

Schriftliche Prüfung BSc Frühling 2012

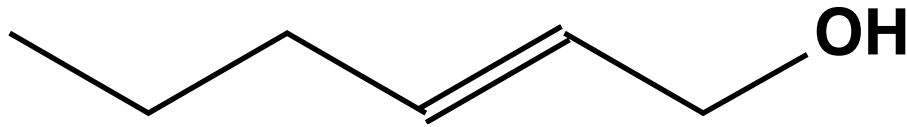
D – CHAB/BIOL

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!

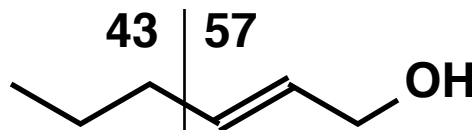
Aufgabe 1 11 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **A12**. Sie hat folgende Konstitution:



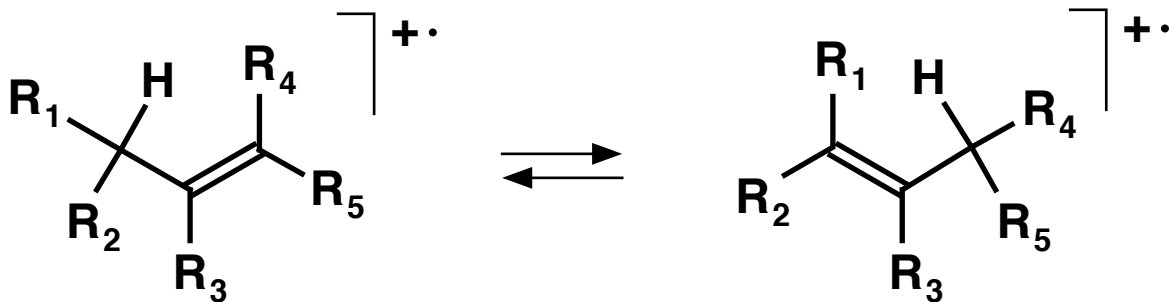
Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 100$.

- Das Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei >5 ppm gehört zu den beiden Protonen an der Doppelbindung. Das Aufspaltungsmuster ist im Wesentlichen unverständlich. Erklären Sie den Grund dafür. Wenn Sie ein quantitatives Kriterium anwenden wollen, genügen grobe Abschätzungen.
- Ordnen Sie die Protonen den Signalen <5 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. (Das OH-Proton koppelt nicht mit anderen Protonen.)
- Im IR-Spektrum erscheint eine Bande bei 1600 cm^{-1} . Sie gehört zur C=C-Streckschwingung. Spekulieren Sie, warum die Bande so wenig intensiv ist.
- Bei der Rationalisierung des Basispeaks im Massenspektrum bietet sich folgende direkte Fragmentierung an:



Überzeugt Sie dieser Vorschlag, oder haben Sie Zweifel? Begründen Sie Ihre Ansicht.

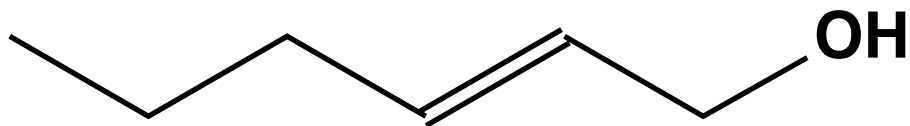
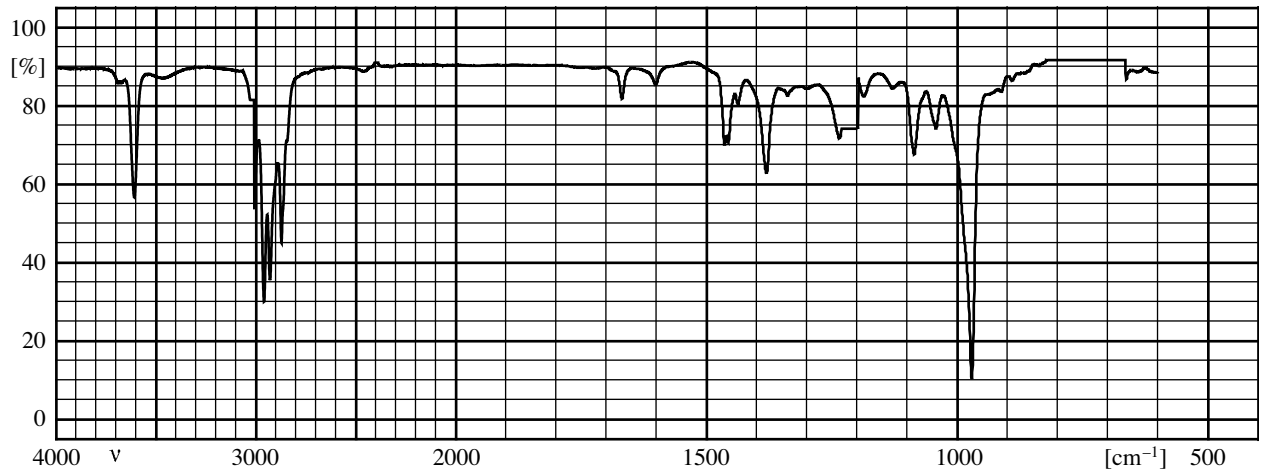
- Auf der Suche nach einer Erklärung für den Basispeak im MS veranlassen Sie ein zusätzliches Experiment, um die atomare Zusammensetzung des Fragments bei m/z 57 zu bestimmen. Es stellt sich heraus, dass der Basispeak durch zwei unterschiedliche Fragmente entsteht: C_4H_9 (3%) und $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ (97%). Um welches Experiment handelt es sich?
- Die Interpretation der Massenspektren von Alkenen wird durch eine Umlagerung erschwert, die zu Zwischenprodukten erhöhter Stabilität führen kann:



Spekulieren Sie über die Entstehung des Basispeaks. Gibt es eine Alternative zu d)? Nehmen Sie Ihr Wissen über Organische Chemie zuhilfe. Zeichnen Sie allenfalls eine mögliche Struktur des Fragments m/z 57. Begründen Sie Ihre Vermutungen.

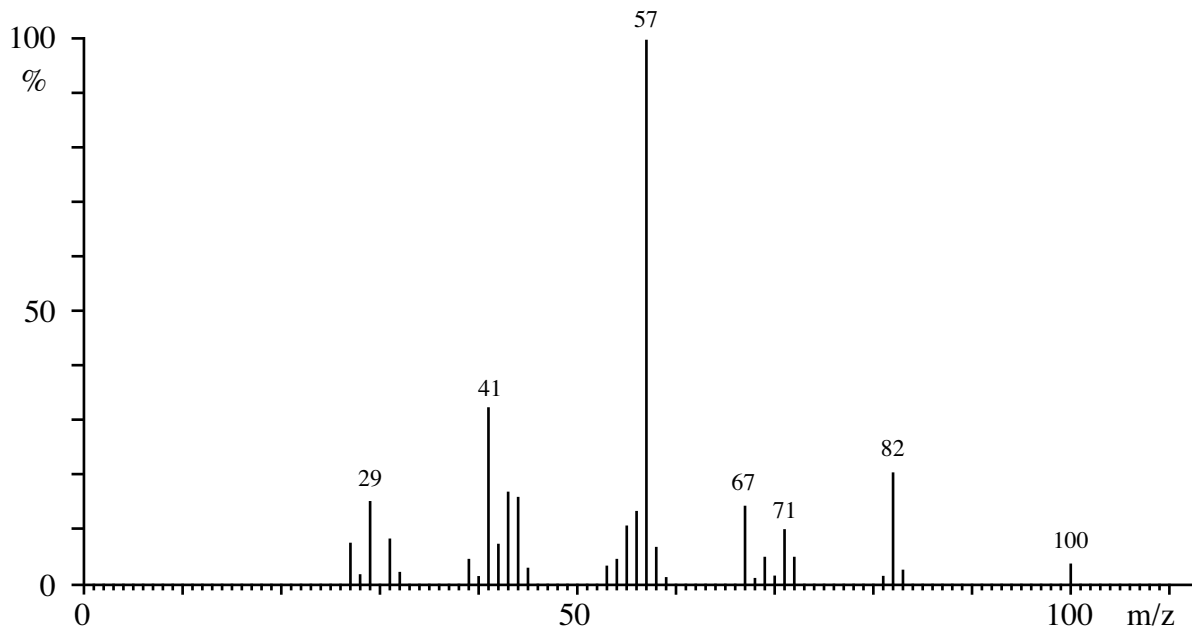
IR: aufgenommen als Chloroform-Lösung

A12



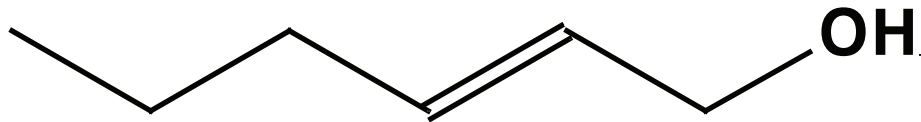
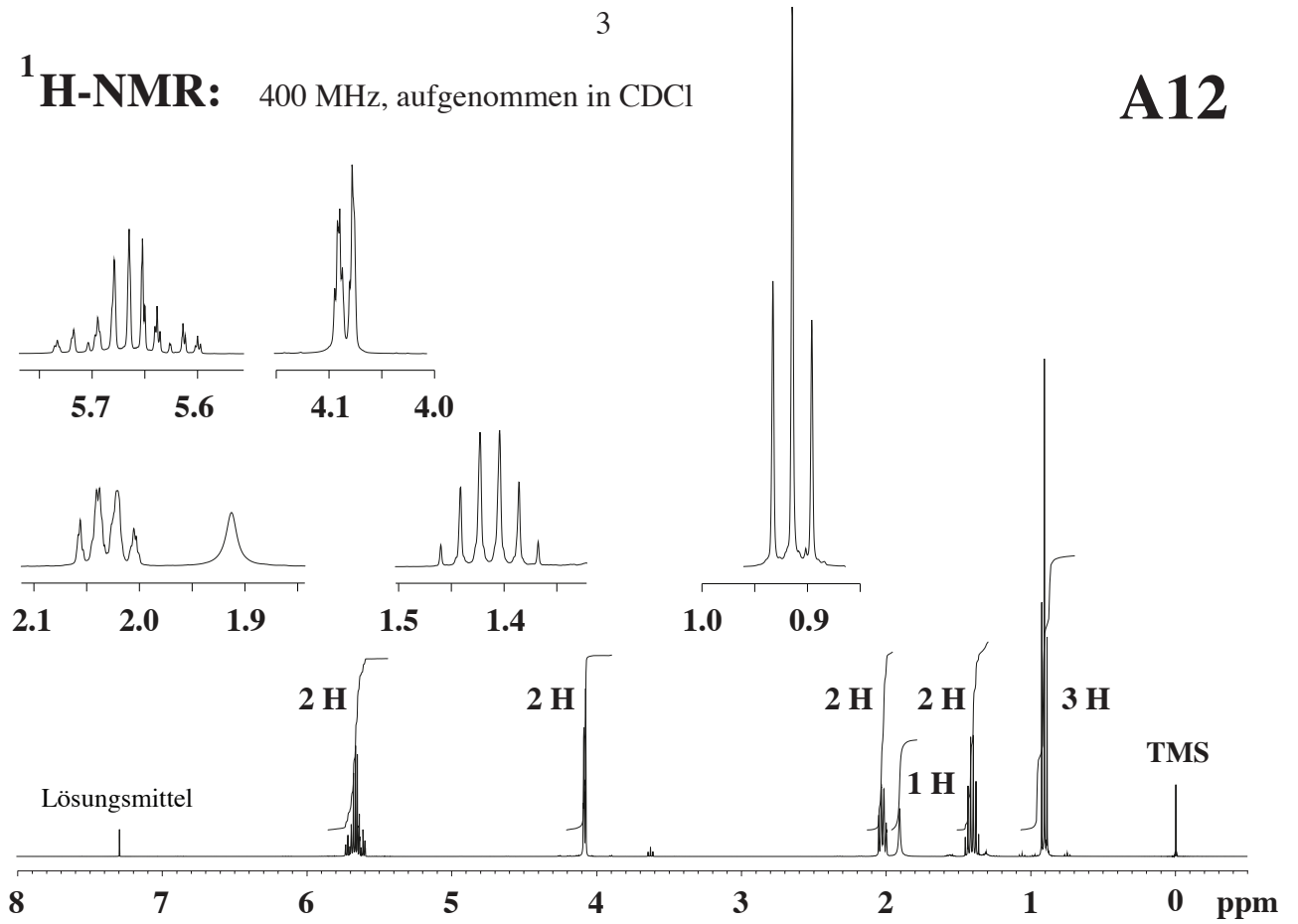
MS: EI, 70 eV

A12



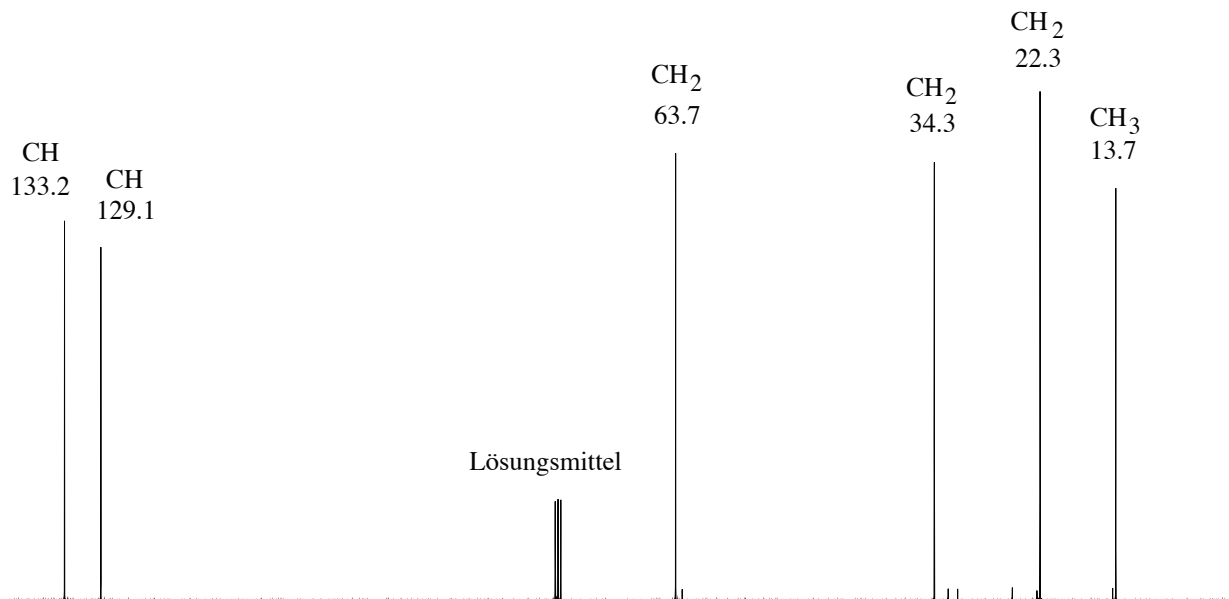
¹H-NMR: 400 MHz, aufgenommen in CDCl₃

A12



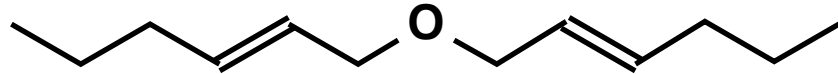
¹³C-NMR: 100 MHz, protonen-breitbandentkoppelt aufgenommen in CDCl₃

A12



Aufgabe 2 4 Punkte

- a) Inwiefern unterscheidet sich das ^{13}C -NMR-Spektrum von **A12** von jenem der folgenden Verbindung, abgesehen von kleinen Änderungen der chemischen Verschiebung? Gibt es nennenswerte Unterschiede? Begründen Sie Ihre Ansicht.



- b) Inwiefern unterscheidet sich das ^1H -NMR-Spektrum von **A12** von jenem der folgenden Verbindung, abgesehen von kleinen Änderungen der chemischen Verschiebung? Begründen Sie Ihre Ansicht.



Aufgabe 3 3 Punkte

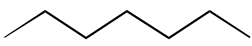
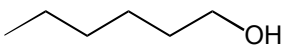
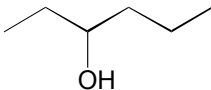
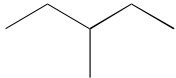
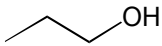
^{13}C -NMR-Spektren sind kostspielig, weil die isotopische Häufigkeit von ^{13}C im Kohlenstoff auf der Erde nur etwa 1% beträgt. ^{12}C ist nicht NMR-aktiv. Spekulieren Sie, wie das protonenbreitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von Ethanol aussähe, wenn das Isotopenverhältnis umgekehrt wäre, also 99% ^{13}C im Kohlenstoff wären? Was würde sich ändern, was bliebe gleich? Skizzieren Sie das Spektrum qualitativ.

Hinweis: Die Breitband-Entkopplung lässt die Linienaufspaltungen aufgrund von Kopplungen mit Protonen verschwinden. Das Spektrometer reagiert, als wären die Protonen nicht vorhanden.

Ethanol: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Aufgabe 4 6 Punkte

Folgende Substanzen wurden mittels Gaschromatographie (GC) getrennt.

Analyt	Molare Masse	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dichte (20°C)
 <i>n</i> -Heptan	100.21 g mol ⁻¹	-91°C	98°C	0.68 g cm ⁻³
 1-Hexanol	102.18 g mol ⁻¹	-45°C	157°C	0.82 g cm ⁻³
 3-Hexanol	102.18 g mol ⁻¹	6°C	135°C	0.82 g cm ⁻³
 3-Methylpentan	86.18 g mol ⁻¹	-118°C	63°C	0.66 g cm ⁻³
 1-Propanol	60.10 g mol ⁻¹	-126°C	97°C	0.80 g cm ⁻³

Mit folgenden Trennparametern wurde das auf der nächsten Seite gezeigte Chromatogramm erhalten:

Säule: Kapillarsäule, Innendurchmesser 250 μm, Länge 50 m, Poly(dimethylsiloxan)-Phase

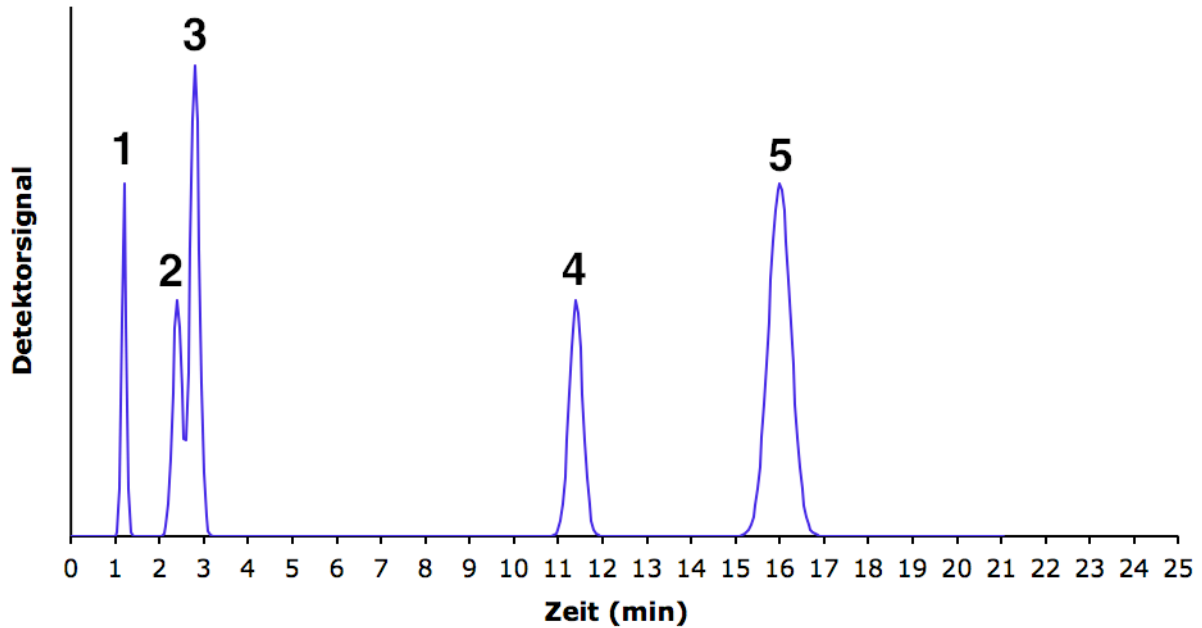
Mobile Phase: Stickstoff, Volumenstrom 1 mL min⁻¹, Lineargeschwindigkeit ca. 34 cm s⁻¹

Probe: Mischung der fünf flüssigen Analyten, 1 μL injiziert

Injektor: Splitverhältnis 200, Injektortemperatur 300°C

Temperaturprogramm (Säulenofen): Temperatur innerhalb von 20 min von 45°C auf 165°C ansteigend (6°C min⁻¹ Heizrate), dann konstant 165°C für 10 min

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)



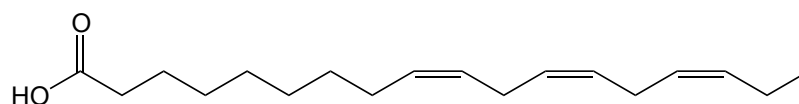
- a) Schlagen Sie eine Zuordnung der genannten Substanzen zu den Peaks 1–5 zu bzw. schätzen Sie die Elutionsreihenfolge der 5 Substanzen ab. Begründen Sie Ihren Vorschlag.
- b) Was ist an diesem Chromatogramm noch nicht optimal bzw. was wären Ziele für eine von diesem Chromatogramm ausgehende Optimierung?
- c) Als erster Optimierungsschritt stehen drei Optionen zur Diskussion, bei denen je ein Trennparameter variiert werden soll:
- (1) Änderung des Temperaturprogramms: 35°C bis 185°C innerhalb von 20 min ($7.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ Heizrate), dann konstant 185°C für 10 min.
 - (2) Änderung des Temperaturprogramms: 55°C bis 155°C innerhalb von 20 min ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ Heizrate), dann konstant 155°C für 10 min.
 - (3) Wechsel der stationären Phase zu einer Polyethylenglycol-Phase (X-Wax Phase).

Die nicht genannten Trennparameter bleiben jeweils unverändert. Schätzen Sie für die drei Optionen ab, ob diese die Trennung besser oder schlechter machen und beschreiben Sie jeweils die wichtigste Änderung im Chromatogramm, die Sie für die drei Fälle erwarten.

Aufgabe 5 12 Punkte

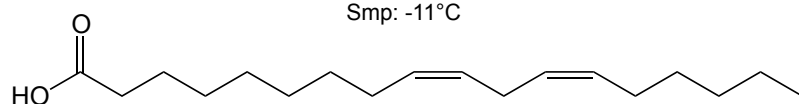
Sie arbeiten im Labor des Schweizerischen Landesmuseums und erhalten von einem Restaurator einige mehrere Millimeter grosse Gipsstücke mit Resten einer Bemalung, welche von einer Stuckplastik aus einer Kirche stammen. Die Figur stellt den Heiligen Epipodius dar, der als Schutzpatron der Studenten und Folteropfer gilt. Der Restaurator ist insbesondere an der Farbschicht auf der Oberfläche der Figur interessiert und möchte unter anderem herausfinden, welches Bindemittel die Malfarbe enthält. Er vermutet, dass die Pigmente mit einem Pflanzenöl – wie z.B. Leinöl, Sonnenblumenöl, Walnussöl oder Mohnöl – vermengt wurden.

Öle sind Fette, d.h. Ester von Glycerin mit drei meist verschiedenen Fettsäuren. Für die Analyse werden die Fette bei der Probenvorbereitung zu Glycerin und den Fettsäuren verseift (Esterspaltung). Die Analyten sind hier also nicht die Fette (Triglyceride), sondern die Fettsäuren. Folgende Fettsäuren kommen in Leinöl am häufigsten vor:



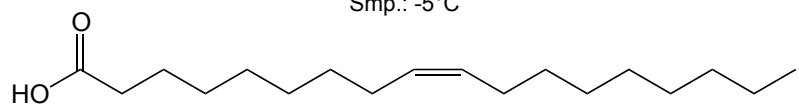
α -Linolensäure

$C_{18}H_{30}O_2$
278.43 g mol⁻¹
Smp: -11°C



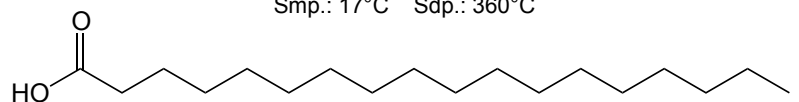
Linolsäure

$C_{18}H_{32}O_2$
280.45 g mol⁻¹
Smp.: -5°C



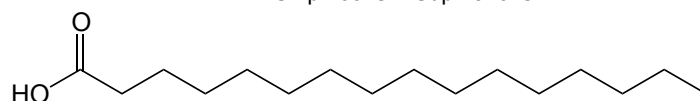
Ölsäure

$C_{18}H_{34}O_2$
282.46 g mol⁻¹
Smp.: 17°C Sdp.: 360°C



Stearinsäure

$C_{18}H_{36}O_2$
284.48 g mol⁻¹
Smp.: 69°C Sdp.: 370°C



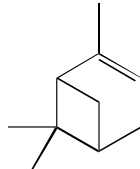
Palmitinsäure

$C_{16}H_{32}O_2$
256.43 g mol⁻¹
Smp.: 64°C Sdp.: 351°C

Neben der molaren Masse sind für die Verbindungen Schmelz- (Smp.) und Siedepunkte (Sdp.) angegeben. Im Allgemeinen reichen die Schmelzpunkte von Fettsäuren von etwa -50°C bis +80°C. Die Siedepunkte der hier interessierenden langkettigen Fettsäuren liegen generell über 300°C, wobei einige Substanzen nur bei reduziertem Druck (Vakuum)

verdampft werden können (z.B. α -Linolensäure und Linolsäure). Fette und protonierte Fettsäuren sind allgemein schlecht bis gar nicht in Wasser, dafür gut in polaren und apolaren organischen Lösungsmitteln – wie Methanol, Ethanol, Acetonitril und Diethylether – löslich.

Es wird vermutet, dass eine Schutzschicht (Firniss) über der Farbe aufgebracht wurde, welche Baumharz enthalten könnte. Ein typischer Inhaltsstoff von Baumharz ist α -Pinen:



α -Pinen

$C_{10}H_{16}$

$136.23 \text{ g mol}^{-1}$

Smp.: -62°C Sdp.: 156°C

unlöslich in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln,

löslich in apolaren organischen Lösungsmitteln,

wie Chloroform und Diethylether

Bei der Analyse soll herausgefunden werden, welche Fettsäuren in den Proben vorhanden sind und in welchem Konzentrationsverhältnis sie vorkommen. Mit diesen Informationen kann auf das eingesetzte Öl rückgeschlossen werden. Es ist mit einer komplexen Mischung verschiedener Fettsäuren zu rechnen, wobei es notwendig ist, neben den aufgeführten Hauptkomponenten auch im Spurenbereich vorkommende Fettbestandteile nachzuweisen. Könnte zusätzlich α -Pinen nachgewiesen werden, wäre der Beweis für die Verwendung von Baumharz erbracht.

a) Probenvorbereitung

Schlagen Sie eine Probenvorbereitung vor, welche die genannten, auf den Gipsproben vorhandenen Öl- und Harzbestandteile einer chromatographischen Analyse zugänglich macht.

b) Analyse der Fettsäuren

Im Labor stehen Ihnen folgende Techniken zur Verfügung:

- (1) HPLC (*reversed phase*, C_{18} -Phase),
- (2) Ionenchromatographie,
- (3) GC (Poly(dimethylsiloxan)-Standardphase).

Begründen Sie bei jeder der drei Methoden, weshalb Sie diese als geeignet oder ungeeignet für die Analyse der Fettsäuren halten. Welche Probleme erwarten Sie? Wie können diese behoben werden? Sind z.B. spezielle Probenvorbereitungen oder Trennparameter beim Einsatz dieser Techniken bei der Analyse von Fettsäuren notwendig?

c) Analyse von α -Pinen

Welche der drei genannten Methoden kann/können neben den Fettsäuren auch α -Pinen nachweisen? Begründen Sie Ihre Wahl.

d) HPLC-Detektion von Fettsäuren

Welchen Detektor ausser der Massenspektrometrie würden Sie allgemein bei der Analyse von Fettsäuren mittels HPLC vorschlagen? Begründen Sie Ihre Wahl. Wie könnte die Detektionsempfindlichkeit verbessert werden?