



Schriftliche Prüfung BSc Frühling 2008

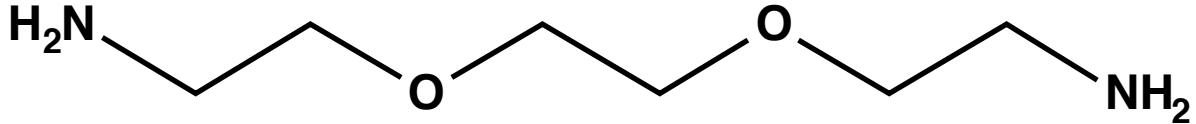
D – CHAB/BIOL

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 11 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie drei IR-Spektren sowie das Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **Z3**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 148$.

Hinweise zu den IR-Spektren:

Das IR-Spektrum wurde dreimal bei unterschiedlichen Aufnahmebedingungen aufgenommen. Durch die unterschiedliche Präsenz von Lösungsmittelmolekülen (kein, wenig, viel CHCl_3) werden die Probemoleküle mehr oder weniger voneinander auf Distanz gehalten. Die starke Bande bei etwa 3000 cm^{-1} gehört zu den C–H-Streckschwingungen. Die Bande bei etwa 3680 cm^{-1} stammt von der O–H-Streckschwingung von Wasser als Verunreinigung. Die anderen Absorptionen oberhalb von 1800 cm^{-1} stammen von N–H-Streckschwingungen der Probe, allenfalls im Zusammenwirken mit der Verunreinigung Wasser.

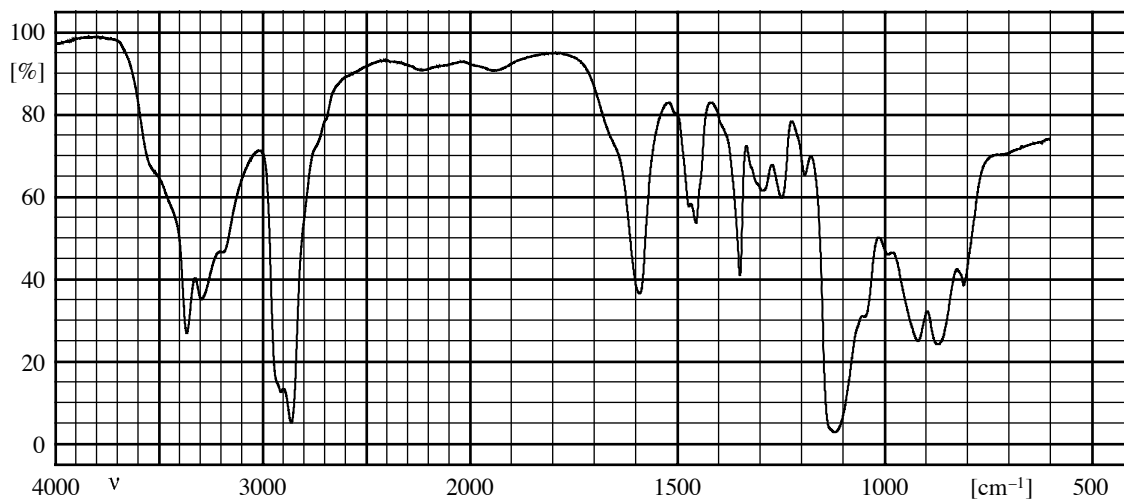
Hinweise zum ^1H -NMR-Spektrum:

Chemische Verschiebung und Kopplungsverhalten von aminartigen NH-Protonen sind stark von den Aufnahmebedingungen abhängig. Das Signal ist oft unstrukturiert und verbreitert. Kopplungen zu anderen Protonen sind manchmal nicht sichtbar.

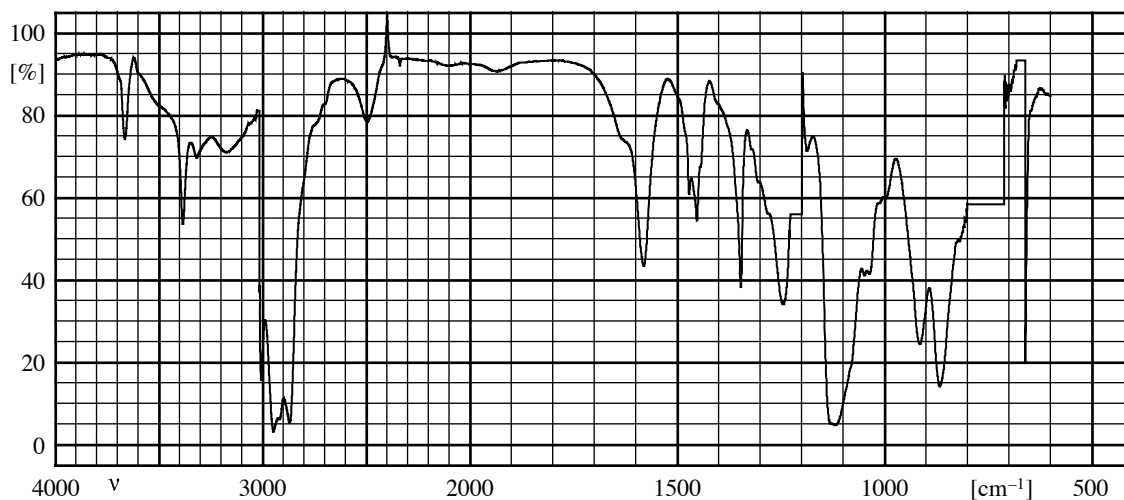
- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu.
- Bei ^1H -NMR-Spektren, die in CDCl_3 als Lösungsmittel aufgenommen wurden, ist nicht von vornherein klar, ob die Kopplungen zu aminartigen Protonen sichtbar sind. Welcher Fall liegt vor? Skizzieren oder beschreiben Sie, wie sich das Spektrum ändern würde, wenn der andere Fall vorläge.
- Erklären Sie die Signale bei $m/z = 30$ und 44 im Massenspektrum. Wenden Sie alle Fragmentierungsregeln an, die das Erscheinen des Signals stützen.
- Im IR-Spektrum 1 erscheinen die N–H-Streckschwingungen als breite, wenig strukturierte Bande. Beim Hinzufügen von Lösungsmittel (Spektrum 2) erkennt man im wesentlichen eine breite Bande mit aufgesetzten, teilweise scharfen Peaks. Bei sehr grosser Verdünnung (Spektrum 3) wird die breite Bande im Vergleich mit anderen Banden etwas schwächer, verschwindet aber nicht.
Erklären Sie die Natur der breiten Bande. Durch welche strukturellen Eigenheiten wird sie verursacht? Warum ist sie so breit?
Warum verschwindet die breite Bande auch bei grösster Verdünnung nicht?

IR: Spektrum 1, aufgenommen als Flüssigkeitsfilm

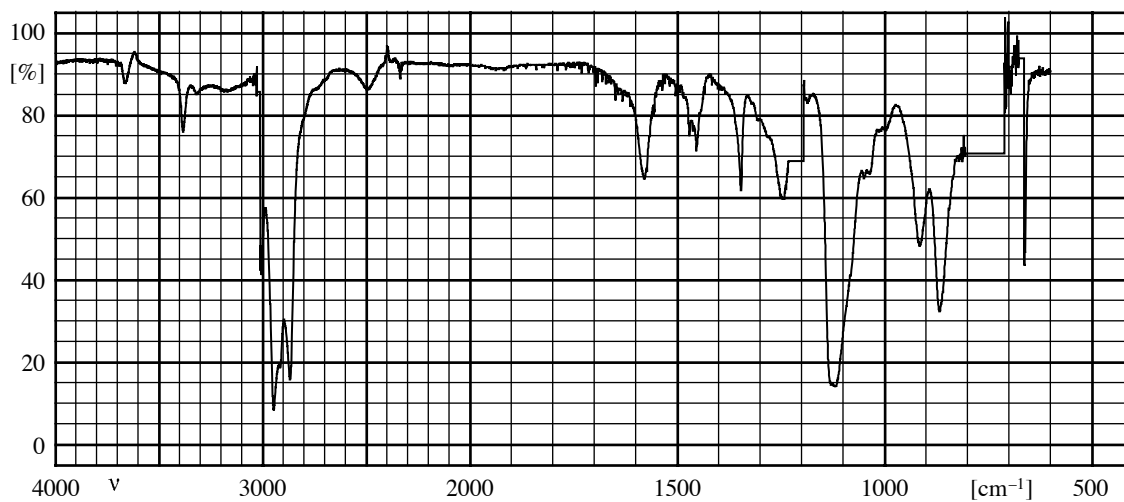
Z3



Spektrum 2, aufgenommen in CHCl₃, konzentrierte Lösung

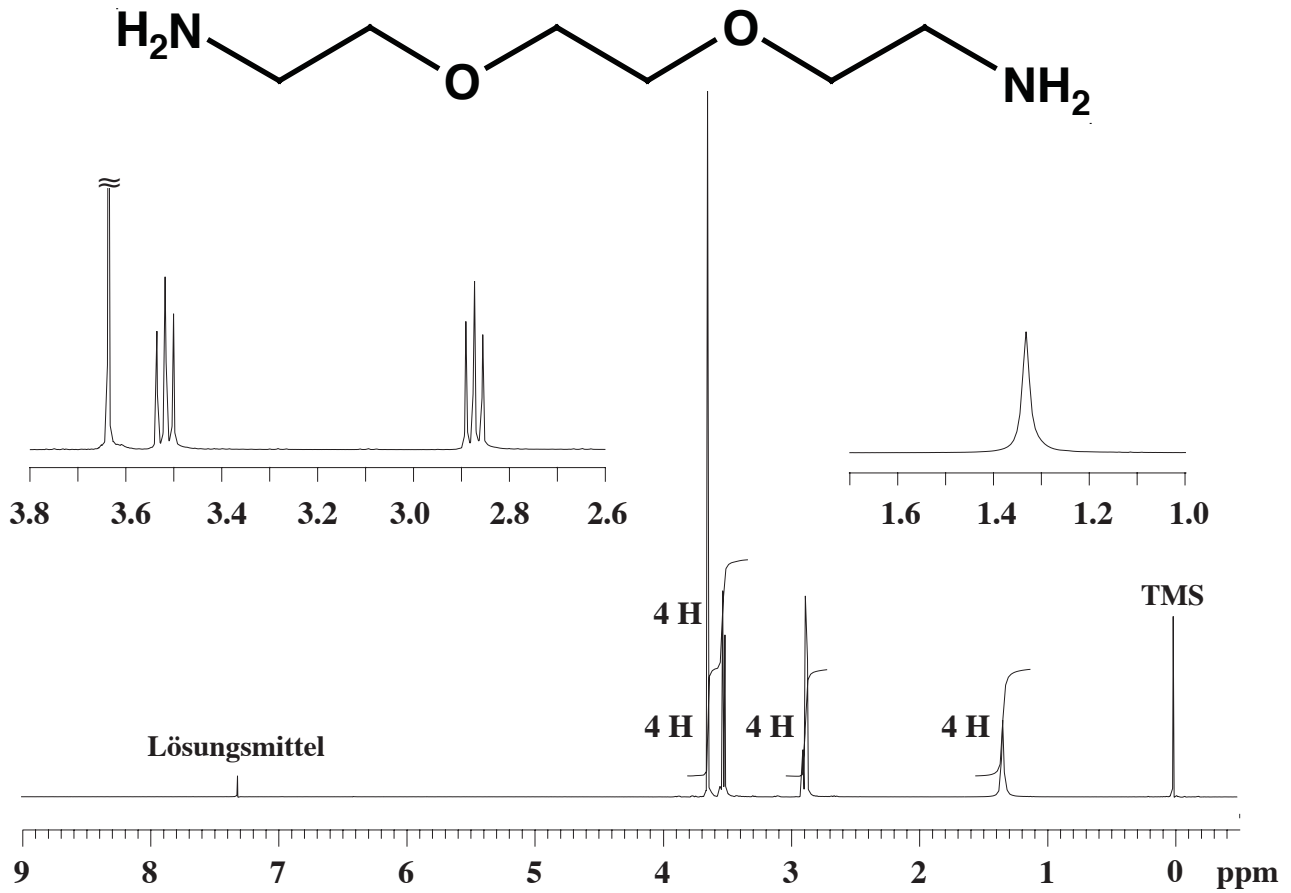


Spektrum 3, aufgenommen in CHCl₃, verdünnte Lösung



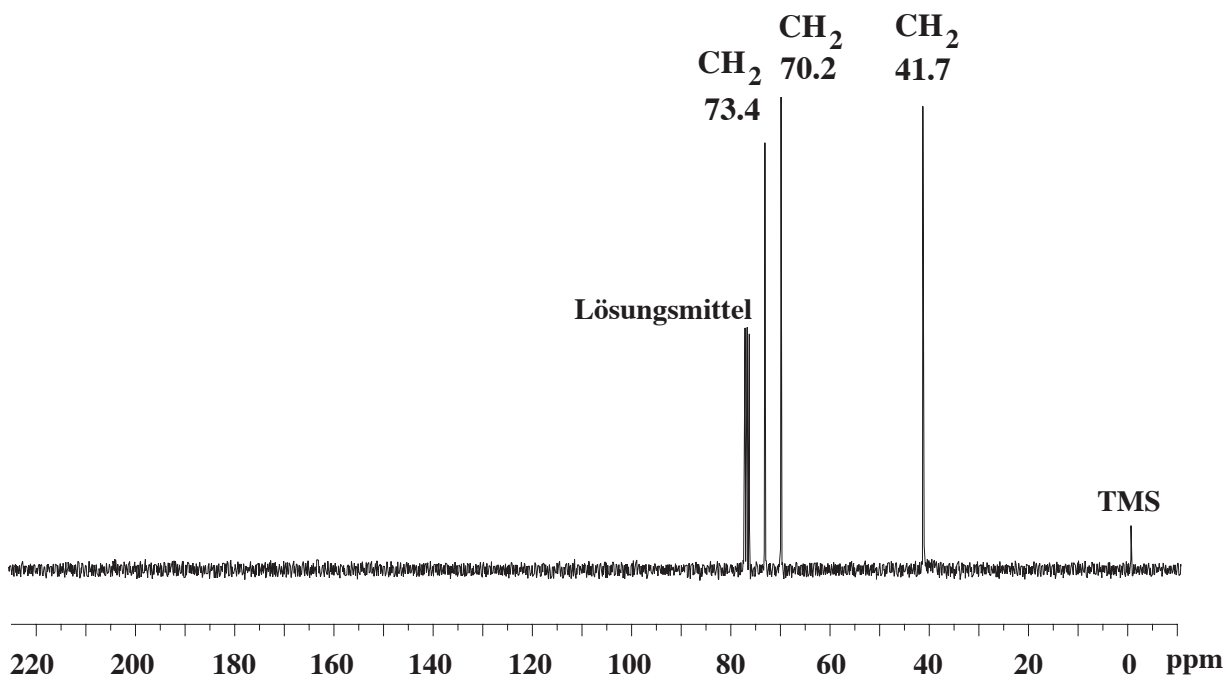
¹H-NMR: 300 MHz, aufgenommen in CDCl₃

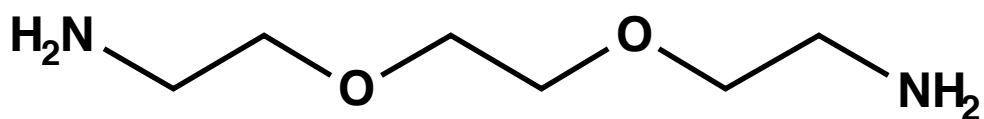
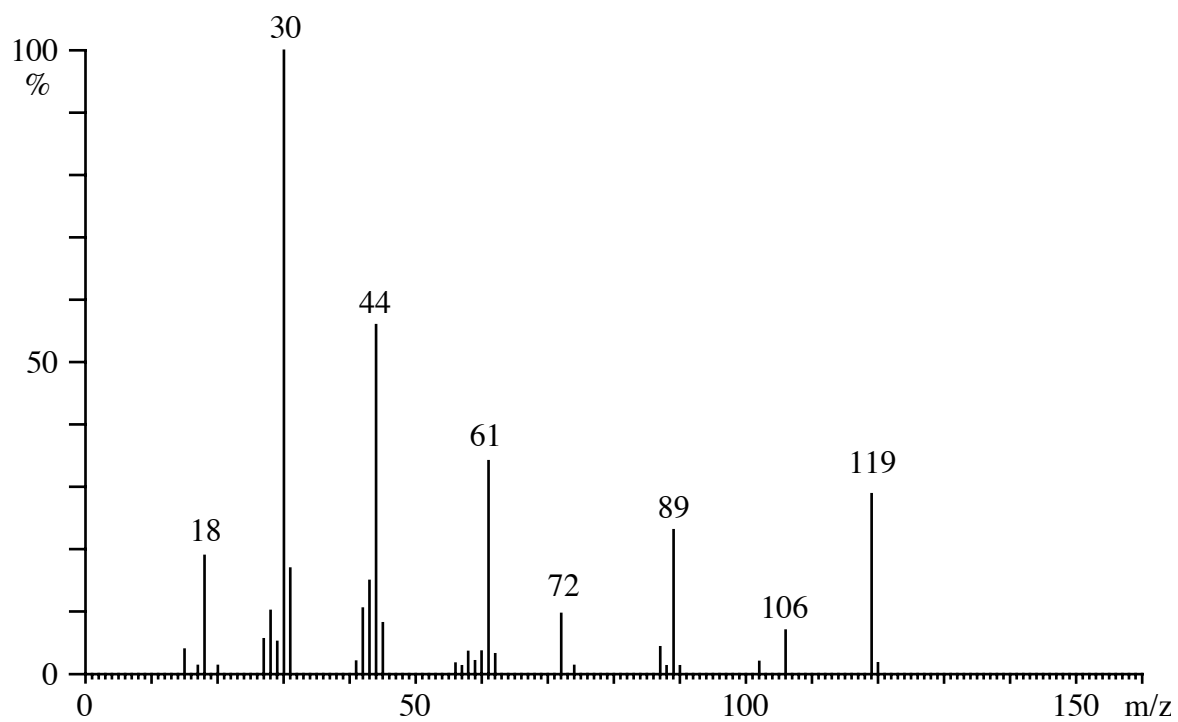
Z3



¹³C-NMR: 75 MHz, protonen-breitbandentkoppelt aufgenommen in CDCl₃

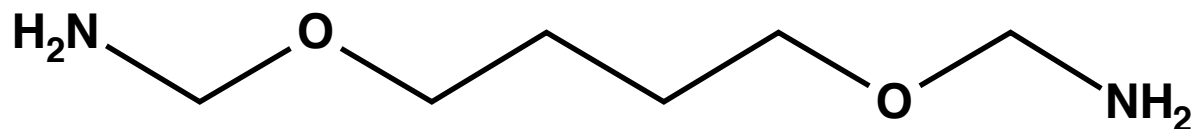
Z3



MS: EI, 70 eV**Z3**

Aufgabe 2 7 Punkte

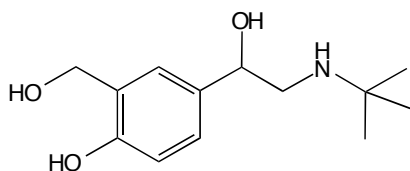
Betrachten Sie die folgende Struktur, die mit der Verbindung **Z3** eine gewisse Ähnlichkeit aufweist:



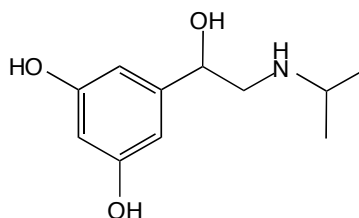
- Bezeichnen Sie die Gruppen isochroner Protonen (mit Farben, Buchstaben oder dergleichen).
- Skizzieren oder beschreiben Sie für jede Gruppe von isochronen Protonen das Aufspaltungsmuster aufgrund der Kopplungen zu den Nachbarn. Begründen Sie Ihre Ansicht. Nehmen Sie an, dass die aminartigen Protonen mit ihren Nachbarn koppeln. Nehmen Sie an, alle Kopplungskonstanten seien gleich.
- Bezeichnen Sie die Reihenfolge der chemischen Verschiebung der Protonen, die an C gebunden sind.

Aufgabe 3 8 Punkte

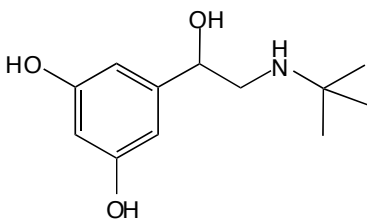
β 2-Adrenoceptor-Agonisten werden unter anderem zur Behandlung von Asthma eingesetzt. Im Spitzensport sind die meisten der Substanzen verboten, da sie gewisse anabolische Effekte haben. Die Substanzklasse ist sehr wirksam, weshalb nur kleine Mengen eingenommen oder inhaliert werden müssen. Ihre Analyse in Urin erfordert daher die Bestimmung im Konzentrationsbereich von ng/ml und weniger.



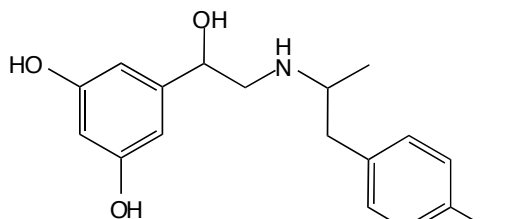
$C_{13}H_{21}NO_3$, mw 239.31, mp 157-158°C
A: Salbutamol



$C_{11}H_{17}NO_3$, mw 211.26, mp 100°C
B: Orciprenaline



$C_{12}H_{19}NO_3$, mw 225.28, mp 119-122°C
C: Terbutaline



$C_{17}H_{21}NO_4$, mw 303.36, mp 181-183°C
D: Fenoterol

Die Reinsubstanzen A-D (siehe oben) stehen als Referenz in Mengen von einigen mg zur Verfügung. Sie lösen sich kaum in Wasser, wenig in Ether und gut in Ethanol und Dichlormethan.

- Schlagen Sie eine Trenn- und Detektionsmethode vor, um die Substanzen A-D im geforderten Bereich von ng/ml in Urin quantitativ zu bestimmen.
- Welche Aufarbeitung der Urinproben halten Sie für angebracht?
- Ist eine Derivatisierung nötig?

Begründen Sie Ihre Vorschläge.

Aufgabe 4 4 Punkte

Nennen Sie zwei Trennmethoden, um Aminosäuren in wässriger Lösung zu trennen. Begründen Sie die Methoden.

Aufgabe 5 6 Punkte

In einer HPLC-Anlage wurde *t*-Butylacetat von Phenol getrennt. Das Trennsystem weist folgende Charakteristiken auf:

- Säule: RP-18, Länge 12.5 cm
- Volumen der stationären Phase: 0.125 ml
- Volumen der mobilen Phase: 1.75 ml

Bei der Trennung wurden folgende Retentionszeiten erhalten:

- nicht retardierte Substanz: 2.0 min
- Phenol: 6.4 min
- *t*-Butylacetat: 7.4 min

Folgende Basispeakbreiten wurden festgestellt:

- Phenol: 0.76 min
- *t*-Butylacetat: 0.80 min

- Berechnen Sie das Phasenverhältnis in der Säule.
- Wie gross sind die Retentionsfaktoren (Kapazitätsfaktoren) für die beiden Stoffe? Berechnen Sie den Trennfaktor (Selektivitätsfaktor).
- Wie gross sind die Verteilungskoeffizienten für beide Stoffe?
- Wie gross ist die theoretische Bodenzahl für Phenol? Berechnen Sie die Bodenhöhe für Phenol.
- Welche Auflösung haben die beiden Peaks? Wie lang muss die Säule sein, wenn eine Auflösung von 1.5 erreicht werden soll? Wie gross ist die Retentionszeit des Phenols bei dieser Säulenlänge?