

Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

1. Welche Übergänge in Molekülen sind dafür verantwortlich, dass elektromagnetische Strahlung in den folgenden Wellenlängenbereichen absorbiert wird?
 - a) IR
 - b) UV
 - c) Sichtbares Licht
 - d) Radiowellen
 - e) Mikrowellen
2. Bei welcher spektroskopischen Methode spielt das gyromagnetische Verhältnis eine Rolle? Welchen Einfluss hat das gyromagnetische Verhältnis dort?
3. Welche grundlegenden Unterschiede weisen Atome und Moleküle im Hinblick auf Methoden der UV-Vis-Spektroskopie auf?
4. Erläutern Sie das *Continuous Wave* – Experiment zur Messung der Kernspinresonanz. Warum wird es mittlerweile kaum mehr eingesetzt?
5. Warum werden in einem Protonen-NMR-Spektrum Signale an unterschiedlichen Stellen beobachtet? Wie ist die Einheit für diese Messung und warum wurde sie gerade so formuliert?
6. Was ist verantwortlich für das Entstehen von Multipllettstrukturen?
Geben Sie je ein Molekül an, in dessen Protonen-NMR-Spektrum keine Multipletts bzw. Multipletts beobachtet werden. Skizzieren und begründen Sie die NMR-Spektren beider Beispiele.
7. Erläutern Sie das Entstehen eines FID in der NMR und den Informationsgehalt.
Wie heißt das Verfahren zur Extraktion der darin enthaltenen Informationen?
8. Welche formale Gemeinsamkeit besitzen die FT-NMR- und die FT-IR-Spektroskopie?
Welche Vorgänge bzw. Prinzipien sind für die Gemeinsamkeit verantwortlich?

Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

9. Berechnen Sie die Resonanzfrequenz eines freien Protons in einem Magnetfeld mit einer magnetischen Flussdichte B von 7 T.

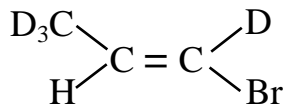
dabei ist $\Delta E = \gamma h B / 2\pi$

und $\gamma(\text{Proton}) = 2,68 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$

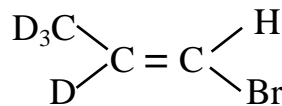
10. Begründen Sie, warum bei einem NMR-Experiment nicht die Resonanzfrequenzen, sondern die chemischen Verschiebungen angegeben werden und warum bei der Messung ein Standard eingesetzt wird.

11. Wie unterscheiden sich die Protonen-NMR-Spektren der folgenden Verbindungen zu einander (mit Begründung)?

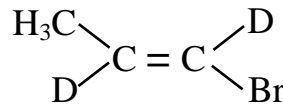
a)



b)



c)



12. Eine Gasmischung enthält Chlor, Kohlendioxid, Krypton, Stickstoff und Stickstoffdioxid. Welche Substanzen werden bei Aufnahme von IR-Spektren erkannt?

13. Warum ist normales Laborglas nicht geeignet als Fenster in einem IR-Spektrometer und nur bedingt geeignet als Küvettenmaterial für die UV-Vis-Spektrometrie?

14. Sie verwenden ein Spektralphotometer und erhalten mit derselben Küvette für unterschiedliche Verdünnungen einer Probe bei 550 nm folgende Extinktionswerte:

unverdünnt: $E_{550 \text{ nm}} = 2,3992$

Verdünnung 1:2:

Verdünnung 1:10:

Wie groß sind die Extinktionen für die verdünnten Lösungen und wie ist das Verhältnis der Lichtintensitäten, die durch die Probenküvette gelangen, zueinander

15. Wozu benötigt man bei einer spektralphotometrischen Messung eine Referenzküvette?

16. Beschreiben Sie den Aufbau eines IR-Gerätes mit einem Gittermonochromator und den eines FT-IR-Spektrometers. Welche Unterschiede ergeben sich für die Messmethode?

Fragen/Aufgaben Instrumentelle Analytik-Spektroskopie

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

17. Welche Substanzgruppen sind farbig? Was ist der molekulare Grund? Nennen Sie jeweils ein Beispiel. Bei welcher Farbe und welcher Wellenlänge etwa absorbiert eine blaue Lösung
18. Sie messen das Absorptionsspektrum einer Substanz und beobachten die langwelligste Bande bei 400 nm.
Welchen Schluss können Sie aus dieser Beobachtung hinsichtlich der Struktur des Moleküls ziehen?
Worum kann es sich bei dem Molekül auf keinen Fall handeln?
19. Begründen Sie, warum das UV-Vis-Spektrum von Molekülen in der Regel aus breiten Absorptionsbanden besteht.
20. Warum messen UV-Spektrometer üblicherweise nur bis zu einer Wellenlänge von nicht kleiner als 190 nm?
21. Warum gibt es Infrarot-Spektrometer mit eingebautem Laser?
22. Sie messen die Absorption einer Proteinlösung bekannter Konzentration bei 200 nm, 280 nm und 500 nm.
Welche Schlüsse können Sie aus dem Ergebnis der Messung bezüglich der Struktur des Proteins ziehen?
23. Warum konnten Sie im Praktikum bei der AAS Kalibrierlösungen verwenden, die sowohl Eisen als auch Kupfer enthielten?
24. Welche Maßnahme wird bei der AAS verwendet, um den Einfluss des von der Flamme ausgehenden Lichts zu minimieren?
Welche Einflüsse würden ohne diese Maßnahme die Messwerte verändern?
25. Welchen Einfluss hat die Bildung von Metalloxiden in der Flamme auf das Messergebnis in der AAS?
Begründen Sie Ihre Antwort.
26. Erläutern Sie die Zellsortierung mit Hilfe von Fluoreszenz.
27. Bei den meisten molekularen Oszillatoren handelt es sich um anharmonische Oszillatoren.
Welcher Unterschied ergibt sich in einem IR-Spektrum gegenüber einem harmonischen Oszillator?
28. Welche Bedingung muss erfüllt sein, damit eine Normalschwingung im IR-Spektrum sichtbar wird?

Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

Geben Sie je ein Beispiel für eine IR-aktive und eine IR-inaktive Normalschwingung für CO₂ an.

29. Warum sind im Fall von wasserstoffbrückegebundenen Systemen breite und intensive Banden im IR-Spektrum zu beobachten?

Wie ändern sich die Banden bei Verdünnung bzw. bei Erhitzen der Probe?

30. Warum werden die CC-Valenzschwingungen bei deutlich geringeren Wellenzahlen beobachtet als die CH-Valenzschwingungen?

31. Erläutern Sie die Signalentstehung in einem FT-IR-Spektrometer.

32. Was passiert bei der Herstellung eines KBr-Presslings (Ablauf und Begründung)?

33. Warum werden keine FT-UV-Spektrometer ähnlich wie FT-IR-Spektrometer gebaut?

Skizzieren Sie die angesprochenen Schwingungsmoden.

Welchen Fall würden Sie im Fall von gasförmigem HCl bzw. NO erwarten?

34. Erläutern Sie das Funktionsprinzip einer Hohlkathodenlampe.

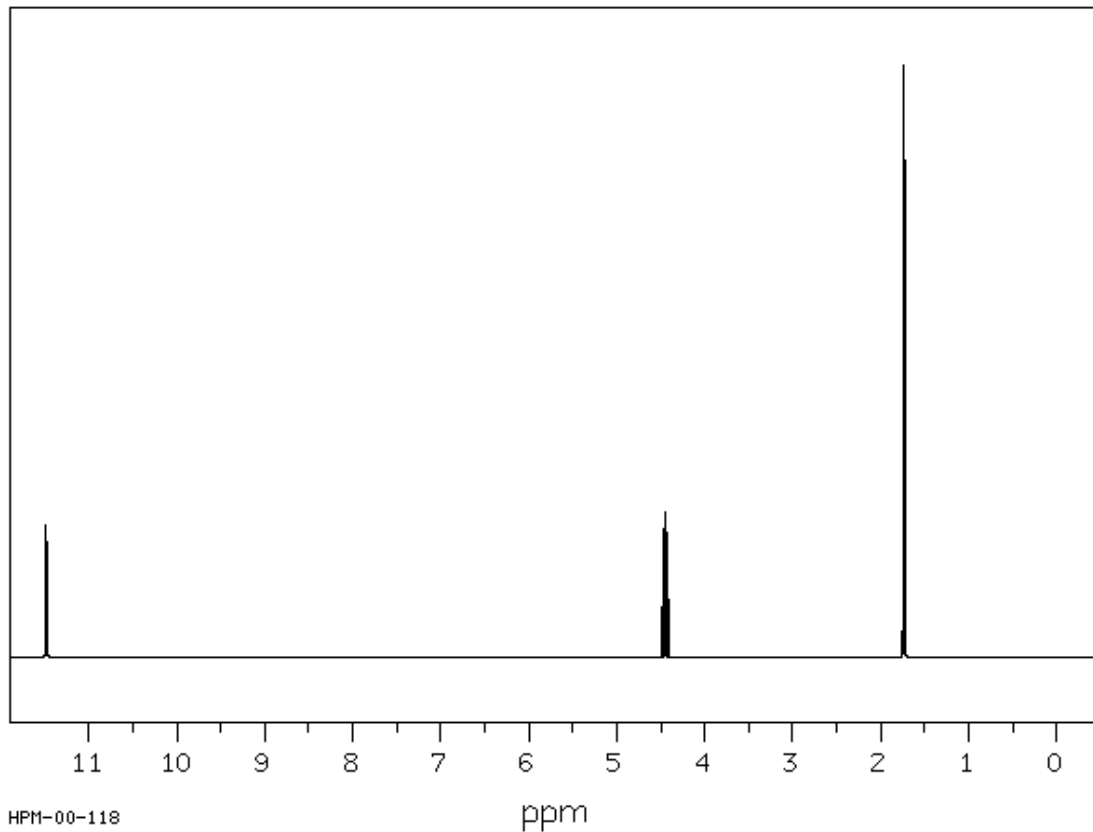
Wie würde das Spektrum einer idealen HKL aussehen?

35. Mit welchen Spektroskopiearten könnten Sie prinzipiell die Bindung von Kohlenmonoxid an Hämoglobin messen (mit Begründung)?

Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

36. Gegeben ist ein Molekül mit der Summenformel $C_3H_5ClO_2$, dessen Protonen-NMR-Spektrum bei einer Trägerfrequenz von 300 MHz folgendes Aussehen hat:



Für die Verschiebungen und Integrale der einzelnen im Spektrum beobachteten Peaks gilt:

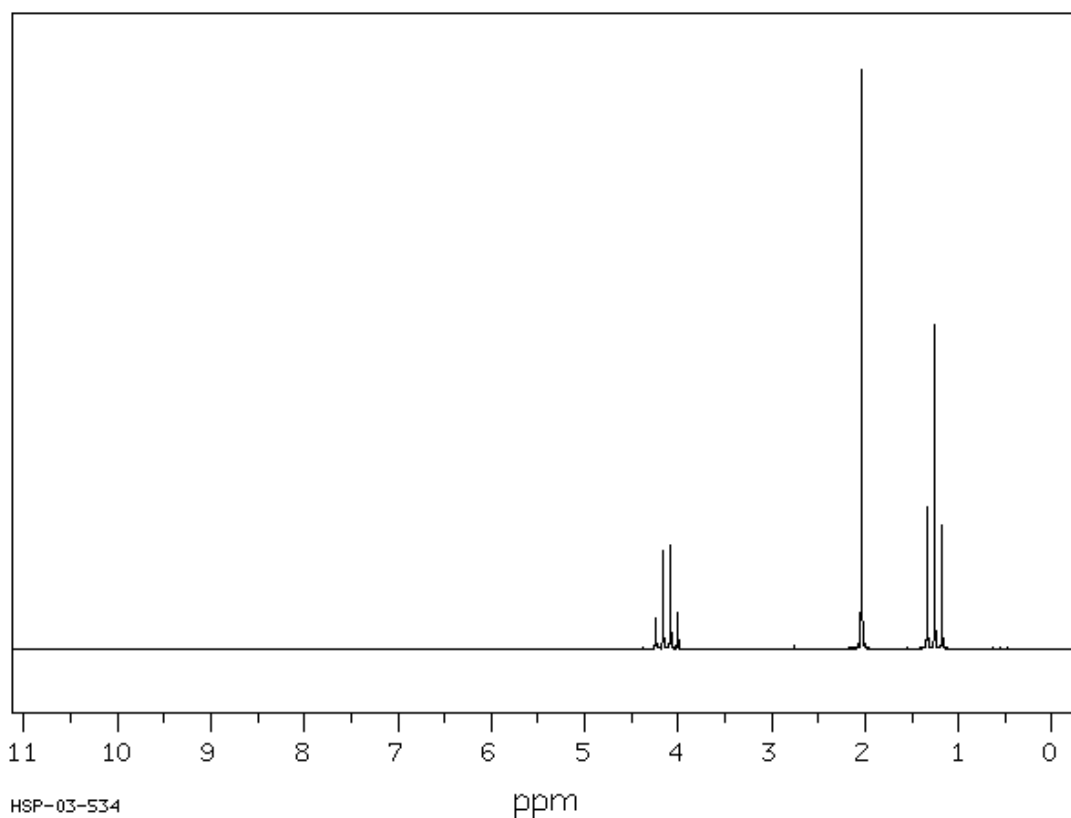
δ [ppm]	Integral [bel. Einheiten]
11.483	678
4.488	84
4.465	254
4.442	259
4.419	89
1.754	1000
1.731	983

Leiten Sie aus den Angaben die Struktur des Moleküls ab und ermitteln Sie die Kopplungskonstante(n).

Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

37. Gegeben ist ein Molekül mit der Summenformel $C_4H_8O_2$, dessen Protonen-NMR-Spektrum bei einer Trägerfrequenz von 89,56 MHz folgendes Aussehen hat:



Für die Verschiebungen und Integrale der einzelnen im Spektrum beobachteten Peaks gilt:

δ [ppm]	Integral [bel. Einheiten]
4.242	72
4.163	230
4.082	252
4.003	87
2.039	1000
1.337	245
1.258	560
1.177	214

Leiten Sie aus den Angaben die Struktur des Moleküls ab und ermitteln Sie die Kopplungskonstante(n).

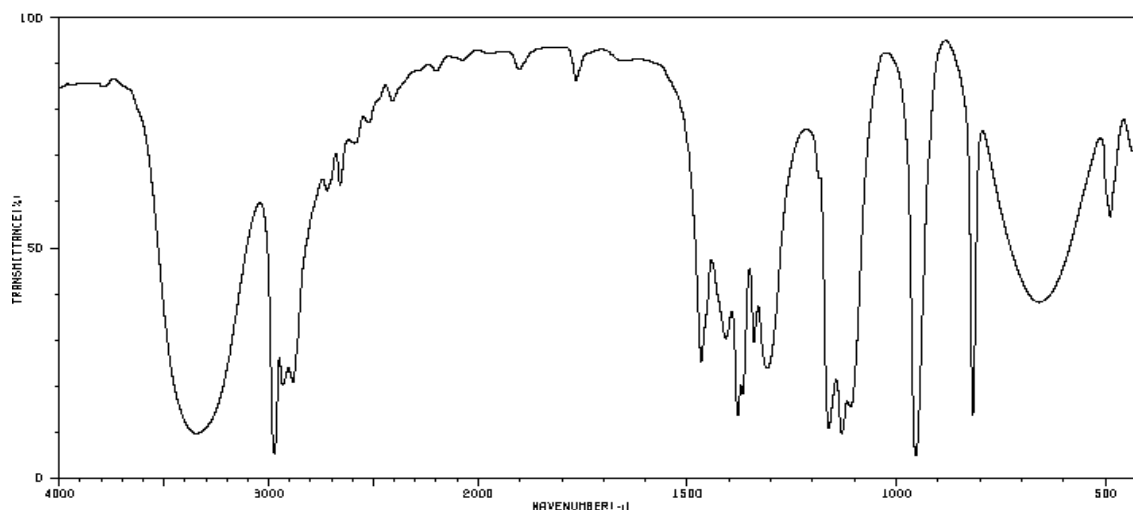
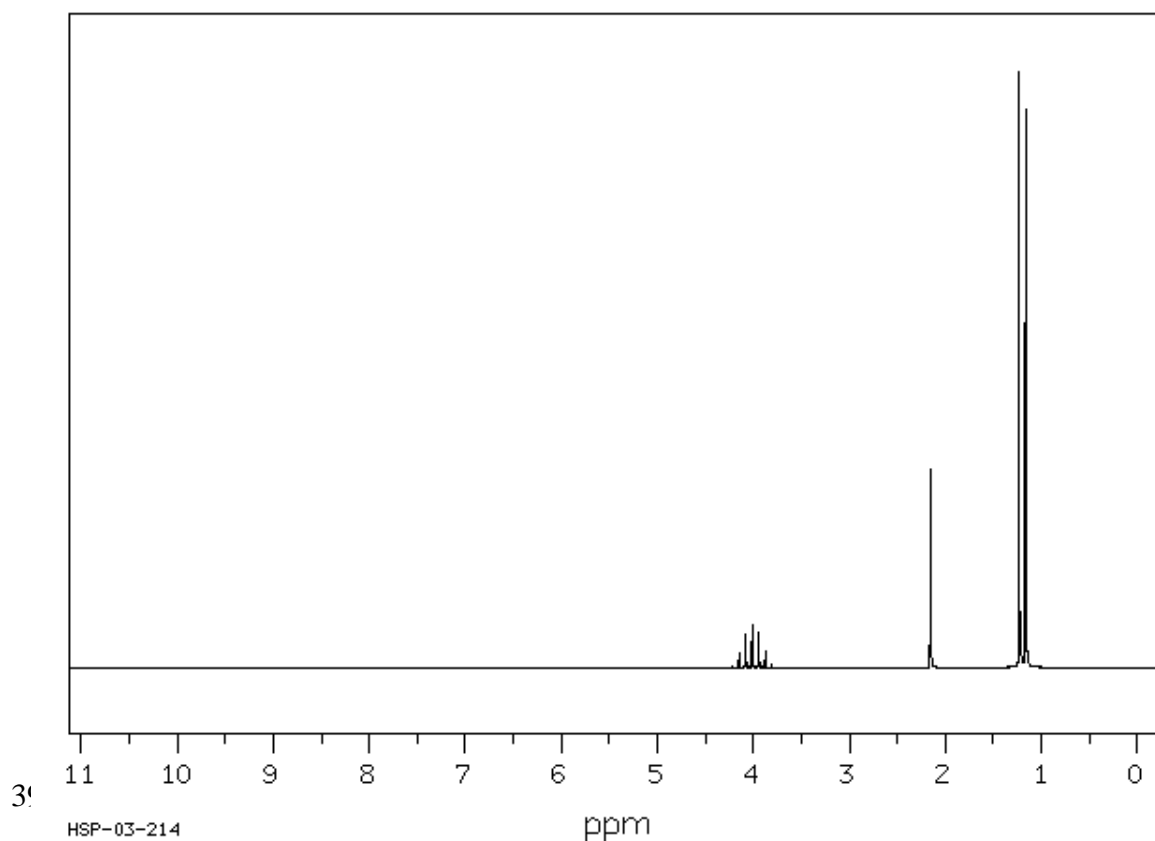
Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

38. Bei den beiden gezeigten Spektren handelt es sich um das $^1\text{H-NMR}$ - (oben) und das IR-Spektrum (unten) einer Substanz mit der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

Bestimmen Sie die Strukturformel der Substanz anhand des NMR-Spektrums und erklären Sie die Multipllettstrukturen.

Nennen Sie Signale, die für die funktionellen Gruppen des Moleküls charakteristisch sind und im IR-Spektrum zu sehen sein sollten.



Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

40. Folgende Begriffe werden zur Charakterisierung von Massenspektrometern verwendet: Auflösung, Empfindlichkeit, Massengenauigkeit. Was versteht man unter diesen Begriffen und welchen Einfluss haben die unterschiedlichen Komponenten auf diese Messgrößen?
41. Was versteht man unter der Isotopenverteilung eines Peptids?
Skizzieren Sie die Isotopenverteilung eines Peptids mit 10 Kohlenstoffatomen. Tragen Sie in die Skizze die Lage für die monoisotopische und die isotopengemittelte Masse ein.
Wie hängt die benötigte Auflösung vom Ladungszustand des Moleküliions ab?
42. Welche Komponente eines Massenspektrometers ist entscheidend für die Messbarkeit eines Biopolymers?
Welche Methode(n) schlagen Sie für die Messung folgender Proben vor:
a) Reines Peptid mit 15 Aminosäuren
b) Reines Protein mit 30 kDa
c) Gemisch von mehr als 20 Proteinen mit Molekulargewichten zwischen 10 kDa und 80 kDa.
Liefen Sie eine stichpunktartige Begründung für Ihre Vorschläge und erläutern Sie die Signale der jeweiligen gemessenen Ionen.
43. Bestimmen Sie die molekulare Masse eines kleinen Proteins anhand folgender Angaben, die aus einem Elektrosprayspektrum (*positive mode*) erhaltenen wurden:
 $(m/z)_1 = 1474.71$, $(m/z)_2 = 1658.83$, $(m/z)_3 = 1895.62$, $(m/z)_4 = 2211.24$.
44. Worauf beruht die Auftrennung von Ionen im Falle eines Flugzeitanalysators, eines magnetischen Sektorfelds und eines Quadrupolanalysators?
45. Beschreiben Sie die Wirkungsweise folgender Detektoren in Stichpunkten und geben Sie an, wozu Sie eingesetzt werden können:
a) Sekundärelektronenvervielfachung
b) Photodiode
c) Photomultiplier
46. Sie analysieren eine Probe mit einer sehr geringen Konzentration eines Analytmoleküls. Die Amplitude des massenspektrometrischen Signals entspricht ungefähr dem Rauschpegel des Spektrums, falls Sie unter bestimmten Bedingungen ein einzelnes Spektrum aufnehmen.
Was versteht man unter dem Rauschpegel eines Spektrums?
Welche Konsequenz hat die beschriebene Situation für die Beobachtbarkeit des Analytmoleküls?
Welche experimentelle Maßnahmen können Sie ergreifen, um für das S/N-Verhältnis des Signals den Wert 10 erreicht?

Fragen/Aufgaben *Instrumentelle Analytik-Spektroskopie*

Prof. M. Schrader (Die Fragen vertiefen verschiedene Teile der Vorlesung, müssen aber nicht dem Umfang der Gebiete in der Klausur entsprechen und sind auch nicht als vollständig anzusehen)

47. Was versteht man unter Fragmentierung in der Massenspektrometrie? Nennen Sie je eine Messaufgabe, bei der die Fragmentierung vorteilhaft bzw. nachteilig ist.
48. Bei dem nachfolgenden Ausschnitt aus einem Massenspektrum handelt es sich um Daten, die mit einem ESI-Tof-Gerät im *positive mode* aus angesäuerter Lösung aufgenommen wurden. Bestimmen Sie die molekulare Masse des Moleküls, die der Peakgruppe zu Grunde liegt.

b

