

Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (1)

1. Kerne haben drei wichtige Eigenschaften: Masse m , Ladung Q und Eigendrehimpuls p .

Kernsorte	Spin	natürliche Häufigkeit	Gyromagnet. Verhältnis γ [Tsec] ⁻¹
¹ H	1/2	100%	$26,7 \cdot 10^7$
¹⁵ N	1/2	0,4%	$-2,7 \cdot 10^7$
¹⁹ F	1/2	100%	$25,2 \cdot 10^7$

Berechnen Sie die Masse (in kg), die Ladung (in C) und den Eigendrehimpuls (in Jsec) aller in der Tabelle angegebenen Kerne. $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C; $u \approx m_p \approx m_n = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg; $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Jsec; $1T = 1$ Vsec/m²; $1J = 1$ VAsec.

2. Aus Eigendrehimpuls p eines Kerns und dessen gyromagnetischem Verhältnis lassen sich die Werte für das Magnetische Moment und dessen z-Komponente berechnen.

Wie groß sind μ und μ_z für Wasserstoffkerne ¹H und Kohlenstoffkerne ¹³C?

Veranschaulichen Sie die Ergebnisse in einer maßstabsgetreuen Zeichnung.

Welchen Winkel schließen μ und μ_z ein?

3. ¹⁷O hat einen Kernspin von 5/2. Welche Werte kann die magnetische Quantenzahl m annehmen? Stellen Sie sich vor, ein Proton würde mit diesem ¹⁷O kopplen. Wie viele Linien würden Sie für das Proton im ¹H-NMR-Spektrum sehen?

Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (2)

4. Füllen Sie diese Tabelle für heute übliche NMR-Spektrometer aus.

B_0 in T	ν in MHz für ^1H	ΔE in J für ^1H	N_2/N_1 für ^1H	ν in MHz für ^{13}C	ΔE in J für ^{13}C	N_2/N_1 für ^{13}C
5,88						
9,41						
11,76						
18,82						
21,17						

Welchen Zusammenhang erkennen Sie zwischen ν_{H} und ν_{C} bei den jeweiligen Geräten?

5. Die Resonanzfrequenz der Methylprotonen in EtOH liegt bei 400.000.480 Hz, die der Methylenprotonen bei 400.001.480 Hz und die des OH-Protons beträgt 400.002.120 Hz. Berechnen Sie die chemischen Verschiebungen in ppm bei einer Referenzfrequenz von 400 MHz.

6. Erklären Sie die Begriffe „Spin-Spin-Kopplung“ und Kopplungskonstante *mit eigenen Worten!* (nicht nur aus dem Skript abschreiben).

7. Das Pascal'sche Dreieck gibt die Intensitäten der einzelnen Linien eines n-Tuplets wieder, das durch Kopplung von Kernen mit Spin $I = 1/2$ entsteht. Wie viele Linien gibt es für die Kopplung eines Kerns mit Kernen mit $I = 1$? Leiten Sie dafür ein entsprechendes Dreieckschema ab (nur die obersten 4 Zeilen)

$I = 1/2$	
1	Singulett
1 1	Dublett
1 2 1	Triplet
1 3 3 1	Quartett
1 4 6 4 1	Quintett
1 5 10 10 5 1	Sextett
1 6 15 20 15 6 1	Septett

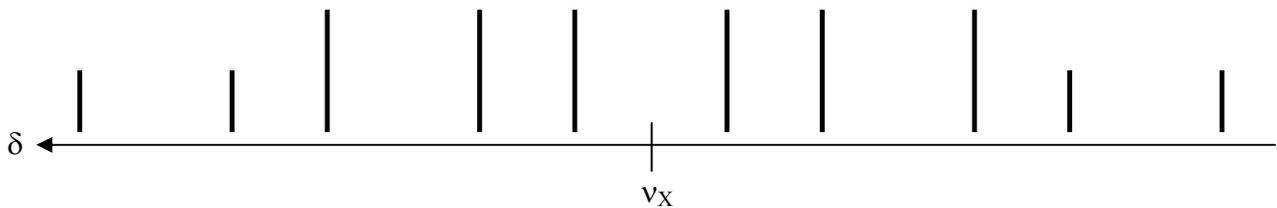
8. Ein Kohlenstoffkern ^{13}C koppelt mit einem Deuterium. Welches Linienmuster erwarten Sie für den Kohlenstoff?

Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (3)

9. Konstruieren Sie maßstabsgetreu (1 Hz = 0,5 cm) die Aufspaltungsmuster für $X_2Y_2Z_3$ ($I_X = I_Y = I_Z = 1/2$) mit $J_{XY} = 9$ Hz, $J_{XZ} = 6$ Hz und $J_{YZ} = 4$ Hz. Gehen Sie dabei davon aus, dass die Kerne nur schwach miteinander koppeln. Zeichnen Sie ein Strichspektrum mit genauen Intensitäten der einzelnen Linien (Intensität 1 = 0,5 cm). Bezeichnen Sie die einzelnen Signale.

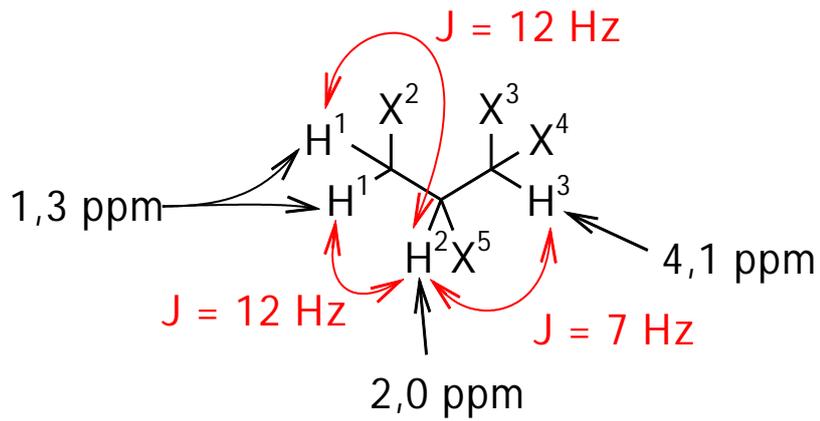
10. Konstruieren Sie maßstabsgetreu (1 Hz = 0,5 cm) das Aufspaltungsmuster gemäß den Regeln 1. Ordnung für W_2XYZ ($I_W = I_X = I_Y = I_Z = 1/2$) mit $J_{WX} = 7$ Hz, $J_{WY} = 4$ Hz, $J_{WZ} = 3$ Hz, $J_{XY} = 15$ Hz, $J_{XZ} = 9$ Hz und $J_{YZ} = 2$ Hz. Zeichnen Sie ein Strichspektrum mit genauen Intensitäten der einzelnen Linien (Intensität 1 = 0,5 cm). Bezeichnen Sie die einzelnen Signale.

11. Welche Linienaufspaltung liegt im unten gezeigten Signal vor? Konstruieren Sie den zugehörigen Kopplungsbaum. Lesen Sie daraus die auftretenden Kopplungskonstanten ab (0,5 cm = 1 Hz). Wieviele Nachbarn hat der Kern X in $W_lX Y_n Z_m$ (m. a. W.: wie groß sind l, n und m)?

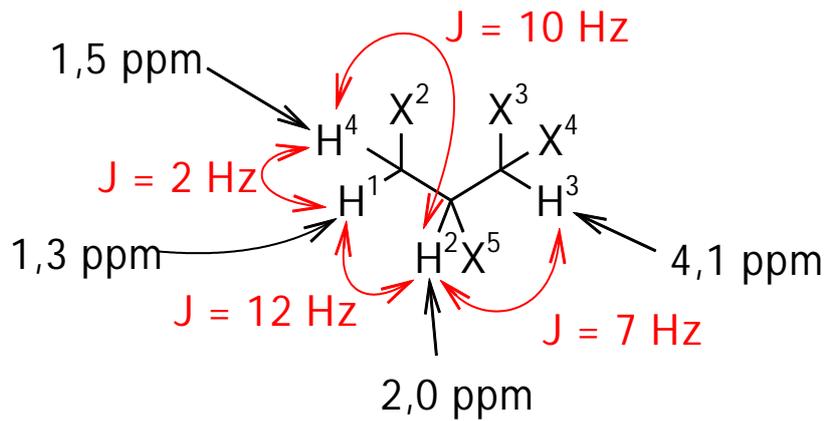


Anmerkung: Bei den Aufgaben 9 und 10 üben Sie die Konstruktion der Linienmuster für einzelne Kerne bei bekannter Struktur. Wenn Sie z. B. eine neue Substanz hergestellt haben, und Sie wollen die Struktur überprüfen, dann müssen Sie sich zuvor überlegen, welche Linienmuster Sie für die einzelnen Kerne in Ihrem Molekül erwarten. Ihre Erwartung vergleichen Sie dann mit dem realen Spektrum Ihres Moleküls. In Aufgabe 11 üben Sie die Vorgehensweise bei einem unbekanntem Molekül. Sie finden im realen Spektrum ein Linienmuster vor, zu dem Sie sich überlegen müssen, wie es entstanden ist und welche Strukturelemente dazu nötig sind.

15. Betrachten Sie nun folgendes Strukturelement. Wie verändern sich die Aufspaltungsmuster der einzelnen Signale im Vergleich zu Aufgabe 13? Gehen Sie wieder von einem 500 MHz-Gerät aus.

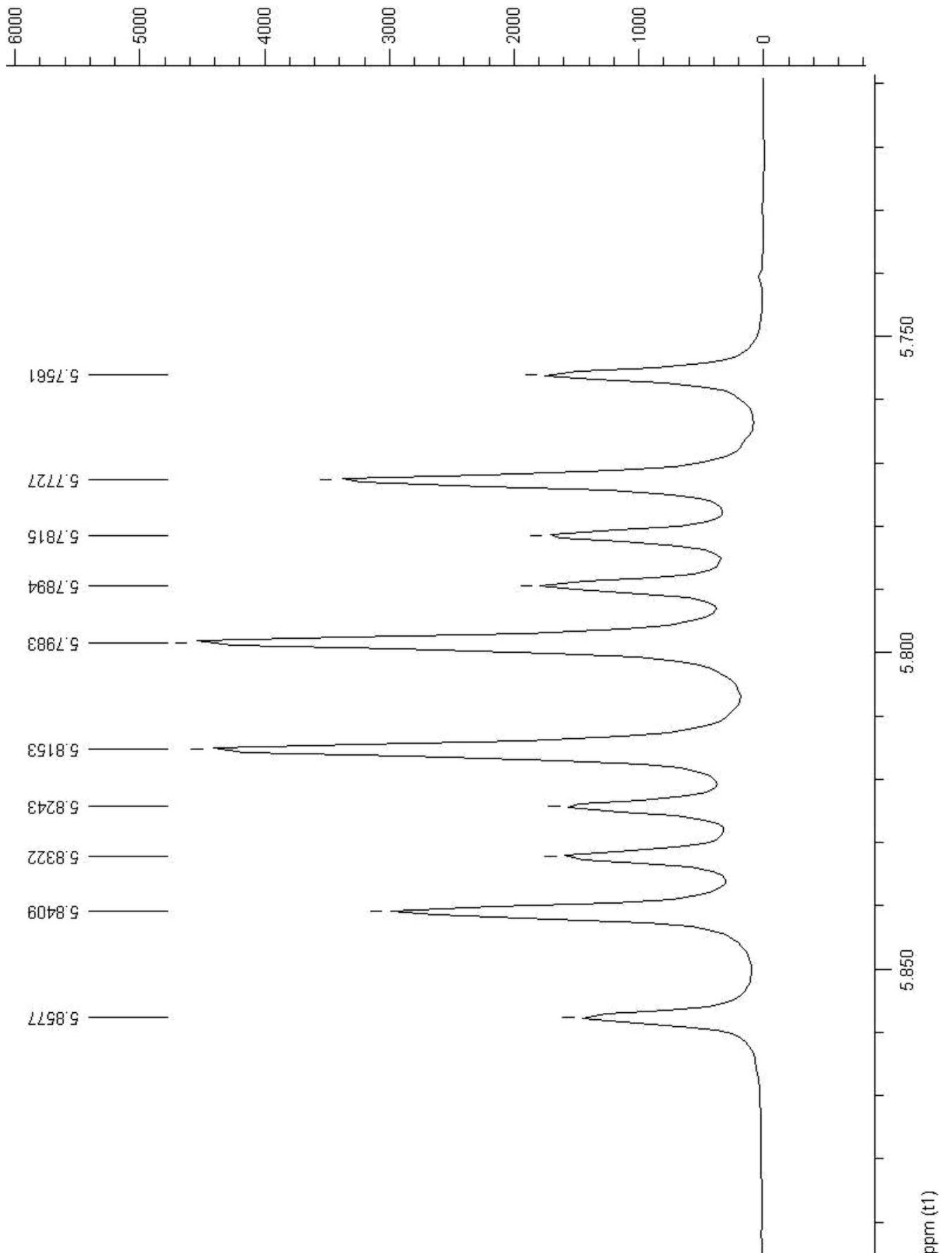


16. Aufgabe 15 in verschärfter Version! Zeichnen Sie die Kopplungsbäume für alle angegebenen H-Atome. $1 \text{ Hz} = 0,5 \text{ cm}$. $\nu_0 = 500 \text{ MHz}$.

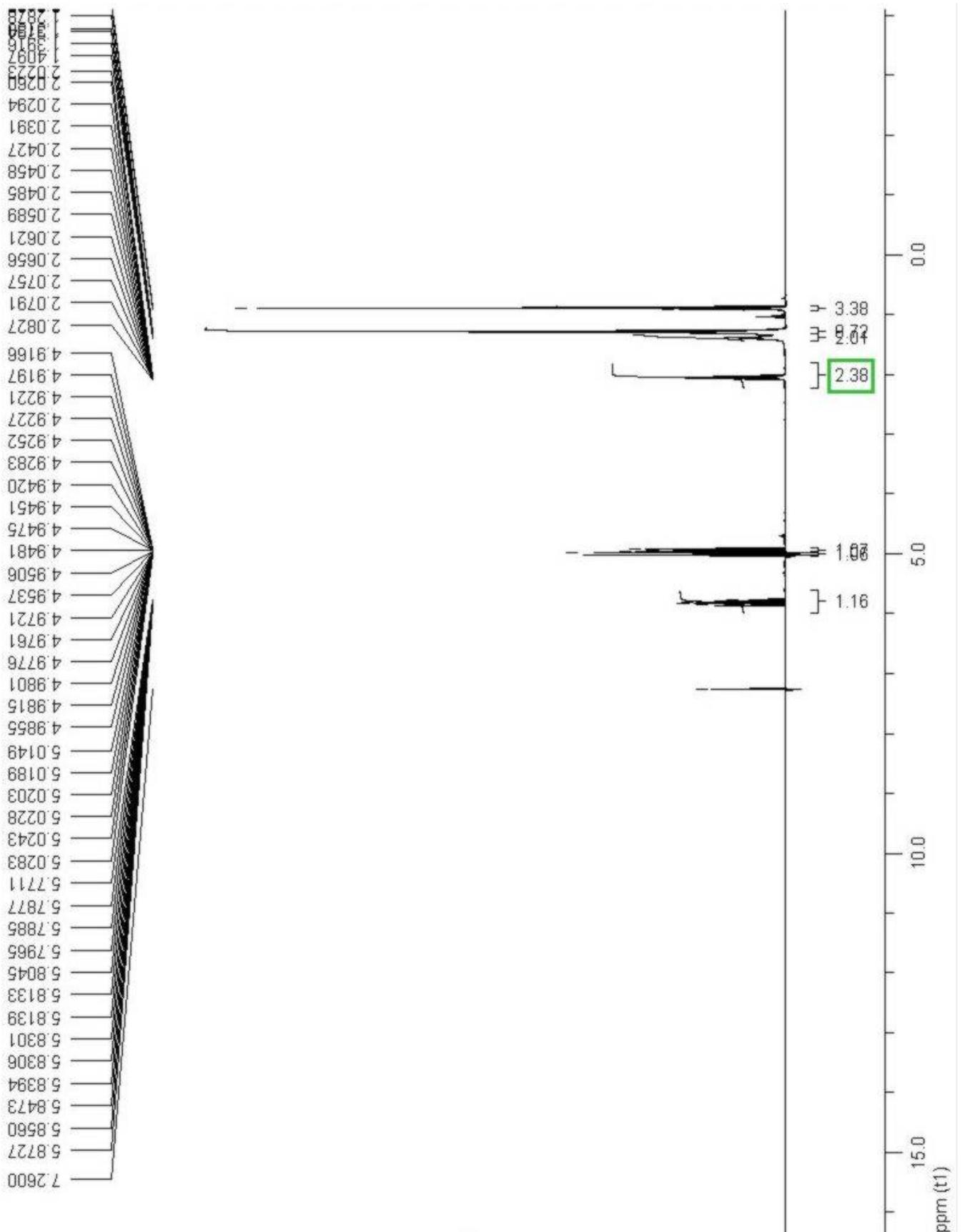


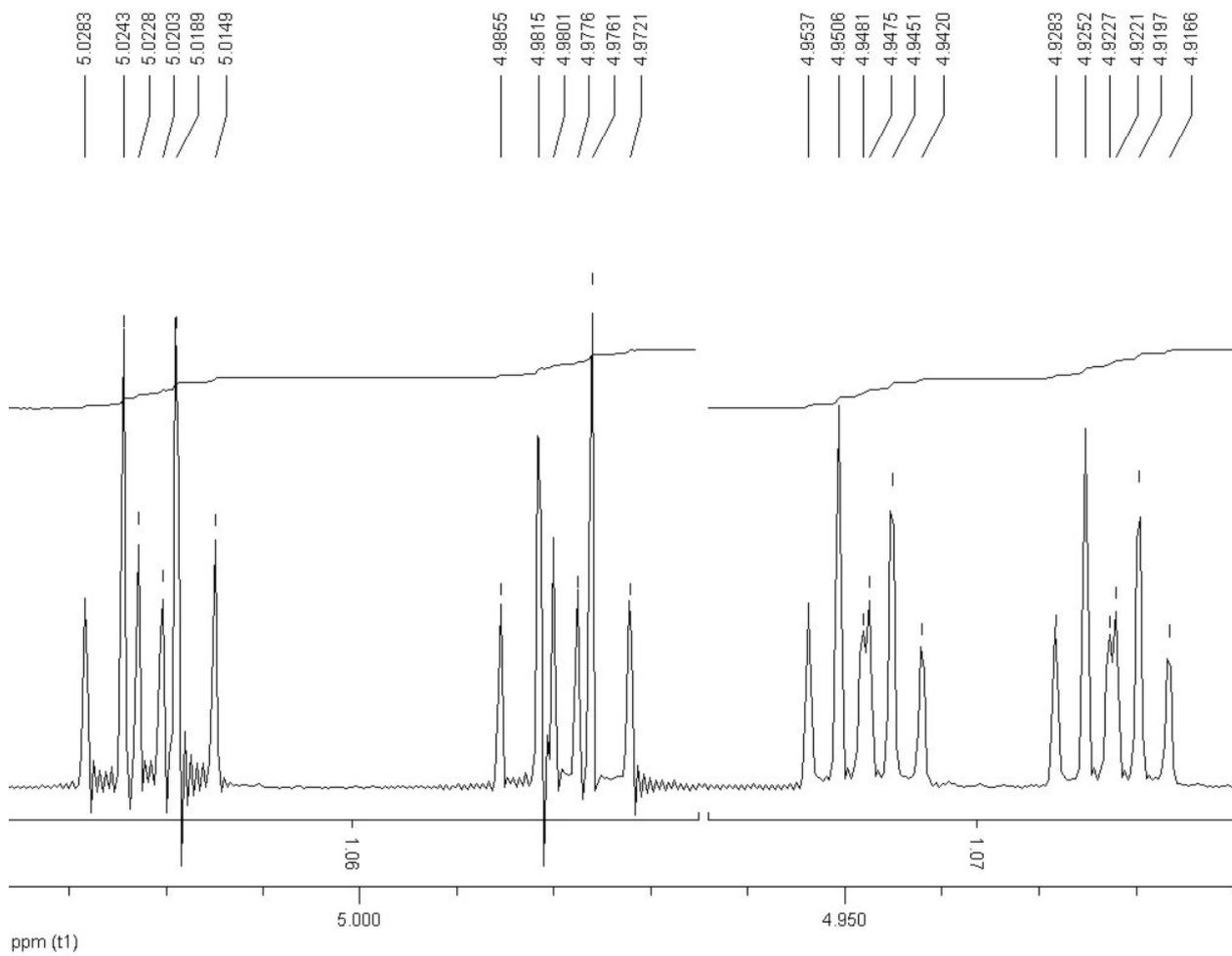
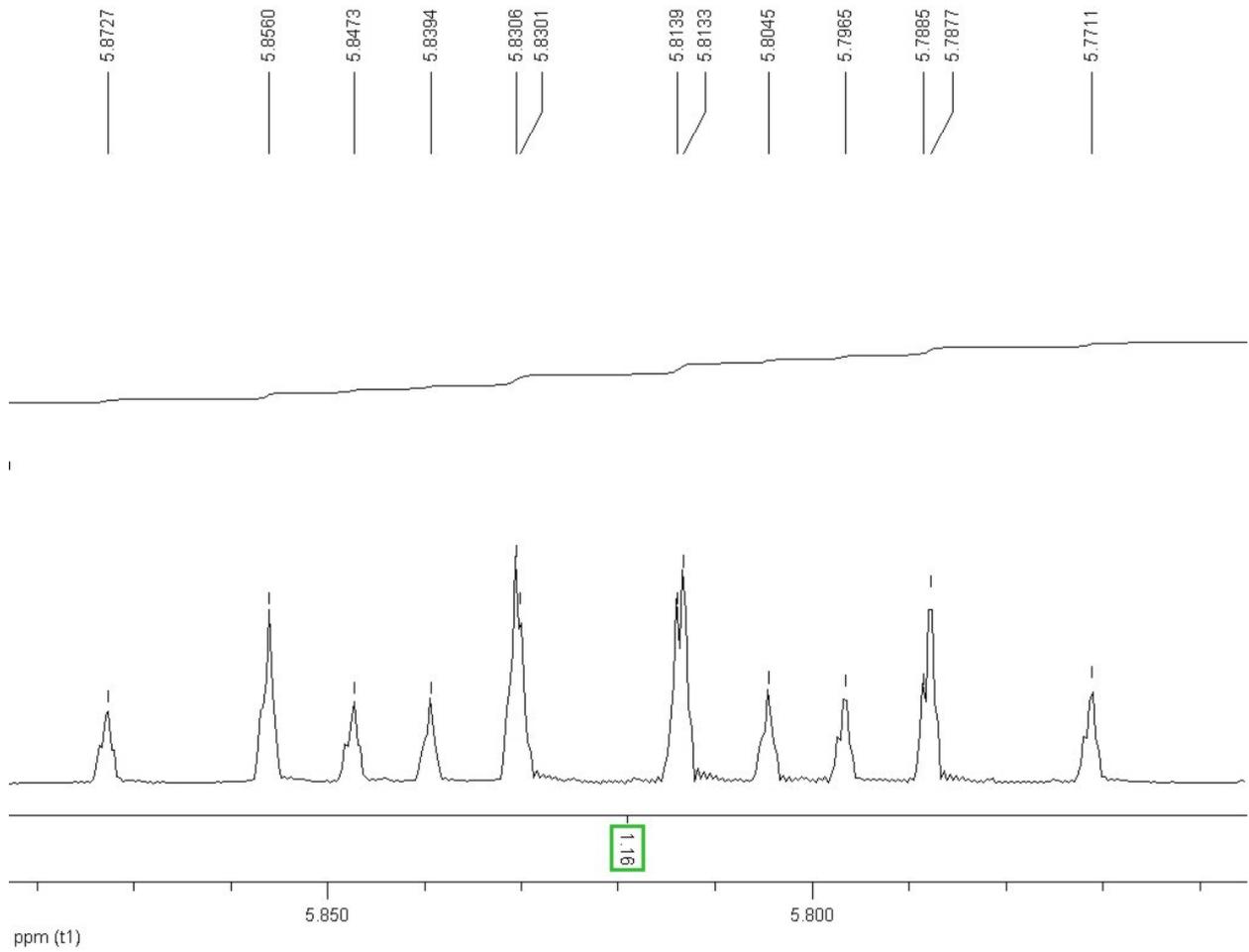
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (5)

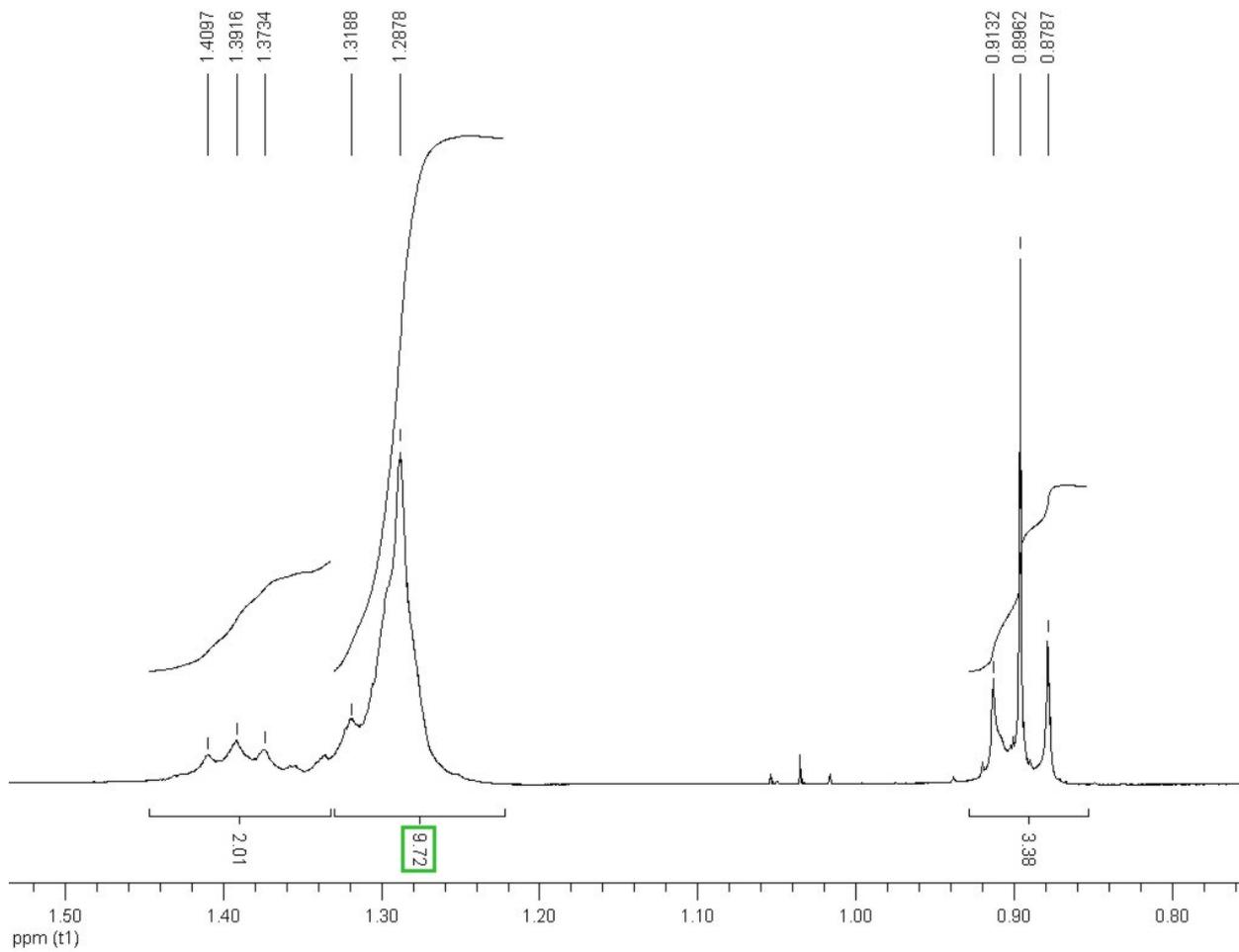
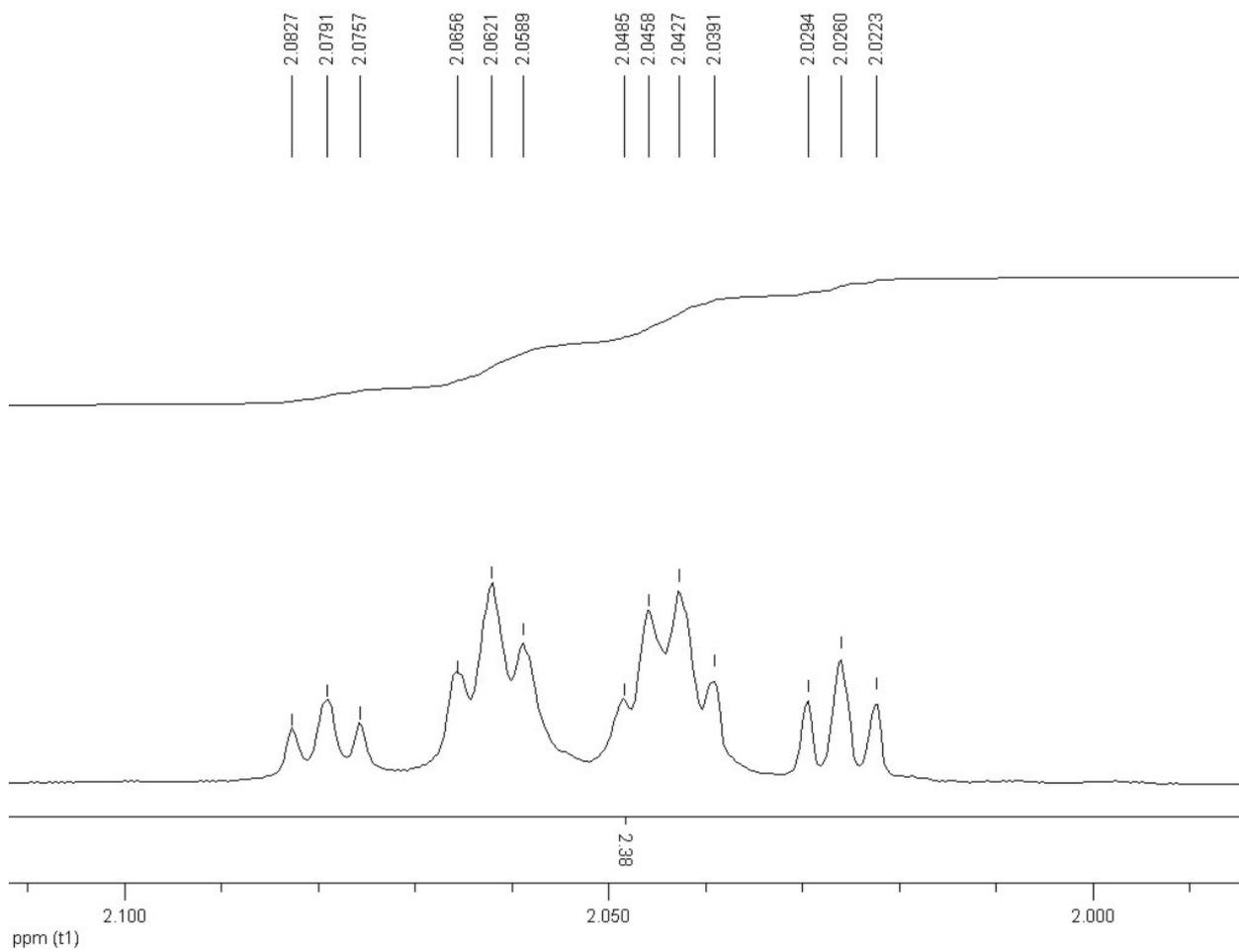
17. Bestimmen Sie in folgendem Multiplett die Kopplungskonstanten. Um was für ein Aufspaltungsmuster handelt es sich? Das zugehörige Spektrum wurde bei 400 MHz aufgenommen.



18. Das folgende Spektrum stammt von 1-Decen und wurde in einem 400 MHz-NMR-Gerät aufgenommen. In welchem Lösungsmittel? Versuchen Sie die einzelnen Signale den unterschiedlichen Strukturelementen zuzuordnen. Zeichnen Sie für alle Aufspaltungsmuster Kopplungsbäume und bestimmen Sie die Kopplungskonstanten. Überprüfen Sie, ob Sie die Regeln 1. Ordnung anwenden dürfen.

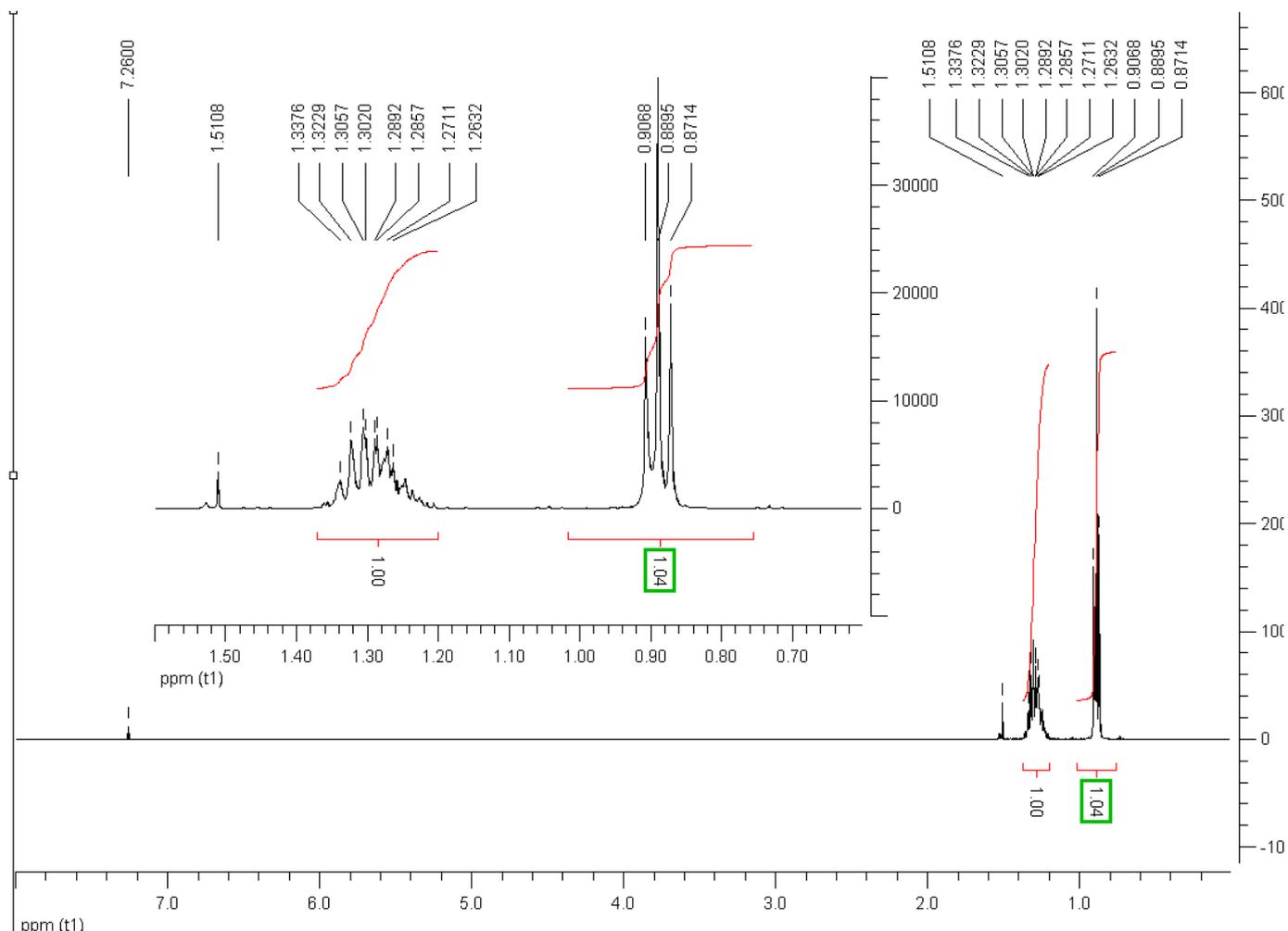




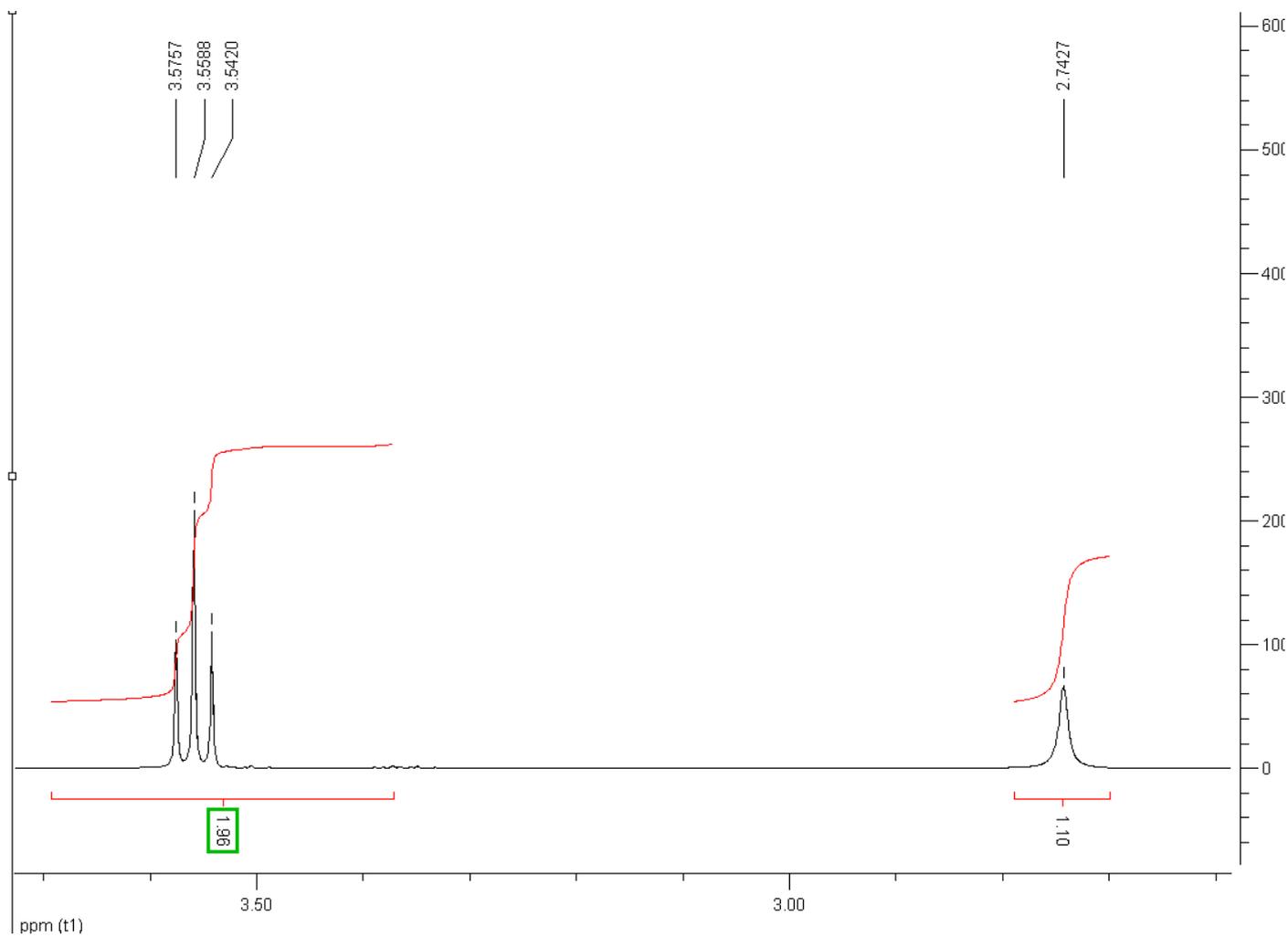
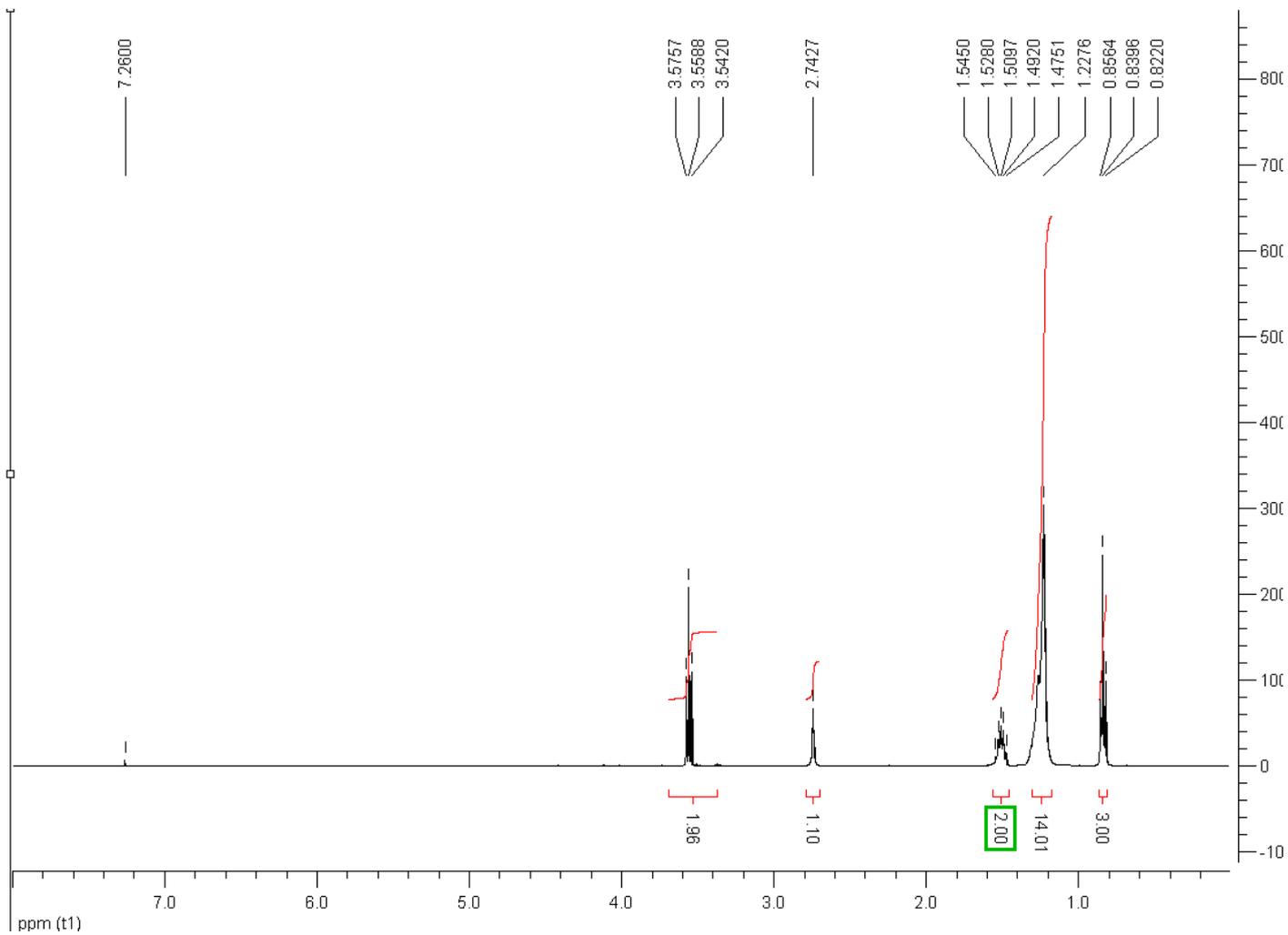


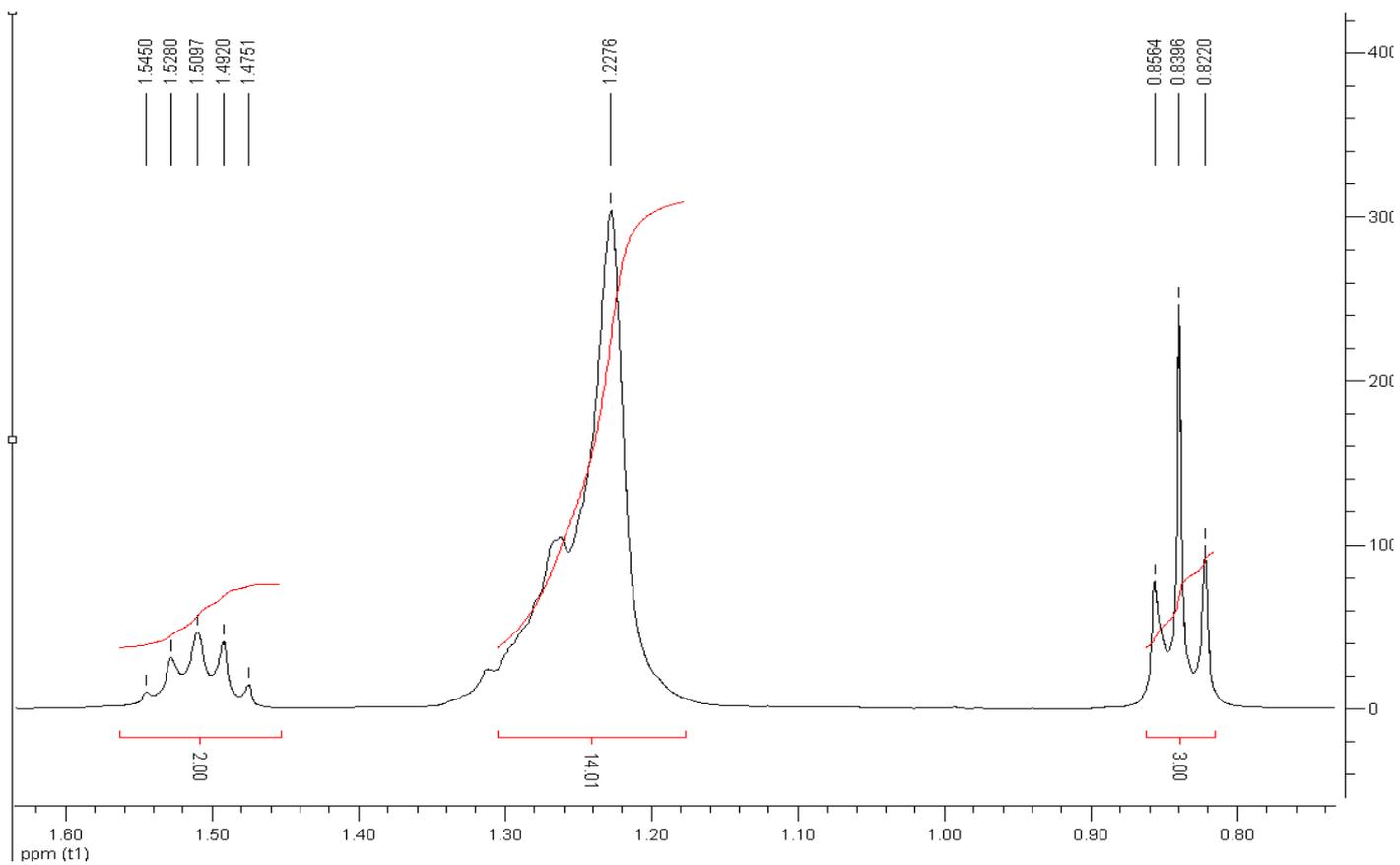
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (6)

19. Sie haben eine Reaktion durchgeführt und das Rohprodukt durch Destillation gereinigt. Bei Normaldruck erhalten Sie einen Vorlauf mit einem Siedepunkt von 35 °C. Davon nehmen Sie das unten abgebildete ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) auf. Um welche Substanz handelt es sich?



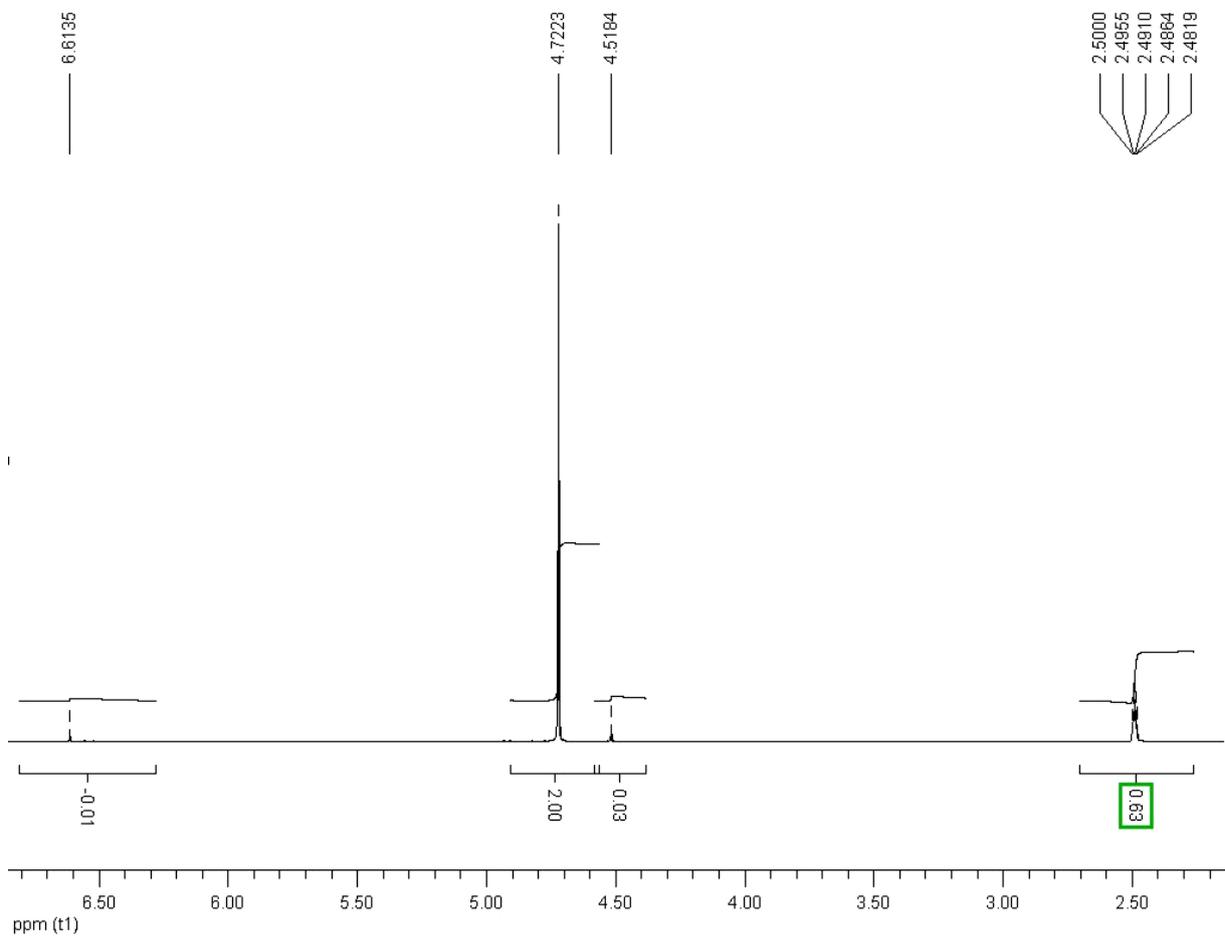
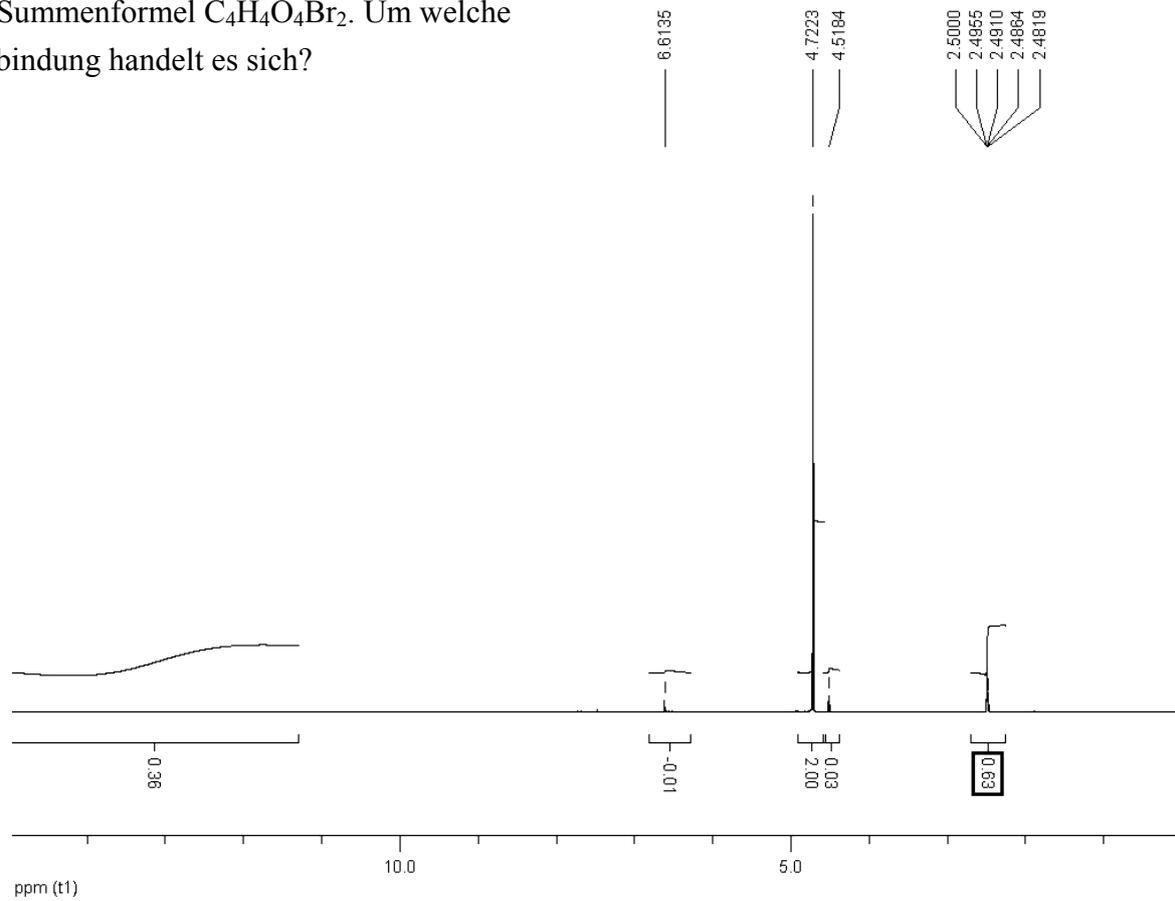
20. Sie setzen 1-Decen (1 mmol) in 10 ml THF mit einer Lösung von 9-BBN in THF (1 M, 12 ml) bei Raumtemperatur um. Nach 4 h machen Sie mit 10 ml einer 1 M NaOH alkalisch, verdünnen mit 15 ml Ethanol und kühlen auf 0 °C ab. Bei dieser Temperatur geben Sie innerhalb von 30 min 10 ml einer 30%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung zu und lassen über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Quenchen mit NaHSO_3 und Standardaufarbeitung liefert ein Rohprodukt, das Sie durch Destillation reinigen. Eine Fraktion siedet im Vakuum (0,7 Torr) bei 130-132 °C. Sie nehmen davon ein ^1H -NMR-Spektrum auf. Welche Substanz ist entstanden?



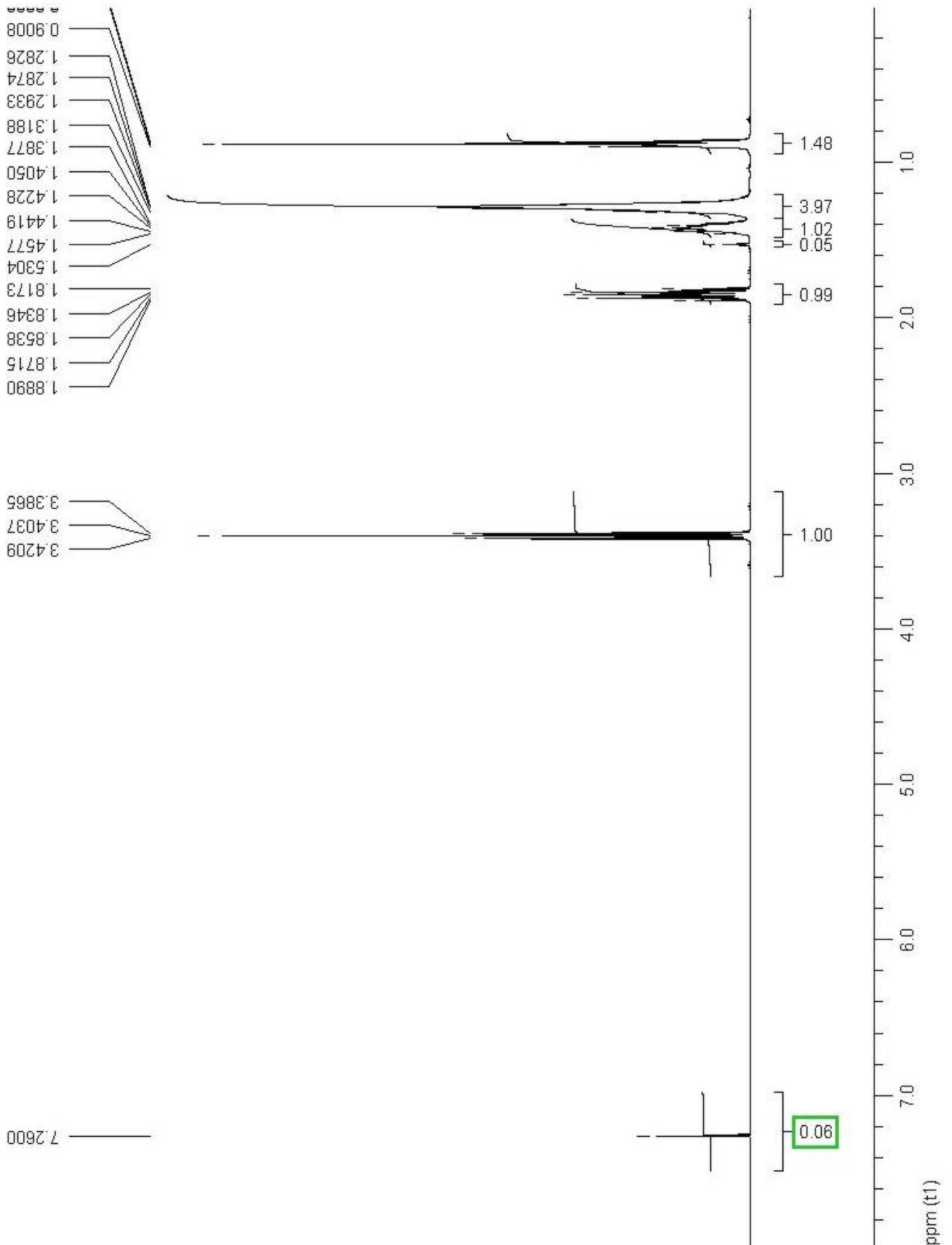


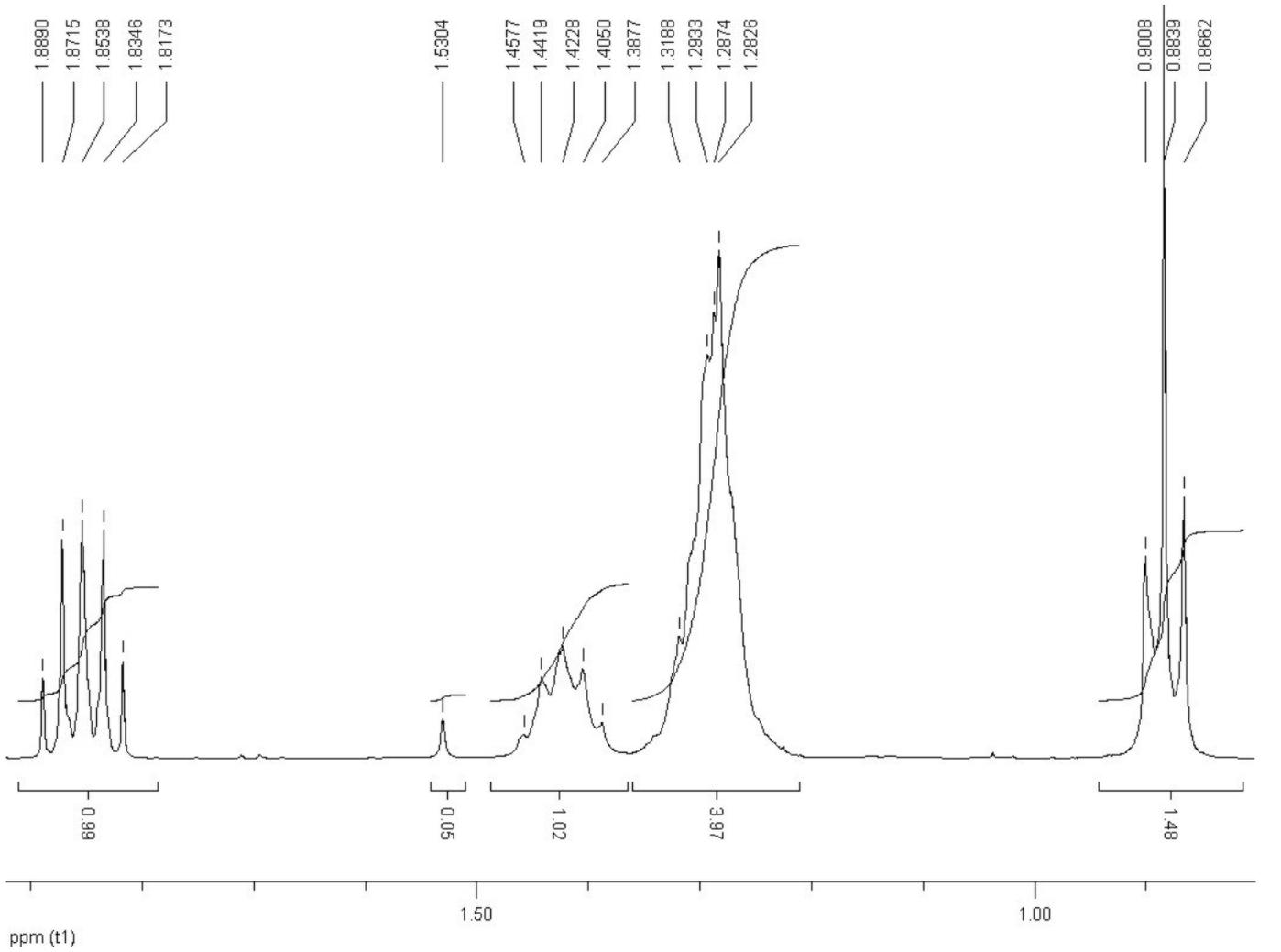
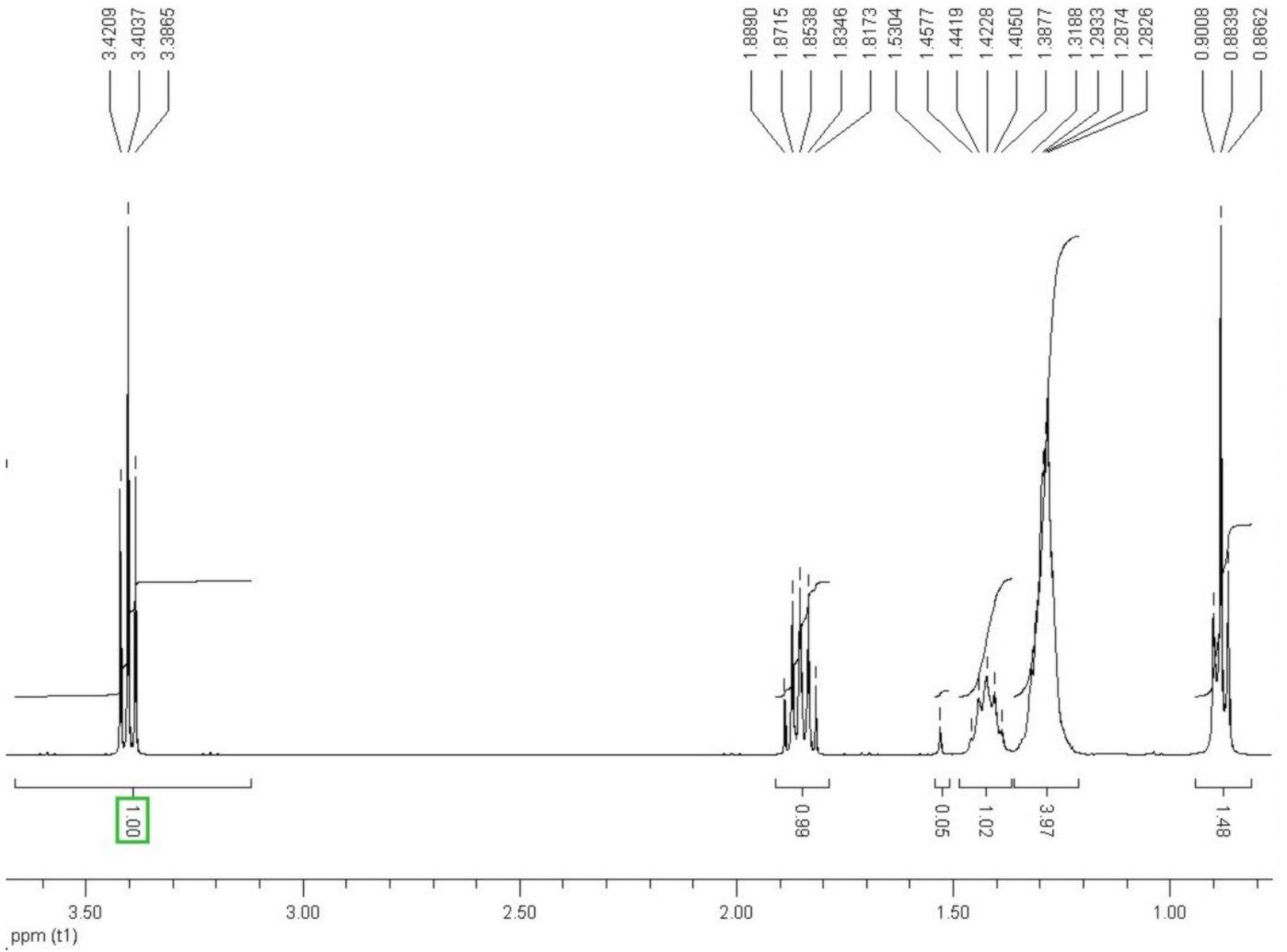
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (7)

21. Interpretieren Sie das unten abgebildete ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) einer Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$. Um welche Verbindung handelt es sich?



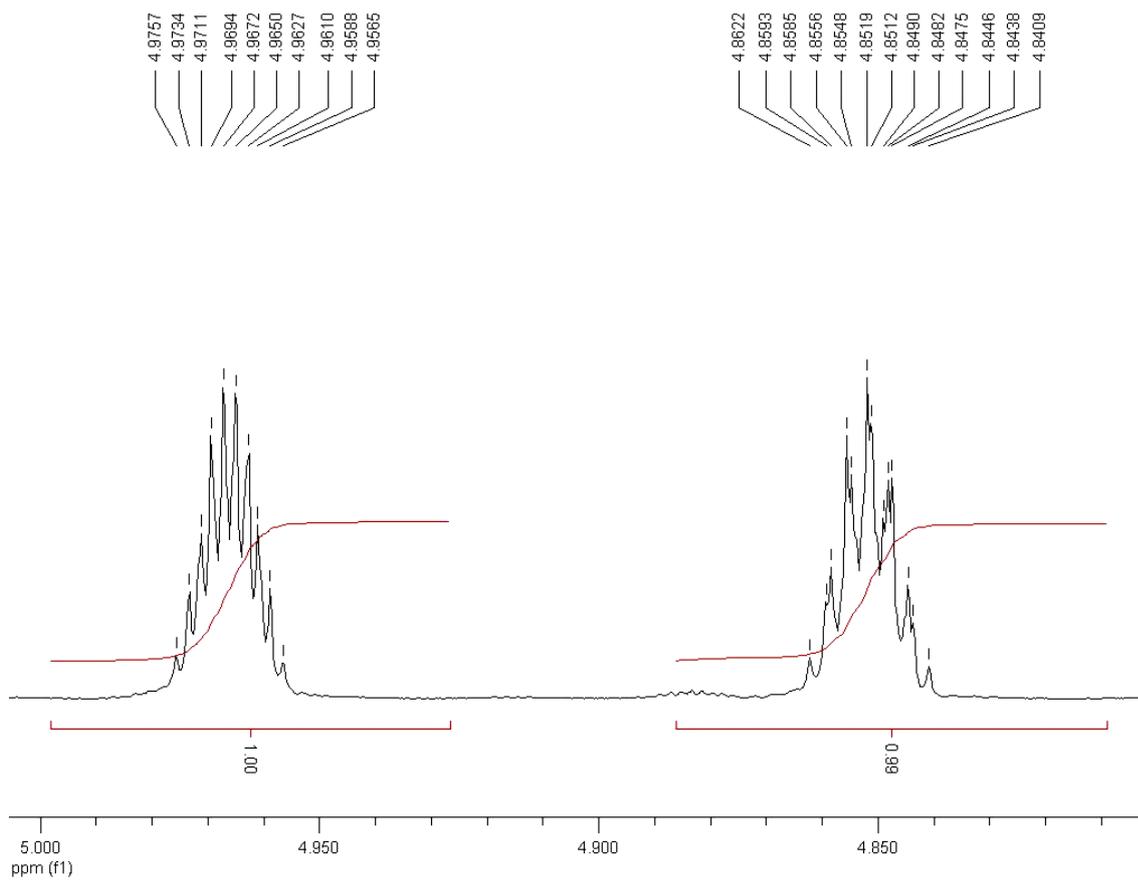
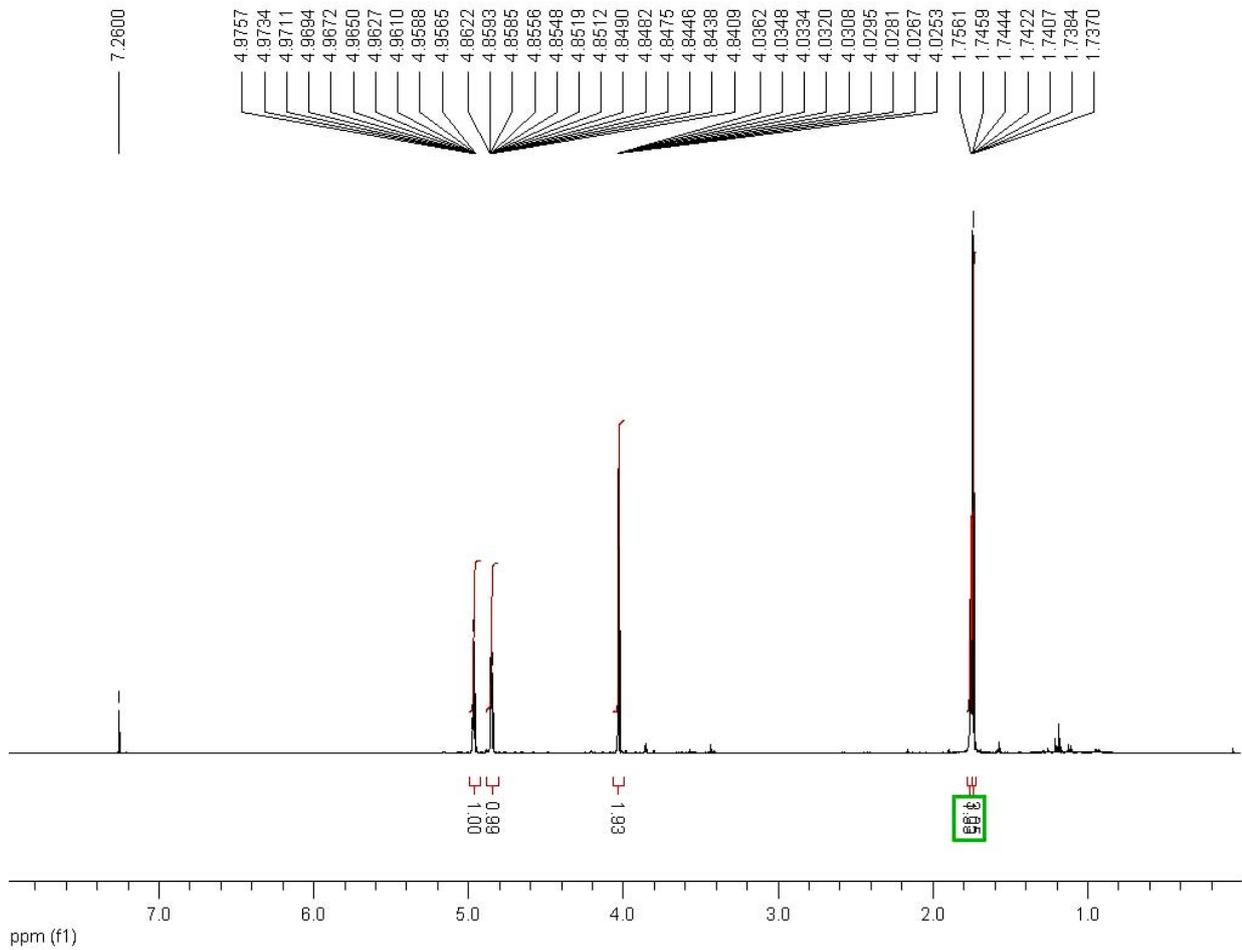
22. Ihr Laborant hat Octen mit HBr umgesetzt und isolierte ein Produkt, von dem Sie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) unten abgebildet sehen. Leider hat er in seinem Laborjournal vergessen aufzuschreiben, ob er die Reaktion unter Schutzgas gemacht hat oder nicht. Können Sie ihm durch die Strukturaufklärung seines Produkts helfen?

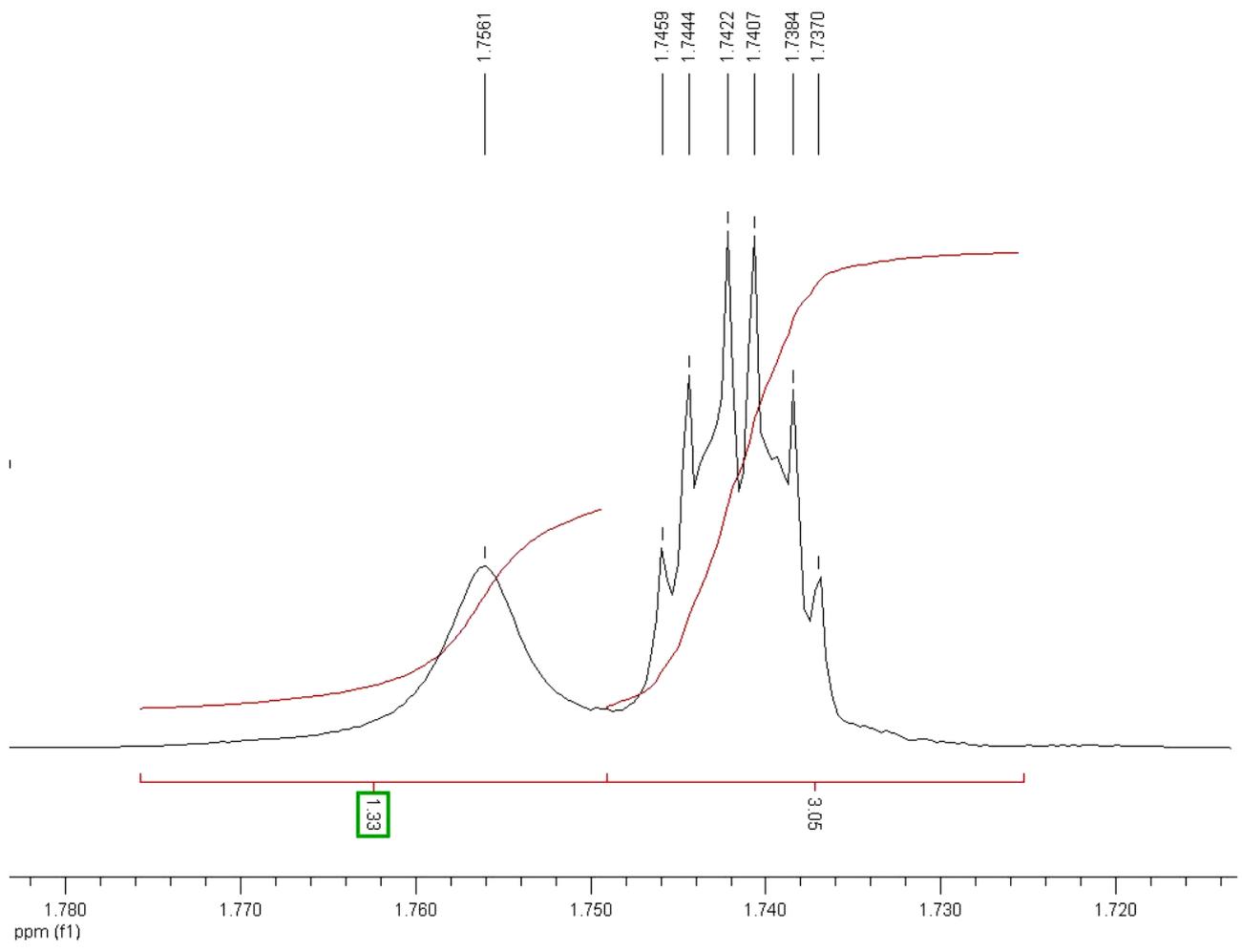
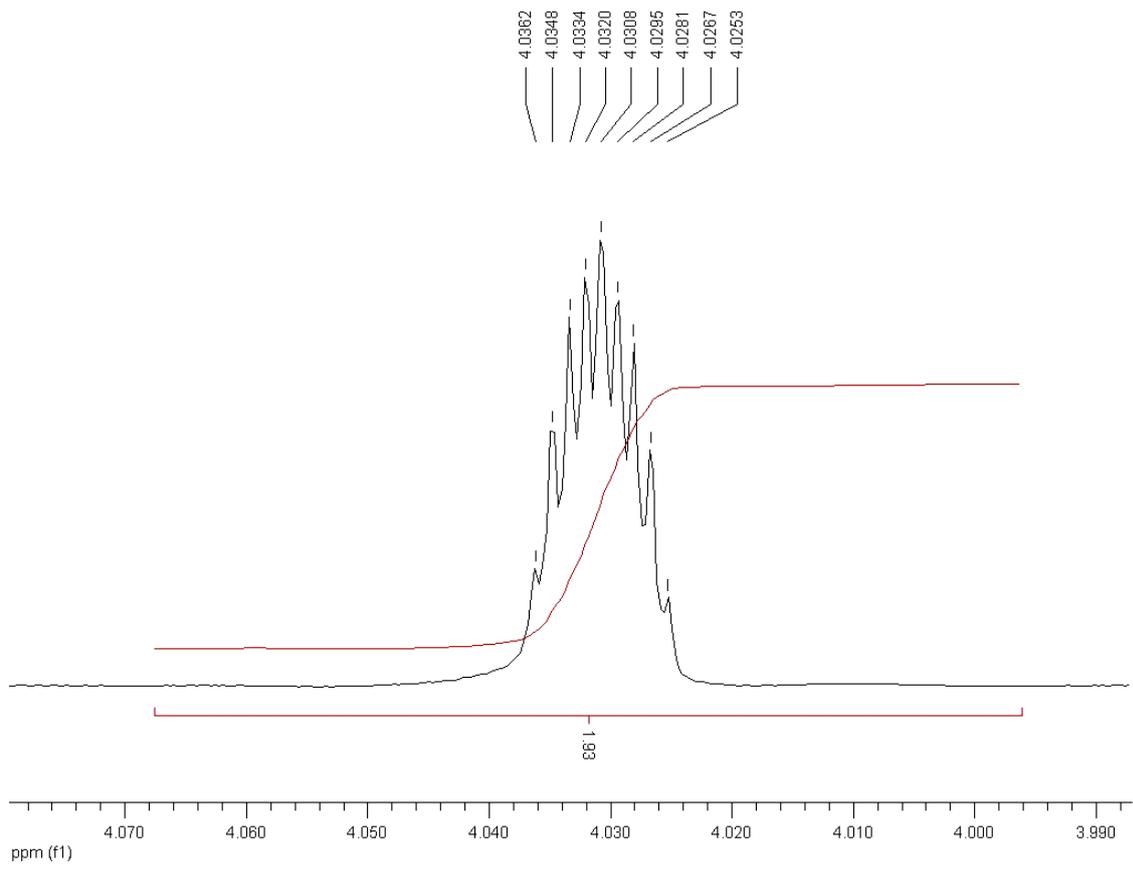




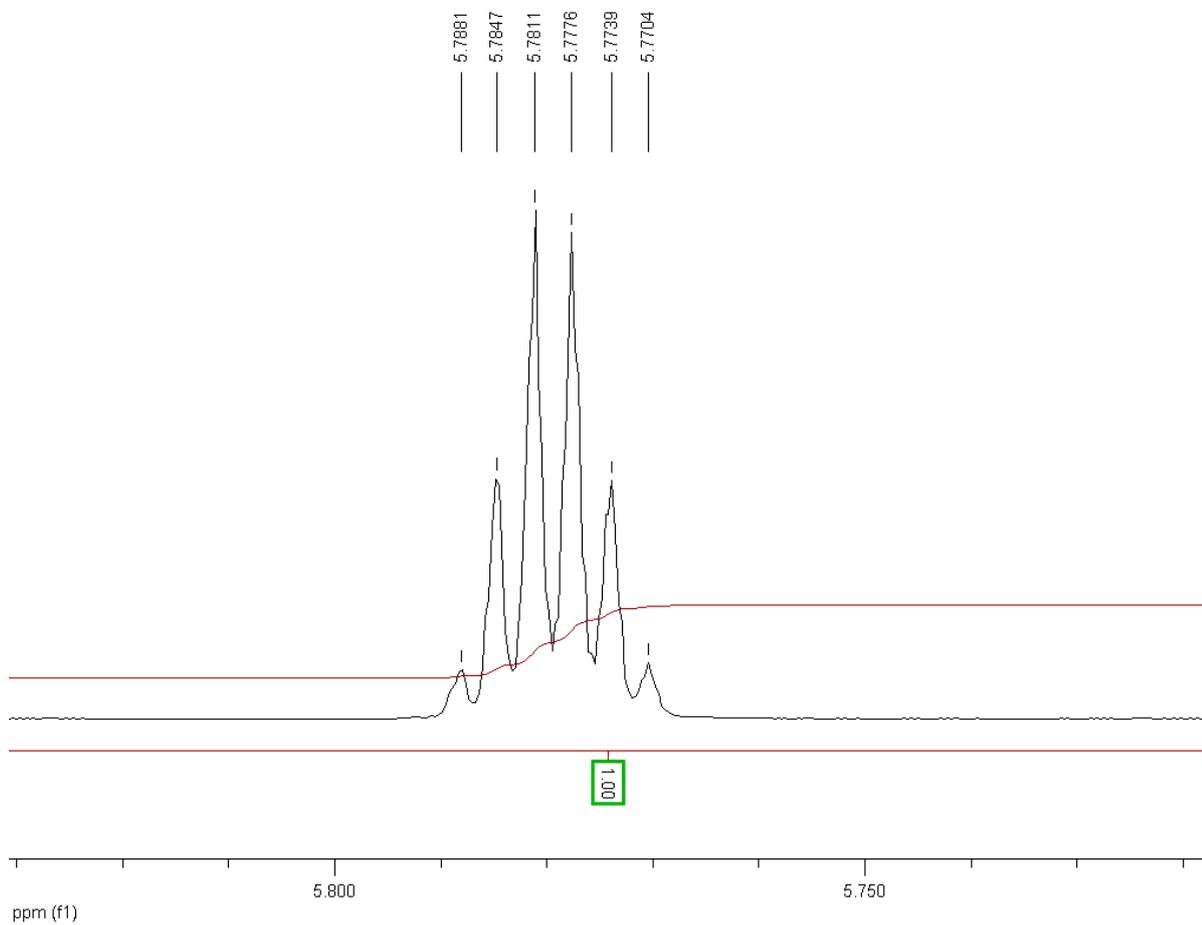
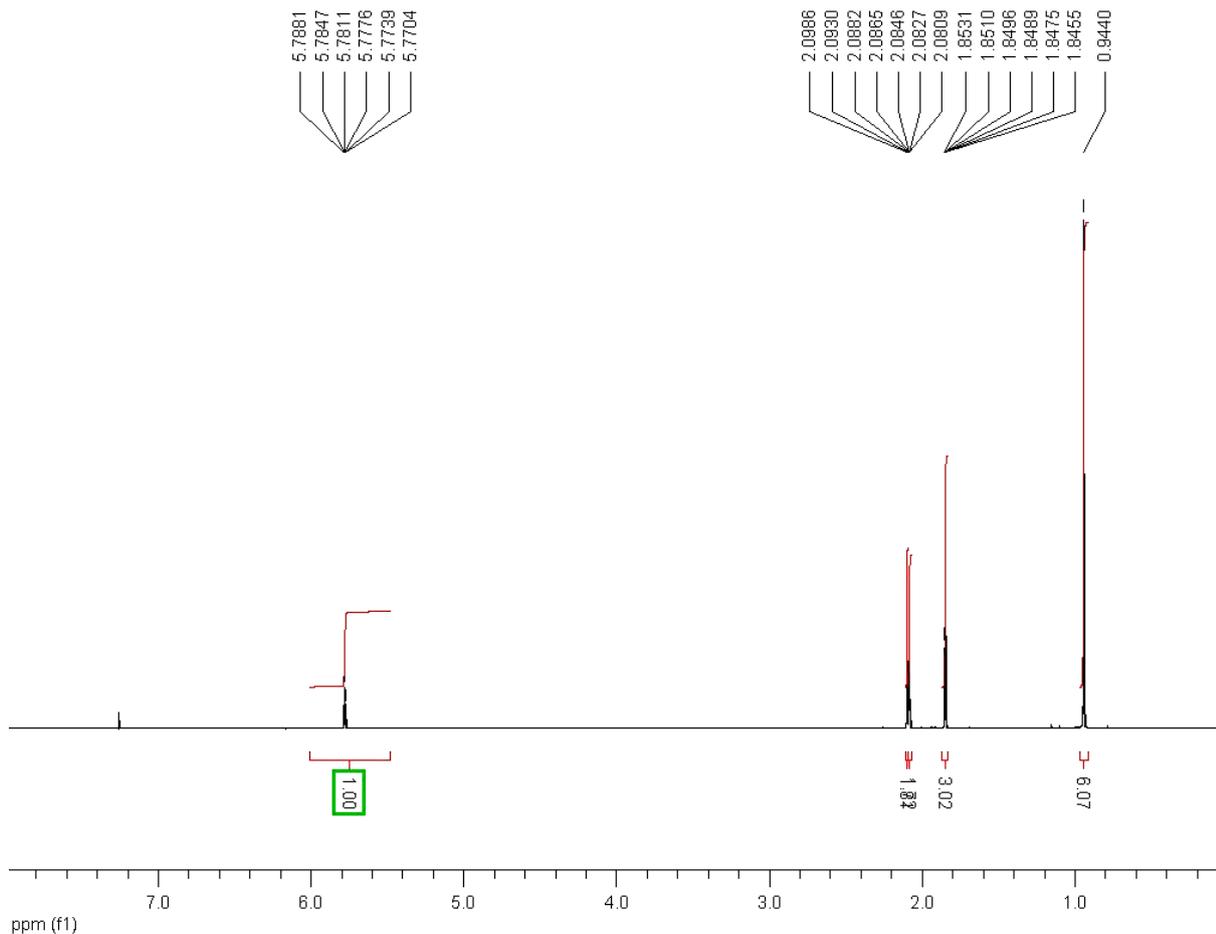
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (8)

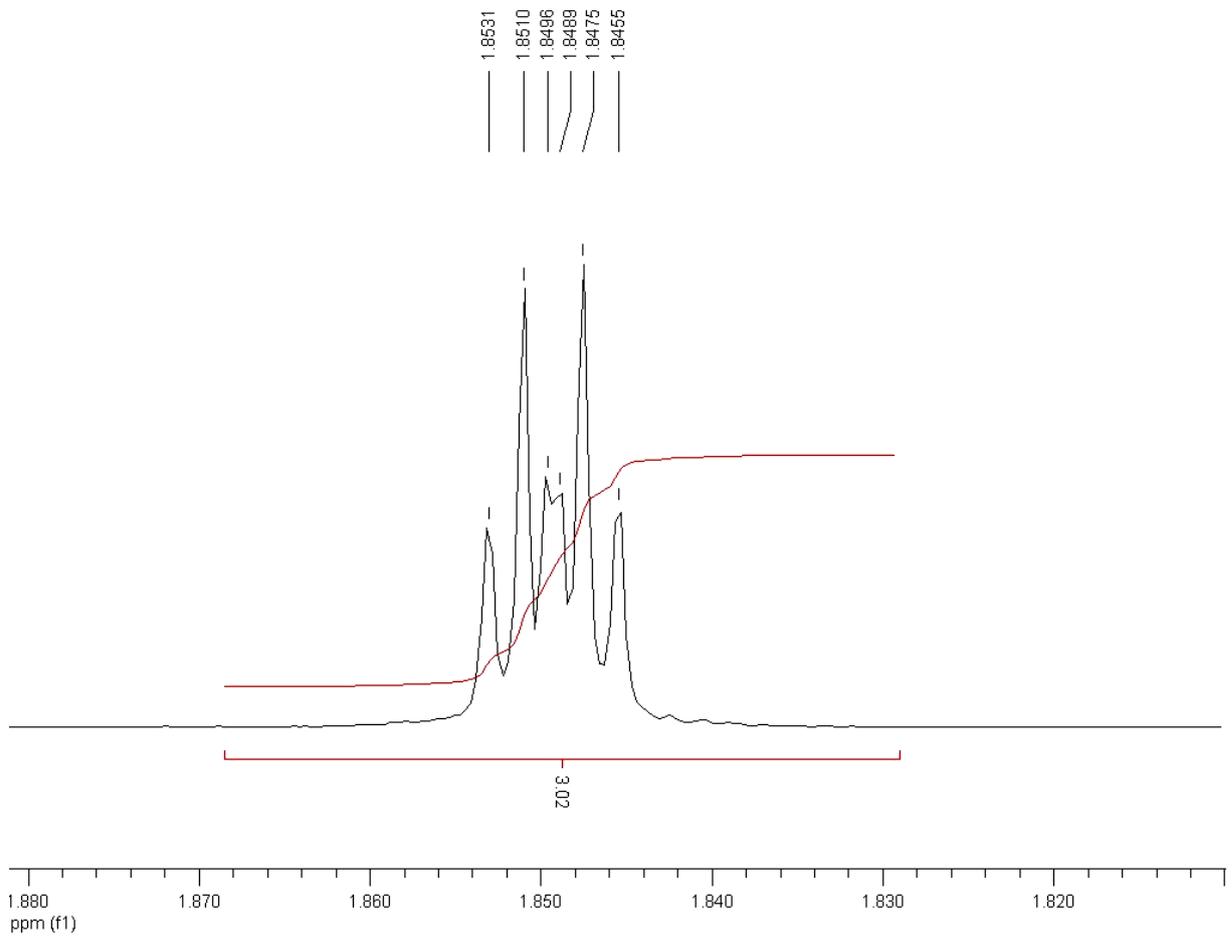
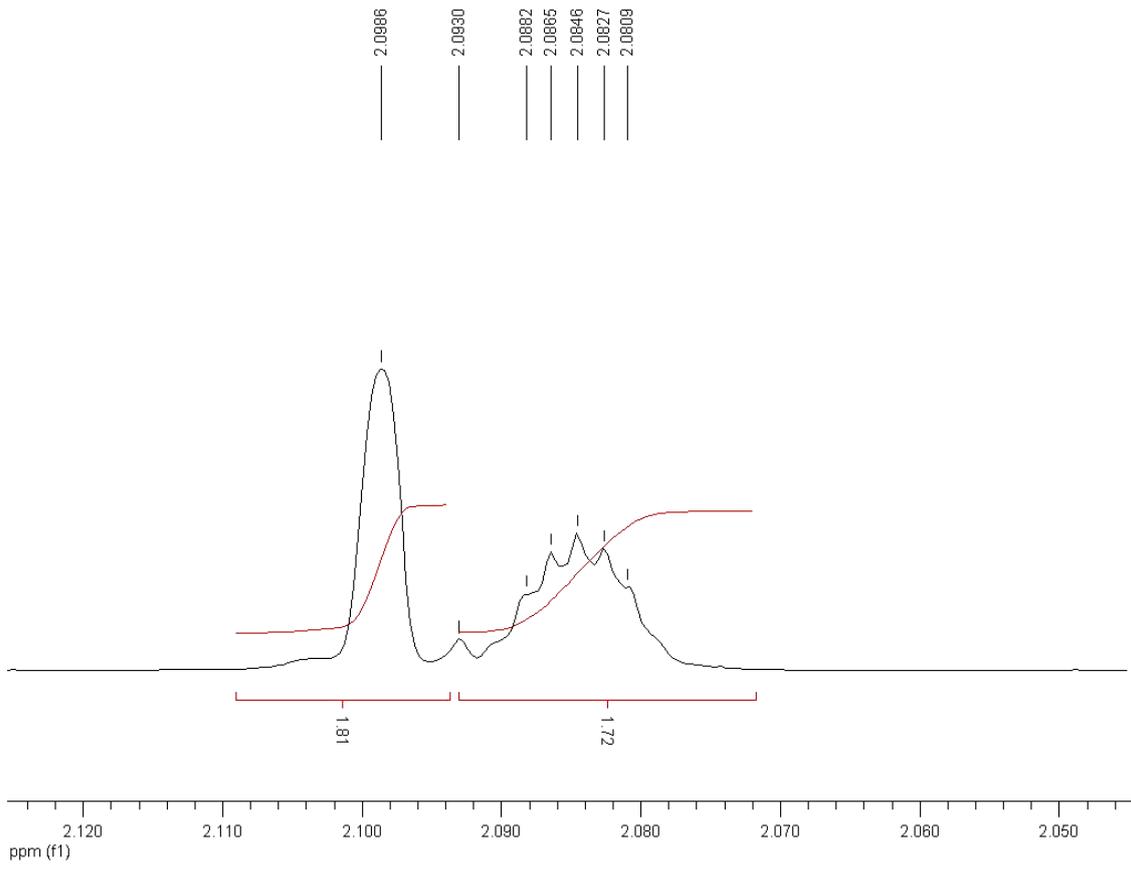
23. Sie haben Crotonsäure mit LiAlH_4 reduziert und vom Produkt ein ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) aufgenommen. Welches Produkt haben Sie erhalten?

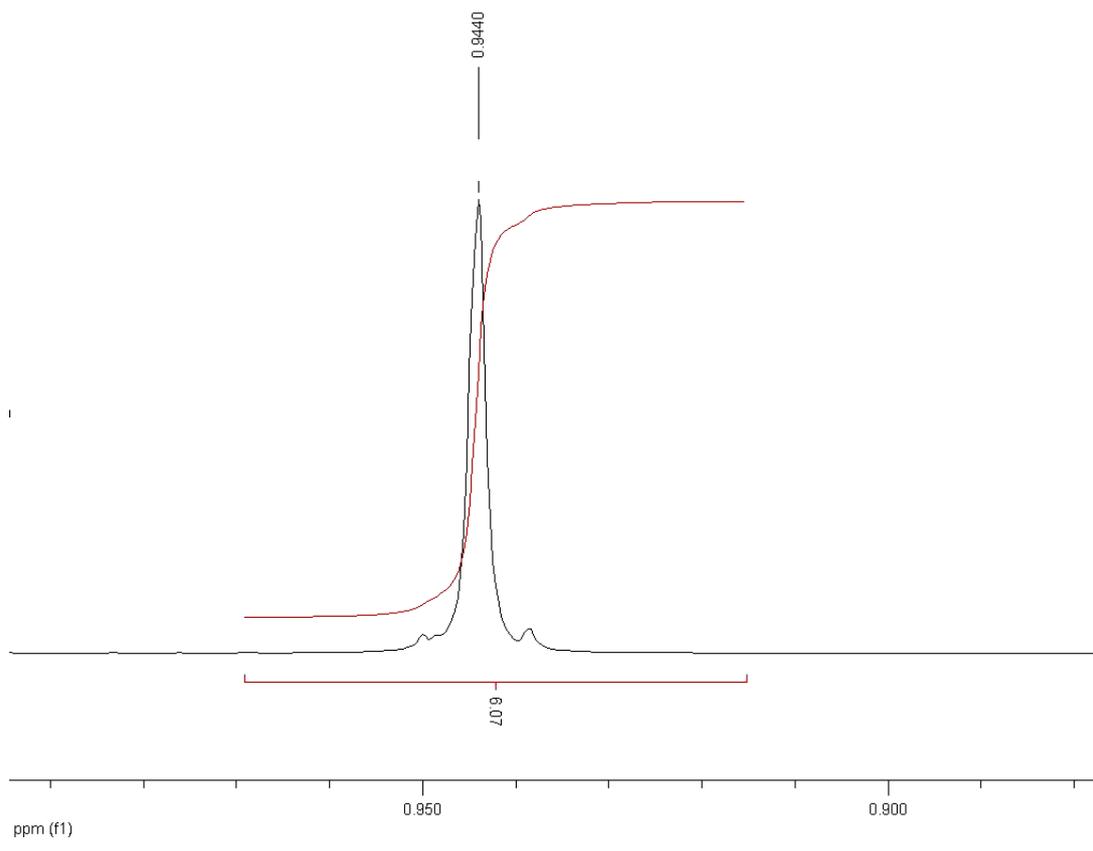




24. Wenn man Aceton mit NaNH_2 behandelt und anschließend sauer aufarbeitet, dann erhält man ein Produkt, das folgendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) besitzt. Was entsteht?

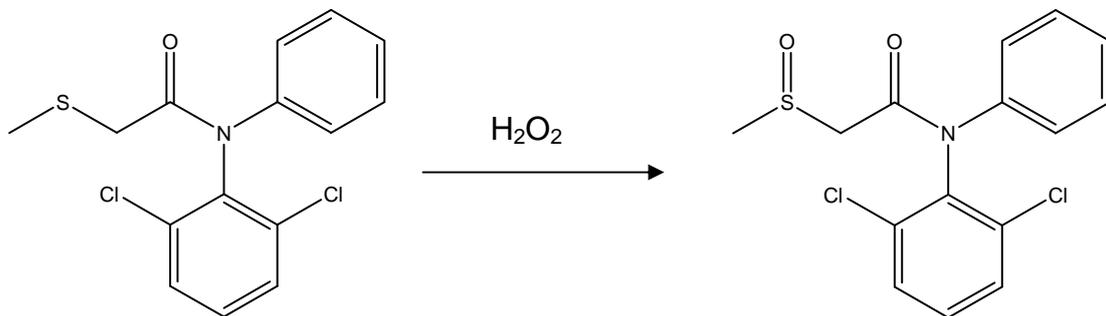






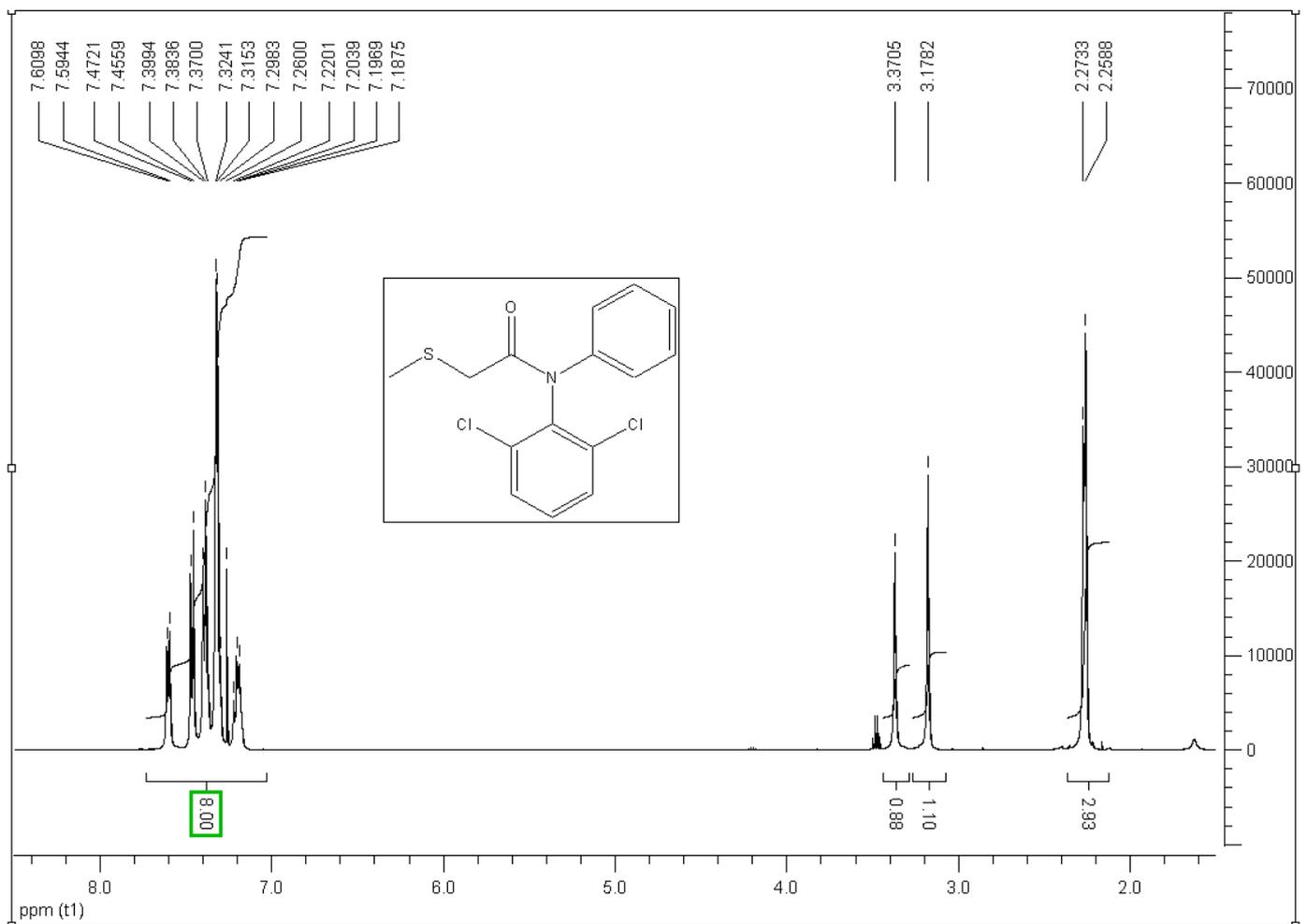
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (9)

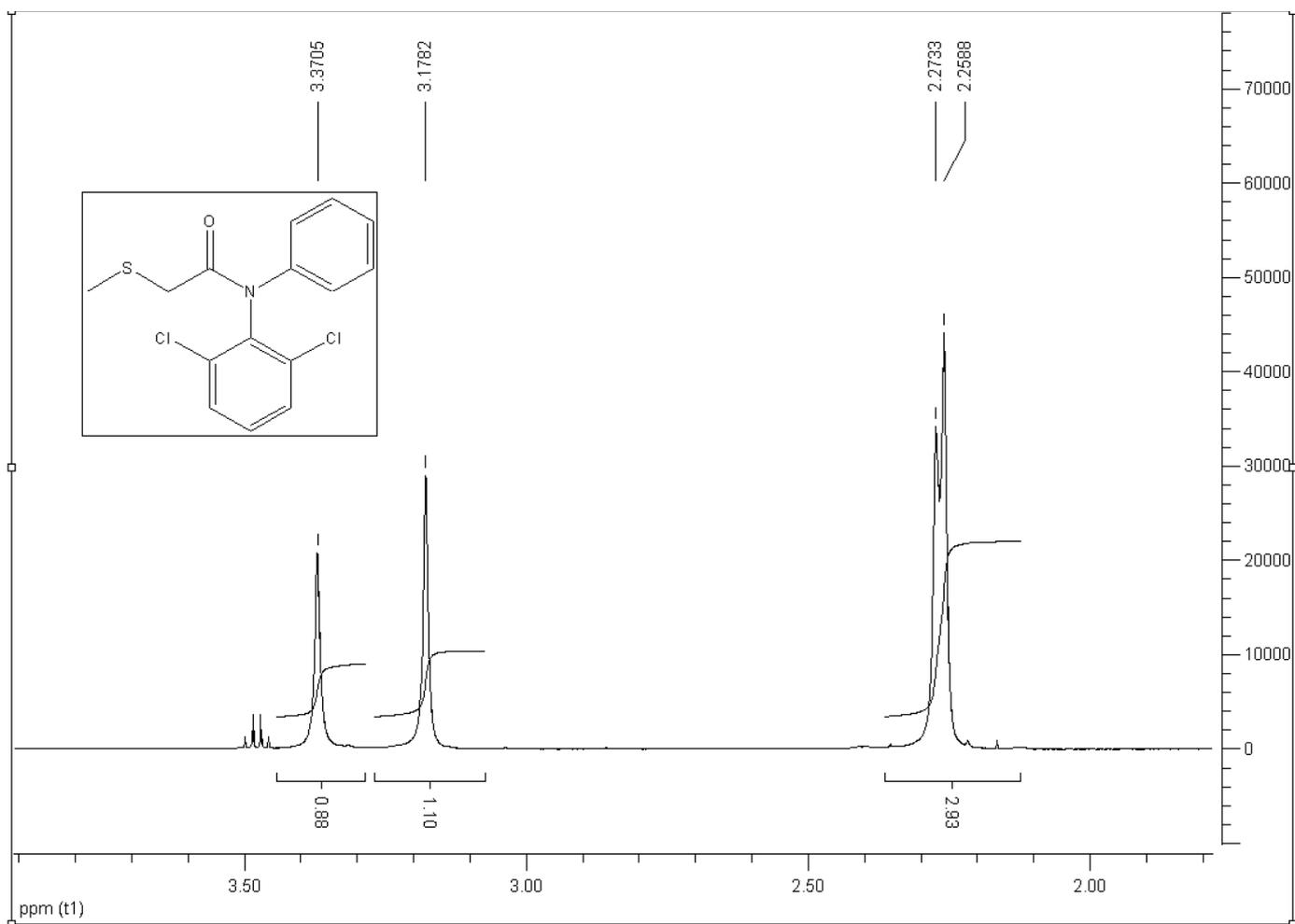
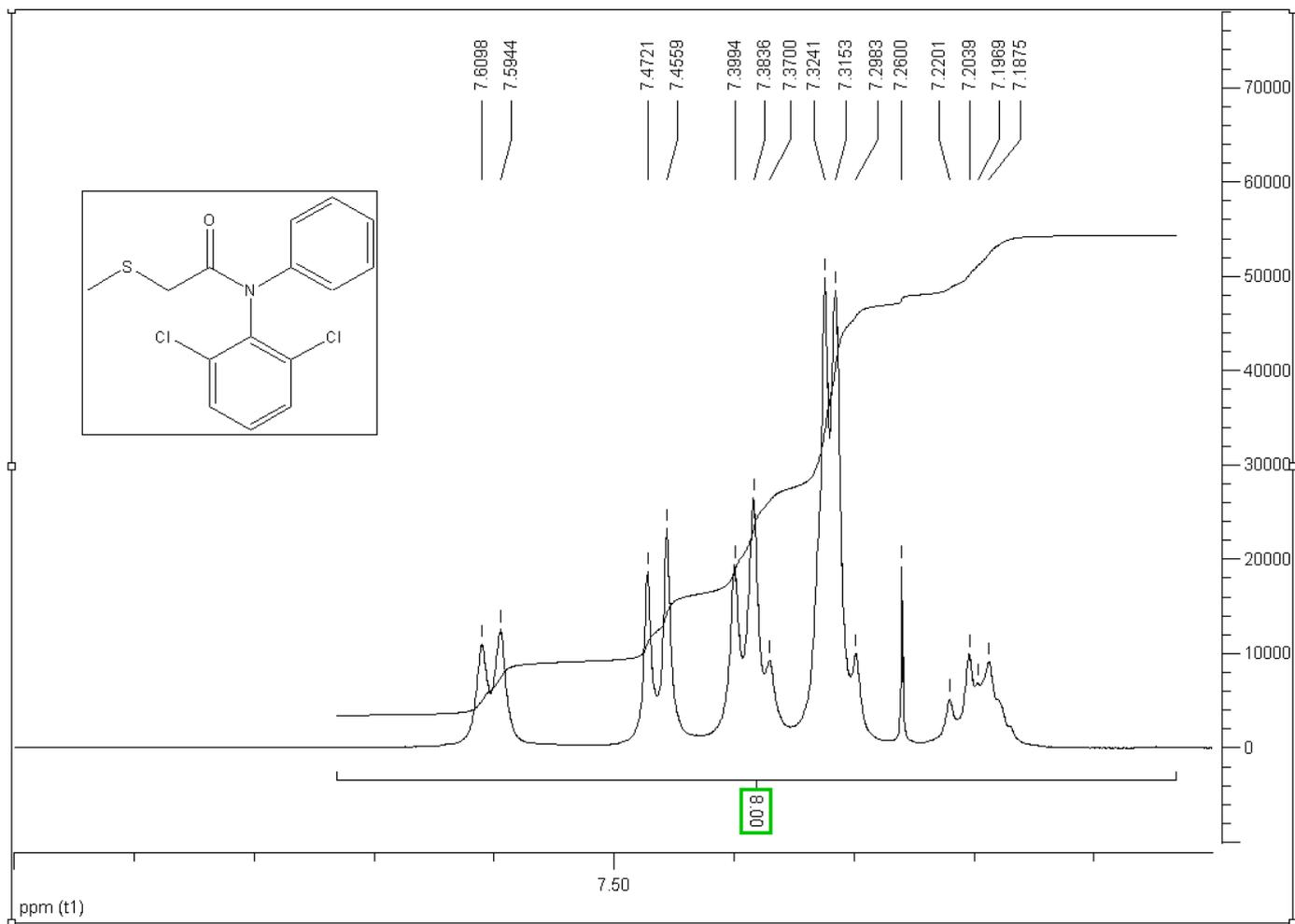
25. Ein Chemiker wollte folgende Reaktion durchführen:

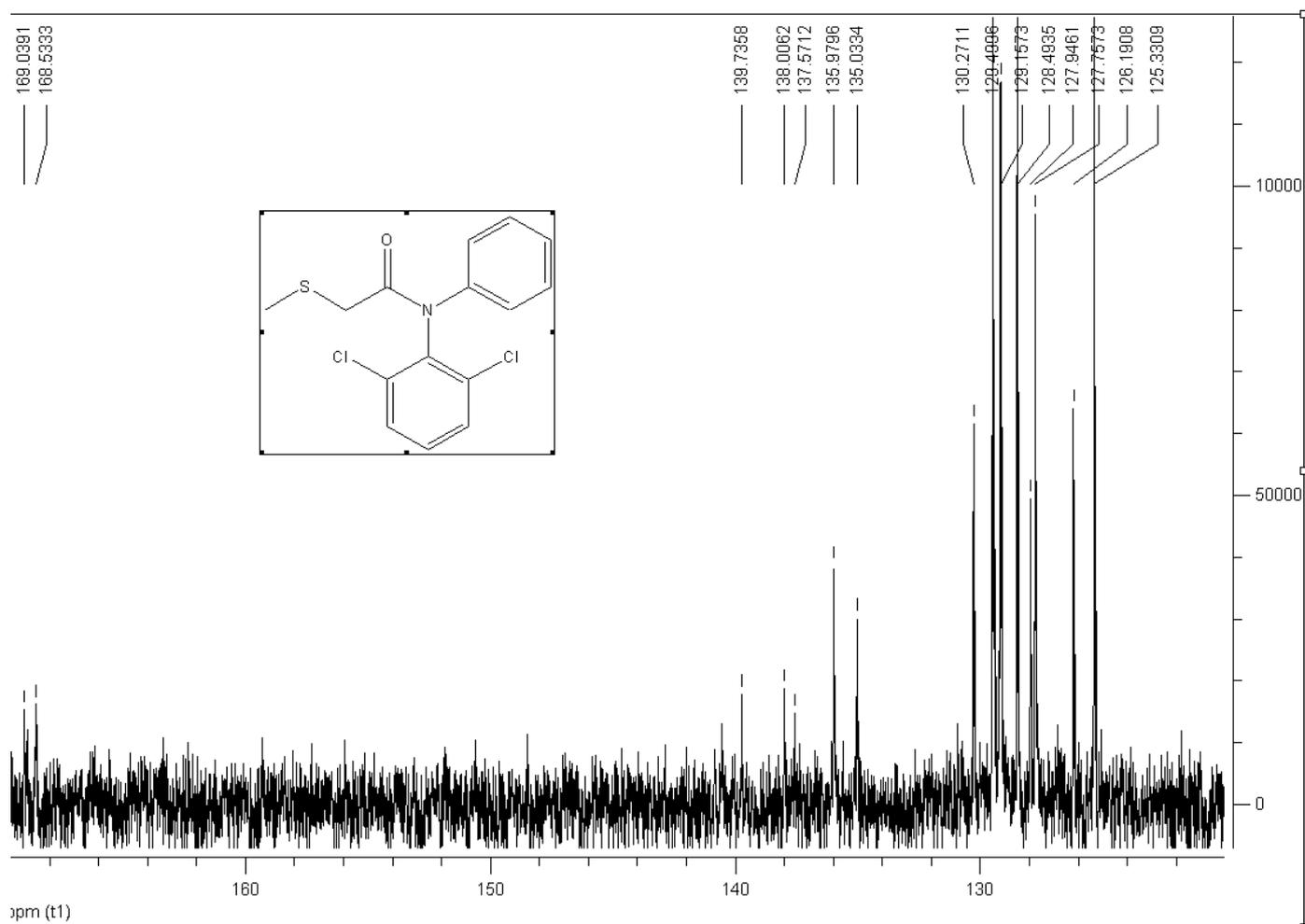
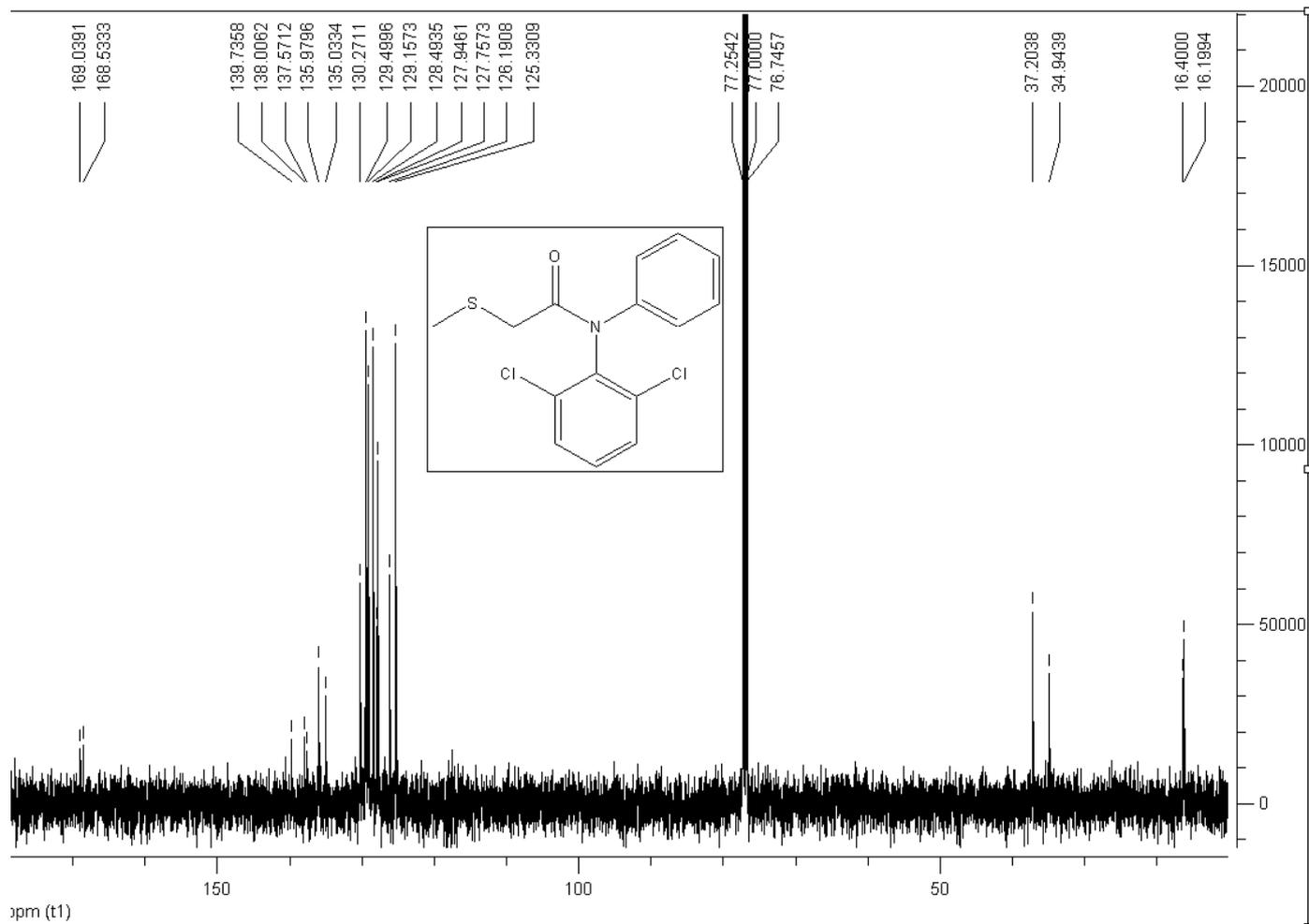


Auf den folgenden Seiten sehen Sie die zugehörigen Spektren (^1H , ^{13}C , jeweils in CDCl_3 bei 400 MHz bzw. 100 MHz).

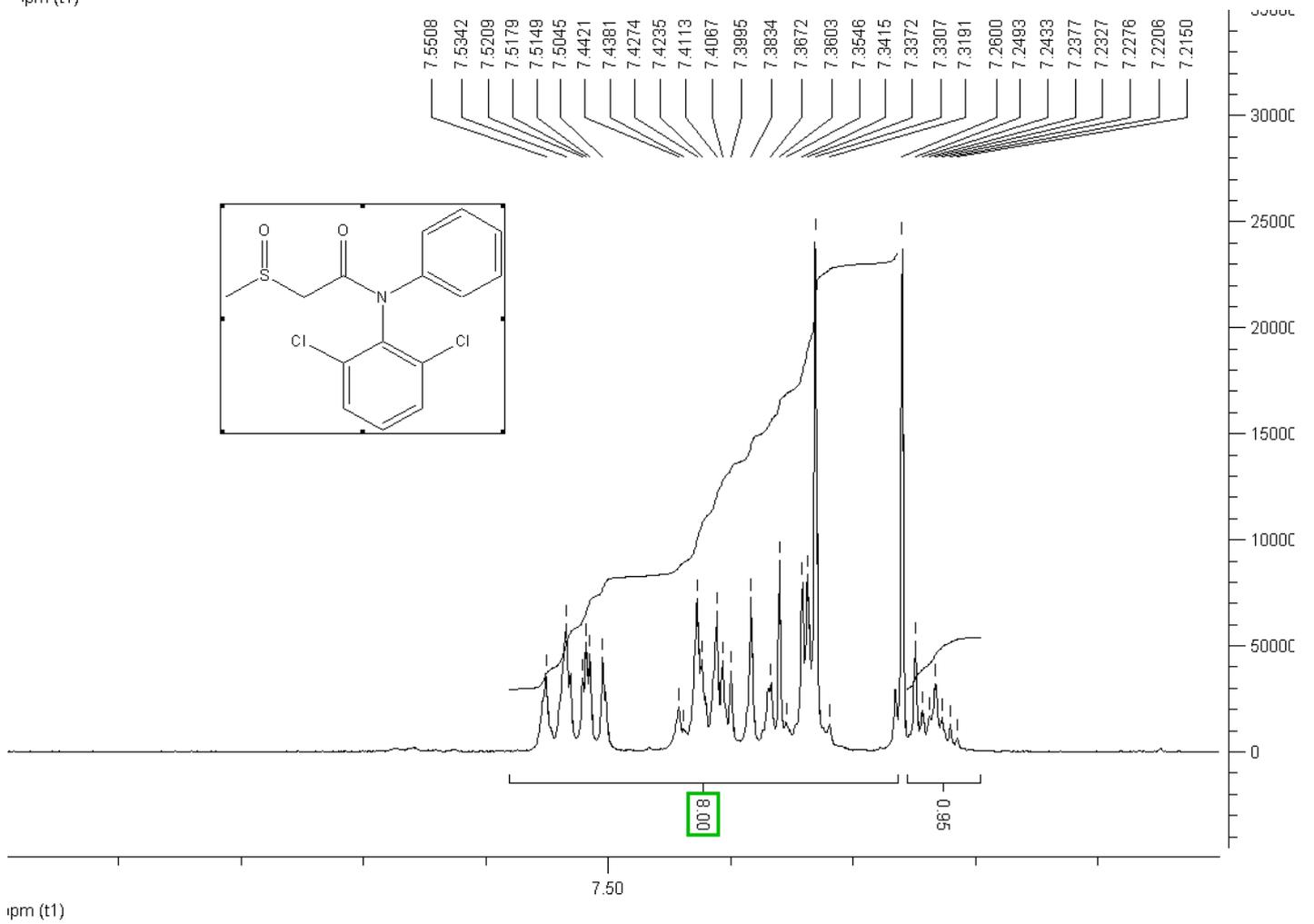
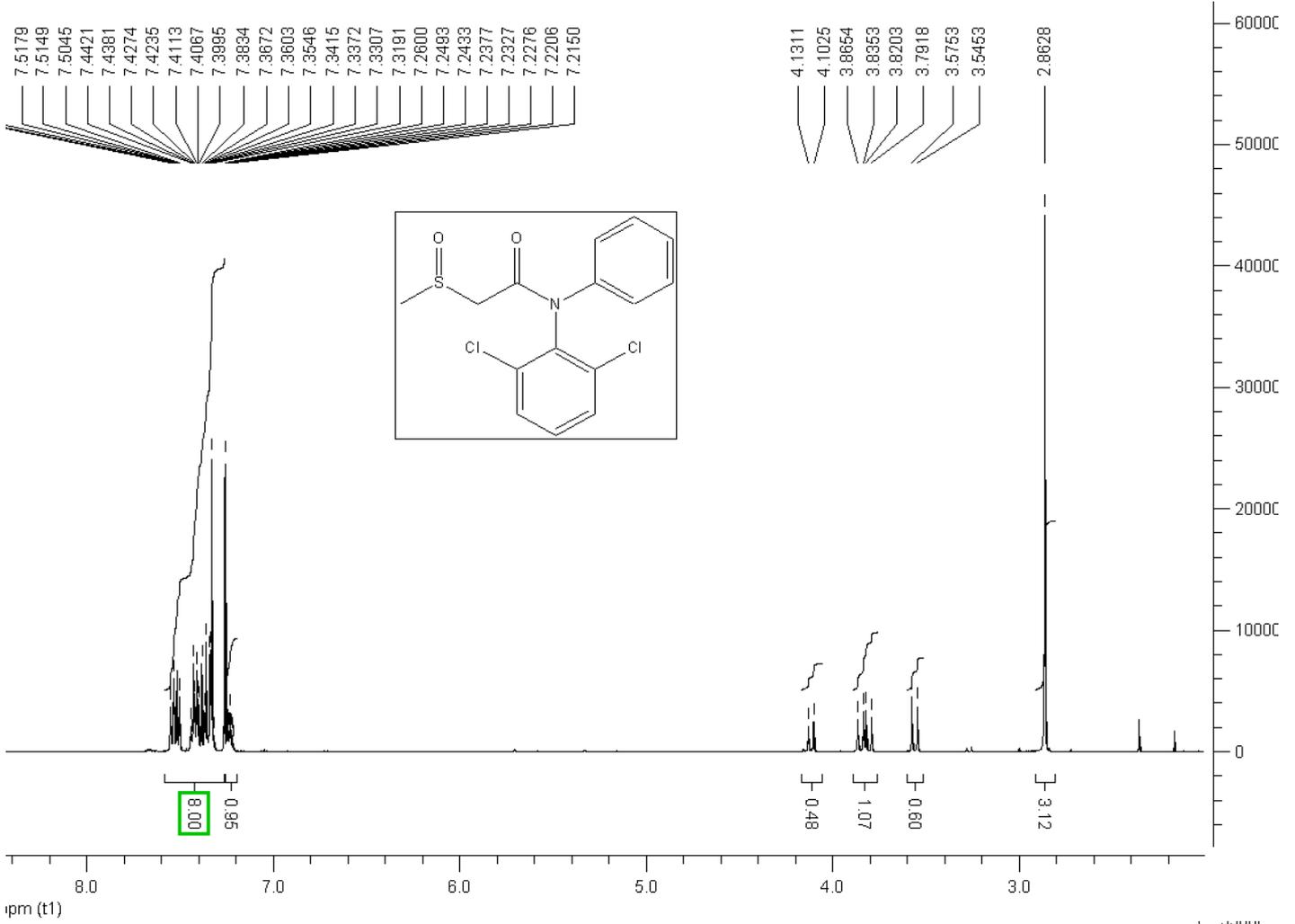
Ausgangsmaterial

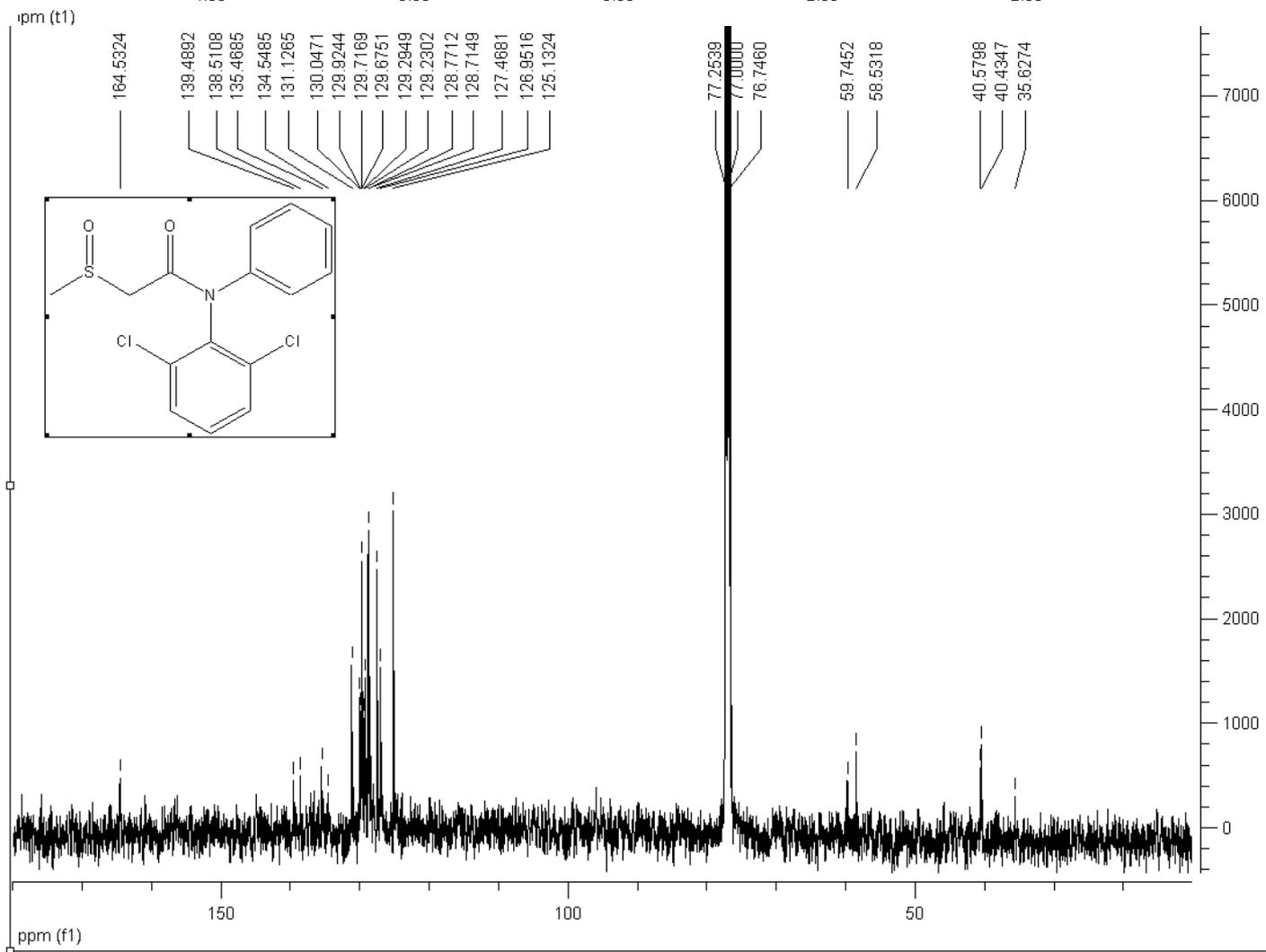
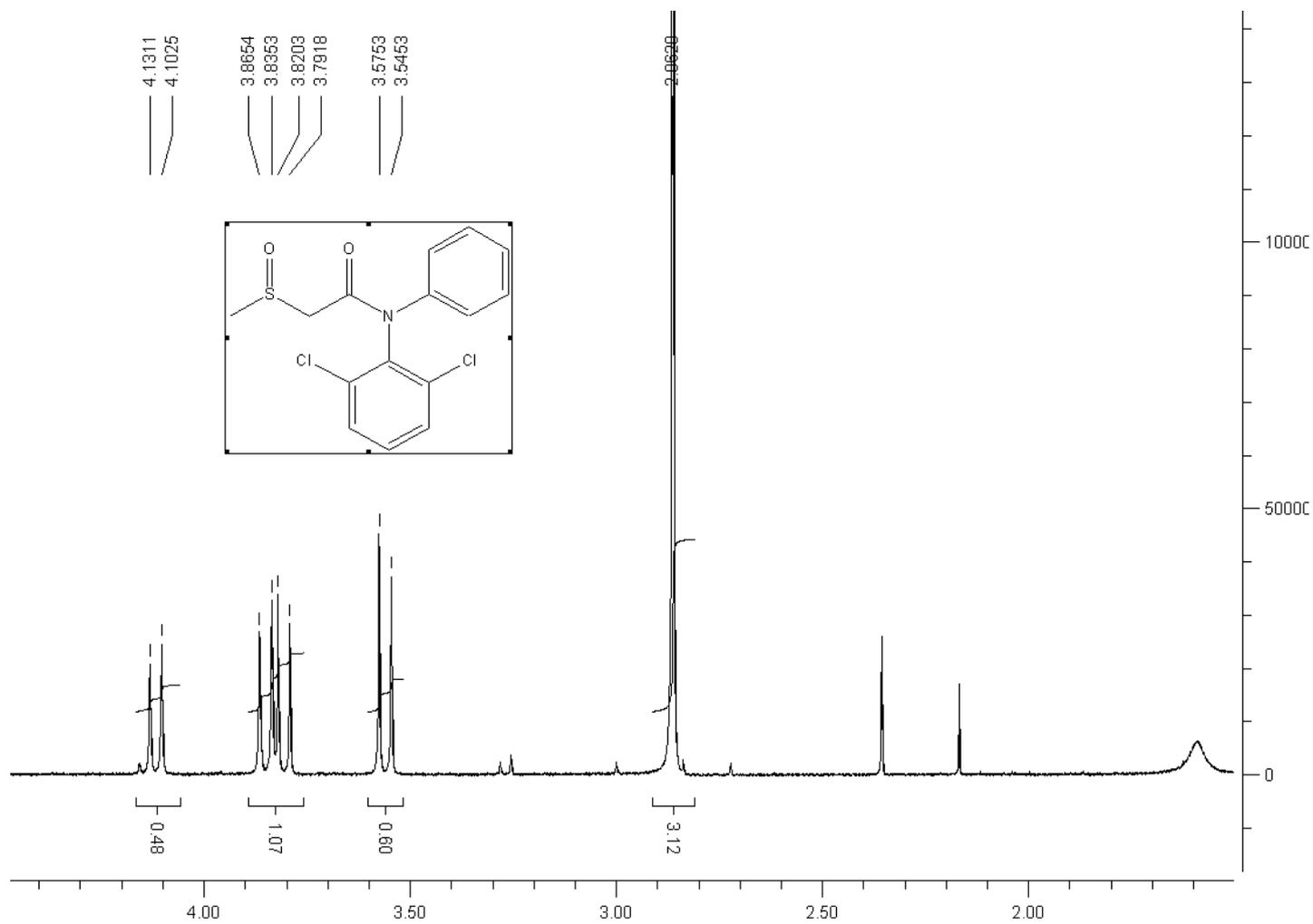


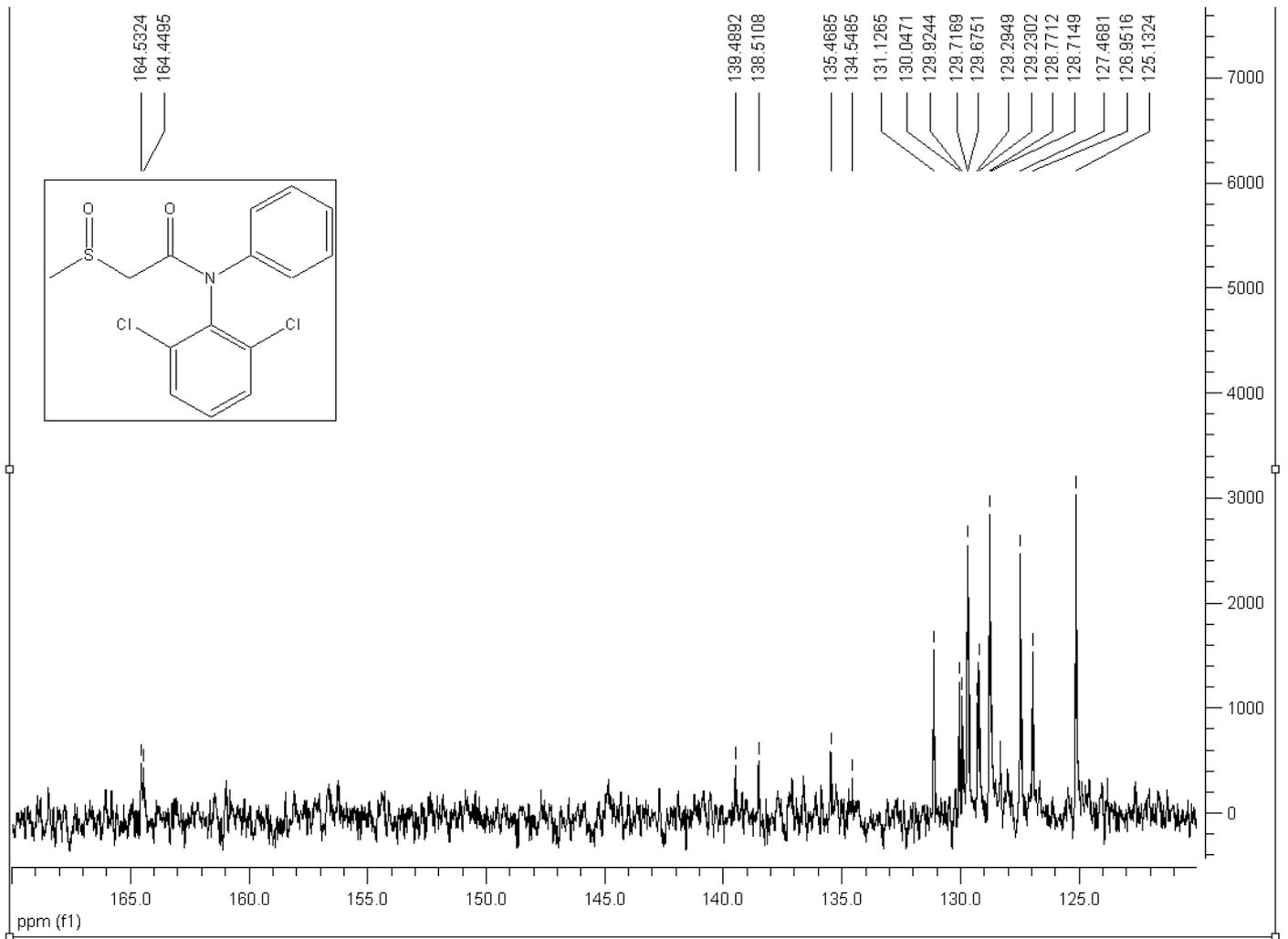




Produkt



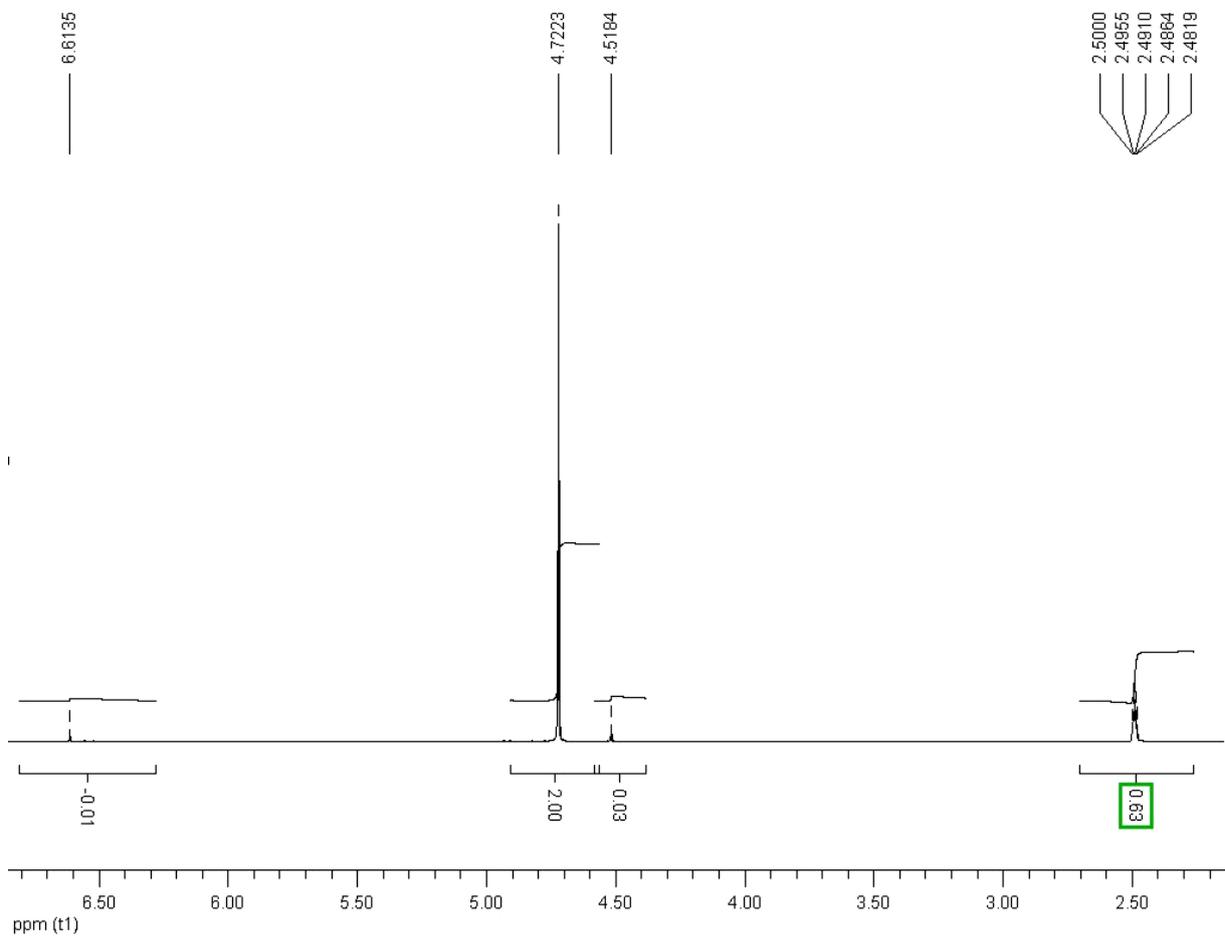
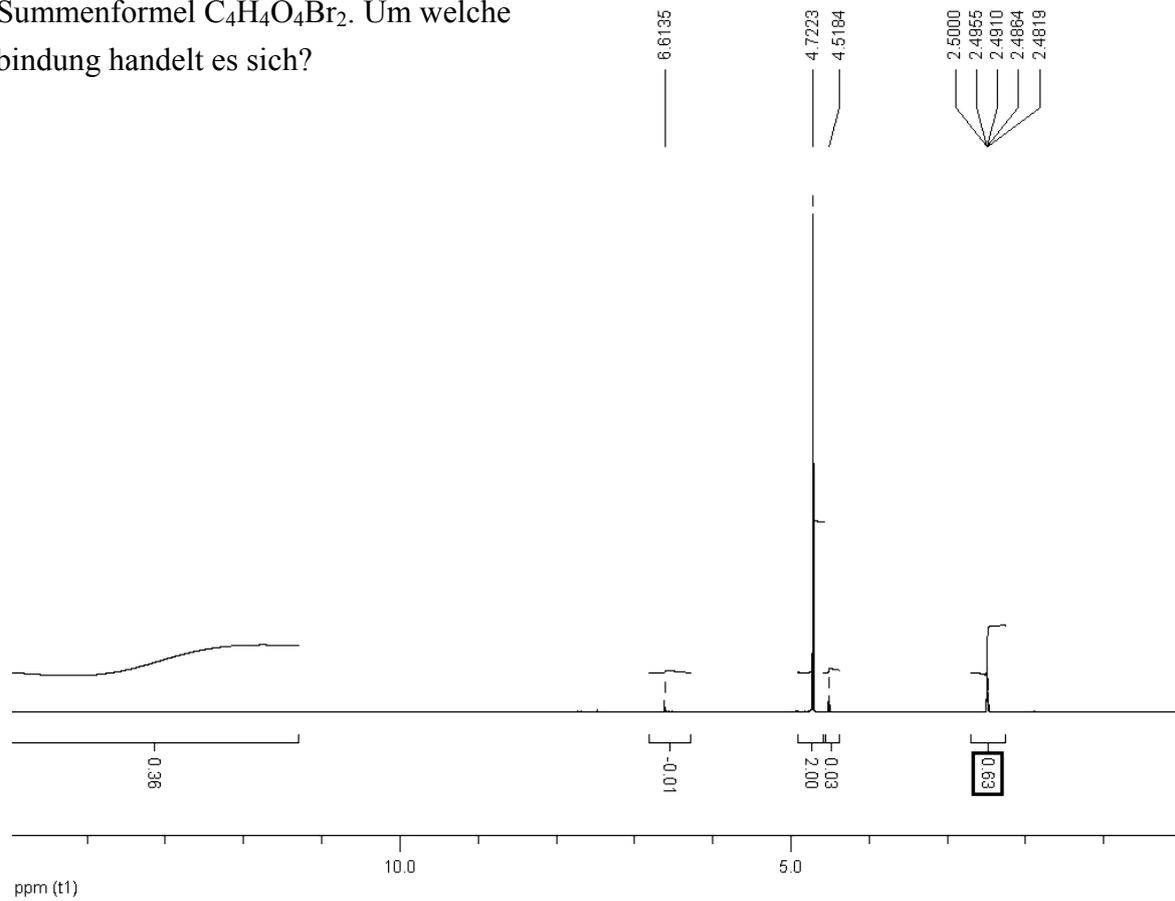




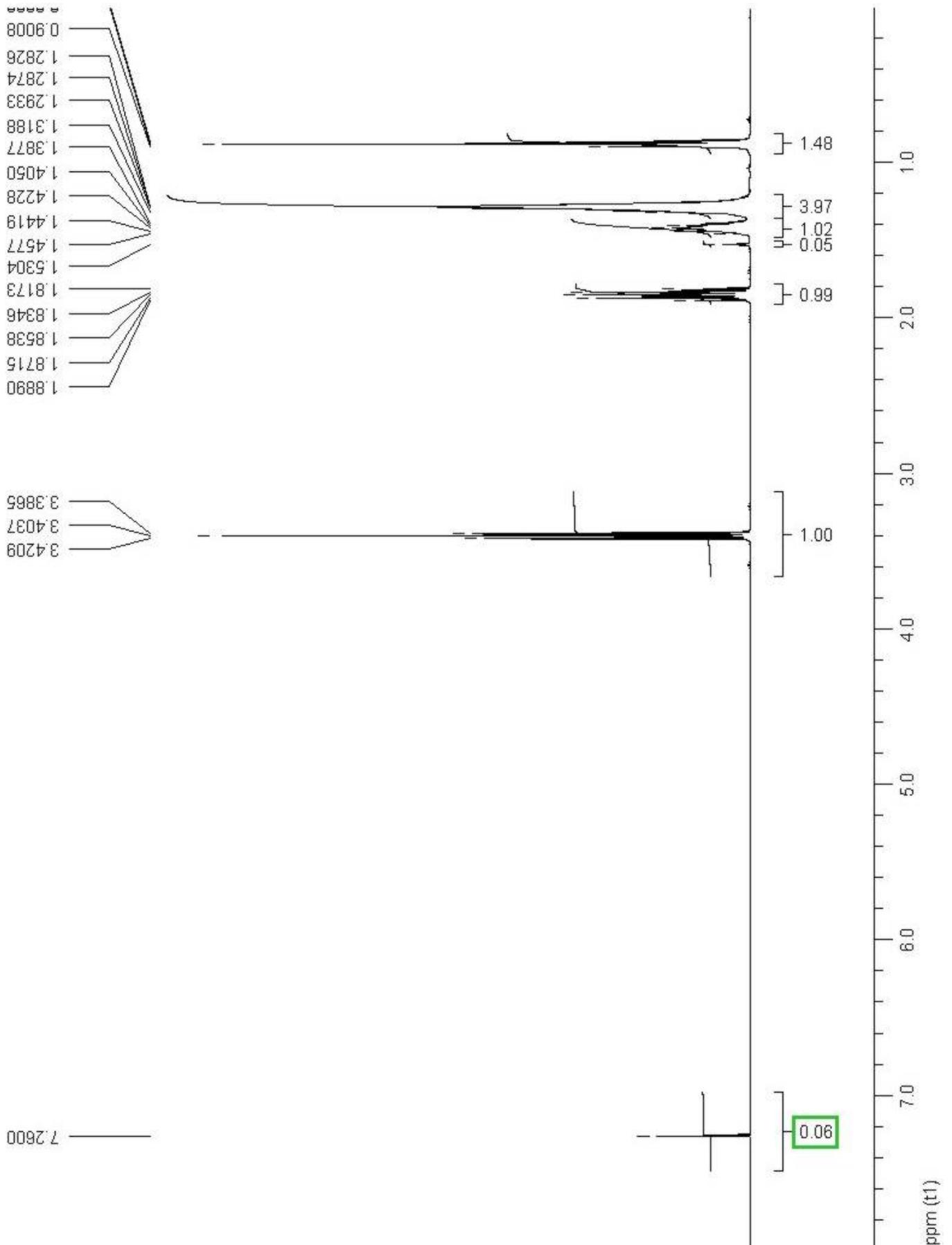
Hat die geplante Reaktion funktioniert? Interpretieren Sie die Spektren und beschreiben Sie genau, was passiert ist! Hat er die Spektren möglicherweise voreilig mit den entsprechenden Formeln beschriftet?

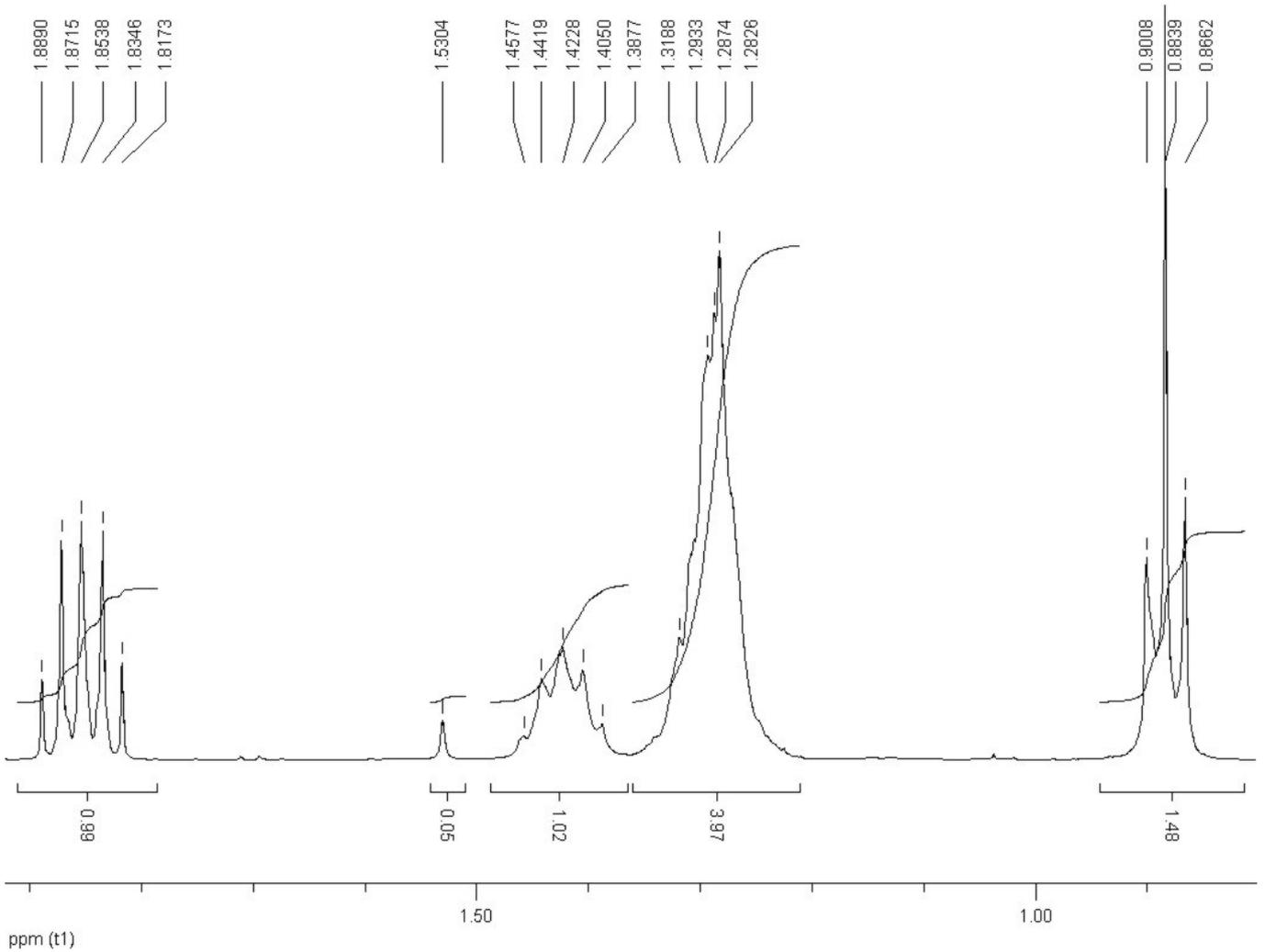
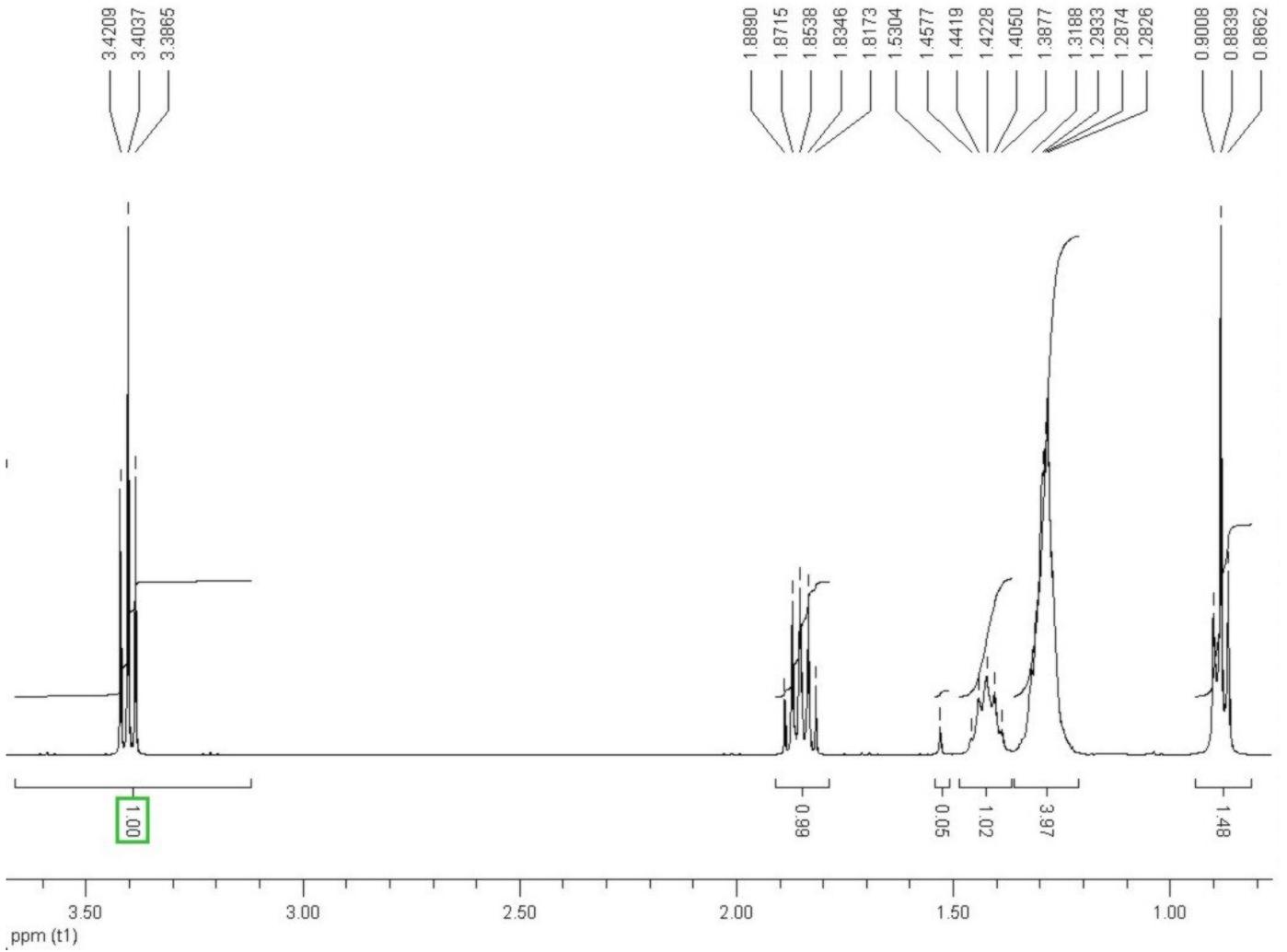
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (10)

26. Interpretieren Sie das unten abgebildete ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) einer Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_2$. Um welche Verbindung handelt es sich?



27. Ihr Laborant hat Octen mit HBr umgesetzt und isolierte ein Produkt, von dem Sie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) unten abgebildet sehen. Leider hat er in seinem Laborjournal vergessen aufzuschreiben, ob er die Reaktion unter Schutzgas gemacht hat oder nicht. Können Sie ihm durch die Strukturaufklärung seines Produkts helfen?

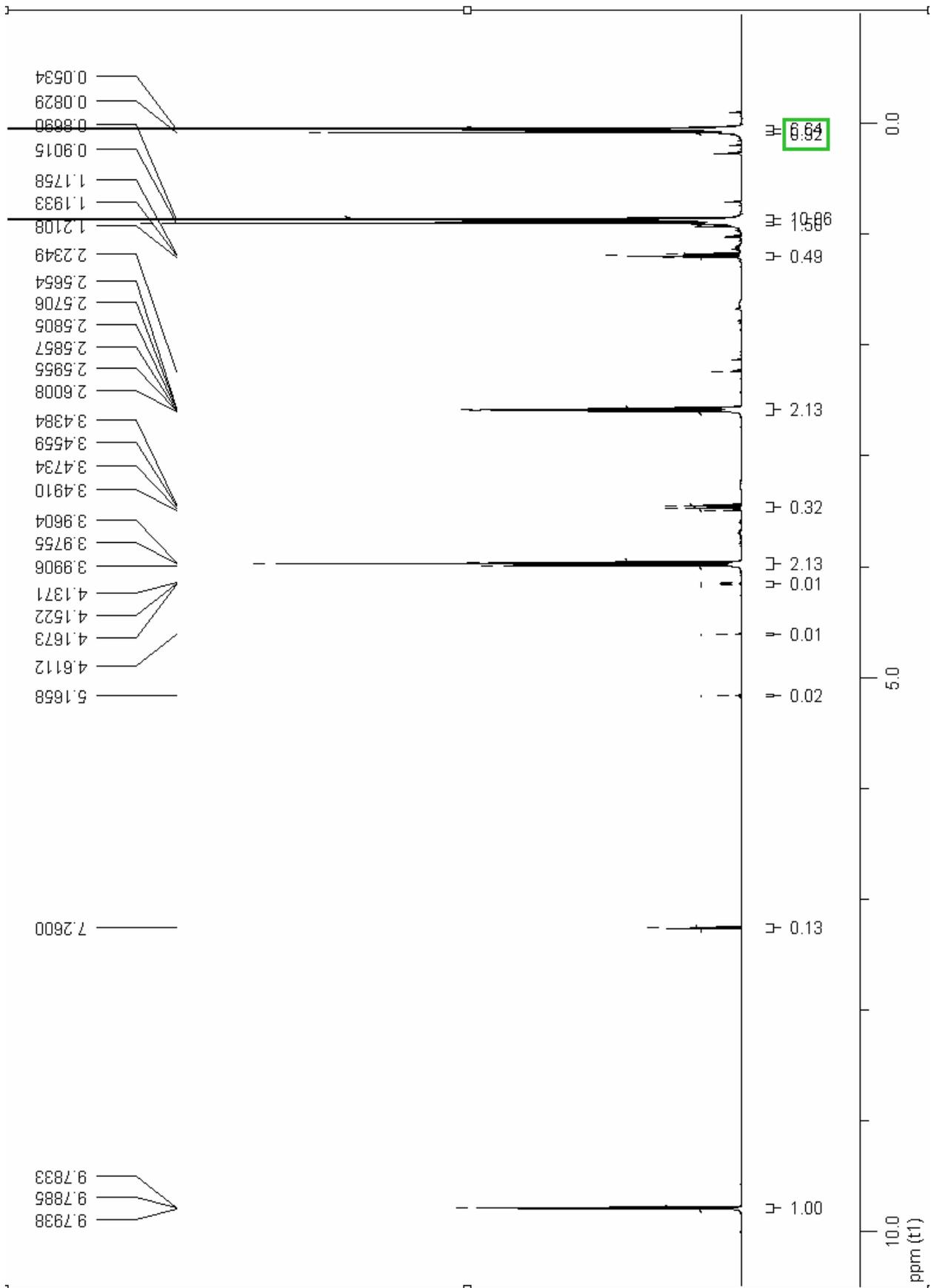


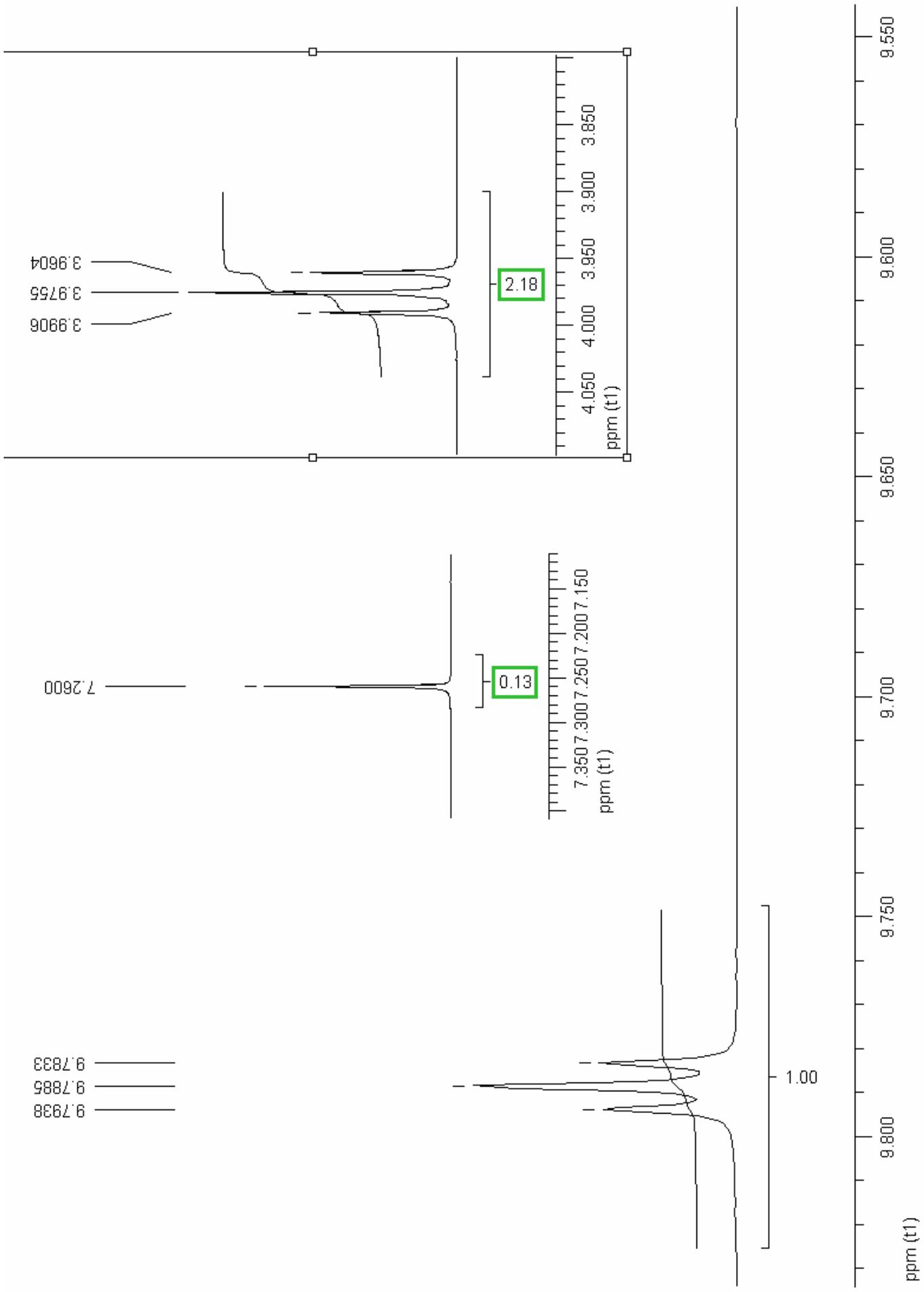


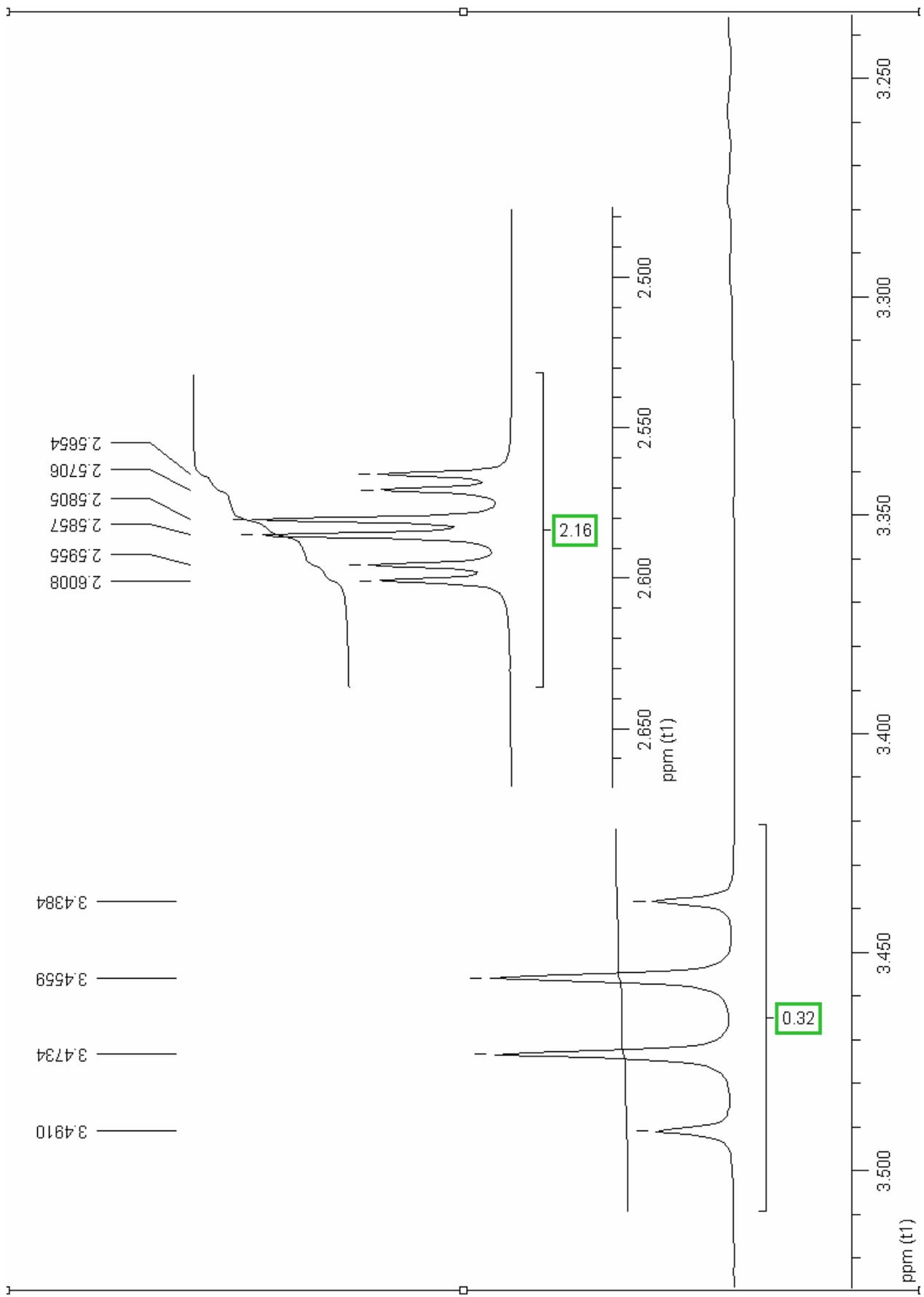
28. Sie haben Propan-1,3-diol mit einem Äquivalent TBDMSCl in Gegenwart von Imidazol in DMF bei Raumtemperatur umgesetzt. Das erhaltene Produkt haben Sie nach Swern oxidiert und vom Endprodukt das folgende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen (400 MHz).

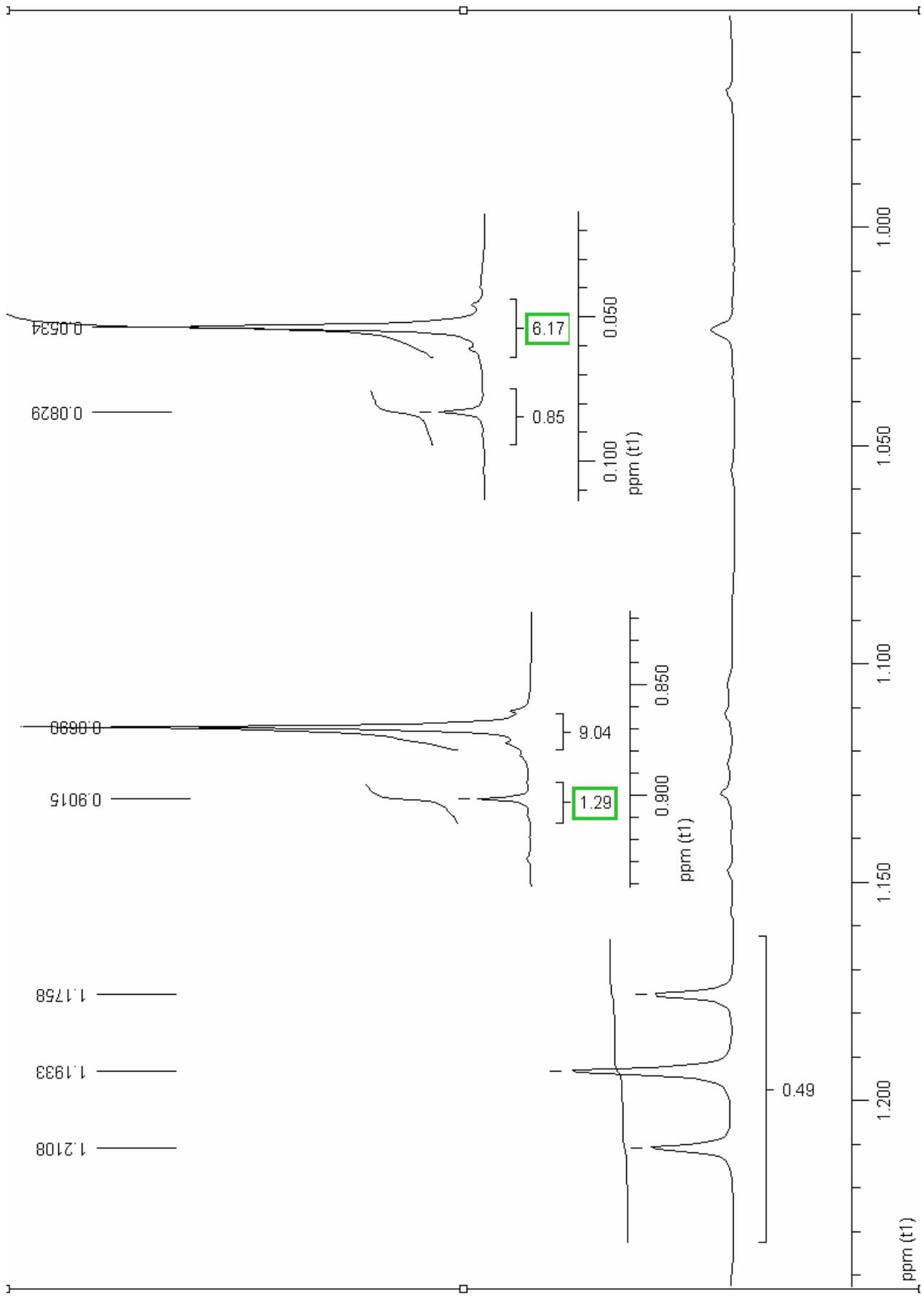
a) Welche Substanz haben Sie erhalten?

b) Ist die Substanz rein oder sind Verunreinigungen enthalten? Falls Verunreinigungen vorhanden sind, um welche handelt es sich und wie viel % machen die Verunreinigungen aus?



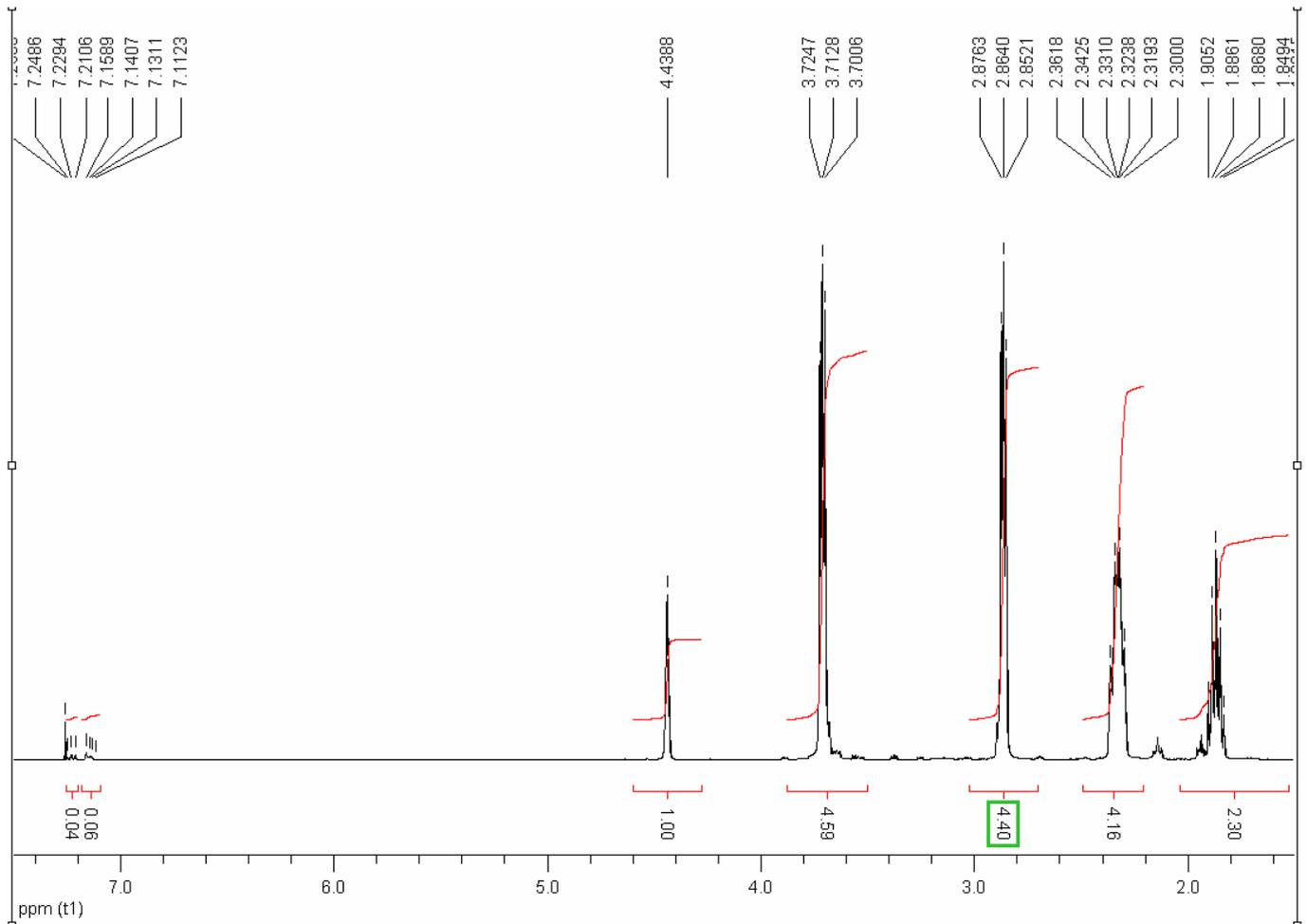


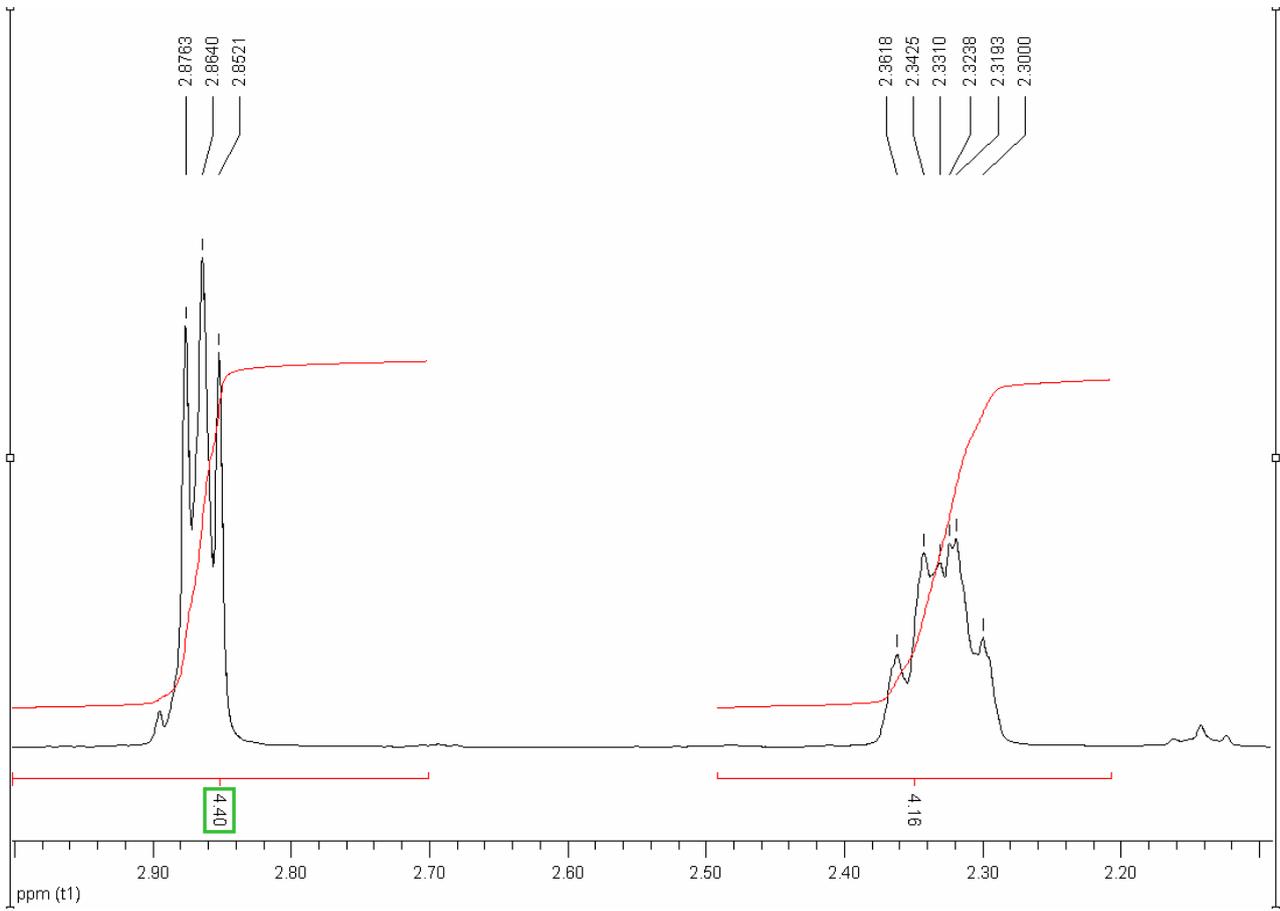
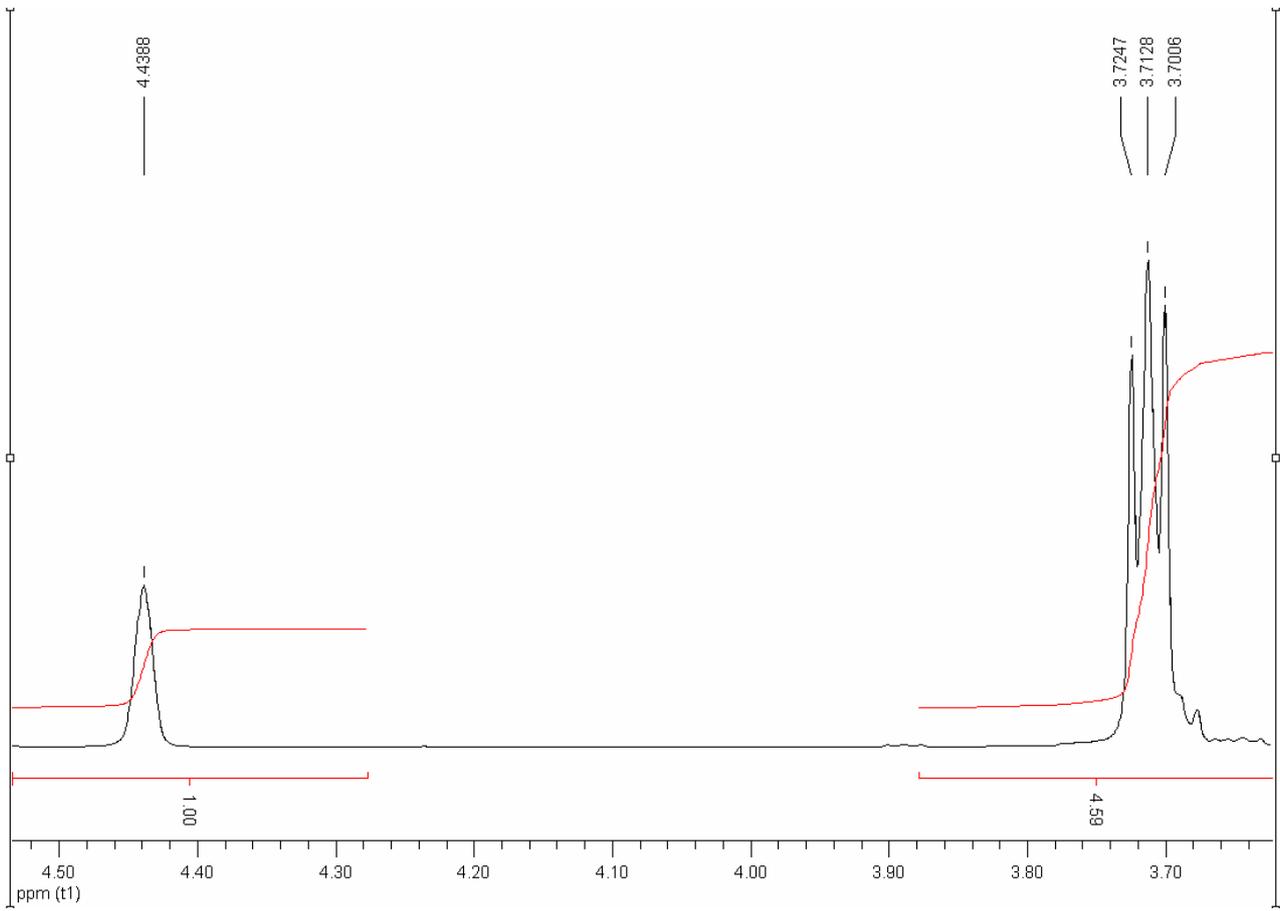


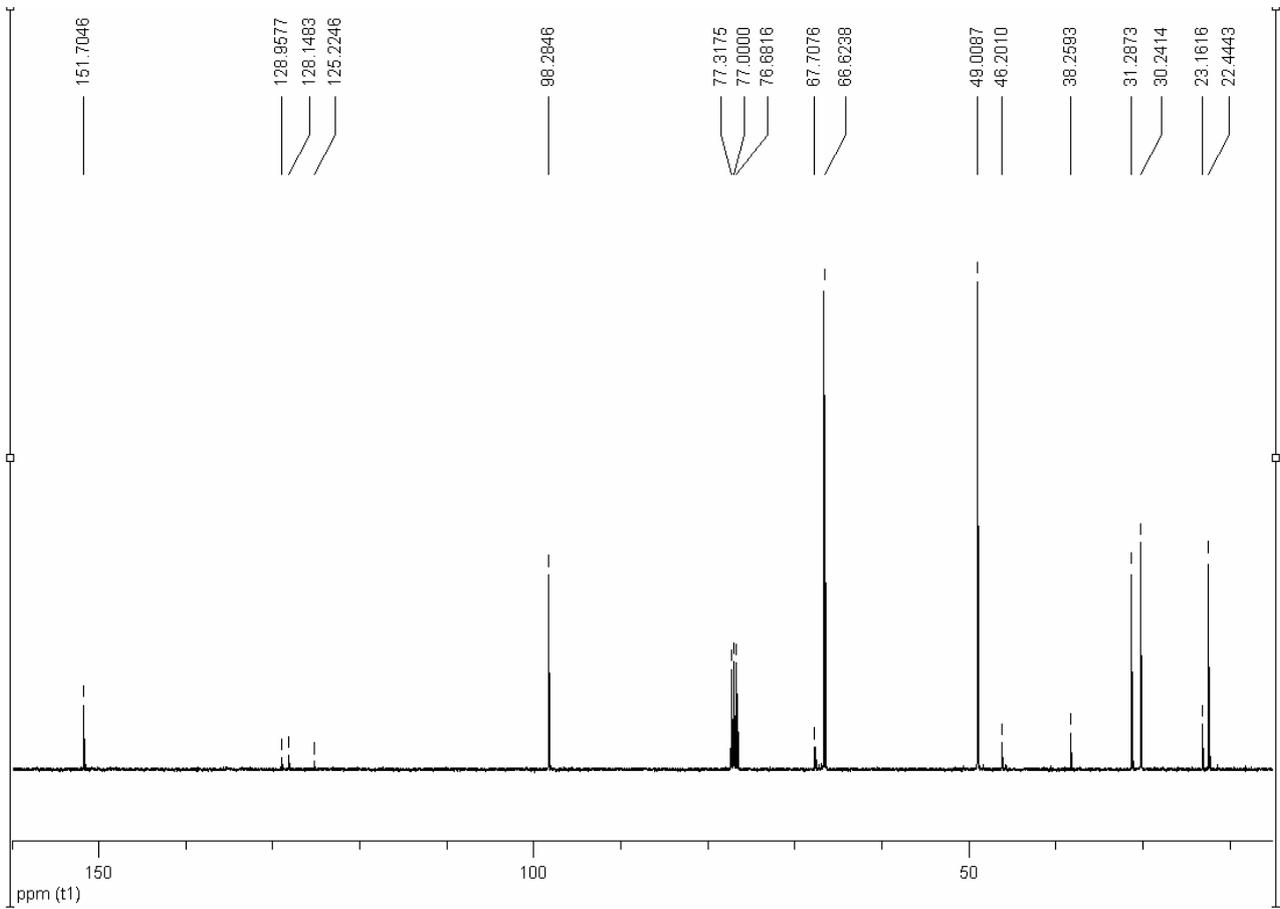
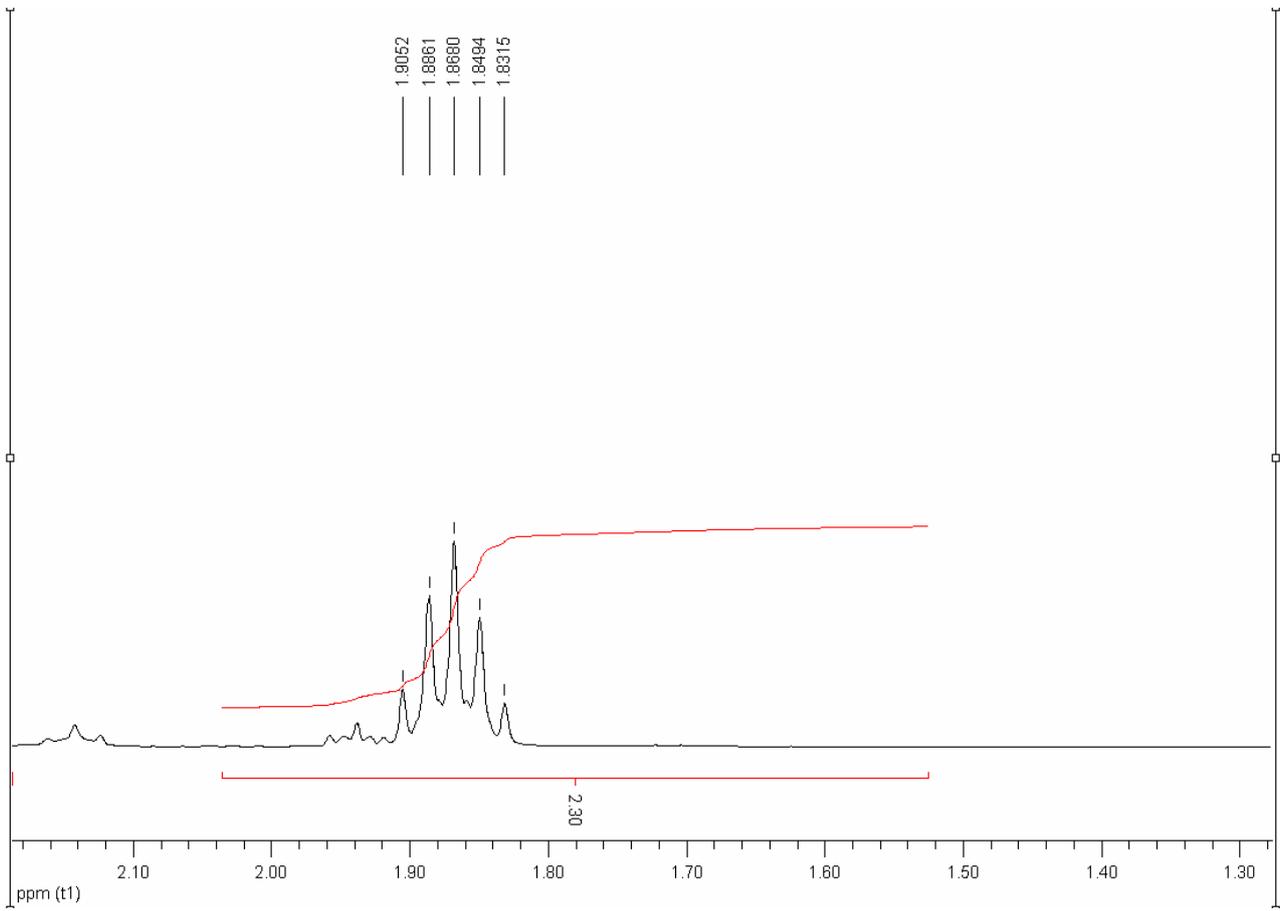


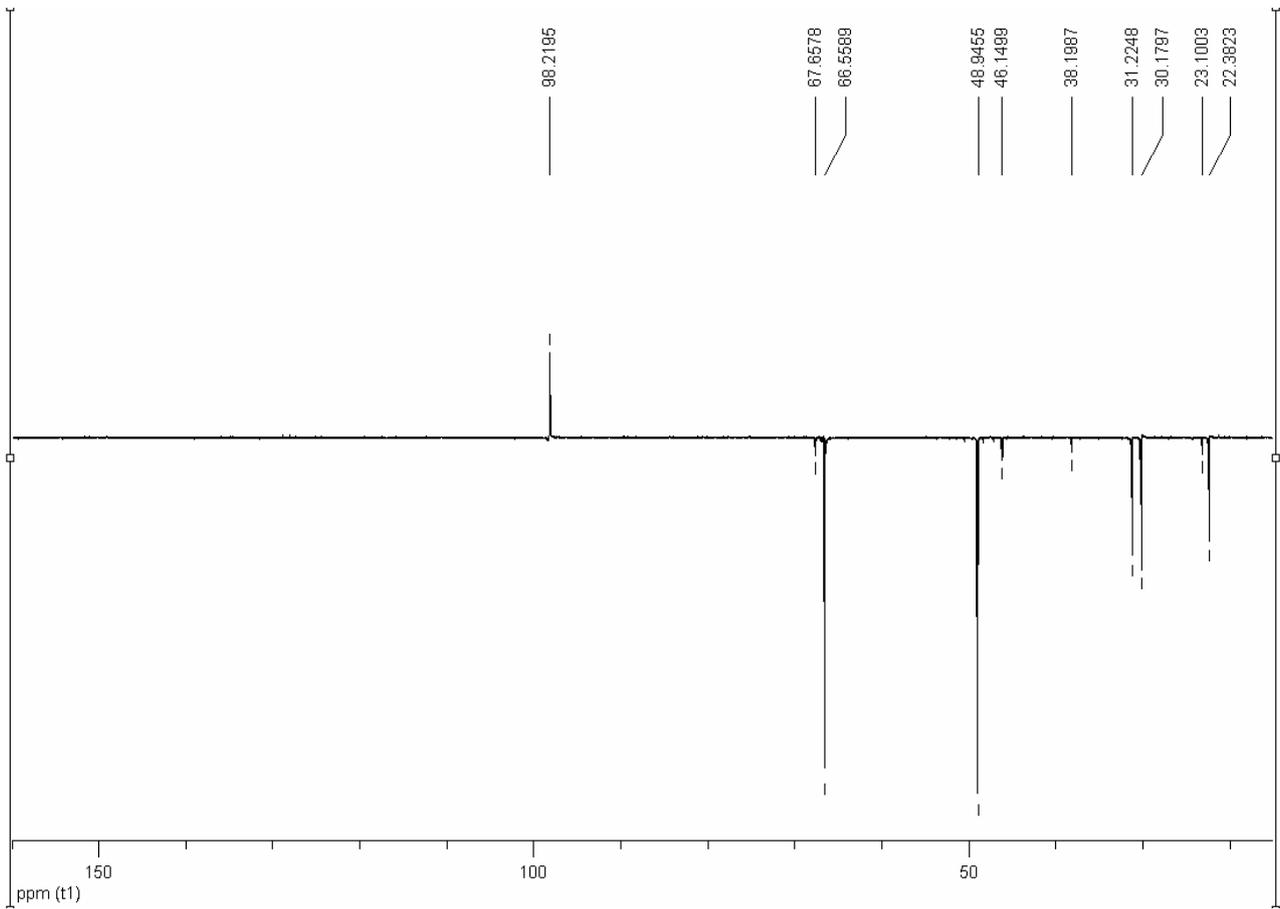
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (11)

29. Sie wollten mit Cyclopentanon, Morpholin und Dimedon eine Mannich-Reaktion durchführen. Vom erhaltenen Produkt haben Sie ^1H -, ^{13}C - und ein DEPT135-Spektrum auf. Hat die Reaktion funktioniert? Wenn ja, ordnen Sie alle Signale in den Spektren den jeweiligen Strukturelementen zu. Wenn nicht, was haben Sie stattdessen erhalten? Interpretieren Sie auch in diesem Fall die Spektren vollständig.

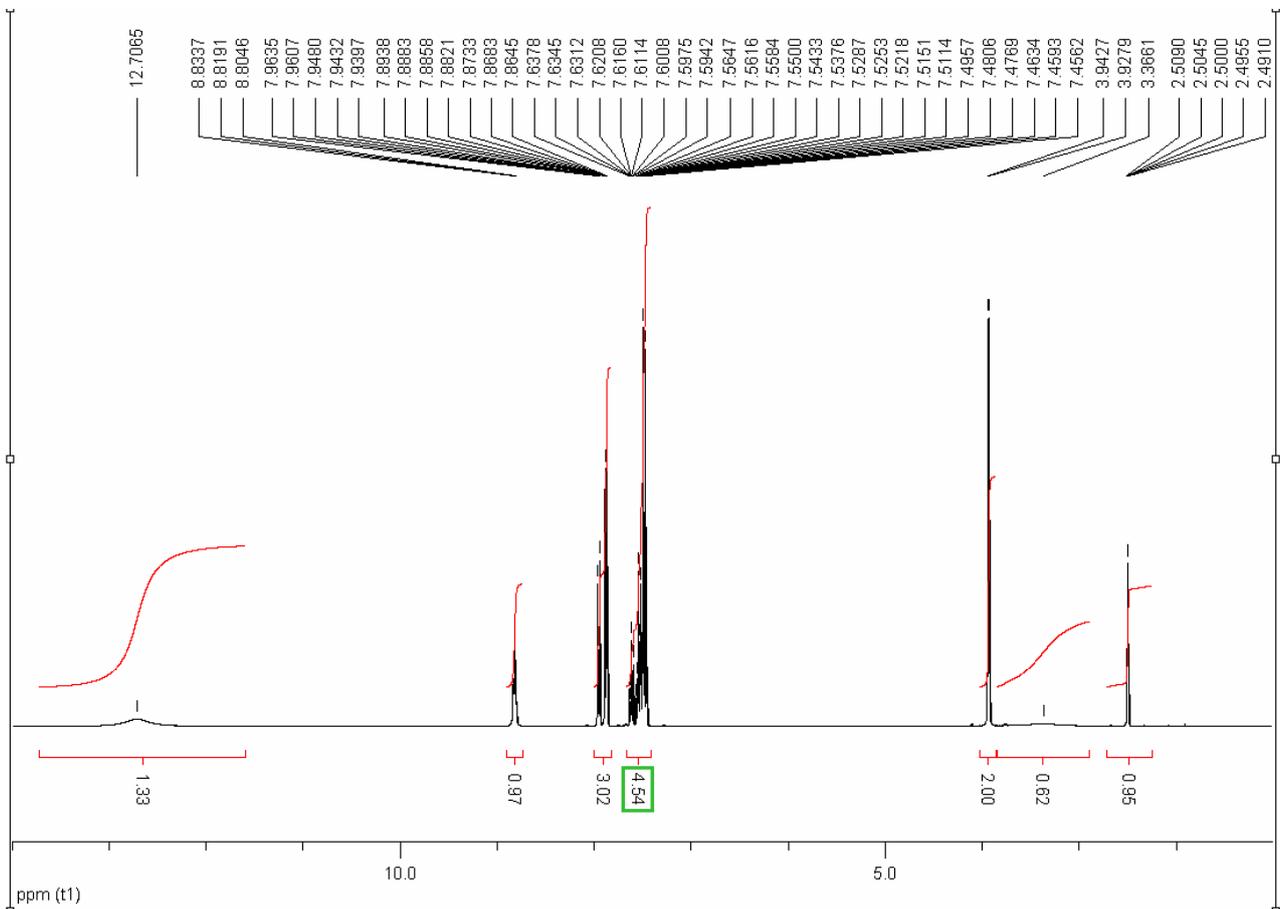


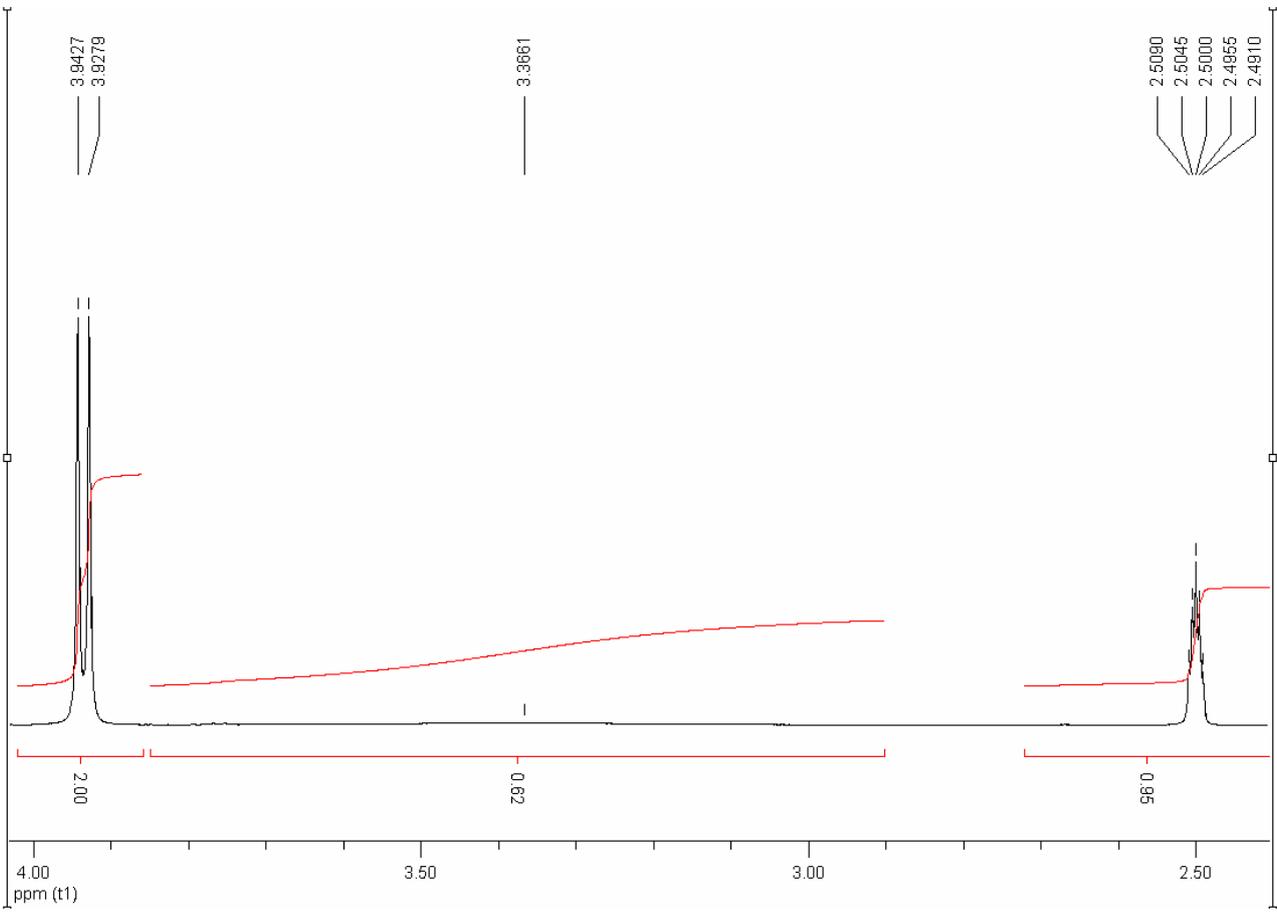
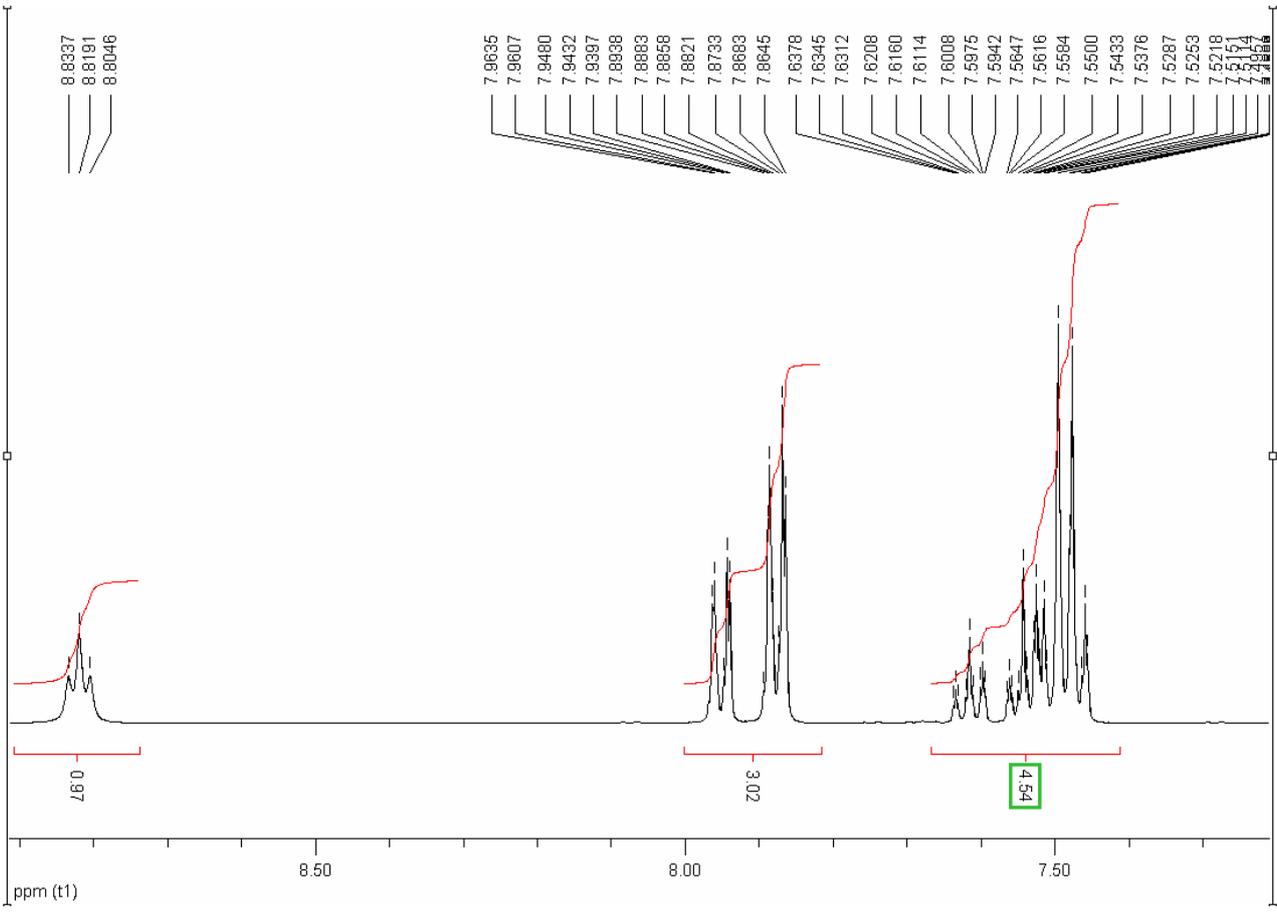


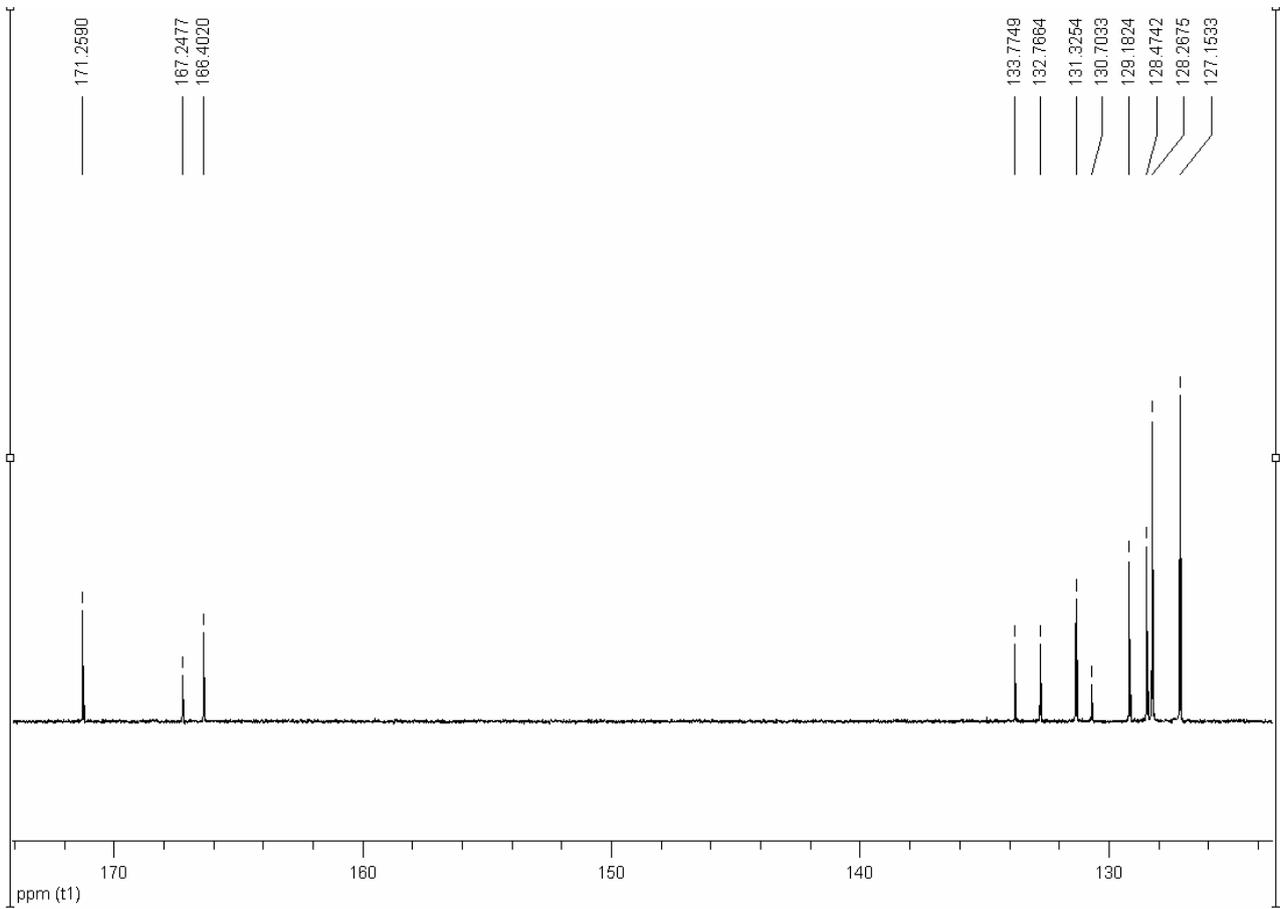
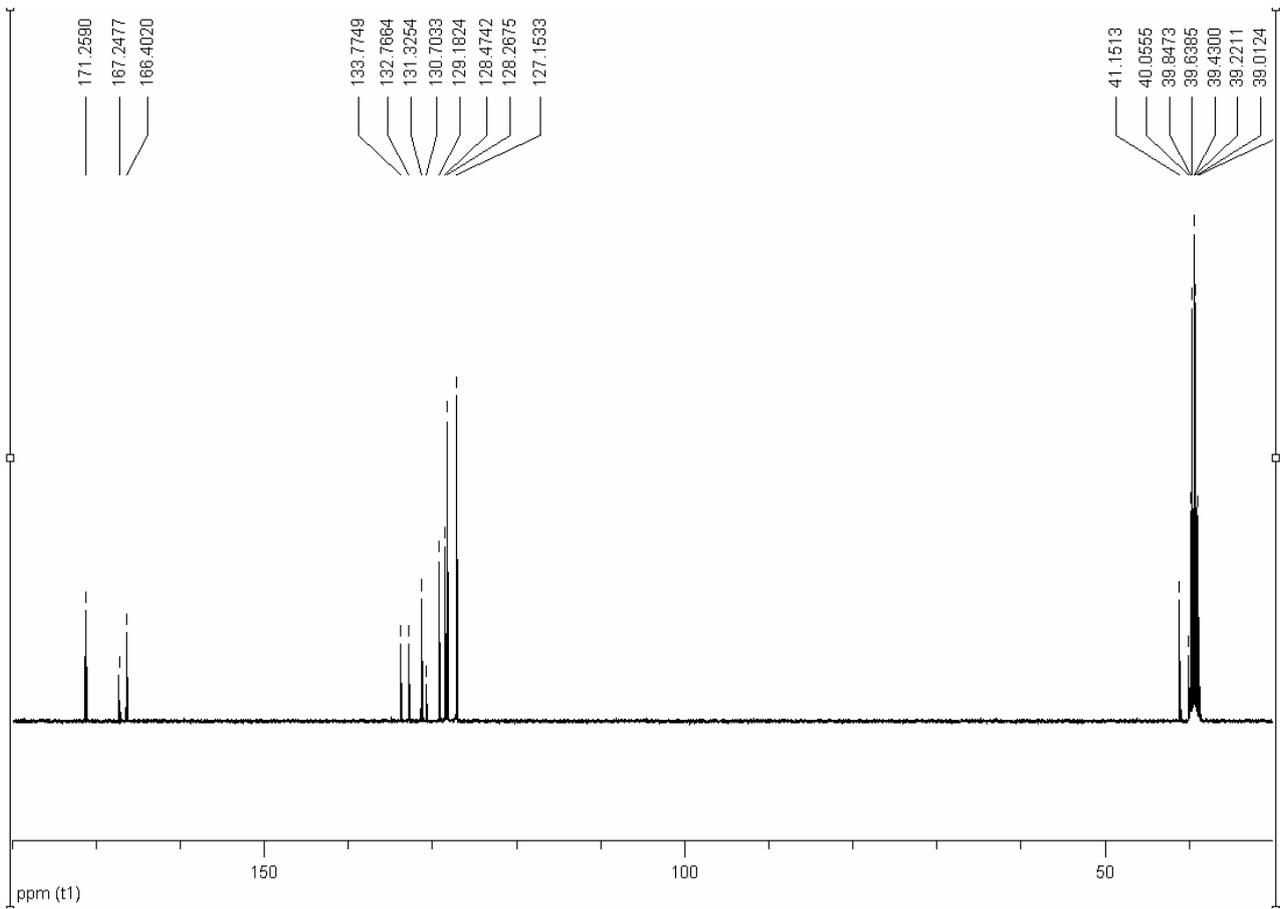


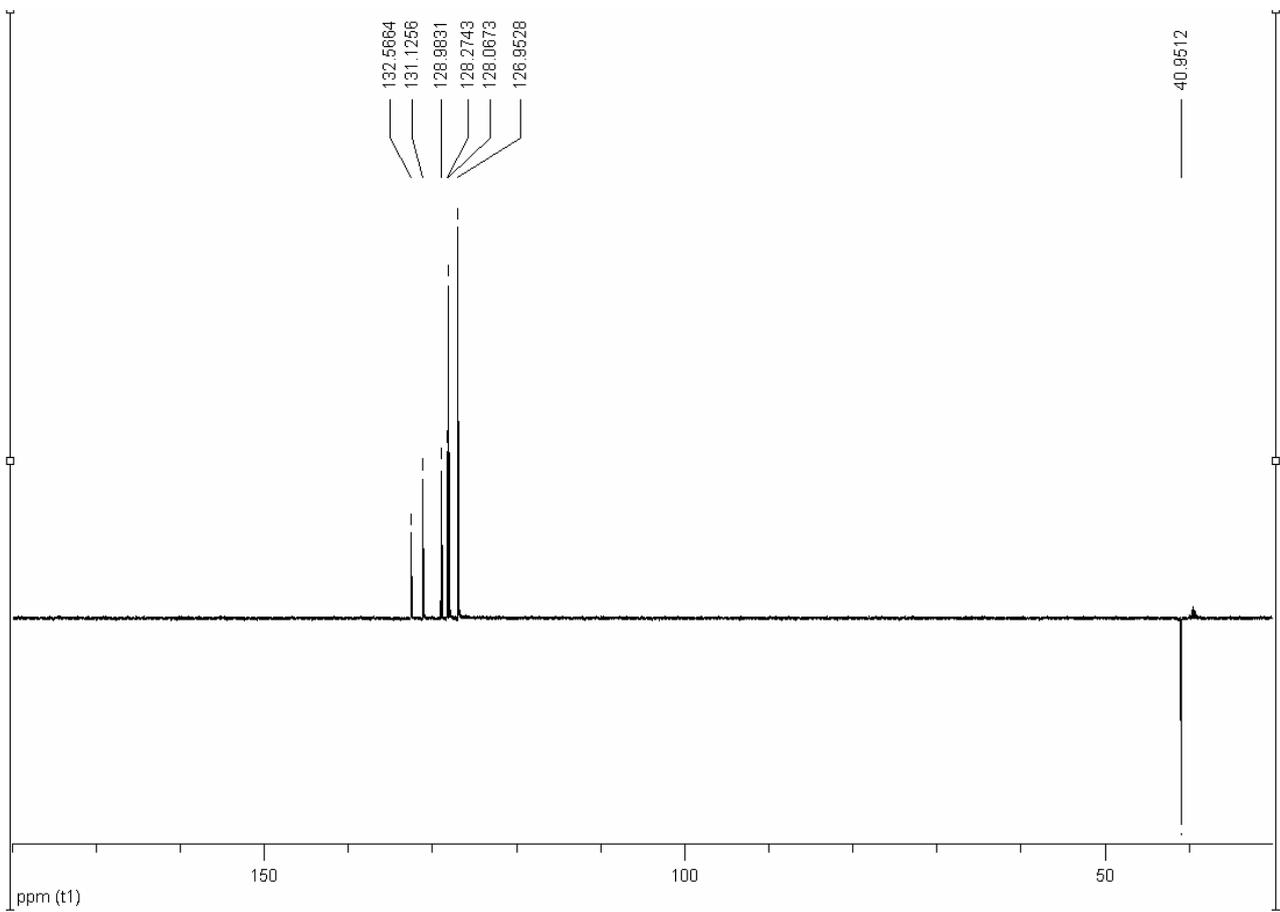
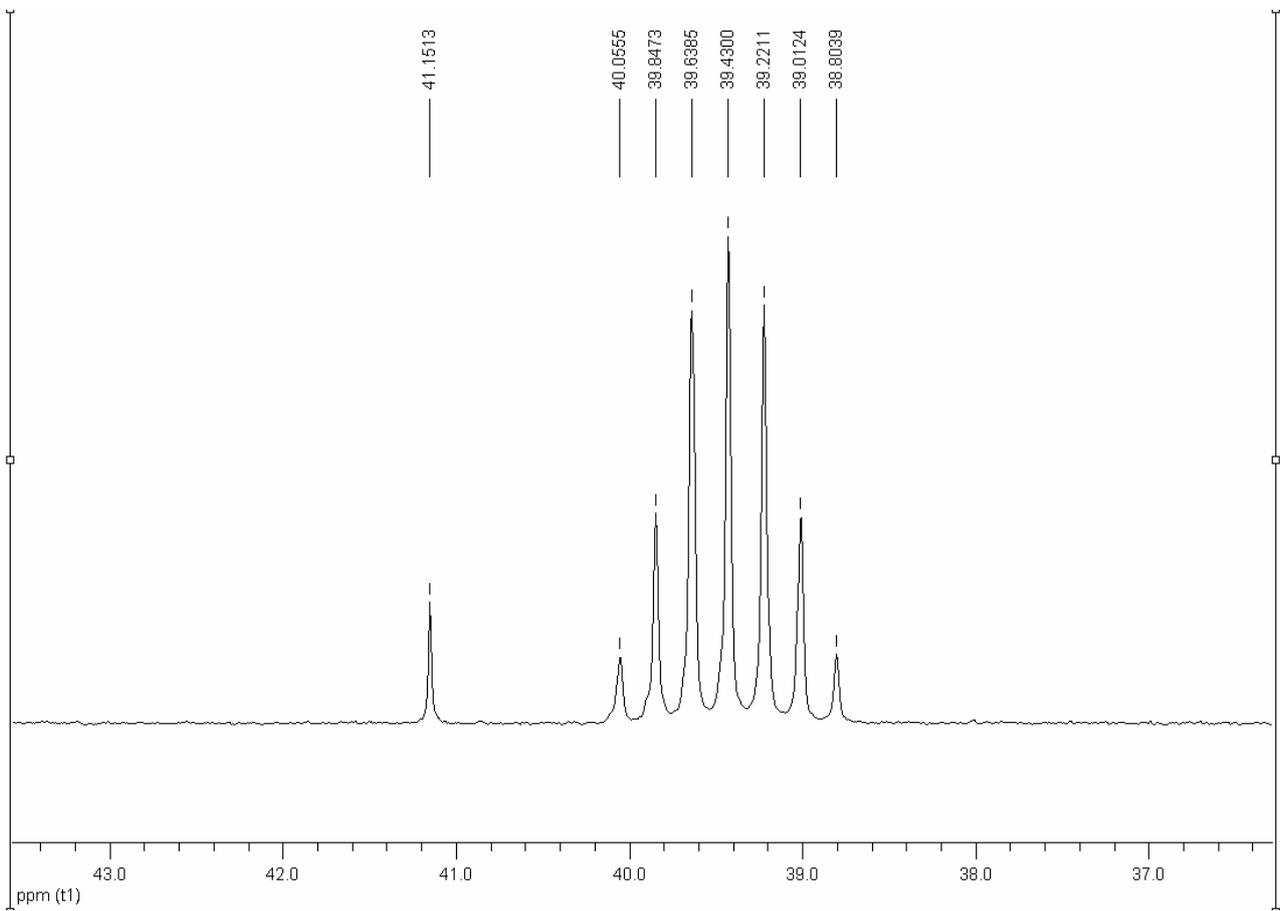


30. Sie haben aus Pferdeurin einen weissen Feststoff isoliert. Leiten Sie aus den angegebenen Spektren die Struktur ab.



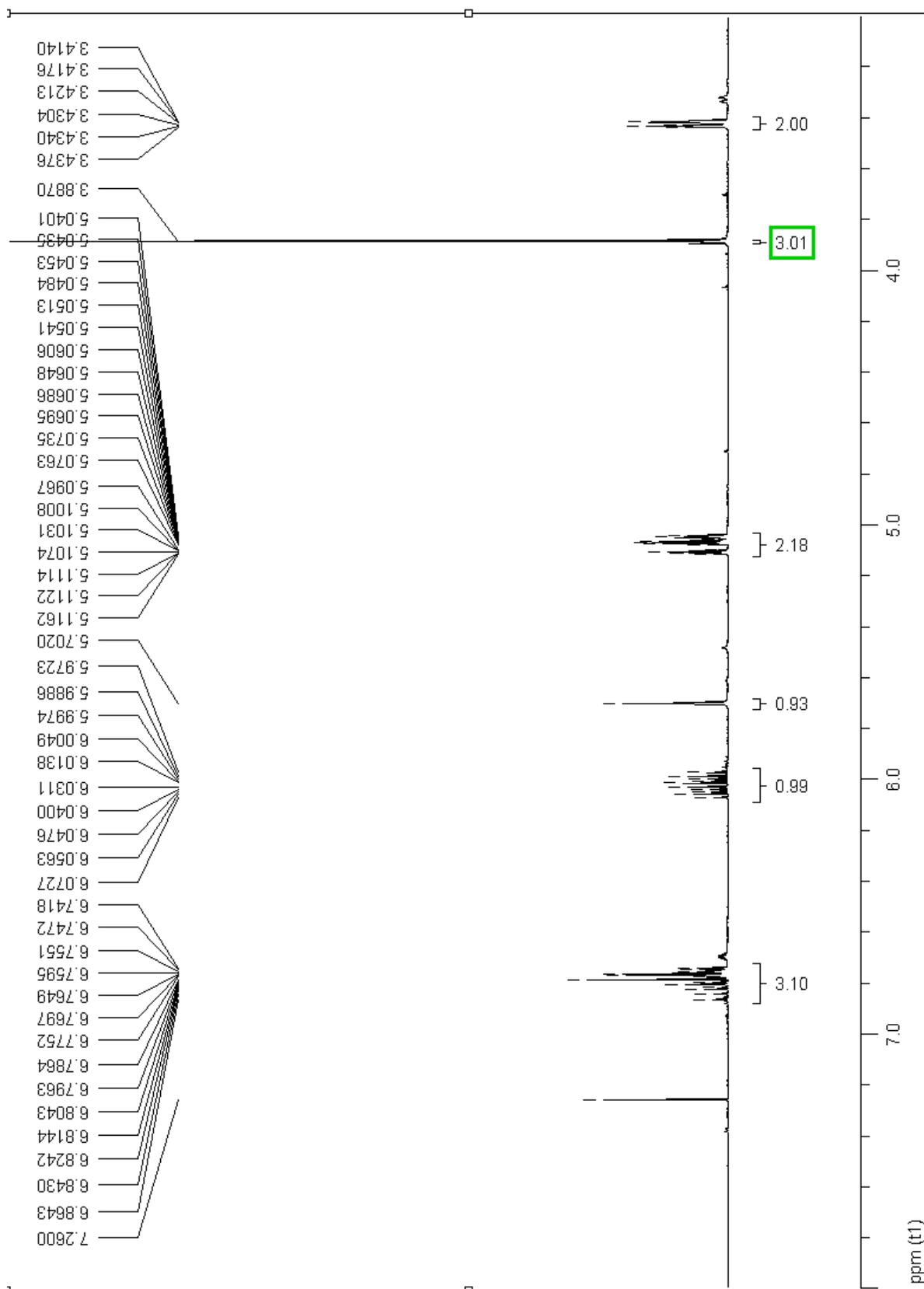


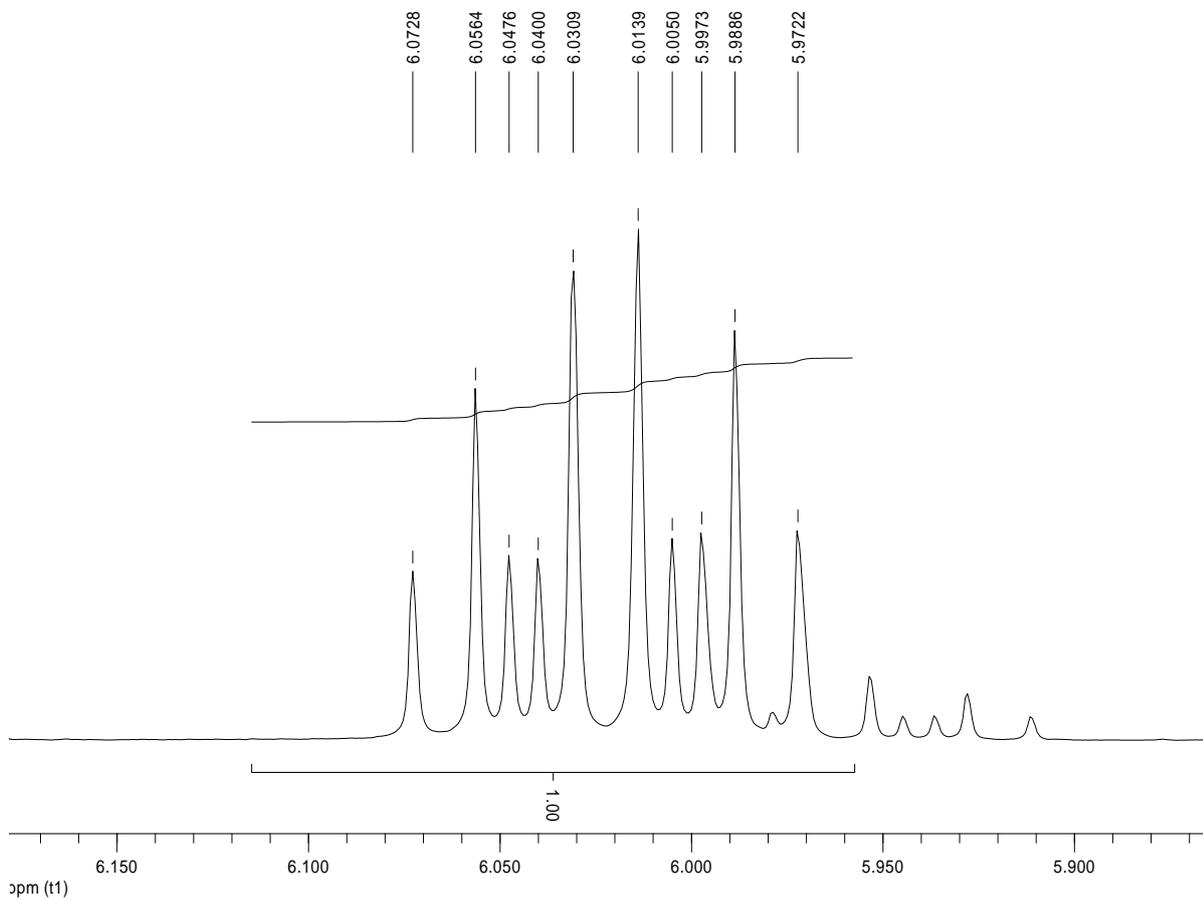
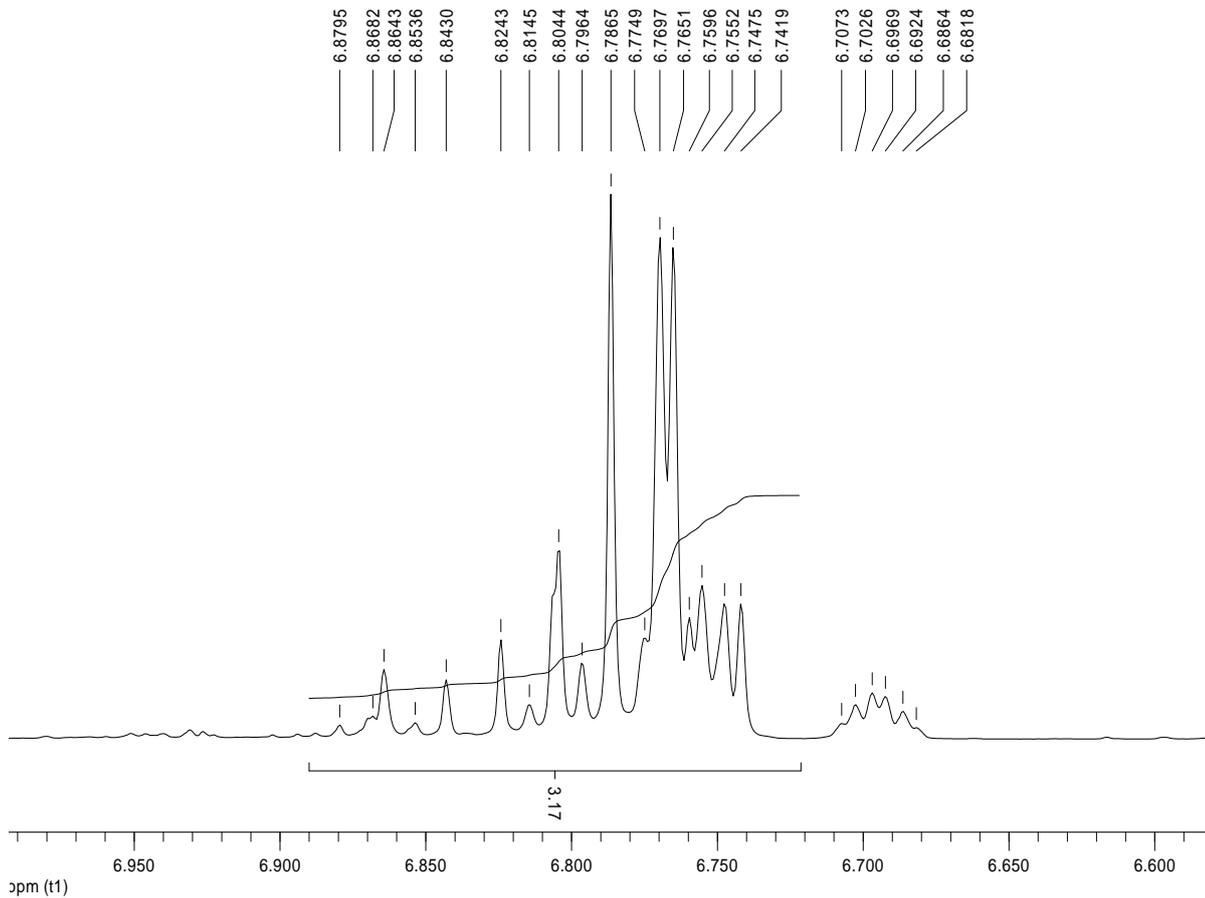


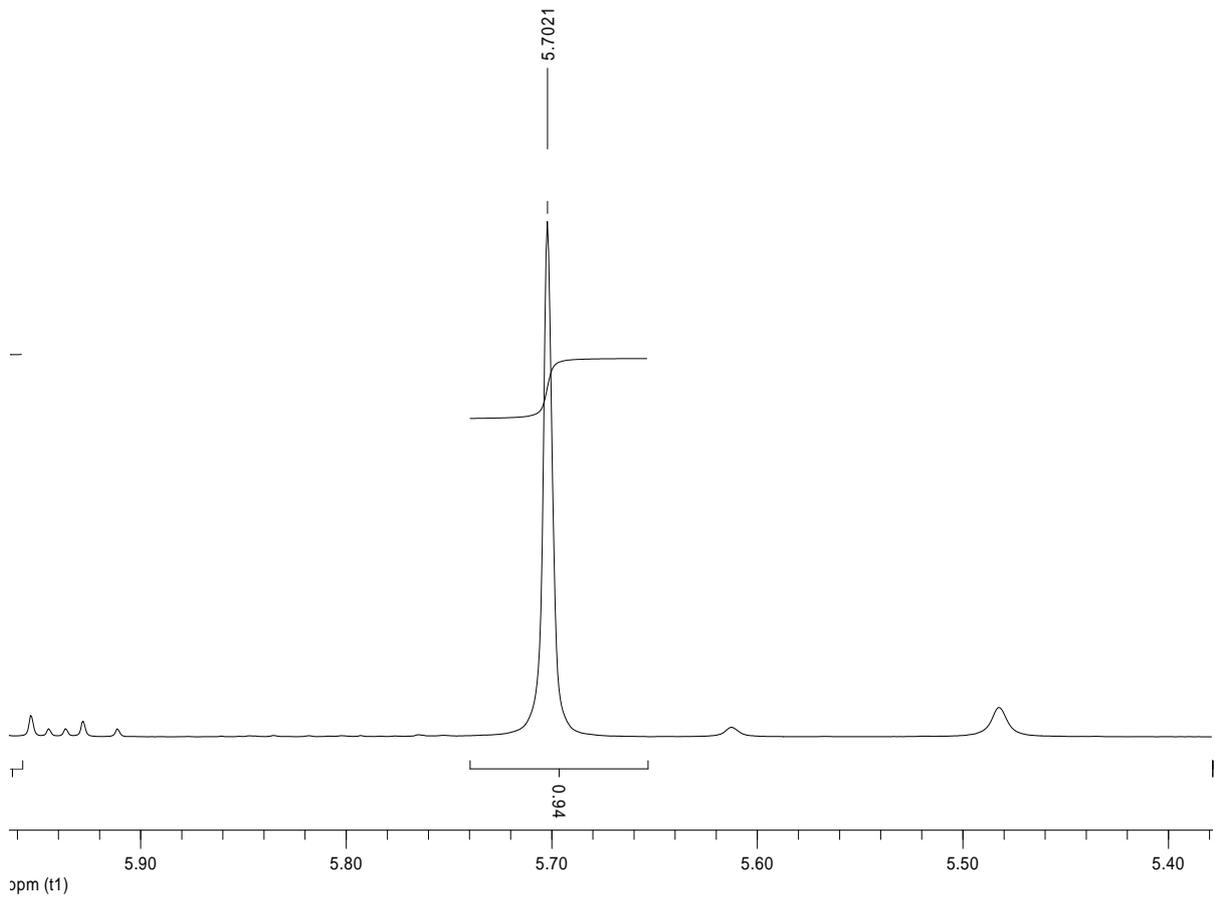


Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (12)

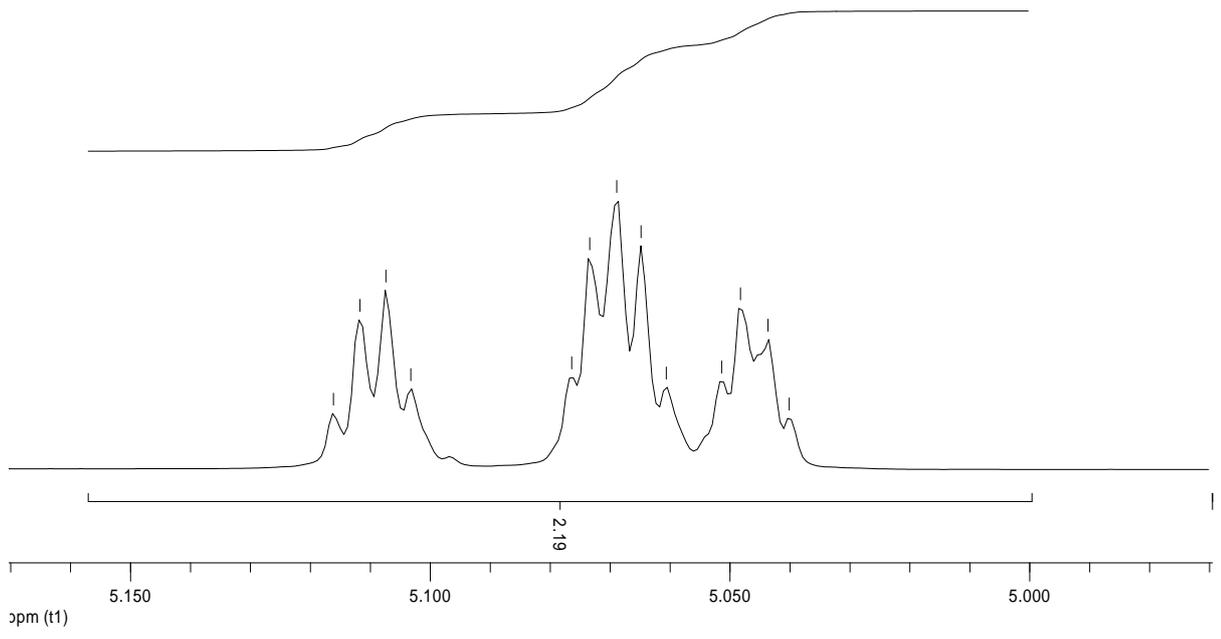
31) Sie haben aus Nelken eine aromatisch riechende, ölige Substanz isoliert, die als schwaches Lokalanästhetikum wirkt. Um die Struktur aufzuklären, haben Sie die angehängten NMR-Spektren auf einem 400 MHz-Gerät und das Massenspektrum unter EI-Bedingungen (EI, 70 eV) aufgenommen. Welche Strukturelemente erkennen Sie in den einzelnen Spektren? Machen Sie einen Strukturvorschlag.

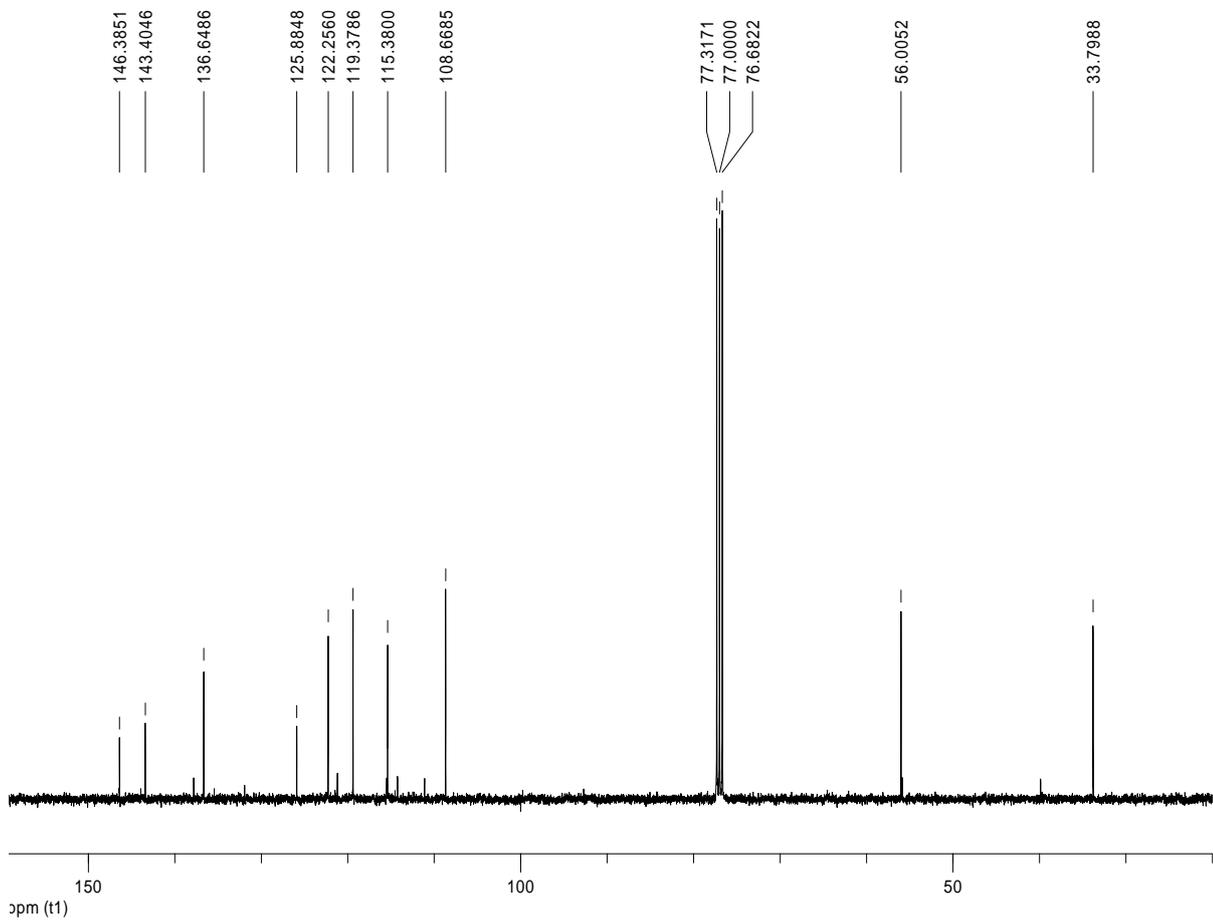
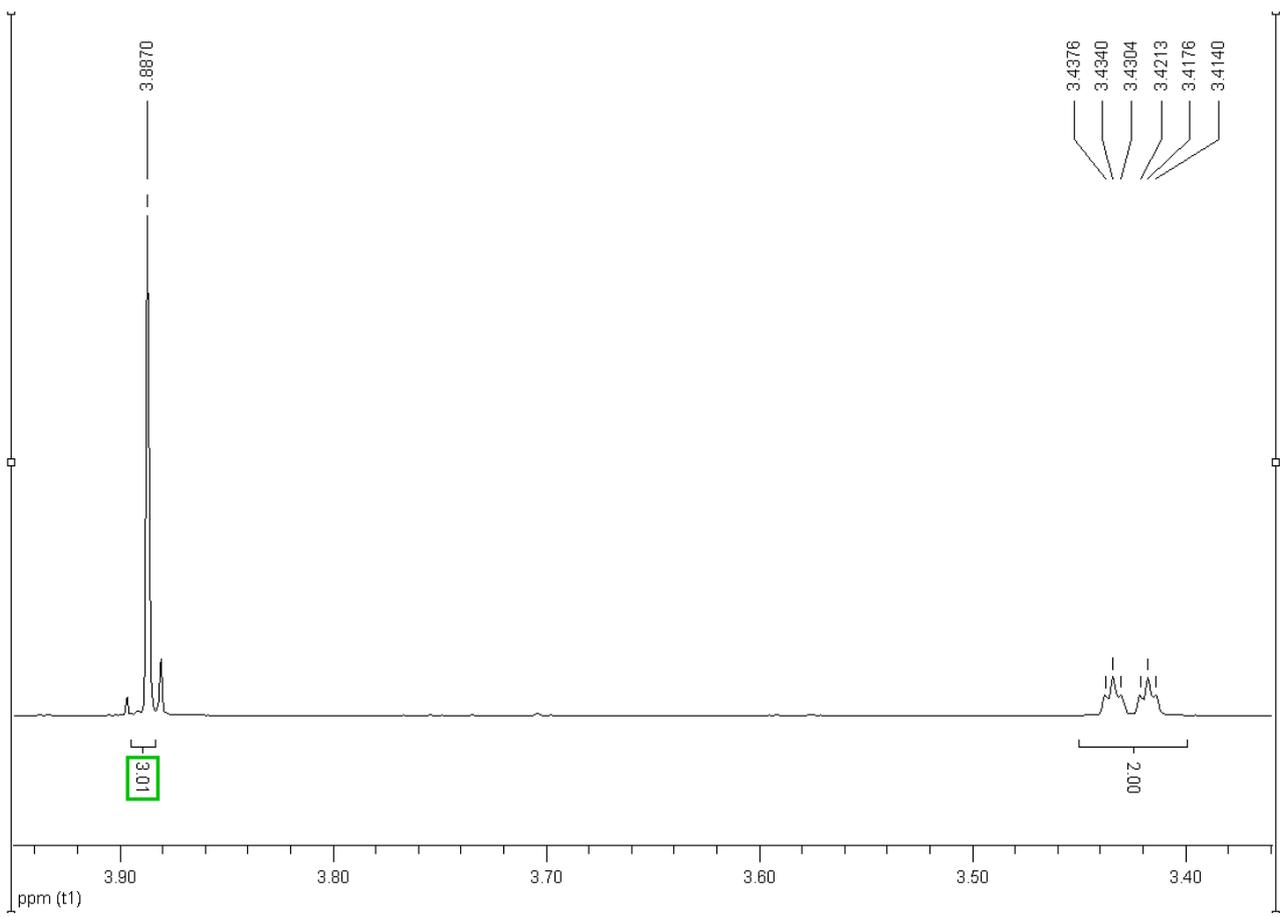


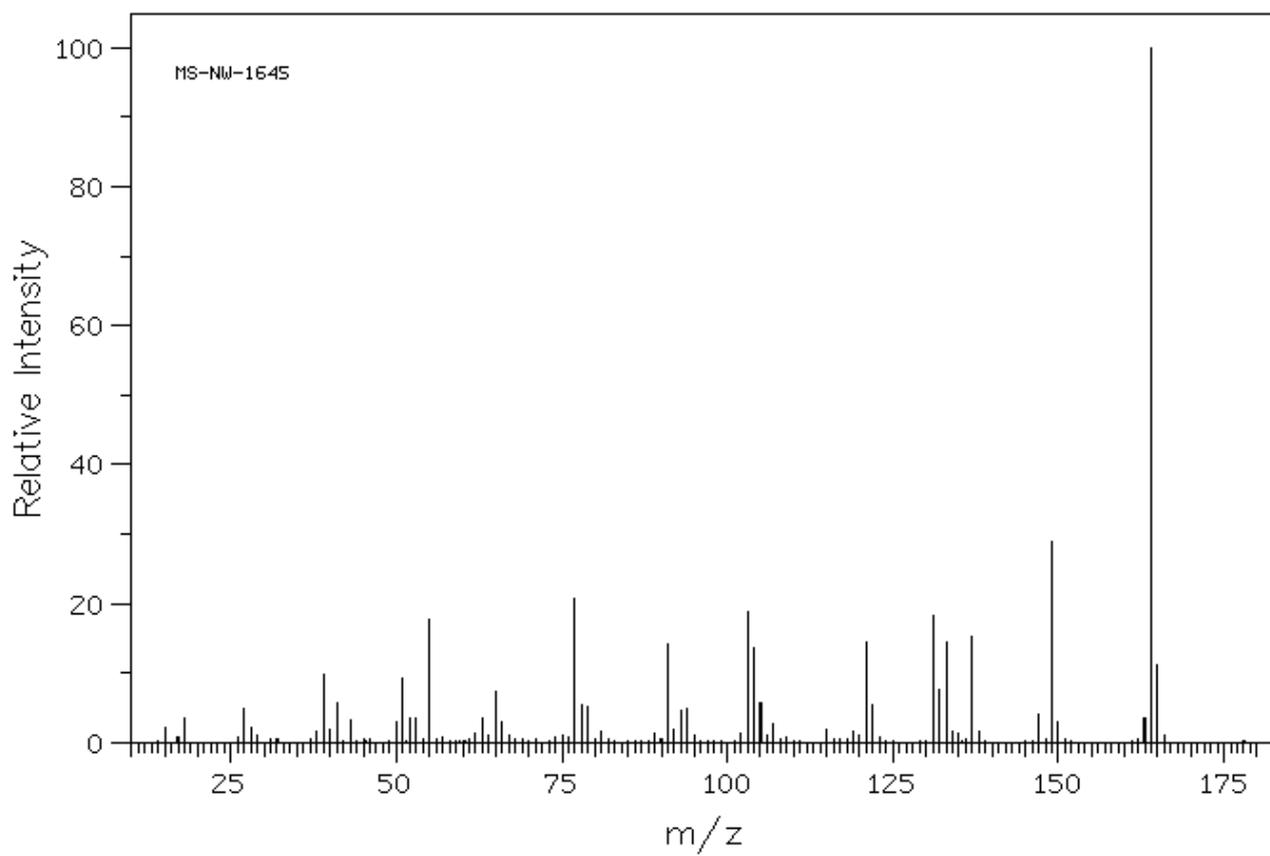
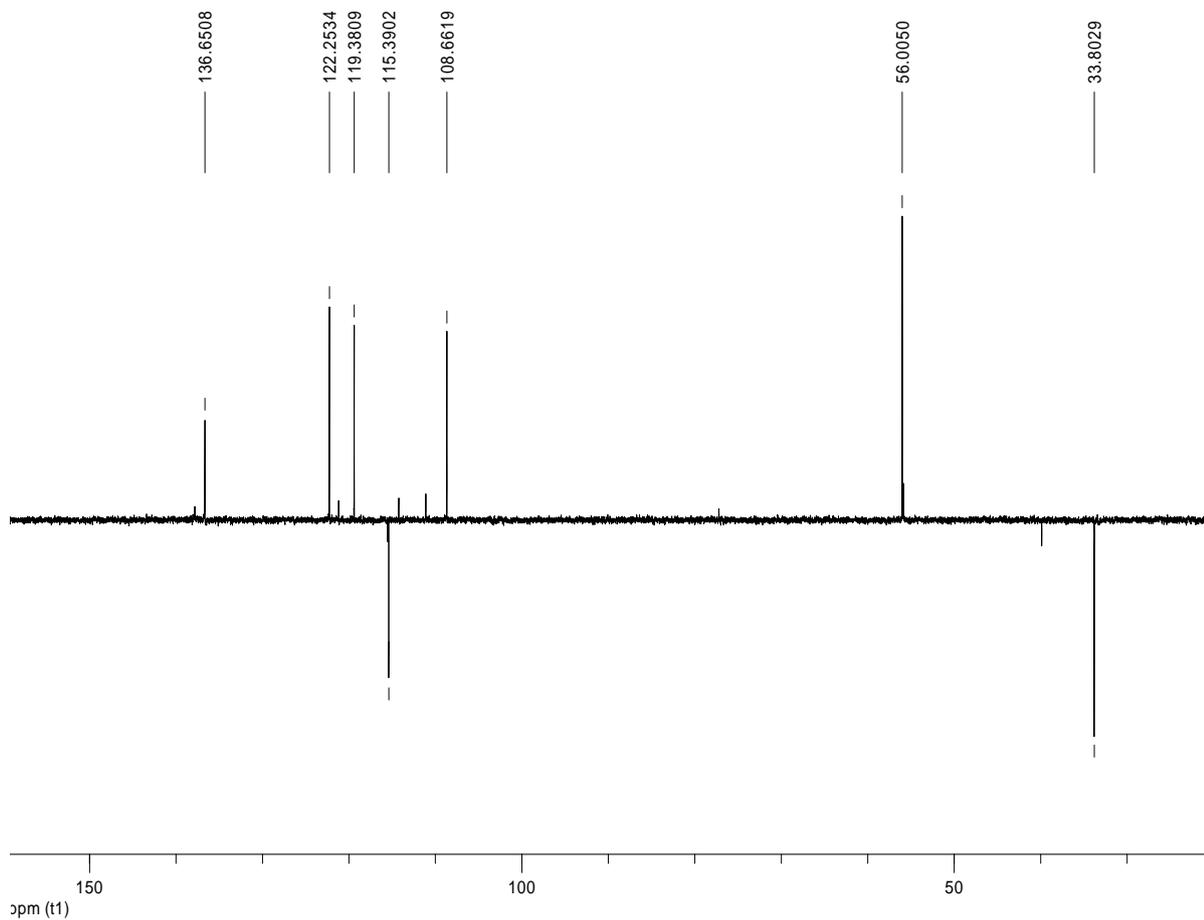




- 5.1162
- 5.1117
- 5.1074
- 5.1032
- 5.0764
- 5.0734
- 5.0689
- 5.0648
- 5.0606
- 5.0514
- 5.0483
- 5.0437
- 5.0401

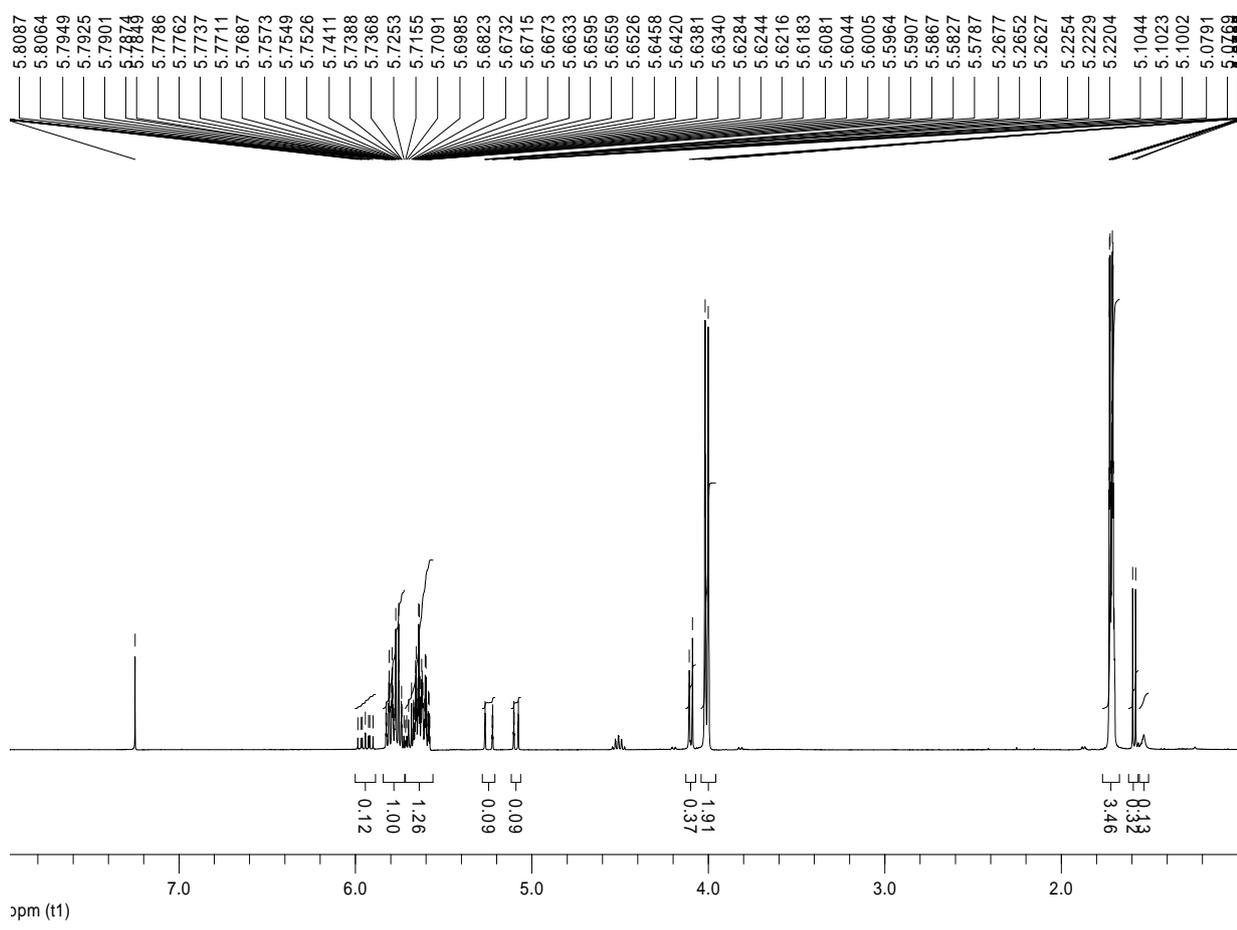
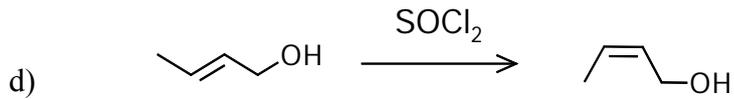
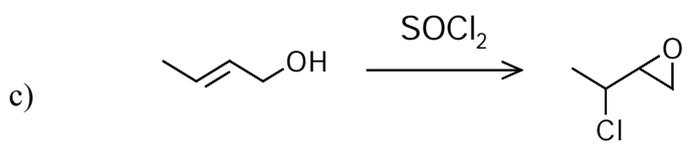
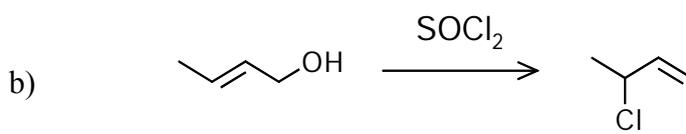
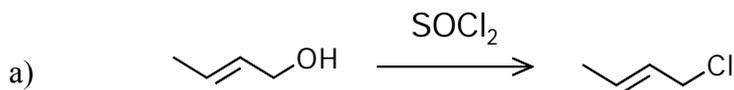


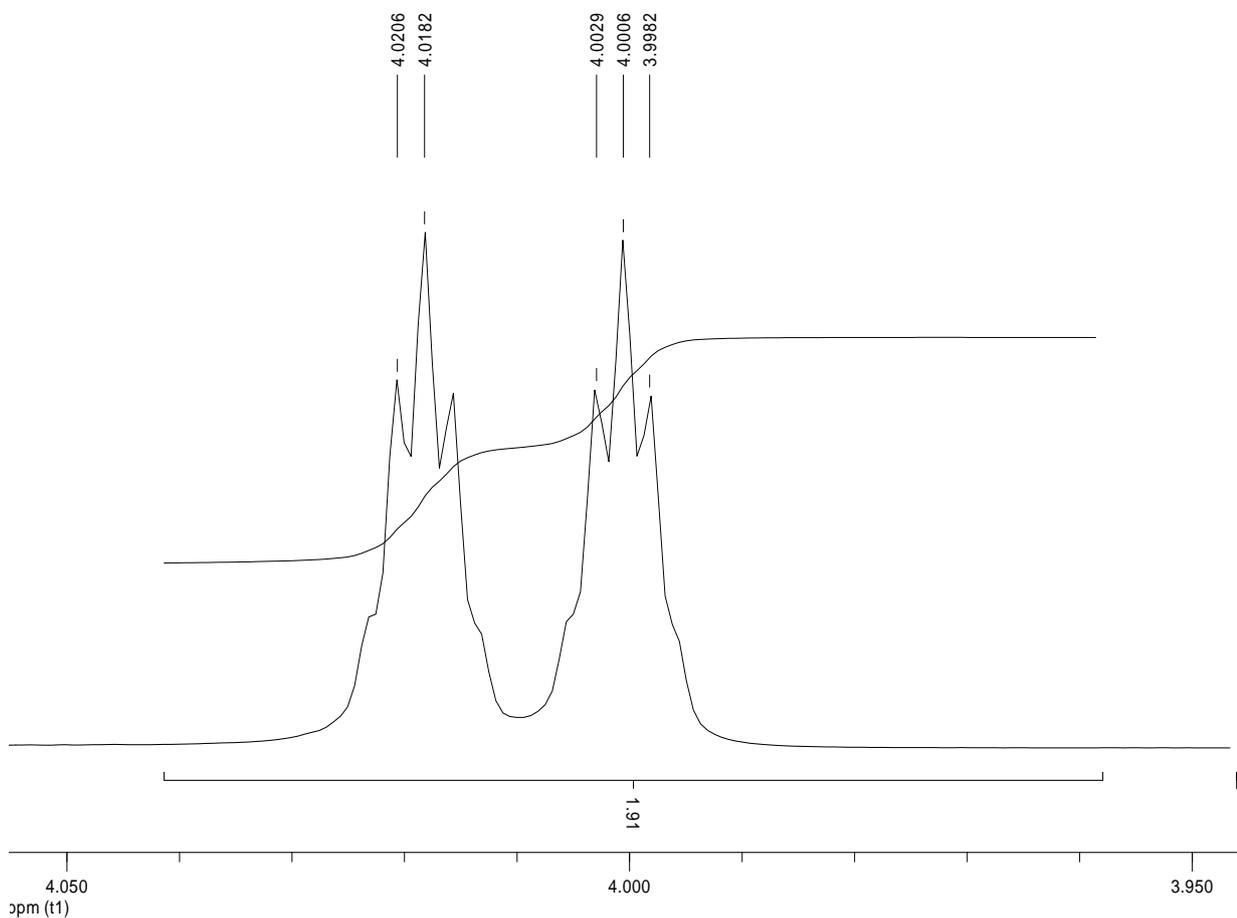
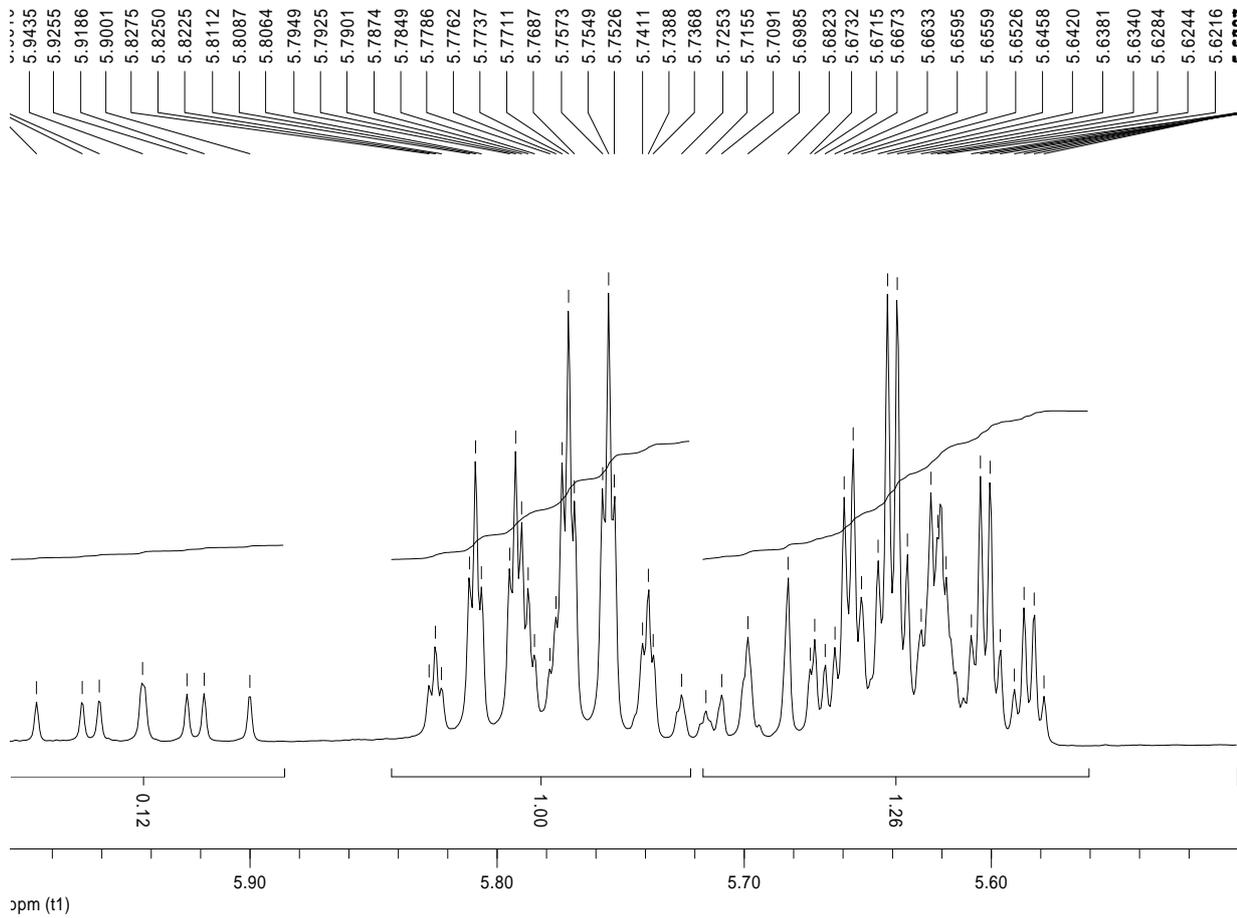


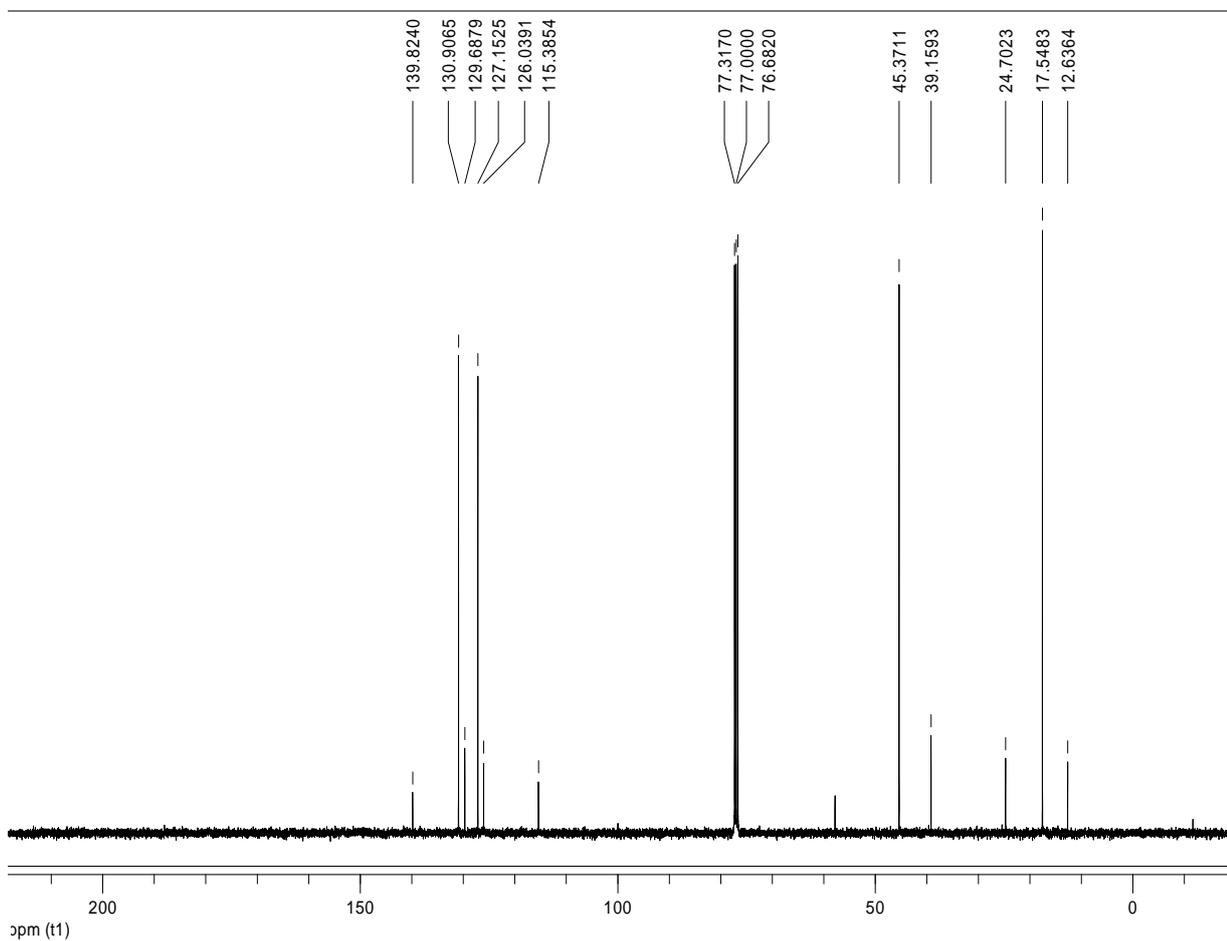
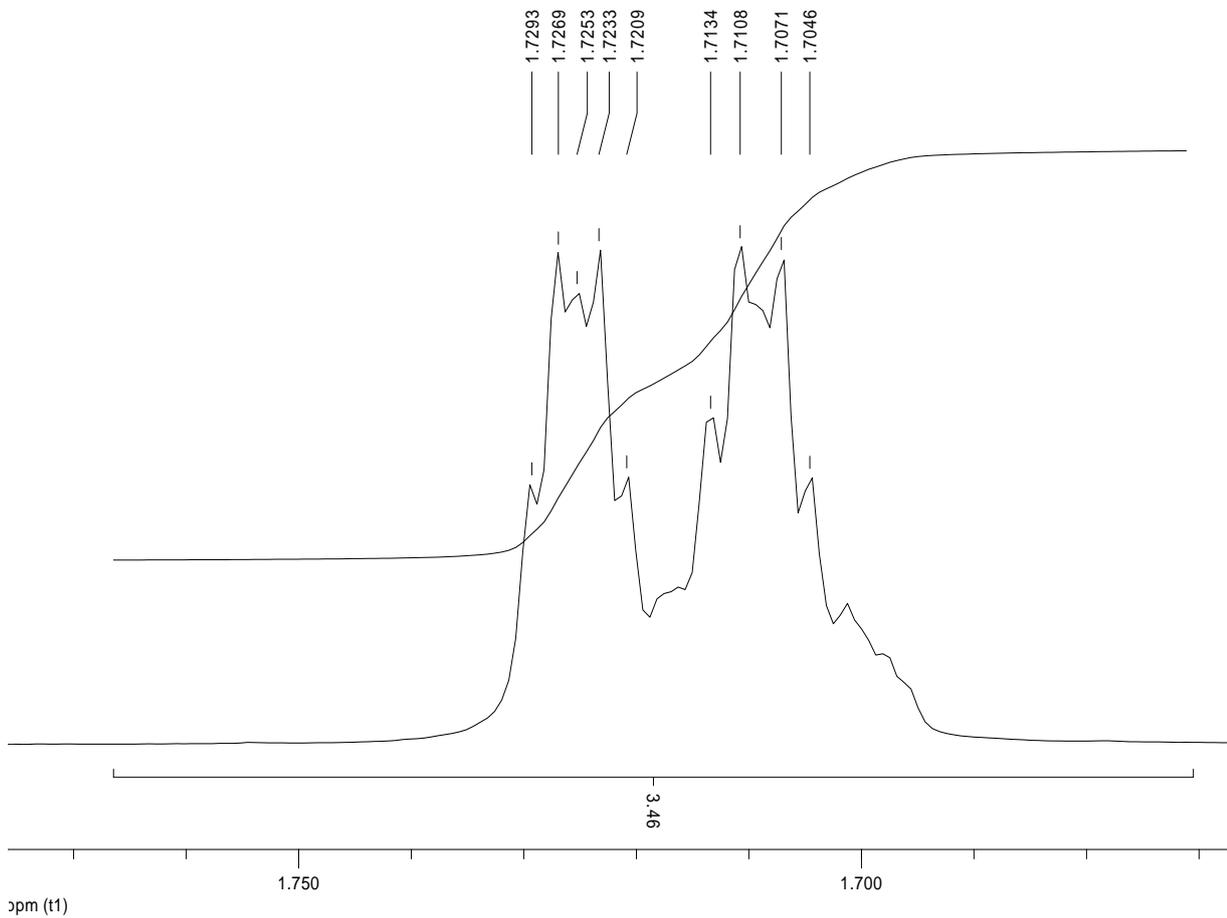


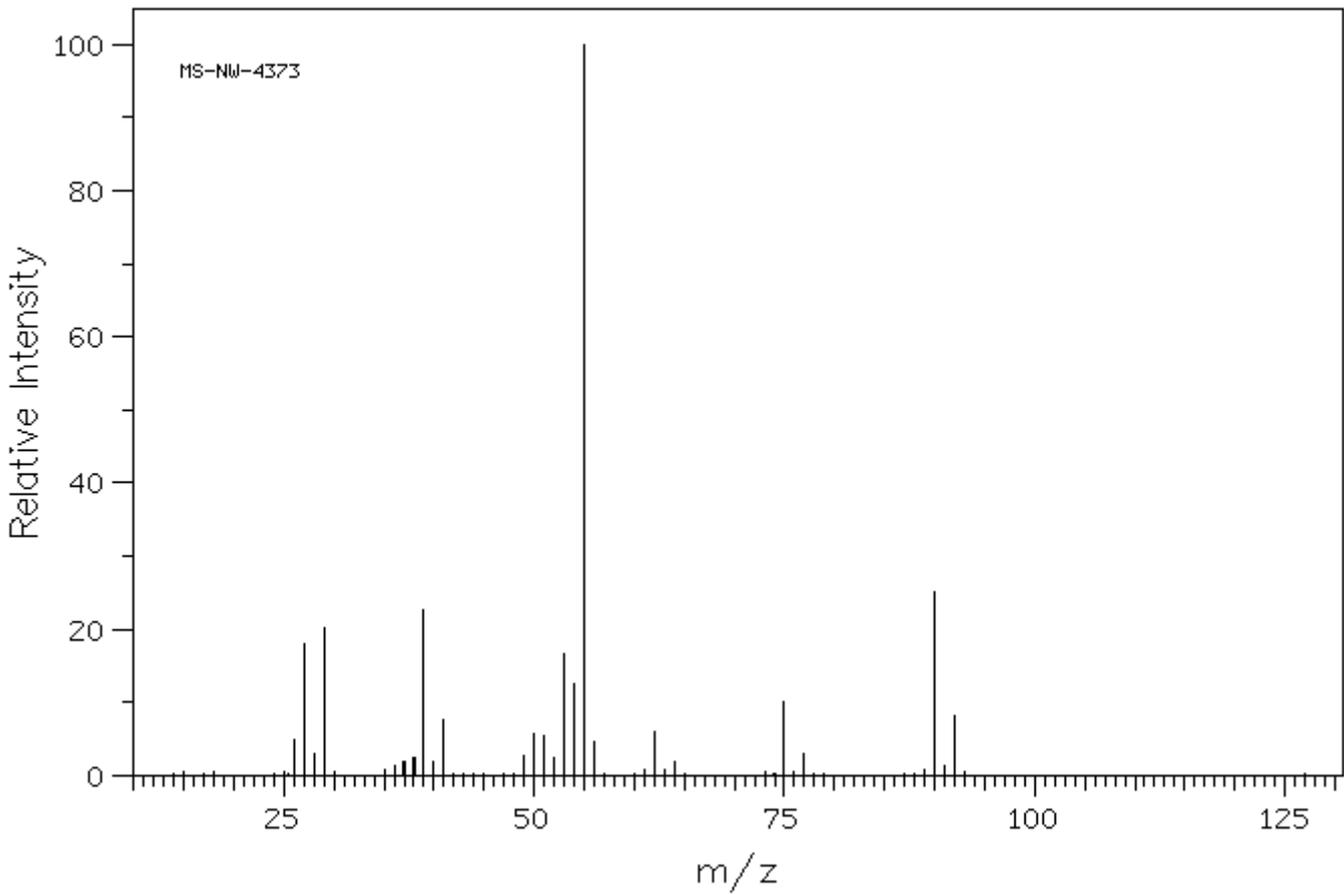
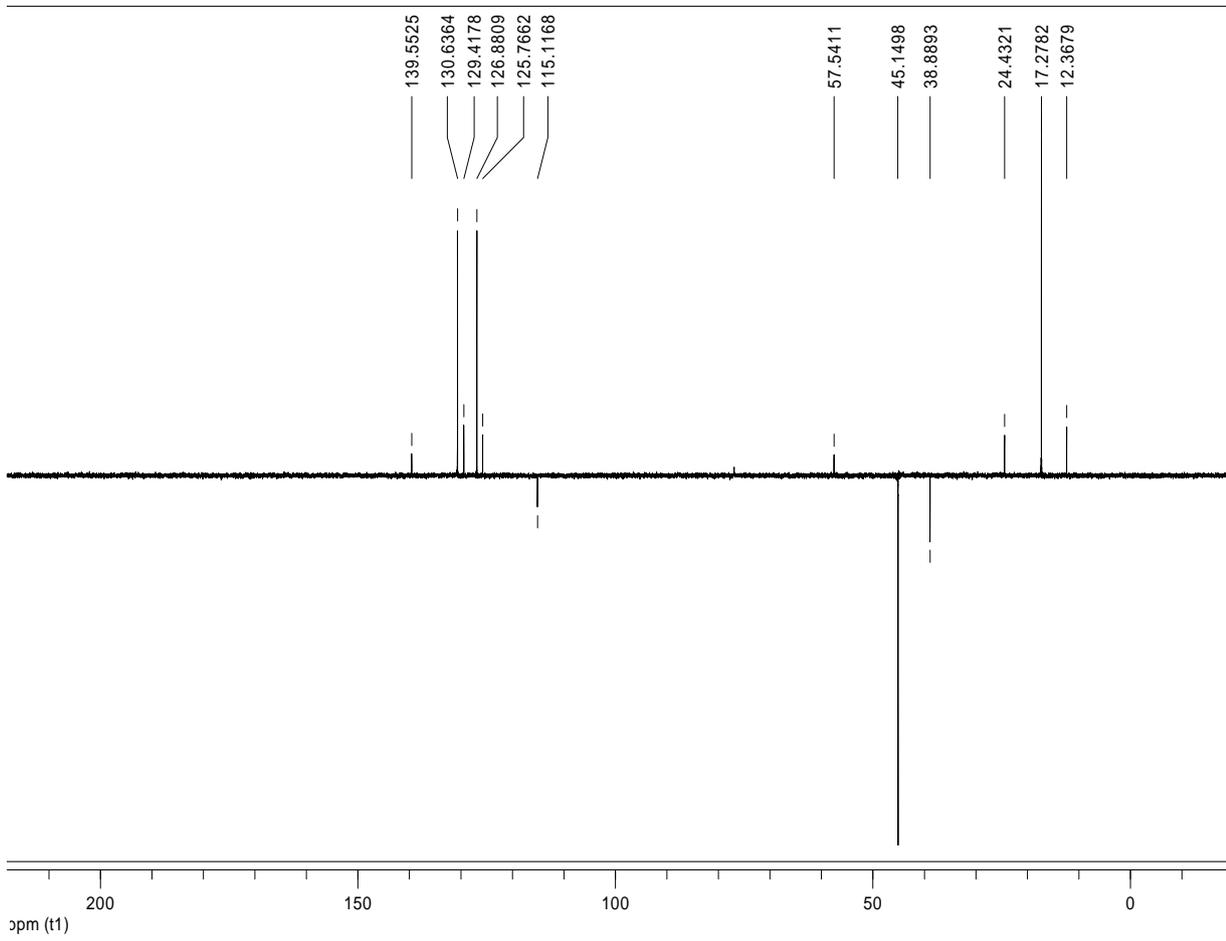
Übungsaufgaben NMR-Spektroskopie (13)

32. Wenn Sie trans-Crotylalkohol mit Thionylchlorid umsetzen, dann können theoretisch verschieden Prozesse ablaufen: a) Substitution von OH durch Cl, b) Substitution von OH durch Cl unter Allylverschiebung, c) Addition von OH und Cl an die Doppelbindung und d) Isomerisierung der Doppelbindung. Sie haben vom isolierten Produkt folgende Spektren aufgenommen. Welche der erwähnten Reaktionen ist abgelaufen? Begründen Sie Ihre Aussage mit Hilfe einer ausführlichen Spektreninterpretation.









Tipp: beschriften Sie zunächst das MS-Spektrum.