

# **Schriftliche Prüfung 2. Vordiplom / BSc Herbst 2005**

## **D – CHAB/BIOL**

---

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

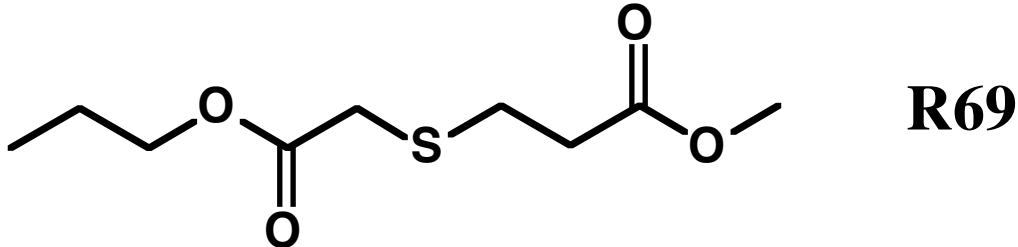
---

- ◆ 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 5 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung **R69**. Sie weist folgende Konstitution auf:

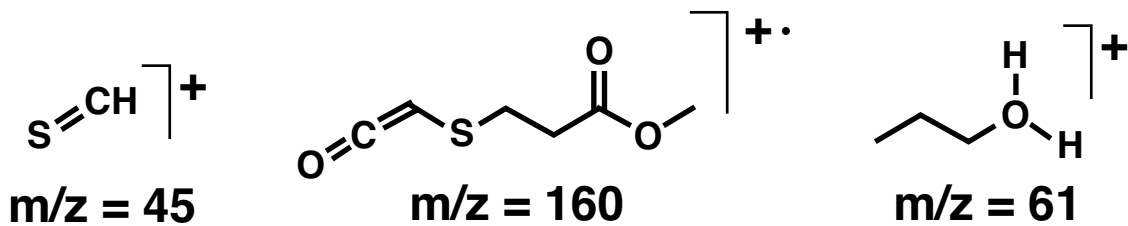


Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 220$ .

Hinweise zum Massenspektrum:

Signale mit einer Intensität von weniger als 1 % sind nicht gezeichnet.

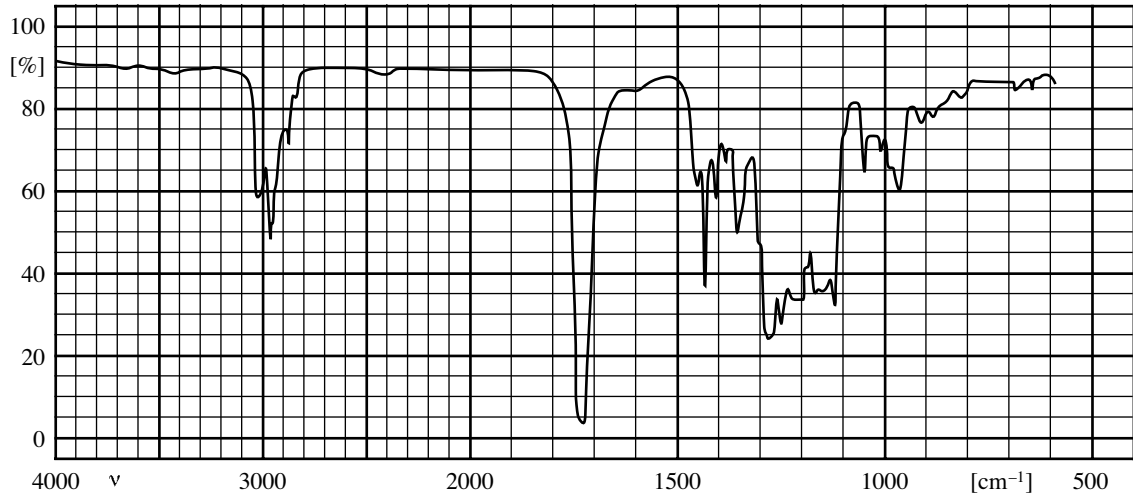
Einige Signale hoher Intensität sind mit den Regeln, die in der Vorlesung vermittelt wurden, nicht zu verstehen. Dies ist auch nicht nötig. Die drei intensivsten Peaks entsprechen folgenden Fragmenten:



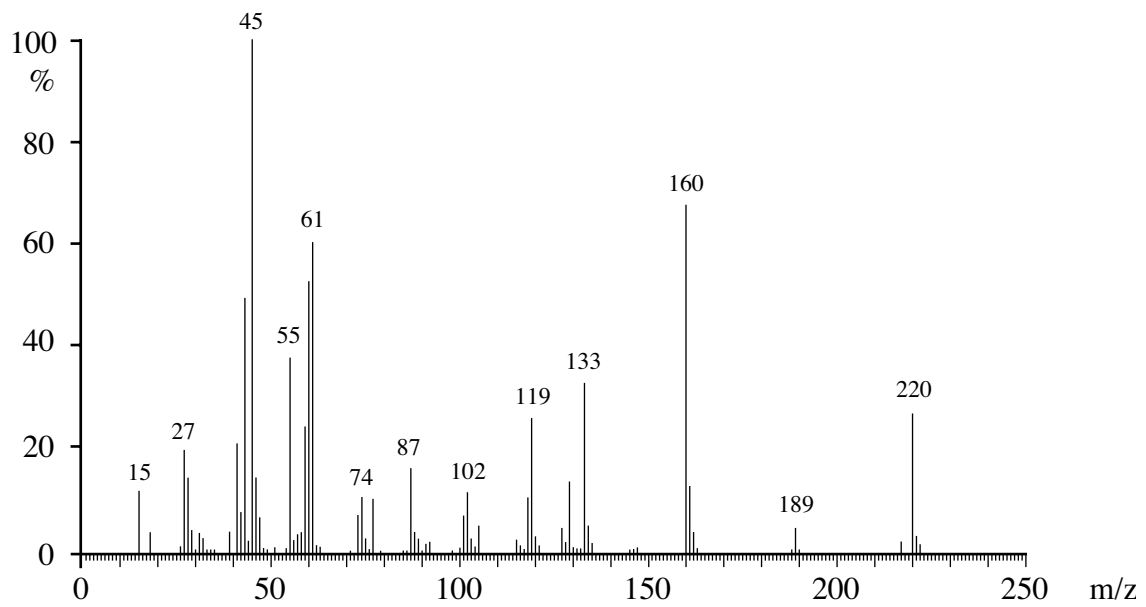
- Ordnen Sie die Signalgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum den Protonen in der Struktur zu. Dabei können die Signale bei 2.7 und 2.9 ppm auch vertauscht zugeordnet werden.
- Die beiden Signalgruppen bei 2.7 und 2.9 ppm erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht als saubere Multiplette. Man erkennt Linienverbreiterungen und zusätzliche Aufspaltungen. Woher stammt dieses Phänomen? Mit welcher Massnahme könnte man es verkleinern?
- Im IR-Spektrum findet man zwischen  $1300$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  viele verschmolzene Banden. Kann man das verstehen? Wenn ja, geben Sie die Erklärung. Wenn nein, erklären Sie, warum nicht.

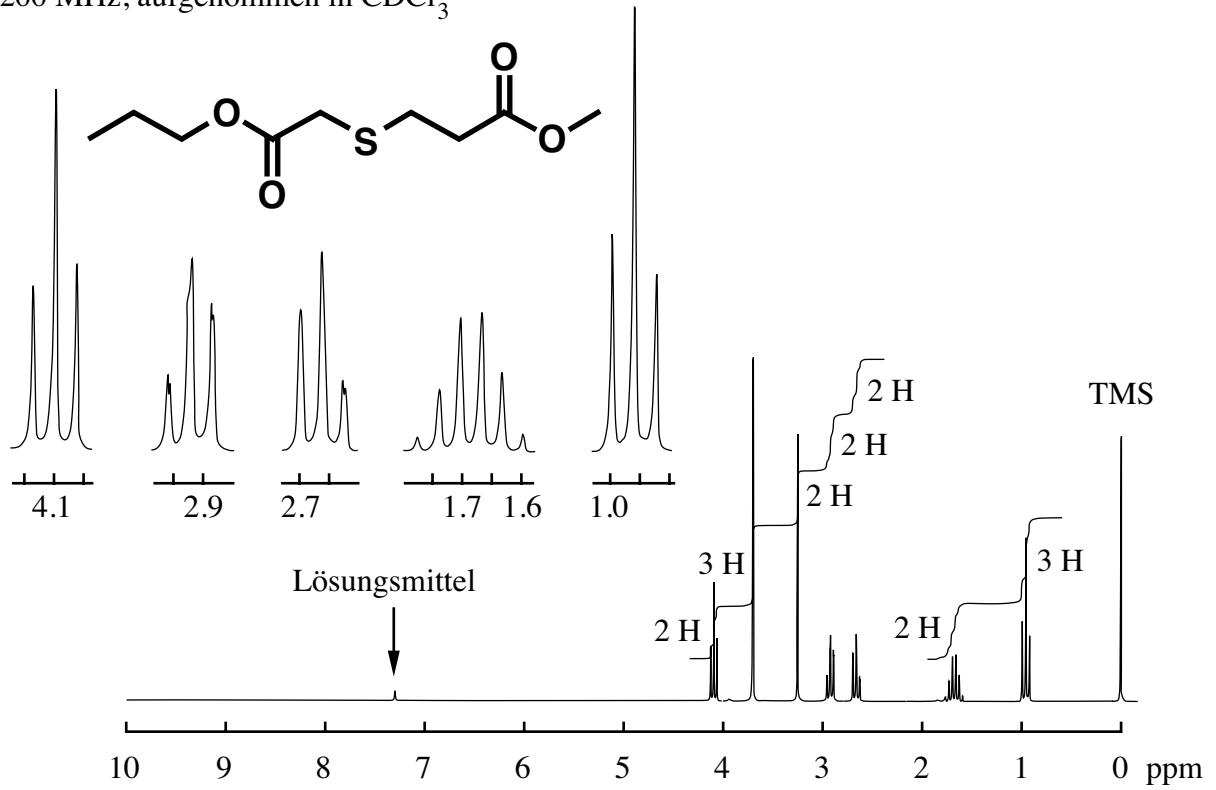
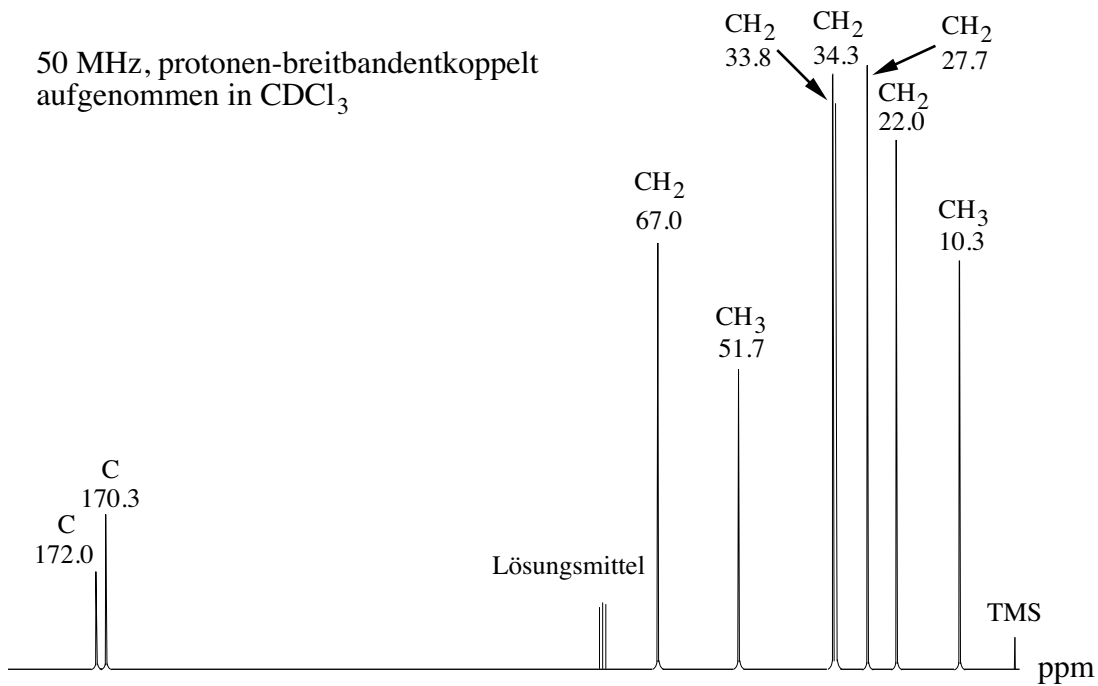
**IR:** Perkin-Elmer Modell 125  
aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$ , Schichtdicke 0.1 mm

**R69**



**MS:** EI, 70 eV

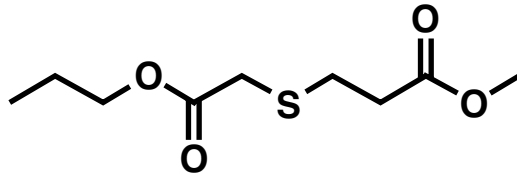


**$^1\text{H-NMR}$ :****R69**200 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  **$^{13}\text{C-NMR}$ :****R69**50 MHz, protonen-breitbandentkoppelt  
aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ 

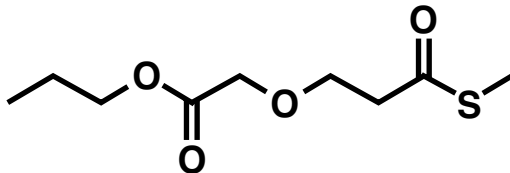
## Aufgabe 2 8 Punkte

Für die Verbindung **R69** werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. Zum MS: Argumentieren Sie mit den Fragmentierungsregeln, die in der Vorlesung vorgestellt wurden. Das Argument "Der Basispeak ist nicht zu erklären" wird nicht akzeptiert.

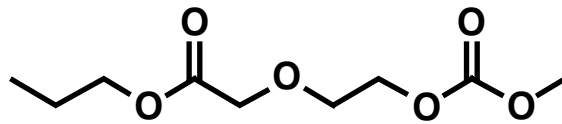
**R69**



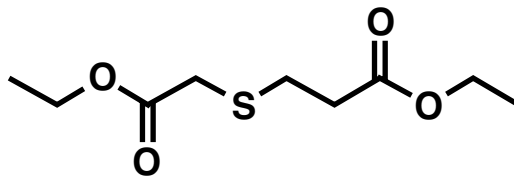
①



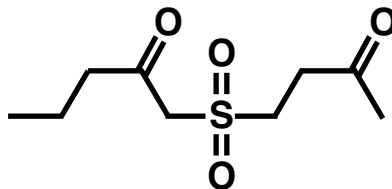
②



③



④



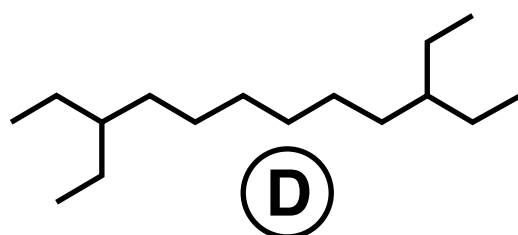
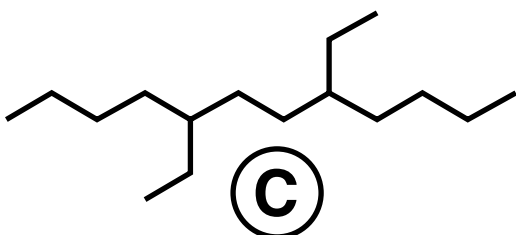
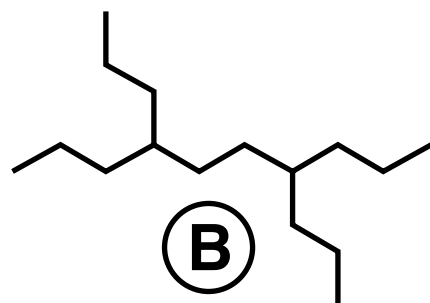
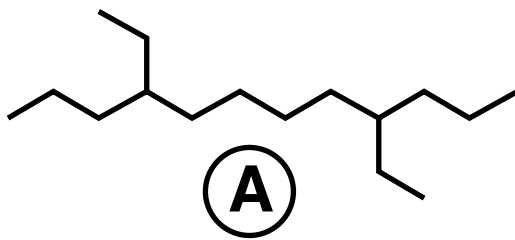
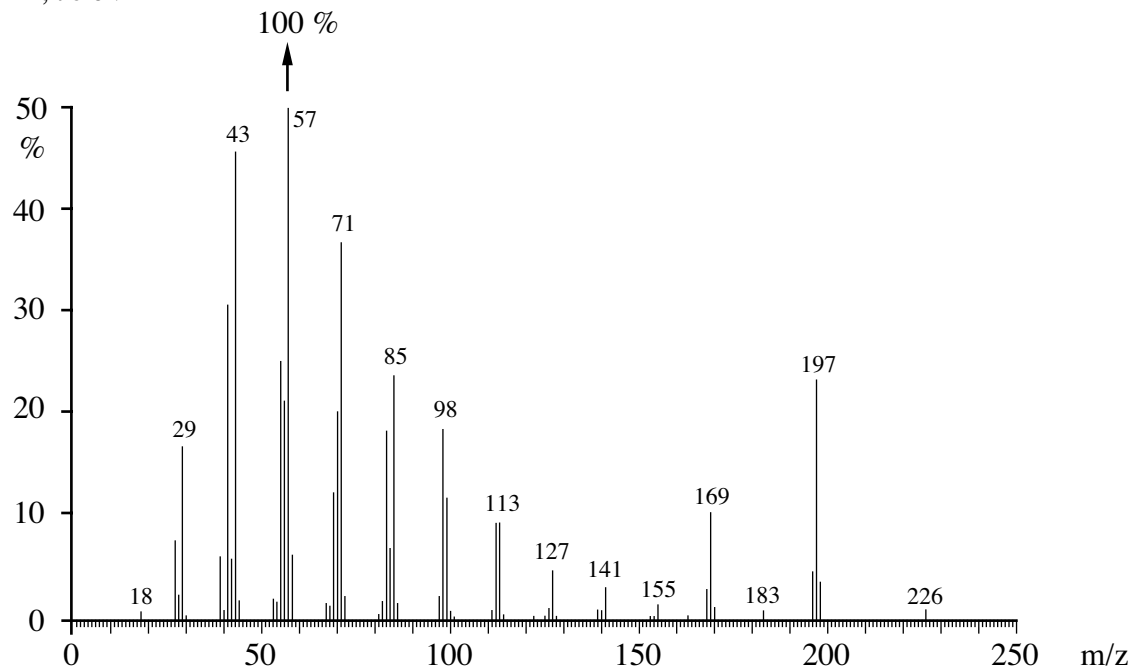
### Aufgabe 3 5 Punkte

Unten finden Sie das Massenspektrum der Verbindung **P115** mit der relativen Molmasse  $M_r = 226$ .

- a) Für die Struktur stehen die vier unten stehenden Alternativen zur Diskussion. Finden Sie die richtige. Begründen Sie Ihre Wahl. (Keine Punkte ohne Erklärung.)
- b) Wie sieht das UV-Spektrum der Verbindung **P115** aus?

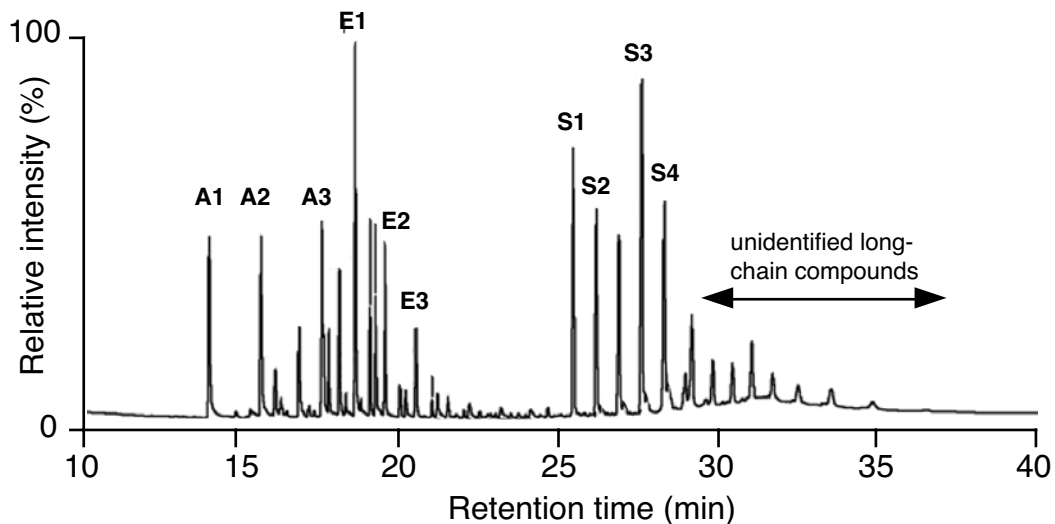
## P115

EI, 70 eV



## Aufgabe 4 12 Punkte

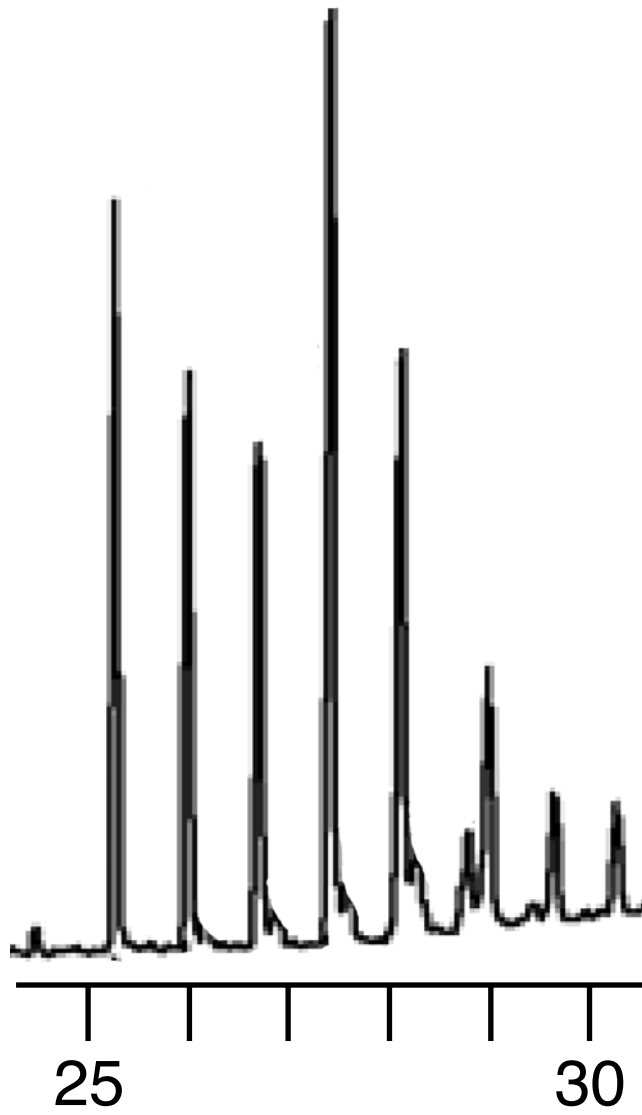
Bienenwachs ist ein komplexes Gemisch organischer Verbindungen. Unter anderem besteht es aus einer grossen Anzahl langkettiger Alkane (Paraffine). Durch Derivatisierung werden zudem Bestandteile in langkettige Ether und Ester umgewandelt. In unten stehendem Chromatogramm (Figur 1) wurden diese Wachsbestandteile mit Gaschromatographie getrennt. Peaks, die mit A1-A3 beschriftet sind bezeichnen Alkane, E1-E3 sind Ether und S1-S4 sind Ester.



Figur 1. Gaschromatogramm der Wachsbestandteile aufgenommen mit einer Kapillarsäule CP Sil 5 CB von Varian (15 m lang, 0.32 mm Innendurchmesser, 0.1  $\mu\text{m}$  dicke, apolare stationäre Phase). GC-Methode: Ofentemperatur: 1 min bei 50° C, Temperaturrampe von 50° C–280° C mit 10° C  $\text{min}^{-1}$ , 280° C bei 16 min. Als Trägergas wurde Helium mit einem Fluss von 1  $\text{ml min}^{-1}$  verwendet.

- Erklären Sie die Elutionsreihenfolge der drei Verbindungsklassen, wenn Verbindungen gleicher Kettenlänge verglichen werden.
- Sie möchten dieselbe Probe analysieren, haben aber nur ein HPLC Gerät zur Verfügung. Was für eine HPLC-Säule würden Sie verwenden?  
Was für einen Detektor würden Sie verwenden?  
Begründen Sie Ihre Antworten.
- Für eine andere Analyse sind nur die Ester von Interesse (S1-S4, Figur 1). Da sehr viele Proben analysiert werden müssen, wird eine Verkürzung der Analysedauer gesucht. Was würden Sie an der Methode verbessern, um die interessierenden Verbindungen effizienter zu analysieren?
- Bestimmen sie die theoretische Bodenhöhe dieser GC-Säule zwischen 27 und 28 Minuten Retentionszeit (siehe Figur 2).

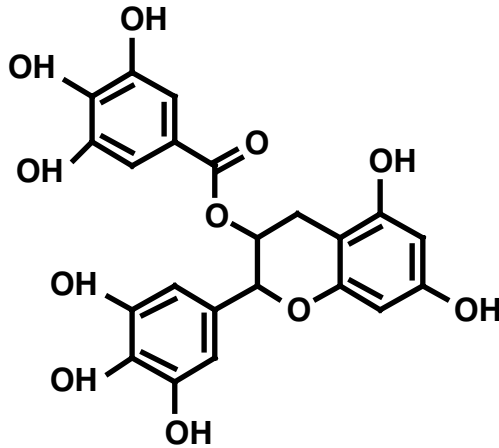




*Figur 2.* Detaildarstellung von obigem Gaschromatogramm der Peaks mit Retentionszeiten von 25-30 min

## Aufgabe 5 6 Punkte

Grüntee enthält Polyphenole, die eine antioxidative Wirkung haben und deshalb in vielerlei medizinischen und kosmetischen Anwendungen gebraucht werden. Figur 3 zeigt ein Beispiel eines in Grüntee vorhandenen Polyphenols.

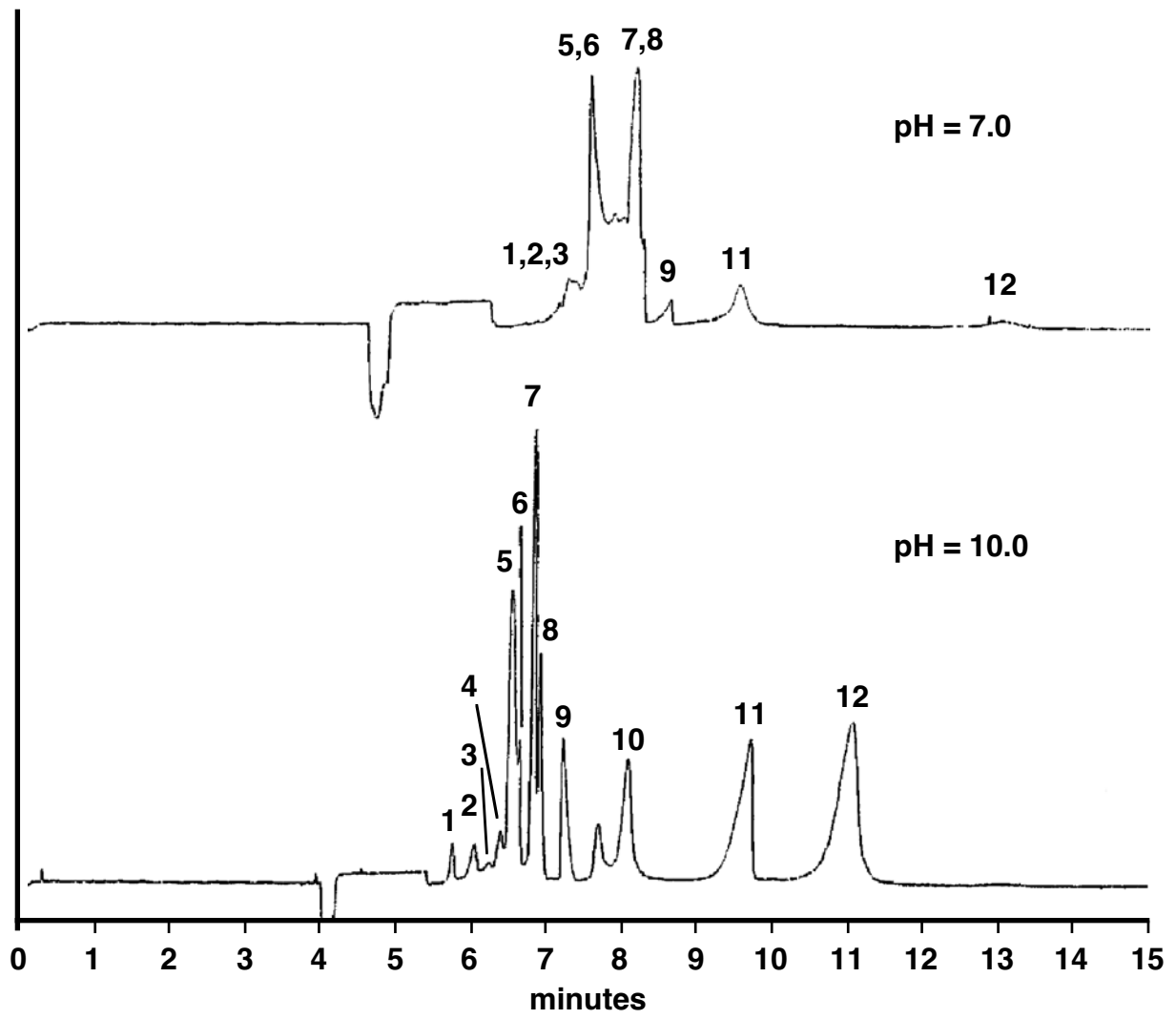


Figur 3. Epigallocatechingallat, ein in Grüntee vorkommendes Polyphenol

- a) Schlagen Sie eine Methode vor, mit der Sie die frischen Grünteeblätter so aufbereiten, dass die Polyphenole anschliessend mit Kapillarelektrophorese getrennt werden können.

Figur 4 zeigt zwei Mizellar-Elektropherogramme von verschiedenen Polyphenolen. Bei beiden Experimenten wurde SDS (Natrium dodecylsulfat) als Mizellenbildner zugegeben. Das obere Elektropherogramm wurde bei einem pH von 7, das untere bei einem pH von 10 aufgenommen.

- b) Erklären Sie, weshalb beim Experiment unter basischen Bedingungen eine schnellere Trennung erreicht wird *und* weshalb dabei auch eine bessere Auflösung erreicht wurde.



Figur 4. Elektropherogramm der Polyphenole