

Schriftliche Prüfung 2. Vordiplom / BSc Herbst 2006

D – CHAB/BIOL

Musterlösung

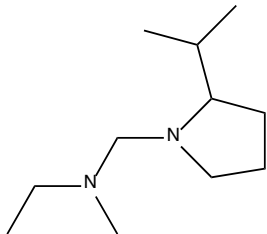
für den Teil Spektroskopie

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

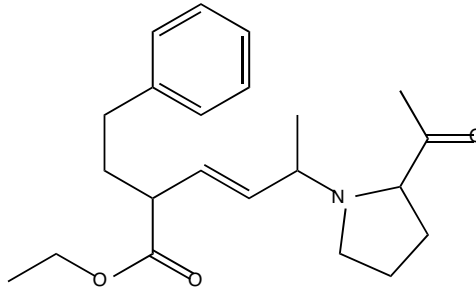
- ◆ Jede Aufgabe wird separat bewertet. Die maximal erreichbare Punktzahl beträgt **36**. Die Maximalnote wird mit mindestens **30** Punkten erreicht.
- ◆ Zeit: **60 Minuten**. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein!
- ◆ Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet 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!

Aufgabe 2 10 Punkte

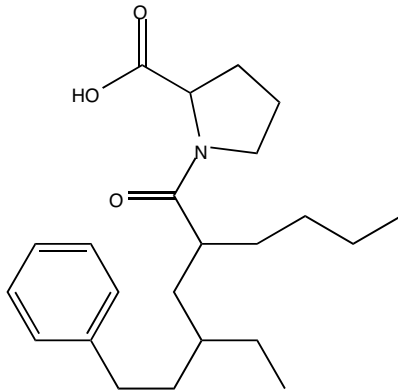
Der Abbau und Konzentrationsverlauf von folgenden vier Medikamenten in der Leber soll in Tierversuchen untersucht werden.



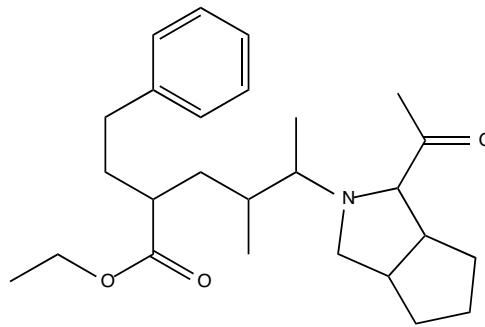
(A)



(B)



(C)



(D)

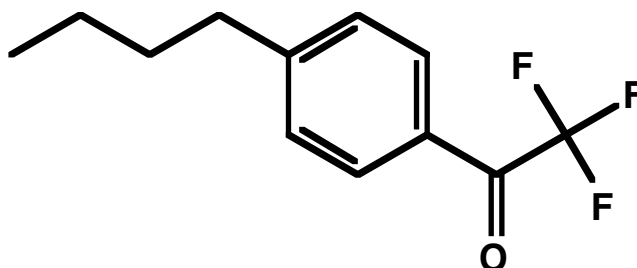
c) Wie unterscheiden sich die IR-Spektren der Verbindungen (A) und (C)? Nennen Sie mindestens drei Unterschiede. (3 Punkte)

Im Spektrum von (C) erscheinen drei Banden ausserhalb des Fingerprint-Bereiches, die durch (A) nicht erklärt werden können:

- die OH-Streckschwingung, formal bei 3600 cm^{-1} . (Es würde eine breite Bande erscheinen.)
- die C=O-Streckschwingungen bei etwa 1700 cm^{-1} , allenfalls zwei Banden, da zwei Gruppen.
- die Gerüstschwingungen des Aromaten (bei etwa $1600, 1580, 1500, 1450\text{ cm}^{-1}$).

Aufgabe 4 7 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **S34**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 230$.

Hinweise zu den NMR-Spektren:

Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist, wie üblich, protonen-breitbandentkoppelt. Durch diese Massnahme werden die Kopplungen zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen vollständig aufgehoben. Kopplungen zu anderen Kernsorten bleiben aber sichtbar. Das Molekül enthält eine CF_3 -Gruppe. Fluor ist monoisotopisch und besteht nur aus dem Isotop ^{19}F , das eine Kernspin-Quantenzahl von $1/2$ besitzt. Dadurch ist es NMR-aktiv und benimmt sich ähnlich wie Protonen.

Die Kopplung zwischen ^{13}C und ^{19}F über eine Bindung beträgt 290 Hz. Die drei ^{19}F -Kerne spalten also das Signal des ^{13}C -Atoms, an das sie direkt gebunden sind, in ein Quartett auf. Es erscheint im Spektrum bei 117.0 ppm und ist entsprechend bezeichnet.

Die Kopplung zwischen ^{13}C und ^{19}F über zwei Bindungen beträgt 35 Hz. Das entsprechende Quartett erscheint im Spektrum bei 180.3 ppm und ist entsprechend bezeichnet.

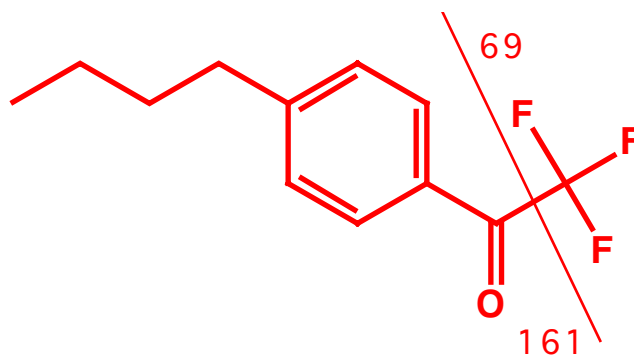
Kopplungen zwischen ^{13}C und ^{19}F über mehr als zwei Bindungen sind so klein, dass sie sich im Spektrum nicht auswirken.

Die Kopplungen zwischen ^1H - und ^{19}F -Kernen sind jenen zwischen Protonen sehr ähnlich. Kopplungen über 3 Bindungen betragen einige Hz, solche über 4 und mehr Bindungen sind nicht sichtbar. Im Spektrum von **S34** gibt es eine Ausnahme: Im Bereich der aromatischen Protonen oberhalb von 7 ppm erwartet man wegen der para-Substitution ein symmetrisches Teilspektrum für die 4 Protonen. Wegen der winzigen Kopplung über 5 Bindungen zwischen zwei der Protonen und den ^{19}F -Kernen ist das Signal dieser Protonen leicht verbreitert. Dies ist im Spektrum nicht unmittelbar zu sehen, aber die Signalhöhe ist leicht reduziert, da das Integral für beide Signalgruppen 2H beträgt.

- a) Ordnen Sie die Protonen im aliphatischen Bereich den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. (1 Punkt)

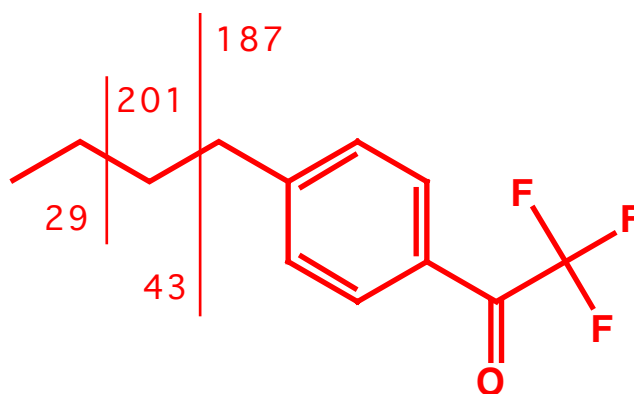
Siehe Spektrum.

- b) Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Nehmen Sie die Fragmentierungsregeln zu Hilfe (3 Punkte)..



Die Regel IV lässt sich viermal anwenden. Die Fragmentierung wird durch den Carbonyl-Sauerstoff und die drei Fluor-Atome gesteuert.

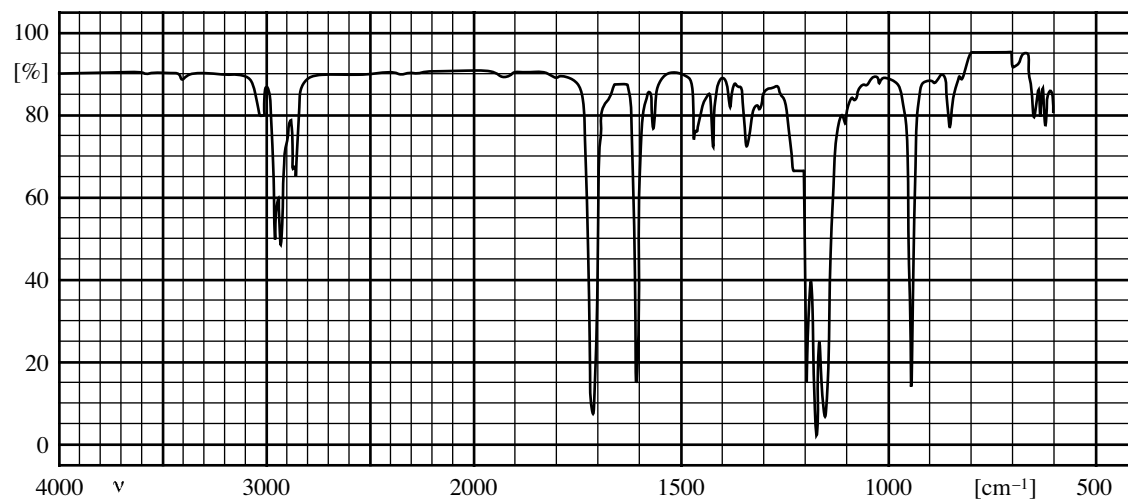
- c) Die Intensität von m/z 43 ist grösser als jene von 29. Zudem ist die Abspaltung von 43 aus dem Molekölion zu 187 sichtbar, bei $M-29$ erscheint kein Peak. Geben Sie einen Erklärungsversuch. Nehmen Sie die Fragmentierungsregeln zu Hilfe. (3 Punkte)



Die Fragmentierung, die zu 43 und $M-43$ führt, ist durch die Regel III bevorzugt. Für die andere Spaltung gibt es keine Regel.

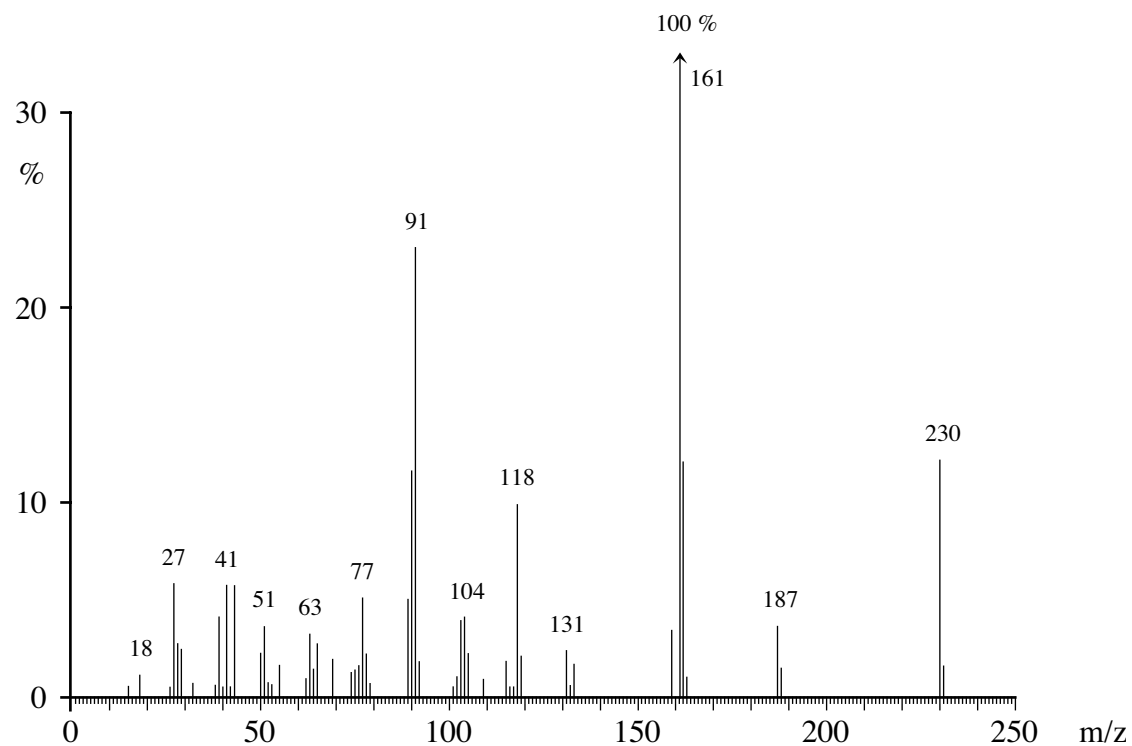
IR: aufgenommen in CHCl_3 , Schichtdicke 0.1 mm

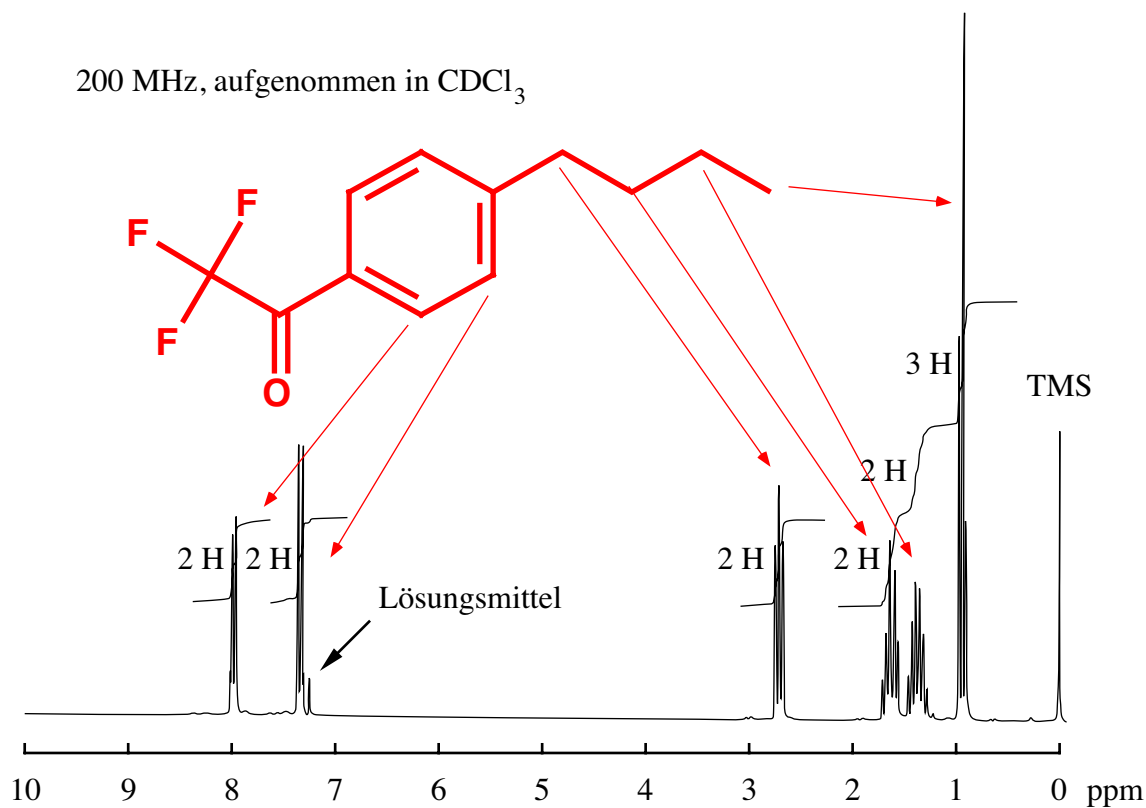
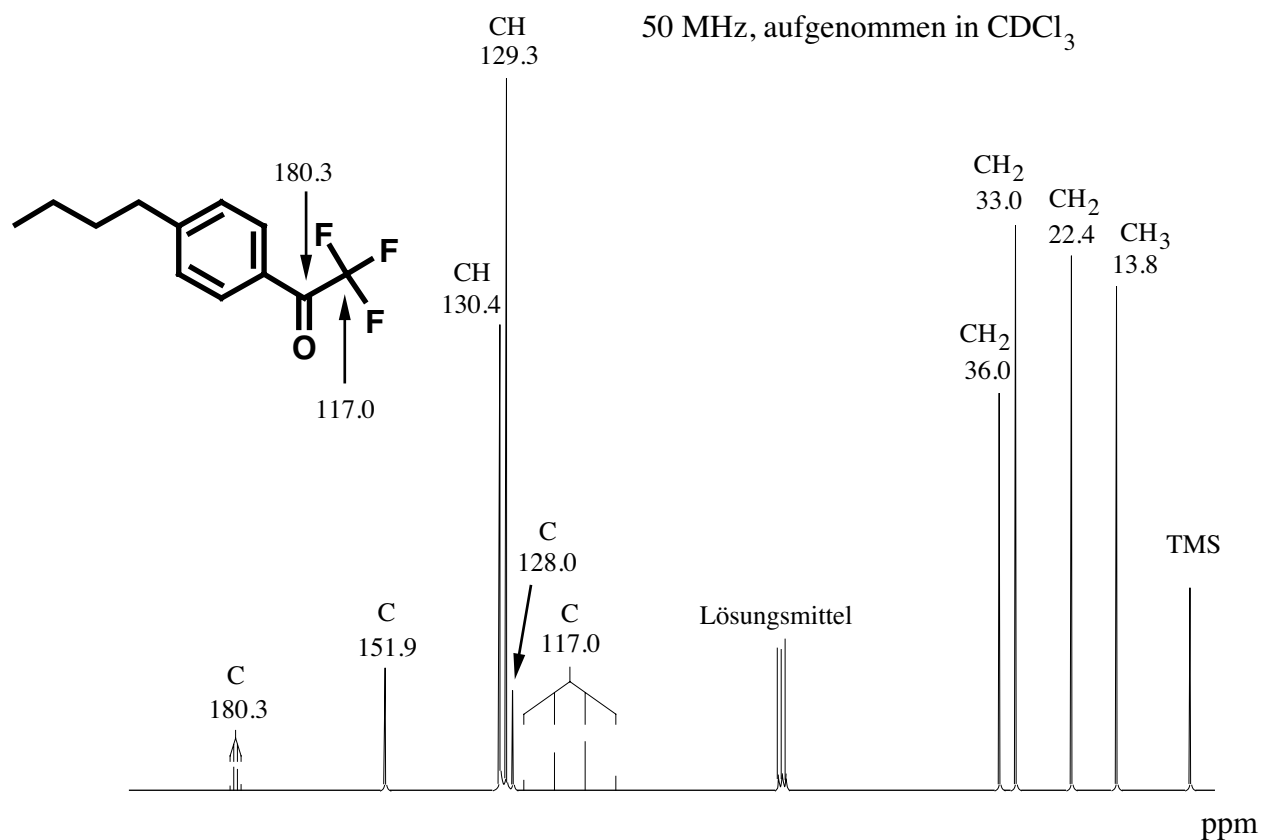
S34



MS: EI, 70 eV

S34

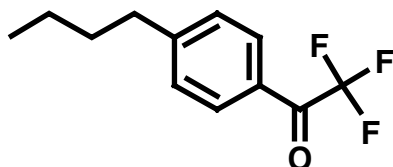


$^1\text{H-NMR}$:**S34** **$^{13}\text{C-NMR}$:****S34**

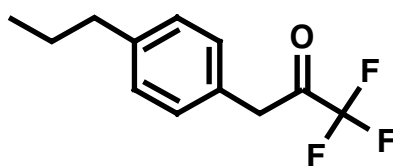
Aufgabe 5 8 Punkte

Für die Verbindung **S34** werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. Kopplungen zu Protonen, die an Heteroatome gebunden sind, sind nicht sichtbar. (1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)

S34



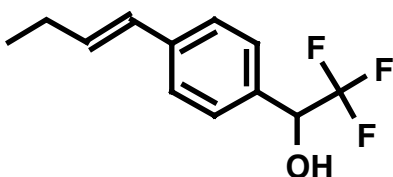
①



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Quintett bei 1.7 ppm nicht erklärt werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste ein Singlett mit Integral 2 erscheinen.

②



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Sextett bei 1.4 ppm nicht erklärt werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müssten vier Signale mit Integral 1 erscheinen, eines im aliphatischen Bereich oberhalb von 4 ppm, zwei im Bereich um 7 ppm, eines für das OH-Proton, dessen chemische Verschiebung stark von den Aufnahmebedingungen abhängt. Die Kopplung für die trans-ständigen Protonen an der Doppelbindung wäre sehr gross, ca. 18 Hz. Es müsste für diese Protonen ein Dublett erscheinen und ein komplizierteres Signal (Dublett von Triplett), wobei auch die Bezeichnung Quartett akzeptiert wurde. Über die Kopplung des OH- mit dem CH-Protonen wäre von den Aufnahmebedingungen abhängig und kann nicht vorhergesagt werden. Es wurden alle Möglichkeiten akzeptiert.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müssten 5 CH-Signale erscheinen, statt 2.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum dürfte nur 1 CH_2 -Signale erscheinen, statt 3.

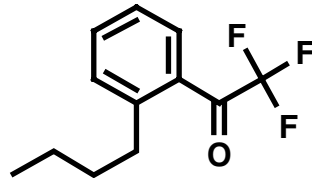
Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum könnte kein Signal bei 180.3 ppm erscheinen. Die Aufspaltung durch die ^{19}F -Atome wäre bei einem Signal unterhalb von 100 ppm zu beobachten, das zu einer CH-Gruppe gehört.

Im IR-Spektrum müsste eine Bande bei 3600 cm^{-1} erscheinen, die zur O-H-Streckschwingung gehört.

Im IR-Spektrum würde die Bande der C=O-Streckschwingung bei 1710 cm^{-1} fehlen.

Im IR-Spektrum müsste eine Bande bei 1600 cm^{-1} erscheinen, die zur C=C-Streckschwingung der Seitenkette gehört. Sie könnte mit der Bande der Gerüstschwingung des Aromaten zusammenfallen. Dennoch wurde das Argument akzeptiert.

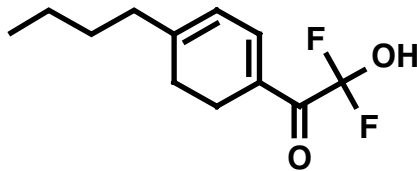
③



Im ^{13}C -NMR-Spektrum müssten 4 CH-Signale erscheinen, statt 2.

Im ^1H -NMR-Spektrum würde kein einfaches, symmetrisches Teilspektrum für die Protonen des Benzolrings erscheinen. Das resultierende Spektrum wäre wesentlich komplizierter. Das Argument ergibt 2 Punkte. Vorhersagen gemäss erster Ordnung (2 Dublette und 2 Triplette) wurden ebenfalls akzeptiert.

④



Im ^{13}C -NMR-Spektrum müssten 5 CH_2 -Signale erscheinen, statt 3.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum würde das Signal des quaternären C-Atoms in ein Triplet statt ein Quartett aufspalten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum würde das Signal der C=O-Gruppe in ein Triplet statt ein Quartett aufspalten.

Im ^1H -NMR-Spektrum wäre das Gesamtintegral im Bereich der aromatischen Protonen 2 statt 4.

Im ^1H -NMR-Spektrum würden im Bereich der aromatischen Protonen 2 saubere Dublette erscheinen, allenfalls mit grossem Dacheffekt.

Im ^1H -NMR-Spektrum betrüge das Gesamt-Integral 16 statt 13.

Im ^1H -NMR-Spektrum müssten im Bereich der aliphatischen Protonen zwei zusätzliche Triplette mit Integral 2 erscheinen. (Da die freie Drehung um die Einfachbindung zwischen den CH_2 -Gruppen im Ring nicht möglich ist, würde sich ein komplizierteres Teilspektrum ergeben, da die Kopplungskonstanten deutlich unterschiedlich ausfallen könnten. Im allgemeinen Fall zweier CH_2 -Gruppen mit der Ringebene als Symmetrieebene resultiert ein symmetrisches Teilspektrum höherer Ordnung mit 24 Linien. Dieses Wissen wurde nicht vorausgesetzt.)

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

Im IR-Spektrum müsste eine Bande der O-H-Streckschwingung bei 3600 cm^{-1} erscheinen.

Im MS wäre der Basispeak nicht ohne weiteres zu erklären.