SS22 Name .....

Matrikelnr.....

1: 10
2: 10
3: 8
4: 14
5: 28

70

Spektroskopie 2 (NMR)
SS 2022 Klausur

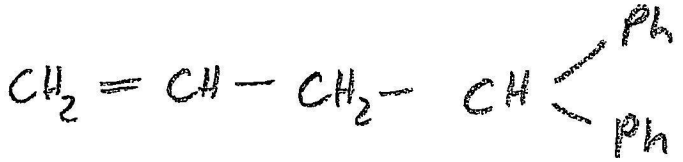
17.
~~23~~.8.2022

Frage 1: (10 Punkte)

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

DBÄ = 1 + 1/2 (32 − 16) = 9

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



2. Erklären Sie kurz und stichpunktartig, wie Sie auf die Struktur gekommen sind. (3 P)

Integrale: 10 : 1 : 2 : 1 : 2 = 16

↳ 10 arom Hs + 8 DBÄ = 2× Ph−

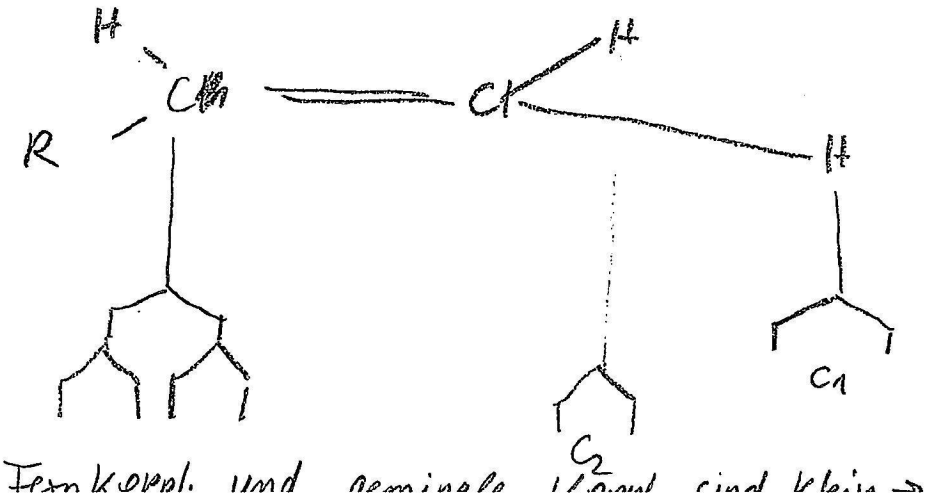
Cosy

c − b — e − d

$CH_2 = CH - CH_2 - CH -$

Olefinbereich

3. Erklären Sie die 4 Linien im 1H-Spektrum bei 5 ppm genau. (4 P)

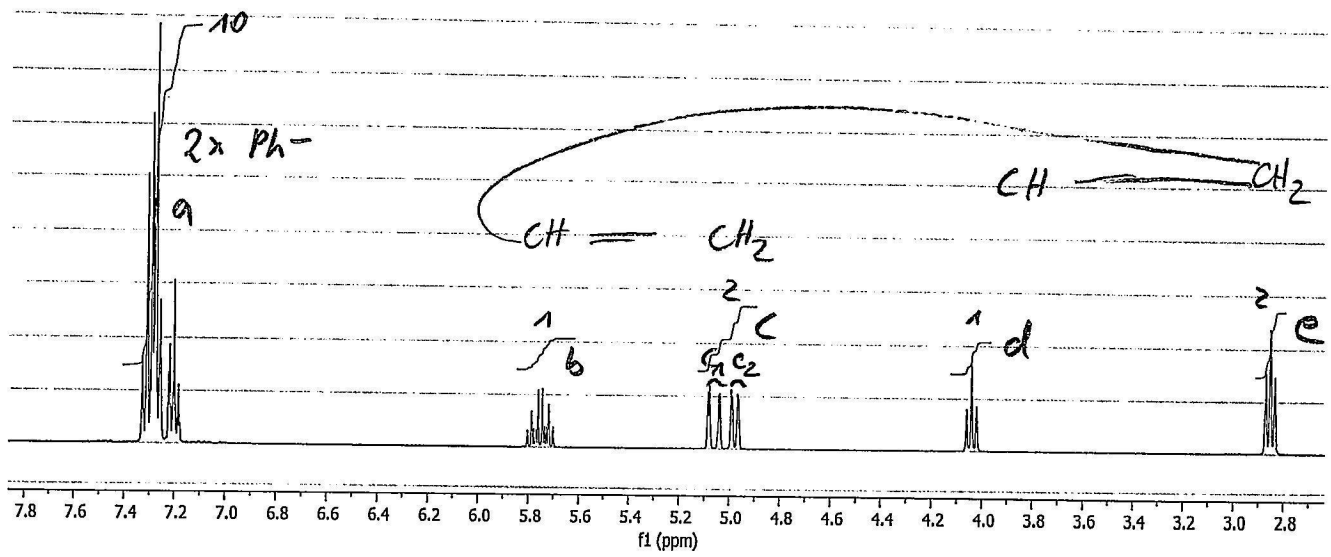


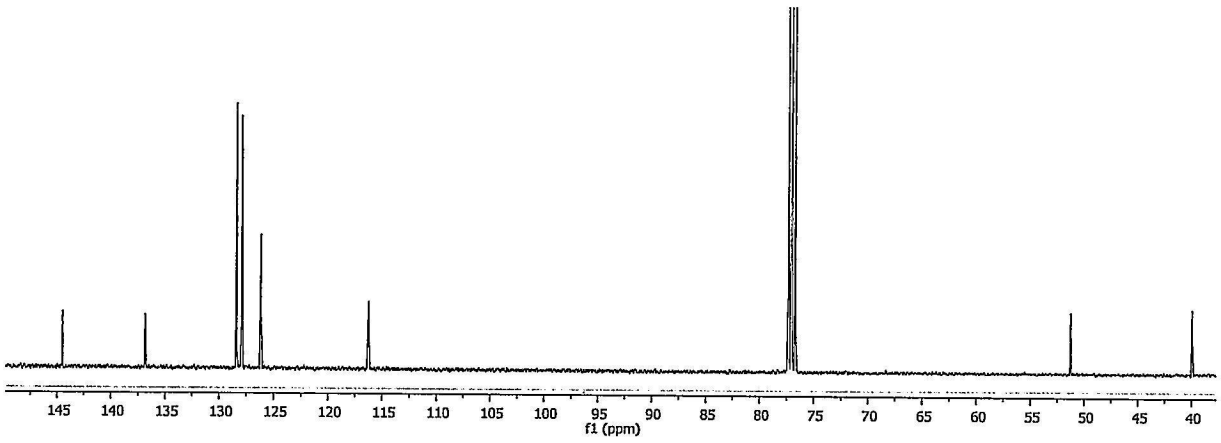
$J_{trans} > J_{cis}$

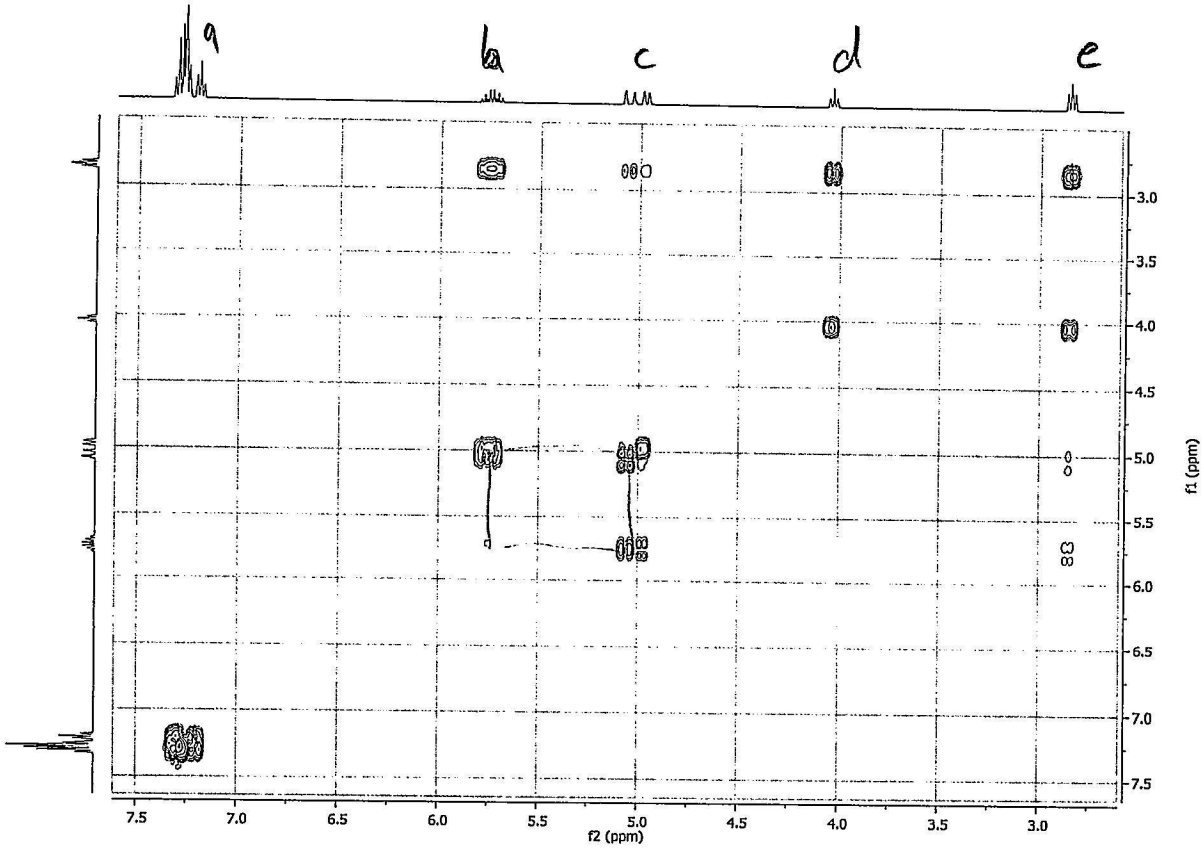
J_{trans}

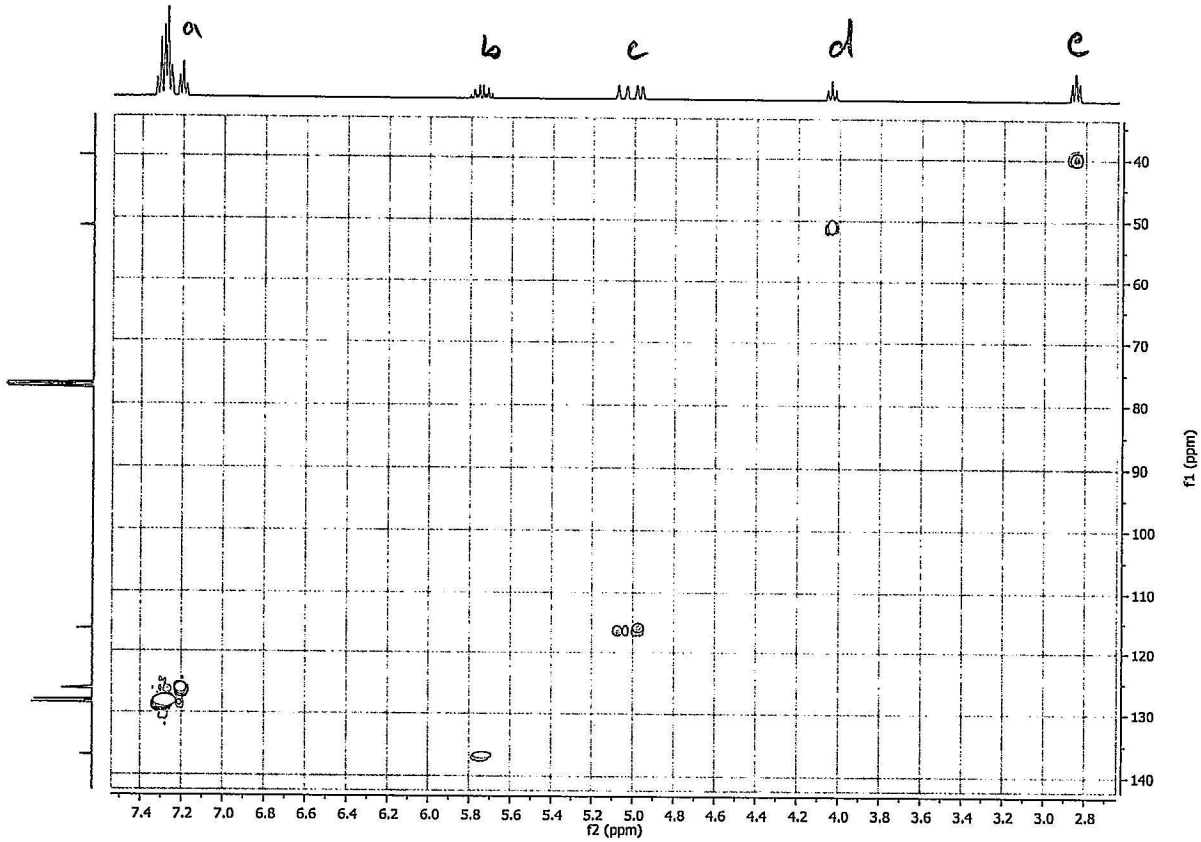
J_{cis}

Fernkoppl. und geminale Kopl. sind klein → nicht zu sichtbar


10
2x Ph–
a
CH = CH2
CH = CH2
1
b
2
c
c1 c2
1
d
2
e
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
f1 (ppm)


145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40
f1 (ppm)


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


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

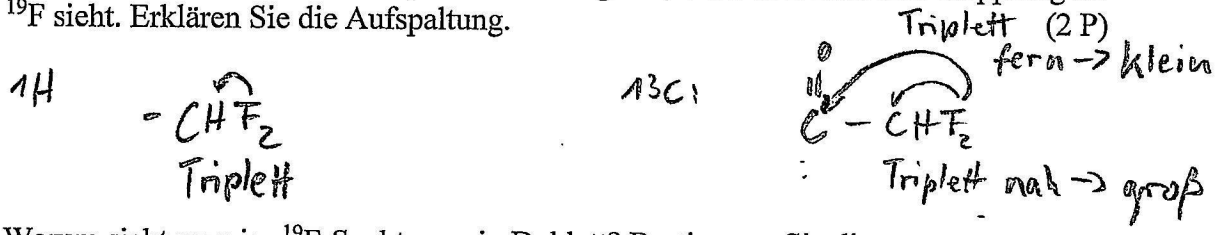
Frage 2: (10 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_9H_8F_2O_2$.

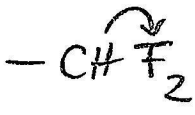
1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (4 P)

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

3. Markieren Sie im ^1H und ^{13}C-Spektrum die Signale, bei denen man eine Kopplung zu ^{19}F sieht. Erklären Sie die Aufspaltung. (2 P)



4. Warum sieht man im ^{19}F-Spektrum ein Dublett? Bestimmen Sie die Kopplungskonstante. Bei welcher Frequenz wurde ^{19}F gemessen? (3 P)



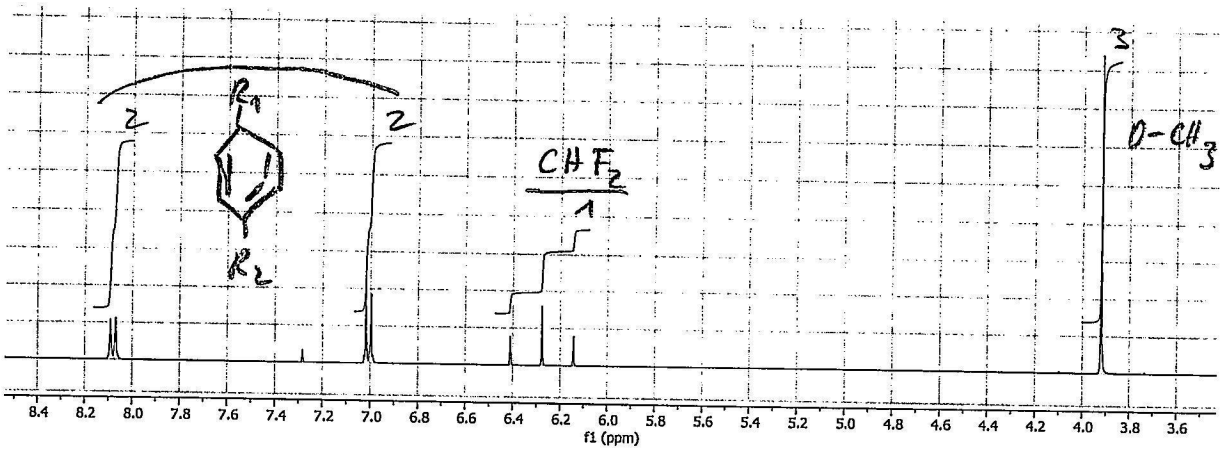
Kopplung mit 1 Proton

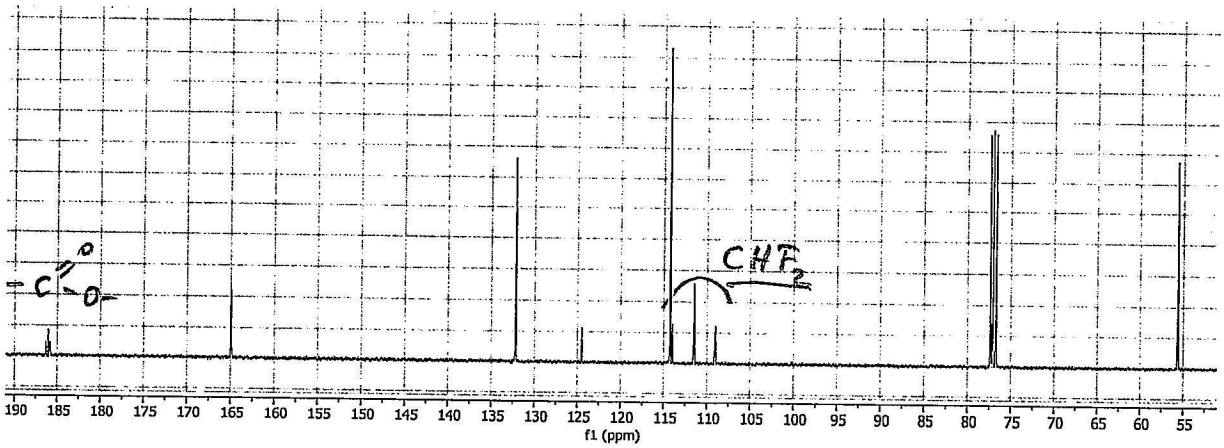
$J_{HF} = 54\,Hz$

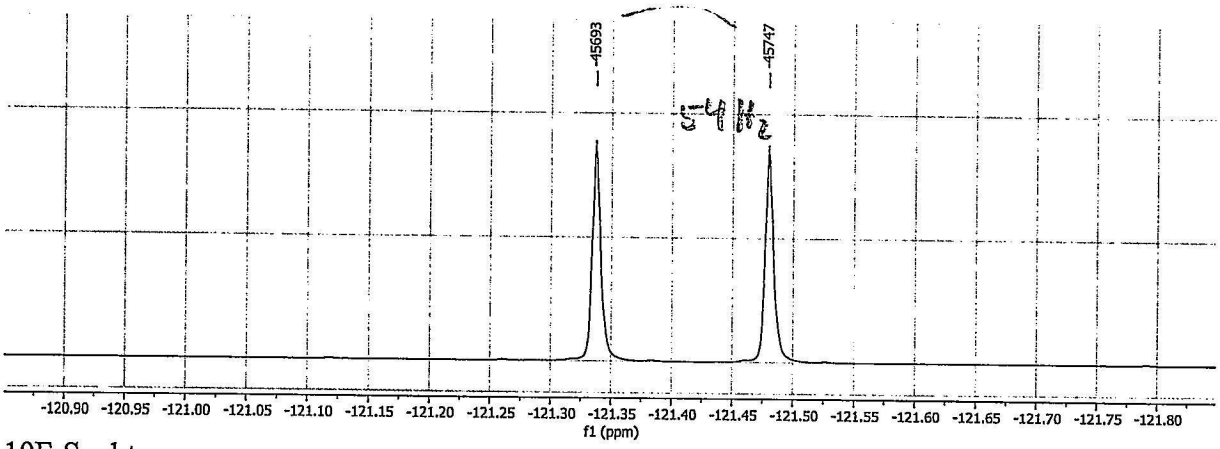
Frequenz : -121.47 ppm $= -45747$ Hz

1 ppm $= 377$ Hz

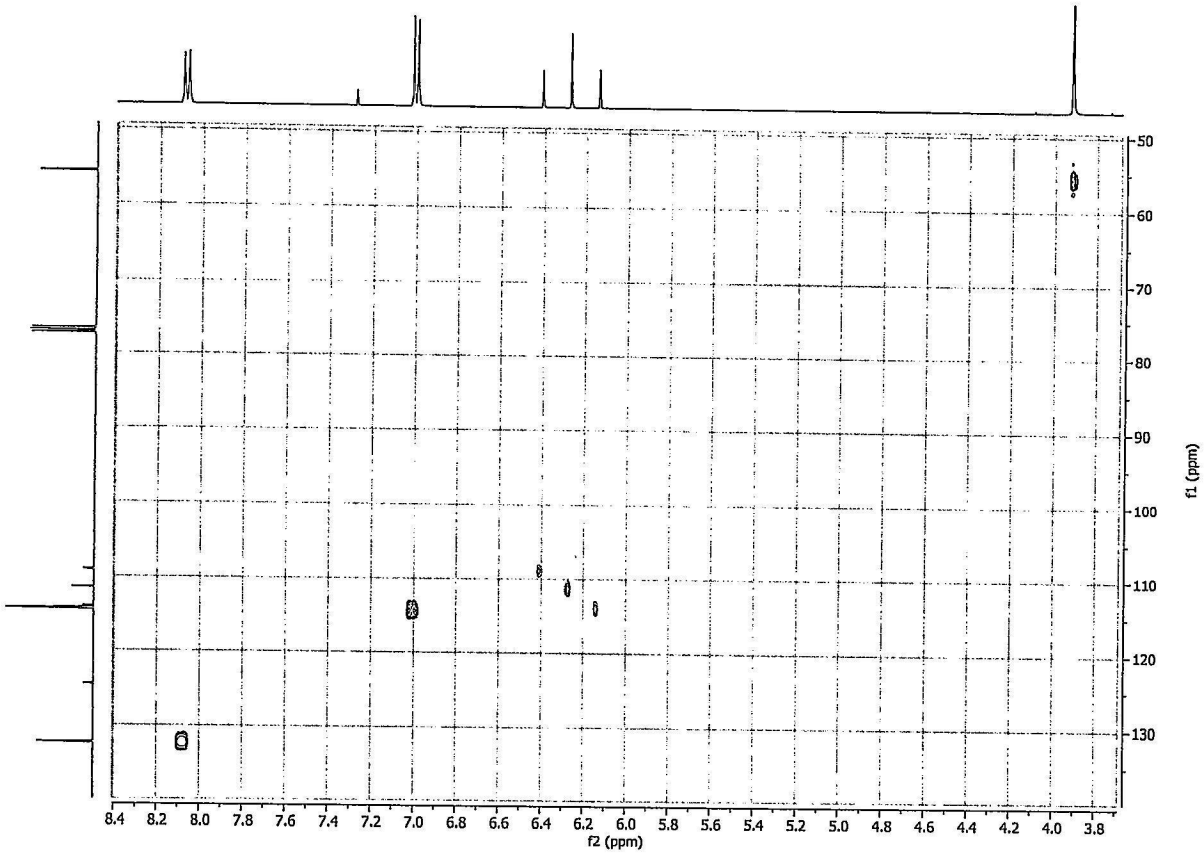
Frequenz (^{19}F) $= 377$ MHz







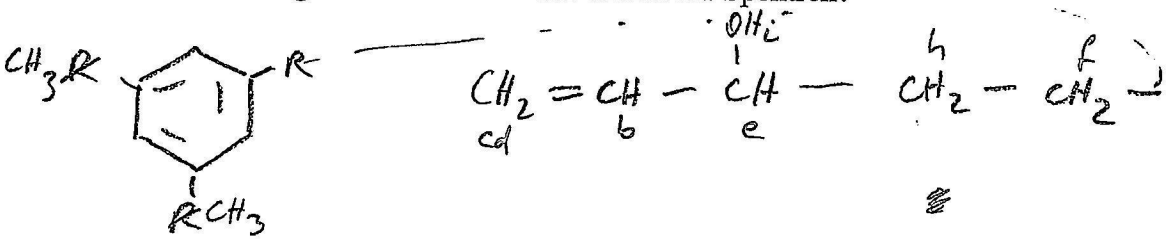
19F-Spektrum


8.4
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
f2 (ppm)
50
60
70
80
90
100
110
120
130
f1 (ppm)

Frage 3: (~~12~~ 8 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_{13}H_{18}O$.

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



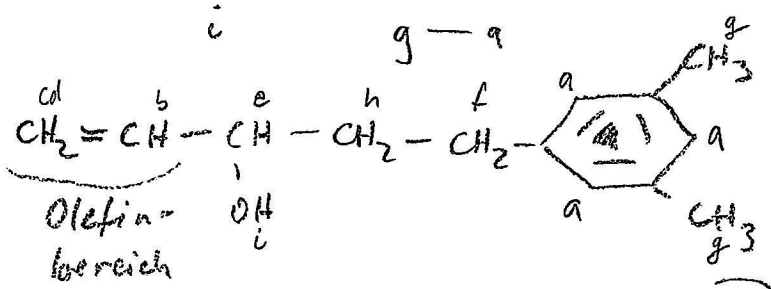
3 gleiche oder sehr ähnliche Reste

2. Erklären Sie stichpunktartig, wie Sie auf die Fragmente gekommen sind. (3 P)

COSY cd – b – e – h – f ··· a

i

g — a



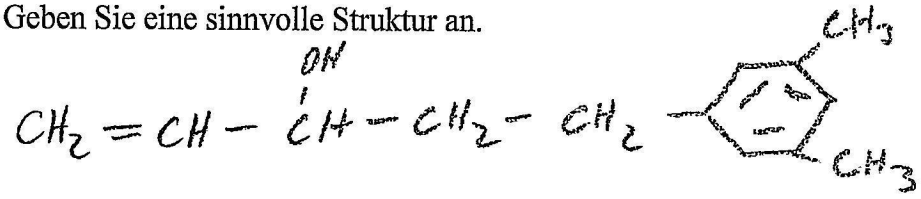
Olefin-bereich

3 sehr ähnliche Reste am Aromat → 1 Signal mit Integral = 3

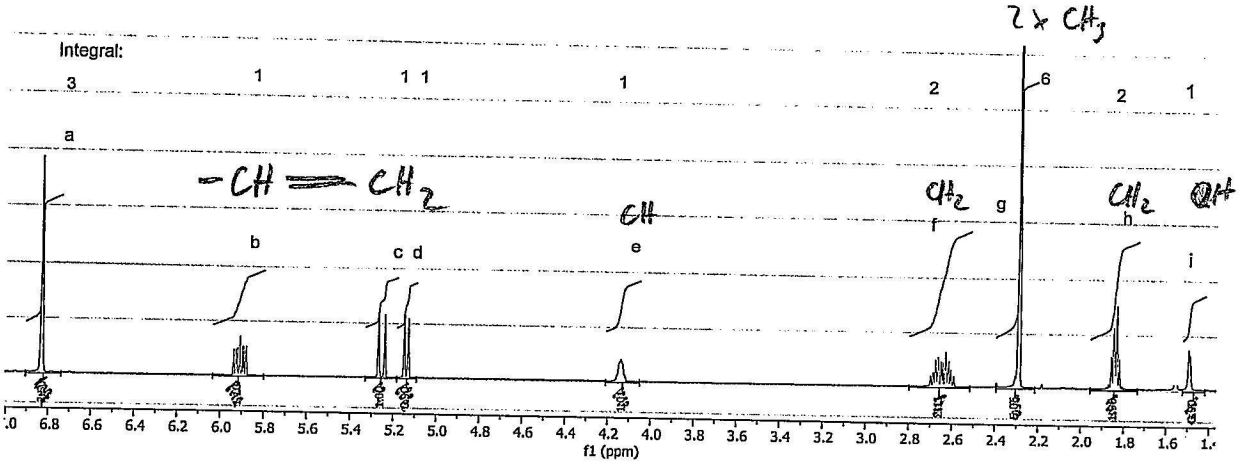
hsqc: i = OH, da kein Peak zu Kohlenstoff

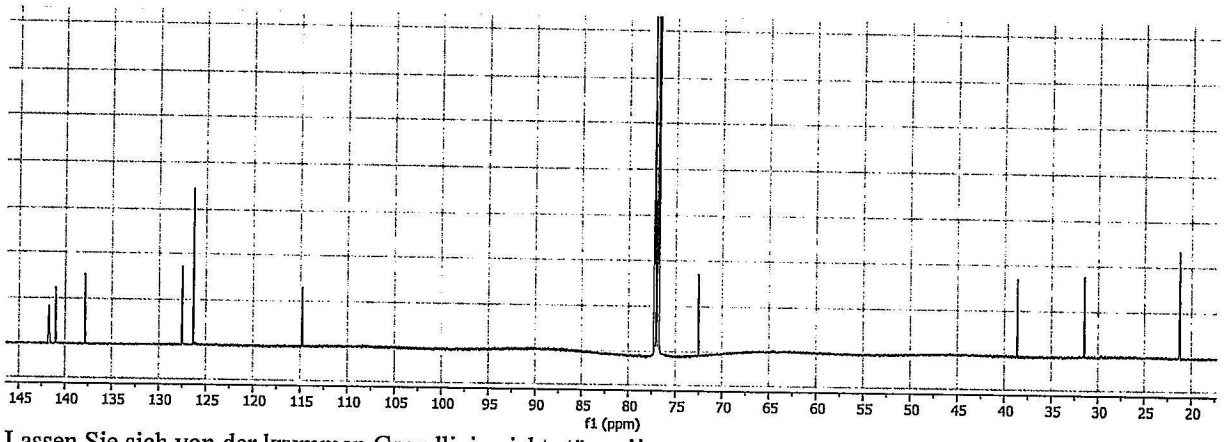
c+d am gleichen C

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

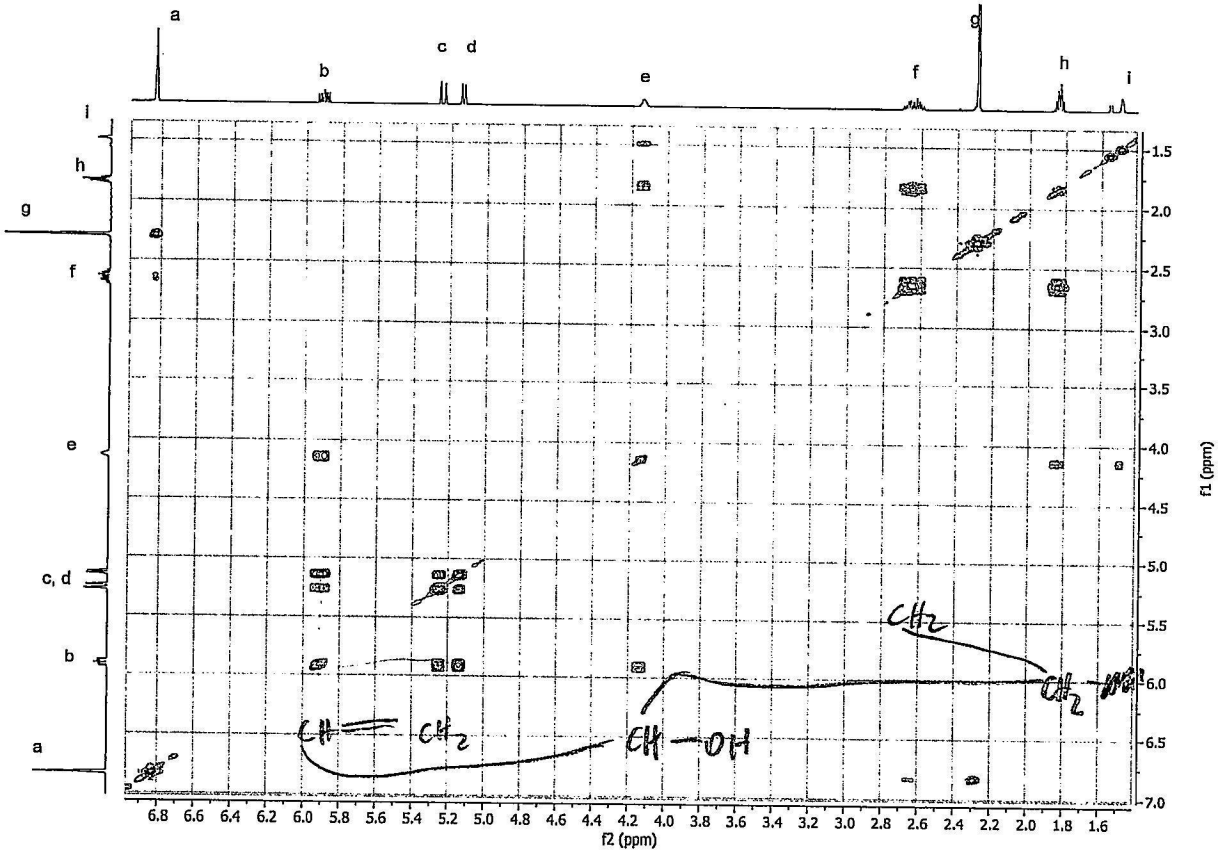


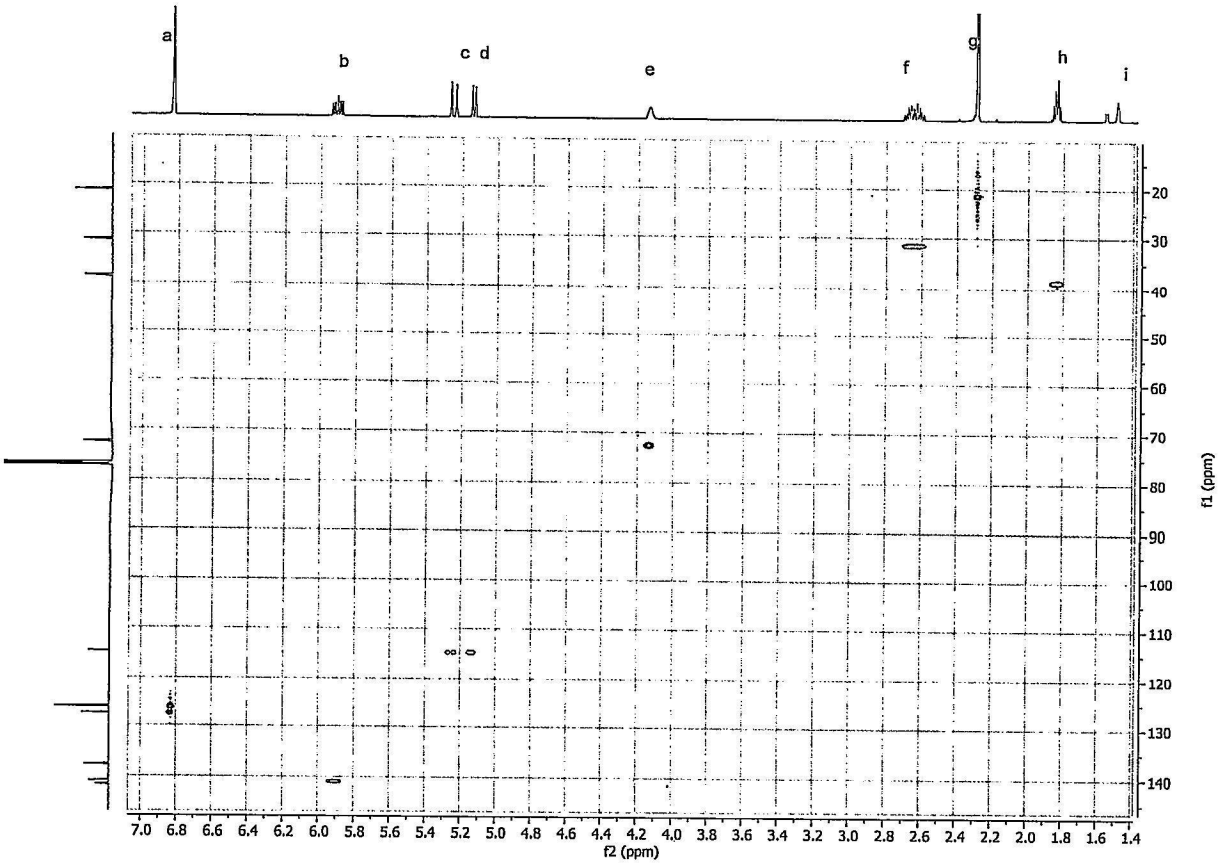
~~4. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen (2 P)~~

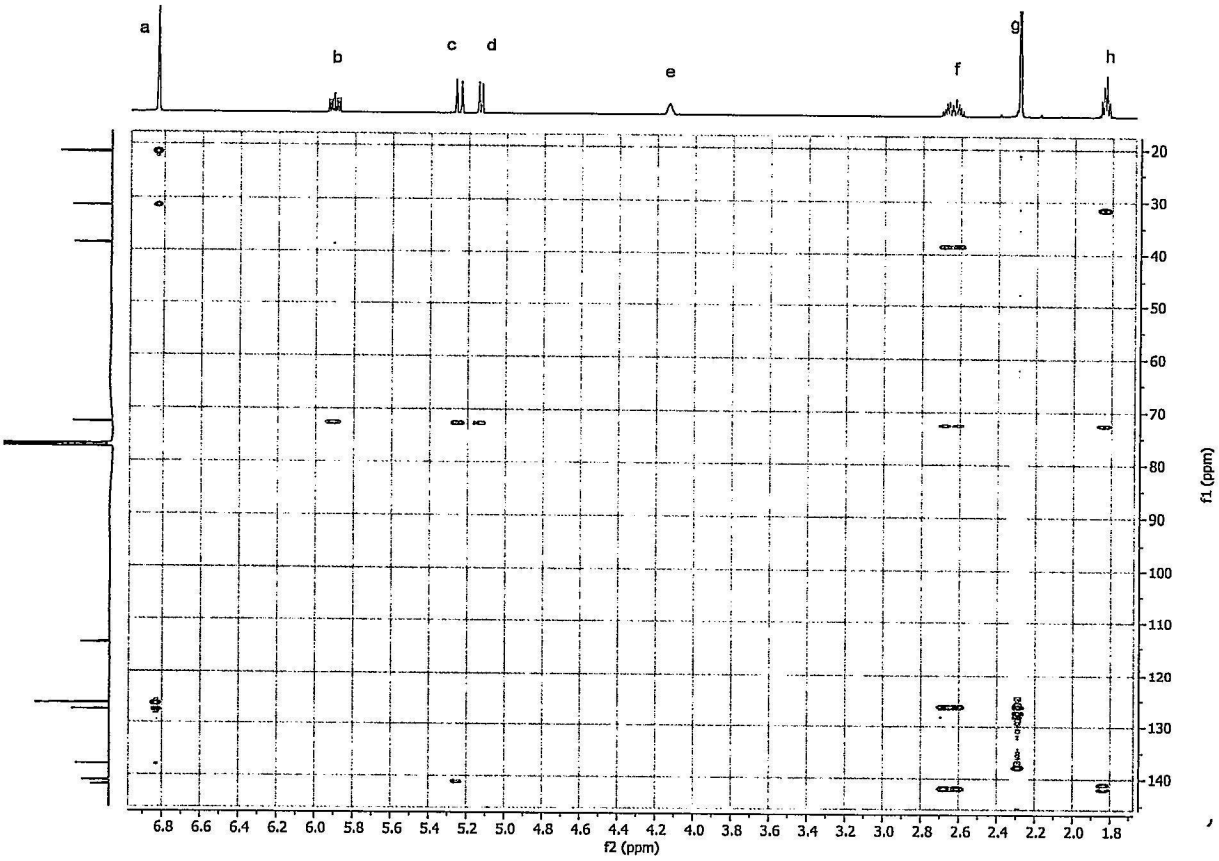




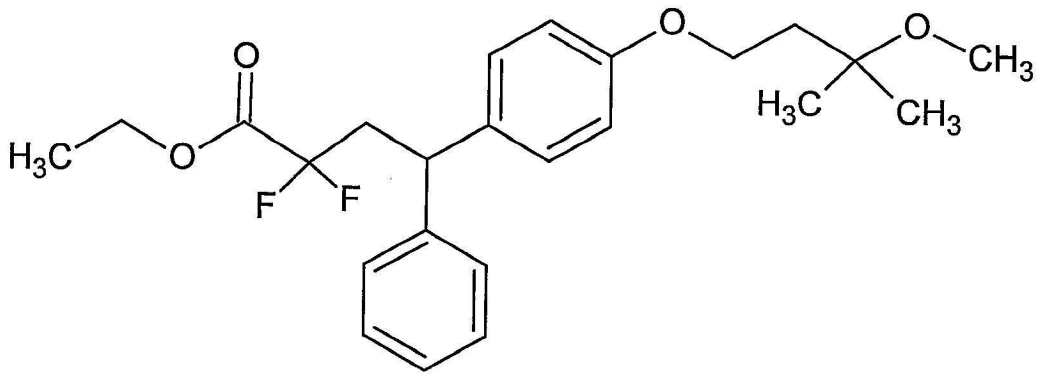
Lassen Sie sich von der krummen Grundlinie nicht stören !!

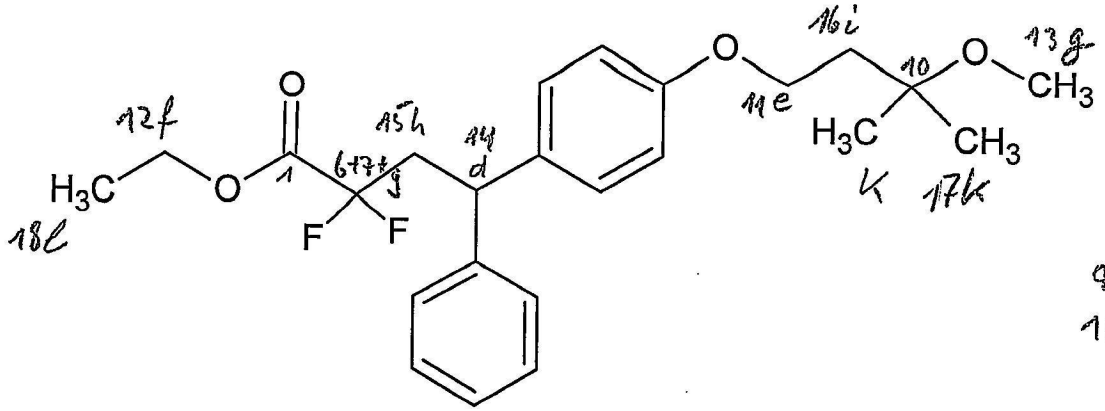



a
b
c d
e
f
g
h
i
f1 (ppm)
f2 (ppm)


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

Frage 4: (14 Punkte)





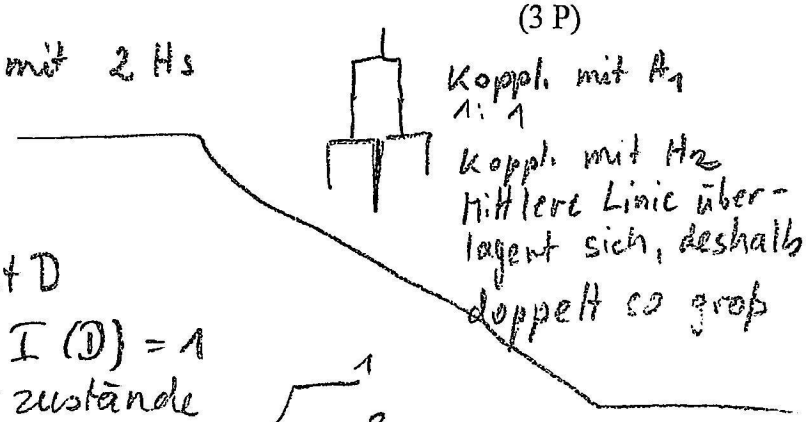
quart.
10

1. Ordnen Sie alle nicht aromatischen Signale zu.
   (11 P)
   (Die beiden Strukturen sind nur da, falls Sie eine verschmieren)

2. In den Spektren gibt es 2 verschiedene Triplett-Arten:
   Signal im 19F-Spektrum: Triplett mit Intensität 1:2:1
   Signal im 13C-Spektrum: Triplett mit Intensität 1:1:1.

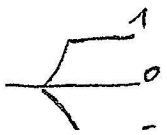
   Wie/warum kommt es zu diesen beiden verschiedenen Intensitätsverhältnissen?
   (3 P)

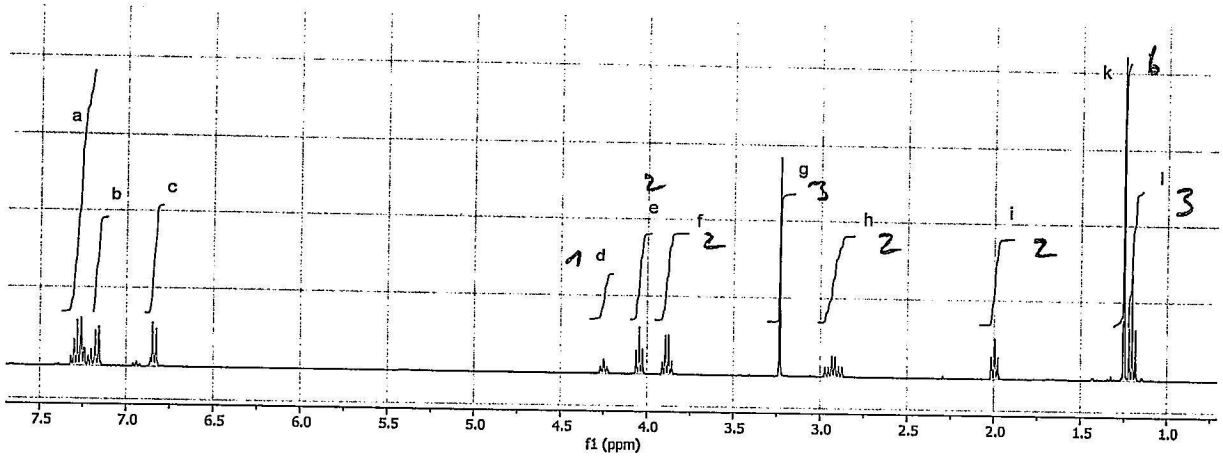
1:2:1 F koppelt mit 2 Hs

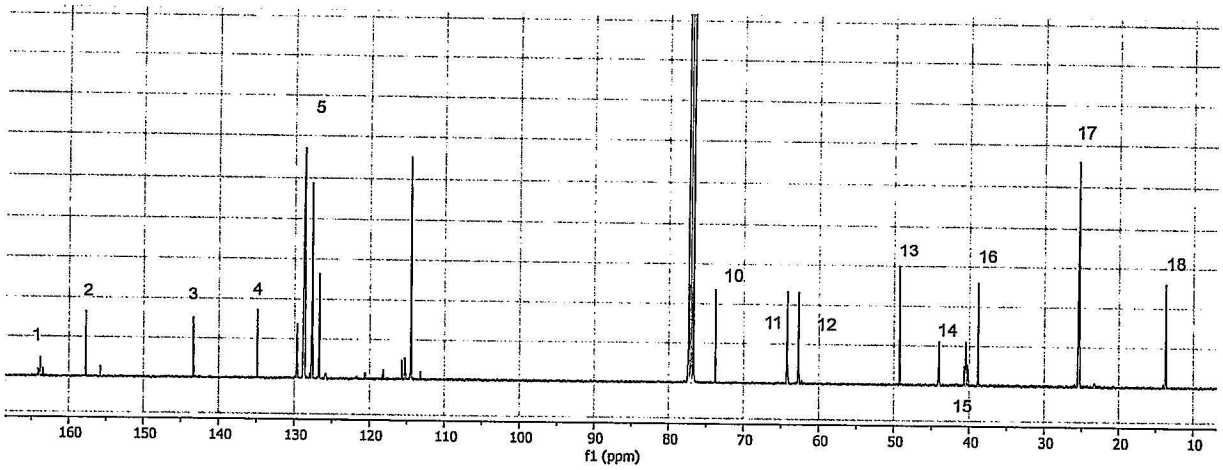


1:1:1 C koppelt mit D

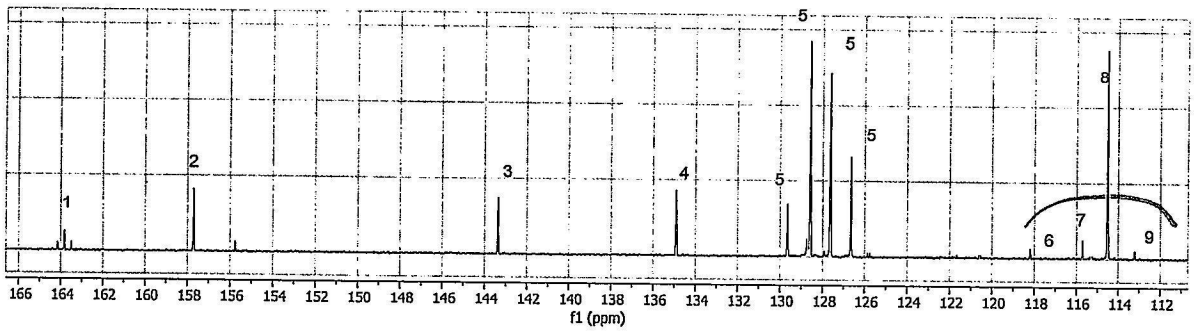
Spinquantenzahl I (D) = 1
= 3 Energiezustände
→ 3 gleich große Signale

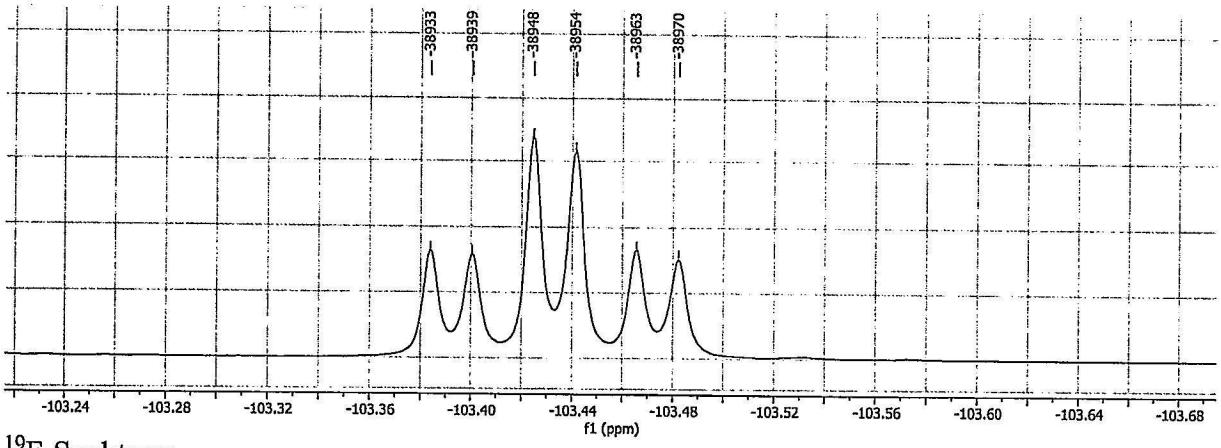




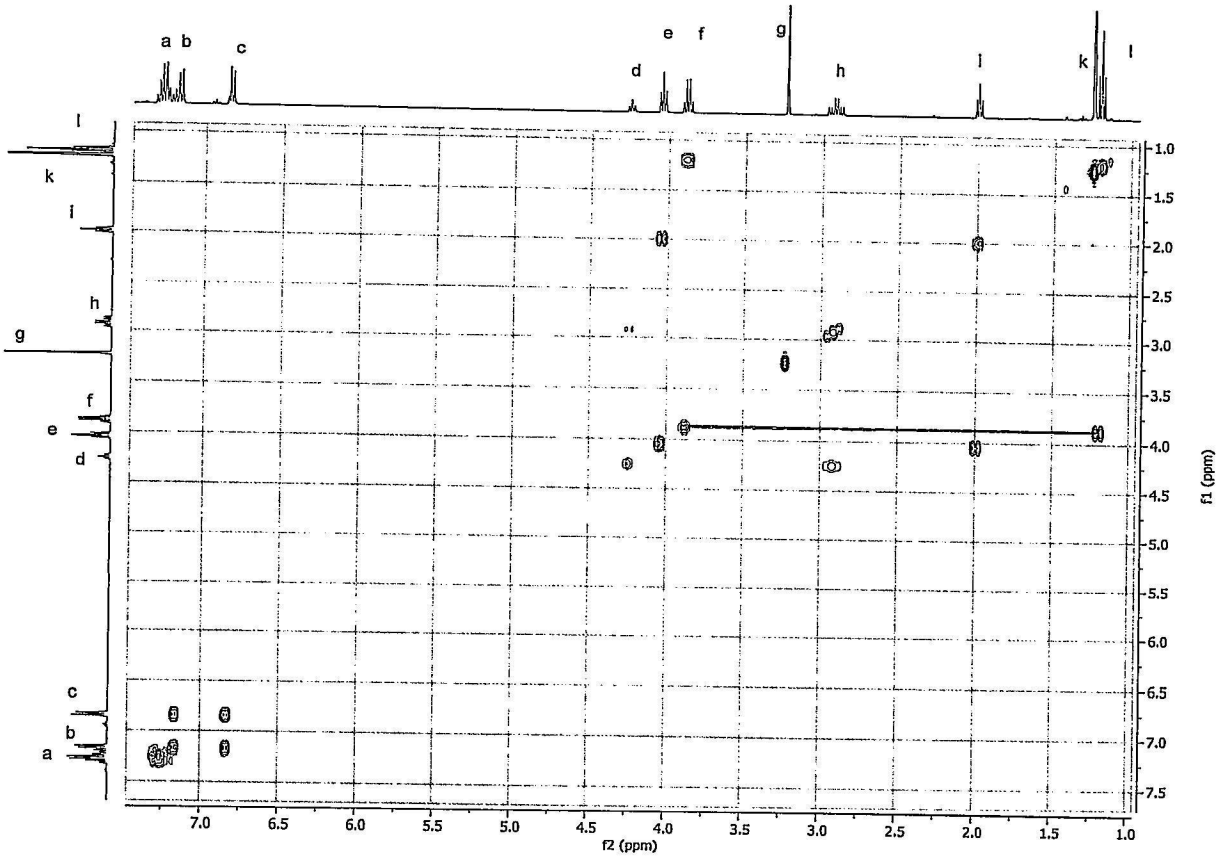


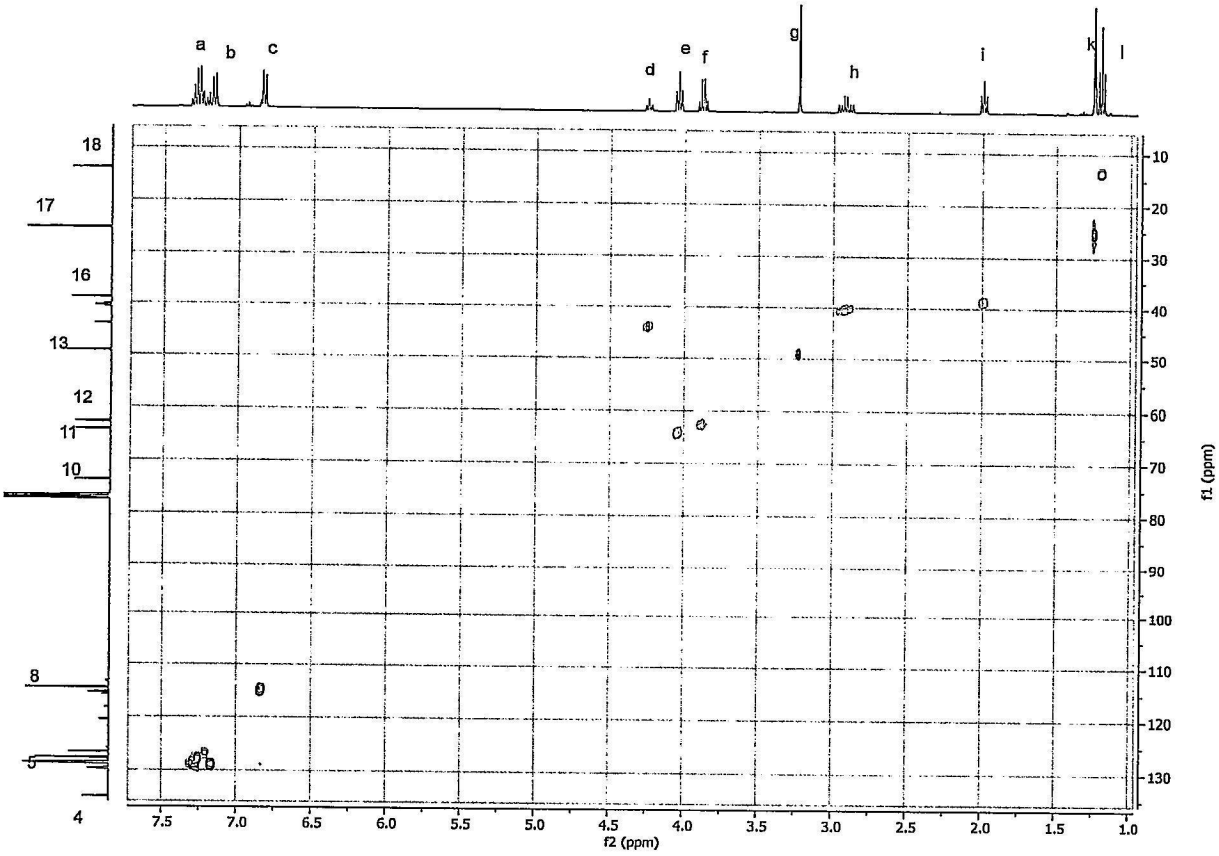
Vergrößerungen:

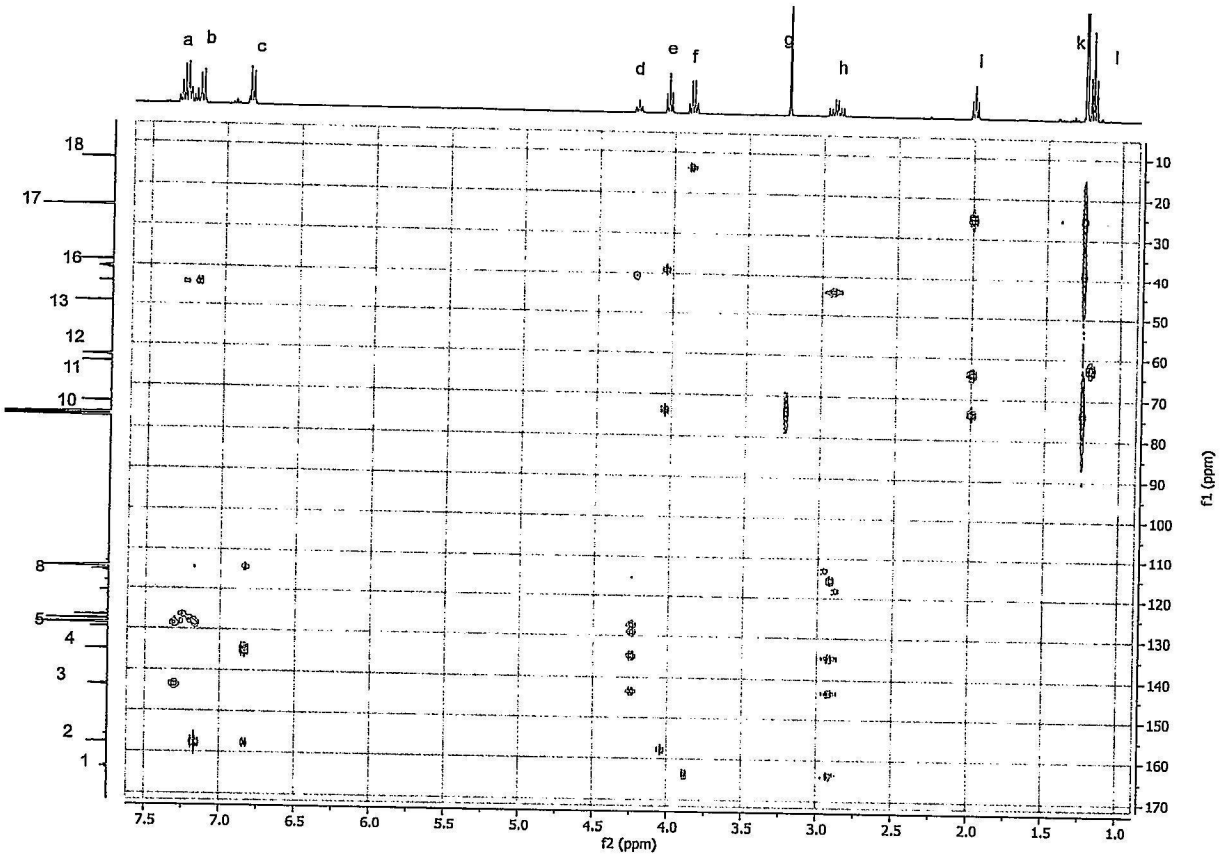




^{19}F-Spektrum


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

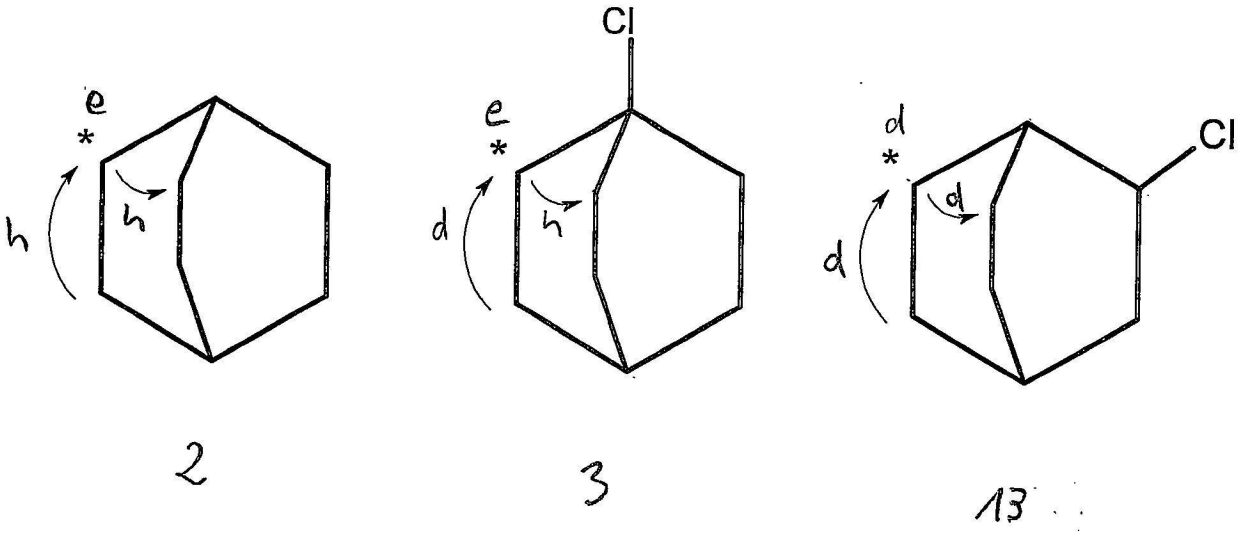

a b c d e f g h i k l
18 17 16 13 12 11 10 8 4
f2 (ppm)
f1 (ppm)


a b c d e f g h i k l
18
17
16
13
12
11
10
8
5
4
3
2
1
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
f2 (ppm)
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170
f1 (ppm)

Frage 5: Theorie (24 Punkte)

1. Bestimmen Sie, ob die Protonen der mit * gekennzeichneten CH_2-Guppen homotop, enantiotop oder diastereotop sind.
   Bestimmen Sie, ob die mit. Pfeil gekennzeichneten Guppen homotop, enantiotop oder diastereotop sind. (3 P)

   Wieviele Signale erwarten Sie im ^{1}H-Spektrum (3 P)



2. Probenvorbereitung:
   a) Warum verwendet man deuterierte Lösungsmittel
      2 Gründe, mit Erklärung (4 P)
   b) Warum muß man eine bestimmte Füllhöhe einhalten? (2 P)
   c) Was muß man tun, wenn man nur sehr wenig Substanz hat, um ein gutes Spektrum zu bekommen? (3 P)

a) - Signal im ^{1}H von Lösungsmittel möglichst klein
   → überdeckt keine anderen Signale
   - Lock-Signal : Stabilisierung / Kontrolle der Stabilität des Magnetfeldes

b) Homogenität des Magnetfeldes innerhalb des Meßbereichs.
   keine Übergänge Glas-Lsg bzw Lsg-Luft

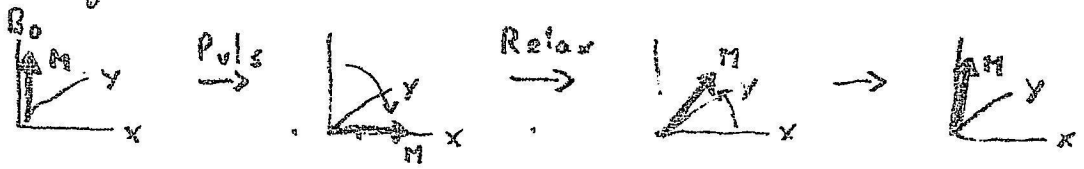
c) • lange Messen
   • höhere Feldstärke
   • FID mit e-Fkt multiplizieren

3. Zeichnen Sie ein Spektrum (^1H, ^{13}C (1H entk.) und ^{13}C (1H gek.)) für folgende Verbindungen:
   Erklären Sie kurz die Aufspaltung. (6 P)

	^1H	^{13}C (entk)	13C(gek)
$^{13}CHCl_3$	||	|	||
	Dublett, Aufspaltung durch ^{13}C	1H entkoppelt Singulett	Dublett, Aufsp durch 1H
$^{13}CDCl_3$	/	|||	|||
	kein 1H vorhanden	Triplett Koppl. mit D $I(D)=1$ $n \cdot 2I+1$ $1 \cdot 2 \cdot 1+1=3$	

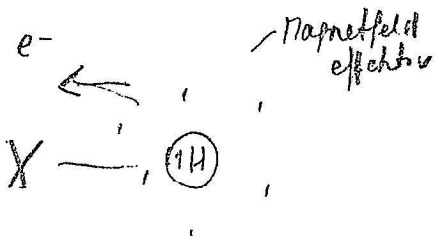
4. Was verstehen Sie unter dem Begriff ‚Relaxation' in der NMR-Spektroskopie (3 P)

Rückkehr zum Gleichgewicht
z.B. Die Kernmagnetisierung liegt im Gleichgewicht entlang der Feldrichtung B_0. Nach einem Puls kehrt die Magnetisierung langsam zurück.



5. Ein Proton sitzt in der Nähe einer e⁻-ziehenden Gruppe und kommt darum weiter links im Spektrum. Warum? Erklären Sie. (4 P)

e⁻-ziehende Gruppe X → Kern entschirmt, da e⁻-Hülle geringer



→ Magnetfeld effektiv größer

→ links im Spektrum