

$2I+1$

1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1
1 6 15 20 15 6 1
1 7 21 35 35 21 7 1

TENTAMEN KERNSPINRESONANTIE

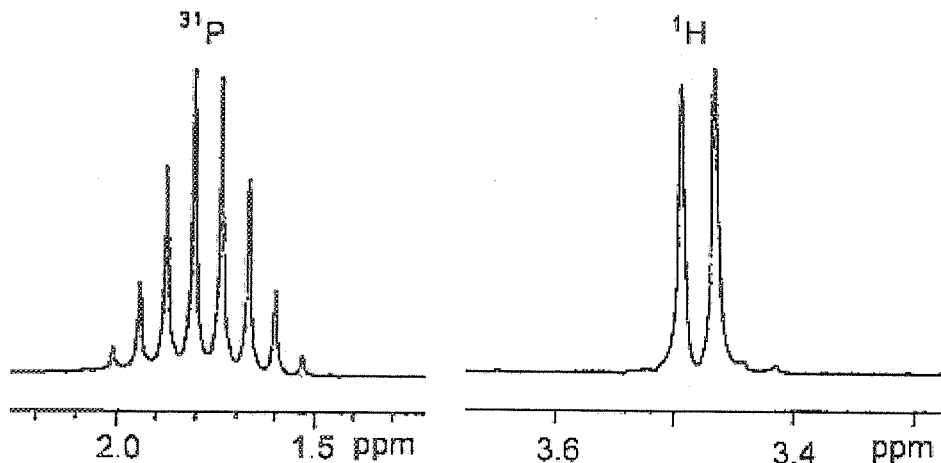
17 december 2009 (15.15 – 17.15 uur)

Docent FJJ de Kanter

Er mag gebruik worden gemaakt van een rekenmachine

Theorie NMR (totaal 40 punten)

- (5 punten)**
Welke eigenschap van de kern is nodig om een NMR signaal te kunnen detecteren? Zijn alle kernen NMR actief, m.a.w. kan van iedere kern een NMR signaal worden gedetecteerd?
- (5 punten)**
Wat is de Larmorfrequentie (precessiefrequentie) en waar is die van afhankelijk?
- (5 punten)**
Waarom wordt de chemische verschuiving opgegeven in part-per-million (ppm) en niet in Hertz (Hz)?
- a. (5 punten)**
Wat wordt bedoeld met een AB-spectrum en wat met een AX-spectrum?
b. (5 punten)
Indien de 4 lijnen van een AB spectrum een relatieve intensiteit hebben van 1:3:3:1, op welke manieren zou dan kunnen worden vastgesteld dat het om een AB-spectrum gaat en niet om een kwartet van een proton dat met drie andere protonen gekoppeld is?
- De ^1H ($I=1/2$) en ^{31}P ($I=1/2$) NMR spectra van trimethyl fosfaat, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, zijn hieronder gegeven. Alle protonen zijn magnetisch equivalent: zelfde chemische verschuiving en zelfde koppelingsconstante met ^{31}P .
 - (5 punten)** Verklaar het ^1H spectrum
 - (5 punten)** Zijn alle lijnen van het ^{31}P multiplet zichtbaar? Licht het antwoord toe.
 - (5 punten)** Wat is de verhouding van de lijnen van het ^{31}P multiplet?



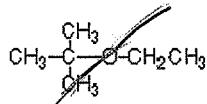
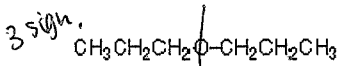
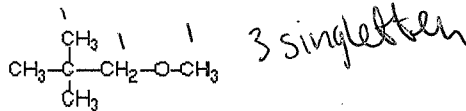
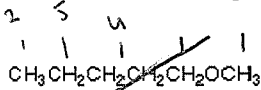
Structuurbepaling (totaal 60 punten)

6. (20 punten)

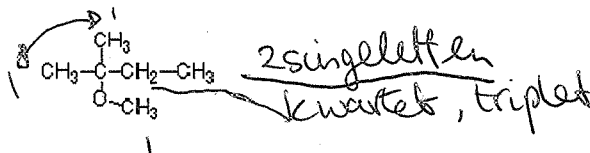
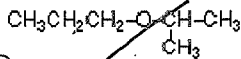
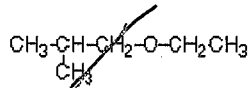
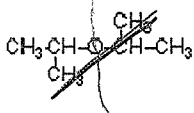
Van drie verbindingen, X, Y en Z, met molecuulformule $C_6H_{14}O$, is het NMR spectrum opgenomen:

- Het NMR spectrum van X heeft drie verschillende singuletten.
- Het NMR spectrum van Y heeft 4 verschillende signalen: een kwartet, een triplet en twee singuletten.
- Het NMR spectrum van Z heeft met toenemende chemische verschuiving een triplet, een sextet en een triplet.

De mogelijke structuren van X, Y en Z zijn hieronder gegeven. Identificeer X, Y en Z op grond van de beschreven NMR spectra. Geef een toelichting op de antwoorden.



6 3 3



~~triplet sextet~~
~~triplet~~
~~doublet~~

Op deze en volgende bladzijde staan de ^{13}C en ^1H NMR spectra van twee organische verbindingen. Bepaal met behulp van de spectra en de bijgevoegde tabellen de waarschijnlijke structuur van de verbindingen.

Volsta niet met het geven van het eindresultaat maar licht de verschillende stappen duidelijk toe. Geef aan van welke ^1H kernen de signalen afkomstig zijn.

Kloppen de koppelingspatronen met de afgeleide structuur?

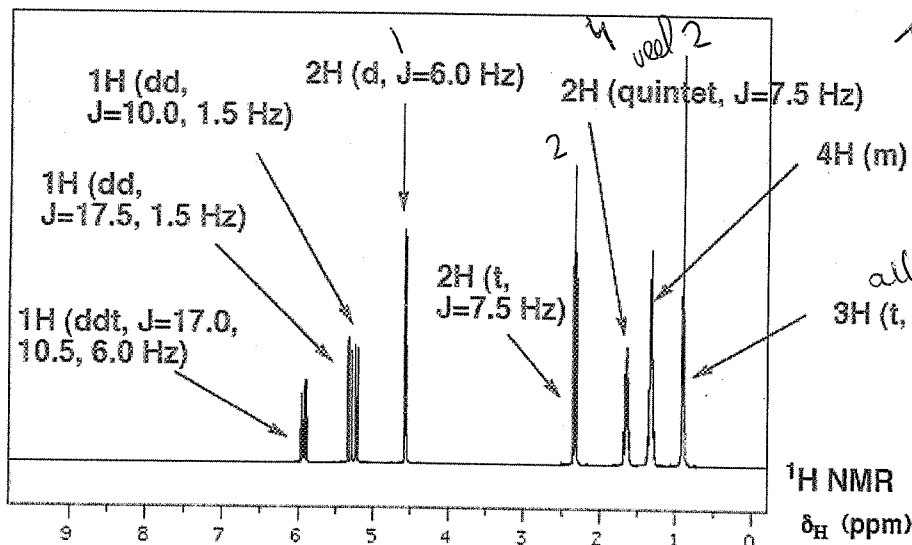
N.B:

- In een DEPT spectrum zijn alleen de signalen van geprotoneerde koolstoffen zichtbaar.
- d = doublet, t = triplet, q = kwartet, m = multiplet

7. (20 punten) Bruto formule: $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$

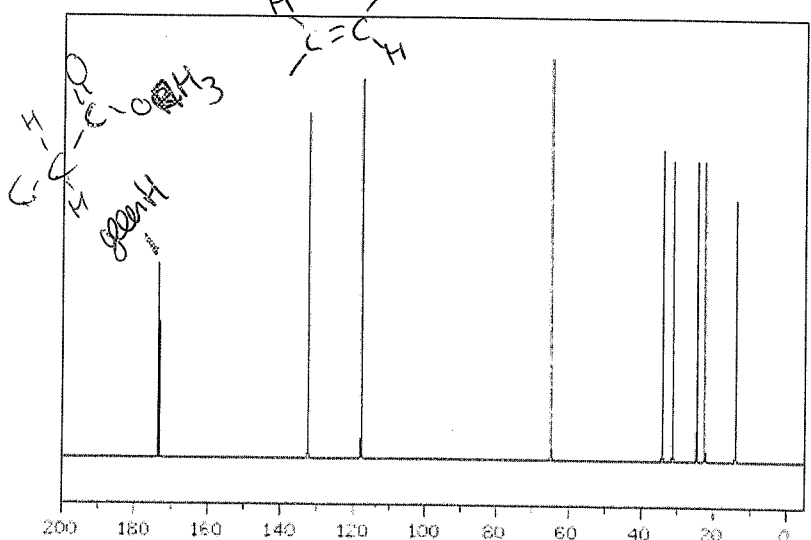
De nauwkeurigheid van de koppelingsconstanten is ± 0.5 Hz.

Het ^{13}C spectrum is een proton ontkoppeld spectrum. De signalen van quartaire koolstoffen zijn ook te zien. De tabel geeft de signalen in het DEPT spectrum.



Alcohol ester

$-\text{C}-\text{CH}_3$

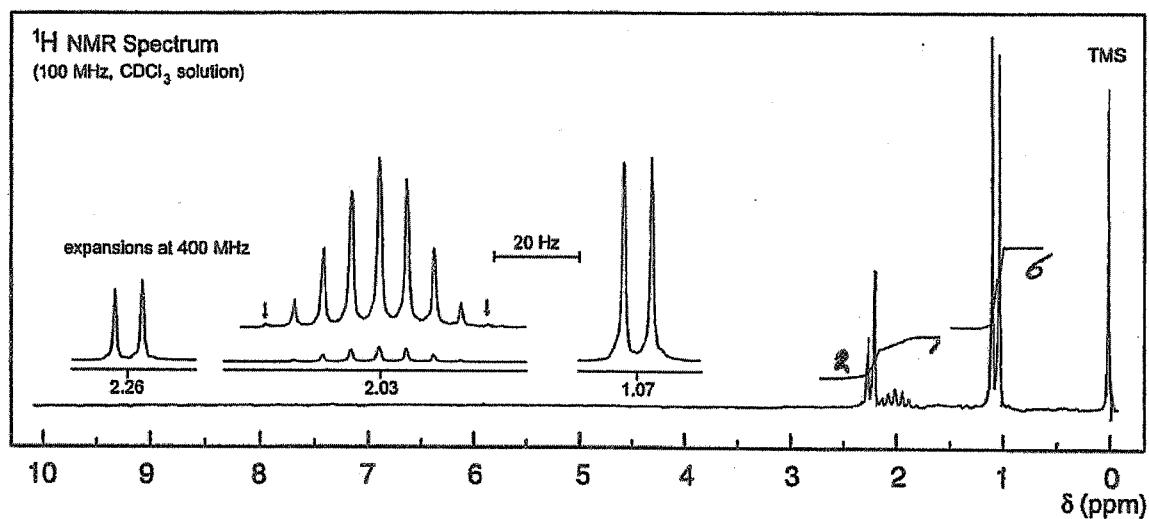
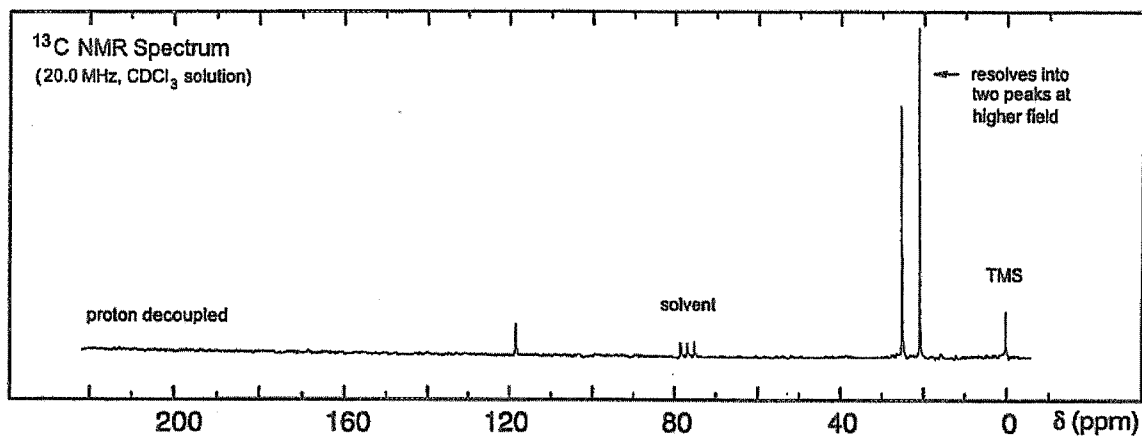


DEPT NMR δ_{C} (ppm) (only protonated C's are listed)	
132.5	OH
118.0	CH ₂
64.9	CH ₂
34.3	CH ₂
31.4	CH ₂
24.7	CH ₂
22.4	CH ₂
13.9	CH ₃

^{13}C NMR
 δ_{C} (ppm)

8. (20 punten)

Bruto formule: C_5H_9N

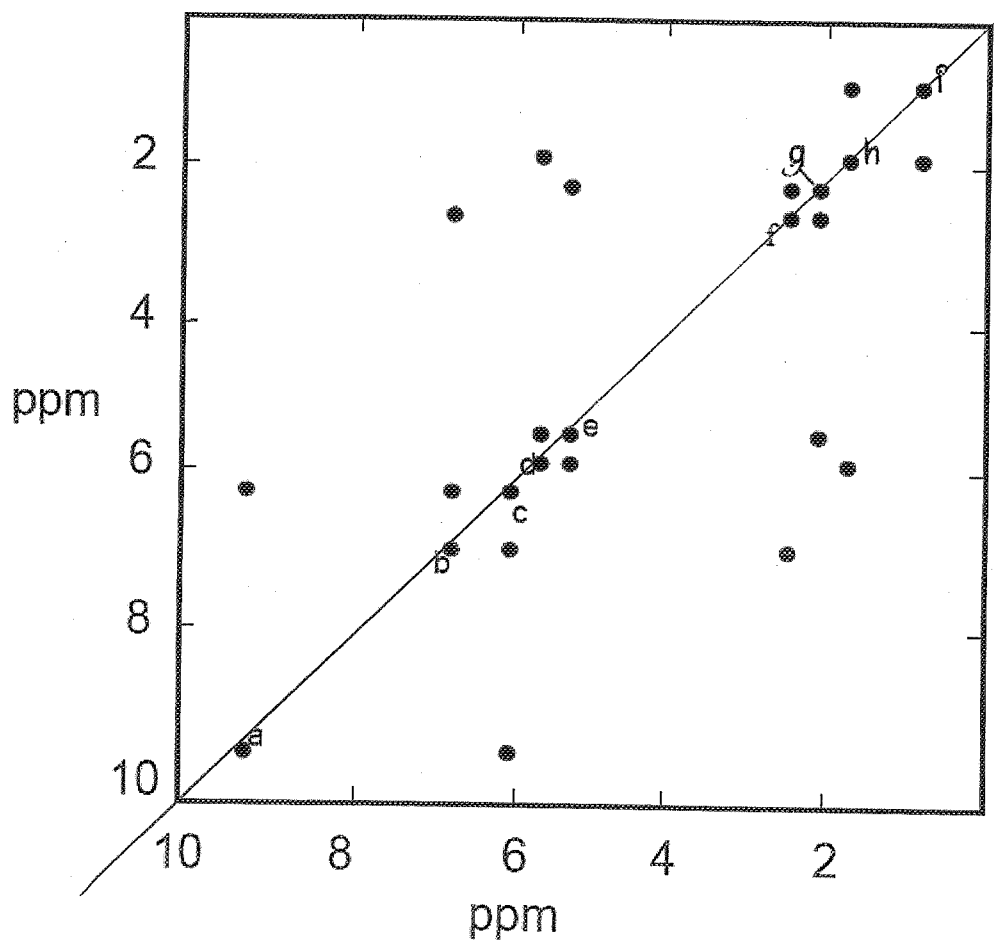


9. bonusvraag



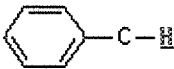
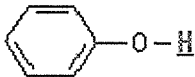
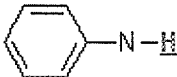
Hieronder staat een schematisch weergegeven COSY spectrum van een verbinding waarvan de integralen van de 9 multipletten a t/m i in het proton spectrum (niet gegeven) in alfabetische volgorde zijn: 1:1:1:1:1:2:2:2:3. De brutoformule is: $C_9H_{14}O$

a (5 punten) Wat is de structuur?

b (5 punten) Indien de koppelingsconstante $J_{de} = 10.5$ Hz en $J_{bc} = 15.5$ Hz, wat kun je dan zeggen over de stereochemie van de verbinding?



^1H Chemical Shifts

COMPOUND TYPE	PROTON TYPE	CHEMICAL SHIFT (PPM)
ALKANES	$\text{R}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{H}$	0.7-1.3
	$\text{R}-\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{HR}$	1.2-1.4
	$\text{R}_3-\text{C}-\text{H}$	1.4-1.7
		1.3-1.4
ALKENES	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.5-6.5
	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	1.6-2.6
ALKYNES	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.7-2.7
	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H}$	1.6-2.6
AROMATIC		6.5-8.0
		2.3-2.7
ALCOHOLS	$\text{C}-\text{O}-\text{H}$	0.5-5.0
	$\text{H}-\text{C}-\text{OH}$	3.2-3.8
		4.0-7.0
ETHERS	$\text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$	3.2-3.8
AMINES	$\text{R}-\text{N}-\text{H}$	0.5-4.0
	$\text{N}-\text{C}-\text{H}$	2.2-2.9
		3.0-5.0

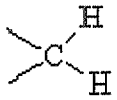
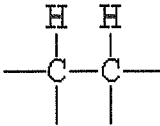
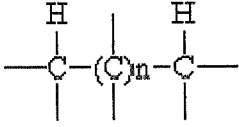
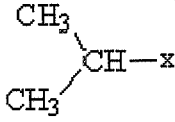
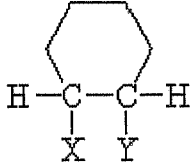
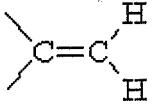
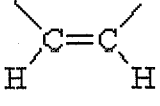
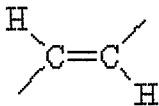
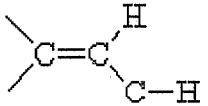
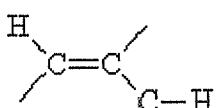
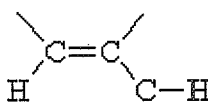
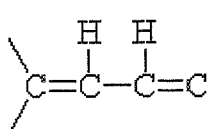
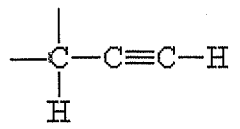
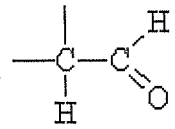
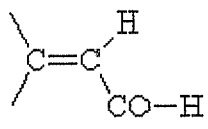
AMIDES	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{H}$	5.0-9.0
	$\text{H}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}$	2.1-2.5
	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$	2.2-2.9
NITRILES	$\text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	2.1-3.0
ALDEHYDES	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	9.0-10.0
	$\text{H}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	2.1-2.4
KETONES	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$	2.2-2.4
ESTERS	$\text{H}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	2.1-2.5
	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$	3.5-4.8
CARBOXYLIC ACIDS	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	11.0-12.0
	$\text{H}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	2.1-2.5
NITROALKANES	$\text{H}-\text{C}-\text{NO}_2$	4.1-4.3
THIOLS	$\text{R}-\text{S}-\text{H}$	1.0-4.0
HALIDES	$\text{H}-\text{C}-\text{F}$	4.2-4.8
	$\text{H}-\text{C}-\text{Br}$	2.7-4.1
	$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$	3.1-4.1
	$\text{H}-\text{C}-\text{I}$	2.0-4.0


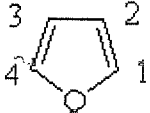
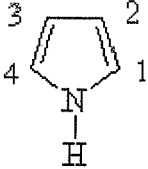
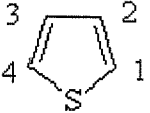
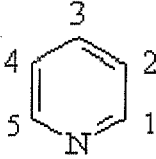
$nJ_{H,H}$ -Coupling Constants

Absolute values are given.

most probable sign:

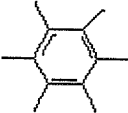
- I. $^2J_{H,H}$ Coupling constants mostly negative
- II. $^3J_{H,H}$ Coupling constants mostly positive
- III. $^{n>3}J_{H,H}$ Coupling constants positive/negative

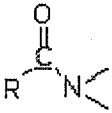
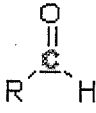
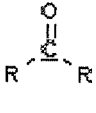
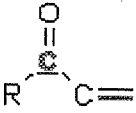
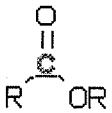
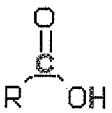
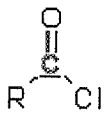
Type	J (Hz)	Type	J (Hz)
	12-15		2-9
	0	CH_3-CH_2-x	6,5- 7,5
	5,5- 7,0		<ul style="list-style-type: none"> • aa 5-8 • ae 2-4 • ee 2-4
	0,5- 3		7-12
	13-18		4-10
	0,5- 2,5		0
	9- 13		2- 3
	1- 3		2- 4

	<ul style="list-style-type: none"> o 6-9 m 1-3 p 0-1 		<ul style="list-style-type: none"> 1-2 1,6-2,0 1-3 0,6-1,0 1-4 1,3-1,8 2-3 3,2-3,8
	<ul style="list-style-type: none"> 1-2 2,0-2,6 1-3 1,5-2,2 1-4 1,8-2,3 2-3 2,8-4,0 		<ul style="list-style-type: none"> 1-2 4,6-5,8 1-3 1,0-1,8 1-4 2,1-3,3 2-3 3,0-4,2
	<ul style="list-style-type: none"> 1-2 4,9-5,7 1-3 1,6-2,6 1-4 0,7-1,1 1-5 0,2-0,5 2-3 7,2-8,5 2-4 1,4-1,9 		

Updated Monday, January 30, 2006 Written by Steffen Thomas 10228 reads

¹³C Chemical Shifts

COMPOUND TYPE	CARBON TYPE	CHEMICAL SHIFT (ppm)
ALKANES (sp ³)	R- <u>C</u> H ₃	8-30
	R ₂ - <u>C</u> H ₂ -	15-55
	R ₃ - <u>C</u> H-	20-65
ALKENES (sp ²)	C= <u>C</u>	100-150
ALKYNE (sp)	C≡ <u>C</u>	65-90
AROMATICS		110-175

ALCOHOLS	C-OH	40-80
ETHERS	C-O-C	40-80
AMINES	C-NH_2	30-65
AMIDES		160-180
NITRILES	$\text{C}\equiv\text{N}$	110-135
ALDEHYDES		190-210
KETONES α,β -UNSATURATED	 	200-220 190-210
ESTERS		160-170
CARBOXYLIC ACIDS		160-185
ACID CHLORIDES		160-180
ANHYDRIDES		150-180
HALIDES	C-I C-Br	0-40 25-65