

**Schriftliche Prüfung BSc  
Herbst 2007****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!



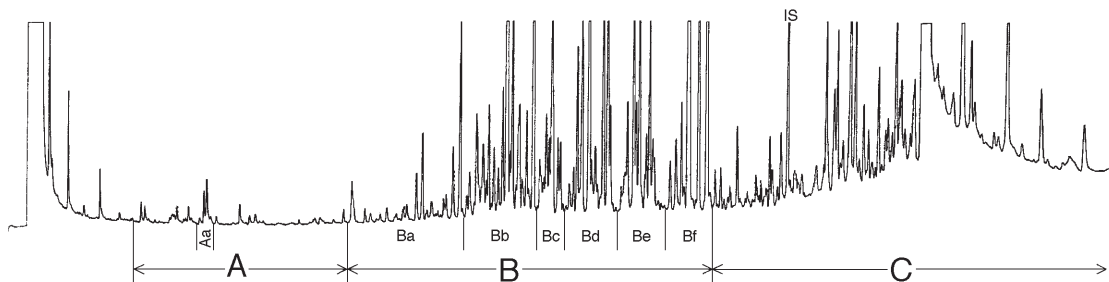
## Aufgabe 1 7 Punkte

Bei der Herstellung von Halbleitermaterialien werden höchste Ansprüche an die Reinheit der Reagenzien gestellt. Mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Isopropanol, Aceton etc. dürfen anorganische, anionische Verunreinigungen höchstens im ppb-Bereich enthalten.

- Entwerfen Sie eine Methode, um die Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  in Mengen von einigen  $\mu\text{g/l}$  quantitativ zu bestimmen. Gehen Sie detailliert auf die Arbeitsschritte Aufarbeitung, Trennung und Detektion ein. Können Sie einzelne Schritte weglassen? Versuchen Sie, die Analyse möglichst zeitsparend durchzuführen.
- Beleuchten Sie Ihre Methode kritisch. Nennen Sie Vor- und Nachteile. erwägen Sie allenfalls Alternativen. Was sind die hauptsächlichen Schwierigkeiten bei dieser Aufgabe?

## Aufgabe 2 9 Punkte

In der Parfum-Industrie werden unter anderem ätherische Öle verarbeitet, die aus Pflanzen extrahiert werden. Die Extrakte können eine sehr komplexe Zusammensetzung haben, wie folgendes Beispiel zeigt:



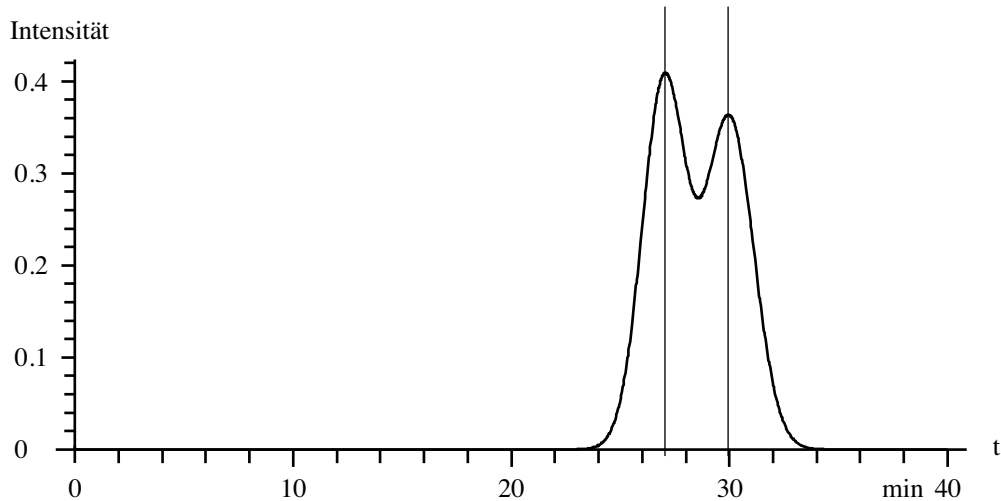
GC-FID eines Extraktes von *Vetiveria zizanioides*, aus Diss. ETH No. 14182

Sie sind ausschliesslich an Aldehyden interessiert. Es ist zu erwarten, dass in einem typischen ätherischen Öl Dutzende verschiedener Aldehyde enthalten sind. Sie haben die Aufgabe, eine Methode zu finden, mit dem möglichst spezifisch nur Aldehyde erfasst werden.

- Beurteilen Sie folgende Methode kritisch:
  - HPLC, RP-18 (reversed phase), Acetonitril+Wasser
  - Einspritzmenge  $50 \mu\text{l}$  einer 10%igen Lösung in Acetonitril
  - Detektor: NMR-Spektrometer. Als Signal wird das Integral des breitbandenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von 180 bis 210 ppm verwendet. Dadurch werden spezifisch die Carbonylgruppen von Aldehyden und Ketonen erfasst.
  - Totale Chromatographiedauer: höchstens eine Stunde.
 Diese Methode funktioniert so nicht. Spekulieren Sie, was die Gründe sein könnten.
- Schlagen Sie eine eigene Methode vor. Nennen Sie deren Vor- und Nachteile. Inwiefern ist Ihr vorgeschlagener Detektor für Aldehyde spezifisch? Inwiefern schränkt Sie die Forderung nach einem aldehyd-spezifischen Detektor ein?

### Aufgabe 3 5 Punkte

Sie haben mit einer chromatographischen Methode folgende Trennung zweier Substanzen erreicht: (Zwei senkrechte Hilfslinien wurden später manuell zugefügt)

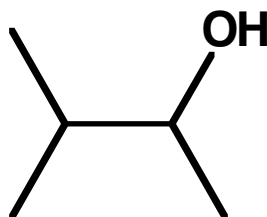


Bedingungen: Fluss: 1 ml/min  
 Druck: 30 bar  
 Säulenlänge: 5 cm

- Schätzen Sie die Bodenzahl der Säule ab.
- Schätzen Sie die Auflösung der Peaks ab.
- Zur Lösung der Aufgaben a) und b) brauchen Sie ein Maß für die Peakbreite. Glauben Sie, dass Sie die Peakbreite über- oder unterschätzt haben? Begründen Sie Ihre Aussage. Gehen Sie davon aus, dass die Peaks der Reinsubstanzen symmetrisch sind.
- Für eine gute quantitative Bestimmung betrachten Sie die Trennung als ungenügend. Versuchen Sie die Trennung zu verbessern, indem Sie die Säulenlänge anpassen. Sie wollen den Fluss konstant bei 1 ml/min belassen. Die Pumpe kann einen Druck bis 200 bar erzeugen. Nehmen Sie an, der Druckabfall  $dp/ds = 0.6 \text{ bar/mm}$  sei an jedem Ort der Säule gleich. Welche Auflösung können Sie maximal erreichen?

## Aufgabe 4 11 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **R98**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 88$ .

Hinweise zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:

Chemische Verschiebung und Kopplungsverhalten von OH-Protonen sind stark von den Aufnahmebedingungen abhängig. Das Signal ist oft unstrukturiert und verbreitert. Kopplungen zu anderen Protonen sind manchmal nicht sichtbar.

Das Signal bei 0.9 ppm entsteht durch eine Überlagerung. Die Linien sind mit 1–4 bezeichnet.

- a) Ordnen Sie die Protonen den Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu. Die Gruppen, die zur Überlagerung bei 0.9 ppm führen, können gemeinsam zugeordnet werden. (2.5 Punkte)

Siehe Spektrum.

Das Molekül besitzt ein chirales Zentrum. Daher gibt es keine Symmetrie, die als Grund für eine Isochronie dienen könnte. Insbesondere haben die zwei Methylgruppen, deren Signale bei etwa 0.9 ppm erscheinen, nicht die gleiche chemische Umgebung, und damit auch nicht die gleiche chemische Verschiebung.

- b) Erklären Sie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Aufspaltungsmuster der Signale. (1 Punkt)

0.9 ppm: Zwei Dublette (mit Integral 3), weil die Methylgruppen je 1 Nachbarn haben.

1.1 ppm: Dublett (Integral 3), 1 Nachbar

1.6 ppm: Oktett (Integral 1), insgesamt 7 Nachbarn

(2.5 ppm: breites Signal für OH-Gruppe, siehe Aufgabestellung)

3.6 ppm: Quintett, vier koppelnde Nachbarn

Welche Protonen koppeln mit dem OH-Proton? (1 Punkt)

Keines. Das sieht man zwar dem Signal der OH-Gruppe nicht an (vgl. Aufgabestellung), aber der einzige Kandidat in 3 Bindungen Abstand ist eine CH-Gruppe, deren Signal bei 3.6 ppm erscheint. Dieses zeigt aber 5 Linien, entsprechend den 4 Nachbarn, die an C gebunden sind. Würde die OH-Gruppe auch noch koppeln, wären nicht 5 Linien sichtbar.

Welche Linien des Signals bei 0.9 ppm bilden jeweils ein Multipllett, gehören also zusammen? (2 Punkte)

Die beiden Methylgruppen, deren Signale bei 0.9 ppm erscheinen, haben je 1 Nachbarn, erscheinen demnach als Dublette. Der Linienabstand ist die Kopplungskonstante. Kopplungen sind grundsätzlich gegenseitig, mit gleicher Kopplungskonstante. Beim Signal bei 1.6 ppm (dem Signal des Kopplungspartners) kann die Kopplungskonstante abgelesen werden. Den gleichen Abstand zwischen den Linien findet man bei den Dubletten zwischen den Linien 1 und

3, bzw. 2 und 4. Diese gehören also jeweils zusammen. Die Alternative wären die Paarungen 1 und 2, bzw. 3 und 4 gewesen, die aber zu einem deutlich zu kleinen Linienabstand führen. Es kann sich bei diesen Abstand also nicht um die Kopplungskonstante handeln.

Begründen Sie jeweils Ihre Ansicht. (sonst gibt es keine Punkte)

c) Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum.

Direkte Fragmentierung zwischen den beiden CH-Gruppen. Dabei entstehen Fragmente mit den Massen 43 und 45. (0.5 Punkte)

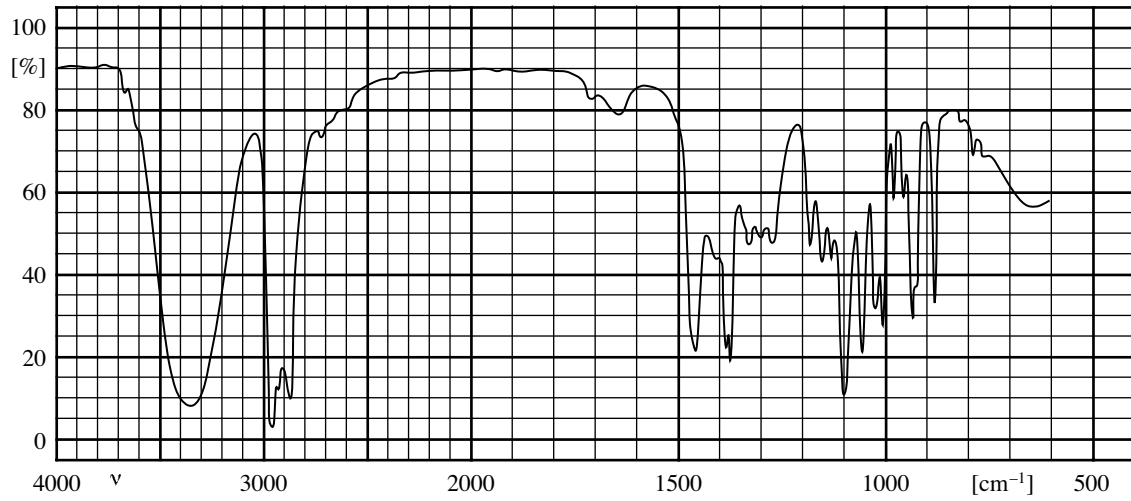
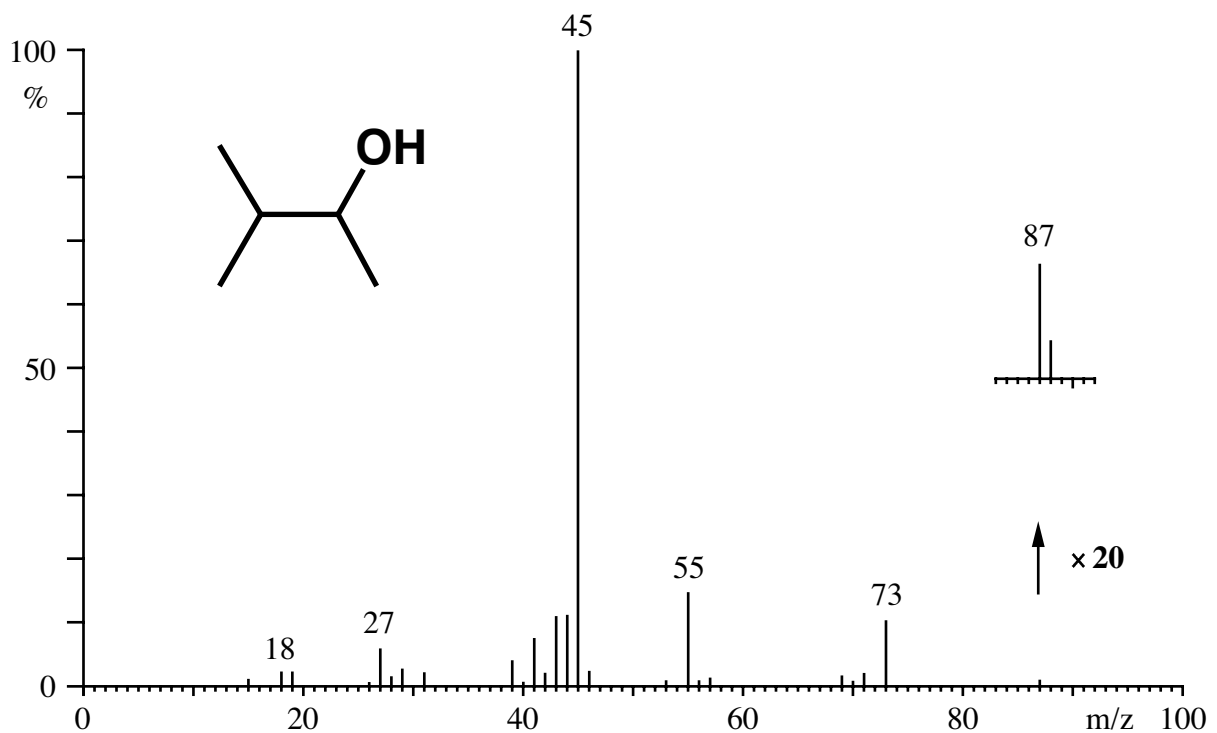
Wenden Sie alle Fragmentierungsregeln an, die das Erscheinen des Signals stützen.

Regel IV lässt sich anwenden, um zum Basispeak zu gelangen. Dabei steuert das einzige Heteroatom die Fragmentierung. (1 Punkt)

d) Das IR-Spektrum wurde als Flüssigkeitsfilm aufgenommen. Wie würde sich das Spektrum qualitativ ändern, wenn stattdessen eine Lösung in  $\text{CHCl}_3$  verwendet würde? Begründen Sie Ihre Ansicht. Gehen Sie davon aus, dass die Probemenge gleich bleibt. Es kommen nur die Lösungsmittelmoleküle dazu, die zu einer Vergrößerung der Schichtdicke führen.

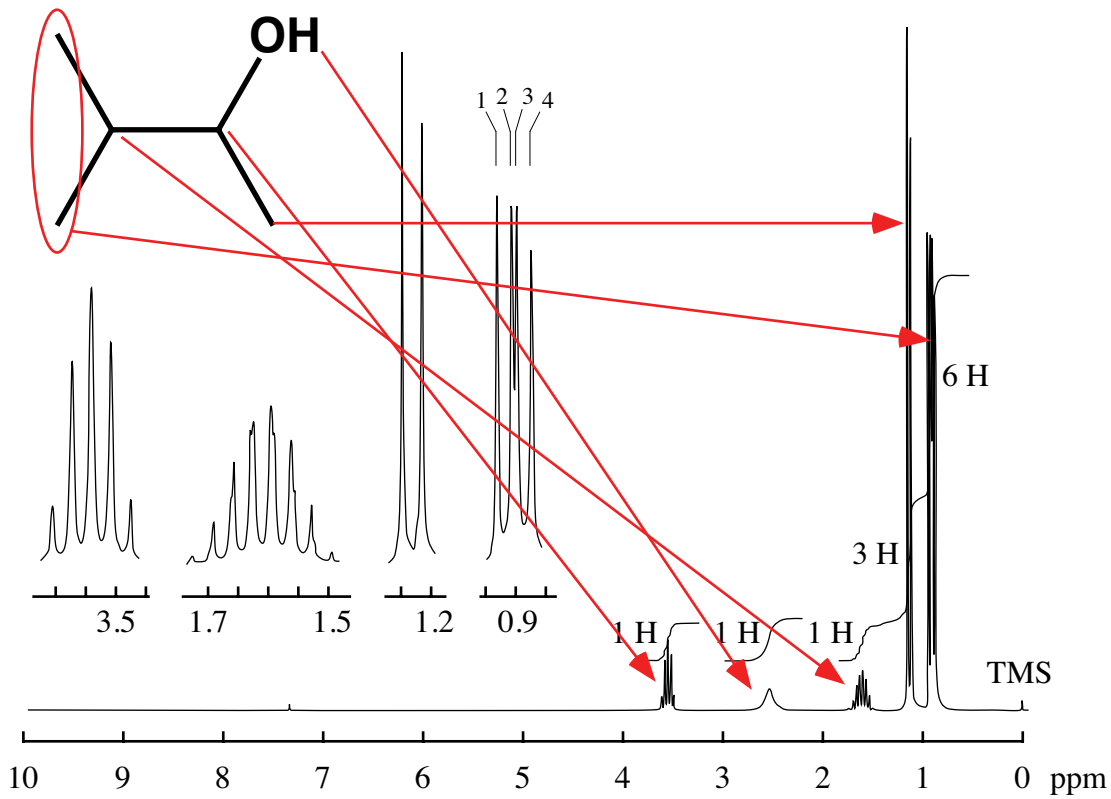
Es wären Sperrgebiete zu beachten, die das Spektrum dort überdecken, wo das Lösungsmittel selbst starke Absorptionen zeigt. (1 Punkt)

Die Moleküle können intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden. Dies ist umso leichter möglich, je weniger Lösungsmittelmoleküle vorhanden sind. Die breite Bande der OH-Streckschwingung ist typisch für einen Oszillator, der durch intermolekulare Wechselwirkungen gestört wird. Durch Zugabe von Lösungsmittel werden die Moleküle vermehrt voneinander getrennt und auf Distanz gehalten. Dadurch wird die Bande der OH-Streckschwingung schmaler. Das Maximum verschiebt sich in Richtung der eigentlichen Oszillatorfrequenz (hier  $3600\text{ cm}^{-1}$ ). Allenfalls erscheint eine zusätzliche Bande bei  $3600\text{ cm}^{-1}$ , die zur ungestörten Schwingung gehört (im vorliegenden Spektrum als kleiner Aufsetzer erkennbar). Details im Skript auf S. 71. (2 Punkte)

**IR:** aufgenommen als Flüssigkeitsfilm**R98****MS:** EI, 70 eV**R98**

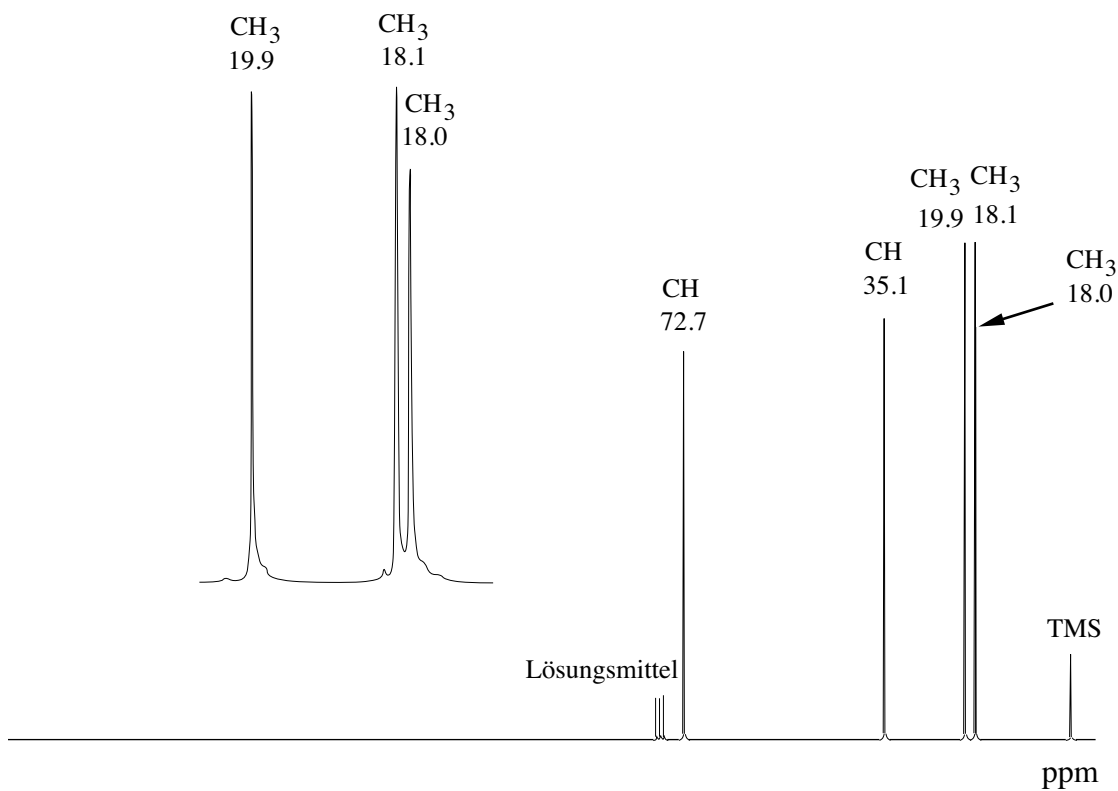
**$^1\text{H-NMR}$ :** 200 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

**R98**



**$^{13}\text{C-NMR}$ :** 50 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

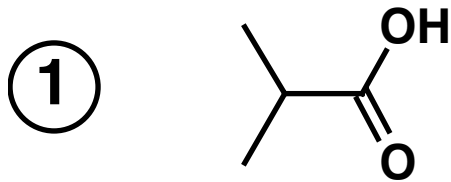
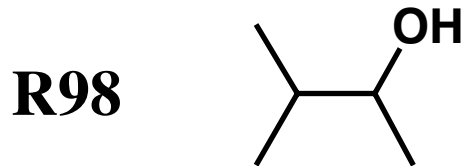
**R98**





**Aufgabe 5 4 Punkte**

Für die Verbindung **R98** werden die alternativen Strukturen 1 und 2 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. (1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Oktett mit Integral 1 bei 1.6 ppm nicht erklärt werden. Es müsste ein Septett erscheinen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Quintett mit Integral 1 bei 3.6 ppm nicht erklärt werden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste ein Dublett mit Integral 6 erscheinen. Das Molekül hat eine Spiegelebene, die zur Isochronie der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen führt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum würde das Signal der OH-Gruppe bei 9–13 ppm erscheinen. (Nur für Freaks.)

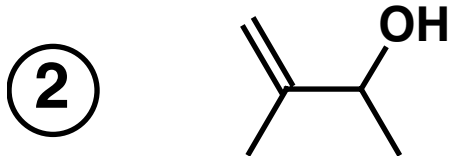
Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müsste 1  $\text{CH}_3$ -Signal erscheinen, statt 3. Das Molekül hat eine Spiegelebene, die zur Isochronie der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen führt.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müsste 1 C-Signal erscheinen, statt 0.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müsste 1 CH-Signal erscheinen, statt 2.

Im IR-Spektrum müsste eine Bande der C=O-Streckschwingung bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  erscheinen.

Im IR-Spektrum wäre die Bande der O–H-Streckschwingung wesentlich breiter bei  $3600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ . (Nur für Freaks.)



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Oktett mit Integral 1 bei 1.6 ppm nicht erklärt werden.

Die beiden Protonen der endständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppe koppeln mit keinen weiteren Protonen. Da die beiden Protonen aber nicht die gleiche chemische Verschiebung haben (dafür gibt es keinen Grund), erscheinen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale mit Integral 1. Wegen der Anisochronie der beiden Protonen äussert sich deren Kopplung untereinander im Spektrum. Es erscheinen zwei Dublette. Dieses Wissen wird nicht vorausgesetzt. Singlett mit Integral 2 wurde auch als richtig angesehen.

(Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das Quintett mit Integral 1 bei 3.6 ppm nur erklärt werden, wenn man eine Kopplung mit dem OH-Proton annimmt. Es müsste sonst ein Quartett erscheinen. Gilt nicht als Argument.)

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müsste 1 C-Signal erscheinen, statt 0.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müsste 1 CH-Signal erscheinen, statt 2.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müsste 1  $\text{CH}_2$ -Signal erscheinen, statt 0.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müssten 2  $\text{CH}_3$ -Signale erscheinen, statt 3.

Das Molekül hat die relative Molmasse 86. Die Peaks bei  $m/z$  87 und insbesondere 88 im MS sind in dieser Form nicht zu erklären. Beim Signal bei  $m/z$  87 könnte es sich zwar um das protonierte Molekülion handeln, dann aber wäre ein Signal  $m/z$  88 in dieser Intensität unverständlich. Das  $^{13}\text{C}$ -Isotopensignal hätte nur eine Intensität von 5 mal 1.1%, also 5.5%, der Intensität von 87.

Im IR-Spektrum müsste eine Bande bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung erscheinen.