

Schriftliche Prüfung 2. Vordiplom / BSc Herbst 2006

D – CHAB/BIOL

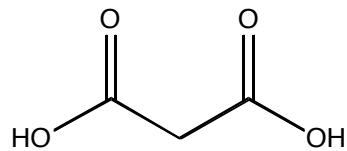
Vorname:..... Name:.....

- ◆ 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!

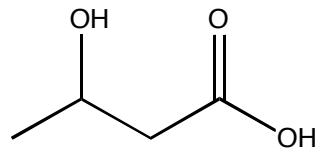
Aufgabe 1 7 Punkte

Ein Gemisch aus den untenstehenden Substanzen soll in einer wässrigen Lösung bei Konzentrationen im Spurenbereich mit einer HPLC-Methode getrennt werden.

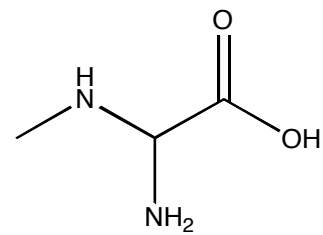
Zum Nachweis der Substanzen stehen folgende Detektoren zur Verfügung: UV, IR, Brechungsindex-Detektor, MS, ELSD.



(1)



(2)



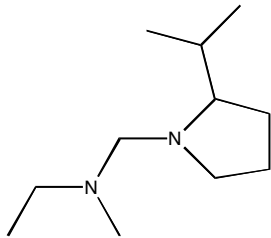
(3)

a) Beurteilen Sie jeden der oben aufgelisteten Detektoren, ob und wieso er für den Nachweis dieser drei Substanzen geeignet ist.

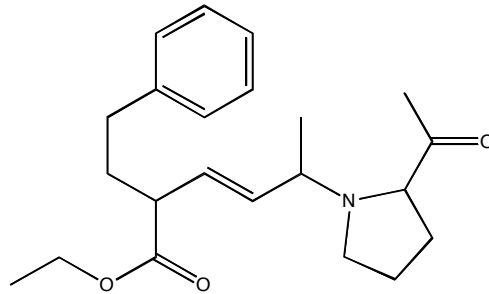
b) Schlagen Sie ein flüssigchromatographisches Trennsystem vor (Säulentyp, mobile Phase), mit dem diese drei Substanzen getrennt werden könnten. Begründen Sie Ihren Vorschlag.

Aufgabe 2 10 Punkte

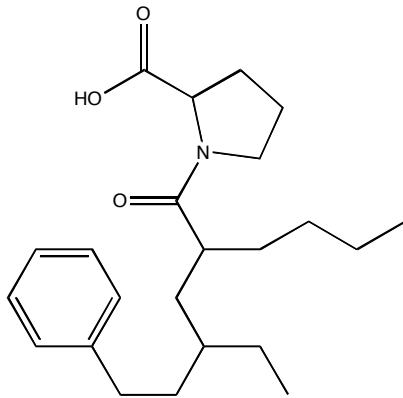
Der Abbau und Konzentrationsverlauf von folgenden vier Medikamenten in der Leber soll in Tierversuchen untersucht werden.



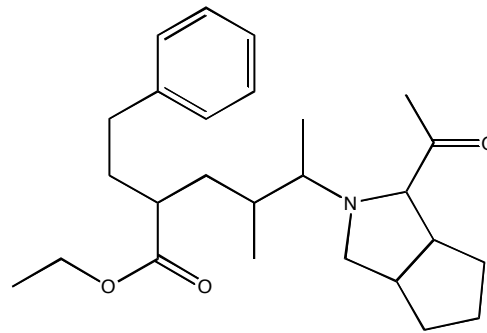
(A)



(B)



(C)



(D)

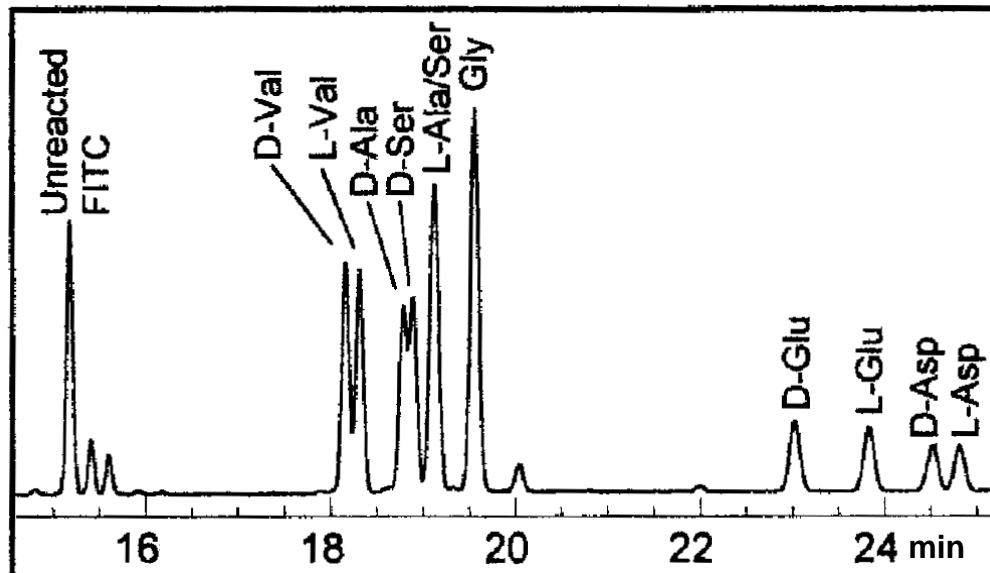
a) Schlagen Sie eine Vorgehensweise vor, um Lebergewebeproben so aufzuarbeiten, dass die Konzentrationen der oben aufgeführten Substanzen (A), (B), (C) und (D) bestimmt werden können.

b) Was für eine Trenn- und Detektionsmethode schlagen Sie vor, um diese Medikamente zu trennen und nachzuweisen? Begründen Sie Ihre Vorschläge.

c) Wie unterscheiden sich die IR-Spektren der Verbindungen (A) und (C)? Nennen Sie mindestens drei Unterschiede.

Aufgabe 3 4 Punkte

Eine Reihe von Aminosäuren wurde mittels Electrophorese analysiert. Untenstehendes Electropherogramm ist das Resultat eines ersten Versuchs.



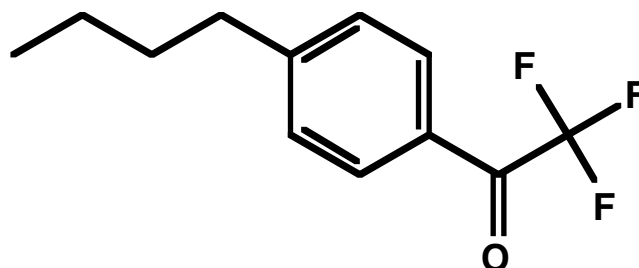
Experimentelle Parameter:

Angelegte Spannung: 8kV. Puffer: 10 mM Carbonat, pH 10. Säule: 50 cm lang, Innendurchmesser: 80 μm . Injizierte Probemenge: 8 nl. Druckpuls-Injektion.

Sie sind hauptsächlich an der Analyse von D-, L-Glu und D-, L-Asp interessiert. Schlagen sie vier Massnahmen vor, um die Analysezeit für diese vier Substanzen zu verkürzen, und begründen Sie diese.

Aufgabe 4 7 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **S34**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 230$.

Hinweise zu den NMR-Spektren:

Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist, wie üblich, protonen-breitbandentkoppelt. Durch diese Massnahme werden die Kopplungen zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen vollständig aufgehoben. Kopplungen zu anderen Kernsorten bleiben aber sichtbar. Das Molekül enthält eine CF_3 -Gruppe. Fluor ist monoisotopisch und besteht nur aus dem Isotop ^{19}F , das eine Kernspin-Quantenzahl von $1/2$ besitzt. Dadurch ist es NMR-aktiv und benimmt sich ähnlich wie Protonen.

Die Kopplung zwischen ^{13}C und ^{19}F über eine Bindung beträgt 290 Hz. Die drei ^{19}F -Kerne spalten also das Signal des ^{13}C -Atoms, an das sie direkt gebunden sind, in ein Quartett auf. Es erscheint im Spektrum bei 117.0 ppm und ist entsprechend bezeichnet.

Die Kopplung zwischen ^{13}C und ^{19}F über zwei Bindungen beträgt 35 Hz. Das entsprechende Quartett erscheint im Spektrum bei 180.3 ppm und ist entsprechend bezeichnet.

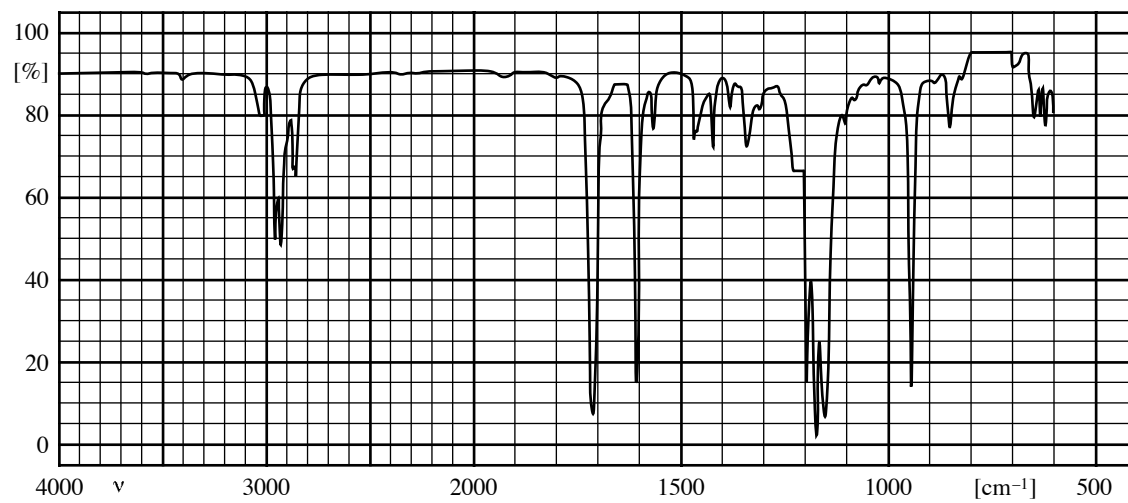
Kopplungen zwischen ^{13}C und ^{19}F über mehr als zwei Bindungen sind so klein, dass sie sich im Spektrum nicht auswirken.

Die Kopplungen zwischen ^1H - und ^{19}F -Kernen sind jenen zwischen Protonen sehr ähnlich. Kopplungen über 3 Bindungen betragen einige Hz, solche über 4 und mehr Bindungen sind nicht sichtbar. Im Spektrum von **S34** gibt es eine Ausnahme: Im Bereich der aromatischen Protonen oberhalb von 7 ppm erwartet man wegen der para-Substitution ein symmetrisches Teilspektrum für die 4 Protonen. Wegen der winzigen Kopplung über 5 Bindungen zwischen zwei der Protonen und den ^{19}F -Kernen ist das Signal dieser Protonen leicht verbreitert. Dies ist im Spektrum nicht unmittelbar zu sehen, aber die Signalhöhe ist leicht reduziert, da das Integral für beide Signalgruppen 2H beträgt.

- Ordnen Sie die Protonen im aliphatischen Bereich den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu.
- Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Nehmen Sie die Fragmentierungsregeln zu Hilfe.
- Die Intensität von m/z 43 ist grösser als jene von 29. Zudem ist die Abspaltung von 43 aus dem Molekülion zu 187 sichtbar, bei $M-29$ erscheint kein Peak. Geben Sie einen Erklärungsversuch. Nehmen Sie die Fragmentierungsregeln zu Hilfe.

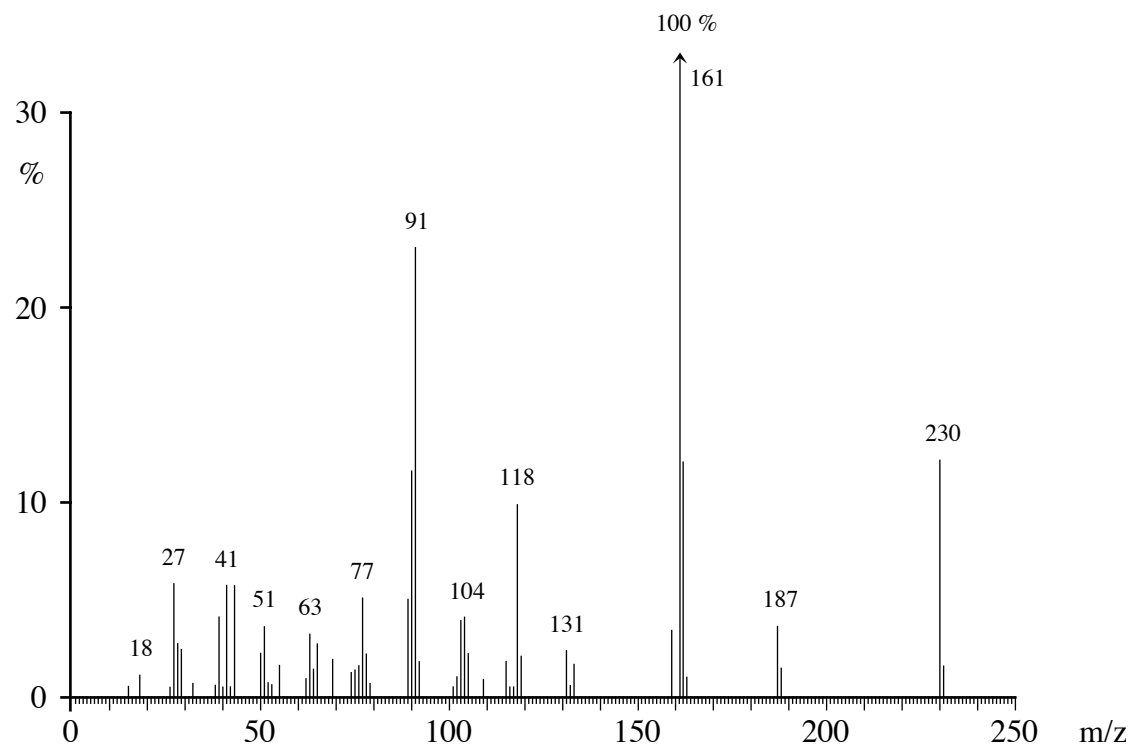
IR: aufgenommen in CHCl_3 , Schichtdicke 0.1 mm

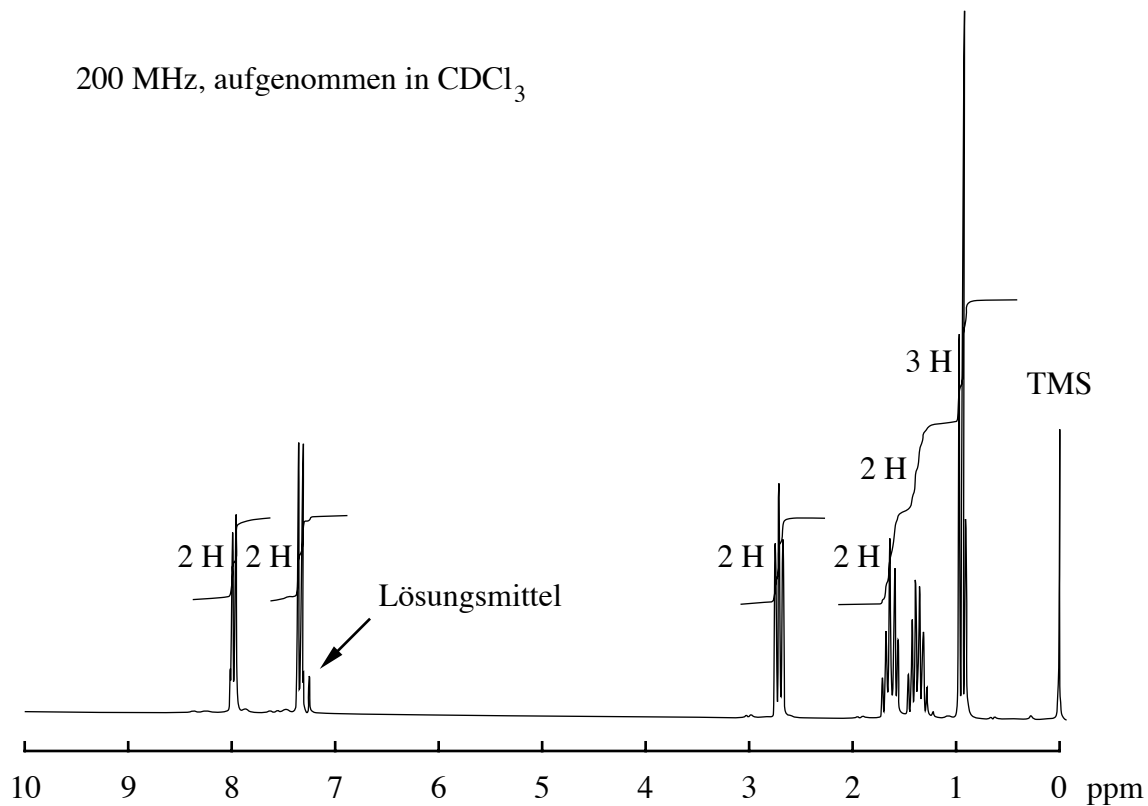
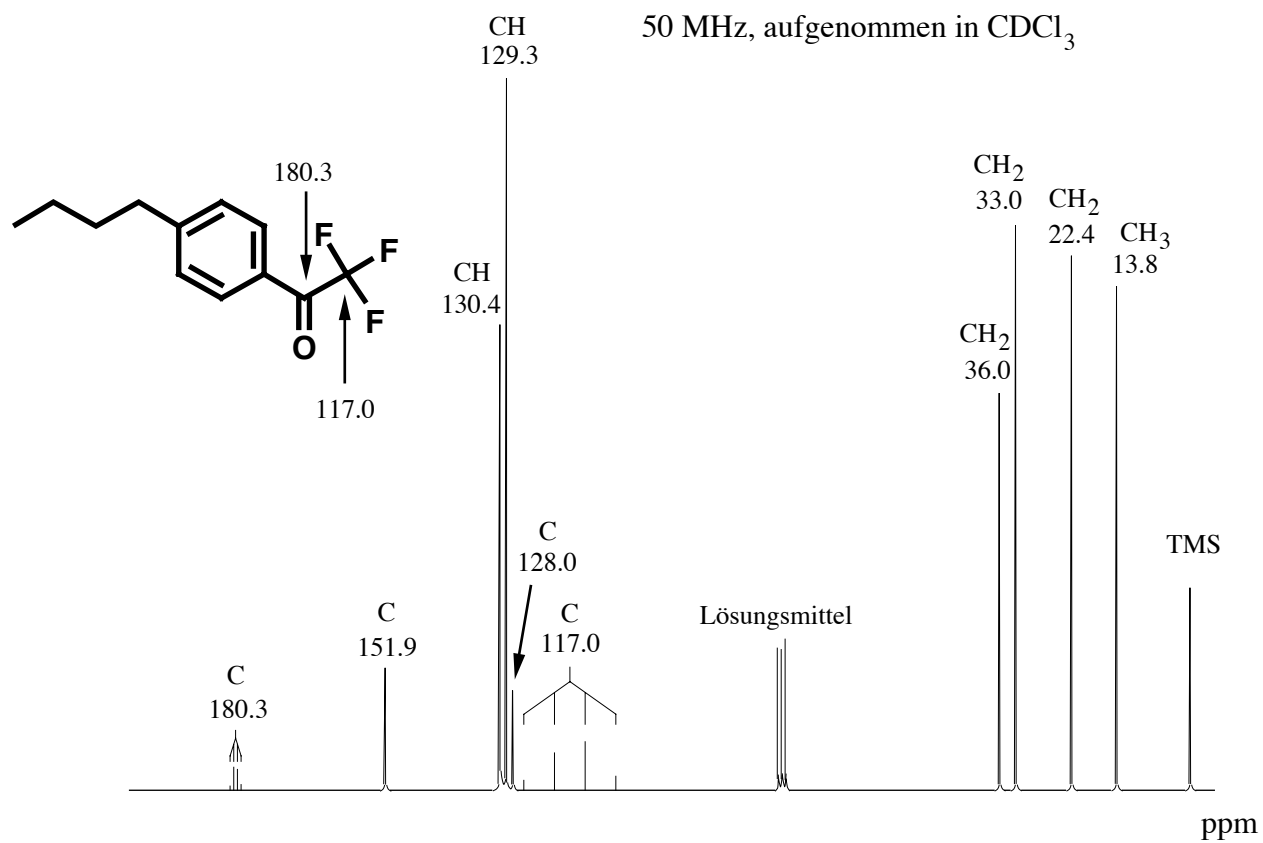
S34



MS: EI, 70 eV

S34

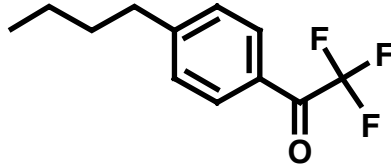


$^1\text{H-NMR}$:**S34** **$^{13}\text{C-NMR}$:****S34**

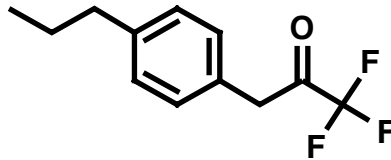
Aufgabe 5 8 Punkte

Für die Verbindung **S34** werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. Kopplungen zu Protonen, die an Heteroatome gebunden sind, sind nicht sichtbar. (1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)

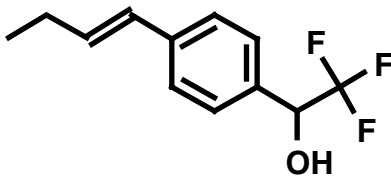
S34



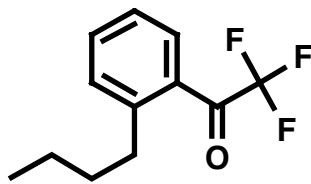
①



②



③



④

