

Toets Spectroscopie

Maandag 28 oktober 2013, 8:30-10:30 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

(10)

De volgende kernen bezitten een magnetisch moment en kunnen gebruikt worden voor NMR-spectroscopie:

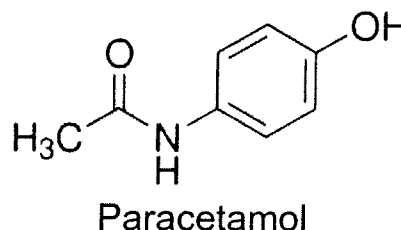
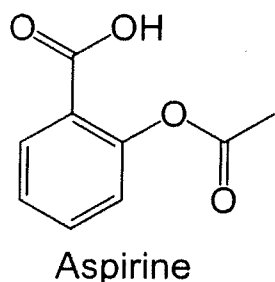


- a) Welke kern heeft het grootste en welke het kleinste magnetisch moment? Licht je keuze toe. (5)
- b) Bereken het magneetveld dat nodig is om aan de kern met het grootste magnetisch moment NMR spectroscopie te doen bij een resonantiefrequentie van 700 MHz. (5)

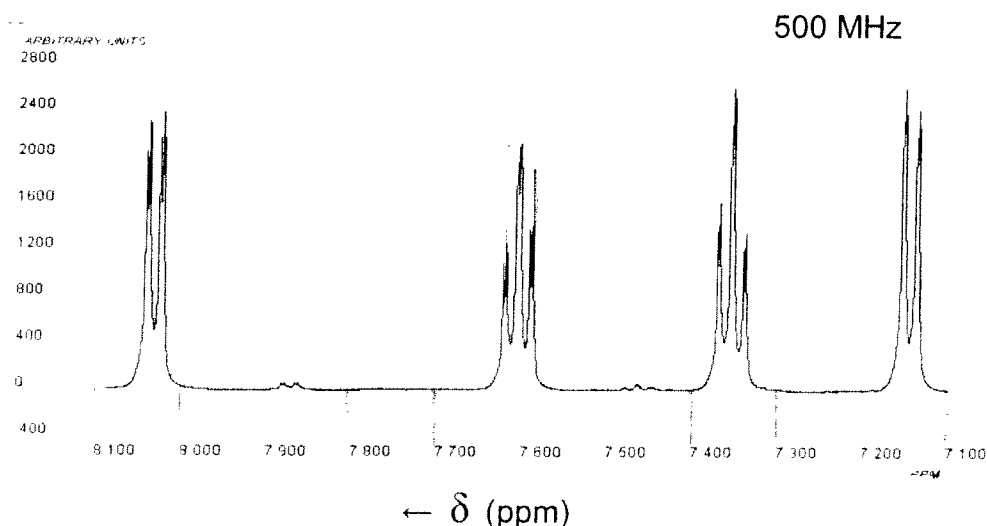
Opgave 2

(20)

Aan het eind van een dag hard studeren voor de toets spectroscopie heb je hoofdpijn en je wilt een pijnstiller nemen. Je weet niet zeker of er aspirine of paracetamol in het tabletje zit. Om er zeker van te zijn welk pijnstiller je slikt, besluit je een NMR-spectrum op te nemen op een 500 MHz NMR-apparaat. De structuur van deze twee pijnstillers is:



- a) Hoeveel signalen verwacht je in het ^1H NMR-spectrum te zien en hoeveel in het ^{13}C NMR-spectrum voor elk van de twee moleculen? (5)
- b) Het ^1H NMR-spectrum in het gebied tussen 7.1 en 8.1 ppm is bijzonder instructief om onderscheid te maken tussen de twee moleculen. Hieronder staat het uitvergrootte NMR-spectrum in dit gebied. Leg met behulp van het spectrum uit welk molecuul (aspirine of paracetamol) er in het tablet zit. Geef aan van welke H-atomen het signaal afkomstig is en verklaar je keuze voor paracetamol of aspirine op basis van het aantal pieken en het koppelingspatroon. (10)



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

Opgave 3

(25)

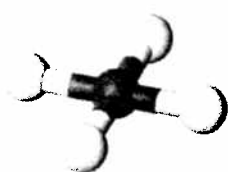
De moleculen XeF_4 en SF_4 hebben een verschillende structuur. In het boek 'Vibrational Spectroscopy: Theory and Applications' van D. N. Sathyanarayana staan tabellen met de energieën (in cm^{-1}) van vibraties die zijn waargenomen in Infrarood (IR) en Raman (R) spectra. – betekent: niet waargenomen.

XeF_4 :	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
IR (cm^{-1})	-	291	-	-	586	123
R (cm^{-1})	554	-	218	523	-	-

SF_4 :	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
IR (cm^{-1})	898	-	463	239	401	740
R (cm^{-1})	892	558	465	226	414	730

a) Hoeveel vibraties verwacht je maximaal te zien voor XeF_4 of SF_4 ? (5)

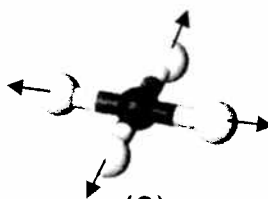
b) Hieronder staan de structuren van de twee moleculen. De één heeft de square planar (vierkant) structuur (links) en de ander de tetraëder structuur (rechts). Leg op basis van de waargenomen vibraties in de IR- en Ramanspectra uit welke structuur bij het XeF_4 molecuul hoort. (5)



c) Hieronder zijn drie vibraties van het square planar molecuul getekend. Geef voor elk van de drie aan of de vibratie is toegestaan in Infrarood en/of Raman. Licht je antwoorden toe! (5)



(1)



(2)



(3)

d) Er wordt een Ramanspectrum opgenomen van SF_4 voor excitatie met een 514 nm laser. Bereken de golflengte waar de Ramanpiek voor ν_6 vibratie (730 cm^{-1}) wordt waargenomen in het Ramanspectrum (5)

e) De moleculen SeF_4 en TeF_4 hebben dezelfde structuur als SF_4 . De energie van de ν_1 vibraties is echter lager: 747 cm^{-1} voor SeF_4 en 695 cm^{-1} voor TeF_4 . Geef een verklaring voor het afnemen van de ν_1 vibratie-energie in de volgorde $\text{SF}_4 \rightarrow \text{SeF}_4 \rightarrow \text{TeF}_4$. (5)

Opgave 4

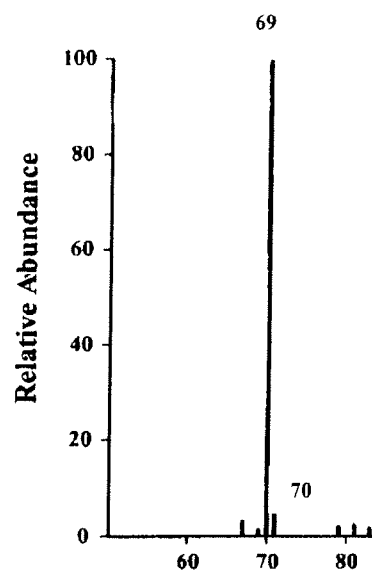
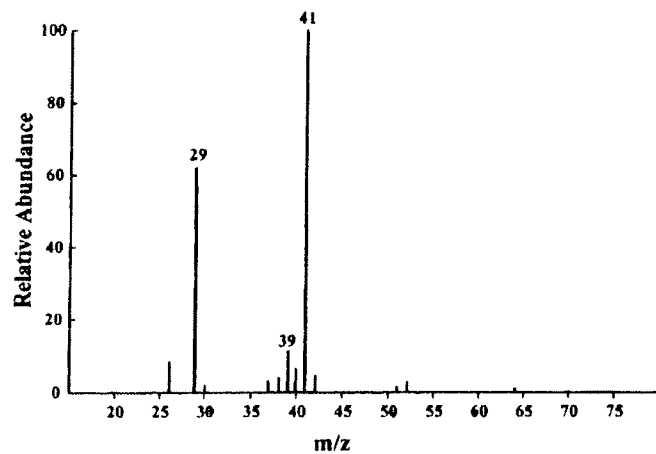
(35)

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.

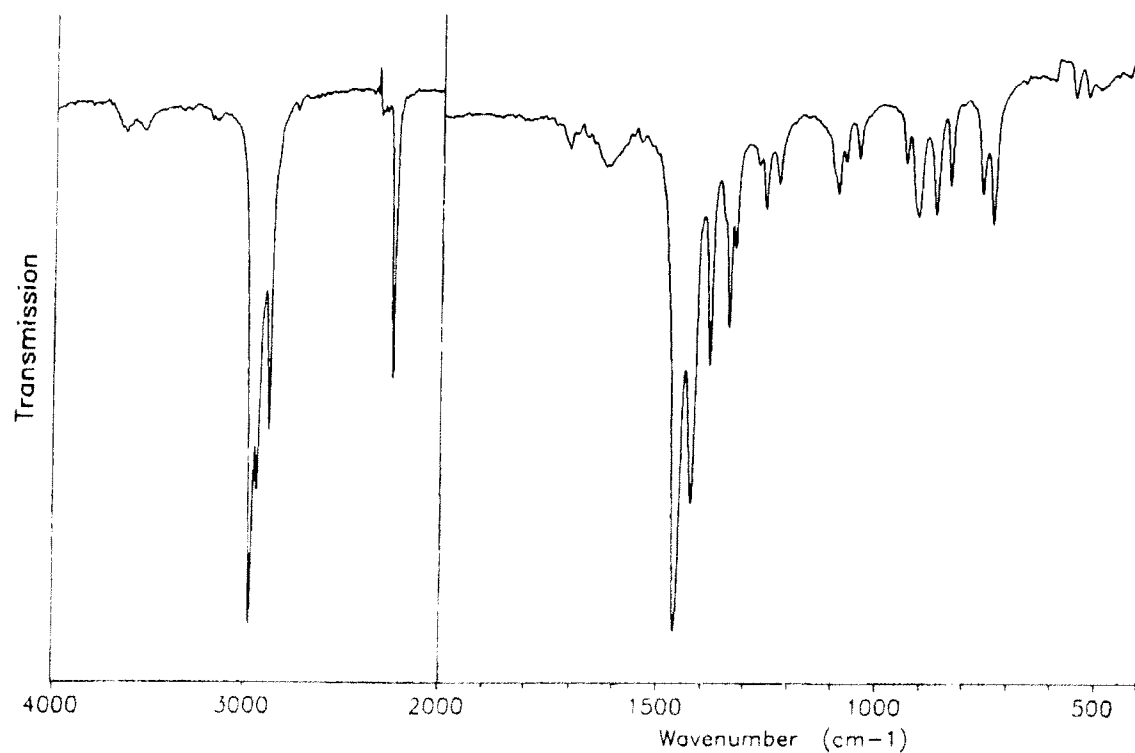
- a) In het massaspectrum is een zwakke piek te zien bij een m/z verhouding van 69. Deze piek van het moleculaire ion is alleen in het uitvergrootte rechterplaatje te zien. Bij een m/z van 70 is een nog zwakker piekje zichtbaar. De relatieve intensiteit van deze piek is 4.2 (ten opzichte van 100 voor de piek bij 69). Bepaal met behulp van deze informatie het aantal C-atomen in het onbekende molecuul. (5)
- b) Beredeneer op basis van het IR-spectrum welke functionele groepen er in het molecuul aanwezig zijn. Welk element is naast C en H in het molecuul aanwezig? (5)
- c) Bepaal op basis van de informatie uit opgave a) en b) en de integraal voor de signalen in het ^1H -NMR spectrum, het aantal H-atomen in het onbekende molecuul. (5)
- d) Geef de brutoformule van het molecuul op basis van de informatie uit a) (aantal C-atomen en moleculaire massa), b) (functionele groepen) en c) (aantal H-atomen). (5)
- e) Geef een toekenning voor de drie groepjes van pieken in het ^1H NMR spectrum. (5)
- f) In het ^{13}C -NMR spectrum zijn vier pieken te zien (de piek bij 78 ppm is van het oplosmiddel CDCl_3 ; bij 19 ppm liggen **twee** pieken die nauwelijks te scheiden zijn). Ken de pieken in het ^{13}C -NMR spectrum toe. Waarom is de piek bij 120 ppm zoveel zwakker dan de andere pieken? (5)
- g) Geef de structuur van het onbekende molecuul X. Geef duidelijk aan hoe de structuur past bij de informatie die je uit de verschillende spectra verkregen hebt. Geef ook aan waar je (eventueel) twijfel hebt (goed gemotiveerde twijfel wordt beloond). (5)

Bonus: Verklaar het splitsingspatroon in het ^1H NMR spectrum. (5)

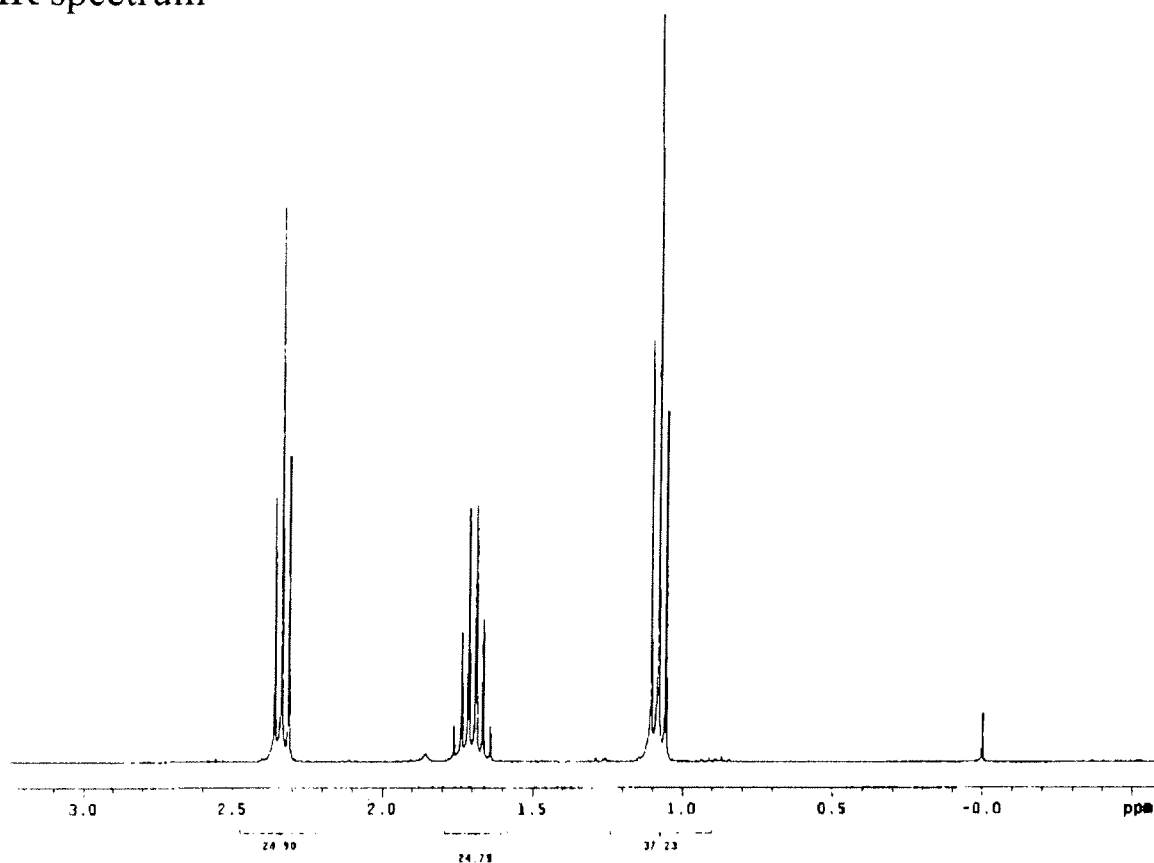
Mass spectrum (EI) [Note: The molecular ion is absent. Because EI is a hard method of ionization, loss of multiple hydrogen atoms sometimes occurs, that is, H loss followed by one or more H_2 losses.]



Infrared Absorptionspectrum



^1H NMR spectrum



integraal

24.90

24.78

37.23

^{13}C NMR spectrum

