

**Schriftliche Prüfung 2. Vordiplom  
Frühling 2004****D – CHAB/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!

Bitte Legi offen deponieren  
(Präsenzkontrolle)

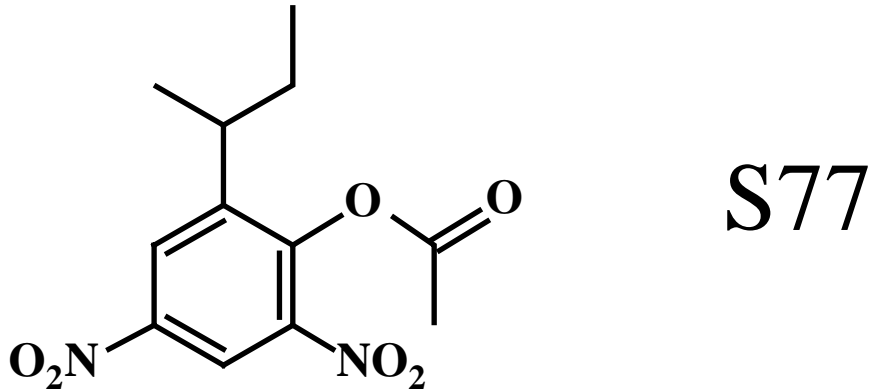
Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein.

Wir bitten Sie um Fairness  
Disziplinarverordnung RSETH 361.1

Viel Erfolg

### Aufgabe 1 6 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung **S77**. Sie weist folgende Konstitution auf:



Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 282$ .

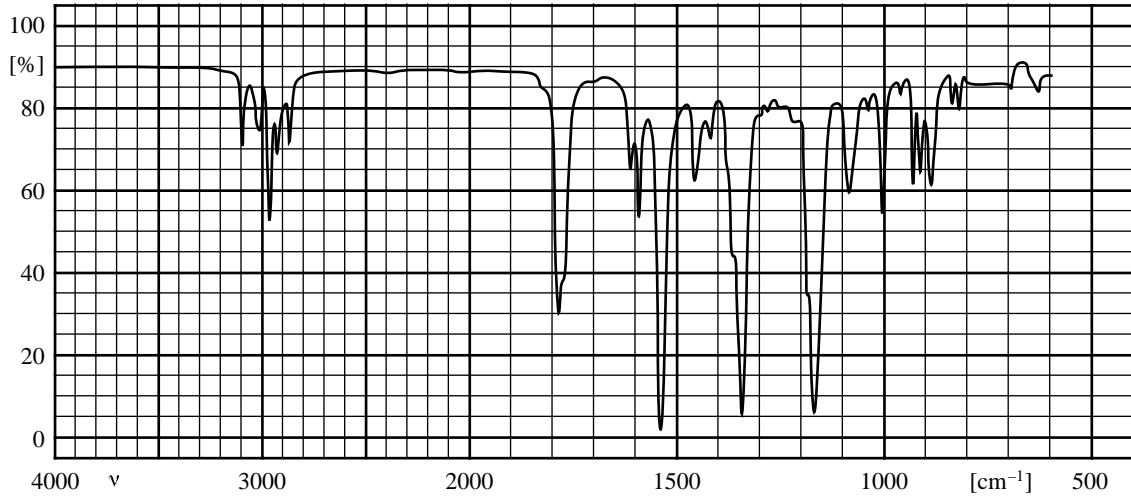
Einige Hinweise zu den Spektren:

Beachten Sie die Skala des Massenspektrums. Sie reicht nur von 0-10 %. Der Basispeak ist also wesentlich höher als gezeigt.

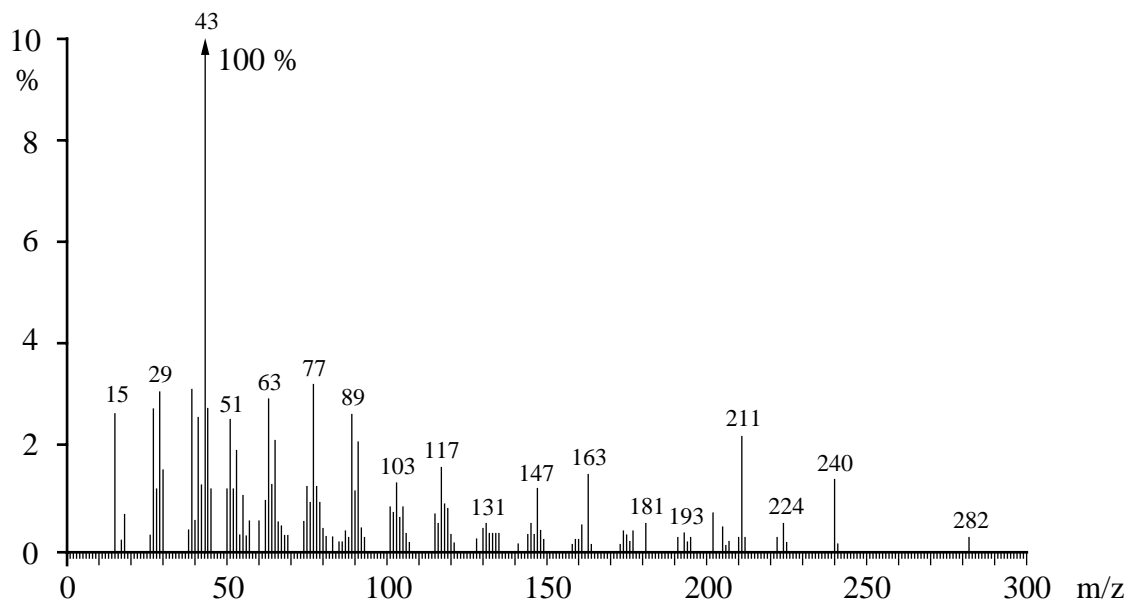
- Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Nehmen Sie dazu mindestens zwei Fragmentierungsregeln zu Hilfe.
- Die Bande zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$  gehört zur Streckschwingung der C=O-Gruppe. Oftmals ist diese Bande die stärkste im Spektrum. In diesem Fall hingegen wird sie von der Bande bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  übertroffen, die zur asymmetrischen N=O-Streckschwingung der Nitrogruppen gehört. Erklären Sie die grosse Intensität der Bande.
- Stellen Sie sich vor, Sie müssten die Struktur von **S77** anhand der Spektren aufklären. Sie vermuten, dass **S77** ein Bromatom enthält. Nennen Sie ein Argument, das dagegen spricht.

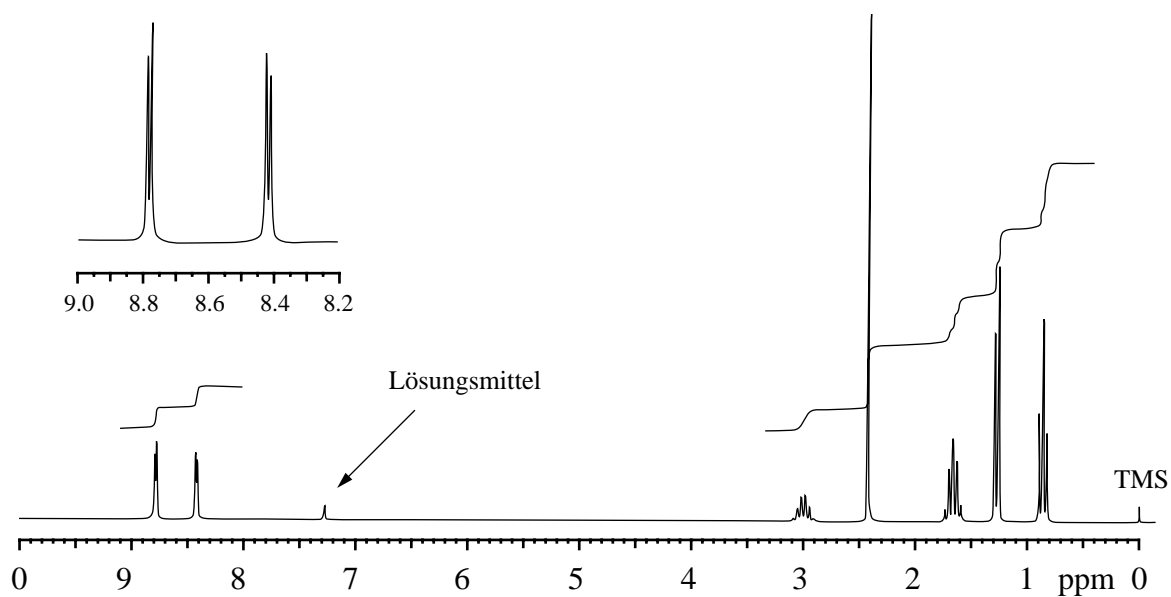
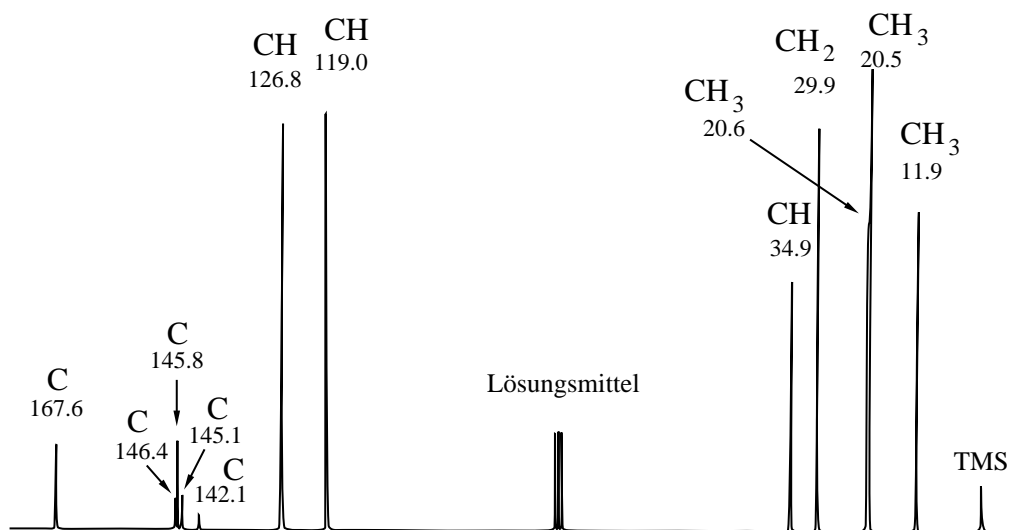
**IR:** Perkin-Elmer Modell 125  
aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$ , Schichtdicke 0.1 mm

**S77**



**MS:** EI, 70 eV

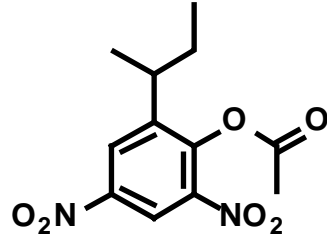


**$^1\text{H-NMR}$ :****S77**200 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  **$^{13}\text{C-NMR}$ :****S77**50 MHz, protonen-breitbandentkoppelt, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ 

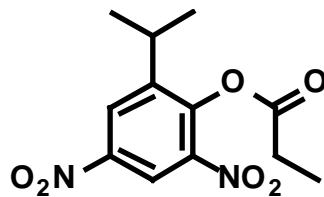
## Aufgabe 2 8 Punkte

Für die Verbindung **S77** werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen.

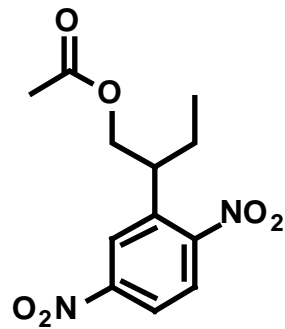
**S77**



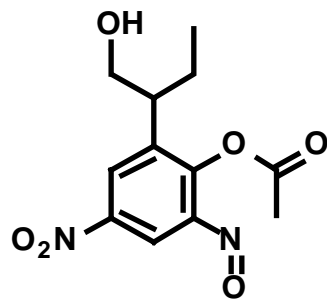
①



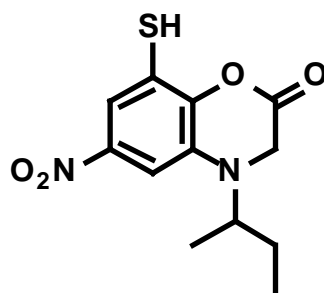
②



③

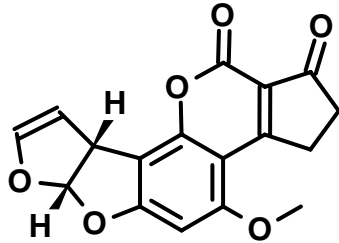


④

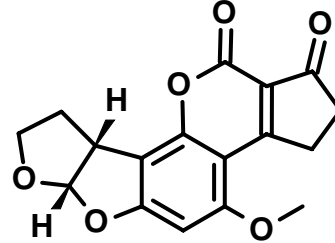


### Aufgabe 3 12 Punkte

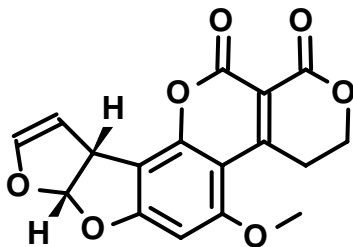
Aflatoxine sind eine Gruppe von etwa 20 Toxinen, die von Schimmelpilzen der Gattung *Aspergillus* gebildet werden. Vier der wichtigsten Aflatoxine haben folgende Strukturen:



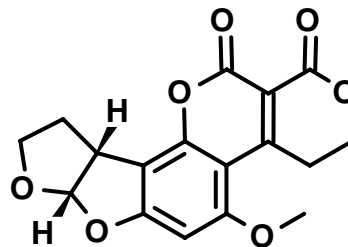
Aflatoxin B1



Aflatoxin B2



Aflatoxin G1



Aflatoxin G2

Aflatoxine sind die stärksten krebserregenden Substanzen natürlichen Ursprungs. Sie können hauptsächlich in Getreide, Gewürzen, Nüssen und Feigen gebildet werden. Für Aflatoxine in Lebensmitteln besteht ein gesetzlicher Höchstwert von wenigen  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Sie haben die Aufgabe, die Konzentration der Aflatoxine B1, B2, G1 und G2 in gemahlene Erdnüssen zu bestimmen.

Die Aflatoxine B1, B2, G1 und G2 haben folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt:  $230^\circ\text{C} - 289^\circ\text{C}$

Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$ :  $350\text{ nm} - 360\text{ nm}$

molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon$ :  $16400 - 21000$

löslich in Aceton, Acetonitril, Benzol, Chloroform, Methanol

schwerlöslich in Wasser, Hexan

Fluoreszenz: Anregung bei  $365\text{ nm}$ , Emission bei  $440\text{ nm}$

Folgendes Material steht Ihnen zur Verfügung:

- 20 kg gemahlene Erdnüsse
- Mörser, Mixer, Glaswaren
- übliche Lösungsmittel und Reagenzien
- Je 1 mg der Aflatoxine B1, B2, G1, G2

- Immunoaffinitätssäulen zur hoch spezifischen Bindung der Aflatoxine B1, B2, G1, G2. Angaben des Herstellers: Monoklonale Antikörper gegen die Aflatoxine sind kovalent an ein inertes Trägermaterial gebunden (stationäre Phase). Als mobile Phase kann nur Wasser verwendet werden. Der maximal mögliche Anteil an organischen Lösungsmitteln beträgt 5 %. Ein grösserer Anteil würde die Bindungsfähigkeit der Antikörper kompromittieren. Wird zum Beispiel reines Methanol auf die Säule gegeben, denaturieren die Antikörper und verlieren ihre Bindungsfähigkeit vollständig und permanent. Eine Säule kostet Fr. 20.--.
- Gaschromatograph mit den Detektoren FID, ECD, WLD und den üblichen Säulen
- HPLC-Anlage mit den Detektoren UV/VIS, Brechungsindex, Fluoreszenz und den üblichen Säulen
- CE-Apparatur mit den Detektoren UV/VIS, Brechungsindex, Fluoreszenz

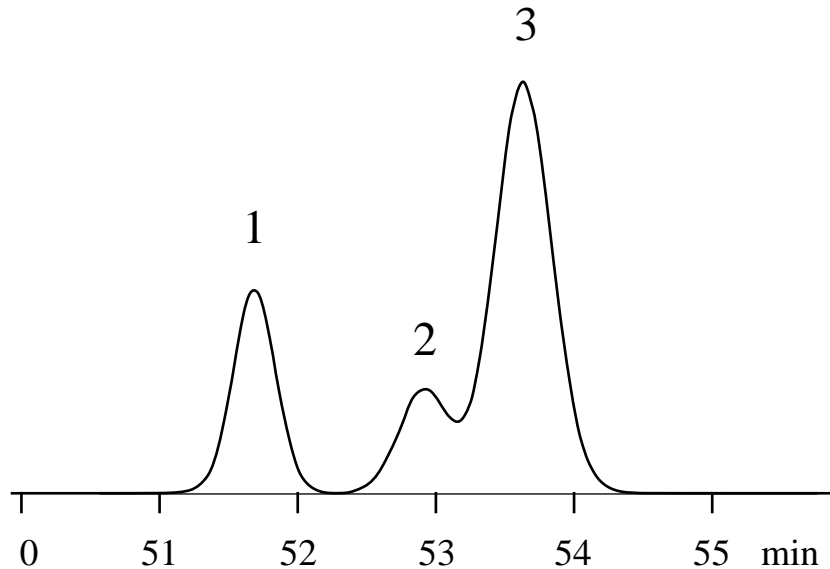
Fragen:

- a) Entwerfen Sie eine Methode zur Extraktion und der anschliessenden Reinigung der Aflatoxine aus den gemahlten Erdnüssen. Geben Sie eine detaillierte Anleitung. Begründen Sie die einzelnen Schritte.
- b) Beschreiben Sie ein möglichst geeignetes chromatographisches System zur Trennung und Detektion der vier Aflatoxine B1, B2, G1, G2. Begründen Sie die Eignung der einzelnen Komponenten. Falls mehrere Detektoren geeignet sind, welcher bietet die meisten Vorteile?
- c) Wie bestimmen Sie die Konzentration der vier Aflatoxine in den Erdnüssen? Welche Art der Kalibration ist geeignet? Begründen Sie Ihre Ansicht.
- d) Stellen Sie sich vor, Sie seien im Besitz des Massen-, und des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Aflatoxins B1. Könnten Sie die Unterschiede zu den entsprechenden Spektren des Aflatoxins G1 vorhersagen? Wenn ja, nennen Sie die Unterschiede. Wenn nein, begründen Sie, warum es nicht möglich ist. Geben Sie eine Antwort für jedes der beiden Spektren.

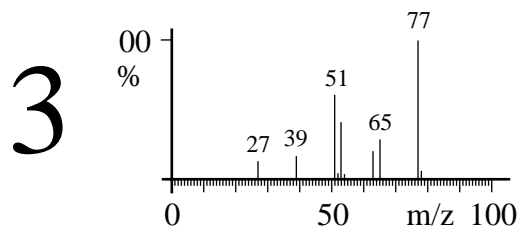
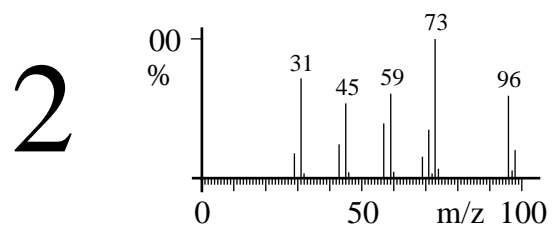
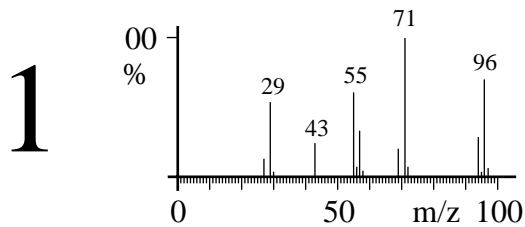


### Aufgabe 4 4 Punkte

Sie haben die Aufgabe, die Konzentration von drei Substanzen in einem Gemisch zu bestimmen. Es ist Ihnen gelungen, ein Trennsystem zu finden und zu optimieren, das die drei Substanzen von allen anderen separieren kann. Das Resultat sehen Sie in untenstehendem Gaschromatogramm.



Zur Detektion wurde der totale Ionenstrom (TIC) eines Massenspektrometers verwendet. Die drei Substanzen, bezeichnet mit 1, 2 und 3, weisen folgende Massenspektren im Bereich unterhalb von  $m/z=100$  auf:



- Schätzen Sie die Auflösung zwischen den Substanzen 2 und 3 im Chromatogramm ab.
- Die Auflösung zwischen den Substanzen 2 und 3 ist für die Bestimmung ihrer Konzentration ungenügend. Schlagen Sie Massnahmen vor, die eine Quantifizierung ohne wesentlichen Mehraufwand ermöglichen.

**Aufgabe 5 6 Punkte**

Bei üblichen gaschromatographischen Trennungen mit apolarer stationärer Phase zeigen polare Aldehyde und Ketone oft stark verbreiterte, asymmetrische Peaks. Man kann sich mit einer Derivatisierung durch PFBHA oder DNPH behelfen, mit der die Polarität erniedrigt werden kann. Der Zeitaufwand durch die Derivatisierung ist allerdings erheblich.

Sie haben die Aufgabe, ein Gemisch von ausschliesslich polaren Aldehyden zu trennen.

- a) Beschreiben Sie ein alternatives Trennsystem, um eine Derivatisierung zu vermeiden. Welchen Detektor setzen Sie ein?
- b) Aldehyde können in sauren Lösungen unter Bildung von Acetalen zu leicht hydrolysierbaren Polymeren reagieren. Schlagen Sie ein Analysensystem vor, mit dem Sie die Acetal-Polymere voneinander trennen und ihre Molmasse bestimmen können. Wie kalibrieren Sie das System bezüglich Molmasse?