

**Schriftliche Prüfung BSc
Frühling 2006****D – CHAB/BIOL****Musterlösung**

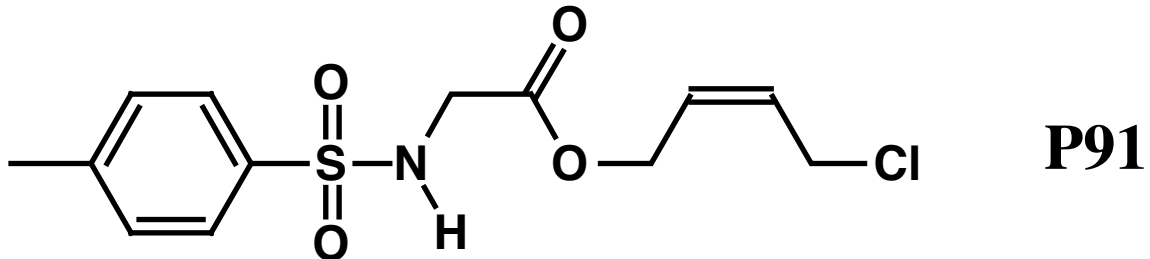
für den Teil Spektroskopie

Vorname:..... Name:.....

- ◆ Jede Aufgabe wird separat bewertet. Die maximal erreichbare Punktzahl beträgt **36**. Die Maximalnote wird mit mindestens **30** Punkten erreicht.
- ◆ Zeit: **60 Minuten**. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein!
- ◆ Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet werden. Bitte bemühen Sie sich um eine saubere Darstellung.
- ◆ Beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt und schreiben Sie jedes abzugebende Blatt einzeln mit Ihrem Namen an.
- ◆ Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben.
- ◆ Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!
(Disziplinarverordnung RSETH 361.1)

Aufgabe 1 6 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **P91**. Sie weist folgende Konstitution auf:



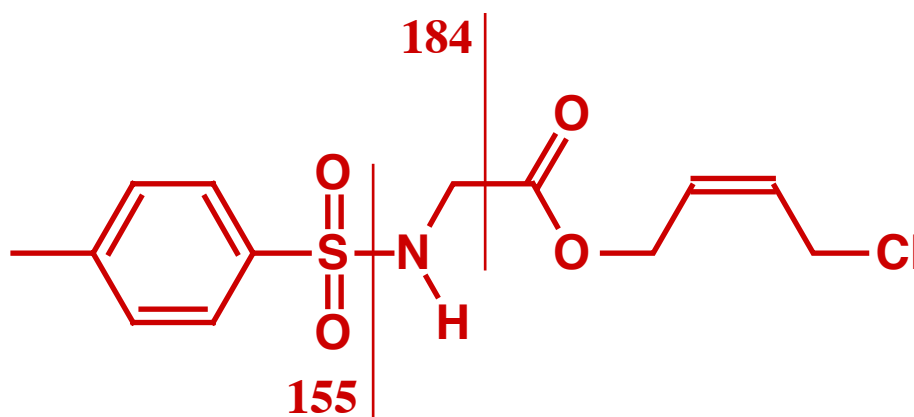
Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 317$.

Hinweis zum ^1H -NMR-Spektrum: Das Signal bei 5.2 ppm gehört zur NH-Gruppe. Die Linien sind leicht verbreitert, was für die Interpretation des Spektrums keine weitere Konsequenz hat.

- a) Es wird vorgeschlagen, das Fragment bei m/z 91 entspreche der Zusammensetzung SO_2NCH . Finden Sie ein spektroskopisches Argument, das klar dagegen spricht. (1 Punkt)

Das Fragment kann kein S-Atom enthalten, da sonst bei m/z 93 ein Isotopensignal mit 4.4 % der Intensität von m/z 91 erscheinen müsste. Es wurden keine Argumente über die Struktur akzeptiert. Siehe Aufgabestellung.

- b) Erklären Sie das Signal bei m/z 184 im Massenspektrum. Nehmen Sie dazu die Fragmentierungsregeln zu Hilfe. (2 Punkte)

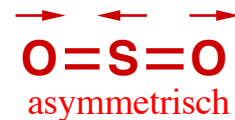
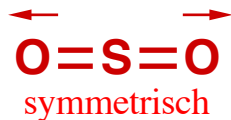


Die Regel IV kann dreimal angewendet werden. Zwei O-Atome und das N-Atom steuern die Fragmentierung.

Die direkte Fragmentierung zum Basispeak m/z 155 ist ebenfalls gezeigt.

- c) Die SO_2 -Gruppe hinterlässt ihre Spuren im IR-Spektrum bei 1340 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} . Warum erscheinen zwei Banden? Benennen Sie die Banden, oder beschreiben Sie die Bewegungen der drei beteiligten Atome. (1 Punkt)

Die beiden $\text{S}=\text{O}$ -Oszillatoren sind stark gekoppelt. Sie können nicht unabhängig voneinander schwingen. Dadurch ergeben sich zwei Schwingungen unterschiedlicher Frequenz, die beide Oszillatoren betreffen: die symmetrische und die asymmetrische Streckerschwingung.

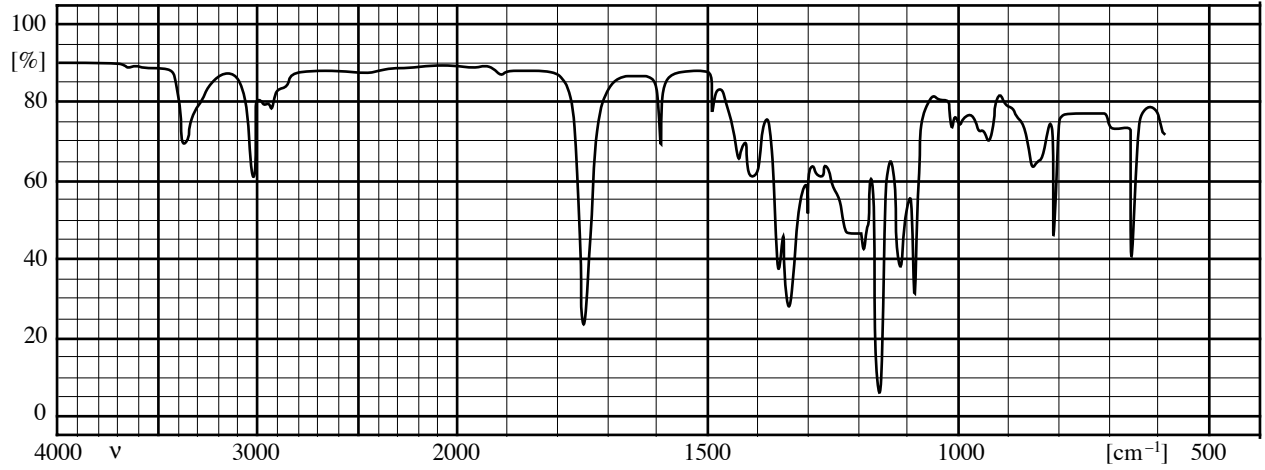


- d) **P91** enthält ein Cl-Atom. In welchem Spektrum würden Sie am ehesten nach Spuren des Cl-Atoms suchen? Warum? Sind Sie bei **P91** erfolgreich? (2 Punkte)

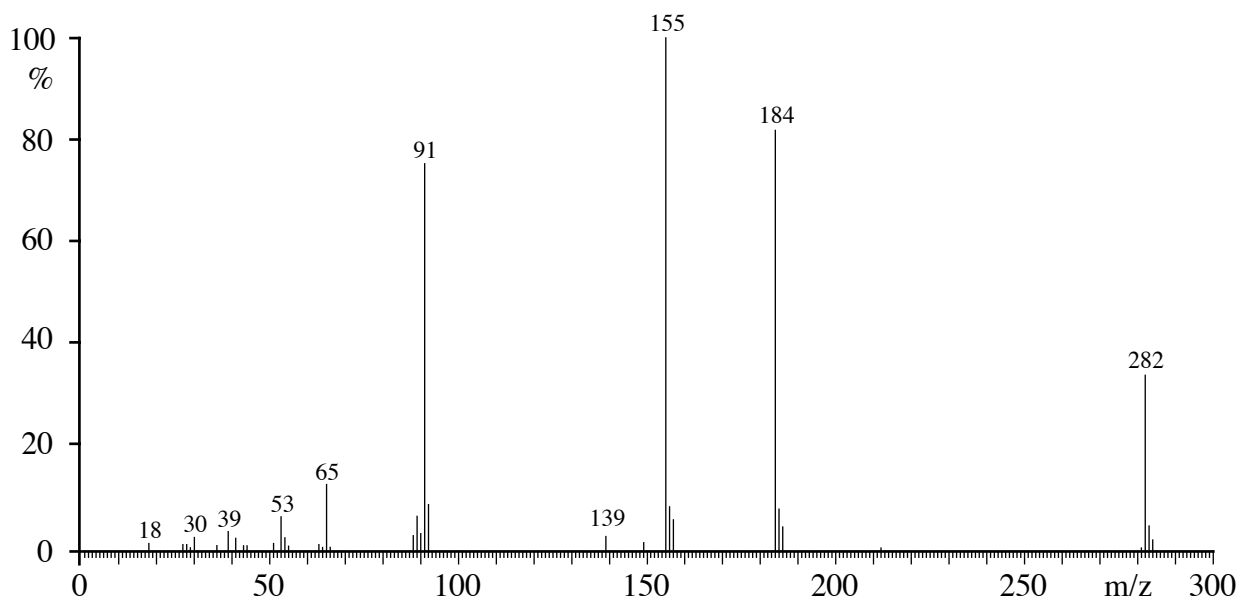
Cl ist aufgrund seiner charakteristischen Isotopenverteilung am besten im MS zu erkennen. Da aber das Molekölion nicht sichtbar ist und auch kein anderes Fragment das Cl-Atom enthält, ist die Suche nicht erfolgreich.

IR: Perkin-Elmer Modell 125
aufgenommen in CHCl_3 , Schichtdicke 0.1 mm

P91

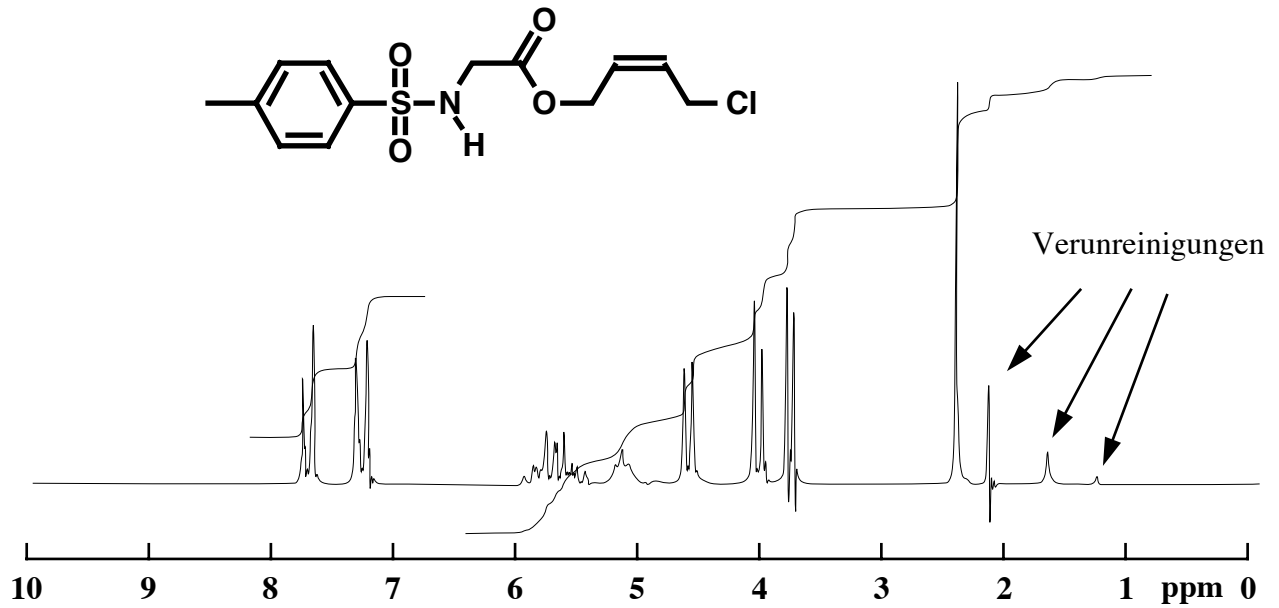


MS: EI, 70 eV



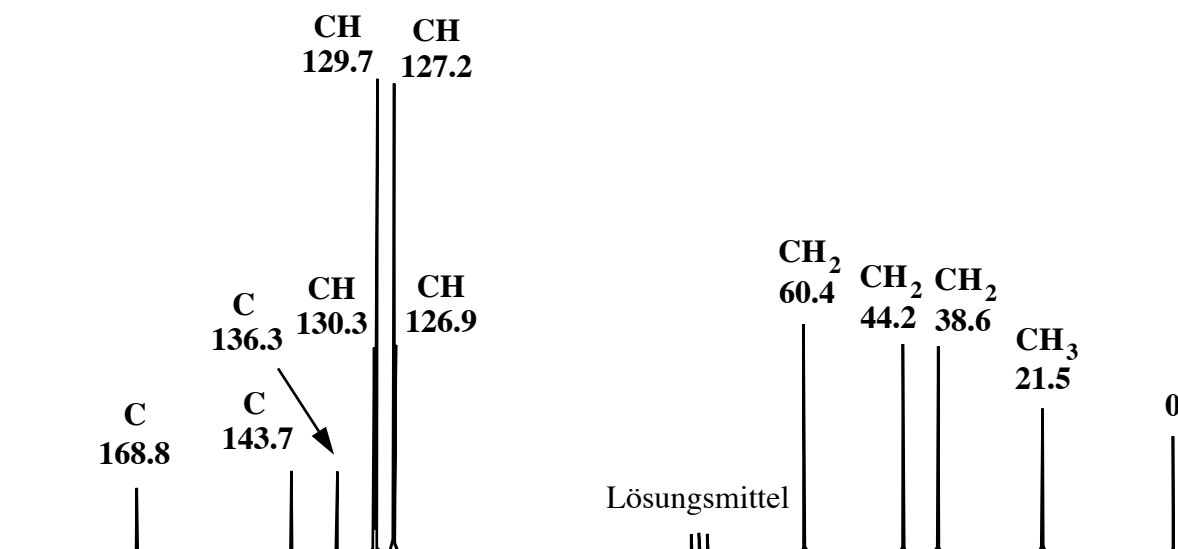
$^1\text{H-NMR}$: 100 MHz, aufgenommen in CDCl_3

P91



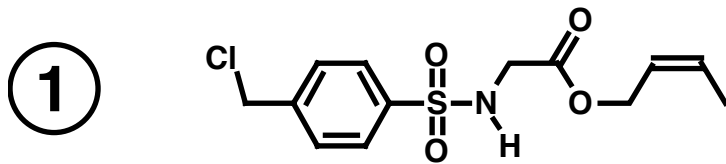
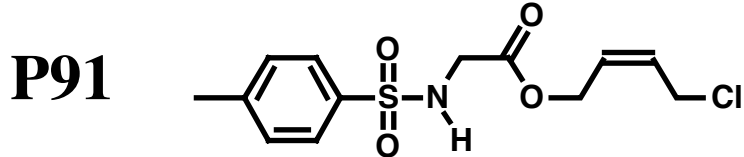
$^{13}\text{C-NMR}$: 25 MHz, protonen-breitbandentkoppelt
aufgenommen in CDCl_3

P91



Aufgabe 2 8 Punkte

Für die Verbindung **P91** werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. (Maximal 2 Punkte pro Alternative)

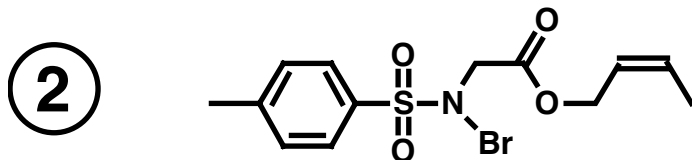


Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste ein Singlett mit Integral 2 für die CH_2 -Gruppe am Ring erscheinen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste ein Dublett mit Integral 3 für die endständige Methylgruppe erscheinen.

Das Signal mit m/z 184 im MS ist nicht zu erklären. (Nicht überzeugend, aber akzeptiert.)

Der Basispeak im MS ist nicht zu erklären. (Nicht überzeugend, aber akzeptiert.)



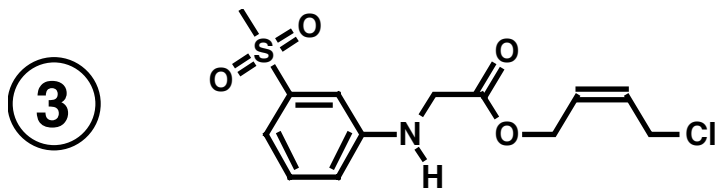
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste ein Dublett mit Integral 3 für die endständige Methylgruppe erscheinen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dürfte bei 5.2 ppm kein triplettartiges Signal mit Integral 1 für die NH-Gruppe erscheinen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste eines der Dublette mit Integral 2 als Singlett erscheinen.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müssten 2 Signale (statt 1) für Methylgruppen und 2 Signale (statt 3) für CH_2 -Gruppen erscheinen.

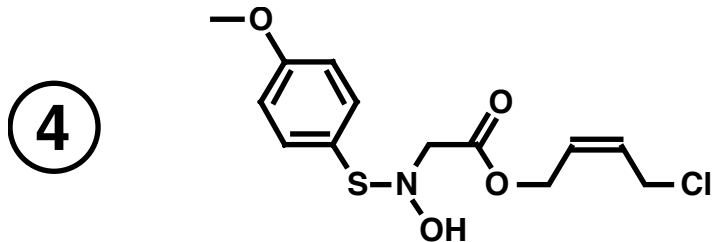
Im IR-Spektrum würde die Bande bei 3370 cm^{-1} fehlen.



Im ^{13}C -NMR-Spektrum würden oberhalb von 100 ppm 6 statt 4 Signale für CH-Gruppen erscheinen.

Im ^1H -NMR-Spektrum würden die Protonen am Ring zwischen 7 und 8 ppm ein wesentlich komplexeres Teilspektrum ergeben.

Im MS ist das Signal bei m/z 91 in dieser Intensität nicht zu erklären.



Im ^1H -NMR-Spektrum dürfte bei 5.2 ppm kein triplettartiges Signal mit Integral 1 für die NH-Gruppe erscheinen.

Im ^1H -NMR-Spektrum müsste eines der Dublette mit Integral 2 als Singlett erscheinen.

Im ^1H -NMR-Spektrum müsste ein Singlett mit Integral 1 für die OH-Gruppe erscheinen.

Im MS ist der Basispeak nicht zu erklären.

Im MS ist das Signal bei m/z 91 in dieser Intensität nicht zu erklären.

Im ^1H -NMR-Spektrum müsste das Singlett mit Integral 3 bei ca. 4 ppm erscheinen.

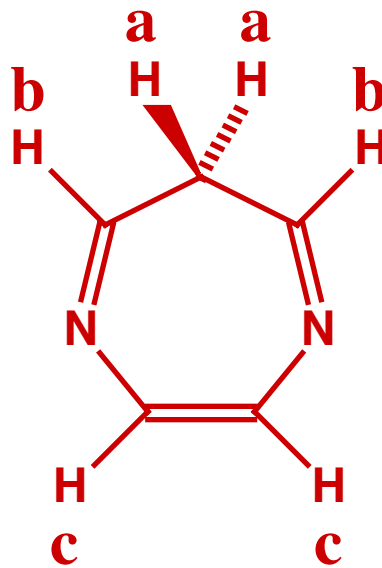
Im ^{13}C -NMR-Spektrum müsste das Signal für die Methylgruppe bei ca. 50 ppm erscheinen.

Kein Argument: Im IR-Spektrum würden die Banden für die S=O-Streckschwingungen fehlen. Das Fehlen von Banden im Fingerprint-Bereich kann nicht vorhergesagt werden.

Kein Argument: Im IR-Spektrum würde eine Bande für die O–H-Streckschwingung erscheinen. Es hat eine breite Bande bei 3370 cm^{-1} . Dabei könnte es sich ohne weiteres um die Streckschwingung einer H-verbrückten O–H-Gruppe handeln.

Aufgabe 3 4 Punkte

Beim unten stehenden Molekül darf für die Betrachtung der NMR-Spektren angenommen werden, dass sich die Ringatome in einer Ebene befinden, wobei die Ringebene eine Spiegelebene darstellt.



- a) Bezeichnen Sie die Protonen mit den Buchstaben a, b, ... , wobei Protonen mit gleicher chemischer Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum den gleichen Buchstaben erhalten. (1 Punkt)

Siehe Figur. Die Protonen a werden durch die Spiegelebene des Rings ineinander übergeführt. Die Protonen b und c werden jeweils durch die dazu senkrechte Spiegelebene ineinander übergeführt. Zudem werden die jeweiligen Paare durch eine zweizählige Drehachse ineinander übergeführt.

- b) Skizzieren Sie für die Protonen jeden Buchstabens das Aufspaltungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum, oder verwenden Sie die Begriffe "Singlett", "Dublett", etc. Nehmen Sie erste Ordnung an. Kopplungen über vier oder mehr Bindungen haben keinen Einfluss auf das Spektrum. (3 Punkte)

Die Protonen a haben zwei Nachbarn (b) und erscheinen als Triplet.

Die Protonen b haben zwei Nachbarn (a) und erscheinen als Triplet.

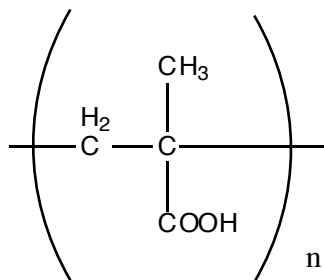
Die Protonen c haben keine Nachbarn und erscheinen als Singlett.

Für Freaks: Die Protonen der Paare a, b und c sind jeweils magnetisch äquivalent und können daher als Gruppe betrachtet werden, deren Kopplung untereinander sich im Spektrum nicht bemerkbar macht (vergleichbar mit den Protonen einer Methylgruppe). Magnetische Äquivalenz: Jedes Mitglied einer Gruppe koppelt mit den benachbarten Protonen symmetrieäquivalent, was zu gleichen Kopplungskonstanten führt. Wenn die Kopplung der b- mit den c-Protonen über 4 Bindungen genügend gross wäre, wären die Paare nicht mehr magnetisch äquivalent und das entstehende Spektrum höherer Ordnung könnte nicht ohne weiteres interpretiert werden. Eine solche Situation könnte aber in einer Prüfung nicht präsentiert werden, da die Grundlagen dazu nicht genügend vermittelt wurden.

Aufgabe 4 7 Punkte

Polymethacrylsäure (PMA), ein Kunststoff, soll so hergestellt werden, dass die Moleküle ein Molekulargewicht von 1000 Da haben. Die Synthese ergibt jedoch nicht nur die gewünschte Molekülmasse, sondern eine Verteilung von verschiedenen großen Polymereinheiten.

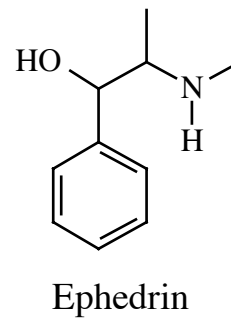
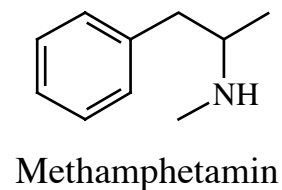
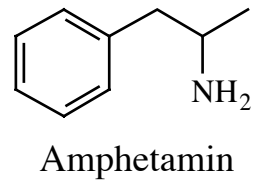
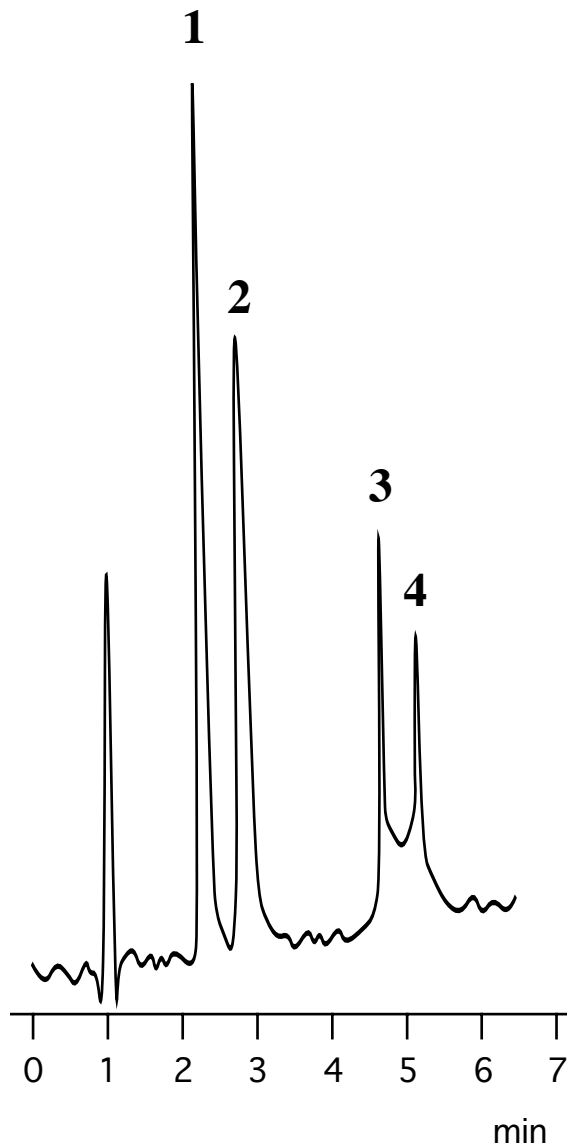
Abgebildet ist eine Monomereinheit von PMA:



- Mit welcher Trennmethode bestimmen Sie die Molekülmassenverteilung des PMA-Polymers? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Welche Detektionsmethode verwenden Sie dabei? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Was könnte man tun, um nur die gewünschte PMA-Molekülgröße von 1000 Da zu isolieren?
Wie stellen Sie sicher, dass Sie dabei tatsächlich und nur das PMA-Polymer mit der gewünschten Molekülmasse isoliert haben?

Aufgabe 5 11 Punkte

Unten stehendes Chromatogramm zeigt eine Reihe von Substanzen, die stimulierend auf den menschlichen Körper wirken und deshalb auch als Dopingmittel eingesetzt werden:



Amphetamine in der Blutprobe:

1: Amphetamin, 2: Methamphetamin, 3: Ephedrin, 4: unbekannte Substanz.

Sie erhalten Blutproben von Sportlern, die an einem großen Wintersportereignis teilnahmen, und sollen die Konzentrationen der oben aufgeführten Substanzen in den Blutproben bestimmen.

- a) Wie bereiten Sie die Probe auf, um danach die Amphetamine quantitativ bestimmen zu können?
- b) Was für eine Trennmethode und Detektionsmethode verwenden Sie? Begründen Sie Ihre Wahl.
- c) Bestimmen Sie den Selektivitätsfaktor für die Substanzen 1 und 2.
- d) Die in der Figur gezeigte Trennmethode ist nicht für alle zu bestimmenden Substanzen zufriedenstellend (siehe Auflösung für Peaks 3 und 4). Zählen Sie mindestens drei Maßnahmen auf, wie Sie versuchen würden, die Trennmethode prinzipiell zu verbessern.