

Schriftliche Prüfung 2. Vordiplom / BSc Herbst 2004

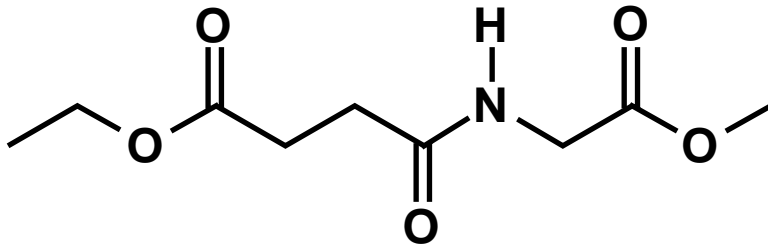
D – CHAB/BIOL

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.
- ◆ 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 **Q15**. Sie weist folgende Konstitution auf:



Q15

Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 217$.

Einige Hinweise zu den Spektren:

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.

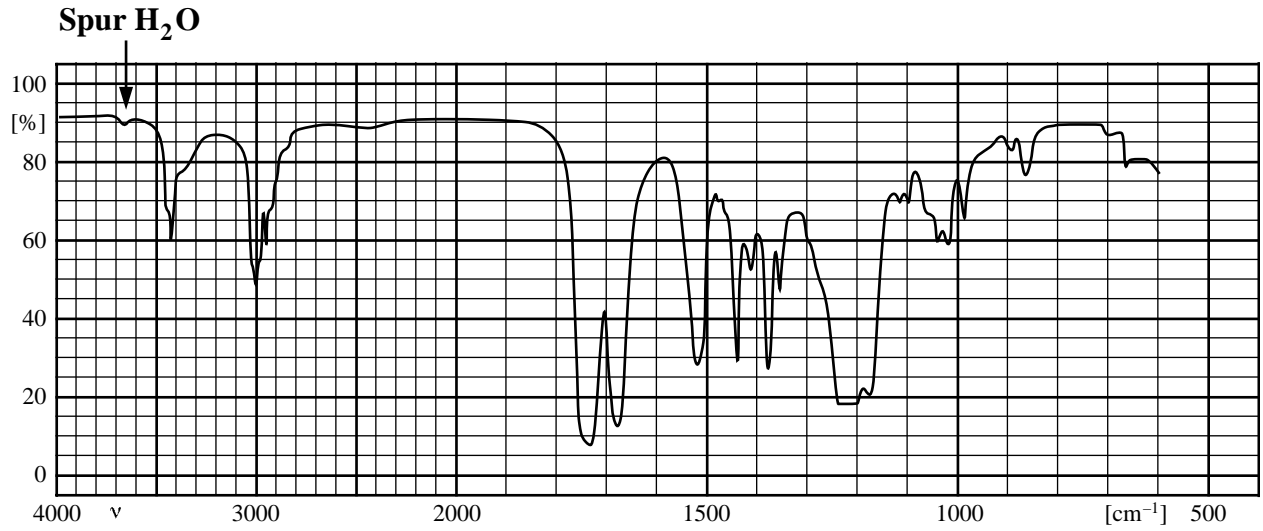
Amidartige N–H-Protonen koppeln mit dem benachbarten ^{14}N -Kern. Dadurch wird das Signal dieser Protonen im ^1H -NMR-Spektrum stark verbreitert, und die Feinstruktur ist dadurch nicht mehr sichtbar. Dieser Effekt hat keinen Einfluss auf andere Protonen.

Das Signal des amidartigen Protons der Verbindung **Q15** erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei 6.3 ppm.

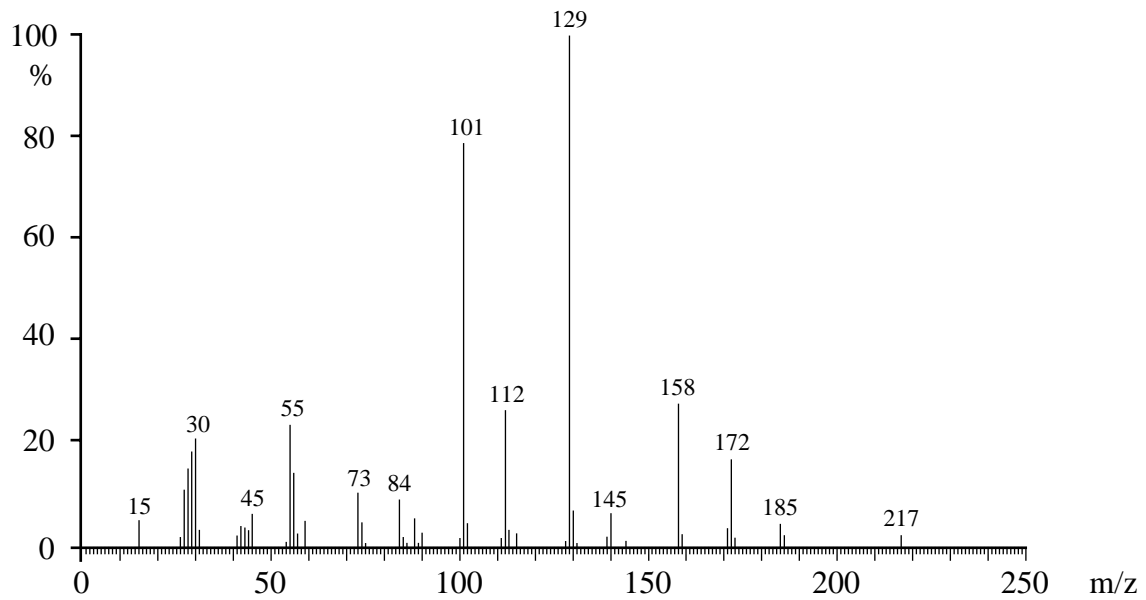
- Erklären Sie die beiden intensivsten Signale im Massenspektrum. Nennen Sie die Regeln, die die Entstehung der entsprechenden Ionen stützen.
- Im IR-Spektrum erkennt man oberhalb 3200 cm^{-1} im Bereich der N–H-Streckschwingungen mindestens drei überlagerte Banden. Spekulieren Sie, warum nicht eine einzige schmale Bande erscheint.
- Ordnen Sie die Signalgruppen im ^1H -NMR-Spektrum den Protonen in der Struktur zu. Dabei können die Signale bei 2.6 und 2.7 ppm auch vertauscht zugeordnet werden.
- Stellen Sie sich vor, Sie müssten die Verbindung **Q15** im Rahmen eines HPLC-Experiments detektieren. Ihnen steht ein UV/vis-Detektor mit einem Wellenlängenbereich von 200–700 nm zur Verfügung. Bei welcher Wellenlänge würden Sie den Detektor betreiben? Begründen Sie Ihre Ansicht.

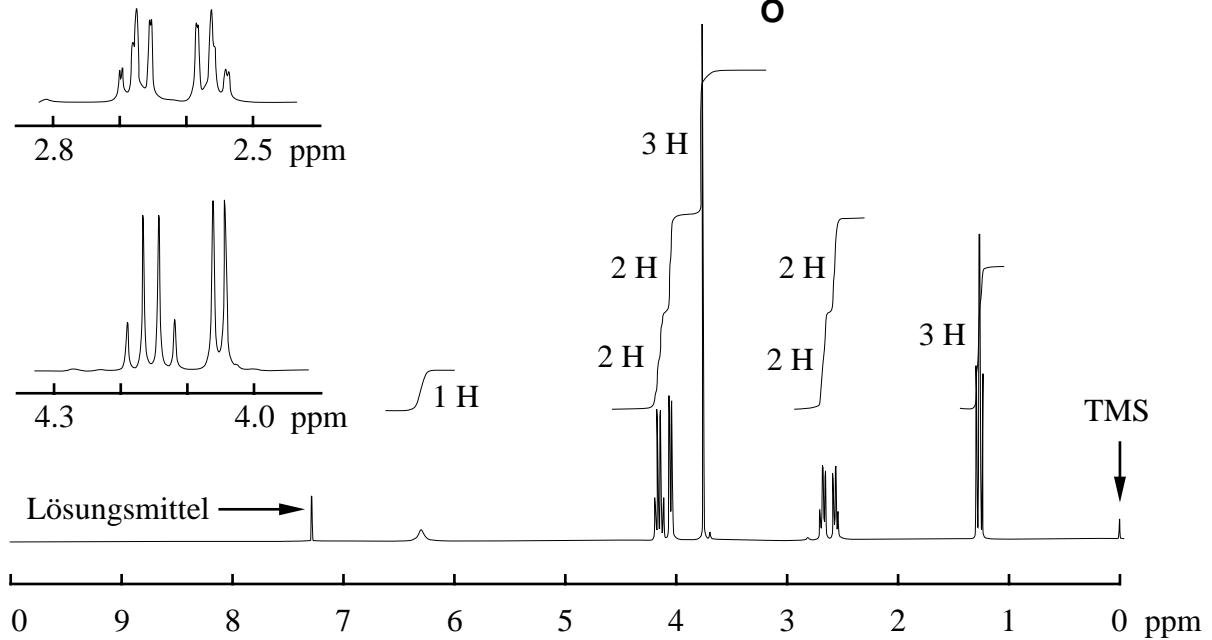
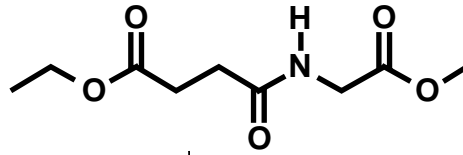
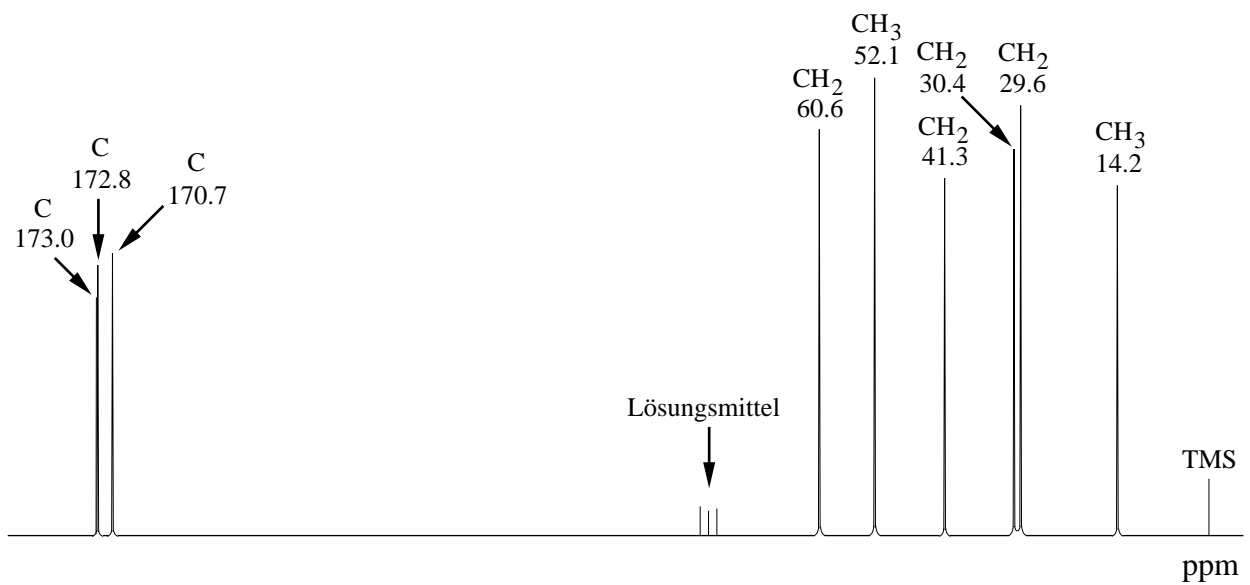
IR: Perkin-Elmer Modell 125
aufgenommen in CHCl_3 , Schichtdicke 0.1 mm

Q15



MS: EI, 70 eV

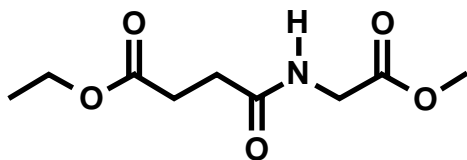


$^1\text{H-NMR}$:**Q15**300 MHz, aufgenommen in CDCl_3  **$^{13}\text{C-NMR}$:****Q15**25 MHz, protonen-breitbandentkoppelt, aufgenommen in CDCl_3 

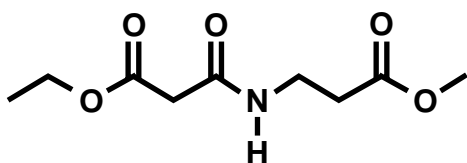
Aufgabe 2 8 Punkte

Für die Verbindung **Q15** werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen.

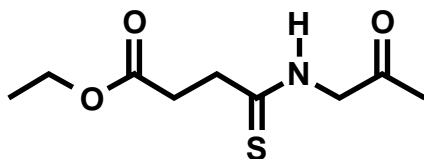
Q15



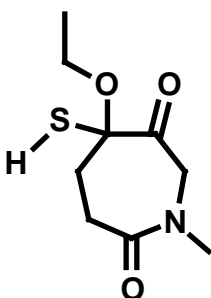
①



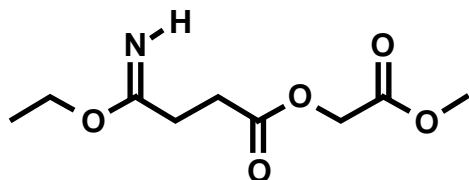
②



③

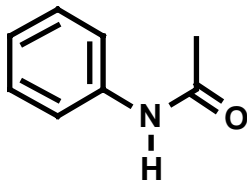
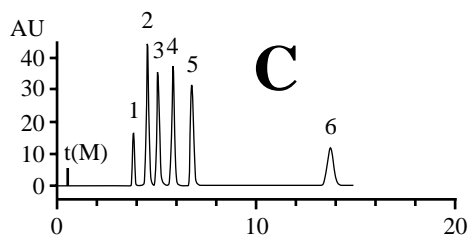
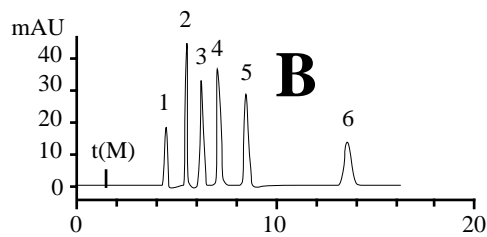
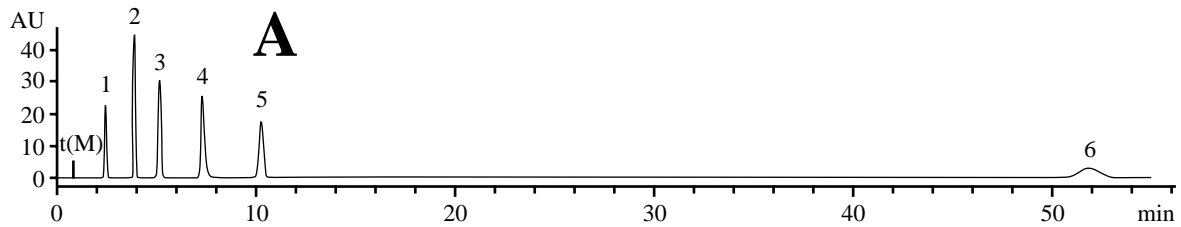


④

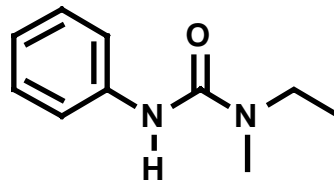


Aufgabe 3 9 Punkte

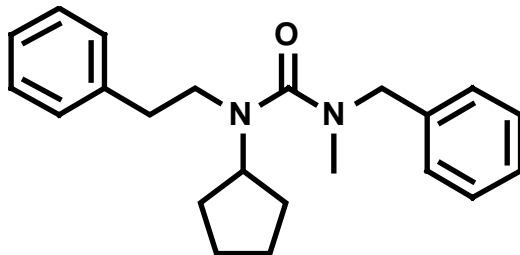
Ein Gemisch von sechs Pestiziden wurde mit drei verschiedenen flüssigchromatographischen Methoden getrennt (Chromatogramme A, B und C). Die Strukturen der Substanzen 1, 3 und 6 sind unten angegeben. $t(M)$ bezeichnet die Retentionszeit des Eluenten.



Substanz 1



Substanz 2

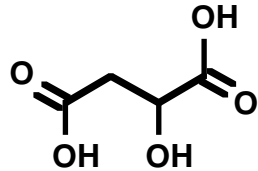


Substanz 3

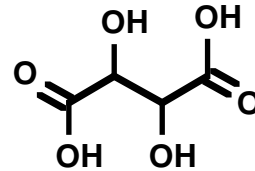
- a) Schätzen Sie die Anzahl theoretischer Böden für die Substanz 6 in Chromatogramm B ab.
- b) Schätzen Sie die Kapazitätsfaktoren der Substanz 5 in Chromatogramm A und B ab.
- c) Die Polarität der Substanzen nimmt mit zunehmender Retentionszeit in Chromatogramm A und B ab (siehe Strukturen der Substanzen 1, 3, 6). Die Chromatogramme wurden mit derselben mobilen Phase, jedoch mit einer anderen Säule aufgenommen. Beschreiben Sie die Charakteristiken der beiden Säulen. Worin unterscheiden sie sich?
- d) Chromatogramm C wurde mit derselben Säule aufgenommen wie Chromatogramm A.
 - 1. Wie könnten die chromatographischen Parameter verändert worden sein?
 - 2. Welche Möglichkeiten gibt es prinzipiell, kürzere Retentionszeiten zu erzielen? Welche Nachteile könnte man sich dadurch einhandeln?Beantworten Sie die Teilfragen separat.
- e) Welchen Detektor würden sie verwenden, um die Substanzen 1, 3 und 6 möglichst empfindlich und eindeutig nachzuweisen? Es steht Ihnen kein MS zur Verfügung.

Aufgabe 4 9 Punkte

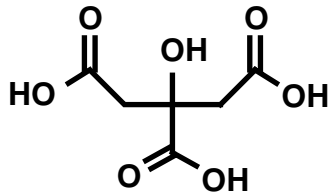
Sie sollen Äpfel auf verschiedene Inhaltsstoffe untersuchen. Im Speziellen sind sie an Fruchtsäuren und Polyphenolen interessiert. Unten sind Beispiele von Fruchtsäuren aufgeführt, wie sie in Äpfeln zu finden sind.



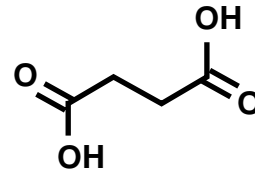
Äpfelsäure



Weinsäure

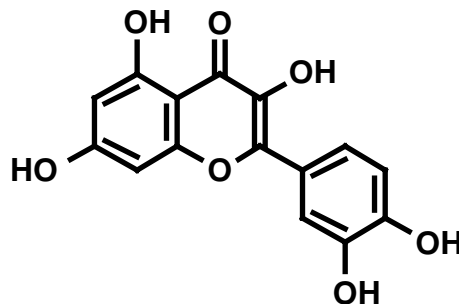


Citronensäure



Bernsteinsäure

- Schlagen Sie eine detaillierte chromatographische Methode vor, mit der Sie die Fruchtsäuren in der Probe möglichst einfach und selektiv quantifizieren können. Wie arbeiten Sie die Probe auf?
- Nehmen Sie an, Sie erhalten eine aufgearbeitete Probe, die neben Fruchtsäuren auch Polyphenole wie Quercetin enthält. (Polyphenole haben mehrere OH-Gruppen an Benzolringen.) Schlagen Sie eine chromatographische Trennmethode mit Quantifizierung vor, die Ihnen erlaubt, gleichzeitig Säuren und Polyphenole zu bestimmen. Welche Detektionsmethode verwenden Sie? Es steht Ihnen kein MS zur Verfügung.



Quercetin