

Schriftliche Prüfungen
Jahreskurs Analytische Chemie I&II
Sommer 2011
BSc D-CHAB/BIOL

Vorname: _____ Name: _____

- Es sind alle Aufgaben zu lösen. Jede Aufgabe wird separat benotet.
- **Zeit: 120 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.
- Notizen auf 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: Spektrenübung 1

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-, ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Spektren der Verbindung **Z29**.

Gehen Sie von einer 5-Ring-Struktur mit $M_r = 129$ aus!

Beachten Sie, dass die Signale im IR bei 1800 und 1700 cm^{-1} zu einem Teil der Struktur gehören, der die gleiche funktionelle Gruppe zweifach enthält.

- a) Ermitteln Sie die Strukturelemente, Summenformel und Doppelbindungsäquivalente der Verbindung **Z29**. Welche spektralen Daten legen Sie Ihrer Auswahl zugrunde? Verwenden Sie für die NMR-Spektren die beigefügte Tabelle.
- b) Leiten Sie aus den gefundenen Strukturelementen die Konstitution von **Z29** her.
- c) Ordnen Sie **in der beigefügten Tabelle** alle Signale in den NMR-Spektren soweit möglich zu und erklären Sie die Signale bei 1800 und 1700 cm^{-1} . Benennen und skizzieren Sie die Fragmentierung und/oder Umlagerung, welche zur Entstehung des Fragments bei m/z 43 geführt hat.

Vorname:

Name:

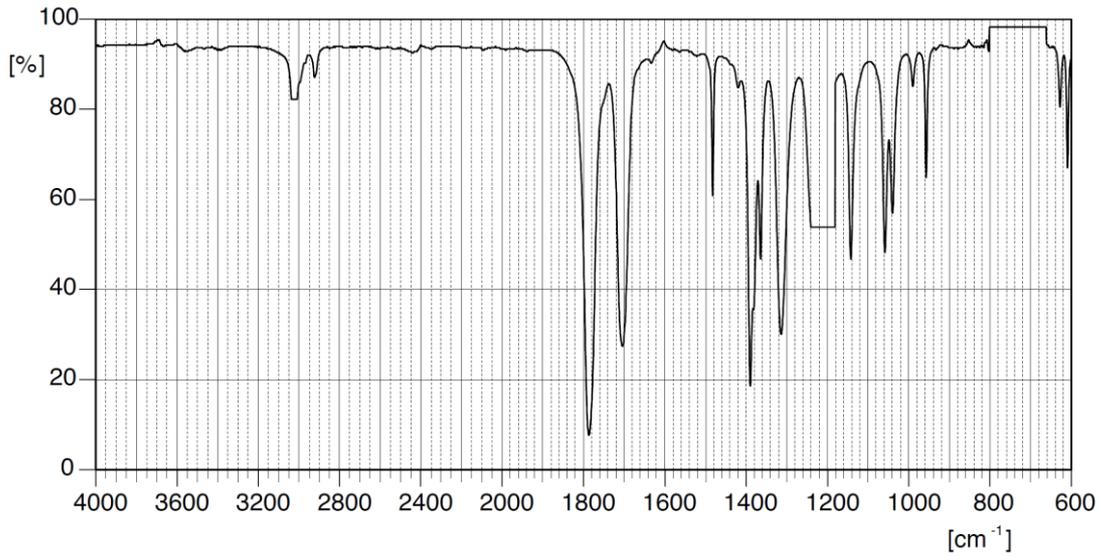
**zu Prüfungsaufgabe 1: Spektrenübung 1 a) und c) $^1\text{H-NMR}$ -
Interpretation**

δ in ppm	Anzahl Protonen (a)	Interpretation (a)	Zuordnungs- Nr. (c)

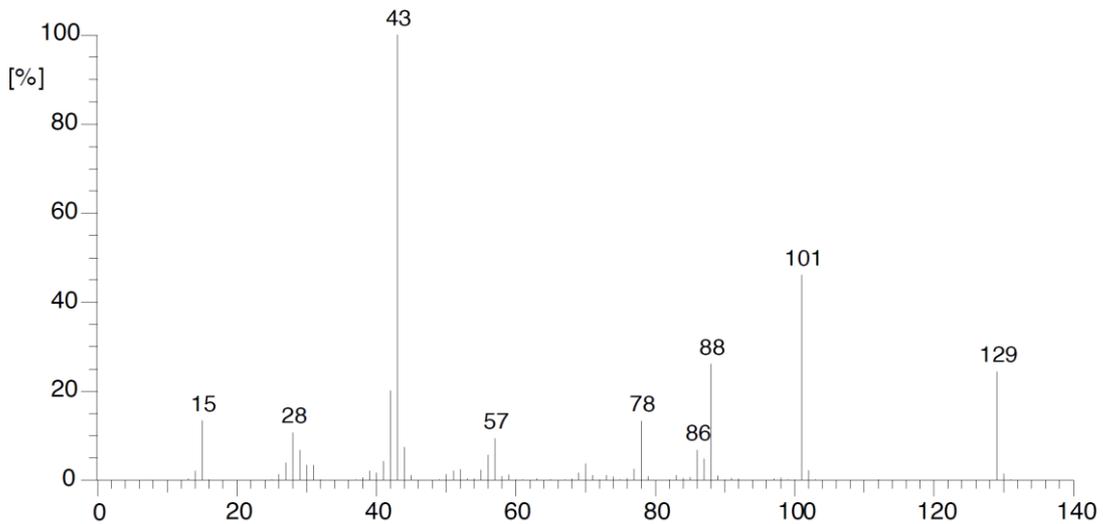
**zu Prüfungsaufgabe 1: Spektrenübung 1 a) und c) $^{13}\text{C-NMR}$ -
Interpretation**

δ in ppm	Interpretation (a)	Zuordnungs-Nr. (c)

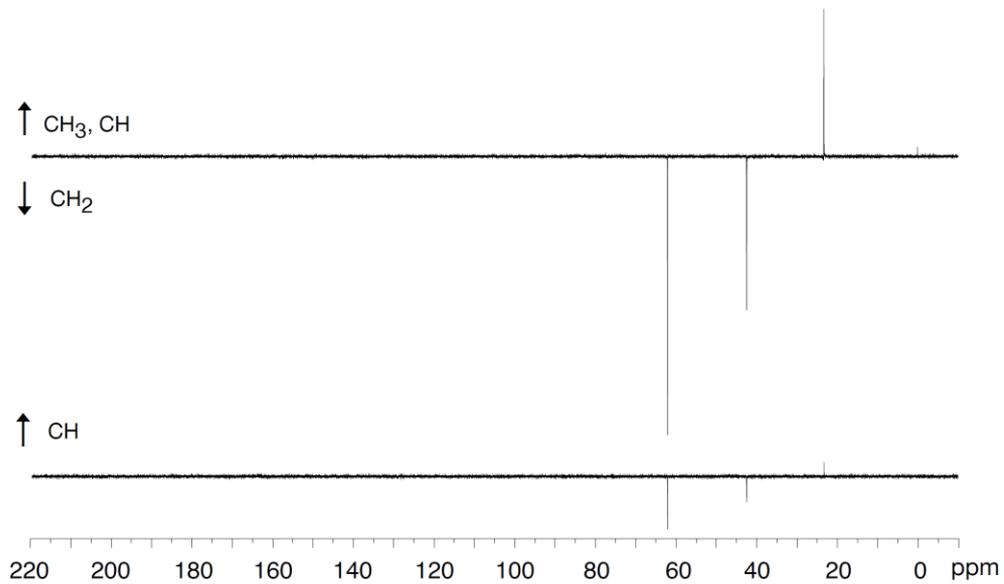
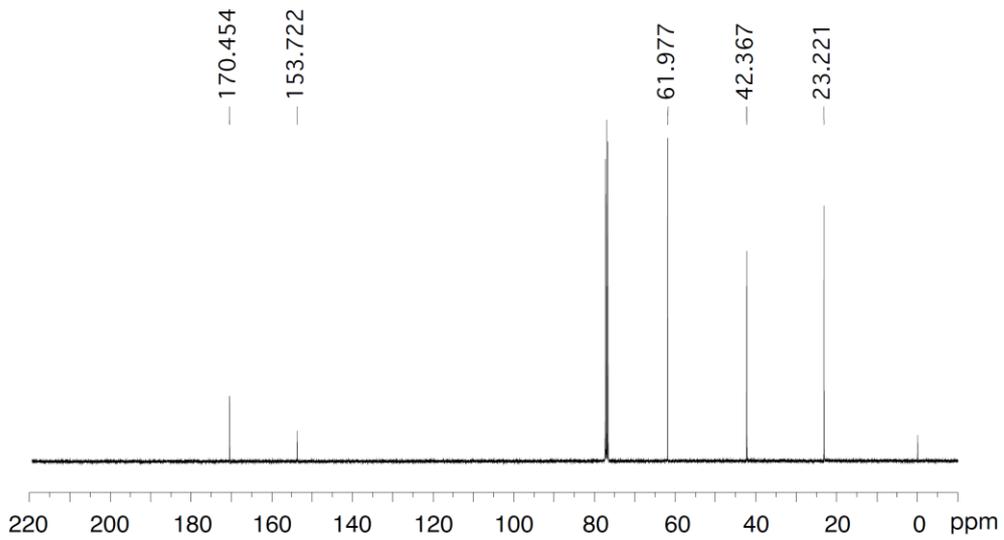
IR: Perkin-Elmer Modell Spectrum 100
 aufgenommen in CHCl_3



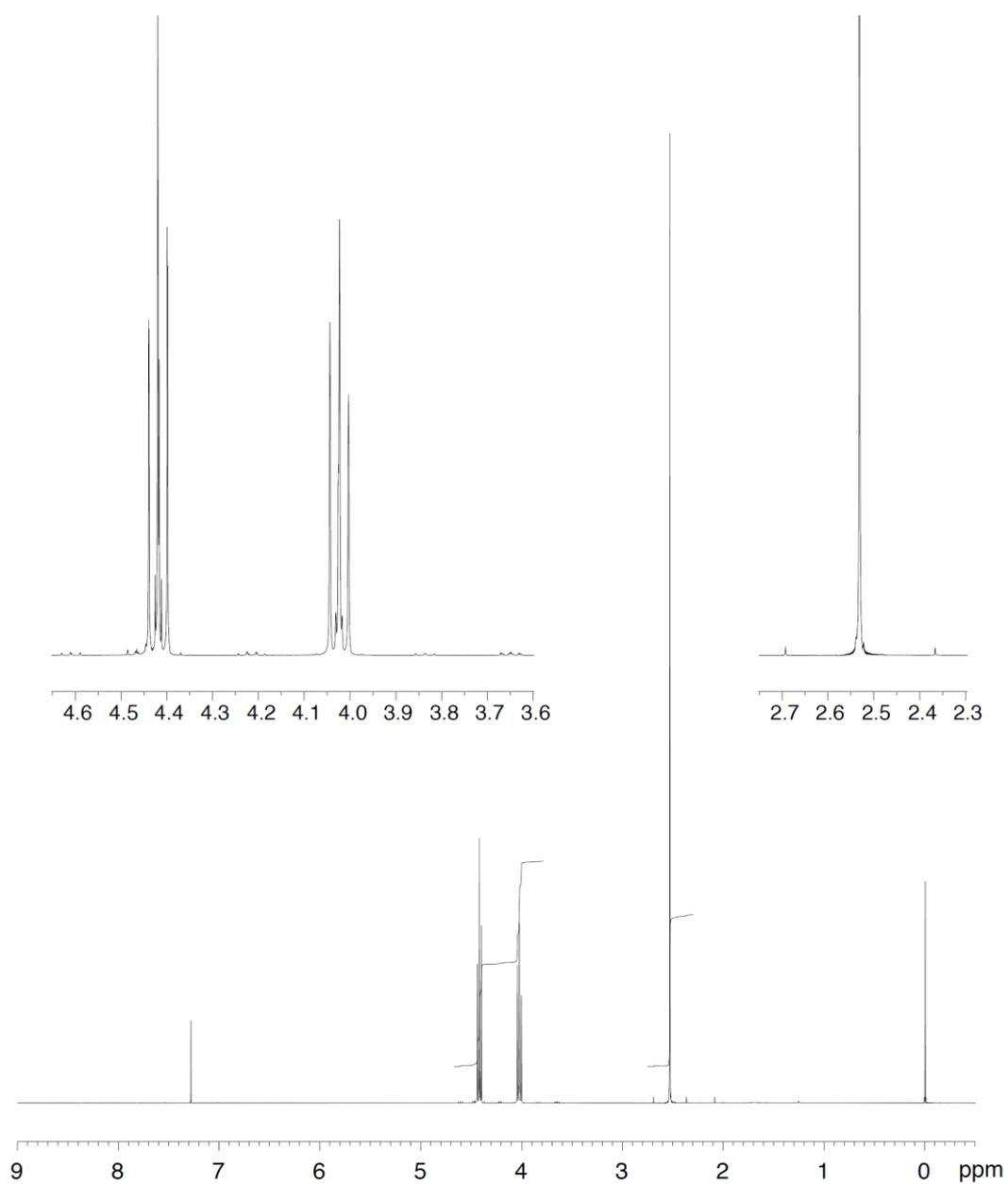
MS: EI, 75 eV, SDBS-Nr. 33663



¹³C-NMR: 100 MHz, aufgenommen in CDCl₃
 oben: breitband-entkoppelt
 unten: DEPT

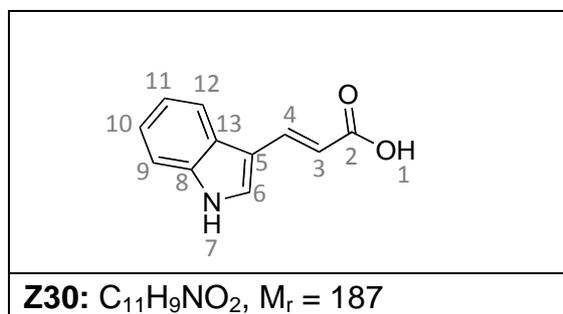


¹H-NMR: 400 MHz, aufgenommen in CDCl₃



Prüfungsaufgabe 2: Spektrenübung 1

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-, ^{13}C -NMR-, ^1H -NMR-Spektren sowie die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ (COSY)- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ (HSQC)- Korrelationsspektren der Verbindung **Z30**.



Bearbeiten Sie folgende Fragen zu **Z30**:

a) Zum IR-Spektrum:

- Erklären Sie das Signal zwischen 3200 und 2400 cm^{-1} im IR-Spektrum der Verbindung **Z30**.

b) Zum MS-Spektrum:

- Benennen und skizzieren Sie die Fragmentierung und/oder Umlagerung, welche zur Entstehung des Fragments bei m/z 170 geführt hat.
- Wie erklären Sie sich die hohe Stabilität des Molekülkations?

c) Zum ^1H -NMR-Spektrum:

- Führen Sie soweit möglich **in der beigegeführten Tabelle** eine Zuordnung **aller** Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu den Protonen der Verbindung **Z30** durch. Nehmen Sie hierfür die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ (COSY)- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ (HSQC)-Korrelationsspektren zu Hilfe und verwenden Sie die Nummerierung der obenstehenden Abbildung.
- Berechnen Sie die Kopplungskonstante der Kopplung zwischen den Protonen in Position 3 und 4.

d) Zum ^{13}C -NMR-Spektrum:

- Führen Sie soweit möglich **in der beigegeführten Tabelle** eine Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum zu den Kohlenstoff-Atomen der Verbindung **Z30** durch. Nehmen Sie hierfür die ^1H -NMR- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ (HSQC)-Korrelationsspektren zu Hilfe und verwenden Sie die Nummerierung der obenstehenden Abbildung.

e) In den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **Z30** konnten Sie wahrscheinlich nicht alle Signale eindeutig zuordnen. Welche Methode würden Sie vorschlagen, um eine eindeutige Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektren zu den Kohlenstoffen der Verbindung **Z30** zu erhalten? Erklären Sie ihr Vorgehen.

Vorname:

Name:

zu Prüfungsaufgabe 2: Spektrenübung 2 c) ^1H -NMR-Interpretation

δ in ppm	Anzahl Protonen	Zuordnungs-Nr.	evt. Bemerkungen
11.87			
11.72			
7.91			
7.85			
7.82			
7.46			
7.19			
6.31			

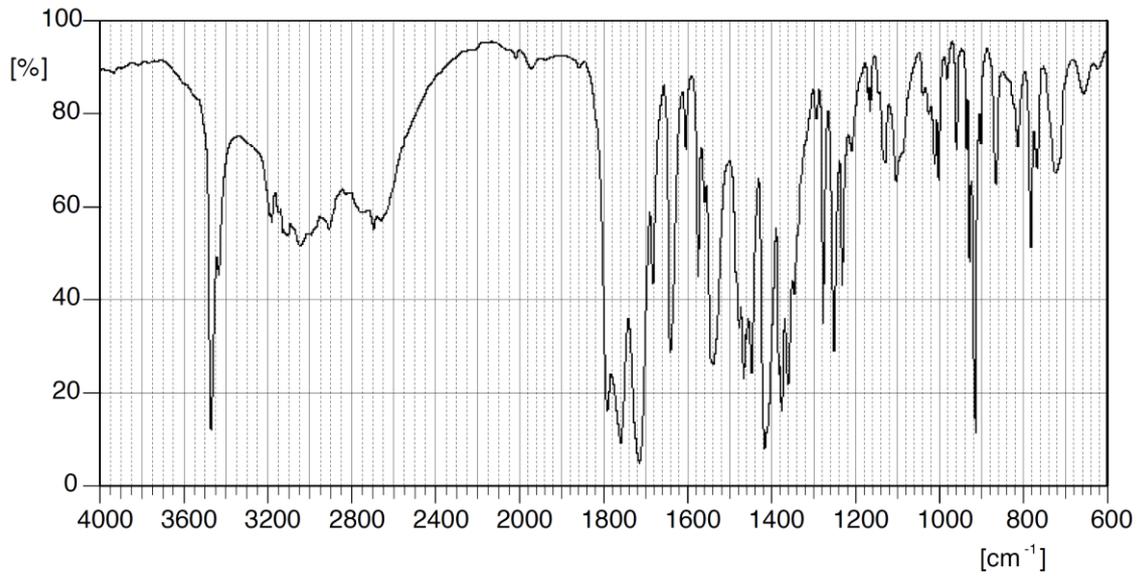
Vorname:

Name:

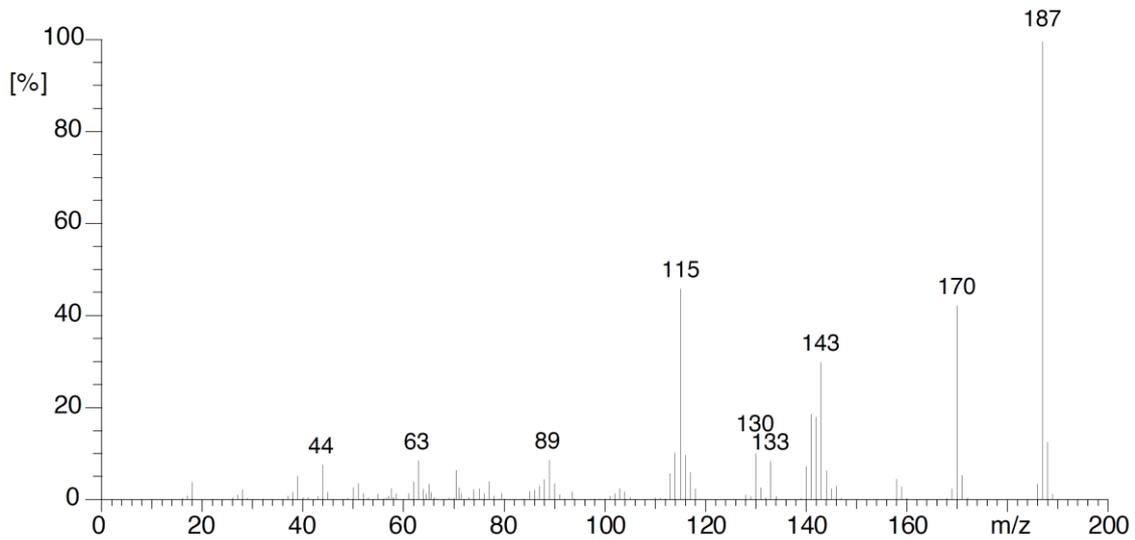
zu Prüfungsaufgabe 2: Spektrenübung 2 d) ^{13}C -NMR-Interpretation

δ in ppm	Zuordnungs-Nr.	evt. Bemerkungen
168.469		
138.401		
137.225		
131.156		
124.897		
122.292		
120.694		
119.639		
112.211		
112.035		
111.555		

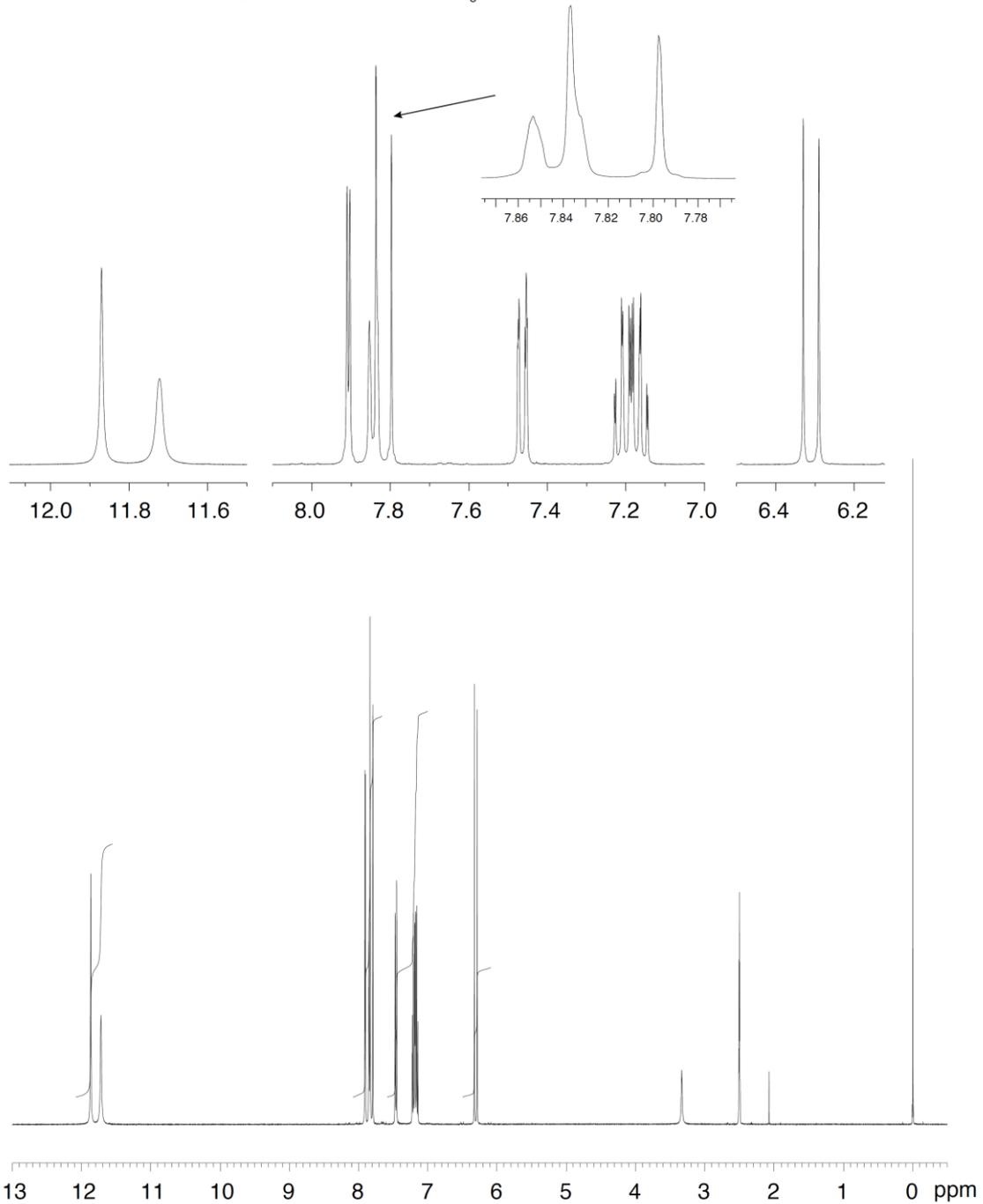
IR: SDBS-Nr. 11165
KBr-Tablette



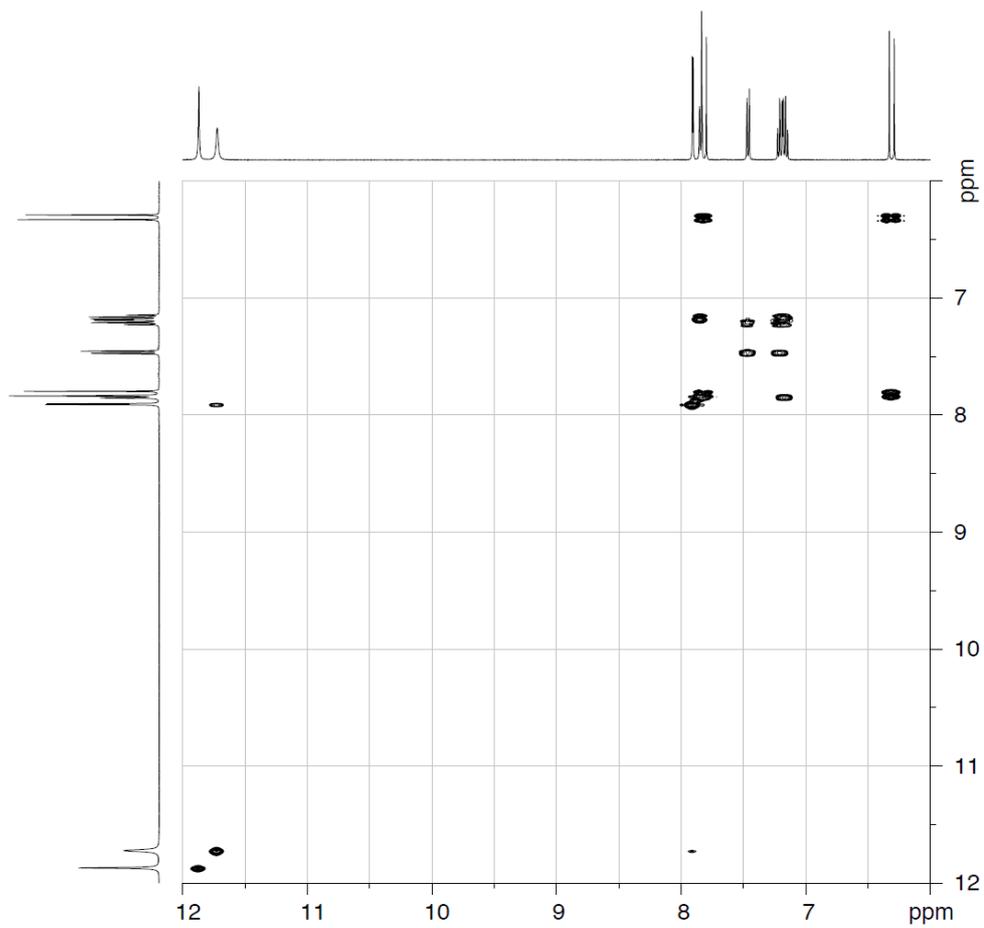
MS: EI, 75 eV, SDBS-Nr. 11165



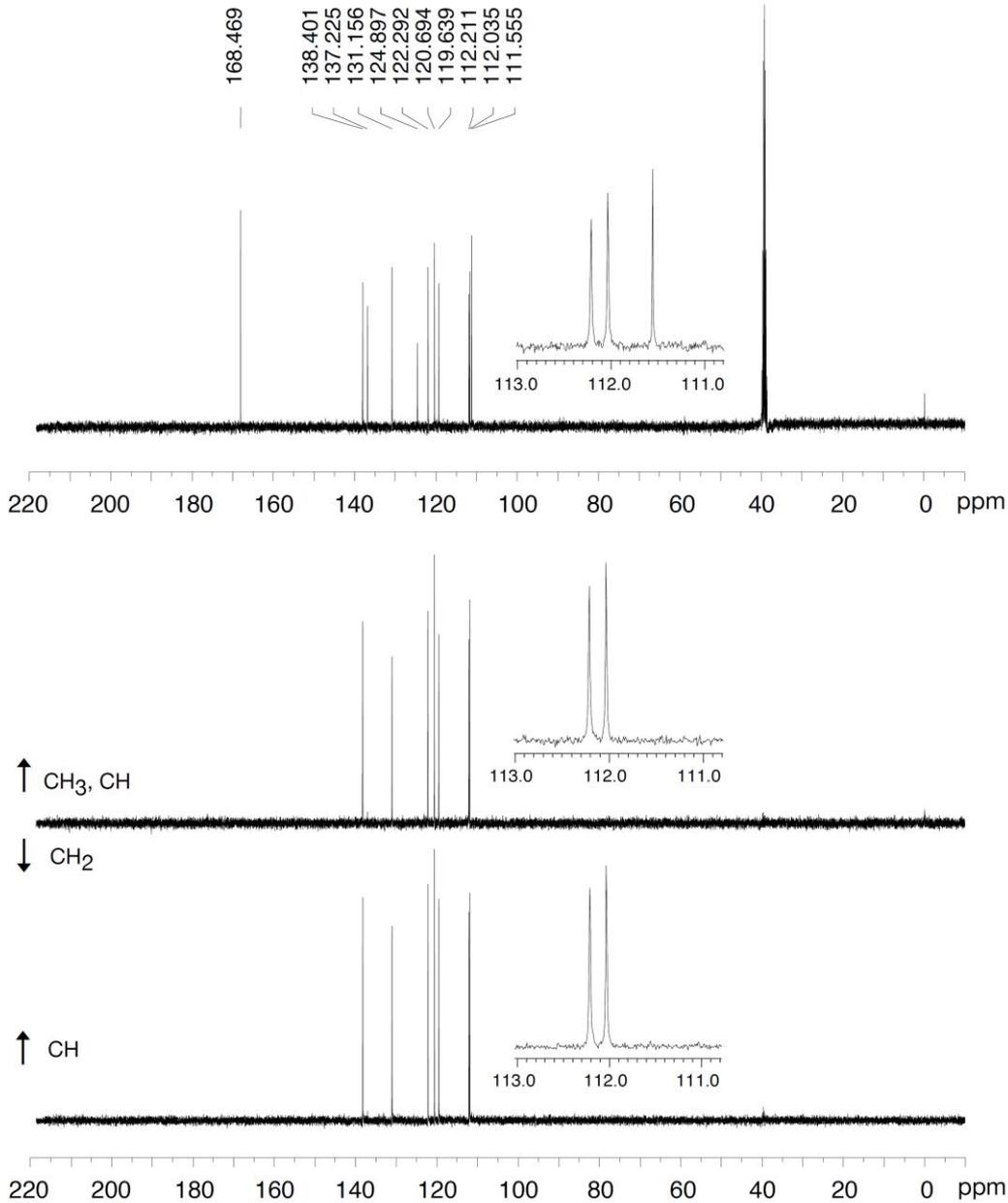
$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, aufgenommen in DMSO-d_6

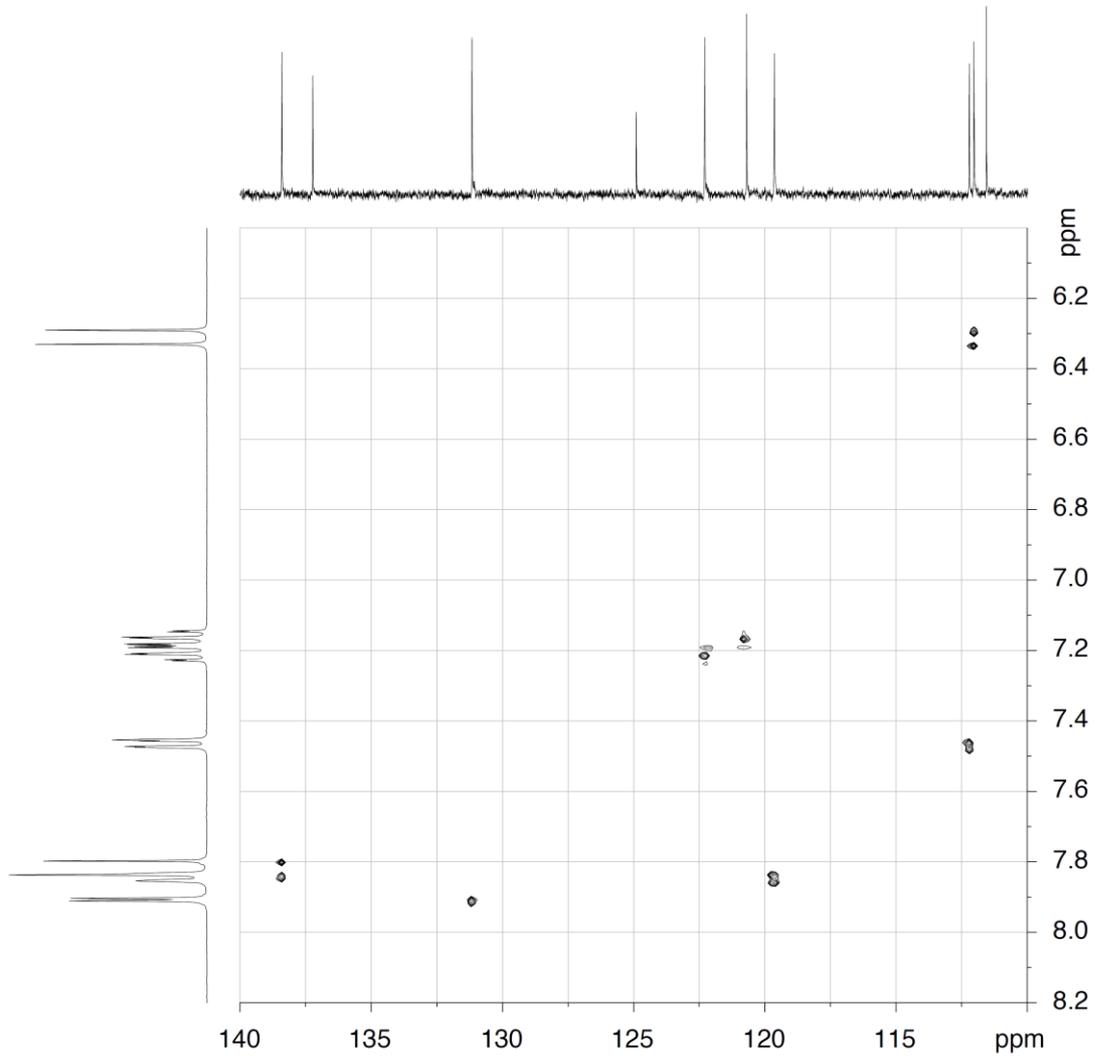


^1H - ^1H -COSY: 400 MHz, aufgenommen in DMSO-d_6



¹³C-NMR: 100 MHz, aufgenommen in DMSO-d₆
 oben: breitband-entkoppelt
 unten: DEPT



HSQC: aufgenommen in DMSO-d₆

Aufgabe 3: Trennmethode

Die Abbildung zeigt eine Trennung von Ofloxacin-Isomeren mit chiraler HPLC. Die chirale Trennung wurde in diesem Fall durch Zugabe chiraler Additive zur mobilen Phase bewerkstelligt (L-Leu, Cu^{2+} , ein Dialkyl-Imidazolium-Salz, z.B. Methylbutylimidazolium, s. Struktur unten)

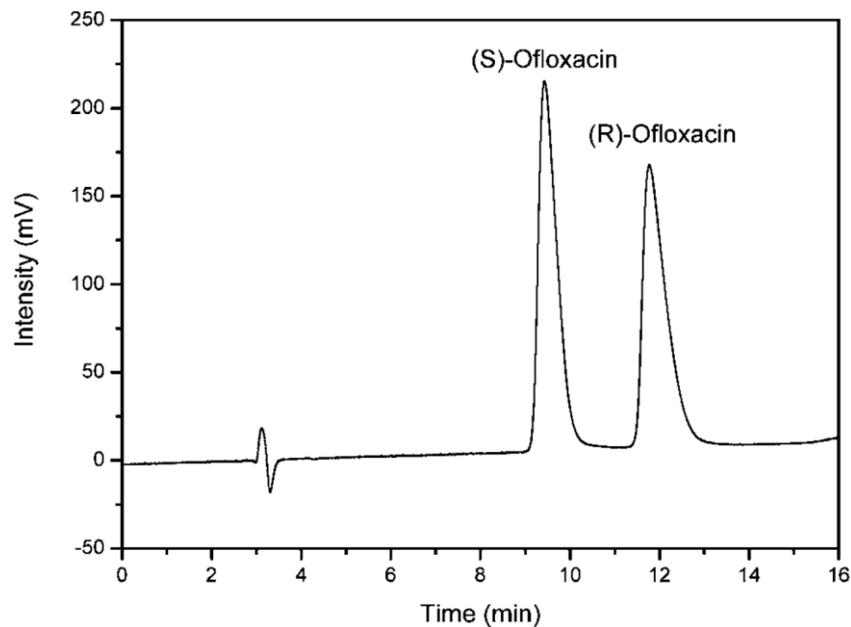
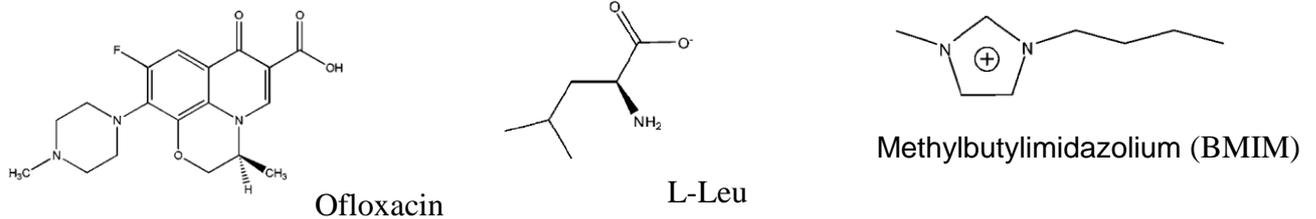


Abbildung: Chromatogramm einer Ofloxacin enthaltenden Medizin. Die Konstitution des S-Enantiomers ist neben dem zugehörigen Signal angegeben. Trennbedingungen: Stationäre Phase: C18-Säule, mobile Phase: Methanol/Wasser (80/20 v/v) mit einem Zusatz von 4.0 mM [BMIM][Leu]. Aus: W. Bi, M. Tian, and K. H. Ro, *Analyst* 136 (2011) 379-387.

Beantworten Sie die folgenden Fragen:

- Bestimmen Sie für beide Signale im Chromatogramm die theoretische Bodenzahl sowie die Auflösung.
- Welche anderen Möglichkeiten existieren, um chirale Trennungen vorzunehmen? Nennen Sie mindestens zwei, die sich grundsätzlich von der Zugabe chiraler Additive unterscheiden.
- Schlagen Sie ein Modell einer molekularen Interaktion vor, welches die Wechselwirkung sämtlicher Additive mit der stationären Phase und dem Ofloxacin berücksichtigt.
- Zur Optimierung dieser Trennung können zahlreiche Parameter variiert werden. Nennen Sie mindestens 6 und geben Sie an, welcher dieser Parameter den grössten Einfluss auf die Qualität des Chromatogramms haben wird. Begründen Sie Ihre Wahl.

Aufgabe 4: Elementanalytik

Das Auswaschverhalten einer Silberimprägnierung von Baumwollsocken soll in Abhängigkeit der Anzahl Waschgänge bestimmt werden. Der Hersteller möchte damit die Lebensdauer der antibakteriellen Wirkung erfassen.

In Ihrem Labor stehen Ihnen zusätzlich zu den in der Vorlesung behandelten Instrumenten die folgenden Geräte und Proben zur Verfügung:

- 2000 Socken (à 20 Gramm)
- Eine Normwaschmaschine
 - Wasserverbrauch pro Waschgang 40 l
 - Waschtemperatur: 60 °C, Schleudergang mit 3000 Umdrehungen pro Minute
 - Dauer 1h05min
- Ein Normtrockner
 - Dauer des Trocknungsvorganges: 1h

Die Silber Konzentration in den neuen Socken beträgt ca. 100 mg/kg. Diese Angabe muss jedoch vor Beginn der Waschstudie genau bestimmt werden.

1) Für welche, der in der Vorlesung behandelten Analysemethoden entscheiden Sie sich, um die Ag Konzentrationsabnahme in den Socken zu bestimmen? Nennen Sie die drei wichtigsten Kriterien, nach denen Sie die Analysemethode auswählen.

2) Beschreiben Sie die Probennahme und die Probenvorbereitung und geben Sie den Bereich für die Kalibration an, die Sie für die unterschiedlichen Waschgänge einsetzen würden.

3) In Abbildung 1 wird Silberkonzentration in den Baumwollsocken in Abhängigkeit der Anzahl Waschgänge beschrieben. Schätzen Sie daraus ab wie viele Waschgänge Sie insgesamt verfolgen können, bevor die von Ihnen ausgewählte Analysemethode nicht mehr nachweisstark genug ist um Ag zu Detektieren (beachten Sie auch die Probenvorbereitung).

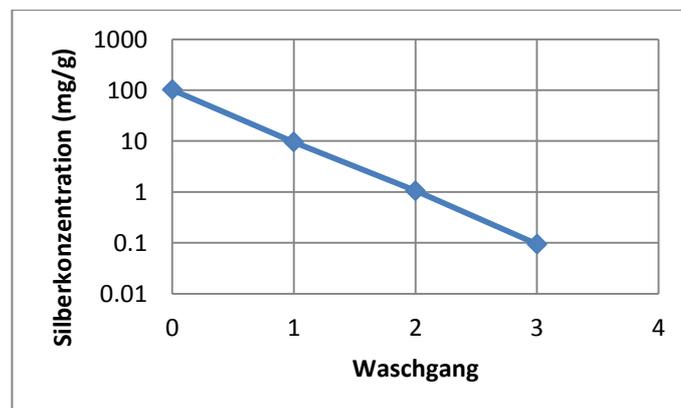


Abbildung 1: Theoretische Abnahme der Silberkonzentration in den Socken in Abhängigkeit der Anzahl Waschgänge.

4) Ihr Analysenresultat zeigt, dass die praktische Nachweisgrenze für Ag der Methode auch nach vielen Waschgängen nicht erreicht wird. Geben Sie mögliche Ursachen dafür an.

Zusatzfrage) Typischerweise sind Waschmittel auf Phosphatbasis. Beschreiben Sie wodurch das Analysen Resultat verfälscht werden könnte und begründen Sie an einem konkreten Beispiel Ihre Aussage.