

Kernresonanzspektroskopie - Übung zur Spektrenauswertung

Ziel: Es sollen erste Fertigkeiten entwickelt werden, aus ^1H und ^{13}C - NMR-Spektren Strukturinformation zu entnehmen.

Literatur: G. Rückert, M. Neugebauer, G.G Willems, Instrumentelle Pharmazeutische Analytik, WVG, Stuttgart 1992 Vorlesungsskripte "Instrumentelle Analytik" für Pharmazeuten, S.38 –51

Weiterführend: H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie - Eine Einführung 2. Auflage VCH, Weinheim 1992
 D.H. Williams, I. Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Spectroscopy, 5th ed., McGraw-Hill 1995 (enthält viele Übungsbeispiele zur Strukturbestimmung durch Kombination verschiedener spektroskopischer Methoden!)
 D.A. Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik, Springer 1996 (Als Nachschlagewerk empfohlen)

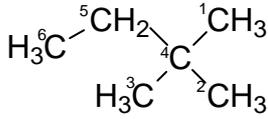
Vorbereitung:

Prüfen Sie sich selbst anhand der folgenden Fragen, inwieweit Sie die Grundlagen der NMR-Spektroskopie verstanden haben und lesen Sie ggf. in den o.g. Stellen nach!

- Welche Atomkerne sind grundsätzlich der NMR-Spektroskopie zugänglich?
- Was ändert sich bei dem spektroskopischen Übergang?
- Wie ist ein Kernresonanzspektrometer grundsätzlich aufgebaut? (Meßprinzip?)
- Warum hat sich die Arbeitsfrequenz der NMR-Spektrometer im Laufe der technischen Entwicklung immer mehr erhöht?
- Was versteht man unter FID (free induction decay)?
- Was versteht man unter Kernspinrelaxation (zwei Arten!)?
- In welcher Größenordnung liegen Besetzungsunterschiede zwischen oberem und unterem Zustand?
- Wie ist die Chemische Verschiebung definiert?
- Was bedeuten die Begriffe Hoch (Tief-) Feldverschiebung, Entschirmung (Abschirmung) im Zusammenhang mit der Signallage?
- Welche Information kann man aus Signallage und aus den Integrationskurven entnehmen?
- Was versteht man unter Kopplung erster (höherer) Ordnung und welche Strukturinformation können Sie aus der Analyse der Kopplung erhalten?
- Was besagen die Nomenklaturkürzel AX, AB, AMX?
- In welchem Bereich (Größenordnung) liegen die chemischen Verschiebungen bei der ^{13}C -NMR im Vergleich zur ^1H -NMR ?
- Wie kann man die Anzahl der an einem bestimmten Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome ermitteln?
- Wie funktioniert prinzipiell die Breitband- und die selektive ^1H -Entkopplung?
- Was versteht man unter zweidimensionaler NMR-Spektroskopie?
- Welche anderen Kerne sind außer ^1H und ^{13}C für die pharmazeutische Analytik von Bedeutung?

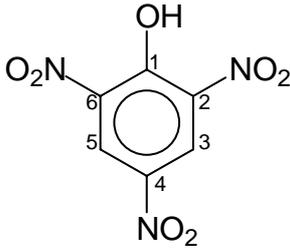
Aufgaben:

1. Schätzen Sie mit Hilfe der Grant-Paul-Regel (Tabellen in Vorlesungsskripte) die chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoffatome des 2,2-Dimethylbutans ab!



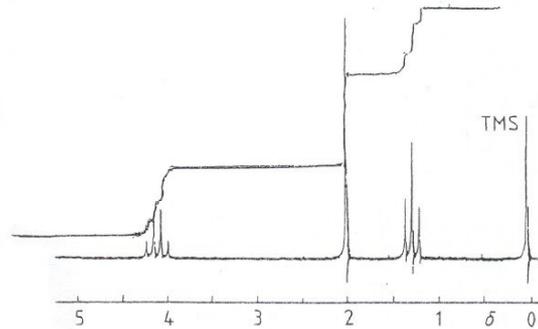
Kohlenstoffatom	1	2	3	4	5	6
Chem. Verschiebung						

2. Sagen Sie anhand einer Inkrementregel (Tabellen in Vorlesungsskripte) die chemischen Verschiebungen aller Kohlenstoffatome der Pikrinsäure voraus!

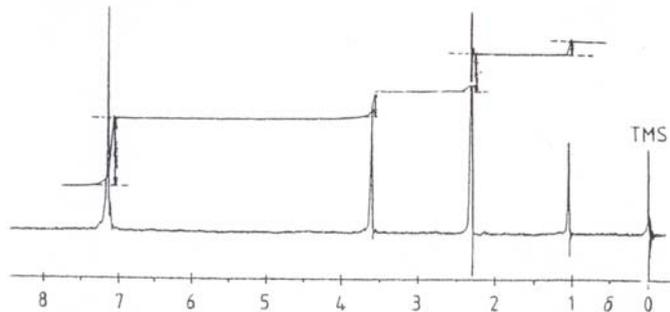


Kohlenstoffatom	1	2	3	4	5	6
Chem. Verschiebung						

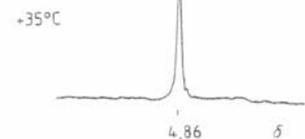
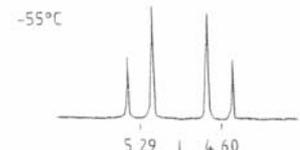
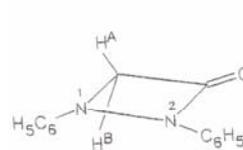
3. Die Summenformel der Verbindung mit dem folgenden 90 MHz ^1H -Kernresonanzspektrum ist $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Um welche Verbindung handelt es sich?



4. Die Verbindung, deren ^1H -Kernresonanzspektrum abgebildet ist zeigt im Massenspektrum einen Molpeak bei $m/e = 121$ a.u.. Schlagen Sie eine Struktur vor!



5. Das ^1H -Kernresonanzspektrum von 1,2-Diphenyldiazetidinon zeigt bei 35°C in $[\text{D}_6]$ -Aceton im Bereich der Ringprotonen H^{A} und H^{B} ein einziges Signal. Bei -55°C werden in demselben Bereich 4 Signale beobachtet. Interpretieren Sie diesen Befund (maximal 10 Worte!!!)



Weitere Aufgabenblätter zur Spektrenauswertung werden Ihnen in der Übung präsentiert.