



Schriftliche Prüfung BSc Frühling 2007

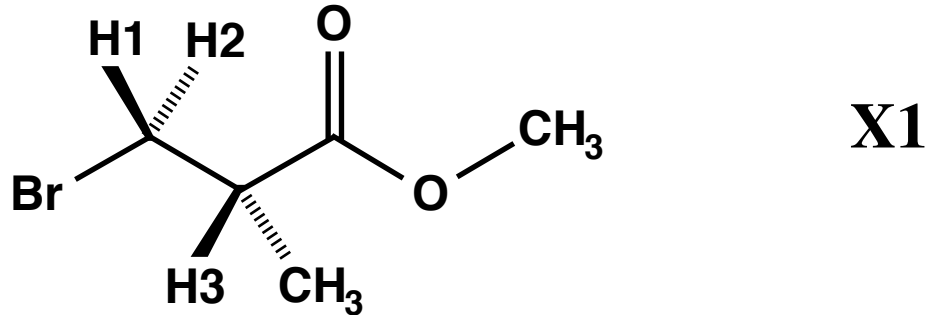
D – CHAB/BIOL

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 12 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **X1**. Sie weist folgende Konstitution auf:



Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 180$.

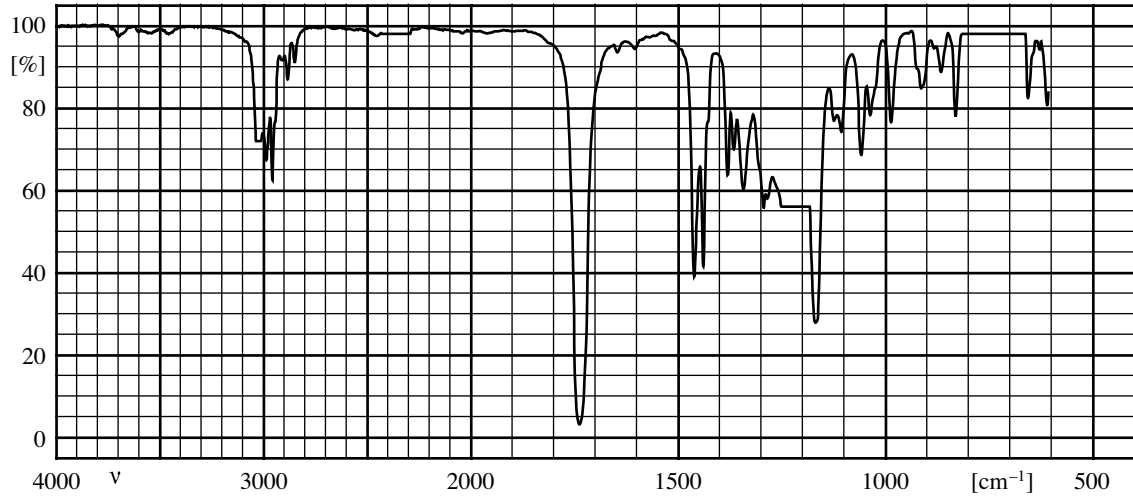
Hinweis zum ^1H -NMR-Spektrum:

Das Molekül weist ein chirales Zentrum auf. Dadurch gibt es keine Symmetrie. Insbesondere haben die beiden Protonen H1 und H2 der CH_2 -Gruppe nicht die gleiche chemische Verschiebung. Die drei Protonen einer Methylgruppe sind hingegen wegen schneller Rotation isochron und magnetisch äquivalent. Die Kopplungen über drei Bindungen sind im aliphatischen Bereich sehr ähnlich, oft zufälligerweise gleich. Die Kopplungskonstanten über zwei Bindungen (hier in der CH_2 -Gruppe) sind deutlich grösser, oft fast doppelt so gross wie über drei Bindungen.

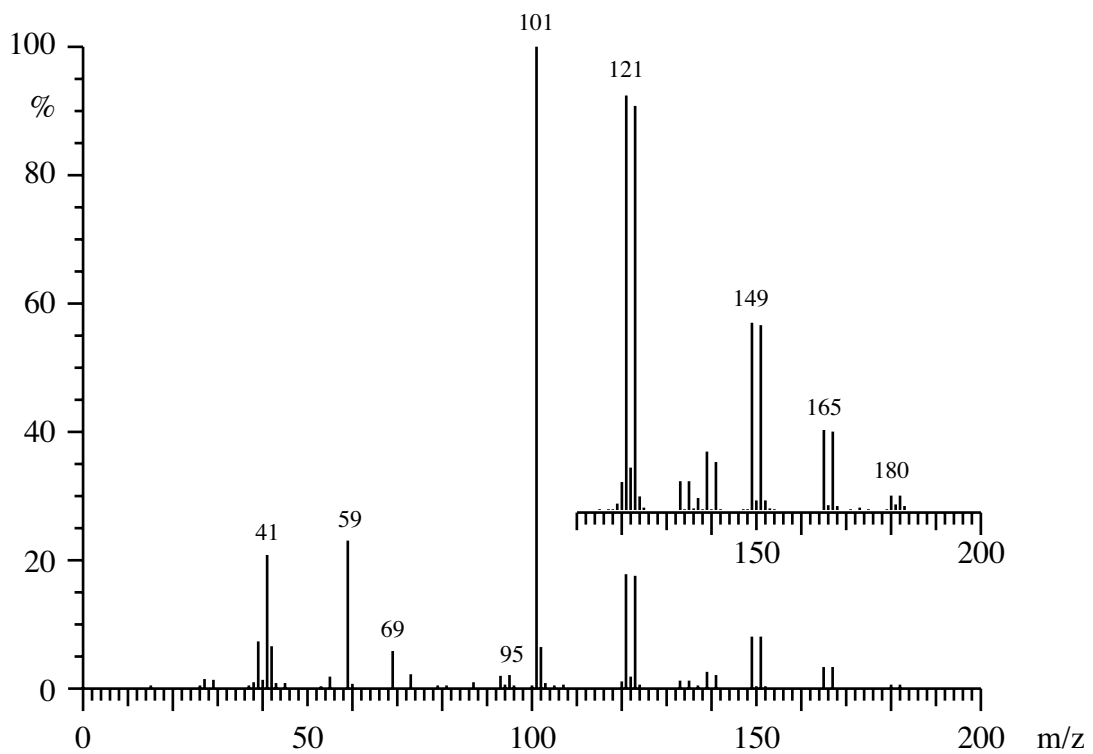
- Ordnen Sie im ^1H -NMR-Spektrum die Protonen den Signalen zu. Dabei können die Protonen H1 und H2 auch vertauscht zugeordnet werden.
- Erklären Sie die Aufspaltungsmuster für die Protonen im ^1H -NMR-Spektrum.
- Erklären Sie den Basispeak im MS. Versuchen Sie, die Fragmentierungsregeln anzuwenden. Inwiefern sind Sie damit erfolgreich?
- Das Signal bei m/z 165 entsteht durch Abspaltung eines Methylradikals. Spekulieren Sie, welche der beiden Methylgruppen an der Fragmentierung beteiligt ist. Wenden Sie die Fragmentierungsregeln an, soweit dies möglich ist. Einfache Betrachtungen aus der organischen Chemie können ebenfalls nützlich sein (Regel I).

IR: Perkin-Elmer Modell FT-IR 1600
aufgenommen in CHCl_3 , Schichtdicke 0.1 mm

X1

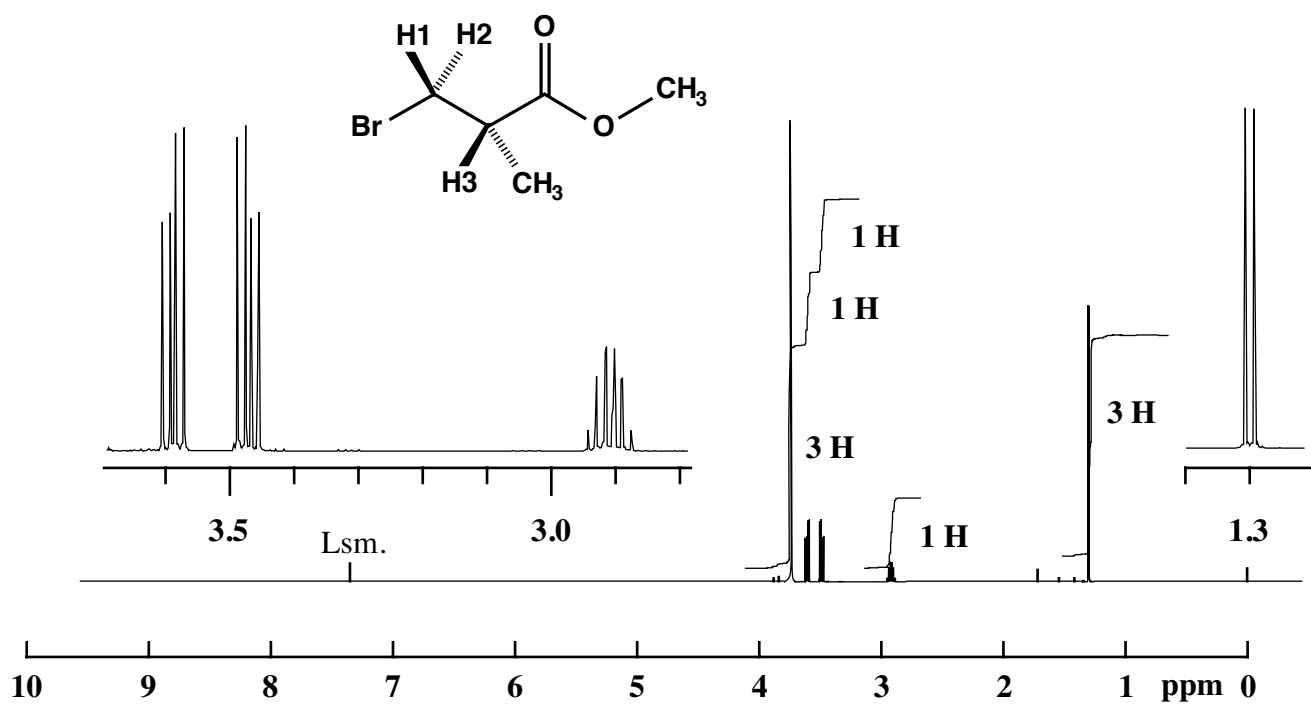


MS: EI, 70 eV



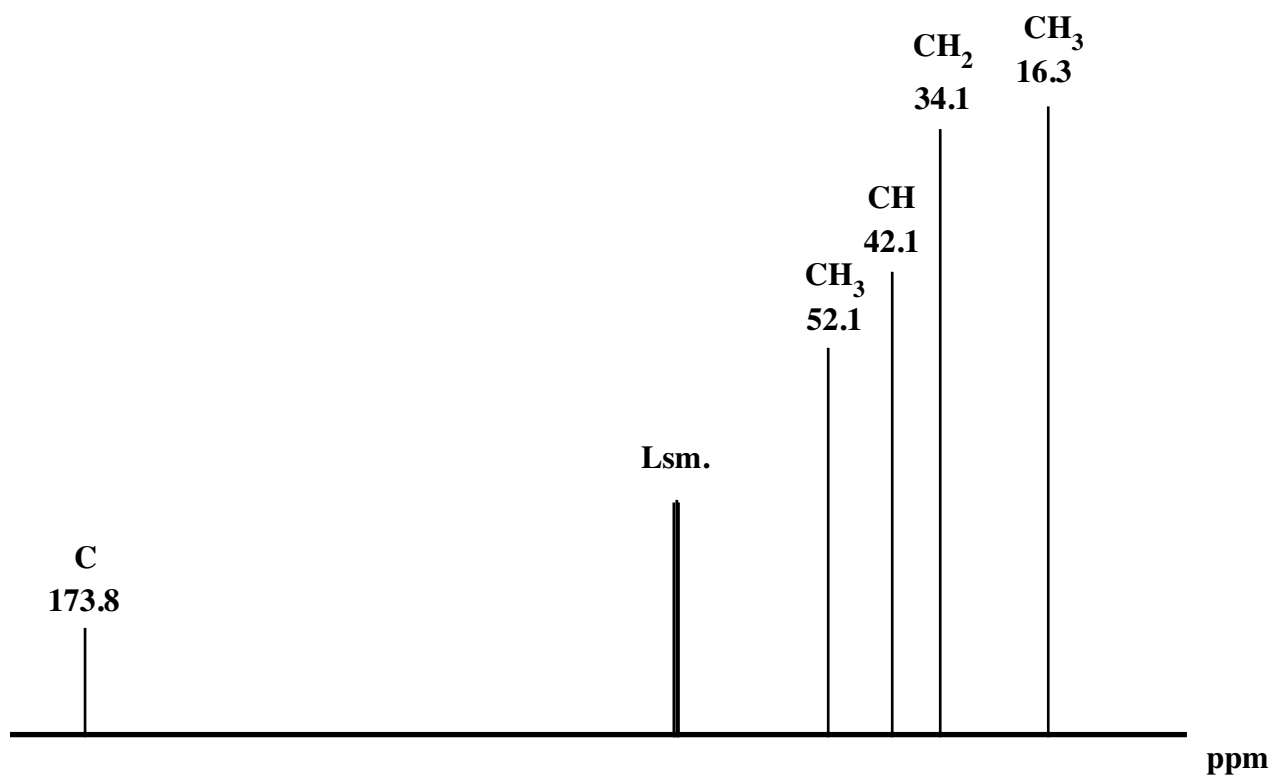
$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, aufgenommen in CDCl_3

X1



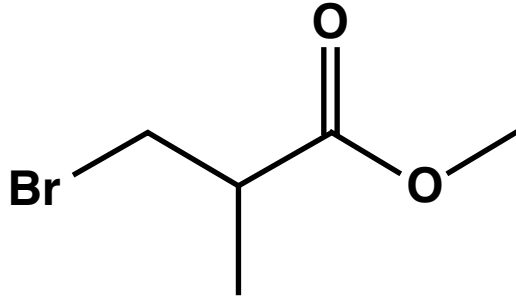
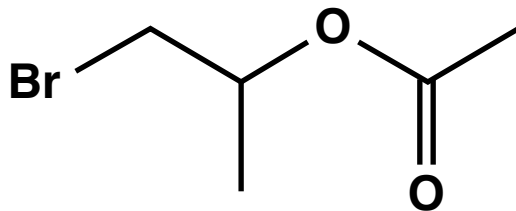
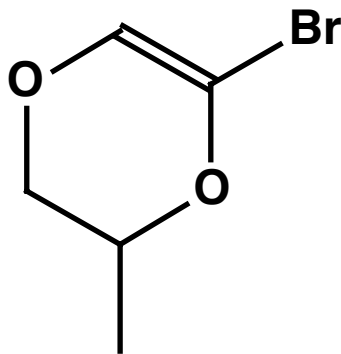
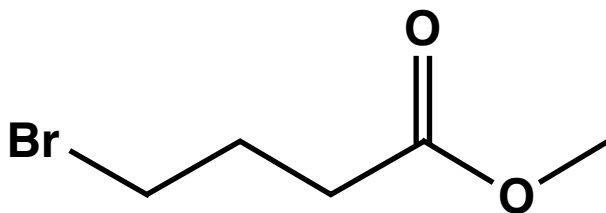
$^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz, protonen-breitbandentkoppelt aufgenommen in CDCl_3

X1



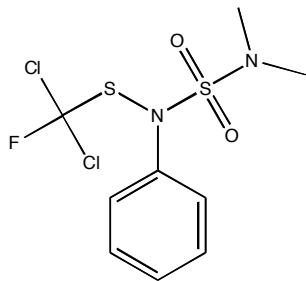
Aufgabe 2 6 Punkte

Für die Verbindung **X1** werden die alternativen Konstitutionen 1-3 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen.

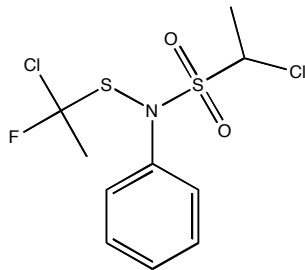
X1**1****2****3**

Aufgabe 3 14 Punkte

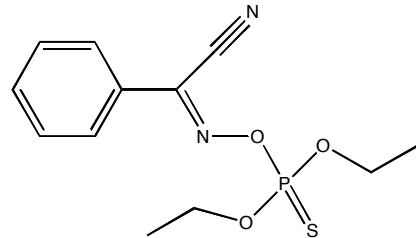
Die unten abgebildeten 5 Substanzen (die meisten davon sind Pestizide) wurden mit GC getrennt:



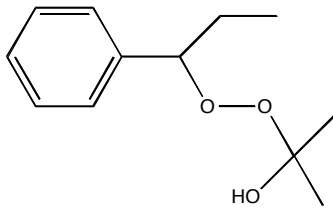
(1)



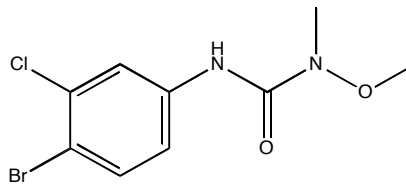
(2)



(3)



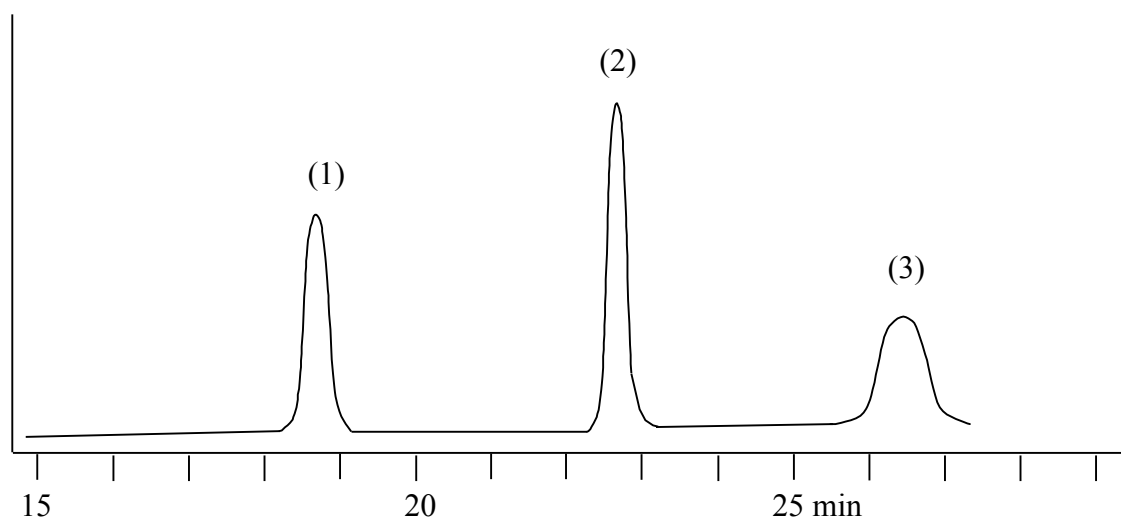
(4)



(5)

Folgende Methode wurde verwendet:

Injektortemperatur: konstant bei 270°C. Stationäre Phase der Kolonne: apolar.
Temperatur der Kolonne: 1min bei 50°C, Temperaturrampe von 50°C auf 290°C mit 10°C/min, 5min konstant bei 290°C. Gasfluss: 5cm/sec. Detektor: ECD



Dieses Chromatogramm haben Sie beim Versuch erhalten Substanzen (1) - (5) mit obiger Methode zu trennen.

a) Im Chromatogramm, das Sie mit dieser Methode erhalten, sind nur 3 anstatt der erwarteten 5 Peaks zu sehen. Was könnten die Gründe dafür sein? Listen Sie diese Gründe auf.

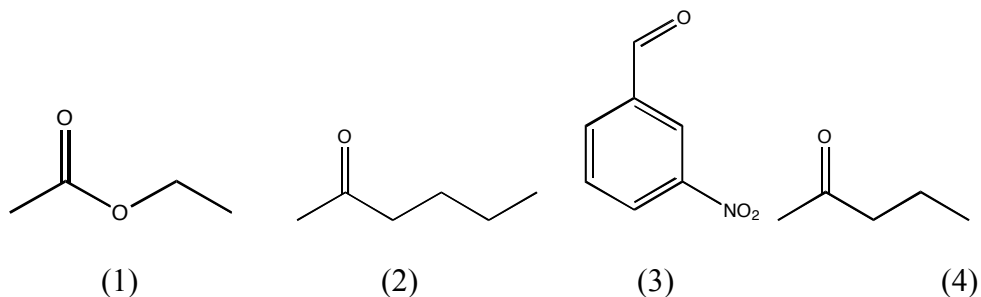
b) Was könnten Sie an den experimentellen Bedingungen ändern, um alle 5 Substanzen in einem Chromatogramm zu trennen, wenn Ihnen nur GC zur Verfügung steht?

c) Möglicherweise führen alle von Ihnen vorgeschlagenen Massnahmen nicht zum erhofften Erfolg. Falls Ihnen entweder eine HPLC- oder eine CE-Apparatur zur Verfügung stehen würde, welche der beiden Techniken würden Sie wählen um die Substanzen (1) – (5) zu trennen? Begründen Sie Ihre Wahl.

d) Berechnen Sie die Anzahl theoretischer Böden für den zweiten Peak im oben abgebildeten Chromatogramm.

Aufgabe 4 4 Punkte

Die unten abgebildeten vier organischen Moleküle sollen mit GC getrennt werden.



Machen Sie eine Voraussage über die Elutionsreihenfolge aller vier Substanzen und begründen Sie ihre Voraussage. Für welchen Säulentyp (stationäre Phase) gilt Ihre Voraussage?