

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

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 Massen-, ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Spektren (einmal in D_2O und einmal in Trifluoressigsäure) der Verbindung **B07**.

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.

Ziel: Ermittlung der Konstitution von **B07**.

Zum MS (5 Punkte) :

Bitte beachten:

Das **Molekülion** ist **nicht sichtbar**, würde aber bei **89 m/z** liegen!

Finden Sie im MS-Spektrum Hinweise auf

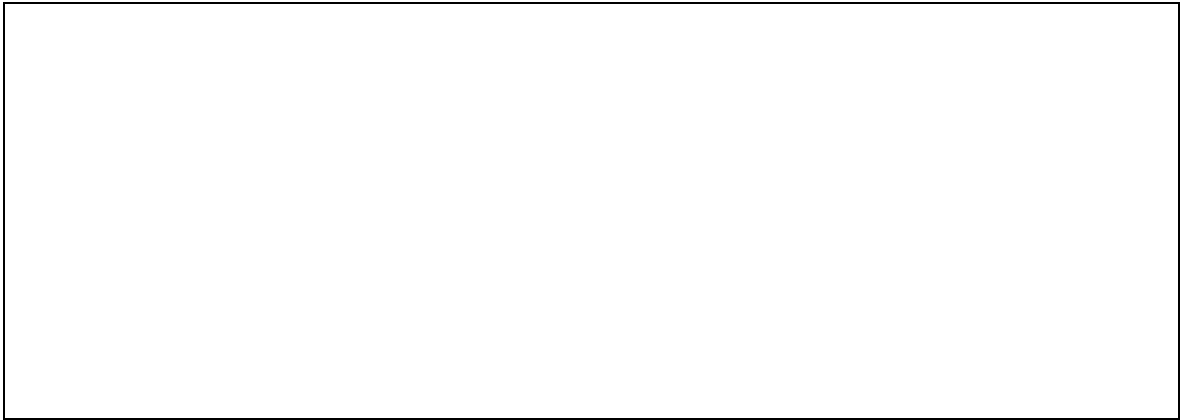
- Halogene? ja nein
- Stickstoff? ja nein
- einen Aromaten? ja nein

Worauf weisen ungerade Massen im Molekülion hin? Weshalb ist das so? *Begründen Sie!*

Erklären Sie die Masse des Basispeak.

Theoriefrage:

Erklären Sie wie die Ionen mittels Elektronenstossionisation erzeugt werden!



Zum ^1H -NMR Spektrum (3 Punkte) :

Achtung:

Die Wahl des Lösungsmittels hat einen besonders grossen Einfluss auf die Signale austauschbarer Protonen. Die Signale und deren Kopplungen können je nach Lösungsmittel gut sichtbar sein oder komplett verschwinden.

Bestimmen Sie die Multiplizität und das Integral der Signale im Spektrum aufgenommen in TFA(=Trifluoressigsäure).

Chemische Verschiebung	Multiplizität	Integral
1.86 ppm		
4.52 ppm	Quartett vom Quartett	
7.42 ppm		

Welche Kohlenwasserstoff-Teilstruktur (z.B. $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$) sind aus den ^1H -NMR Spektren ablesbar?

Zum ^{13}C -NMR Spektrum (3 Punkte) :

Handelt es sich bei den folgenden Signalen um C / CH / CH_2 oder CH_3 ?

16.56 ppm:

52.85 ppm:

176.65 ppm:

Wie erklären Sie sich das Signal bei 176.65 ppm ?

--

Zum Gesamten(6 Punkte):

Welche Strukturelemente/funktionellen Gruppen sind im Molekül vorhanden?

Welche Summenformel leiten Sie unter Verwendung aller bisher gesammelten Informationen (beachten Sie die Molekülionenmasse!) ab?

Wie viele Doppelbindungsäquivalente ergeben sich daraus (Rechnung, nicht nur das Ergebnis)?

Welche Konstitution schlagen Sie für das Gesamtmolekül vor?

$^1\text{H-NMR}$ (1 Punkt) :

Wie entsteht das Quartett vom Quartett bei 4.5 ppm?

MS (1 Punkt):

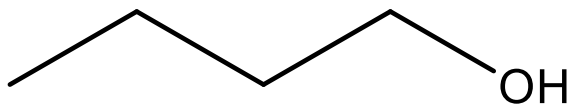
Geben Sie eine mögliche Erklärung, weshalb das Molekölion im MS nicht sichtbar ist.
Wenn Sie die Struktur nicht herausfinden konnten antworten Sie allgemein!

Prüfungsaufgabe 2 Spektrenaufgabe Rückwärtslösung

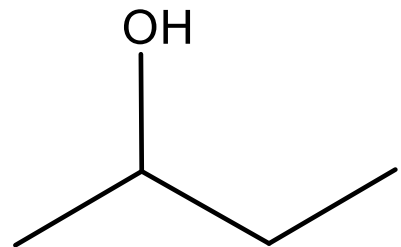
Nach mehreren misslungenen Syntheseversuchen haben sie festgestellt, dass eines Ihrer Reagenzien stark mit einem Isomer verunreinigt ist.

Im **separaten Handout B08** finden Sie die IR-, Massen-, ^1H -NMR-, COSY- und ^{13}C -NMR-Spektren der **Mischung von A und B**.

B08

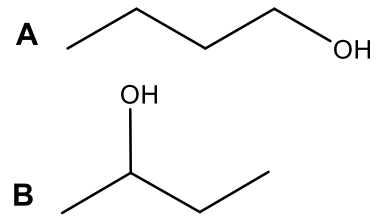


A



B

Bearbeiten Sie die folgenden Fragen.



Zum IR-Spektrum (6 Punkte) :

- (I)** Welche Informationen können Sie dem IR-Spektrum entnehmen?
Ordnen Sie den Banden die korrekten Schwingungen zu.

2950 cm ⁻¹	
3380 cm ⁻¹	
3620 cm ⁻¹	

- (II)** Wo erwarten Sie Banden, welche spezifisch für **A** oder **B** sind?

(III) Theoriefrage:

Geben Sie an, wie sich folgende Parameter auf die Schwingungsfrequenz von X-Y im IR-Spektrum auswirken:



Wenn die Bindung zwischen X und Y stärker wird, wird die Frequenz der Schwingung im Spektrum ...

- erhöht niedriger gleich bleiben

Wenn Y durch ein leichteres Isotop desselben Elements ersetzt wird, wird die Frequenz der Schwingung im Spektrum ...

- erhöht niedriger gleich bleiben

Wenn die Temperatur der Substanz erhöht wird, wird die Frequenz der Schwingung im Spektrum ... (ohne Phasenübergänge)

- erhöht niedriger gleich bleiben

Zum Massenspektrum (10 Punkte) :

(I) Identifizieren sie den **Molekülionenpeak der Substanzen A und B !**

(II)

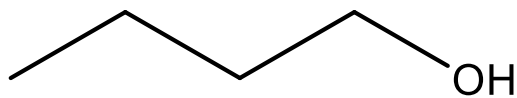
1. Zeichnen Sie, wenn möglich an beiden Isomeren, Bindungsbrüche ein, welche die folgenden Massen im MS erklären.
2. Geben Sie an, bei welchem der beiden Isomere sie die Fragmentierung für wahrscheinlicher halten.

1. 45 m/z
2. 56 m/z
3. 59 m/z

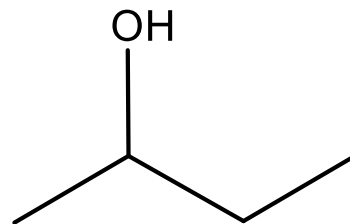
A
A
A

B
B
B

A und B
A und B
A und B

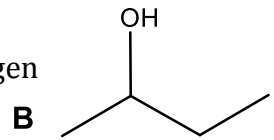
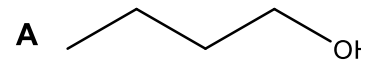


A



B

(III) Zeichnen Sie mit Hilfe von Elektronenflusspfeilen Fragmentierungen von **A** oder **B** für die angegebenen m/z Werte



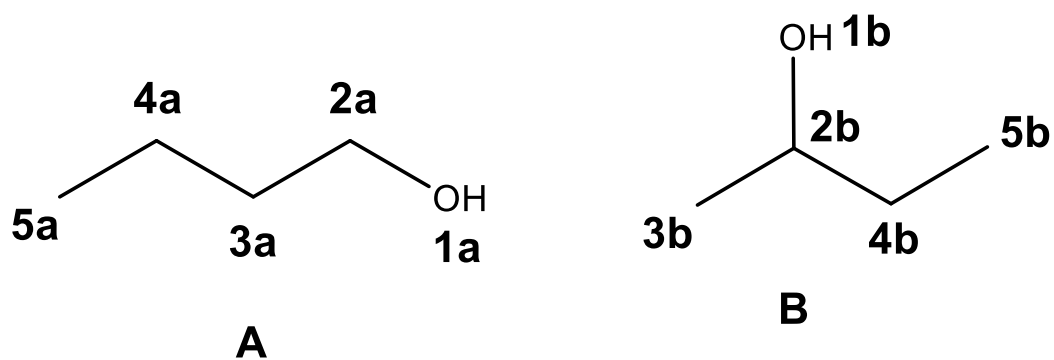
45 m/z

56 m/z

Zum $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (12 Punkte):

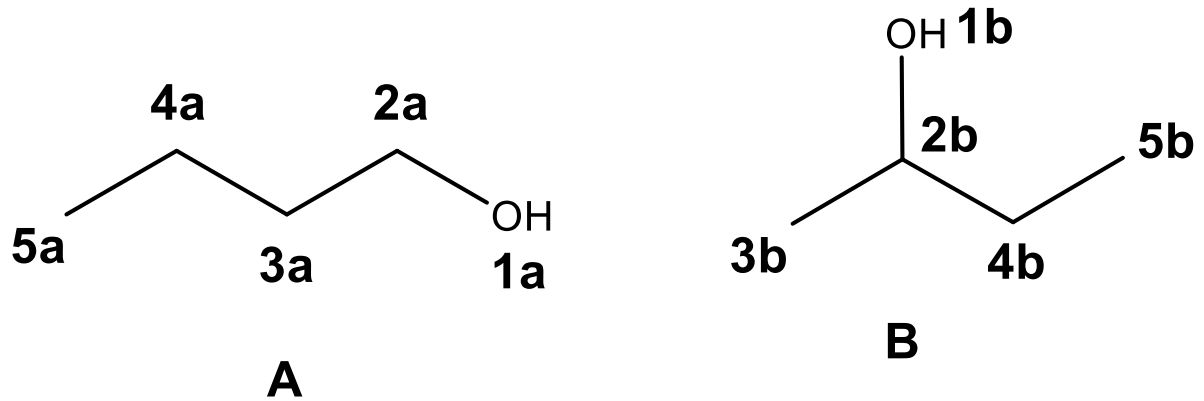
- (I)** Welche Art von Aufspaltung und Integrale würden sie für die unten eingezeichneten Wasserstoffatome erwarten?

H-Atom(e)	Multiplizität	Integral
1a		
2a		
5a		
1b		
2b		
3b		
5b		



- (II)** Erwarten Sie, dass die H-Atome bei 4b isochron sind? *Begründen Sie Ihre Antwort!*

(II) Ordnen sie mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ die folgenden Signale zu.



Chemische Verschiebung	Position (z.B. 3a)
1.17 ppm	
3.62 ppm	
3.72 ppm	

Zum COSY-Spektrum (4 Punkte):

(I) Ordnen Sie mit Hilfe des COSY-Spektrum dem Signal bei 1.55 ppm eine Position im Molekül zu:

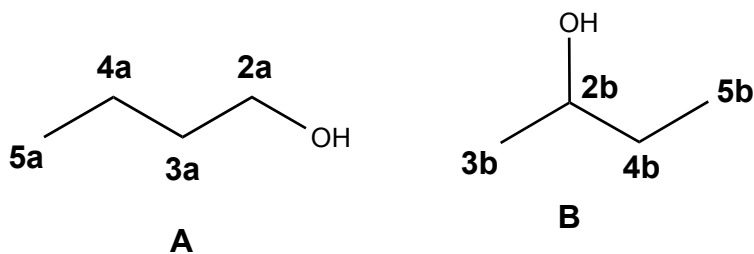
Chemische Verschiebung	Position (z.B. 3a)
1.55 ppm	

Zum $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (4 Punkte) :

(I) Handelt es sich bei den folgenden Signalen um C / CH / CH₂ oder CH₃?

10 ppm	
14 ppm	
19 ppm	
23 ppm	
32 ppm	
35 ppm	
62.5 ppm	
69 ppm	

(II) Ordnen Sie zwei der CH₂-Gruppen aus dem ¹³C-NMR-Spektrum eindeutig einer Position zu:



Chem. Verschiebung	Position

Prüfungsaufgabe 3 Elementanalytik

(I) Multiple Choice

Auf eine Frage oder unvollständige Aussage folgen vier Antworten oder Ergänzungen. Jede davon ist zu beurteilen, ob sie richtig oder falsch ist, und entsprechend mit [RICHTIG] oder [FALSCH] zu kennzeichnen. Alle Antworten richtig beantwortet: 1 Punkt, 3 Antworten richtig beantwortet: 0.5 Punkte, sonst 0 Punkte.

a) Die Graphitrohr-AAS ist im Vergleich zur Flammen-AAS empfindlicher, weil...

- [] die Verweilzeit der Analyten im Strahlungsgang länger ist.
- [] die Weglänge der Strahlung in dem Graphitrohr länger ist, als in der Flamme.
- [] bei Analysen mit dem Graphitrohr mehr Probe eingesetzt wird.
- [] keine Transportverluste zum Atomisator auftreten.

b) Bei ICP-OES lassen sich spektrale Störungen berücksichtigen durch...

- [] Kalibrierung mit matrixangepasstem Standard.
- [] Interelement Korrektur.
- [] Standardaddition.
- [] eine ausreichend hohe spektrale Auflösung.

(II) Analysenstrategie

(Je 1 Punkt für korrekte Aussagen zur Probenahmestrategie inkl. Probenahmestellen, Probenvorbereitung inkl. Mengen., Analysenmethode, Kalibration/Kalibrationsbereich/ Quantifizierung und Resultatvalidierung. Insgesamt werden für diese Aufgabe 8 Punkte vergeben)

In verschiedenen Haushalten sind erhöhte Bleigehalte im Trinkwasser festgestellt worden. Das gesamte Trinkwasser wird aus einem grossen Stausee gewonnen und es besteht der Verdacht, dass das Blei aus dem Sediment freigesetzt wird, wobei davon ausgegangen wird, dass es nicht gleichmässig verteilt vorliegt und Gehalte von bis zu 500 mg/kg im Sediment erreicht werden können.

Erarbeiten Sie eine vollständige Analysenstrategie. Gehen Sie dabei ein auf die Probennahme, Probenvorbereitung, Analysenmethode und Quantifizierung. Wie stellen Sie die Richtigkeit der Analyse sicher?