

Schriftliche Prüfung
**529-0289-00J Analytische Chemie I /
Instrumentalanalyse organischer Verbindungen
Sommer 2015**

Vorname: _____ Name: _____
Legi-Nr.: _____

- Es sind alle Aufgaben zu lösen. Jede Aufgabe wird separat benotet.
- Zeit: 60 Min. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein.
- Es sind alle Hilfsmittel mit Ausnahme von Computern und Telekommunikation erlaubt.
- 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 und Vornamen an.
- **Lösen Sie die Fragen der Aufgabe 1 und 2 in den vorgegeben Feldern. Andere Notizen in den Spektren werden nicht bewertet.**
- Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben. Die Aufgabenstellung ist ebenfalls einzureichen.
- Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!

Prüfungsaufgabe 1: Spektrenaufgabe Vorwärtslösung

Im **separaten Handout** finden Sie die IR-, Massen, ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **B05**.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen. Ziel: Ermittlung der Konstitution von **B05**.

Zum IR-Spektrum (6 Punkte):

- A.** Welcher Schwingung/welchen Schwingungen ordnen Sie die folgenden Banden zu (**4P**):

| Bandenposition | Schwingung |
|-----------------------|------------|
| 1590 cm^{-1} | |
| 1680 cm^{-1} | |
| 3020 cm^{-1} | |
| 3440 cm^{-1} | |

- B.** Geben die Wellenlänge des Peaks bei 3440 cm^{-1} an (**2P**):

Zum MS (8 Punkte):

- A.** Vermessen Sie die Signale bei 231 m/z, 232 m/z, 233 m/z und 234 m/z mit Hilfe des MS und geben sie die relativen Häufigkeiten der Peaks zum Moleküllion bei 231 m/z an. **(2P)**

| m/z | Relative Häufigkeit in % |
|-----|-----------------------------|
| 231 | |
| 232 | |
| 233 | |
| 234 | |

- B.** Welche Informationen über das gesuchte Molekül können Sie daraus ablesen?
(6P)

Zum ^1H -NMR Spektrum (4 Punkte):

- A. (I) Werten Sie aus den im Spektrum eingezeichneten Integralkurven das Verhältnis der Wasserstoffatome aus.
(II) Im Bereich welcher Strukturelemente liegen diese Signale?

Verwenden Sie dabei in der unten stehenden Tabelle:

| Signal | Integralverhältnis | Verschiebungsbereich |
|-----------|--------------------|----------------------|
| 7.11 ppm | | |
| 7.36 ppm | | |
| 7.62 ppm | | |
| 7.77 ppm | | |
| 8.98 ppm | | |
| 10.31 ppm | | |

Zum COSY-Spektrum (4 Punkte):

- A. Gibt es Strukturelemente, welche Sie mithilfe des COSY mit hoher Sicherheit zuordnen können?

Zum ^{13}C -NMR Spektrum (8 Punkte):

- A.** Welche Art Kohlenstoff verursacht das Signal bei 164.4 ppm?
Argumentieren Sie mit Hilfe von MS und IR-Spektrum und schlagen Sie daraus eine Verbindungsklasse vor!

Zum Gesamten (20 Punkte):

- A.** Welche Strukturelemente können Sie mit **allen** bisher gesammelten Informationen ableiten?

Beachten Sie auch die Informationen aus dem MS und dem IR-Spektrum.

(4P)

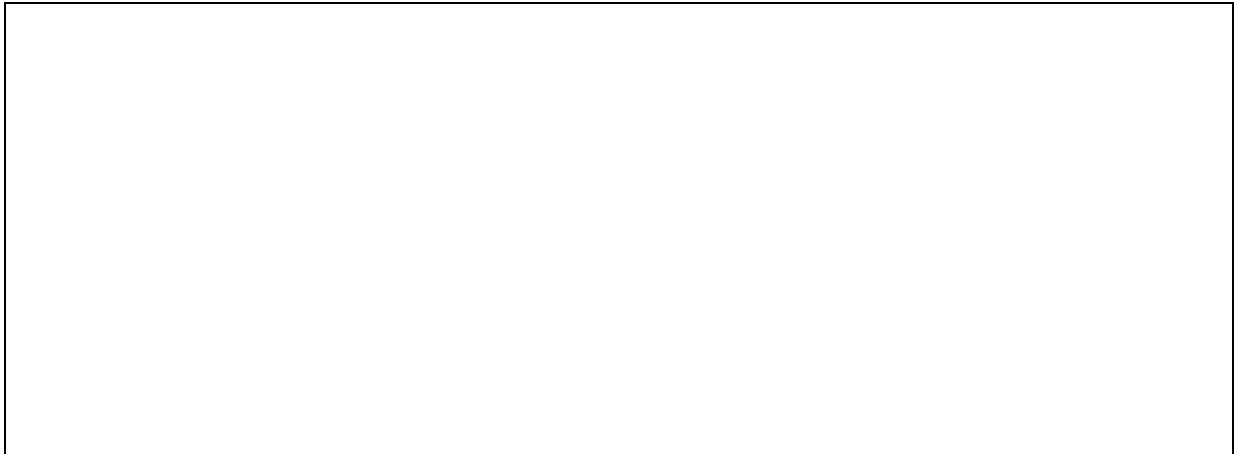
- B.** Welche Summenformel leiten Sie unter Verwendung aller bisher gesammelten Informationen (inklusive Molekülionenneutralität!) ab?

(2P)

- C.** Wie viele Doppelbindungsäquivalente ergeben sich daraus?

Geben Sie auch die Rechnung an! (2P)

- D.** Zeichnen Sie die MS-Fragmente (inklusive Ladung!), welche die Signale bei 111 m/z und 139 m/z erklären.
Berücksichtigen Sie die bisher gefundenen Strukturelemente! (6P)



- E.** Wie entstehen die Peaks bei 141 m/z und bei 113 m/z? (2P)



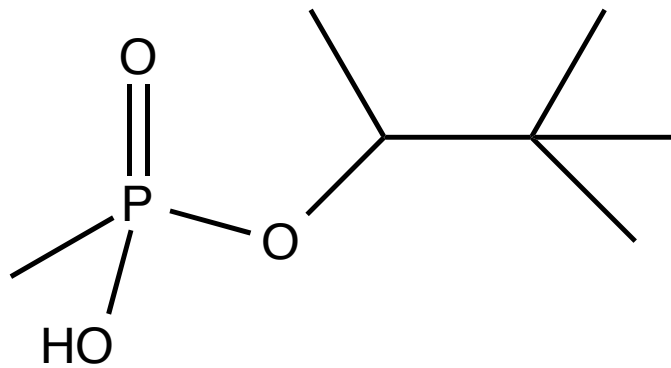
- F.** Schlagen Sie aus den gesammelten Informationen eine Konstitution für das gesuchte Molekül vor! (4P)



Prüfungsaufgabe 2: Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

Im **separaten Handout B11** finden Sie die IR-, Massen-, ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren der **Verbindung B11**

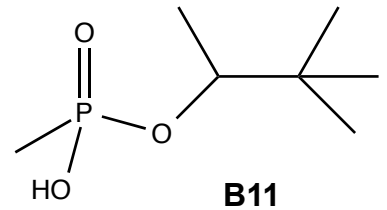
B11



Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.

Zum Massenspektrum (8 Punkte) :

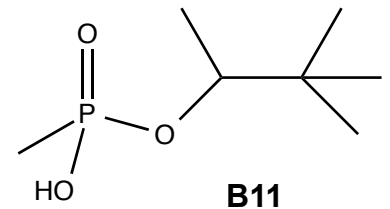
A. Identifizieren sie den **Molekülionenpeak** von **B11!** (2P)



B. Erklären Sie den Peak bei $[M+1]$ m/z! (4P)

C. Zeichnen Sie das Fragment-Ion, dass für den Basispeak verantwortlich ist! (2P)

Zum $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (17 Punkte):

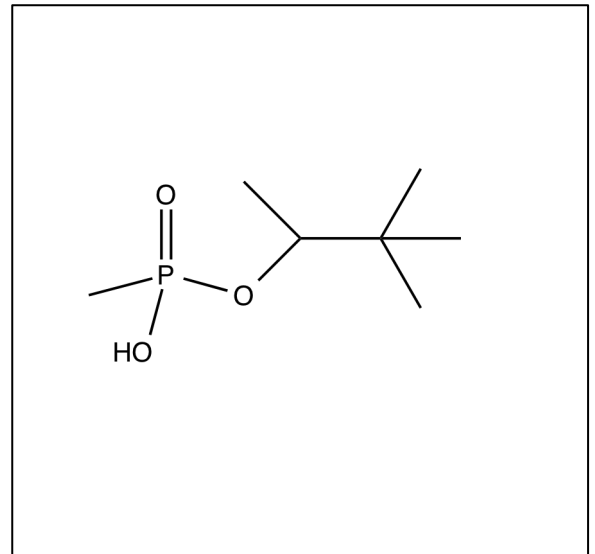


Ordnen sie die fünf Signale im $^1\text{H-NMR}$ den Wasserstoffatomen im Molekül zu!

- A.** Vervollständigen Sie die Integrale in der untenstehenden Tabelle A! **(2P)**
- B.** Zeichnen sie alle Wasserstoff-Atome im Molekül (unten rechts) ein und versehen Sie diese mit dem korrekten Index aus Tabelle A des korrespondierenden NMR Signals! **(5P)**

Tabelle A

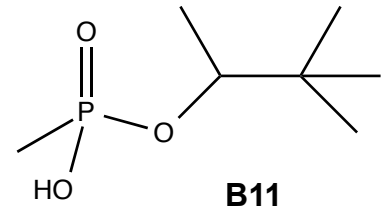
| Index | Chemische Verschiebung | Integralverhältnis |
|-------|------------------------|--------------------|
| 1 | 0.92 ppm | |
| 2 | 1.28/1.29 ppm | |
| 3 | 1.50/1.46 ppm | |
| 4 | 4.17-4.23 ppm | |
| 5 | 7.98 ppm | |



- C.** Begründen Sie ihre Zuordnung der Indizes für die beiden Signale bei 1.28/1.29 ppm und 1.50/1.46 ppm quantitativ, d.h. mit Hilfe der berechneten Kopplungskonstanten! **(6P)**

- D.** Wie entsteht das Aufspaltungsmuster bei 4.17-4.23 ppm? Identifizieren Sie die Kopplungspartner! **(4P)**

Zum ^{31}P -NMR-Spektrum (12 Punkte):



- A. Welchen Spin besitzt ^{31}P ? (1P)
B. Weshalb ist ^{31}P -NMR Spektroskopie empfindlicher als ^{13}C -NMR Spektroskopie? (2P)

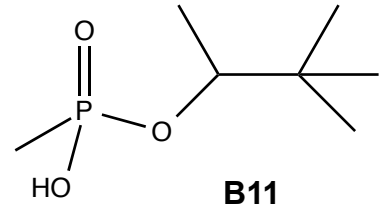
- C. Wieso entstehen in einem ^{31}P -NMR-Spektrum negative chemische Verschiebungen? (2P)

- D. Weshalb sind die Kopplungen mit ^{13}C -Kernen im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht sichtbar? (4P)

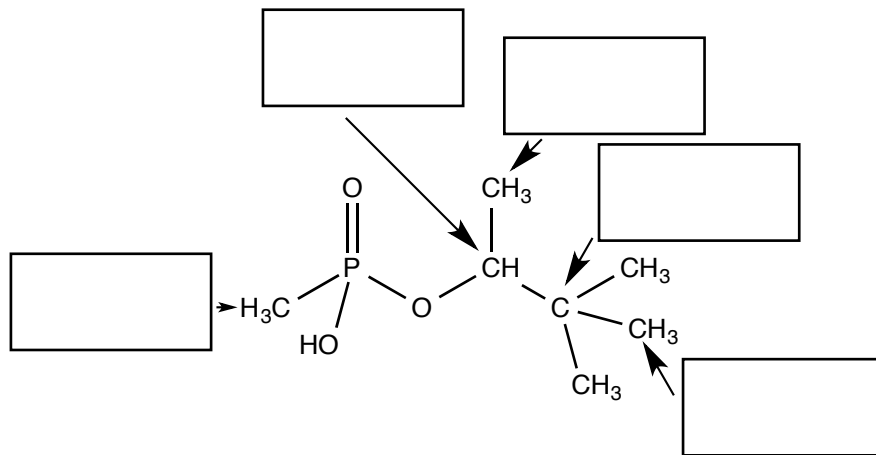
- E. Erklären Sie die Aufspaltung des Phosphorsignals im ^{31}P -NMR-Spektrum und identifizieren Sie die Kopplungspartner! (3P)

Zum ^{13}C -NMR-Spektrum (8 Punkte) :

- A. Weshalb sind viele der ^{13}C -Signale aufgespalten?
(2P)



- B. Ordnen Sie die chemischen Verschiebungen der Signale den Kohlenstoffatomen im Molekül zu! (6P)



Prüfungsaufgabe 3: Anorganische-analytische Chemie

1. Multiple Choice

(a) bis (c): Es ist zu beurteilen, ob die Aussagen richtig oder falsch ist, und entsprechend mit [RICHTIG] oder [FALSCH] zu kennzeichnen. Jeweils alle Antworten richtig beantwortet: 1 Punkt, 3 Antworten richtig beantwortet: 0,5 Punkte, sonst 0 Punkte.

a) Prinzipien der (Element-) Analytik

- Die konkrete Vorgehensweise bei einer Analyse wird durch die zugrunde liegende Fragestellung bestimmt.
- Die Empfindlichkeit einer Methode gibt die Signalintensität pro Konzentrationseinheit an.
- Quantifizierungen mittels ICP-OES basieren auf dem Lambert-Beer'schen-Gesetz.
- Das Verdünnen einer Probe verringert die Nachweisgrenze der Methode.

b) Probennahme und Probenvorbereitung

- Eine zufällige Probennahme ist immer repräsentativ.
- Chemikalien zur Probenvorbereitung können eine signifikante Quelle von Kontaminationen sein.
- Die mehrfache Analyse einer Probe erhöht die Richtigkeit der Analyse.
- Zur Beurteilung der Toxizität von Fischfiletproben aufgrund von organischen Schwermetallverbindungen wird ein Aufschluss mit Wasserstoffperoxid durchgeführt.

c) Messung und Auswertung

- Standardaddition macht spektrale Interferenzen vernachlässigbar.
- Der Meinhard-Zerstäuber eignet sich ideal zum Erreichung niedriger Nachweisgrenzen und für stark matrixbelastete Proben.
- Zur Analyse von vollständig aufgeschlossenem Silikatgestein eignen sich Probenzuführungssysteme aus Glas/Quarz nicht.
- ICP-OES-Geräte lassen die simultane Detektion zahlreicher Elemente zu.

d) Methodenvergleich

- ETV(Graphitrohr)-AAS eignet sich besser zur schnellen Messung vieler Proben als die Flammen-AAS.
- Die AAS ist keine typische Multielement-Methode.
- Der dynamische Messbereich der ICP-OES ist grösser als bei der AAS.
- Es ist bei der ICP-OES mit weniger spektralen Interferenzen zu rechnen, als bei der AAS.

2. Analysenstrategie

Düngemittel stehen im Verdacht, eine wesentliche Quelle für den Schwermetalleintrag von landwirtschaftlichen Nutzflächen zu sein. Sie sollen sowohl Mineraldünger aus dem Handel als auch „Hofdünger“ (Gülle) auf Schwermetallgehalte untersuchen. Für die zu untersuchenden Elemente (z.B. Cr, Cu, Pb, Cd, Cr und Ni) werden Gehalte im Bereich von 1 bis 500 mg/kg erwartet. Erarbeiten Sie eine Strategie (Probenahme, Probenvorbereitung, Kalibration, Validierung) zur Analyse von Düngern aus 30 unterschiedlichen Säcken und von 30 Gülleproben von unterschiedlichen Höfen.

Angenommen Sie finden heraus, dass stark Schwermetall-belastete Mineraldünger einen höheren Nährstoffgehalt aufweisen, wie weniger belastete. Würde man die Dünger trotzdem verwenden können und wenn ja, warum? (1 Punkt).

(Je 1 Punkt für entsprechende Aussagen zur Probennahmestrategie (1), Probenvorbereitung (1) inkl. Mengen/Volumina (1), Analysenmethode (1), Quantifizierung/Kalibrierung (1)/ Kalibrationsbereich (1) und Resultatvalidierung (1). Insgesamt werden für diese Aufgabe 8 Punkte vergeben.