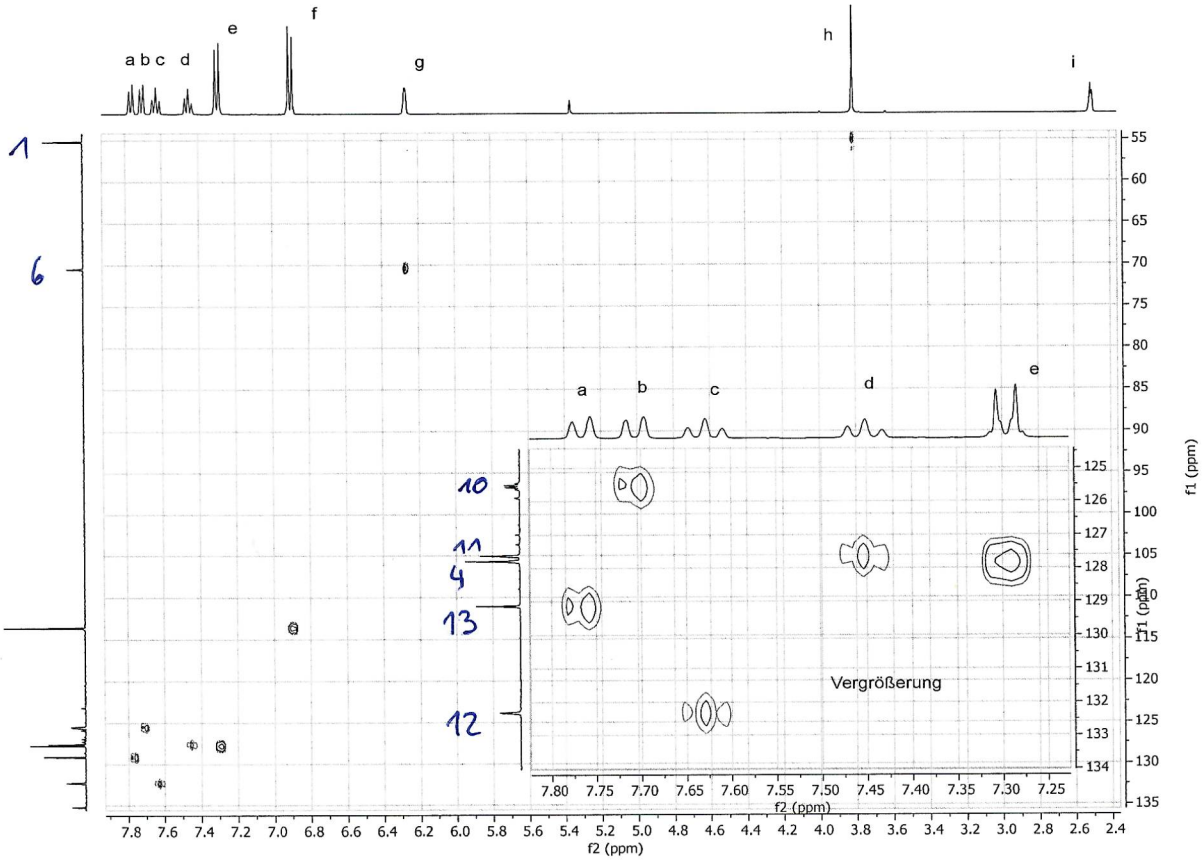


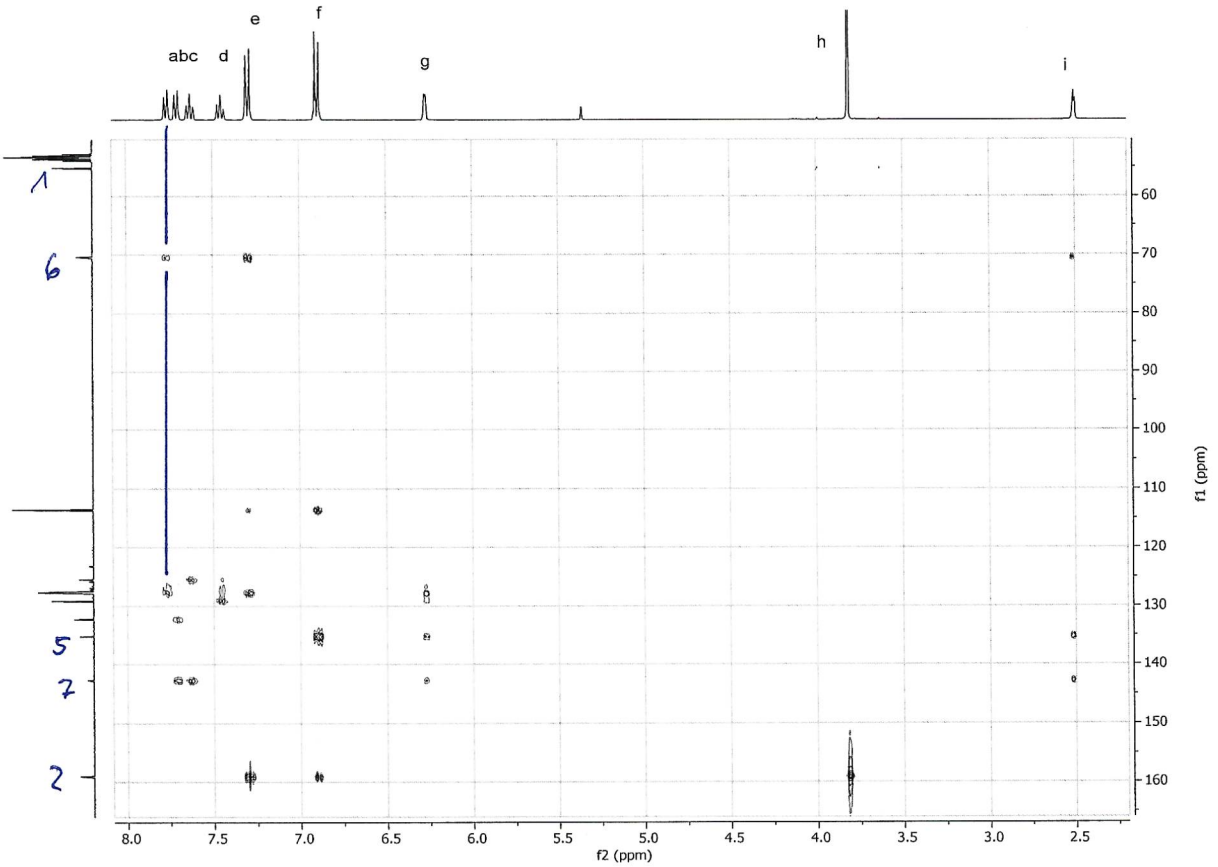
1. Ordnen Sie alle Signale zu. (13 P)

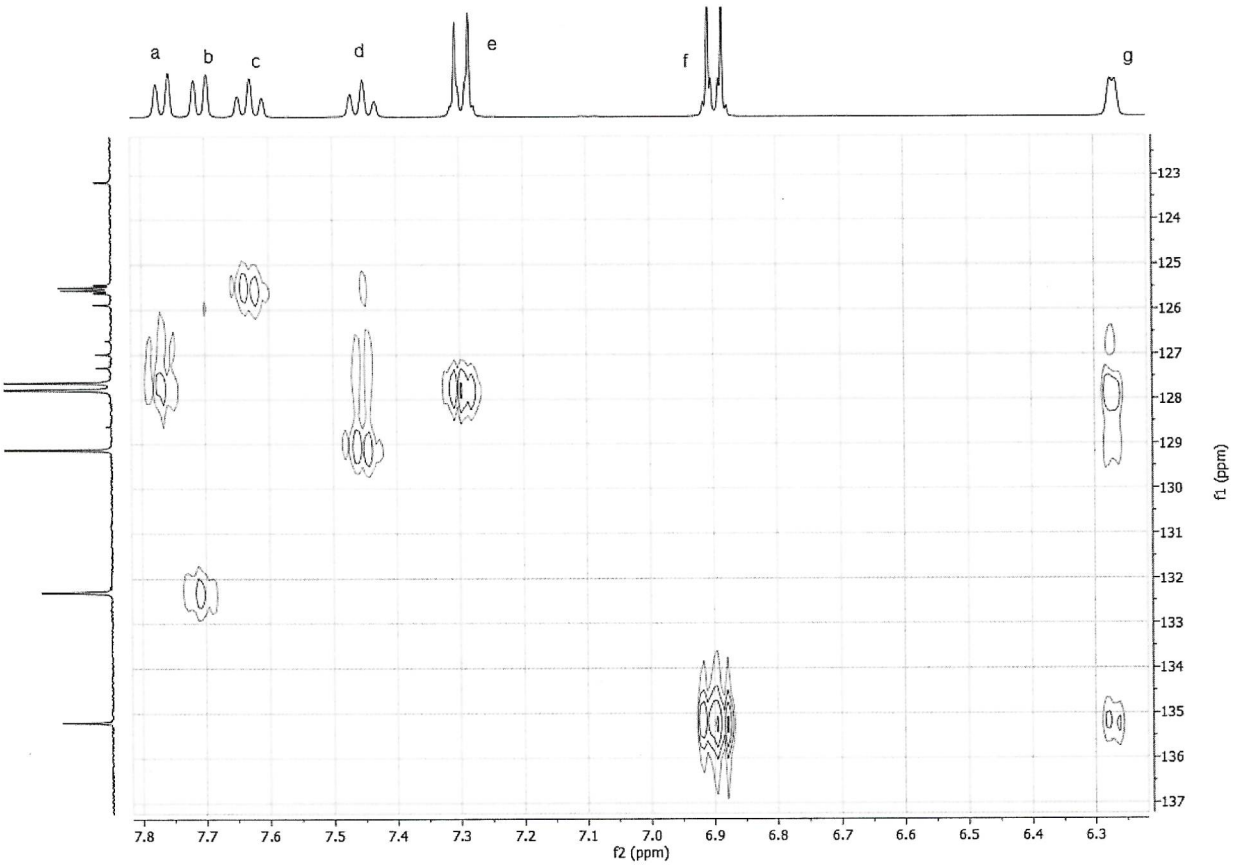

a b c d e f g
f1 (ppm)
d e f g h i
f1 (ppm)


13 4 11 10 8 9
Vergrößerungen von 13C-Spektrum
f1 (ppm)
f1 (ppm)
2 7 5 12 13 10 6 1
f1 (ppm)


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


a b c d
e
f
g
h
i
1
6
10
11
4
13
12
Vergrößerung
f2 (ppm)
f1 (ppm)


abc
d
e
f
g
h
i
1
6
5
7
2
f2 (ppm)
f1 (ppm)


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

Frage 6: Theorie (18 Punkte)

1. In den NMR-Pulssequenzen verwenden wir verschiedene Symbole zur Kennzeichnung von Impulsen und Zeitspannen, die vom NMR-Spektrometer ausgeführt werden, um die Spins anzuregen und die NMR-Spektren aufzunehmen. Jedes Symbol und jeder Baustein hat seine eigene Bedeutung. Zeichnen Sie in der folgenden Liste das Symbol ein, das üblicherweise für die bezeichnete Aktion verwendet wird, und geben Sie ein Beispiel, wo und wofür diese Pulsfolge-Bausteine verwendet werden. (8 P)

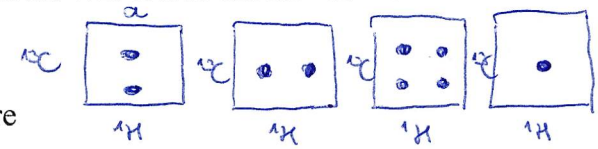
d) 180° Es wird mitten in einem INEPT-Block oder Hahn-echo/CPMG Sequenz oder während der indirekte Erfassung verwendet, um die Magnetisierung zu refokussieren oder invertieren

a. Entkopplung — Am Ende der Pulssequenz, um die ^1H-^{13}C Kopplung verhindern
b. FID — Am Ende der Pulssequenz zur Aufnahme des Spektrum
c. $90°_x$ Impuls — Am Anfang der Pulssequenz zur Anregung
d. 180° Impuls
e. Kanal ^1H oder ^{13}C — Er definiert die Radiofrequenz der Spule
f. Indirekte Erfassungszeit — t_1 : Nach dem Präparationsblock wird sie zur Evolution der Magnetisierung in einem multiD Experiment verwendet.
g. Direkte Erfassungszeit — t_1 oder t_2
h. Recycle-delay — d_1 : Am Anfang, um die angeregte Magnetisierung wieder ins Gleichgewicht zurückkehren zu lassen

g) t_1/t_2 : Am Ende der Pulssequenz definiert sie die Zeitspanne, die zur Aufnahme des Spektrums verwendet wird.

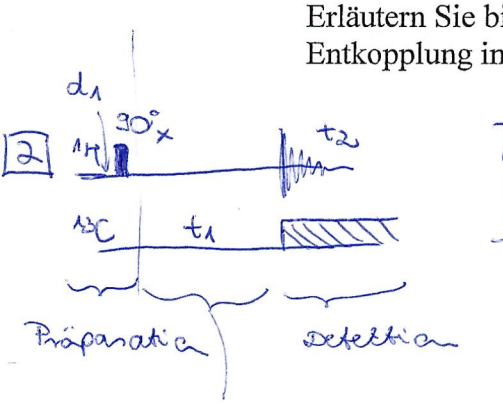
2. Skizzieren Sie mit Hilfe der oben aufgeführten Symbole eine repräsentative 2D ^1H-^{13}C, heteronukleare, protonen-detektierte, ^{13}C-entkoppelte Pulssequenz. Geben Sie an, welche Segmente die Präparation, Evolution, Mischung und Detektion darstellen. Zeichnen Sie neben der Pulsfolge das schematische 2D-Spektrum von Ethanol, das mit dieser Pulsfolge gemessen wurde. (5 P)

3. Heteronukleare 2D-Experimente werden üblicherweise mit Entkopplung sowohl in der direkten als auch in der indirekten Dimension gemessen. Wie würde das 2D ^1H-^{13}C-Spektrum eines ^1H-^{13}C-Spinpaares aussehen,

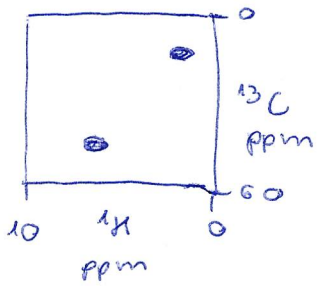


   a. Wenn die ^1H-Entkopplung ausgeschaltet wäre
   b. Wenn die ^{13}C-Entkopplung ausgeschaltet wäre
   c. Wenn beide Auskopplungen ausgeschaltet wären
   d. Wenn beide Entkopplungen aktiv sind?

Erläutern Sie bitte anhand dieser Spektren, welchen Vorteil die Verwendung der Entkopplung in Bezug auf die Auflösung und das Signal/Rauschen hat. (5 P)



Es hätten mindestens so viele Symbole verwendet werden müssen.



3 Die Signale in einem entkoppelten Spektrum sind einfacher, da keine Aufspaltung stattfindet, was die Auflösung erhöht. Das Signal/Rauschen Verhältnis verbessert sich im entkoppelten Spektrum, da alle Signalen an der gleichen Position erscheinen.