SS24 Name .....

Matrikelnr.....

Spektroskopie 2 (NMR)
SS 2024 Klausur

26.7.2024

Frage 1: (5 Punkte)

1. Bestimmen Sie die Struktur. SF: $C_4H_{10}S$ (1 P)
   Ordnen Sie die Signale zu.

   $\underset{b}{CH_3} - \underset{a}{CH_2} - S - CH_2 - CH_3$

2. Erklären Sie das Kopplungsmuster (1 P)
   Wie lautet die allgemeine Formel zur Berechnung der Aufspaltung?

   $2 \cdot n \cdot I + 1$ n = Anzahl Nachbarn $I(^1H) = 1/2$ Spin-quantenzahl

   CH_3: 2 H als Nachbarn $2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1 = 3$ Trip.

   CH_2: 3 " $2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1 = 4$ Quartett

3. Bestimmen Sie die Kopplungskonstente (mit Einheit) (1 P)

   $J_{ab} = 7{,}4$ Hz

4. Welche Bedeutung und welche Einheit haben die Zahlen (1 P)
   a) Unten auf der Achse ppm
   b) Oben über den Peaks. Hz Verschiebung

   Wie kann man diese beiden Zahlen ineinander umrechnen. Welche Größe ergibt sich daraus? Rechnen Sie diese Größe in diesem Beispiel aus.

   Frequenz des Protonenkanals · 2,55 ppm = 1018 Hz

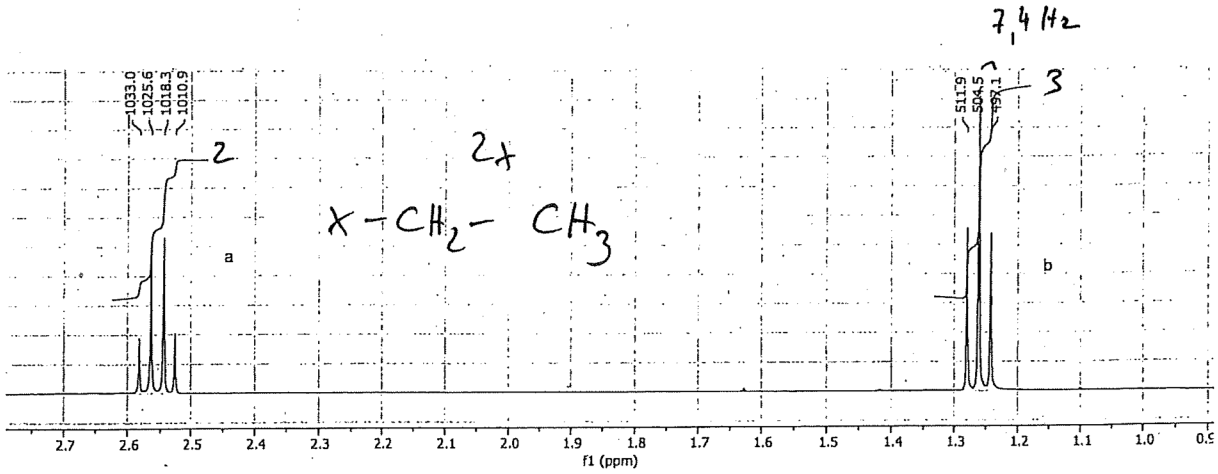
   400 MHz ⇐ 1 ppm = 400 Hz

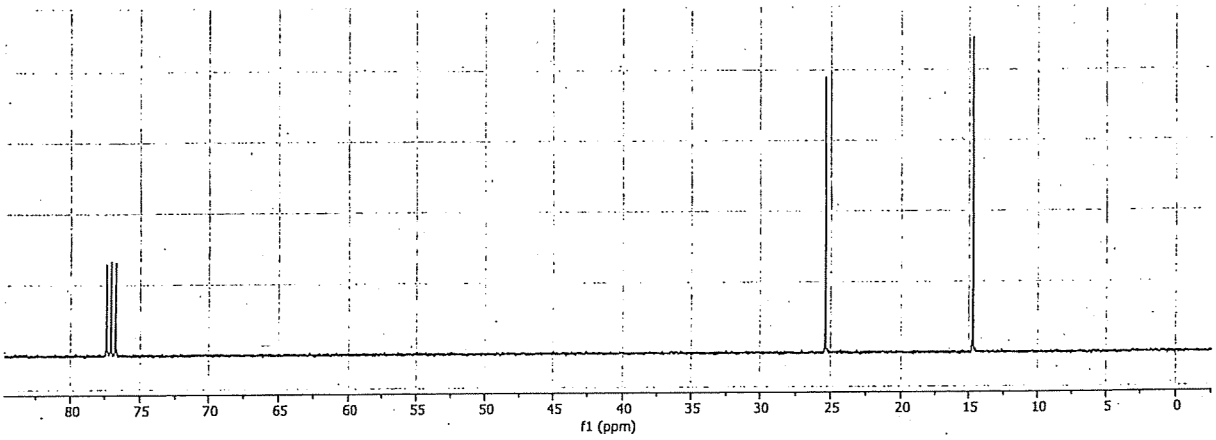
5. Im 13C-Spektrum sieht man das Lösungsmittel (CDCl3) bei ca. 77 ppm.
   Warum ist es in ein Triplett aufgespaltet? (1 P)

   $CDCl_3$ Anzahl Nachbarn = 1

   $I(D) = 1$

   $\Rightarrow 2 \cdot 1 \cdot 1 + 1 = \underline{\underline{3}} \rightarrow$ Trip.


7,4 Hz
1033.0
1025.6
1018.3
1010.9
2
2x
X-CH2-CH3
a
511.9
504.5
497.1
3
b
2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9 1.8 1.7 1.6 1.5 1.4 1.3 1.2 1.1 1.0
f1 (ppm)


80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0
f1 (ppm)

Frage 2: (17 Punkte)

Auf Seite 4 sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_5H_{12}N_2O_2$.

$1 + \frac{1}{2}(10 - 12 + 2) = 1$

Hinweis: Das Lösungsmittel ist D2O. Dadurch tauschen -OH und -NH2-Gruppen aus und sind nicht im Protonen-Spektrum sichtbar.
Wenn Sie sichtbar wären (anderes Lösungsmittel), würden Sie zusätzlich 3 Signale sehen.
5 Protonen, siehe Integrale

1. Welche Fragmente finden Sie auf Grund der Spektren? (5 P)

$-\underset{cd}{CH_2}-\underset{1}{\overset{a}{CH}}-\underset{e}{CH_2}-\underset{b}{CH_2}-$

$2 \times -NH_2$

$-COOH$

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

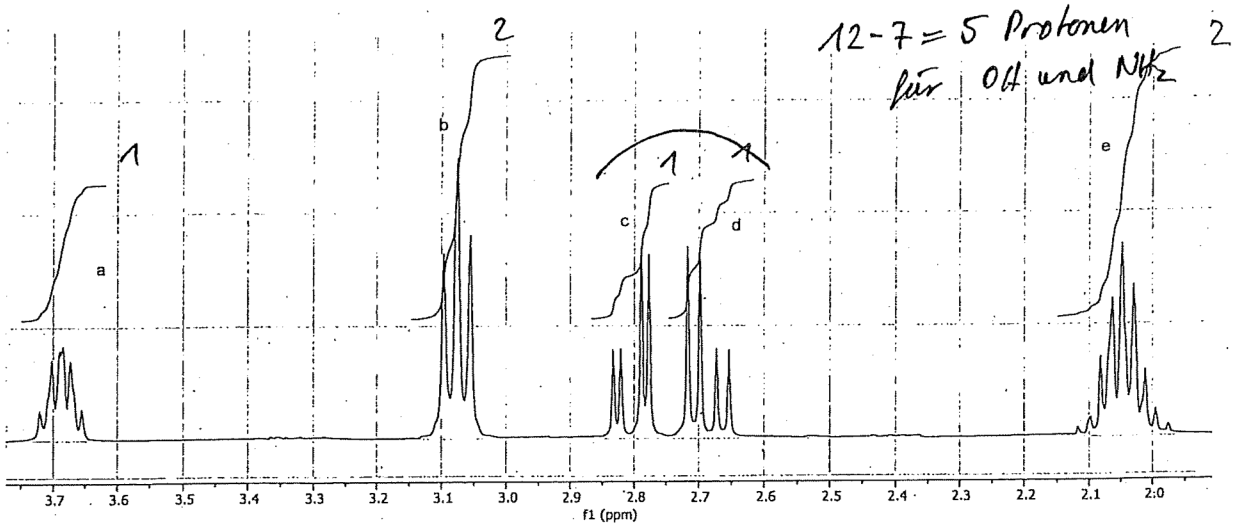
$HOOC-\underset{cd}{CH_2}-\underset{1}{\overset{a}{CH}}(NH_2)-\underset{e}{CH_2}-\underset{b}{CH_2}-NH_2$

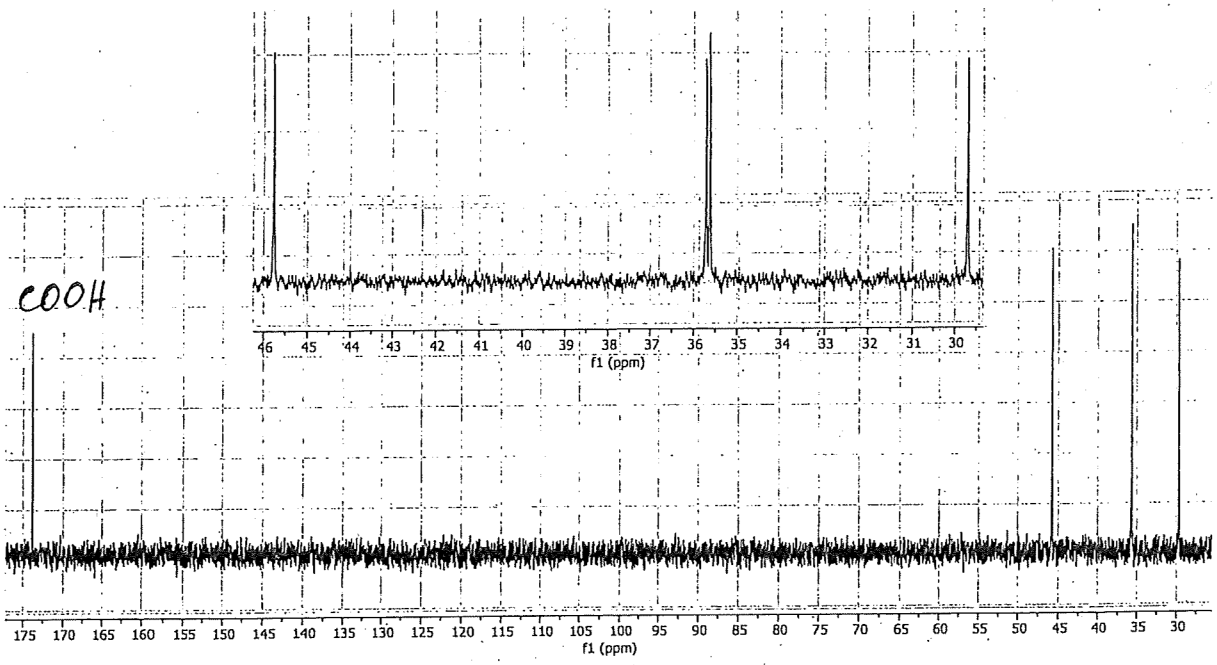
3. Ordnen Sie die im Spektrum sichtbaren Protonen zu. (1 P)

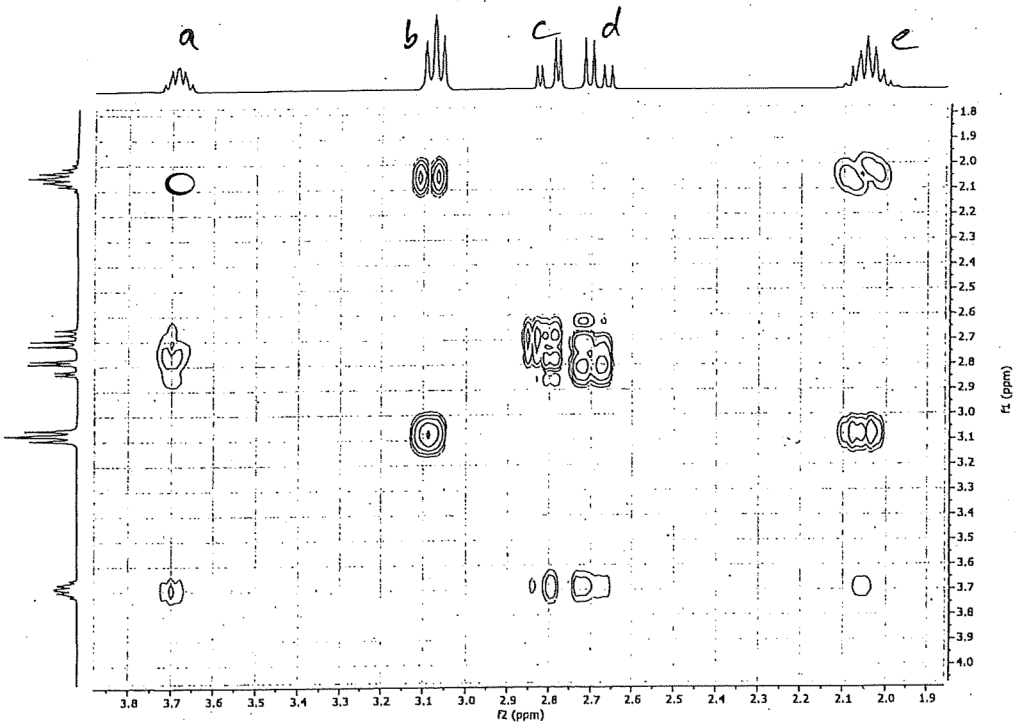
4. Bestimmen Sie das Spinsystem der Protonen. (nur sichtbare Protonen) (2 P)

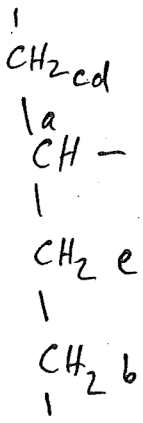
ABCDEFG

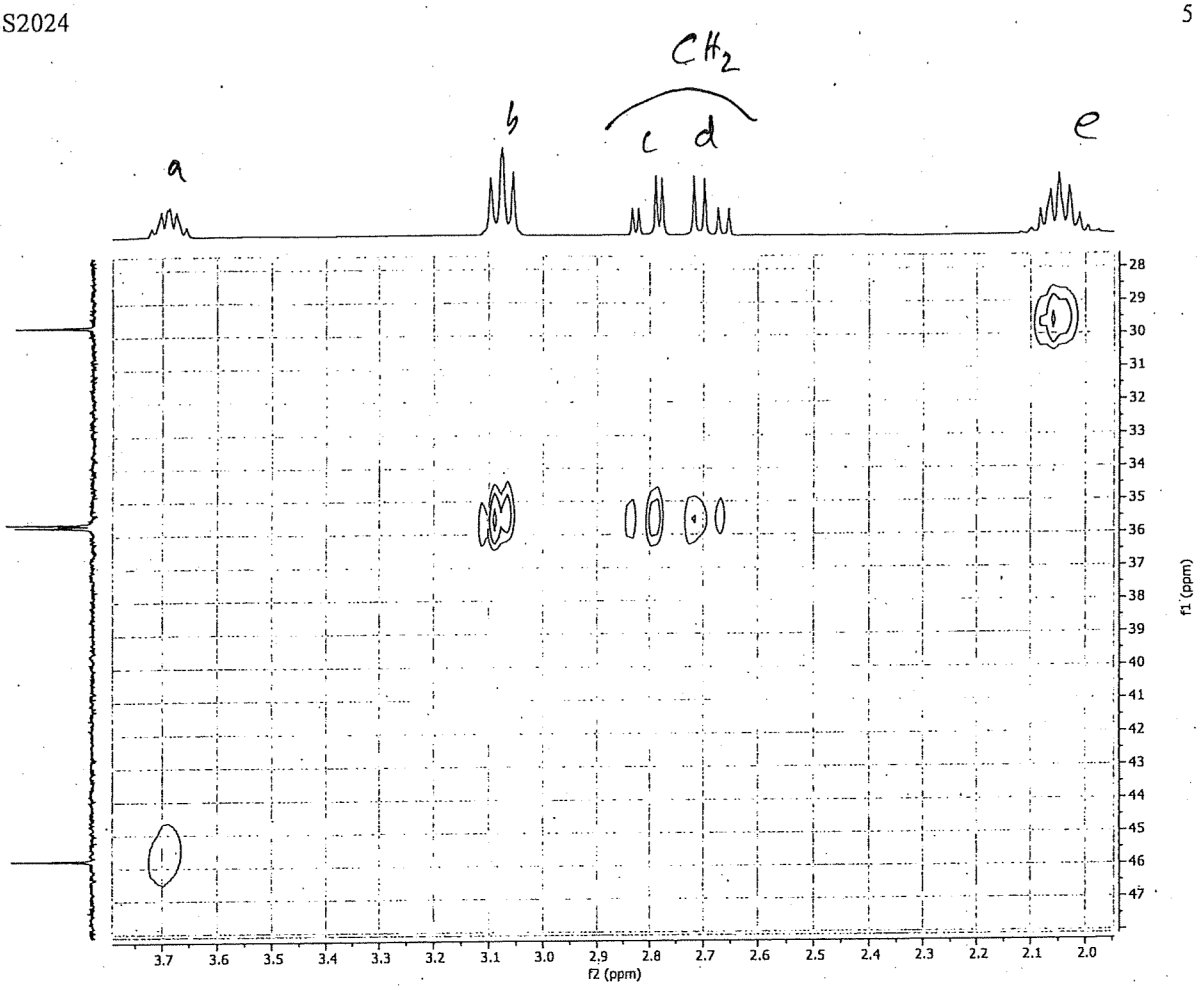
5. Zeichnen Sie einen Splittingschlüssel (Seite 6) (8 P)
Geben Sie dabei 3 Kopplungskonstanen an, die Sie sicher im Spektrum erkennen können.

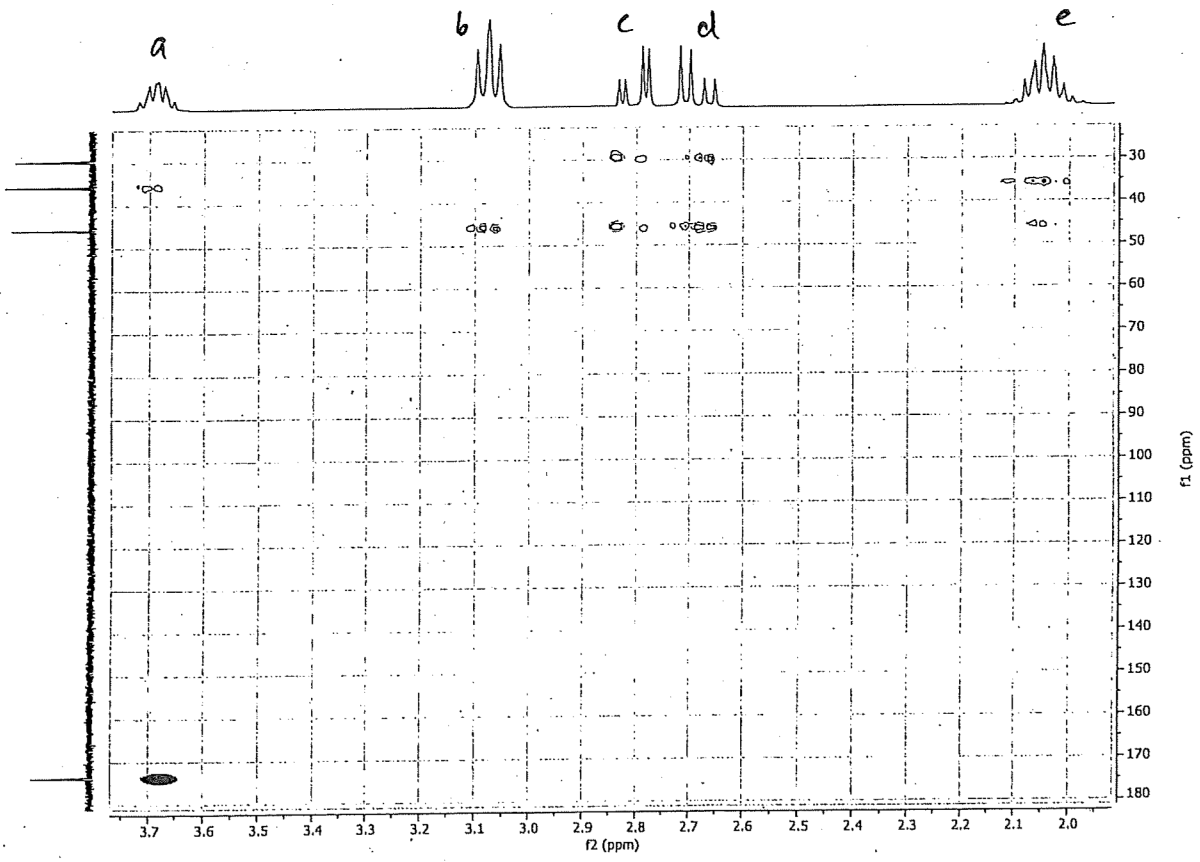

12 - 7 = 5 Protonen
für OH und NH2
2
1
2
1
1
a
b
c
d
e
f1 (ppm)

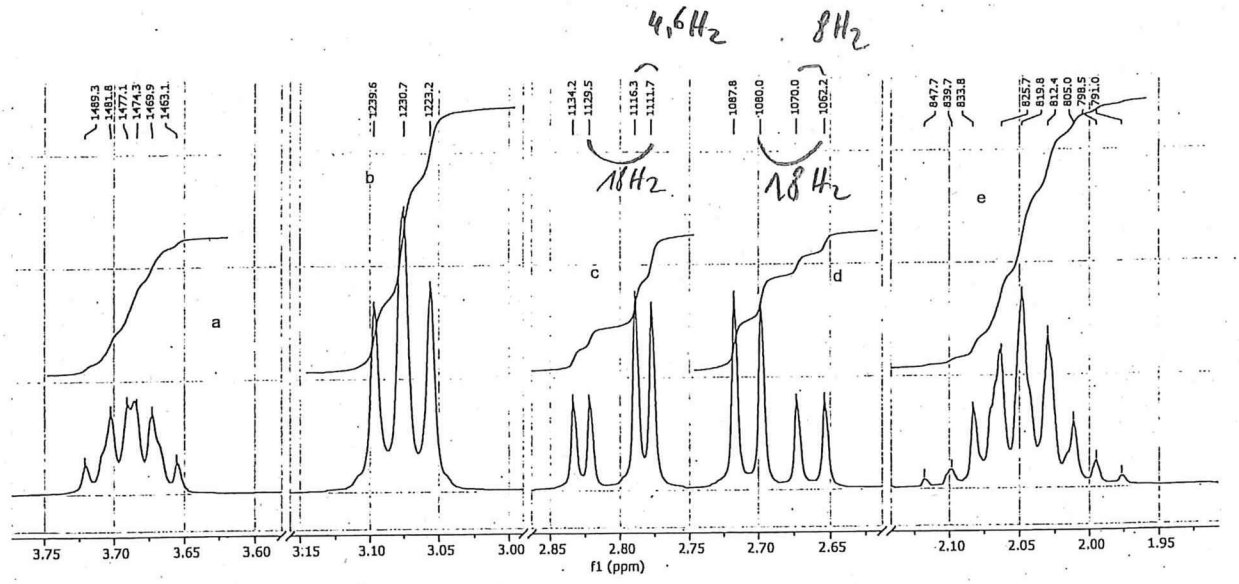

COOH
f1 (ppm)

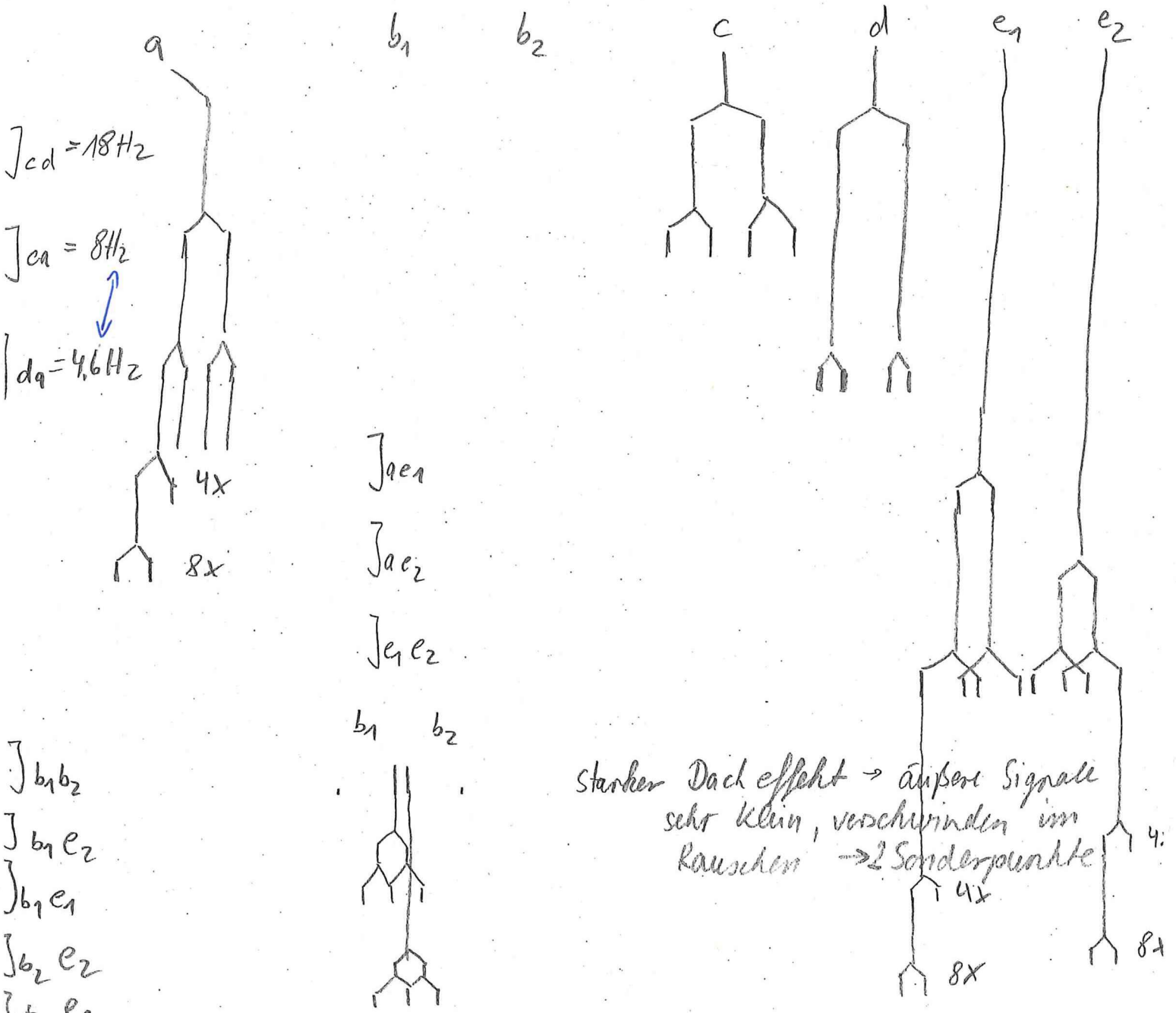

a
b
c
d
e
f1 (ppm)
f2 (ppm)


CH2 cd
a
CH —
CH2 e
CH2 b


CH2
a
b
c
d
e
f2 (ppm)
f1 (ppm)


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

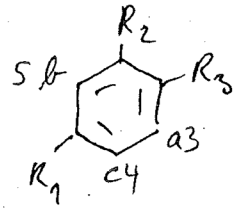

4,6 Hz
8 Hz
18 Hz
18 Hz
1489.3
1481.8
1477.1
1474.3
1469.9
1463.1
1239.6
1230.7
1223.2
1134.2
1129.5
1116.3
1111.7
1087.8
1080.0
1070.0
1062.2
847.7
839.7
833.8
835.7
815.8
812.4
805.0
798.5
791.0
a
b
c
d
e
3.75
3.70
3.65
3.60
3.15
3.10
3.05
3.00
2.85
2.80
2.75
2.70
2.65
2.10
2.05
2.00
1.95
f1 (ppm)

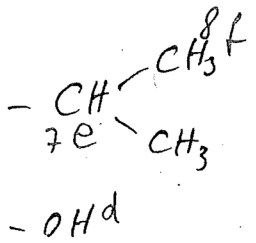

a
b1
b2
c
d
e1
e2
Jcd = 18 Hz
Jca = 8 Hz
Jda = 4,6 Hz
4x
8x
Jae1
Jae2
Je1e2
b1
b2
Jb1b2
Jb1e2
Jb1e1
Jb2e2
Starker Dacheffekt → äußere Signale sehr klein, verschwinden im Rauschen → 2 Sonderpunkte
4x
8x
4x
8x

Frage 3: (16 Punkte)

Auf folgenden Seiten sind die NMR-Spektren einer Verbindung mit folgender Summenformel abgebildet: $C_9H_{11}BrO$. $1+\frac{1}{2}(18-11-1)=4$

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

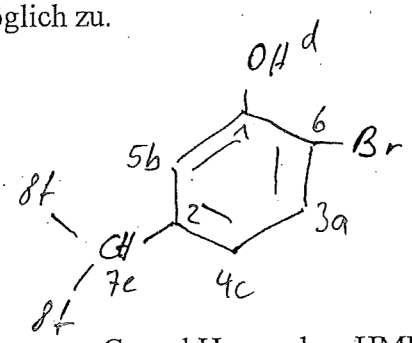




quart.:
1, 2, 6

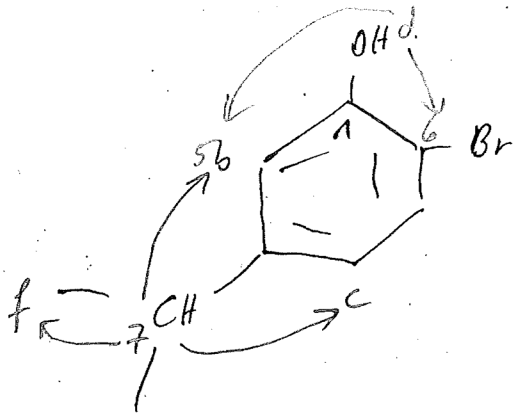
2. Ordnen Sie die Signale so gut wie möglich zu.

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



4. Ordnen Sie alle Signale zu. (8 P)

5. Zeichnen Sie die sichtbaren Kopplungen von C_7 und H_d aus dem HMBC in Ihr Molekül ein. Um welche Kopplung handelt es sich? ($^2J_{CH}$, $^3J_{CH}$) (4 P)
Zeichnen Sie das Molekül dafür neu!

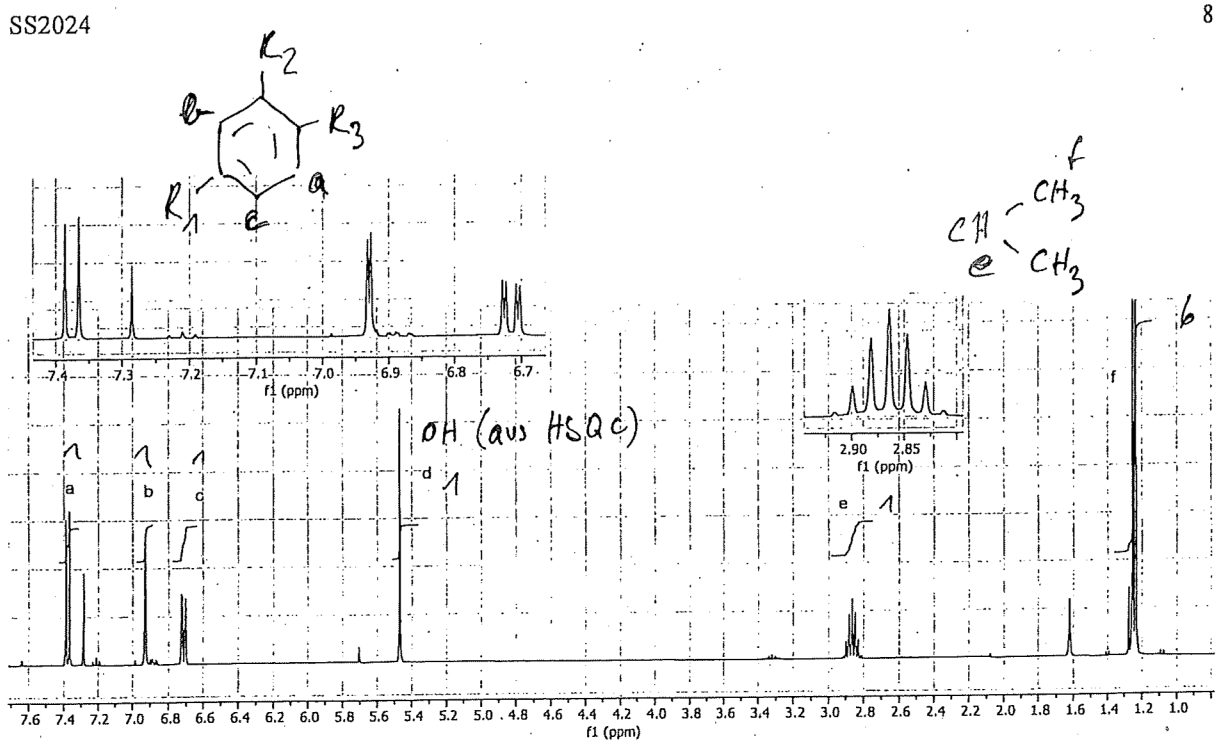


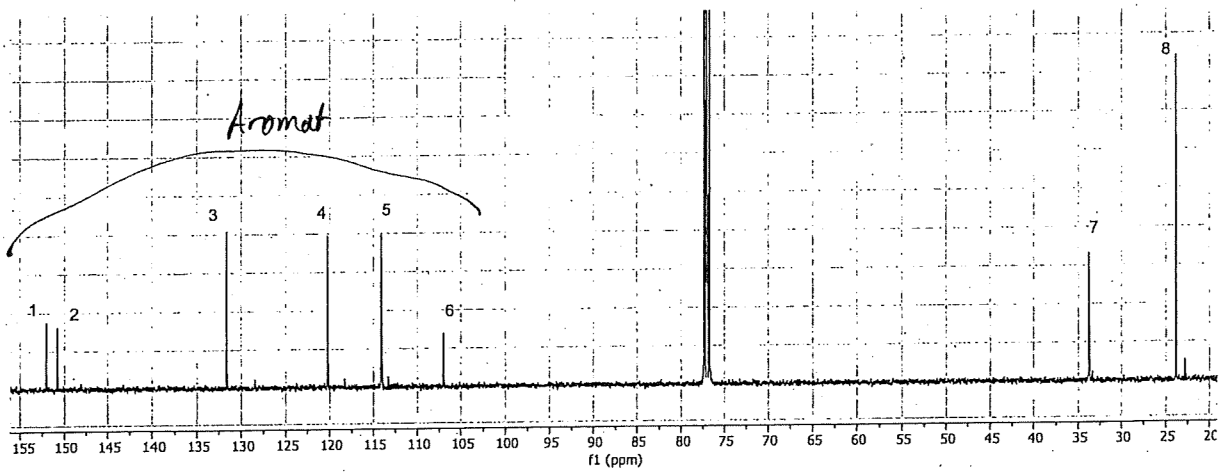
$7 \rightarrow bc$ $^3J_{CH}$

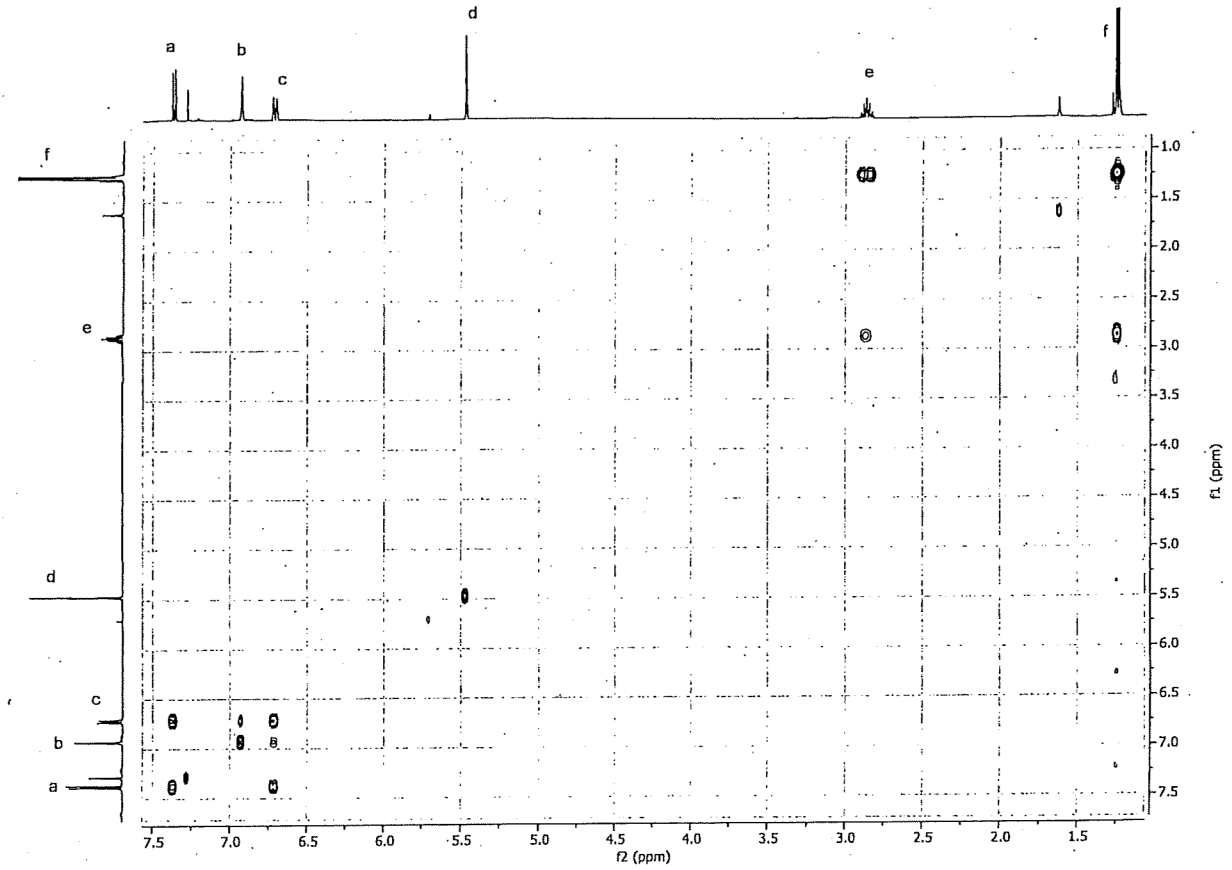
$7 \rightarrow f$ $^2J_{CH}$

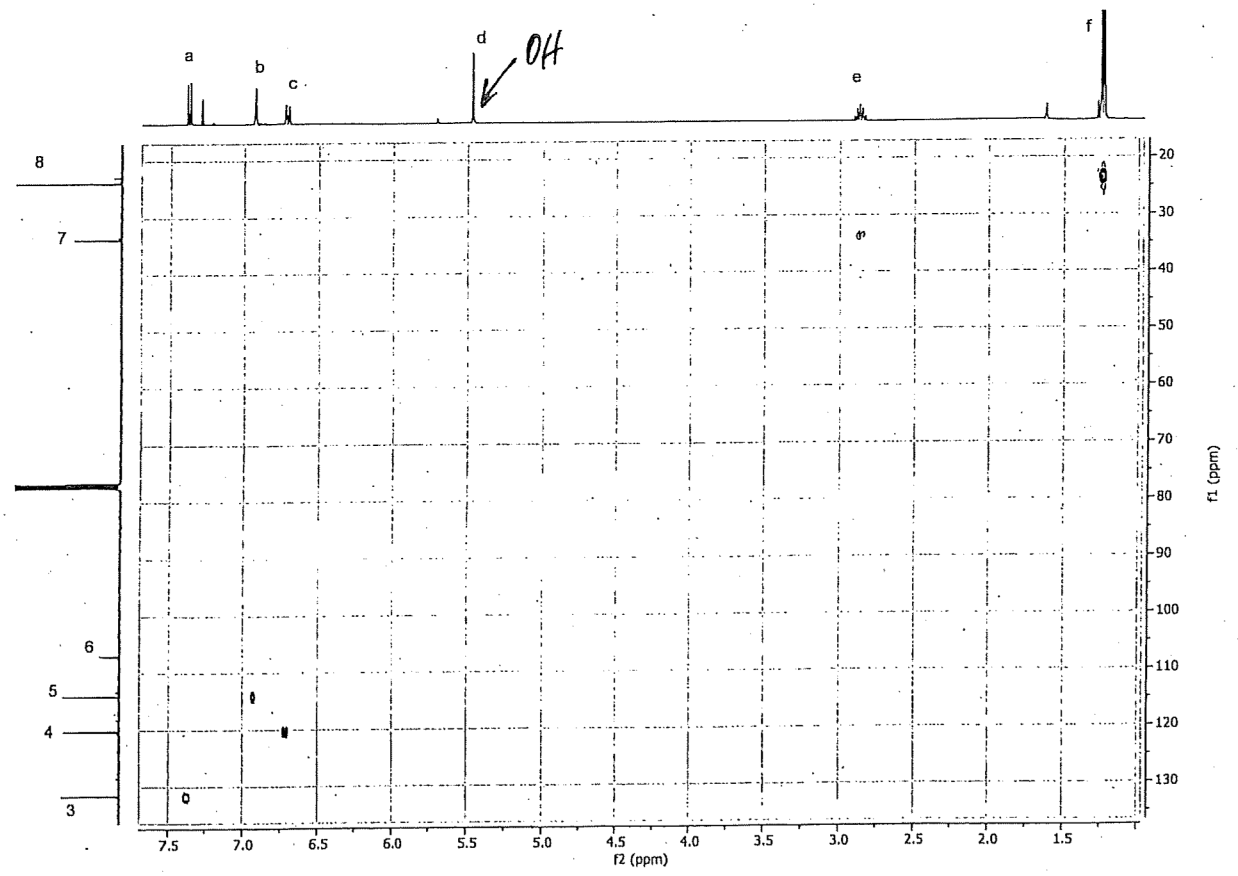
$d \rightarrow 1$ $^2J_{CH}$

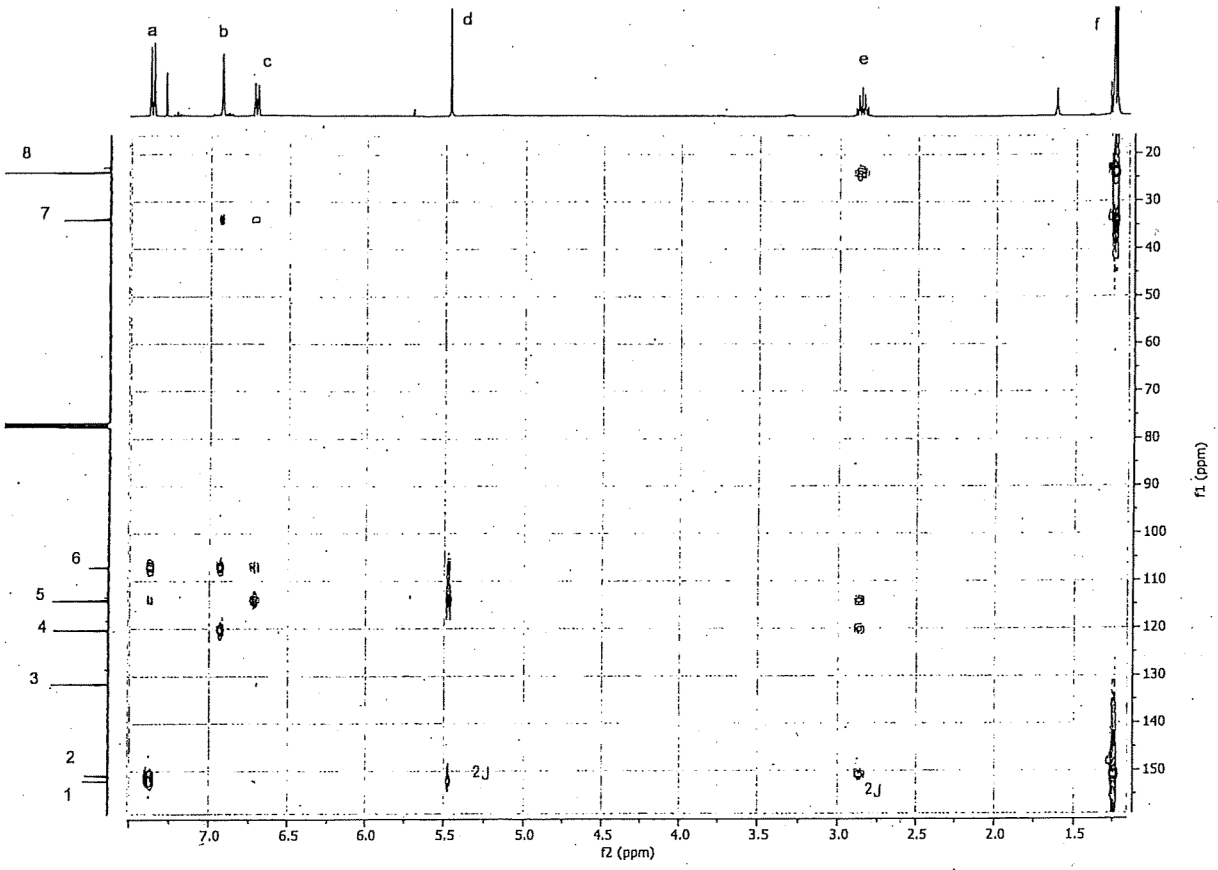
$d \rightarrow 5,6$ $^3J_{CH}$


R2
R3
R1
a
b
c
d
e
f
CH
CH3
CH3
OH (aus HSQC)
a
b
c
d
e
f
f1 (ppm)

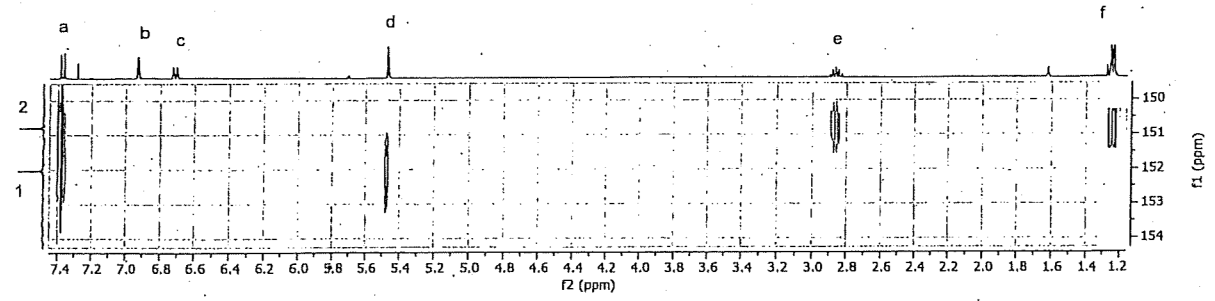

Aromat
1
2
3
4
5
6
7
8
f1 (ppm)


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


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



Vergrößerung

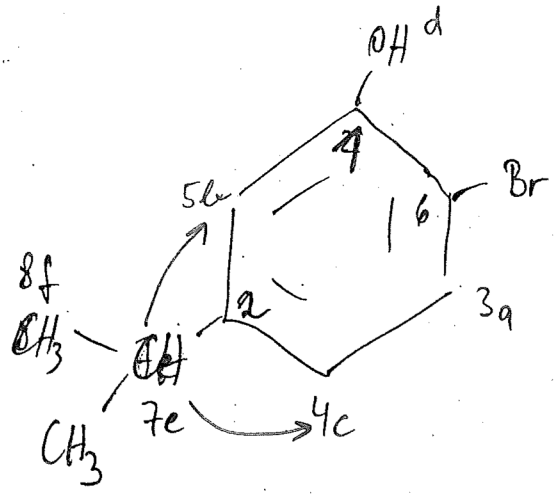


2 → a, e, f

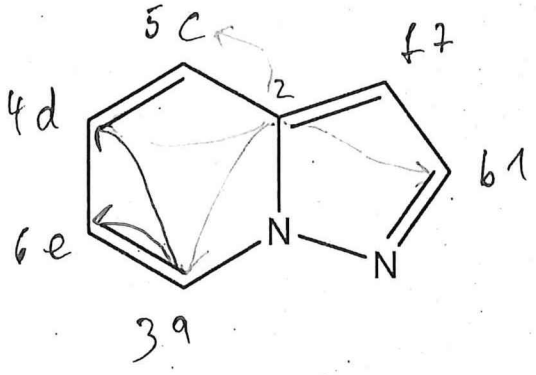
1 → a, d

6 → a, b, c, d

7 → b, c



Frage 4: (12 Punkte)

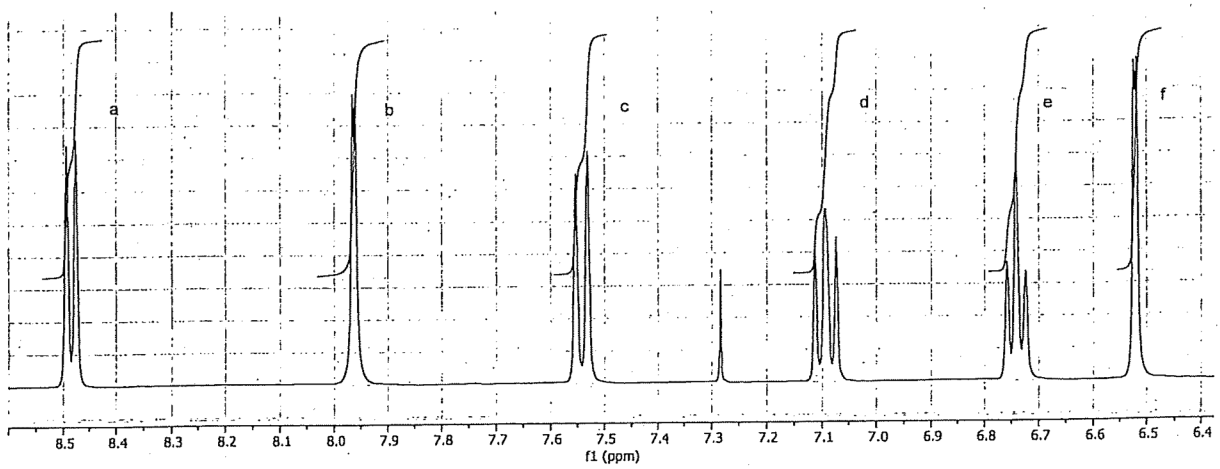


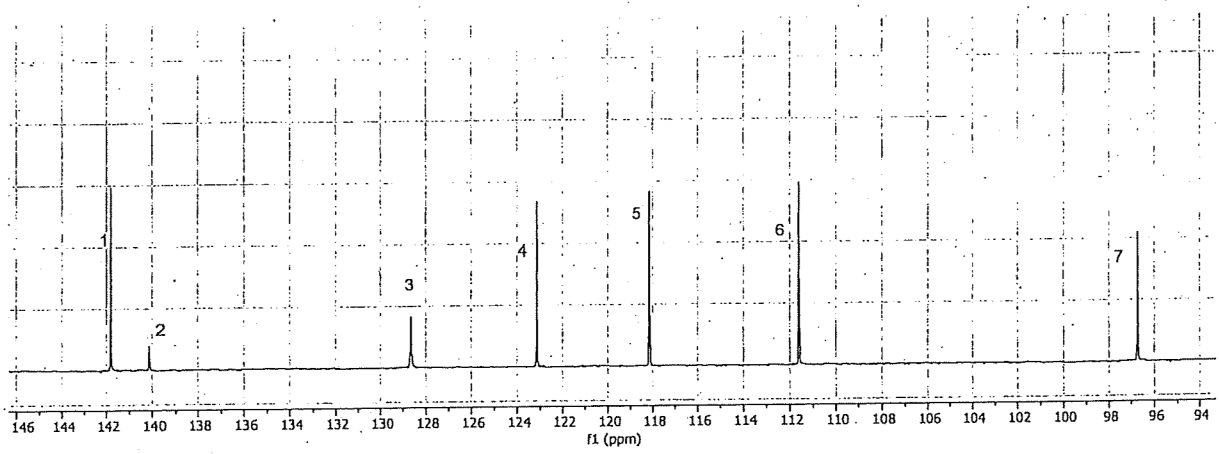
quart
2

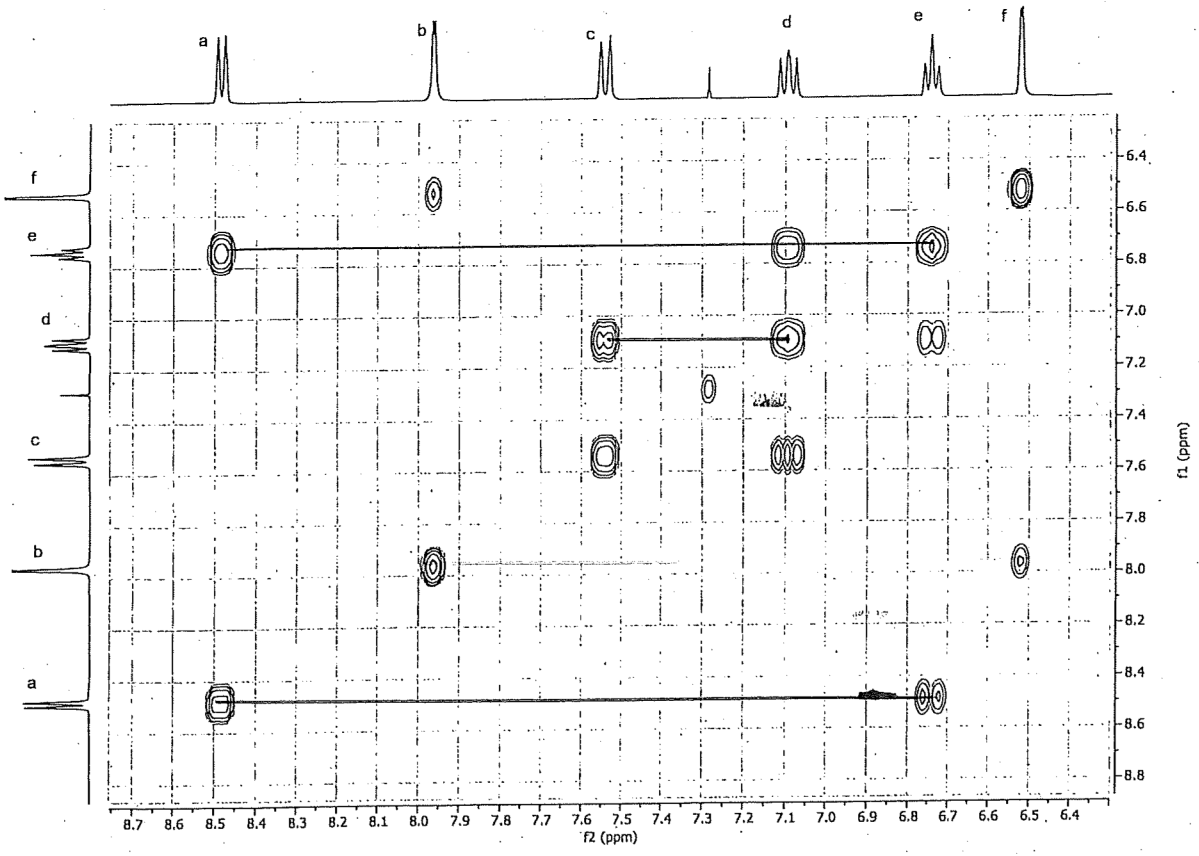
1. Ordnen Sie die alle Signale zu. (7 P)

2. Zeichnen Sie im HMBC für die C-Atome 2 und 3 sichtbare Kopplungen in Ihr Molekül ein.
   HMBC: Füllen Sie für diese C-Atome folgende Tabelle aus. (5 P)

13C	1H	$^{n}J_{CH}$
2	a, b, d	$^{3}J_{CH}$
	c, f	$^{2}J_{CH}$
3	a	^{1}J
3	d	$^{3}J_{CH}$
	e	$^{2}J_{CH}$

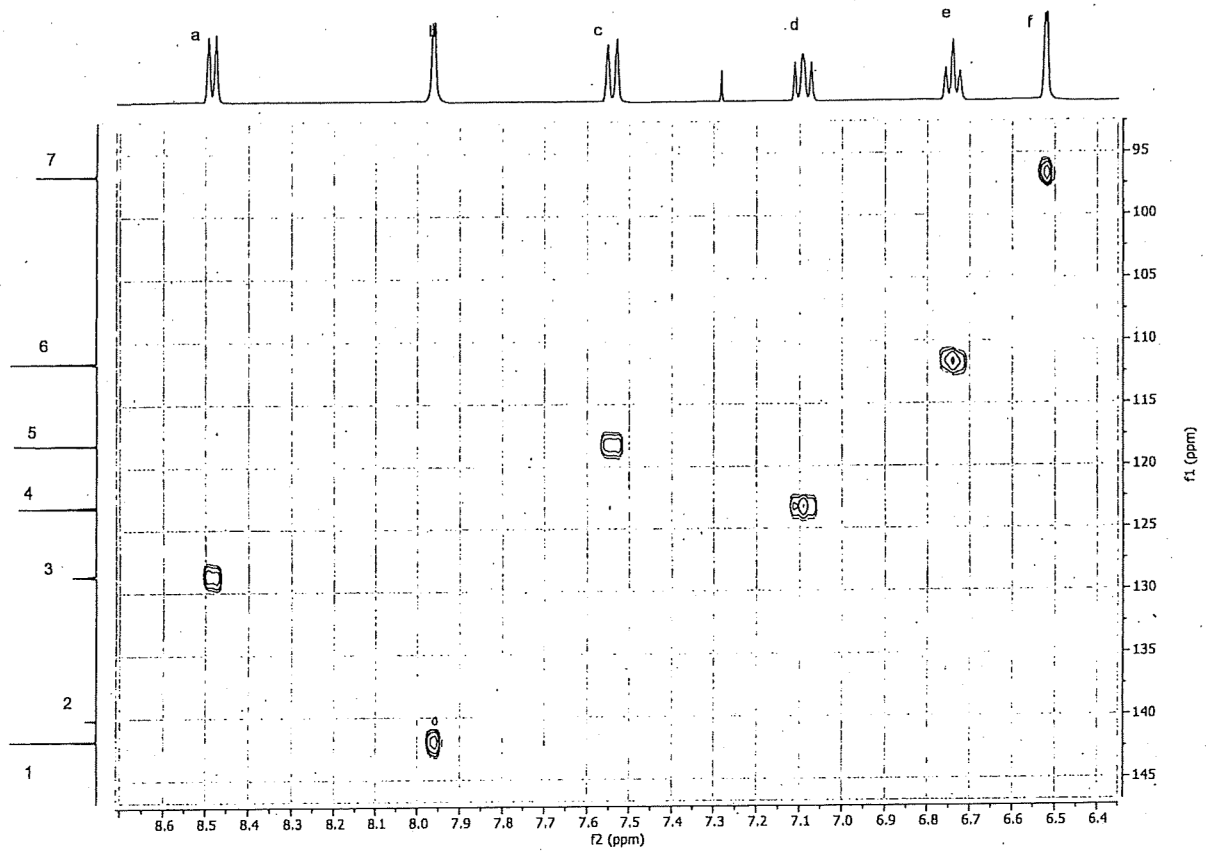

a
b
c
d
e
f
8.5 8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0 6.9 6.8 6.7 6.6 6.5 6.4
f1 (ppm)

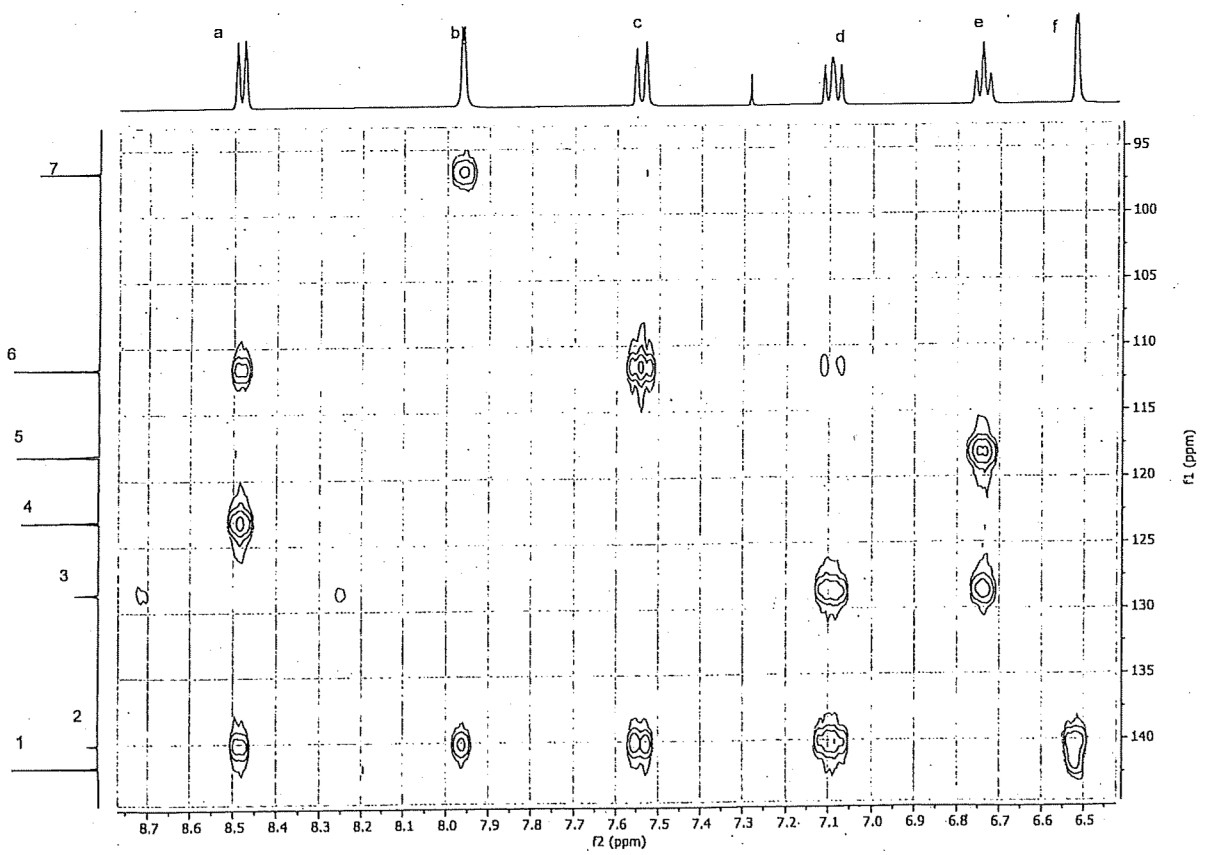

1
2
3
4
5
6
7
146 144 142 140 138 136 134 132 130 128 126 124 122 120 118 116 114 112 110 108 106 104 102 100 98 96 94
f1 (ppm)


a
b
c
d
e
f
6.4 6.6 6.8 7.0 7.2 7.4 7.6 7.8 8.0 8.2 8.4 8.6 8.8
f1 (ppm)
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 7.0 6.9 6.8 6.7 6.6 6.5 6.4
f2 (ppm)

a-e-d
|
c

b-f





2 → a, b, c, d,

3 → a (^1J)

d, e