

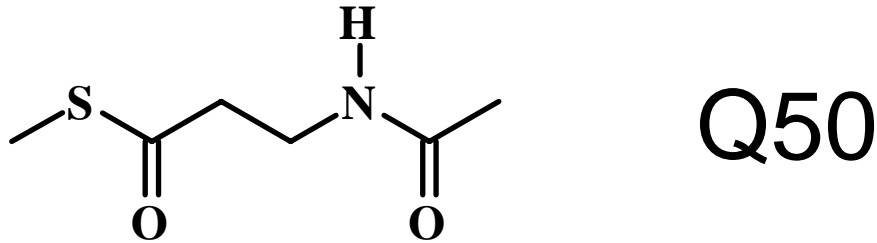
**Schriftliche Prüfung 2. Vordiplom
Frühling 2003****D – ANBI/BIOL**

Vorname:..... Name:.....

- ◆ Jede Aufgabe wird separat bewertet. Die maximal erreichbare Punktzahl beträgt **36**. Die Maximalnote wird mit mindestens **30** Punkten erreicht.
- ◆ Zeit: **60 Minuten**. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein!
- ◆ 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 an.
- ◆ Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben. Die Aufgabenstellung ist ebenfalls einzureichen.
- ◆ Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!

Aufgabe 1 10 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung Q50 mit der relativen Molmasse $M_r = 161$. Sie weist folgende Konstitution auf:



Zusätzlich zum gewöhnlichen ^1H -NMR-Spektrum (Spektrum A) finden Sie ein zweites ^1H -NMR-Spektrum (Spektrum B), das nach einer Vorbehandlung der Probe aufgenommen wurde: Die Lösung der Substanz Q50 in CDCl_3 wurde mit einer grossen Menge D_2O während einigen Stunden geschüttelt. Danach wurde die wässrige Phase abpipettiert. Mit der verbleibenden Lösung wurde das Spektrum B aufgenommen.

Einige Hinweise zu den Spektren:

Im Massenspektrum von Q50 sind ausschliesslich einfach positiv geladene Ionen sichtbar.

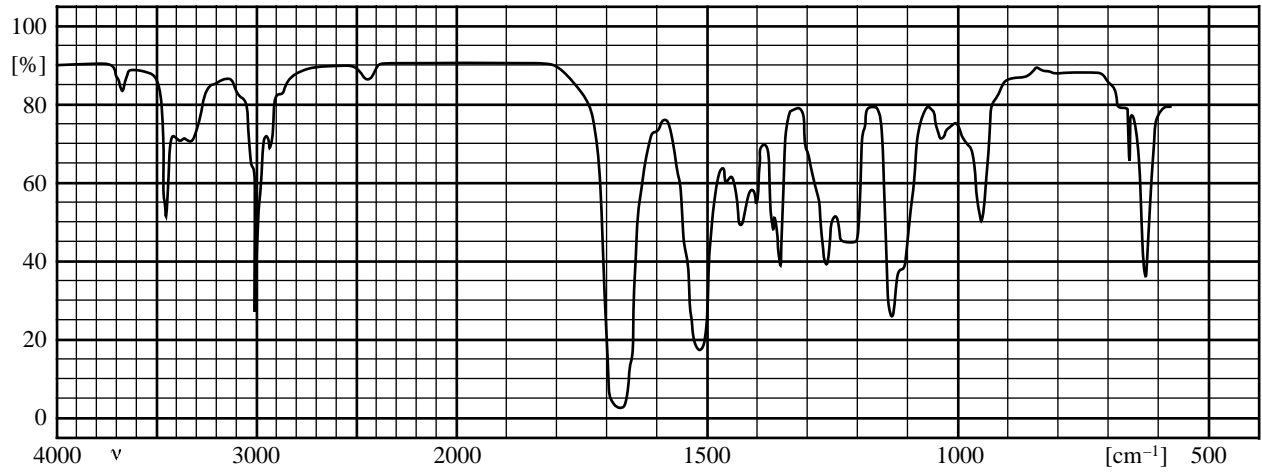
Die Kopplungen der amidartigen N–H-Protonen mit anderen Protonen sind im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar, wenn der Abstand zu den Kopplungspartnern höchstens 3 Bindungen beträgt.

Amidartige N–H-Protonen koppeln mit dem benachbarten ^{14}N -Kern. Dadurch wird das Signal dieser Protonen im ^1H -NMR-Spektrum stark verbreitert und ihre Feinstruktur ist dadurch nicht mehr sichtbar. Dieser Effekt hat keinen Einfluss auf andere Protonen.

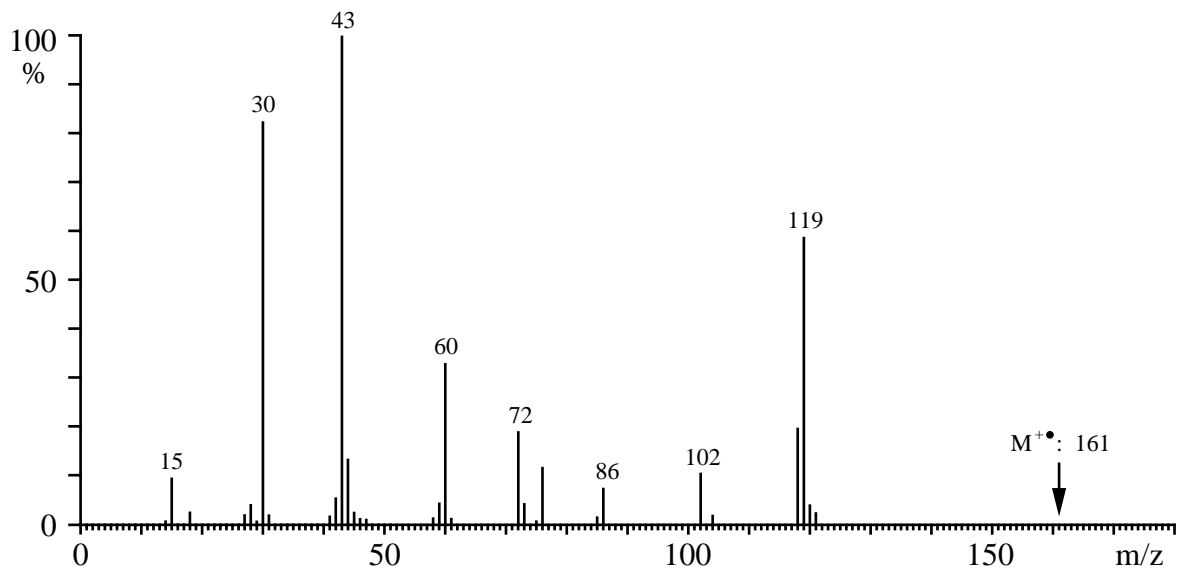
- Rationalisieren Sie den Basispeak $m/z = 43$ im Massenspektrum! Nehmen Sie dazu die Fragmentierungsregeln zur Hilfe!
- Nennen Sie mindestens zwei eindeutige Argumente, dass das Fragment mit $m/z = 43$ im Massenspektrum kein Schwefelatom enthält!
- Erklären Sie die Unterschiede zwischen den beiden ^1H -NMR-Spektren A und B! Was hat die Behandlung mit D_2O bewirkt? Zeichnen Sie die Strukturformel der Verbindung Q50 nach der Behandlung! Rationalisieren Sie die Kopplungsmuster vor und nach der Behandlung!
- Im Vergleich zu anderen Carbonylverbindungen erscheint die Bande bei 1670 cm^{-1} relativ breit, besonders an der Spitze. Was für einen Grund könnte diese Verbreiterung haben?
- In den ^1H -NMR-Spektren finden Sie bei 7.3 ppm ein kleines Signal. Es stammt vom Lösungsmittel. Wie kommt dieses Signal zustande?

IR: Perkin-Elmer Modell 125
aufgenommen in CHCl_3
Schichtdicke 0.1 mm

Q50



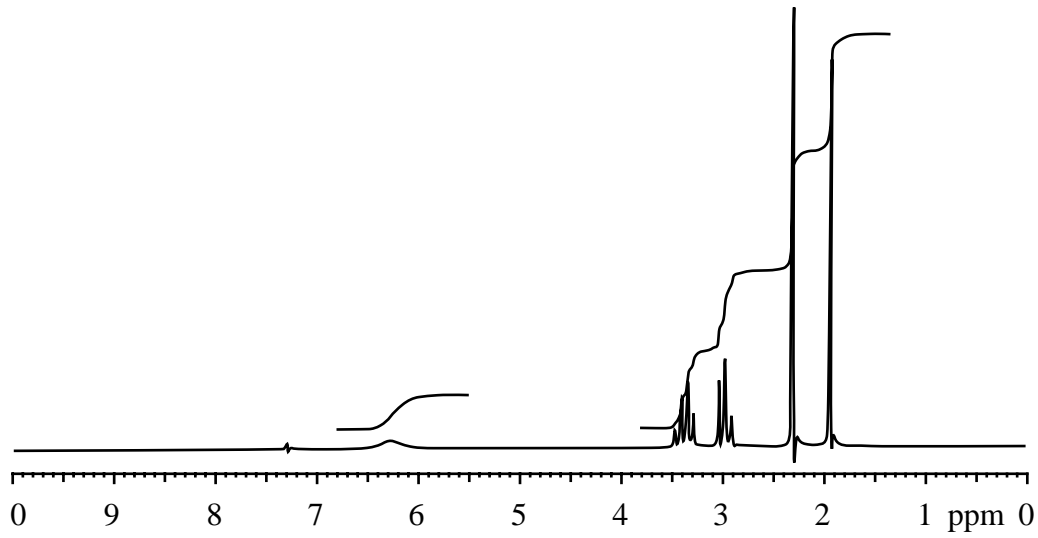
MS: EI, 70 eV



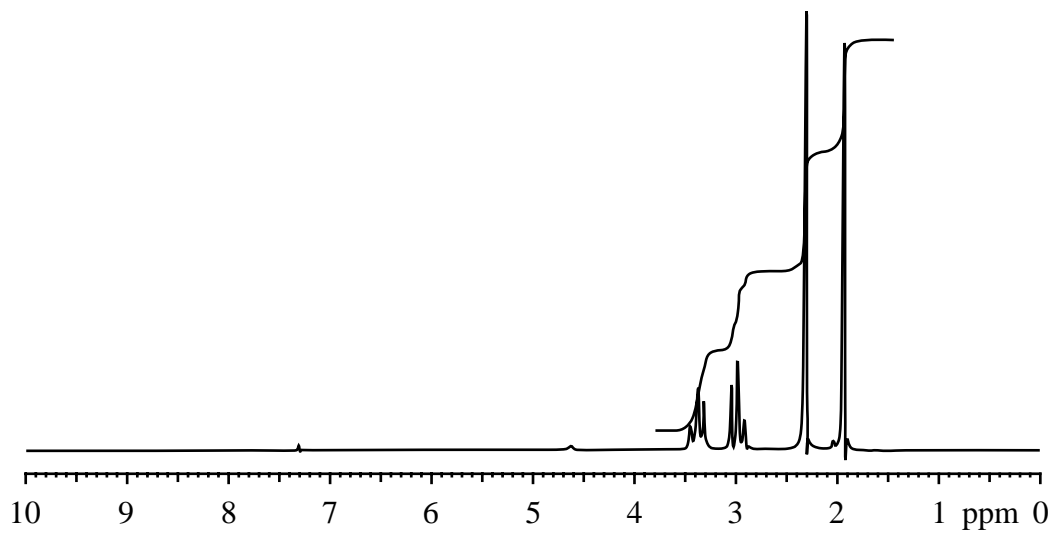
$^1\text{H-NMR}$: 60 MHz, aufgenommen in CDCl_3

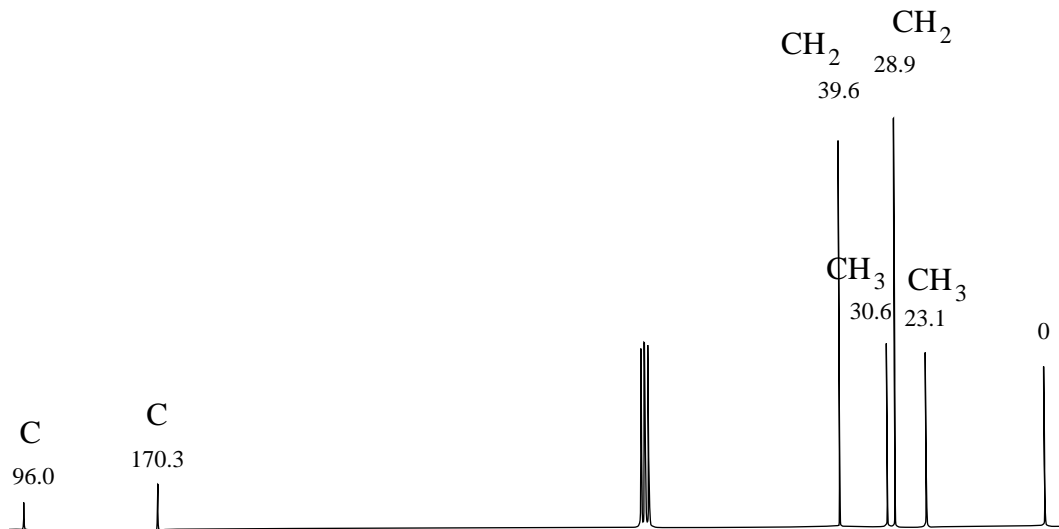
Q50

Spektrum A



Spektrum B

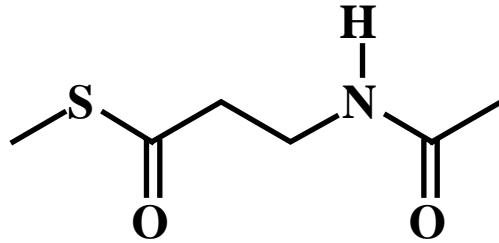


^{13}C -NMR:**Q50**50 MHz, breitbandenkoppelt, aufgenommen in CDCl_3 

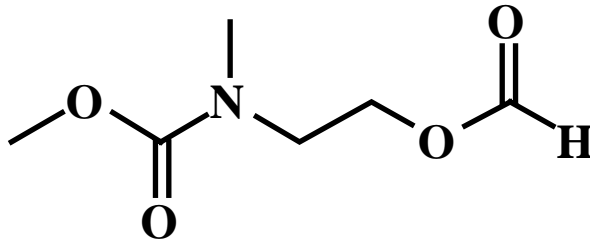
Aufgabe 2 8 Punkte

Für die Verbindung Q50 werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen.

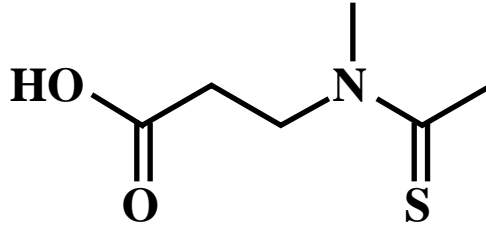
Q50



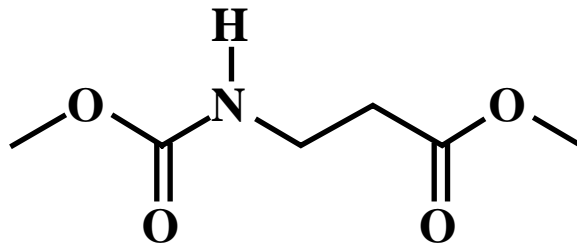
①



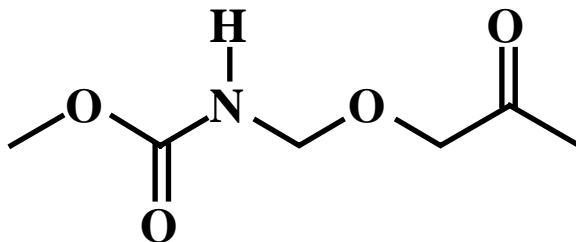
②



③



④



Aufgabe 3 6 Punkte

Das Regenwasser im Zentrum der Stadt Zürich weist oftmals grössere Konzentrationen an Säuren auf, besonders nach einer längeren niederschlagsfreien Periode. Der pH-Wert liegt deutlich unter 7. Dafür sind hauptsächlich die unten aufgeführten Mineralsäuren verantwortlich, die ihren Ursprung in den Abgasen von Fahrzeugen, Kehrlichtverbrennungsanlagen, Raumheizungen und anderen Quellen haben. Es finden sich auch kleine Mengen an organischen Säuren im Regenwasser.

Sie haben die Aufgabe, die genannten Säuren quantitativ zu bestimmen. Die Kohlensäure H_2CO_3 stammt aus gelöstem CO_2 und kann nicht als Schadstoff bezeichnet werden. Auf ihre Bestimmung kann notfalls verzichtet werden.

Säuren im Regenwasser:

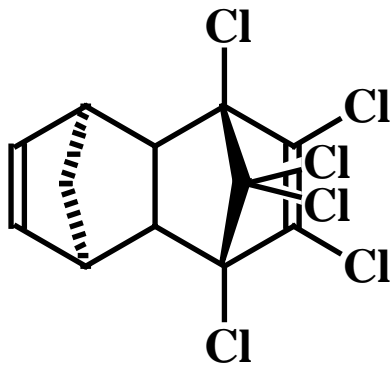
HCl HNO_3 HNO_2 H_2SO_4 H_2SO_3 H_2CO_3

Oxalsäure	HOOC-COOH
Malonsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$
Bernsteinsäure	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
Ameisensäure	H-COOH
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{-COOH}$

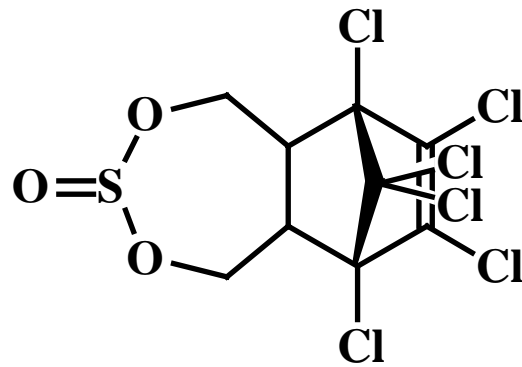
- Schlagen Sie eine Methode zur Trennung und Quantifizierung der Säuren vor! Welchen Detektor setzen Sie ein?
- Ist eine Vorbehandlung des Regenwassers notwendig?
- Können Sie alle aufgeführten Säuren in einem einzigen Analysengang quantifizieren?

Aufgabe 4 12 Punkte

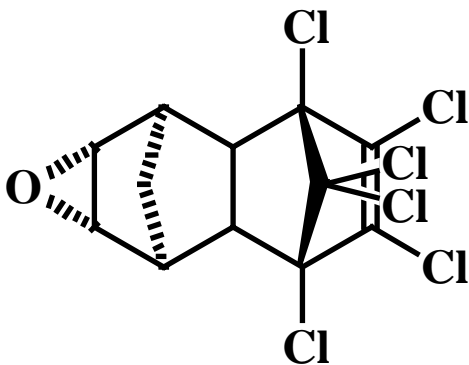
In jüngster Zeit wurden bei Routineuntersuchungen in einer Grundwasserfassung zur Produktion von Trinkwasser erhöhte Konzentrationen von chlorierten Kohlenwasserstoffen festgestellt. In unmittelbarer Nähe der Fassung befindet sich ein ehemaliger Produktionsbetrieb, in dem bis 1963 die unten dargestellten Insektizide in grossen Mengen hergestellt wurden.



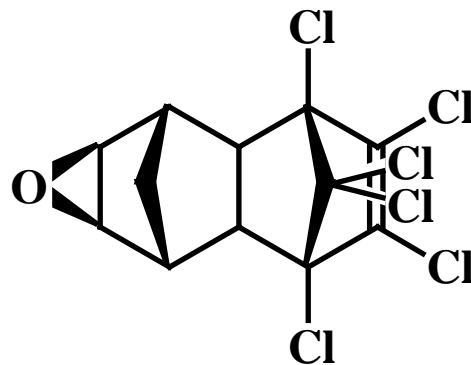
Aldrin



Endosulfan



Dieldrin



Endrin

Es besteht der Verdacht, dass Rückstände der Produktion, die möglicherweise illegal auf dem Werksgelände oder in seiner Umgebung deponiert wurden, ins Erdreich eingedrungen sind und nun das Grundwasser erreicht haben.

Sie haben die Aufgabe, die vier genannten Substanzen im Trinkwasser und im Erdreich der ehemaligen Produktionsstätte nachzuweisen und zu quantifizieren. Dazu steht Ihnen je ein Gramm der reinen Insektizide zur Verfügung. In der Literatur haben Sie auch eine Methode zur Trennung der fraglichen Substanzen gefunden (nächste Seite). Sie haben die Säule DB-5.625 beschafft und können damit die Methode nachvollziehen.

European Red List Semivolatiles

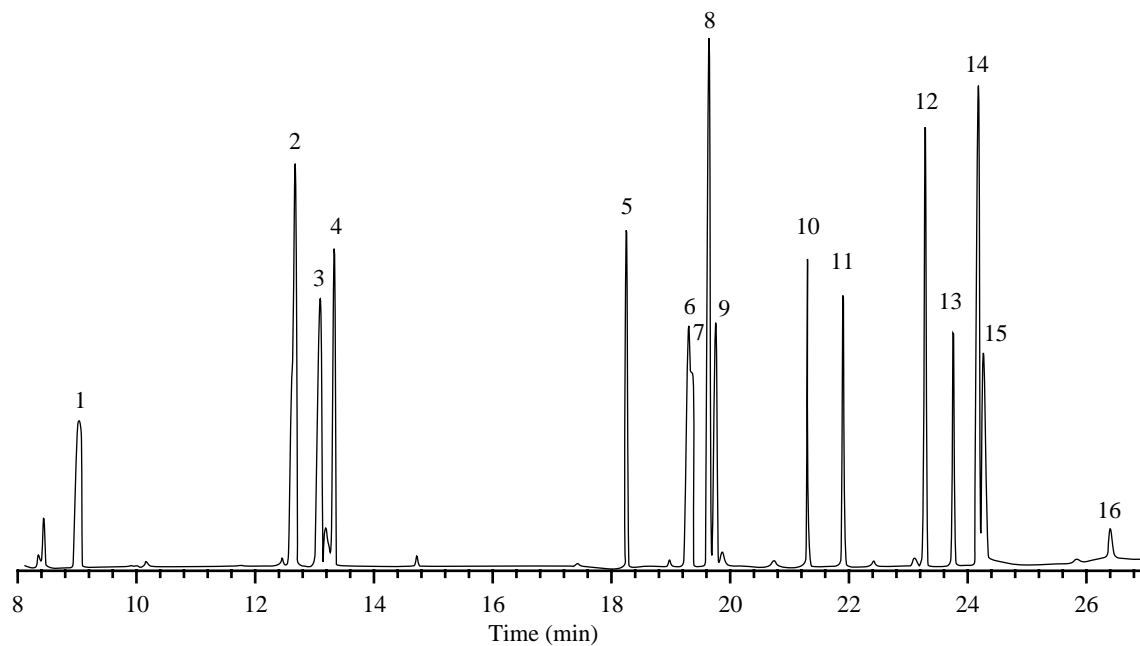
Column: DB-5.625
30 m length, 0.025 mm i.d., 0.5 µm film

Carrier: Helium at 35 cm/s, measured at 40° C

Oven: 40° C for 2 min
40° - 325° C at 12°/min
325° C for 2 min

Injector: splitless, 250° C
1 µl of 50-100 ng/µl standards in methanol

Detector: mass selective, 280° C transfer line
full scan at m/z 35 - 400



1	Chlorotoluene	9	Lindane
2	1,2,4-Trichlorobenzene	10	Malathion
3	Hexachlorobutadiene	11	Aldrin
4	Dichlorvos	12	Endosulfan
5	Trifluralin	13	Dieldrin
6	Simazine	14	Endrin
7	Atrazine	15	p,p'-DDT
8	Pentachlorophenol	16	Azinphos methyl

- a) Wie würden Sie die gegebene Methode auf Ihr spezielles Trennproblem ausrichten? Sehen Sie Möglichkeiten, Verbesserungen vorzunehmen? Welche? Was versprechen Sie sich von den jeweiligen Veränderungen? Welche Schwierigkeiten würden Sie sich möglicherweise dadurch einhandeln?
- b) Sie besitzen keinen massenselektiven Detektor. Schlagen Sie einen anderen Detektor vor! Begründen Sie Ihre Wahl! Bei welchen Schwierigkeiten würden Sie dennoch die Beschaffung des teuren Massenspektrometers erwägen? Was sind die besonderen Vorteile eines massenselektiven Detektors in der gegebenen Situation?
- c) Sie erwarten Konzentrationen von einigen Mikrogramm Insektizid pro Liter Trinkwasser. Wie isolieren Sie die Insektizide aus dem Wasser? Kann man allenfalls das Trinkwasser ohne Aufarbeitung direkt in den Gaschromatographen einspritzen? Wie sehen Sie die Chancen, mit einer HPLC-Methode zum Ziel zu gelangen?
- d) Sie erwarten Konzentrationen von einigen Milligramm Insektizid pro Kilogramm Erdreich. Schlagen Sie Methoden vor, die Erdprobe aufzuarbeiten und die Insektizide zu quantifizieren! Welche Schwierigkeiten erwarten Sie? Würden Sie eine HPLC-Methode vorziehen?

