

Schriftliche Prüfung BSc Frühling 2010

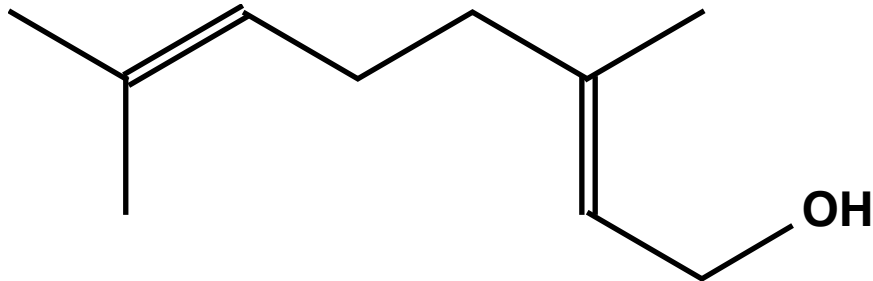
D – CHAB/BIOL

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 14 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **Z20**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 154$.

Hinweise zum ^1H -NMR-Spektrum:

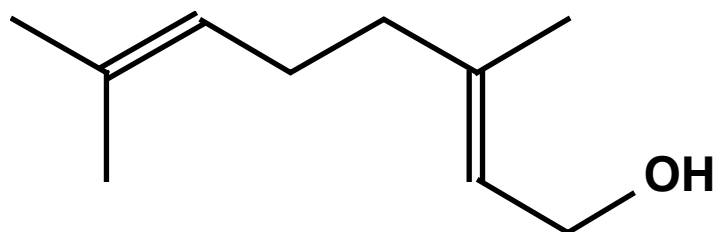
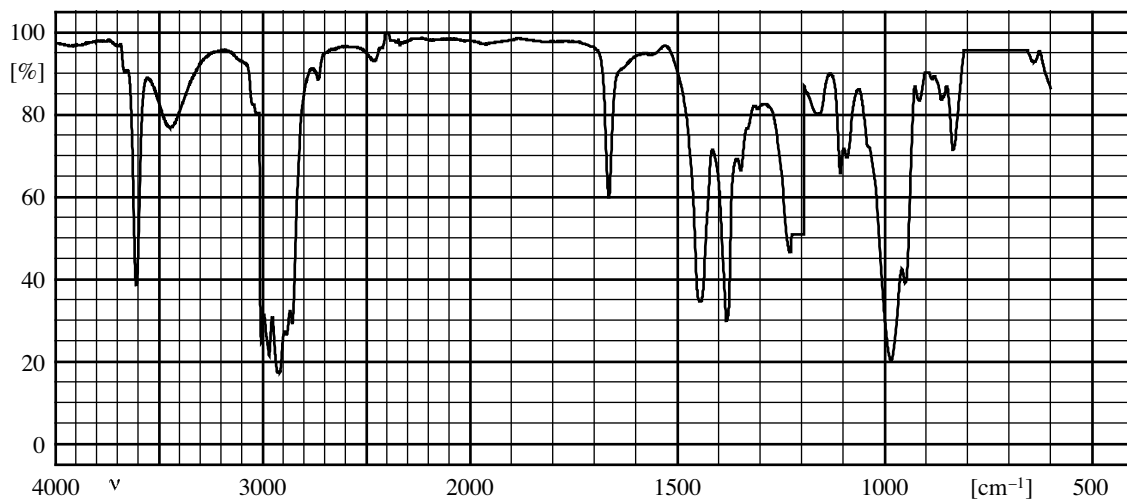
Die Protonen, die an C-Atome gebunden sind, von denen eine Doppelbindung ausgeht, koppeln nicht nur mit Protonen in drei Bindungen Abstand. Sie spüren auch noch Protonen in vier Bindungen Entfernung, sofern die Doppelbindung eine dieser vier Bindungen ist. Die Kopplung ist aber sehr klein. Sie kann gerade noch zu Signalaufspaltungen führen. Bei Signalen mit grossem Integral hingegen verursacht sie nur noch eine Linienverbreiterung.

Das OH-Proton koppelt nicht mit anderen Protonen.

- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. Die Methylgruppen können auch vertauscht zugeordnet werden.
- Das Aufspaltungsmuster der beiden Signale für je 2 Protonen bei etwa 2 ppm im ^1H -NMR-Spektrum sind nur mit Mühe zu verstehen. Welches Phänomen machen Sie für die Schwierigkeiten verantwortlich? Wie können Sie überprüfen, ob Ihre Ansicht richtig ist?
- Erklären Sie das Aufspaltungsmuster des Signals im ^1H -NMR-Spektrum bei etwa 5.4 ppm. Wieviele Linien erwarten Sie insgesamt, wenn keine Linien zufälligerweise zusammenfallen oder verschmelzen? Gehen Sie davon aus, dass die Kopplungskonstanten über drei Bindungen sowie jene über vier Bindungen jeweils gleich sind.
- Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Wenden Sie allfällige Fragmentierungsregeln, die das Erscheinen des Signals stützen, erschöpfend an.
- Die Banden bei 3600 cm^{-1} und 3450 cm^{-1} gehören beide zur O–H-Streckschwingung. Erklären Sie, warum zwei Banden erscheinen.
- Welche Molekülschwingung verursacht die Bande bei 1670 cm^{-1} ?

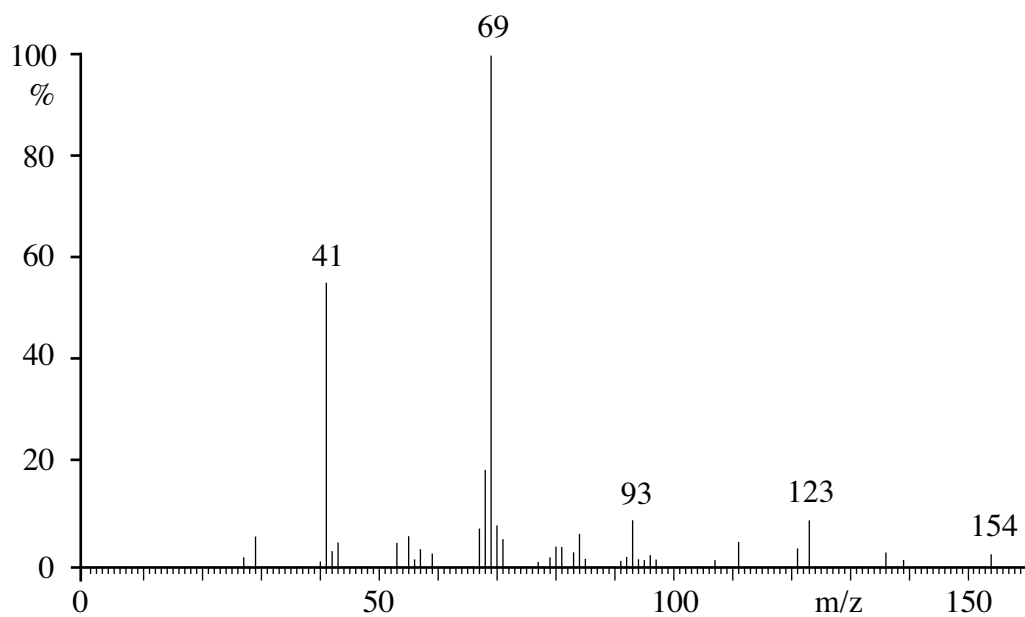
IR: aufgenommen als Chloroform-Lösung

Z20



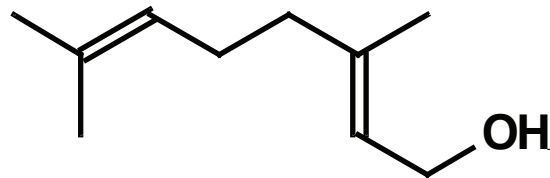
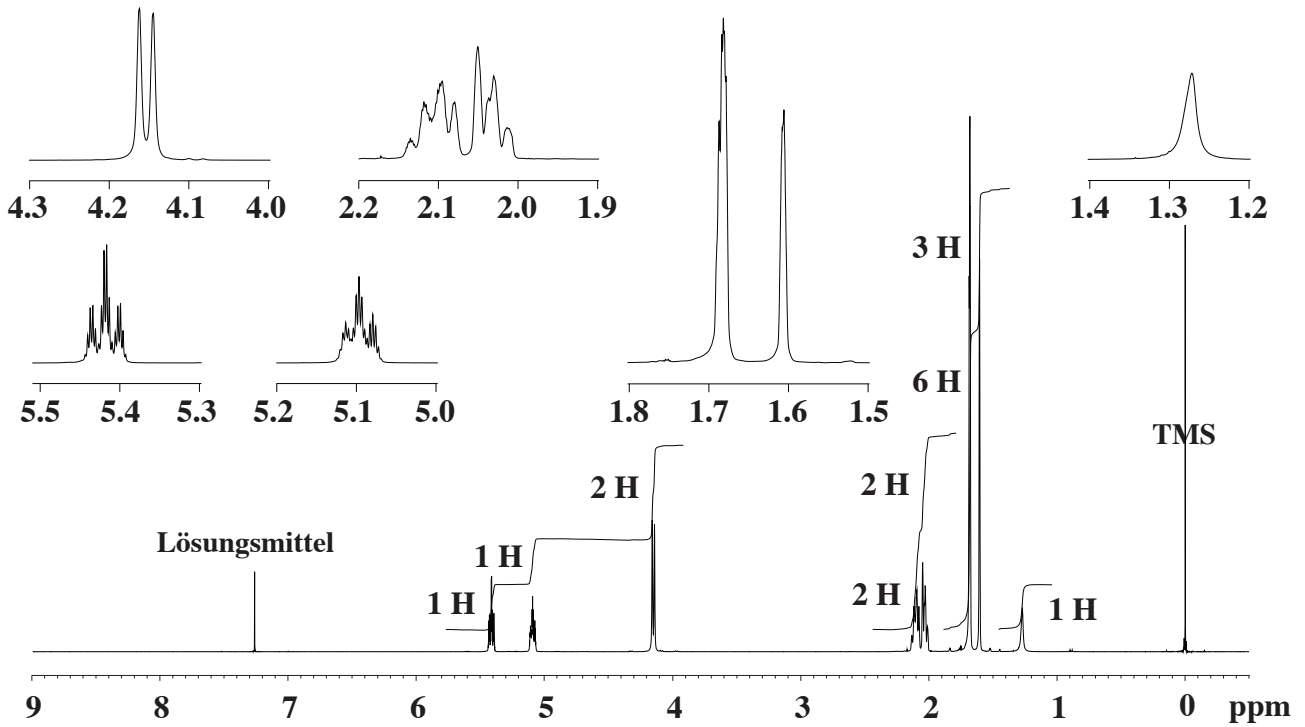
MS: EI, 30 eV

Z20



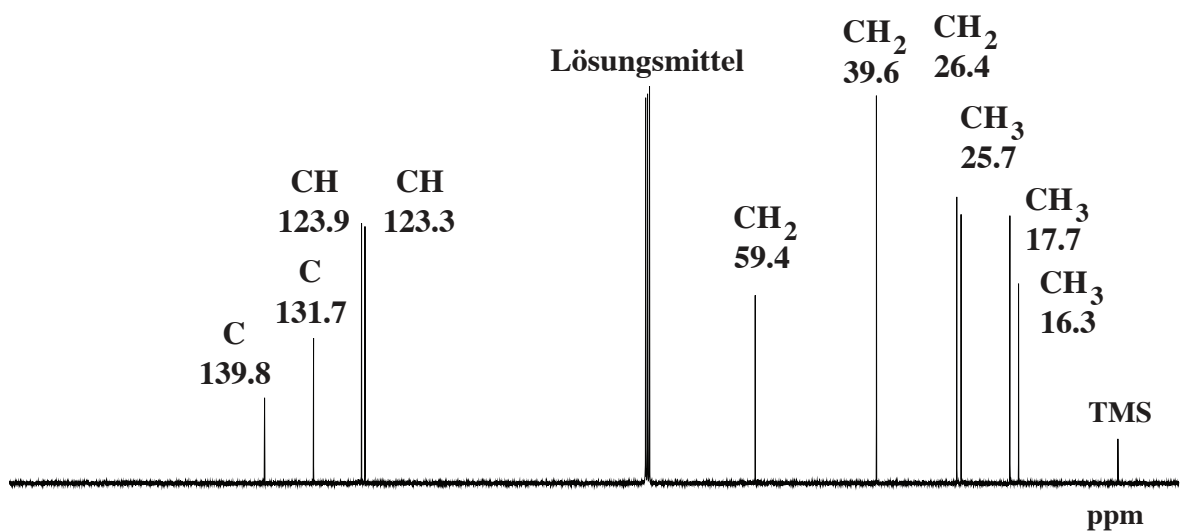
¹H-NMR: 400 MHz, aufgenommen in CDCl₃

Z20



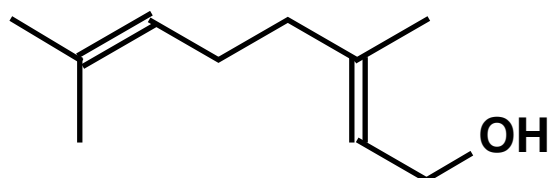
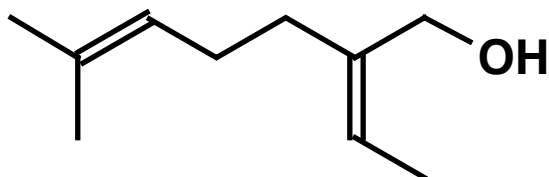
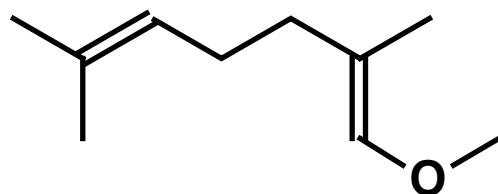
¹³C-NMR: 100 MHz, protonen-breitbandentkoppelt aufgenommen in CDCl₃

Z20



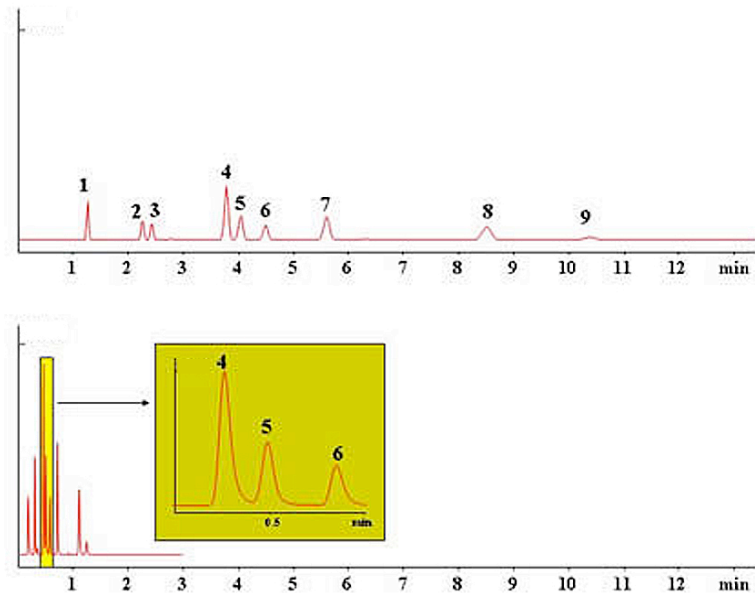
Aufgabe 2 4 Punkte

Für die Verbindung **Z20** werden die alternativen Strukturen 1 und 2 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. (1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)

Z20**①****②**

Aufgabe 3 6 Punkte

In der klassischen HPLC werden stationäre Phasen mit Teilchendurchmessern im Bereich von etwa 3–10 μm eingesetzt. Moderne Varianten arbeiten mit deutlich kleineren Teilchen und erzielen dadurch bessere Trenneffizienzen. Von einem Hersteller wird dieses Verfahren mit UPLC (das U steht für Ultra) bezeichnet und als Nachfolger der HPLC propagiert.



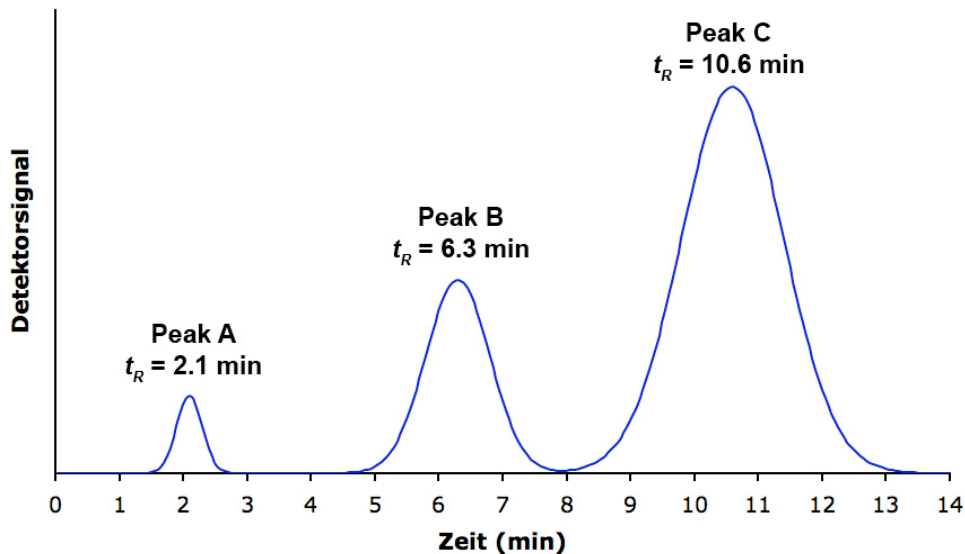
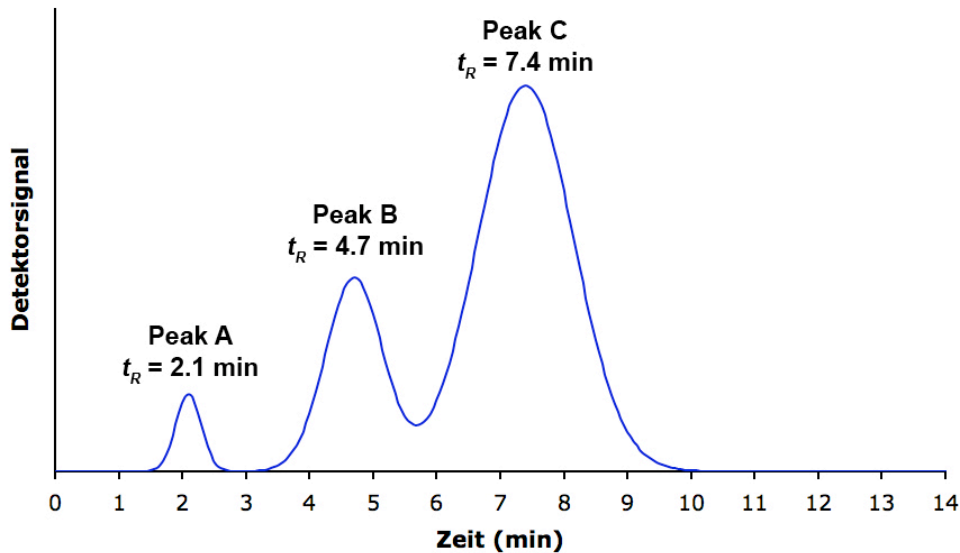
Das obere Chromatogramm zeigt eine Trennung von Triazin-Herbiziden auf einer herkömmlichen RP18-Säule mit 5- μm -Partikeln und mit einem Fluss der mobilen Phase von 1 mL/min. Im Vergleich dazu basiert das untere Chromatogramm auf einer Trennung der gleichen Analyten auf einer RP18-Säule mit Partikeln mit einem Durchmesser von $< 2 \mu\text{m}$ und bei einem Fluss von 2.5 mL/min. Darüber hinaus ist diese Säule wesentlich kürzer als die im oberen Beispiel eingesetzte. Aufgrund der kürzeren Säule und der höheren Fließgeschwindigkeit ist die Analysenzeit im unteren Beispiel wesentlich kürzer. Trotzdem wurden alle Analyten getrennt.

Beachten Sie, dass zwischen dem oberen und unteren Chromatogramm mehrere Parameter gleichzeitig verändert wurden (Partikeldurchmesser, Fluss, Säulenlänge).

- Bei ansonsten gleichen Bedingungen zeigen Säulen mit kleinerem Partikeldurchmesser eine höhere Trenneffizienz. Diese wird durch die van-Deemter-Gleichung beschrieben, welche aus folgenden Termen besteht: A (Eddy-Diffusion), B (Longitudinaldiffusion) und C (Massentransport-Effekte). Welcher Term bzw. welche Terme hängen vom Partikeldurchmesser ab und weshalb? Wie verändert sich die Auftragung der Bodenhöhe H gegen die Lineargeschwindigkeit u bei der Verwendung kleinerer Partikel und ansonsten gleichen Trennbedingungen?
- Welche der folgenden Größen hängen von der Partikelgröße ab: Trennfaktor α , Retentionsfaktor k , Bodenzahl N ? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Welche Anforderungen werden an die Pumpe gestellt, wenn bei sonst gleichen Bedingungen mit kleineren Partikeldurchmessern und höheren Fließgeschwindigkeiten gearbeitet wird?

Aufgabe 4 6 Punkte

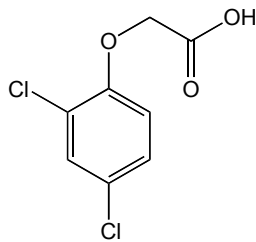
Eine chromatographische Trennung wird optimiert. Erst wird das obere Chromatogramm erhalten und nach Veränderung eines Parameters (also nach einem Optimierungsschritt) das untere. Peak A ist das Signal einer Inertsubstanz, die nicht retendiert wird. Peaks B und C entsprechen zwei Analyten.



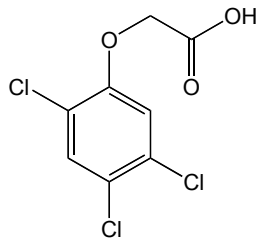
- Berechnen Sie die Auflösungen für die Analyt-Peaks B und C in beiden Chromatogrammen. Beschreiben Sie, wie Sie die der Berechnung zugrunde liegenden Größen bestimmt haben, oder zeichnen Sie dies in die Chromatogramme ein.
- Zumindest eine der folgenden Größen hat sich in dem hier beschriebenen Optimierungsschritt geändert: Trennfaktor α , Retentionsfaktor k , Bodenzahl N . Bei welcher dieser drei Größen können Sie ohne eine Berechnung eine Änderung aus den hier gezeigten Chromatogrammen graphisch unmittelbar ablesen? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Was ist allgemein das Ziel der Optimierung einer chromatographischen Trennung? Wurde es durch diesen Optimierungsschritt für die Trennung der Substanzen B und C bereits erreicht?

Aufgabe 5 6 Punkte

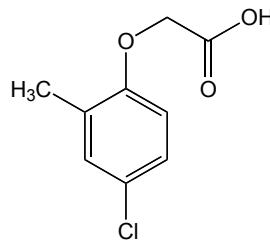
Chlorphenoxyessigsäuren werden als Herbizide eingesetzt. Einige Vertreter dieser Stoffklasse sind unten dargestellt. Während des Vietnamkriegs wurden einige dieser Wirkstoffe als Entlaubungsmittel eingesetzt (z.B. „Agent Orange“). Besonders negativ wirkte sich dabei das als Nebenprodukt der chemischen Synthese in 2,4,5-T enthaltene hochtoxische Dibenzodioxin 2,3,7,8-TCDD aus. Der Einsatz von 2,4,5-T ist seit den 1980er Jahren in den EU-Ländern und der Schweiz verboten.



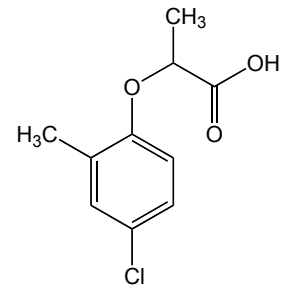
2,4-D
2,4-Dichlorphenoxy-
essigsäure



2,4,5-T
2,4,5-Trichlorphenoxy-
essigsäure



MCPA
2-Methyl-4-chlor-
phenoxyessigsäure



CMPP
2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-
propionsäure

Chlorphenoxyessigsäuren und ihre Derivate sind mässig in Wasser und gut in Methanol, Ethanol und anderen polaren organischen Lösungsmitteln löslich. In apolaren Lösungsmitteln ist die Löslichkeit sehr gering. Chlorphenoxyessigsäuren liegen bei Raumtemperatur als Feststoffe vor, welche erst bei Temperaturen $> 140^{\circ}\text{C}$ schmelzen.

Es besteht der Verdacht, dass das verbotene 2,4,5-T auf einem Feld als Herbizid ausgebracht wurde. Ihnen liegen verdächtig gelb verfärbte Blätter als Probe vor, welche Sie mit Methanol extrahiert haben. Nun liegt es an Ihnen, eine geeignete Chromatographiemethode zu finden, mit welcher Sie die oben dargestellten Verbindungen nachweisen und quantifizieren können.

a) Sie haben eine HPLC-Anlage mit einer Auswahl verschiedener Säulen, Eluenten und Detektoren im Labor. Benutzen Sie die Normalphasen-HPLC oder die Umkehrphasen-HPLC? Begründen Sie Ihre Wahl.

b) Welchen HPLC-Detektor wählen Sie? Begründen Sie Ihre Wahl. Ein MS steht nicht zur Verfügung.

c) Könnten diese Verbindungen auch mittels GC analysiert werden? Welche Probleme könnten dabei auftreten? Was würden Sie dagegen unternehmen? Nennen Sie einen geeigneten GC-Detektor ausser der Massenspektrometrie.