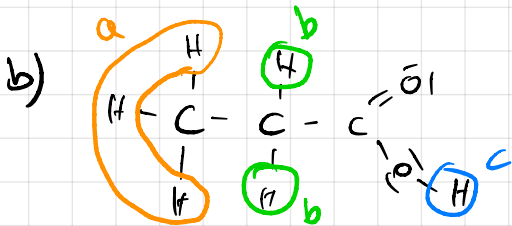
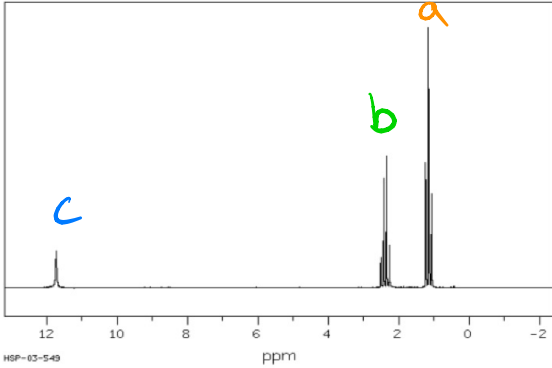


NMR-Spektroskopie:

- Welche Art von Kernen eignet sich grundsätzlich für eine NMR-Messung? Was bedeutet Resonanzfrequenz und wovon hängt sie ab?
- Warum haben nicht alle ^1H -Kerne in Propionsäure ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, ^1H -NMR-Spektrum siehe unten) die gleiche Resonanzlinie? Was bedeutet die Achsenbeschriftung „ppm“?
- Warum ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für ein einziges NMR-Spektrum schlecht? Wie verbessert es sich, wenn es für eines den Wert 1 hat und davon 100 Spektren aufaddiert werden?
- Was sind Multipletts und wodurch entstehen sie? Erläutern Sie ein Beispiel für ein Triplett anhand von Propionsäure und geben Sie an, wie es genau zustande kommt.
- Schätzen Sie für ein Signal im Spektrum die Wellenlänge, die Frequenz und die molare Anregungsenergie ab, wenn ein 300 MHz-Spektrometer verwendet würde. (14 Punkte)



Die ^1H -Kerne befinden sich in unterschiedlichen Elektronenumgebungen und werden daher vom angelegten B_0 -Feld unterschiedl. beeinflusst.

Abh. von den e^- , die H^+ umgeben, wird H^+ unterschiedl. stark ab- bzw. entsch. wirt.

Für Propionsäure \rightarrow 3 versch. Protonenarten (a, b, c)
 \hookrightarrow alle mit unterschiedl. e^- Dichte

ppm = parts per million \rightarrow Differenz in chem. Verschiebung sehr gering

\rightarrow Angabe in ppm

c) SNR = schlecht \rightarrow Sensitivität gering

\hookrightarrow durch schwache mag. Resonanz
 schwache Übergänge zw. Energiezuständen

\hookrightarrow schwache thermische Magnetisierung

\rightarrow thermischer Rauschen (durch therm. Bewegung von e^-)

\rightarrow Empfindlichkeit des Detektors

\rightarrow geringe Konz. der Nucle \rightarrow schwaches Signal

a) Kerne, die eine ungerade Anzahl an Protonen und/oder Neutronen haben. Dadurch ist die Kernspinquantenzahl immer ungeradz. Durch das Anlegen eines Magnetfelds werden die Elektronen in versch. Energie-niveaus aufgespalten.

Die Resonanzfrequenz ist die Frequenz, die angelegt werden muss, um ein e^- von dem unteren E-Niveau auf oben anzuheben.

Die Resonanzfrequenz ist abh. von den Spindl. des angelegten B -Felds

$$(\Delta E = h \cdot \nu)$$

$$\frac{S}{N} = \frac{v}{\sqrt{B}}$$

$$\frac{S}{N} = 1 \rightarrow \frac{S}{N} = \frac{100}{\sqrt{100}} = 10 \rightarrow 10. \text{ fache Verbesserung}$$

d) x

$$e) \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}}{300 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}}} = 100 \text{ cm}$$

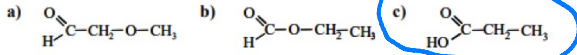
?

$$E = h \cdot \nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 300 \text{ MHz} \\ = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 300 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{s}} = \dots$$

$$E_{\text{mol}} = N_A \cdot h \cdot \nu = E \cdot N_A =$$

$$\text{mit } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

2. Zur Auswahl stehen folgende Verbindungen:

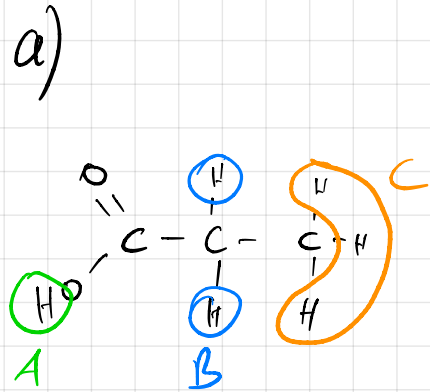
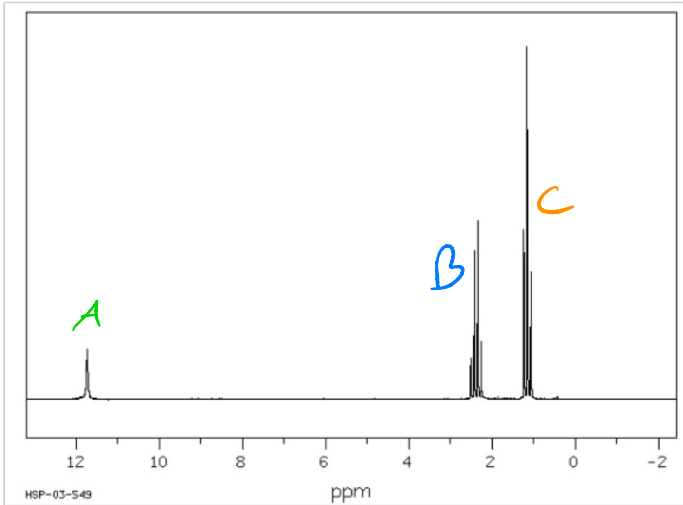


Das Protonen-NMR-Spektrum der Abbildung 1 im Anhang stammt von einer dieser Verbindungen.

- a) Um welche Verbindung handelt es sich? Begründen Sie Ihre Entscheidung, indem Sie zeigen, dass alle relevanten Eigenschaften der beobachteten Signale bzw. Signalgruppen mit der postulierten Struktur übereinstimmen (Tabelle der chem. Verschiebungen im Anhang).
- b) Um wie viel unterscheiden sich die Energien der eingestrahlten Radiowellen für die am weitesten auseinander liegenden Peaks in Tabelle 2 zum Spektrum in Abbildung 1?

(21 Punkte)

Abbildung 1: Protonen-NMR-Spektrum eines kleinen organischen Moleküls, das mit einer Trägerfrequenz von 89,56 MHz aufgenommen wurde.



		δ [ppm]
A	R-COOH	9-12
B	R-CH ₂ -R	~2
C	R-CH ₃	~1,2

Tabelle 1: Chemische Verschiebungen für Protonen in unterschiedlichen funktionellen Gruppen

δ [ppm]	Funktionelle Gruppe
0,8 bis 2	R-CH ₃
1,3 bis 2	R-CH ₂ -R'
1 bis 5,5	R-OH
2 bis 2,5	O=RC-CH ₂ -R'
3,3 bis 4,2	R-O-CH ₃
3,7 bis 5	R-O-CH ₂ -R'
9,3 bis 10,7	Aldehyde
9 bis 12	Carbonsäuren

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen und Integrale der im Spektrum von Abbildung 1 beobachteten Peaks

δ [ppm]	Integral [bel. Einheiten]	
11,734	851	1H ⁺
2,521	211	} 1073 2H ⁺
2,435	521	
2,352	678	
2,267	263	
1,239	731	} 2606 3H ⁺
1,155	1338	
1,071	537	

b)

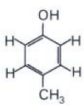
$$\delta_1 = 11,734$$

$$\delta_2 = 1,071$$

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{h \cdot \frac{\delta_1 \cdot \nu_{\text{ref}}}{10^6}}{h \cdot \frac{\delta_2 \cdot \nu_{\text{ref}}}{10^6}} = \frac{11,734}{1,071} = 10,96$$

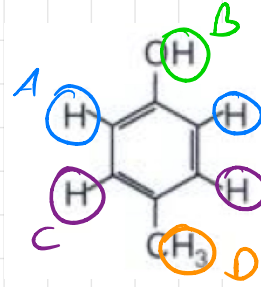
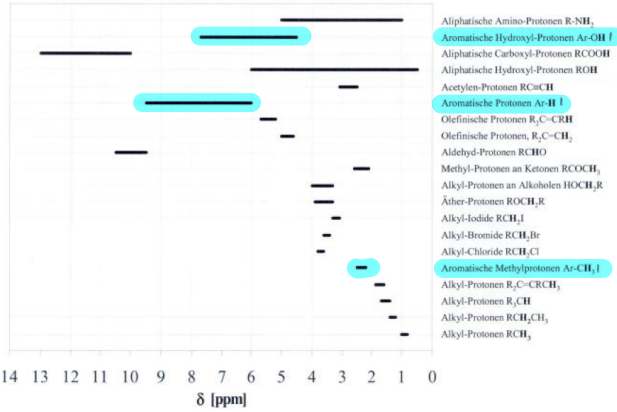
→ ΔE_1 ist um Faktor 10,96 größer als ΔE_2



4. Gegeben sei para-Methylphenol (siehe obige Abbildung). Von dem Molekül soll ein ^1H -NMR-Spektrum simuliert werden.

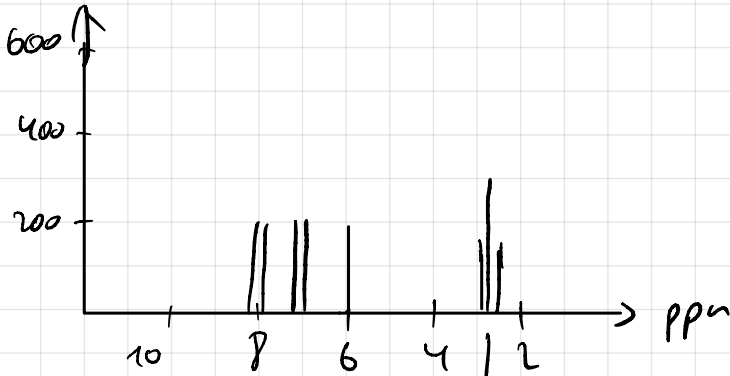
- Verwenden Sie die Daten im Anhang, um die chemischen Verschiebungen der verschiedenen magnetisch äquivalenten Protonen des Moleküls in Form einer Tabelle abzuschätzen. Für welche der Gruppen magnetisch äquivalenter Protonen können Multipliketten erwartet werden? Geben Sie jeweils den Typ des Multipliketts an.
- Erstellen Sie eine Skizze des Spektrums, in der die Intensitäten aller Signale (auch Multiplikettstrukturen) als Funktion der chemischen Verschiebung angegeben sind. Die Summe aller Signalintensitäten soll 1600 betragen.

(15 Punkte)



a)

Proton	δ [ppm]	Multiplett
A	~ 8	Duplett
B	~ 6	Singulett
C	~ 7	Duplett
D	$\sim 2,5$	Singulett



$$1600 / 8 = 200$$

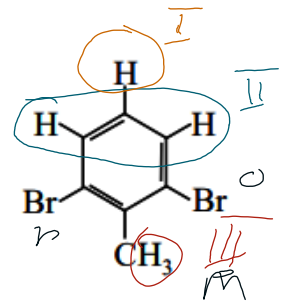
- D (3H^+) \rightarrow insgesamt $3 \cdot 200 = 600$
 - 2 H^+ als Nachbarn $\rightarrow (N+1) \rightarrow 2+1 = 3$ Peaks

Pascal \Rightarrow 1-2-1 (Verhältnis)

mit insgesamt 600
 $\rightarrow 150 - 300 - 150$

Elena

3. Gegeben sei das nebenstehend gezeigte Molekül. Von dem Molekül soll ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum simuliert werden.



- Verwenden Sie die Daten im Anhang, um die chemischen Verschiebungen der verschiedenen magnetisch äquivalenten Protonen des Moleküls zu berechnen bzw. abzuschätzen.
- Für welche der Gruppen magnetisch äquivalenter Protonen können Multipletts erwartet werden? Geben Sie jeweils den Typ des Multipletts an.
- Erstellen Sie eine Skizze des Spektrums, in der die Intensitäten aller Signale (auch Multiplettstrukturen) als Funktion der chemischen Verschiebung angegeben sind. Die Summe aller Signalintensitäten soll 1200 betragen.

(18 Punkte)

a)

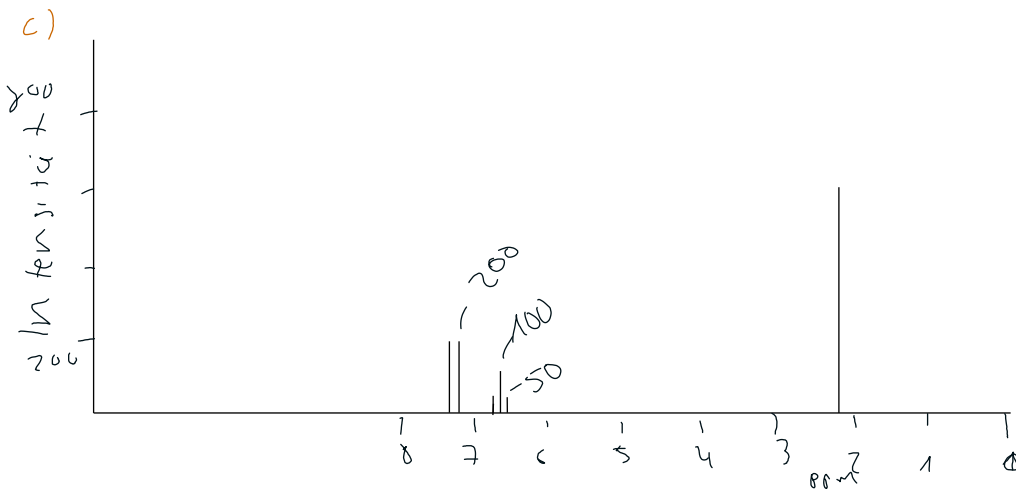
$$\text{I} \quad \delta(\text{H}_\text{I}) = (7,26 + 2(-0,11) - 0,177) \text{ ppm} = 6,87 \text{ ppm}$$

$$\text{II} \quad \delta(\text{H}_\text{II}) = (7,26 + 0,17 - 0,06 - 0,09) \text{ ppm} = 7,28 \text{ ppm}$$

$$\text{III} \quad \delta(\text{H}_\text{III}) = 2,3 \text{ ppm}$$

- b)
- I \rightarrow Triplet 2 Nachbarn
- II \rightarrow Duplett 1 Nachbar

131



$$6\text{H} \cdot 1200/6 = 200$$