

Toets Spectroscopie

Maandag 29 oktober 2012, 9-11 uur, Educatorium, Zaal Beta

Lees dit eerst!

Graag op alle papieren die je inlevert je naam en studentnummer vermelden. Je mag bij het oplossen van de vragen alle meegebrachte boeken en BINAS gebruiken. Een rekenmachine en lineaal/geodriehoek zijn ook nodig bij enkele opgaven. Mocht je deze vergeten zijn, dan heeft de surveillant er enkele beschikbaar. Tentamenbundels en uitwerkingen van opgaven mogen **niet** bij de toets gebruikt worden! Geef bij alle antwoorden **een duidelijke toelichting** waarin je aangeeft hoe je tot het antwoord gekomen bent. Na afloop mag je de opgaven meenemen. Veel succes!

Opgave 1

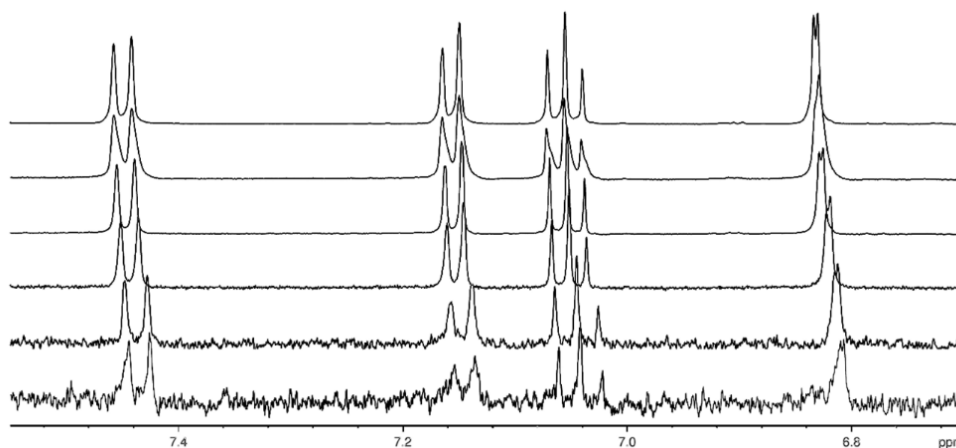
(15)

De frequentie die het meest gebruikt wordt voor het mobiele telefoonverkeer is 900 MHz. Deze frequentie kan ook gebruikt worden voor ^1H NMR spectroscopie.

a) Bereken de grootte van het magneetveld (in T) in een 900 MHz NMR apparaat. (5)

b) Wat is golflengte van deze radiogolven? (5)

In de onderstaande figuur is een fragment weergegeven uit een NMR spectrum dat met een **400 MHz** apparaat is opgenomen. In het fragment zijn twee doublets, een triplet en een singlet waar te nemen. De doublet en triplet structuur is het gevolg van magnetische koppeling tussen ^1H -buren in een benzeenring.



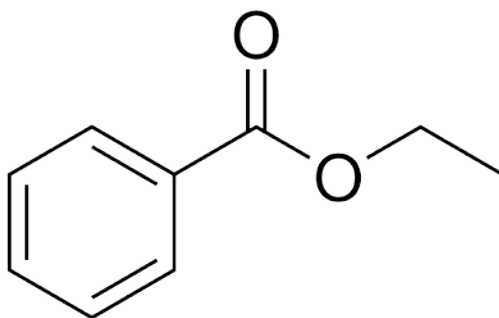
c) Bepaal uit het spectrum de grootte van de koppelingsconstante J (in Hz) voor de koppeling tussen de ^1H -buren. (5)

Bonus: Teken de bovenstaande figuur na en schets daaronder het NMR spectrum zoals dat eruit zou zien als het wordt opgenomen met een 900 MHz NMR spectrometer. Laat zien en leg uit wat er wel en wat er niet verandert. (5)

Opgave 2

(15)

Je hebt op het practicum de ester ethylbenzoeaat gemaakt. Het heeft een zeer zoete geur en ruikt naar framboos, zoals je verwacht. Je wilt met NMR bevestigen dat de synthese gelukt is. Je besluit niet CHEMDRAW te gebruiken maar zelf de ^1H en ^{13}C NMR spectra te schetsen op basis van de kennis die je hebt opgedaan bij de colleges spectroscopie en de tabellen uit McMurry. De structuur van ethylbenzoeaat staat hieronder:



- a) Hoeveel signalen verwacht je in het ^1H NMR-spectrum te zien en hoeveel in het ^{13}C NMR-spectrum op basis van het aantal niet-equivalente H-atomen en C-atomen? (5)
- b) Schets het ^1H en ^{13}C NMR spectrum. In het ^1H NMR spectrum is het belangrijk zowel de posities als de splitsingspatronen (door koppeling met ^1H buren) van de pieken correct weer te geven. In het ^{13}C NMR-spectrum zijn de de posities van de pieken en de hoogte van de pieken belangrijk. (10)

Opgave 3

(25)

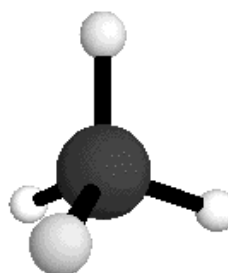
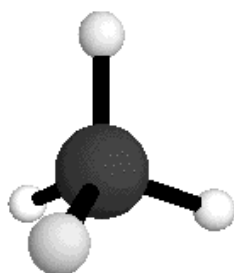
Methaan is net als kooldioxide een broeikasgas. De concentratie van CH_4 is sinds ~1750 harder gestegen dan die van CO_2 en ging van 700 ppm in 1750 naar 1800 ppm nu. Dit komt overeen met een concentratie van $8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ($8 \times 10^{-5} \text{ M}$). De concentratie van methaan kan gemeten worden met infrarood (IR) spectroscopie. De absorptiecoëfficiënt ε is $393 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ voor de C-H rekvibratie bij 3157 cm^{-1} van het methaanmolecuul.

- a) Je meet het infraroodspectrum van een cuvet met lucht in een infraroodspectrometer die gespoeld wordt met stikstof. Het cuvet is 1 cm breed. Bereken de transmissie T die je verwacht bij 3157 cm^{-1} . (5)

Hieronder staan voor twee vibraties van het CH_4 molecuul de bewegingsrichting van de atomen met pijltjes weergegeven:

ν_1 = Symmetrische rek

ν_2 = Asymmetrische rek



- b) Hoeveel vibraties zijn er in totaal mogelijk in het CH_4 molecuul? (5)
- c) De C-H rekvibratie bij 3157 cm^{-1} is toegestaan in infrarood-absorptie. Verwacht je dat het de symmetrische of asymmetrische rekvibratie is? Ga bij de beantwoording van de vraag in op wat een overgang toegestaan maakt in IR-absorptie. (5)
- d) Kan de 3157 cm^{-1} rekvibratie ook toegestaan zijn in Raman? Licht je antwoord toe en leg ook uit hoe een Ramanspectrum gemeten wordt. (5)
- e) Bereken de krachtconstante k voor de C-H binding. Ga bij de bepaling van de gereduceerde massa μ uit van een twee-atomig C-H molecuul (negeer de andere twee H-atomen). (5)

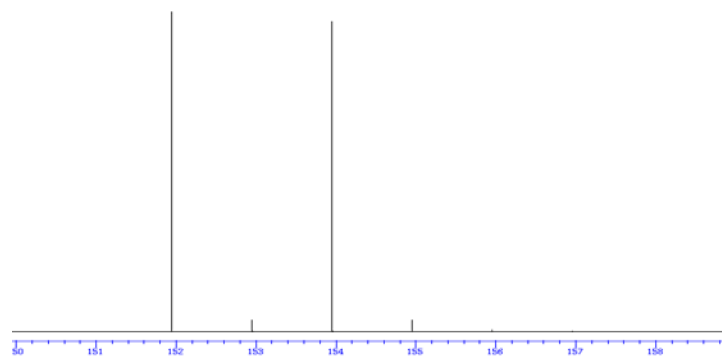
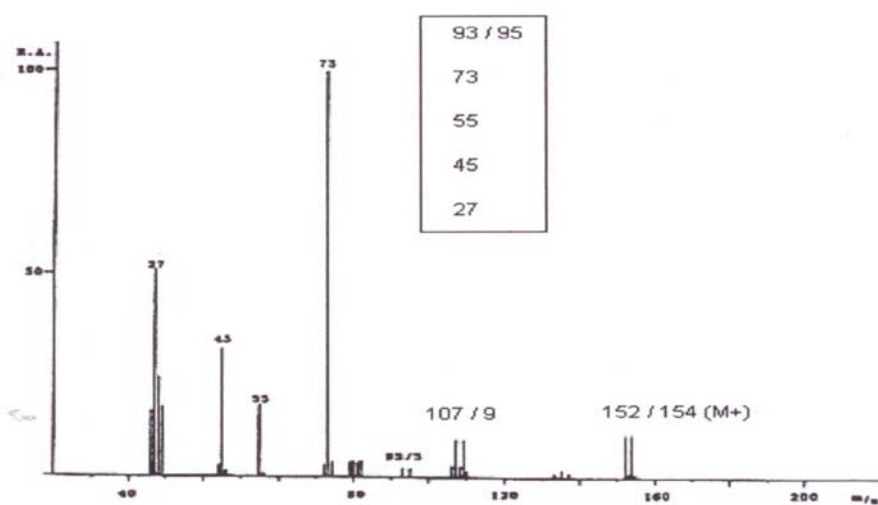
Opgave 4

(35)

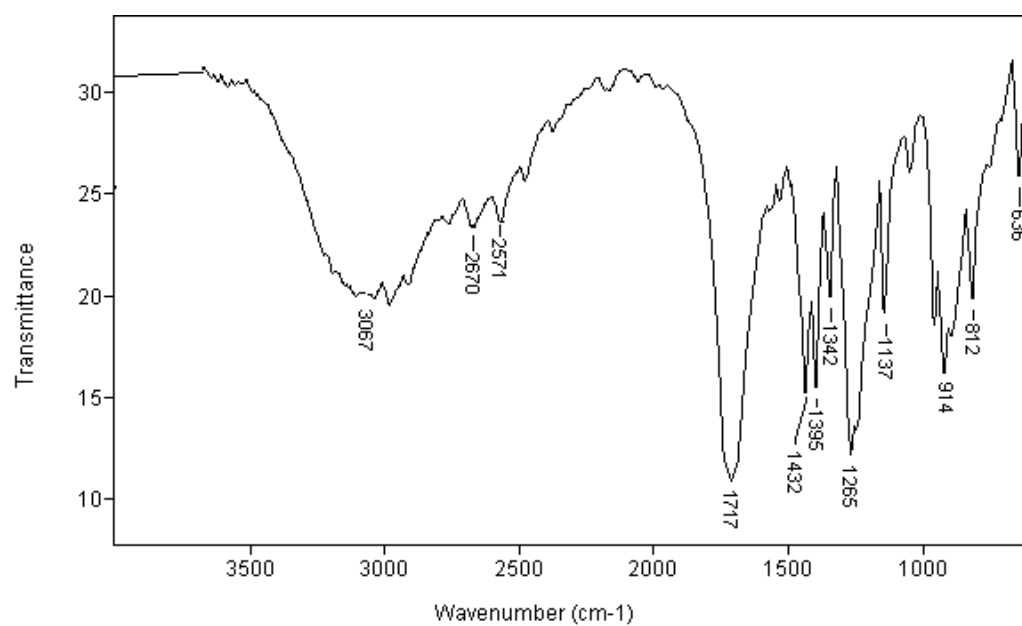
Deze opgave betreft een structuuropheldering van een onbekend molecuul X aan de hand van 4 spectra (massa, IR, ^1H -NMR en ^{13}C -NMR). De spectra staan op de hierna volgende pagina's. Aan de hand van vragen worden de spectra geïnterpreteerd om uiteindelijk tot de juiste structuur te komen. Ook als deelvragen niet juist beantwoord worden en daardoor uiteindelijk een verkeerde structuur voor X bepaald wordt, kunnen er veel punten behaald worden door aspecten bij de deelvragen correct te interpreteren.

- a) In het massaspectrum worden in het gebied van het moleculaire ion twee pieken waargenomen, één bij 152 en één bij 154. Het gebied is in het spectrum onder het massaspectrum uitvergroot. De pieken hebben een intensiteitsverhouding van 1:1. Welk element verwacht je op basis van deze waarneming in het molecuul aan te treffen? (5)
- b) In het uitvergrootte spectrum zijn ook zwakke piekjes bij m/z waarden van 153 en 155 te zien. Bepaal uit de verhouding van de pieken bij 152 en 153 in het massaspectrum het aantal C-atomen in het molecuul. (5)
- c) Hoeveel C-atomen verwacht je dat X bevat op basis van het ^{13}C -NMR spectrum? (Let op: Het signaal rond 78 ppm is niet van X maar van ^{13}C in het oplosmiddel CDCl_3). Vergelijk het antwoord met dat bij opgave b). (5)
- d) Geef op basis van de IR- en beide NMR-spectra zoveel mogelijk argumenten die duiden op de aanwezigheid van zuurstof in het molecuul. Schrijf het structuur-element dan wel de structuur-elementen op waarin zuurstof voorkomt. (5)
- e) In het ^1H -NMR spectrum tref je bij 3.0 en 3.6 ppm een fraai koppelingspatroon. Verklaar het patroon en geef aan welk structuur-element je op basis hiervan in het molecuul verwacht. (5)
- f) Geef de molecuulformule en de structuurformule van X. (5)
- g) Ken de pieken in de ^1H - en ^{13}C -NMR spectra toe aan H-atomen en C-atomen in de bij g) gegeven structuur en verklaar de splitsingspatronen, integralen en intensiteiten. Geef aan waar je, op basis van de spectra, twijfelt aan de correctheid van de bij g) gegeven structuur (goed gemotiveerde twijfel wordt beloond). (5)

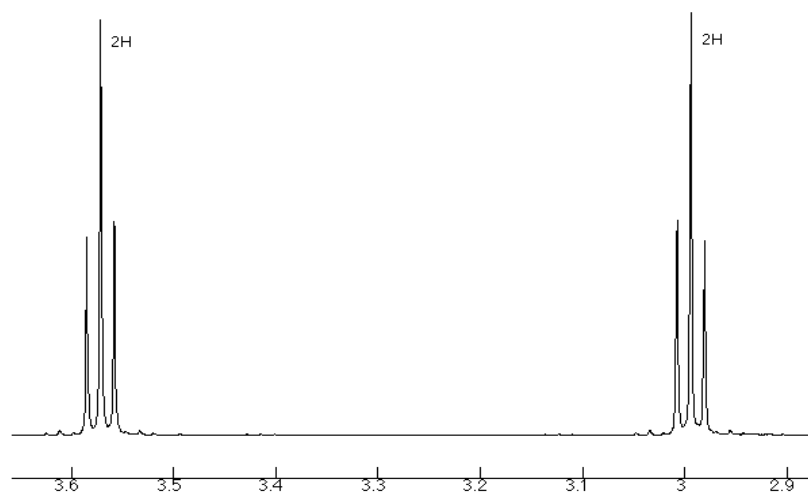
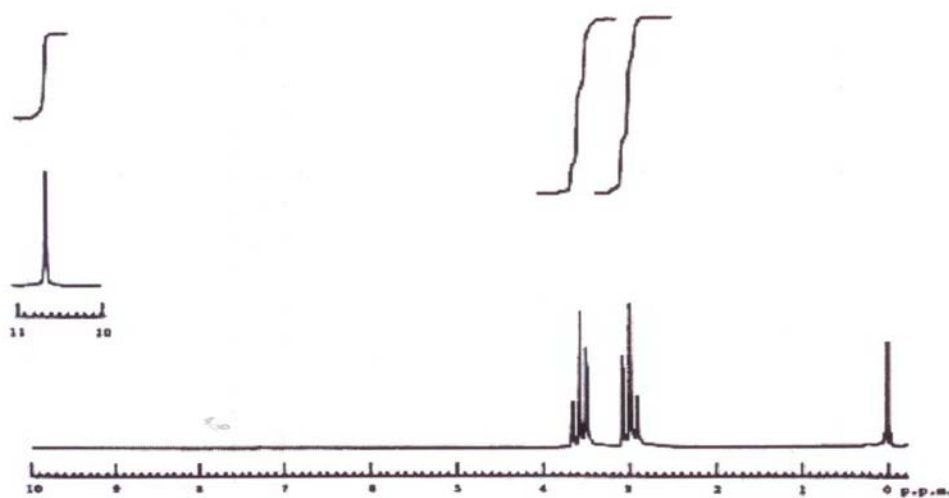
Massa



IR-Spectrum



^1H -NMR



^{13}C -NMR

