

Prüfungsaufgabe 1 Spektrenaufgabe Vorwärtslösung

Im separaten Handout finden Sie die IR-, Massen-, ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Spektren der Verbindung C05.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.

Ziel: Ermittlung der Konstitution von C05.

Zum IR Spektrum (4 Punkte):

(I) Ordnen Sie die Bande bei 2994 cm^{-1} der entsprechenden Molekülschwingung zu.

CHst

($<3000\text{ cm}^{-1}$, d.h. sp^3)

(II) Wie ist der Zusammenhang zwischen der Wellenzahl und der Frequenz der entsprechenden Schwingung?

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \left(\hat{=} \frac{1}{\lambda} \right)$$

Wellenzahl [cm^{-1}] Frequenz [$\text{Hz} = \text{s}^{-1}$] Wellenlänge [nm]
Lichtgeschwindigkeit [m/s]

Energie: $\Delta E = h\nu$

(III) Von welchen Faktoren hängt die Position einer Bande im IR-Spektrum ab? Erklären Sie den Fall eines hypothetischen zwei atomigen Moleküls.

Grob: Schwingungsfrequenz ist abhängig von ;

→ Masse
→ Bindungsstärke } funktionelle Gruppe

Genauer:

→ red. Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

→ Kraftkonstante k ; → steigt mit zunehmender Bindungsordnung ($k_{\text{C-C}} < k_{\text{C=C}} < k_{\text{C}\equiv\text{C}}$)
→ zunehmender s-Charakter im Hybridorbital ($k_{\text{sp}^3} < k_{\text{sp}^2} < k_{\text{sp}}$)

→ effektive Kernladungszahl

Zum MS (4 Punkte):

(I) Erklären Sie das Isotopenmuster für a) den Basispeak und b) den Peak bei m/z 122.

(a) Basispeak: - Isotopenmuster, Abstand von 2 Masseneinheiten - hier $1 \times \text{Cl}$ Cl^{35} 100 Cl^{37} 30.39 ($\frac{2.35}{9.05}$) relative Häufigkeit	(b) Peak bei m/z 122 Isotopenmuster für $2 \times \text{Cl}$ $\text{Cl}^{37} \text{Cl}^{37}$ 100 $\text{Cl}^{37} \text{Cl}^{35}$ 66.67 ($\frac{1.4}{2.1}$) $\text{Cl}^{35} \text{Cl}^{35}$ 7.14 ($\frac{0.15}{2.1}$) (vgl. Buch S. 29, 30)
---	--

(II) Welche Ionisationsmethode wurde verwendet? Erklären Sie die Methode.

Elektronenstoß-Ionisationsmethode;
 Die analysierende Substanz wird durch einen e^- -Strahl Energie (hier 7SeV.) zugeführt. Diese Energie verursacht eine Ionisation & Fragmentierung des Moleküls.

Zum ^1H -NMR-Spektrum (2 Punkte):

(I) Welchen Ursprung haben die drei Peaks im ^1H -NMR-Spektrum?

δ	
0.0	Referenz, TMS (Satellitenpeaks)
4.4	Analyt, isochrome H
7.26	LM, CDCl_3

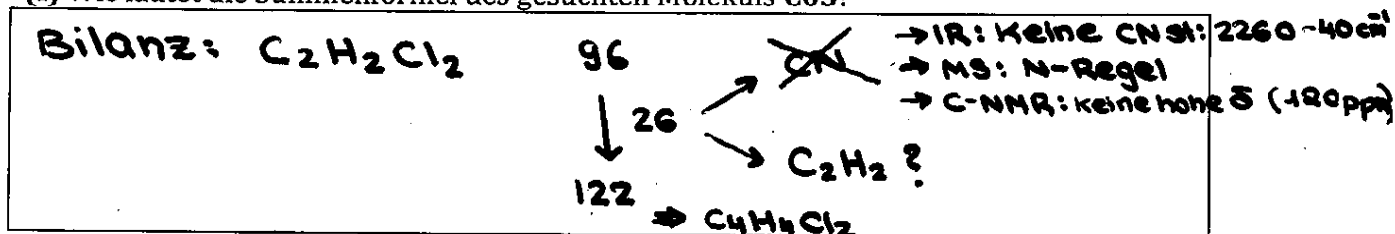
Zum ^{13}C -NMR-Spektrum (1 Punkte):

(I) Bestimmen Sie die Art des Kohlenstoffs mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektren.

Chemische Verschiebung	C, CH, CH_2 , CH_3
30 ppm	CH_2
81 ppm	C_q

Zum Gesamten (15 Punkte):

(I) Wie lautet die Summenformel des gesuchten Moleküls C05?

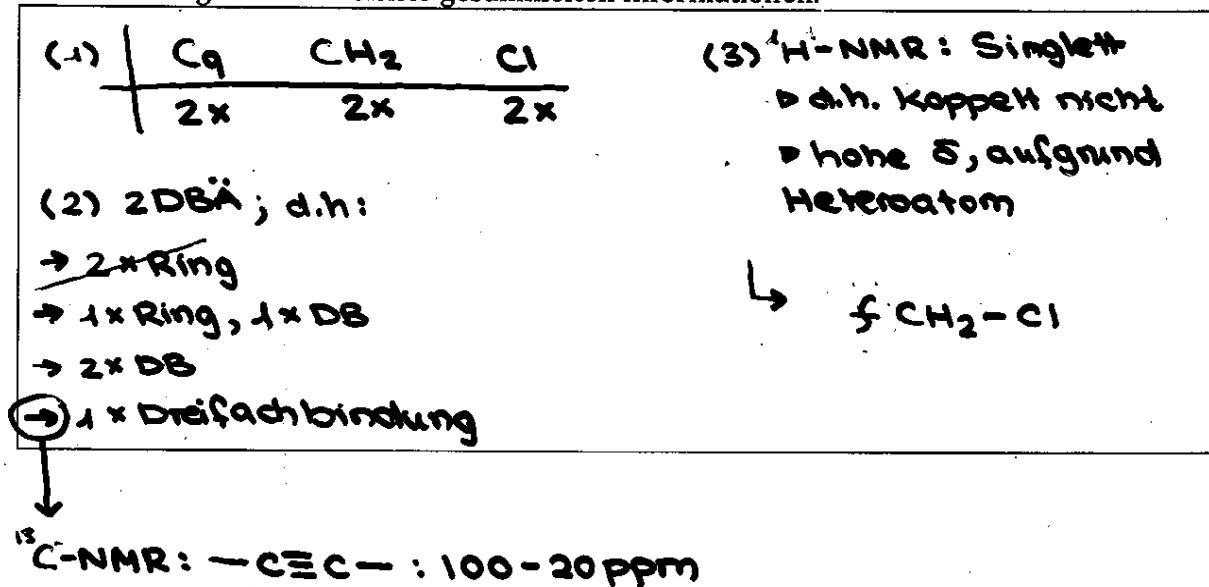


(II) Berechnen Sie die Anzahl der Doppelbindungsäquivalente mit Hilfe der Summenformel. (Geben Sie die Rechnung an.)

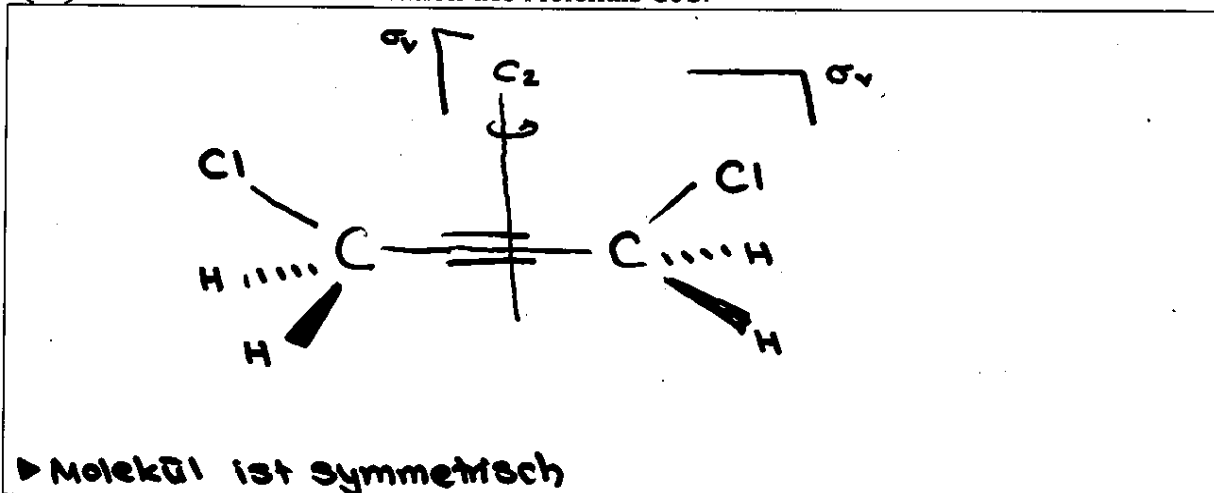
$$DB\bar{A} = \frac{2 \cdot (\#4\text{-wertige Atome}) + (\#3\text{-wertige Atome}) - (\#1\text{-wertige Atome}) + 2}{2}$$

$$= \frac{2 \cdot 4 + 0 - 6 + 2}{2} = \frac{4}{2} = \underline{\underline{2}}$$

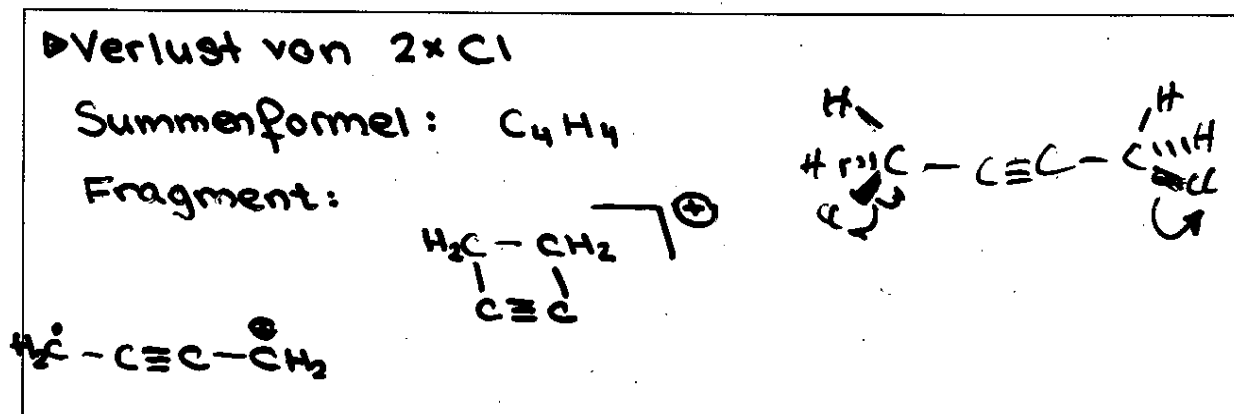
(III) Welche Strukturelemente sind im gesuchten Molekül C05 vorhanden? Berücksichtigen Sie alle bisher gesammelten Informationen.



(IV) Zeichnen Sie die Konstitution des Moleküls C05.



(V) Welches Fragment ist für das Signal bei 52 m/z im Massenspektrum verantwortlich? Geben Sie die Summenformel an und schlagen Sie eine Struktur für das Fragment vor.



(VI)

a) Welches Strukturelement im Molekül C05 ist nicht im IR-Spektrum sichtbar? Begründen Sie.

b) Würde man dieses Strukturelement im Raman-Spektrum sehen? Begründen Sie.

(a) man würde erwarten:

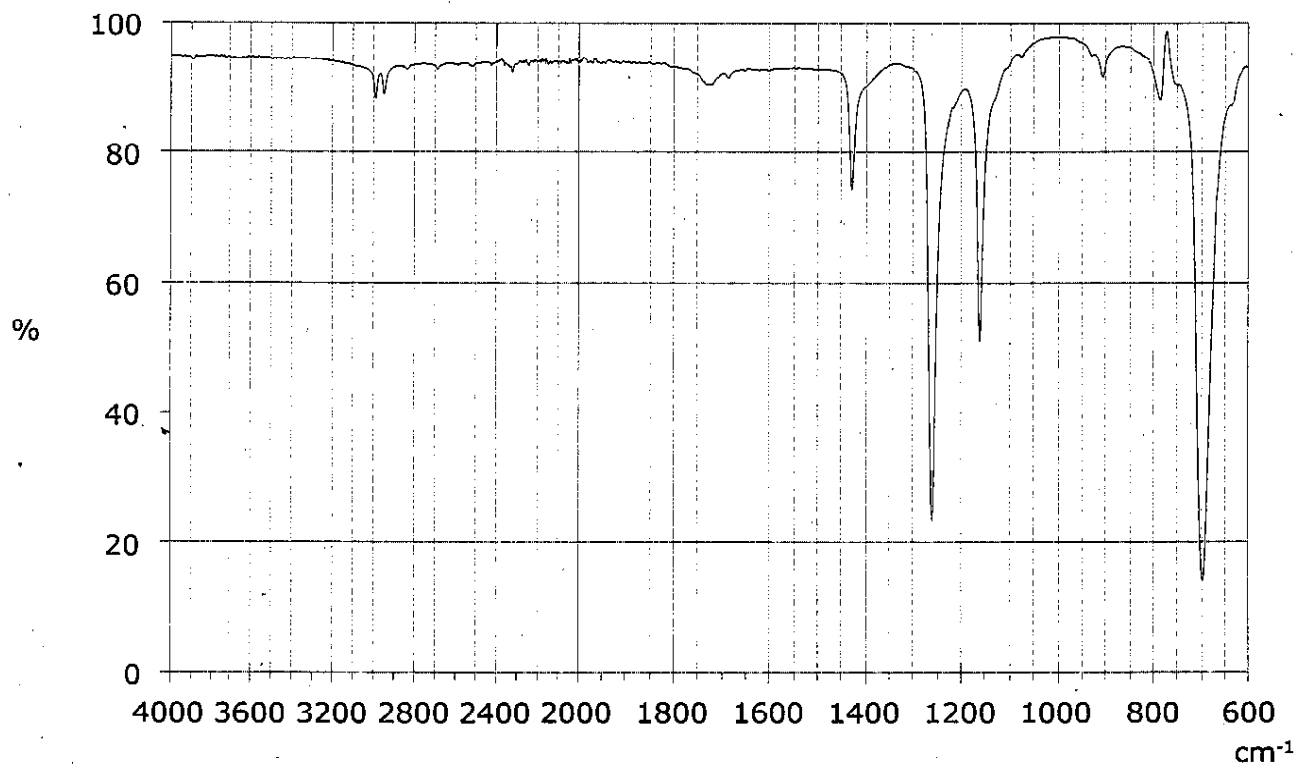
$\equiv \text{C}-\text{H}$ st : $3300-3200 \text{ cm}^{-1}$

$\text{C}\equiv\text{C}$ st : $2260-2100 \text{ cm}^{-1}$

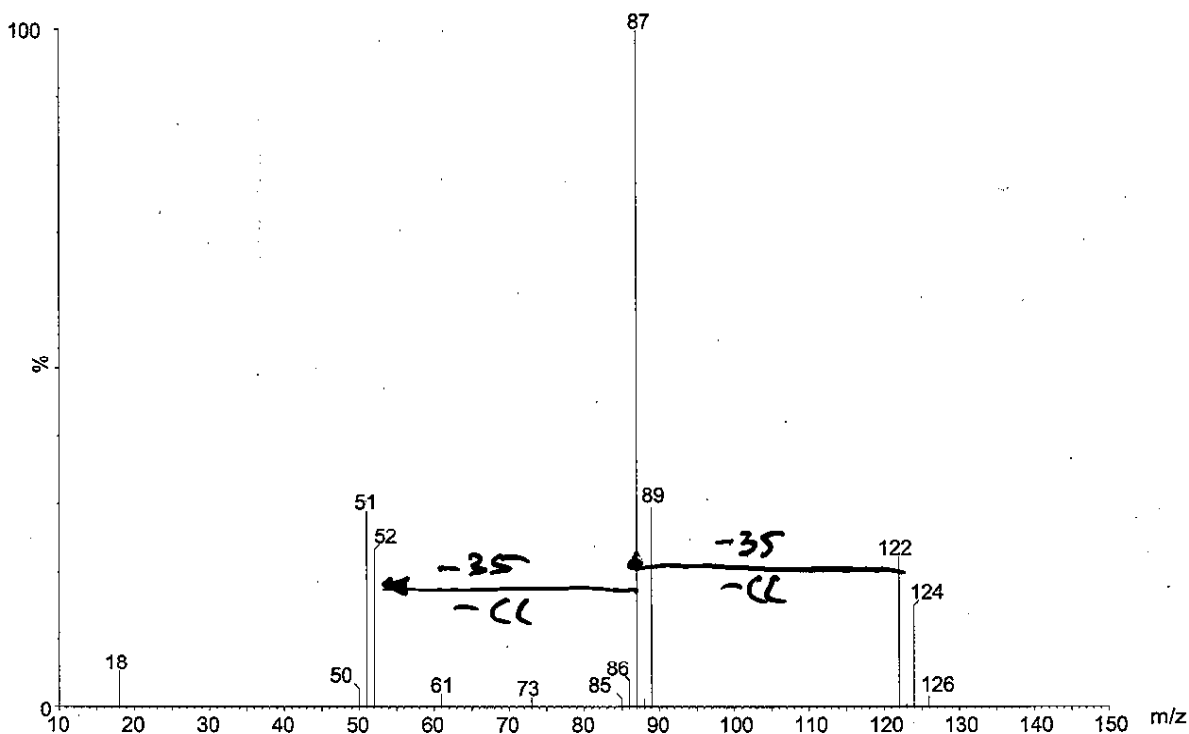
Das Molekül ist symmetrisch, d.h. IR-inaktiv
(in Summe keine Änderung des Dipolmoments)

(b) Ja, Raman-aktiv ist eine Schwingung dann, wenn während des Schwingungsvorgangs die Polarisierbarkeit sich ändert.

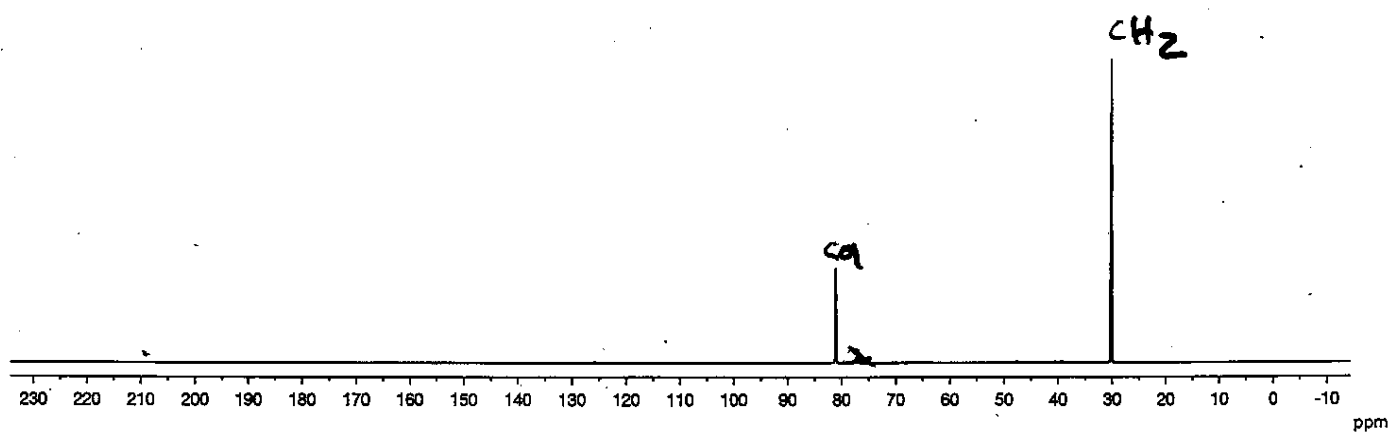
IR: Perkin Elmer Modell Spectrum 100



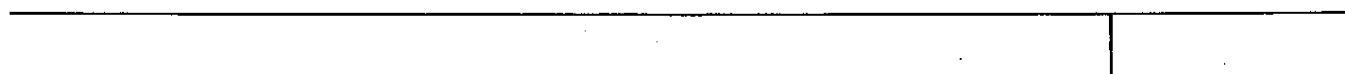
MS: EI, 75eV



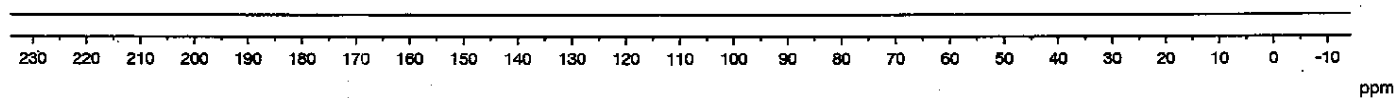
^{13}C -NMR: 500 MHz in CDCl_3



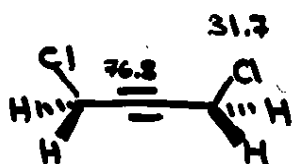
DEPT 135



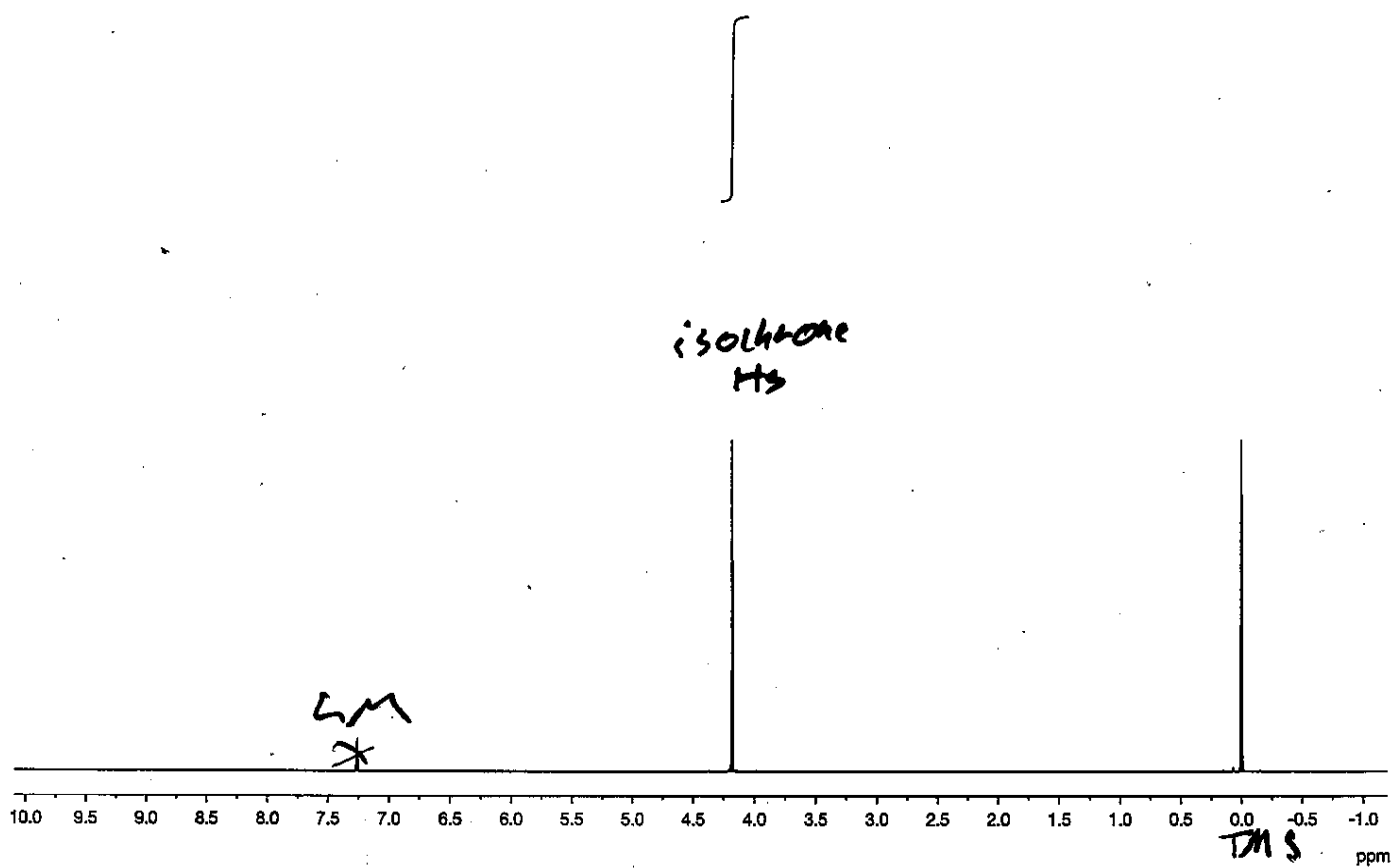
DEPT 90



ChemDraw:



¹H-NMR: 400 MHz in CDCl₃



ChemDraw:

