

Schriftliche Prüfung BSc Frühling 2011

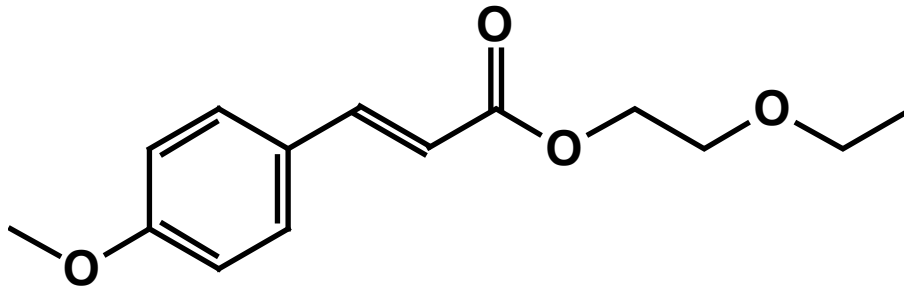
D – CHAB/BIOL

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 10 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **P25** mit der relativen Molmasse $M_r = 250$. Sie hat folgende Konstitution:



Hinweise zum ^1H -NMR-Spektrum:

Protonen an Doppelbindungen oder aromatischen Ringen koppeln über drei Bindungen mit grösseren Kopplungskonstanten, als Protonen in einer aliphatischen Umgebung. Dies gilt besonders für Protonen in *trans*-Stellung zueinander, die ohne Weiteres doppelt so grosse Kopplungskonstanten zeigen können.

Protonen in *meta*-Stellung an aromatischen Ringen zeigen eine kleine aber im Spektrum erkennbare Koppung über vier Bindungen.

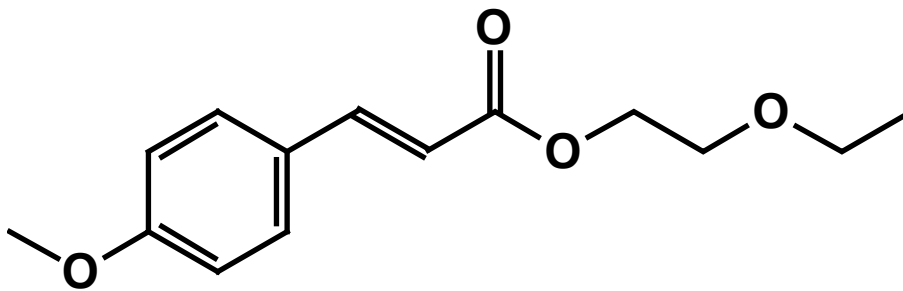
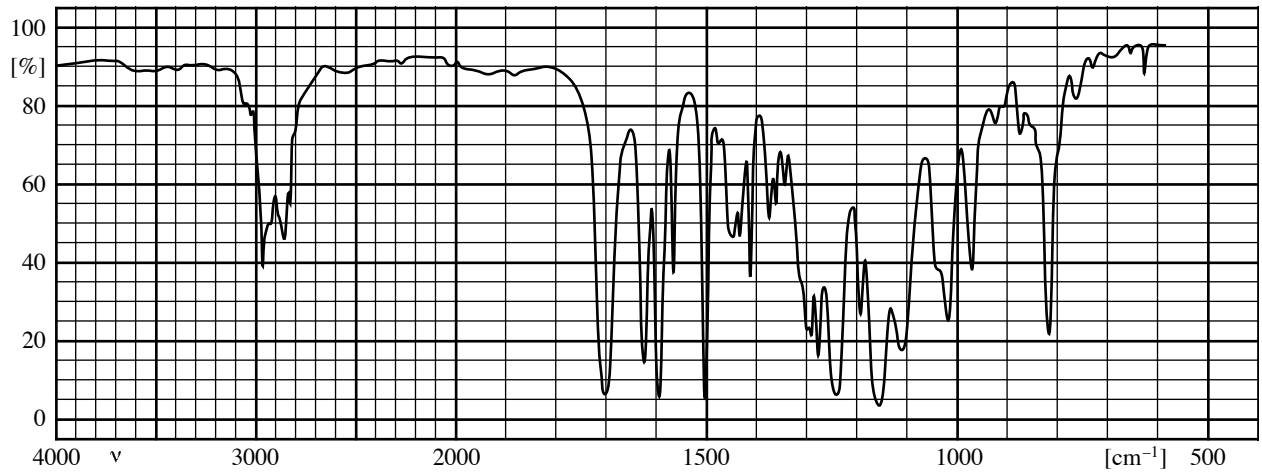
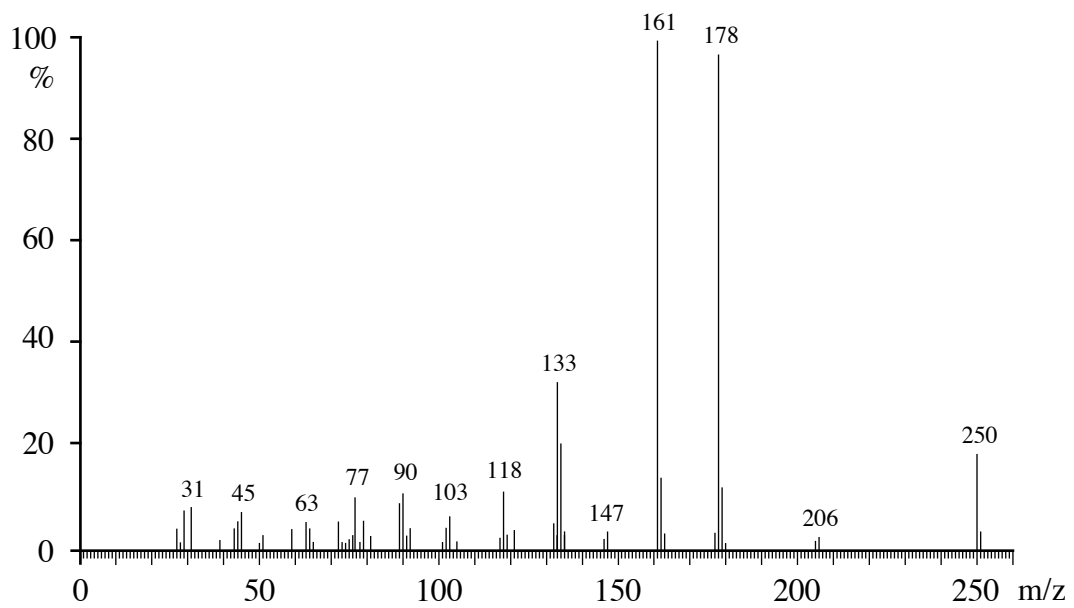
Wenn Sauerstoff direkt an einen aromatischen Ring gebunden ist, erhöhen die p-Elektronen der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs die Elektronendichte in *ortho*-Stellung, während die *meta*-Stellung kaum betroffen ist. Dies ist der dominierende Effekt auf die Protonen.

Zwei Paare isochroner aber nicht magnetisch äquivalenter Protonen (A1,A2 und B1,B2) koppeln miteinander in einer Weise, dass ein System höherer Ordnung entsteht. Das Spektrum besteht aus maximal 24 Linien, die spiegelsymmetrisch angeordnet sind. Durch Spiegelung an einer Vertikalen können also 12 Linien auf 12 andere Linien abgebildet werden. Sonst kann das Spektrum beliebig kompliziert sein.

Magnetische Äquivalenz: Isochronie und zusätzlich gleiche Kopplungskonstanten zu anderen isochronen Protonen (z.B. von A1 zu B1,B2).

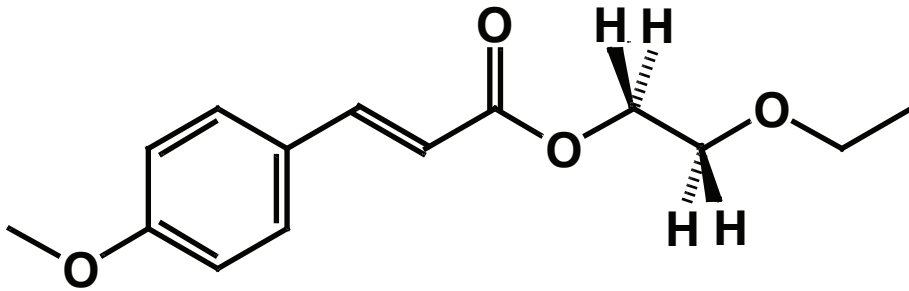
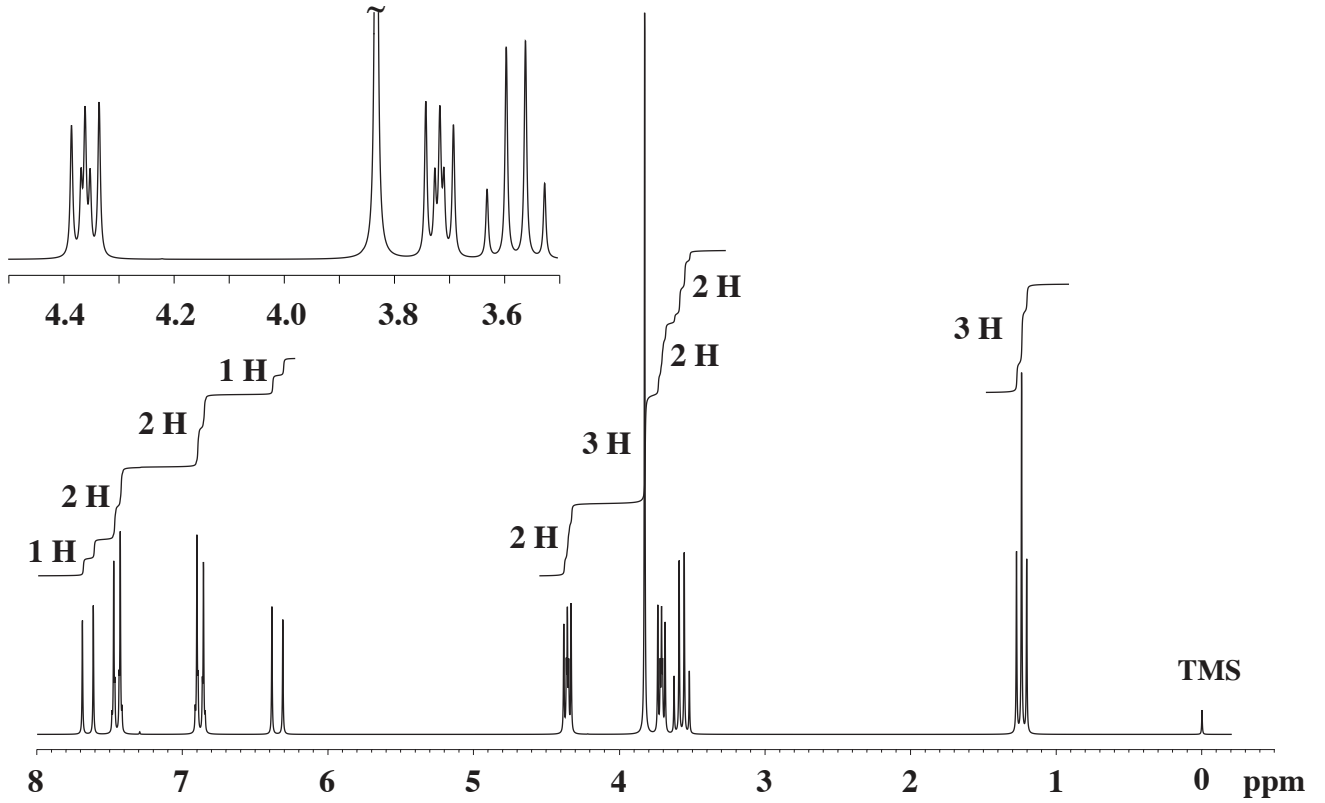
Im aliphatischen Bereich sind zufällige magnetische Äquivalenzen die Regel.

- Es ist typisch für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, dass sich im ^1H -NMR-Spektrum die chemischen Verschiebungen der Protonen, die an die C-Atome der Doppelbindung gebunden sind, stark unterscheiden. Können Sie das verstehen? Nehmen Sie Ihr Wissen über organische Chemie zu Hilfe.
- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. Identifizieren Sie die Signale für die im Aufgabenblatt eingezeichneten Protonen. Diese Signale brauchen nicht im Detail zugeordnet zu werden.
- Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Wenden Sie allfällige Fragmentierungsregeln, die das Erscheinen des Signals stützen, erschöpfend an.
- Die intensivste Bande im IR-Spektrum liegt bei 1160 cm^{-1} . Können Sie ermitteln, um welche Molekülschwingung es sich handelt?

IR: aufgenommen als Chloroform-Lösung**P25****MS:** EI, 70 eV**P25**

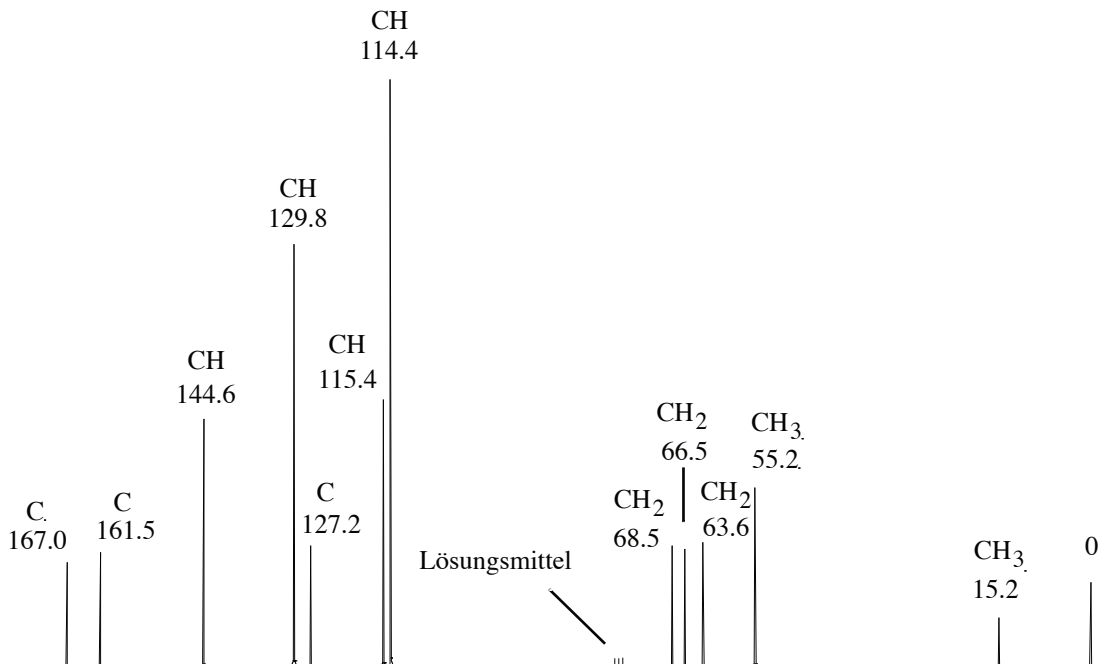
$^1\text{H-NMR}$: 200 MHz, aufgenommen in CDCl_3

P25



$^{13}\text{C-NMR}$: 50 MHz, protonen-breitbandentkoppelt aufgenommen in CDCl_3

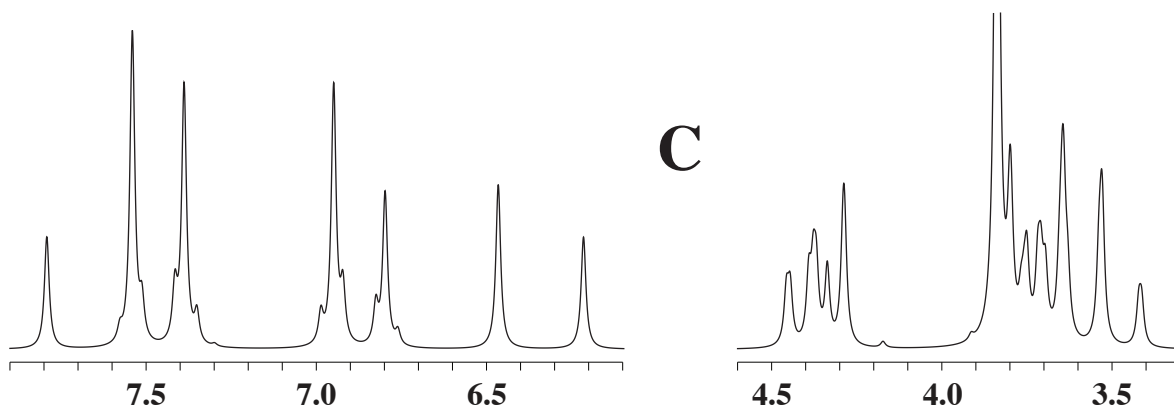
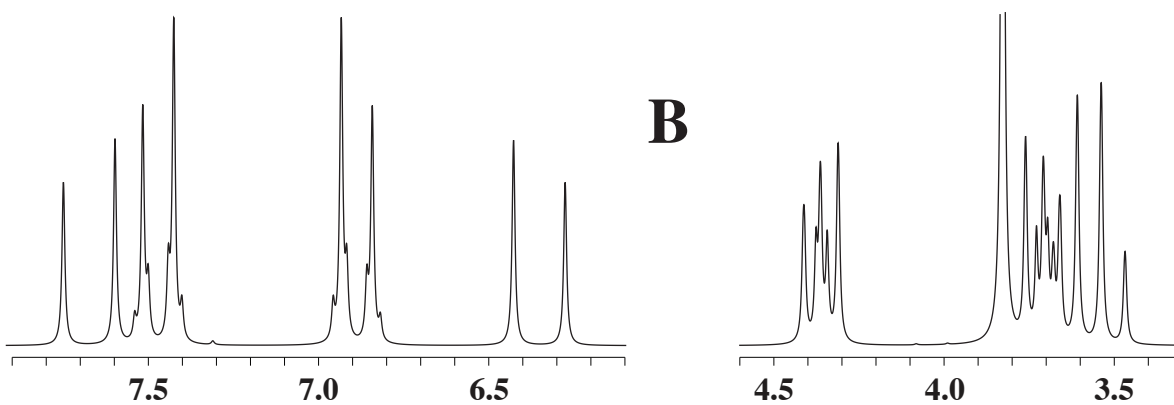
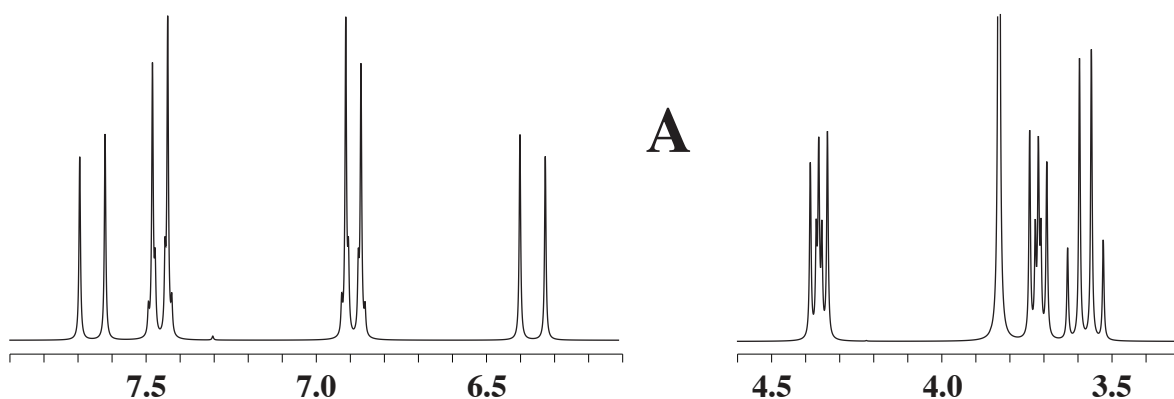
P25



Aufgabe 2 4 Punkte

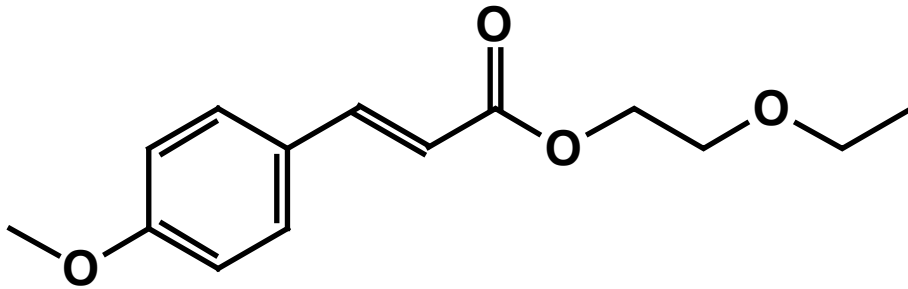
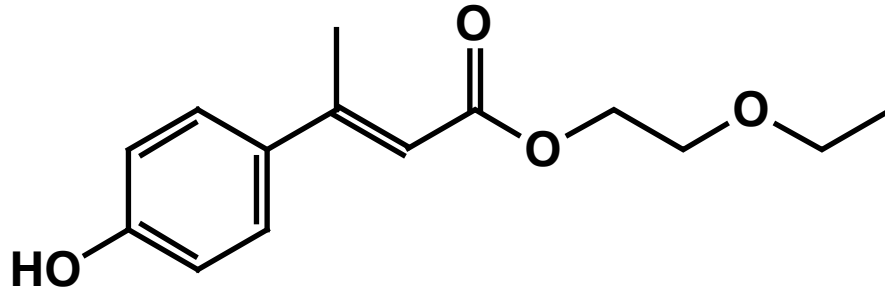
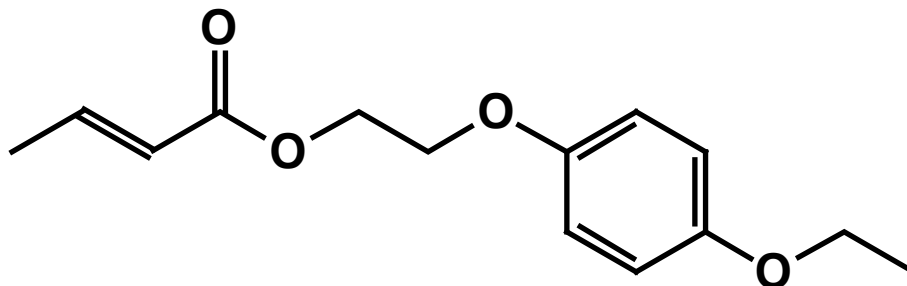
Auf dieser Seite finden Sie zwei Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **P25**, wie es in Aufgabe 1 verwendet wird, bezeichnet mit A. Zusätzlich wurde das Spektrum noch auf zwei weiteren Spektrometern mit veränderten experimentellen Bedingungen aufgenommen, bezeichnet mit B und C. Dabei wurde nur eine einzige relevante Eigenschaft verändert, wobei die Änderung bei C grösser ist als bei B.

- Durch welche physikalische Eigenschaft unterscheiden sich die Spektrometer?
- Wie äussert sich die Veränderung? Welches Spektrum lässt sich am leichtesten interpretieren?



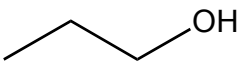
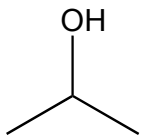
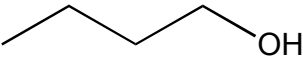
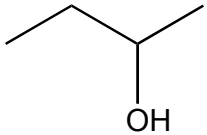
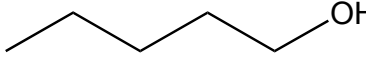
Aufgabe 3 4 Punkte

Für die Verbindung **P25** werden die alternativen Strukturen 1 und 2 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. Ihnen stehen nur die Spektren und die jeweils falsche Struktur zur Verfügung. Vergleiche mit der richtigen Struktur sind unzulässig.
(1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)

P25**1****2**

Aufgabe 4 6 Punkte

Ein Gemisch von Alkoholen soll mittels Gaschromatographie getrennt werden. Das Gemisch enthält folgende Analyten:

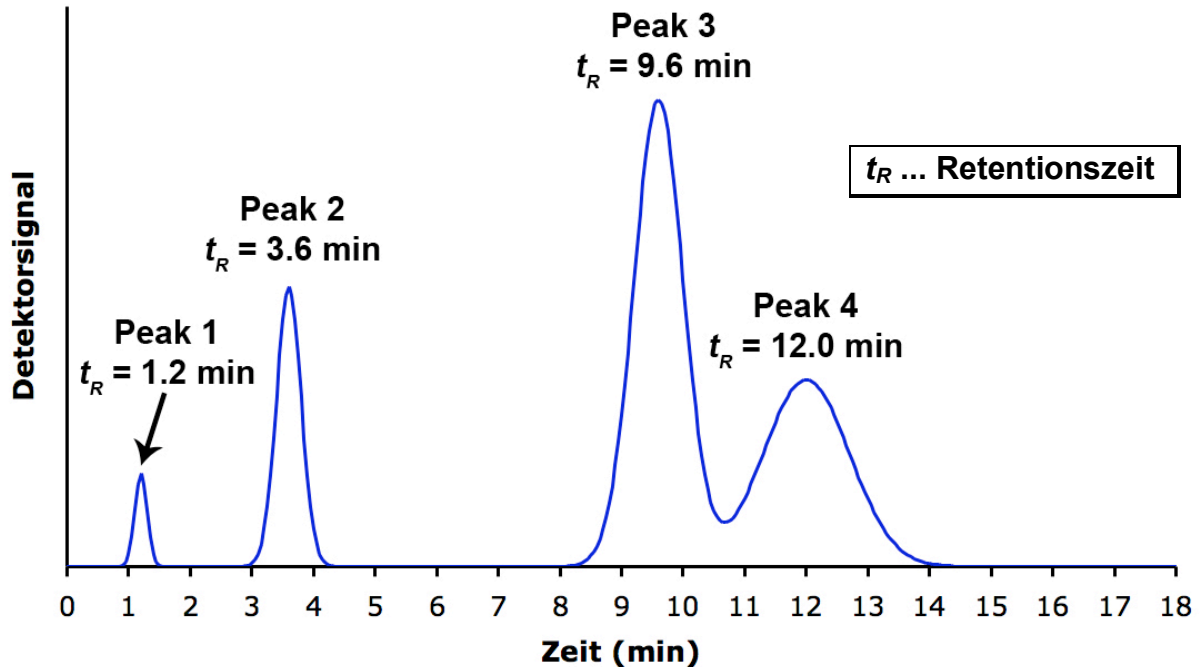
Struktur	Name	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	rel. Molekülmasse
	1-Propanol	-126	97	60.10
	2-Propanol	-88	82	60.10
	1-Butanol	-89	118	74.12
	2-Butanol	-114	99	74.12
	1-Pentanol	-78	138	88.15

Zum Einsatz kommen eine apolare Poly(dimethylsiloxan)-Kapillarsäule („X-1“) und Stickstoff als Trägergas.

- Geben Sie die Elutionsreihenfolge an, die Sie erwarten würden und begründen Sie Ihre Wahl.
- Für die Peaks welcher beiden Substanzen erwarten Sie die geringste Auflösung? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Falls die in b) genannten Substanzen nicht ausreichend getrennt werden, müssen Sie die chromatographische Trennung weiter optimieren. Was könnten Sie ändern, um die Auflösung zu verbessern? Begründen Sie.

Aufgabe 5 4 Punkte

Eine HPLC-Trennung hat folgendes Chromatogramm als Ergebnis. Peak 1 ist das Signal einer Inertsubstanz, die nicht retendiert wird. Peaks 2, 3 und 4 entsprechen drei Analyten.



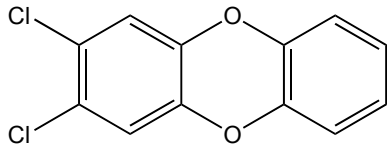
- Bestimmen Sie die Auflösung zwischen Peaks 3 und 4. Erklären Sie (in Textform oder als Skizze im Chromatogramm), wie Sie die zur Berechnung notwendigen Größen bestimmt haben.
- Die Auflösung der beiden Peaks ist noch nicht ausreichend. Anhand welchen Kriteriums können Sie das erkennen?
- Was ist allgemein das Ziel der Optimierung einer chromatographischen Trennung?

Aufgabe 6 8 Punkte

In Deutschland sind aufgrund verunreinigter Futtermittel Hühnereier mit erhöhten Konzentrationen an Dioxinen auf den Markt gekommen. Unter dem Begriff „Dioxine“ fasst man Schadstoffe aus der Gruppe der polychlorierten Dibenzodioxine und polychlorierten Dibenzofurane zusammen. Dioxine entstehen bei Verbrennungsprozessen und sind thermisch sehr stabile Verbindungen. Die apolaren, fettlöslichen Substanzen sind sehr schlecht biologisch abbaubar und reichern sich daher im Fettgewebe von Tieren und Menschen an.

Erschwert wird die Analytik unter anderem durch die Komplexität dieser Stoffklasse. Oft liegt ein Gemisch von Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen mit unterschiedlichen Chlorierungsgraden vor. Man muss bei der Bestimmung also sowohl unterschiedlich stark

chlorierte Substanzen als auch Isomere mit lediglich unterschiedlicher Anordnung der Chloratome an den Benzenringen voneinander unterscheiden können. Darüber hinaus sind die relevanten Konzentrationen äusserst gering. Für 2,3,7,8-TCDD – das Dioxin mit der höchsten Toxizität – liegt der zulässige Grenzwert im Eigelb bei 1 pg 2,3,7,8-TCDD / g Eigelb ($1 \text{ pg/g} = 10^{-12} \text{ g/g} = 10^{-9} \text{ g/kg} = 1 \text{ ng/kg}$). Für andere Dioxine sind die Grenzwerte entsprechend höher und liegen im Bereich von pg/g bis ng/g. Vier Beispiele aus dieser Stoffklasse sind:

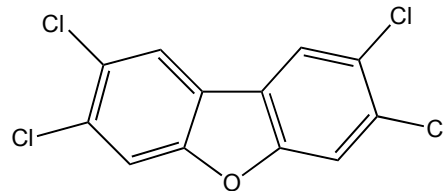


2,3-Dichlordibenzodioxin
2,3-Cl₂DD bzw. 2,3-DCDD

Rel. Molekülmasse: 253.1

Schmelzpunkt: 164°C

Siedepunkt: 358°C

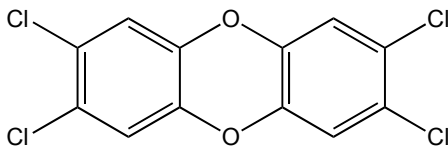


2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran
2,3,7,8-Cl₄DF bzw. 2,3,7,8-TCDF

Rel. Molekülmasse: 305.9

Schmelzpunkt: 227°C

Siedepunkt: 438°C

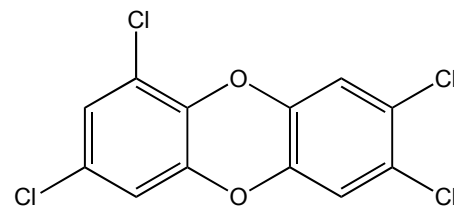


2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
2,3,7,8-Cl₄DD bzw. 2,3,7,8-TCDD

Rel. Molekülmasse: 321.9

Schmelzpunkt: 305°C

Siedepunkt: 446°C



1,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin
1,3,7,8-Cl₄DD bzw. 1,3,7,8-TCDD

Rel. Molekülmasse: 321.9

Schmelzpunkt: 194°C

Siedepunkt: 407°C

Sie arbeiten bei der Eidgenössischen Zollverwaltung in der „Abteilung für Chromatographische Landesverteidigung“ und haben die Aufgabe, aus Deutschland stammende Hühnereier auf ihren Dioxingehalt zu überprüfen. Hierbei sollen möglichst viele unterschiedliche Dioxine (nicht nur die vier oben gezeigten) nachgewiesen und im pg/g- bis ng/g-Bereich quantifiziert werden. Da die Dioxine vor allem im Fettanteil zu finden sind, bekommen Sie von jeder Lieferung 500 mL des Eigelbs als homogenisierte, flüssige Probe.

- Ist eine Probenvorbereitung erforderlich? Falls ja, welche Schritte schlagen Sie vor?
- Welche Trenntechnik schlagen Sie für die Analyse vor? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Welches Kalibrierverfahren wählen Sie? Welche Standards setzen Sie dafür ein?
- Schlagen Sie einen Detektor vor, welcher mit den Analyten, der in b) vorgeschlagenen Trenntechnik und den in c) vorgeschlagenen Kalibrierstandards kompatibel ist.