

# **Schriftliche Prüfung BSc Frühling 2013**

## **D – CHAB/BIOL**

---

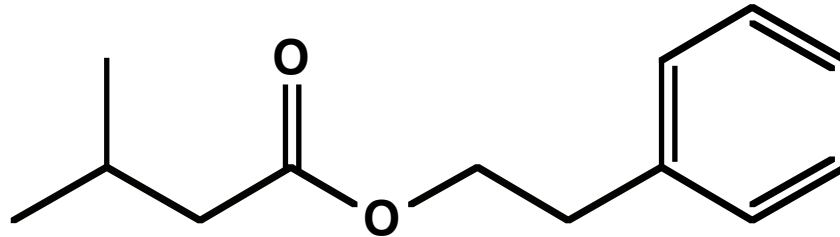
Vorname:..... Name:.....

---

- ◆ 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.
- ◆ 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 16 Punkte

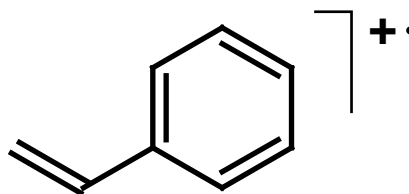
Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Z18**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 206$ .

Hinweis zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: Die gedehnten Ausschnitte haben in der Horizontalen den gleichen Massstab. Die Dehnung in der Vertikalen ist hingegen individuell.

- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. Die Protonen am aromatischen Ring können gemeinsam einer Signalgruppe zugeordnet werden.
- Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen bei 2.18 ppm zwei nahe beieinander liegende Linien. Gehören diese Linien zusammen? Wenn ja, erklären Sie, wie die Linien entstehen, insbesondere das Intensitätsverhältnis.
- Die Signalgruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum oberhalb von 7 ppm zeigt ein komplexes Aufspaltungsmuster. Ist eine Rationalisierung sinnvoll möglich? Was ist der Grund für die Komplexität? Welche experimentellen Massnahmen könnte man ergreifen, um die Situation zu verbessern?
- Der Basispeak im Massenspektrum entsteht durch eine Umlagerung:

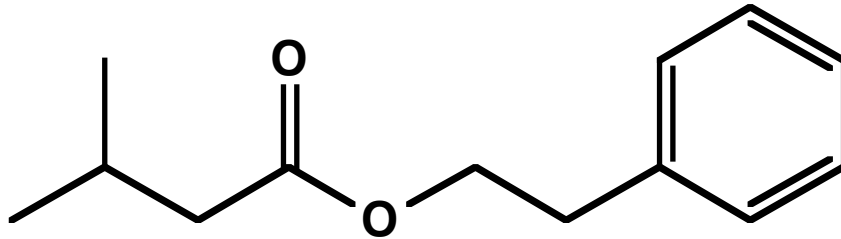
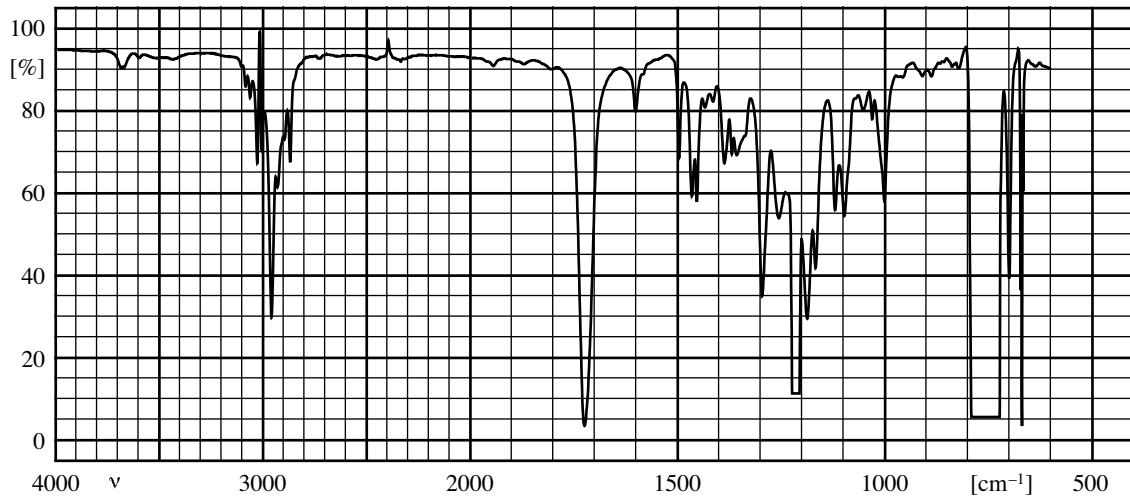


Man kann dem Peak  $m/z=104$  unmittelbar ansehen, dass das Fragment nicht durch die direkte Spaltung einer Einfachbindung von **Z18** entstanden ist. Wie erkennt man das?

- Wenden Sie die Fragmentierungsregeln III, IV und V erschöpfend auf die Verbindung **Z18** an. Erklären Sie jeweils, welche Bindung gespalten wird, und welche strukturelle Eigenheit die Spaltung steuert. Welche Signale im Massenspektrum können Sie mit den Regeln rationalisieren?
- Im IR-Spektrum erscheint bei  $3680\text{ cm}^{-1}$  eine kleine Bande. Kann es sich dabei um eine Oberschwingung der  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung handeln? Begründen Sie Ihre Ansicht.

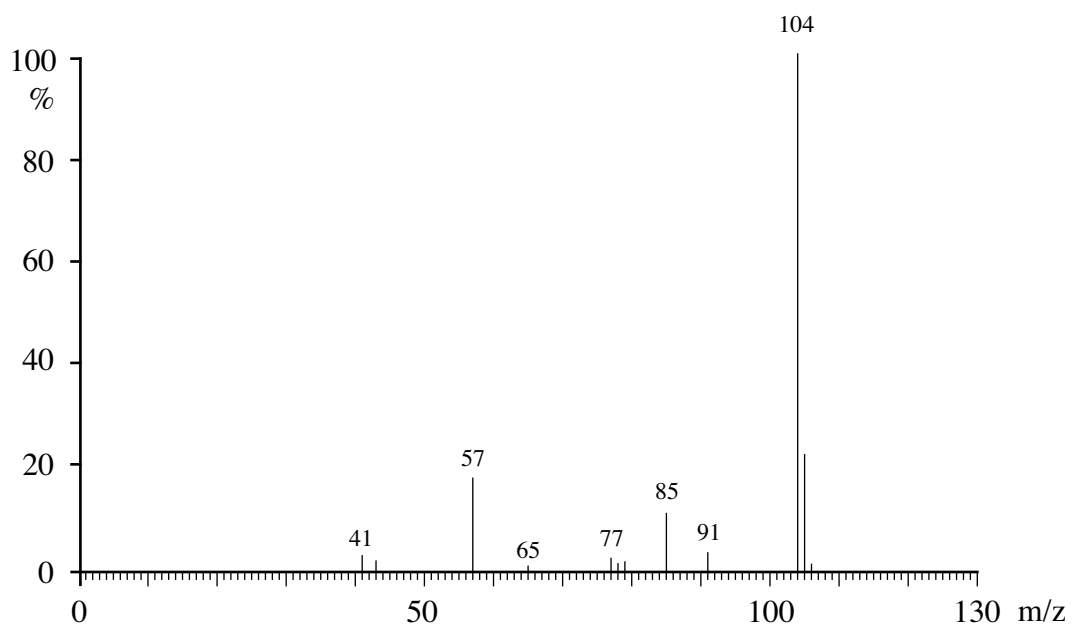
**IR:** aufgenommen als Chloroform-Lösung

**Z18**



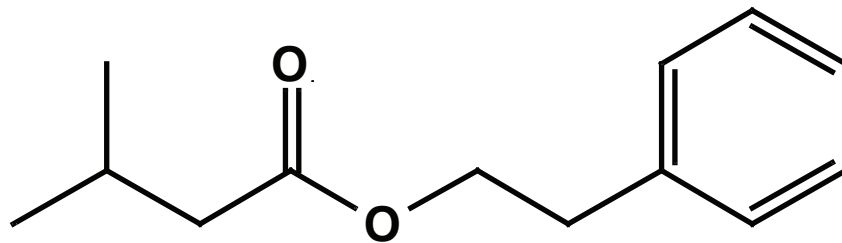
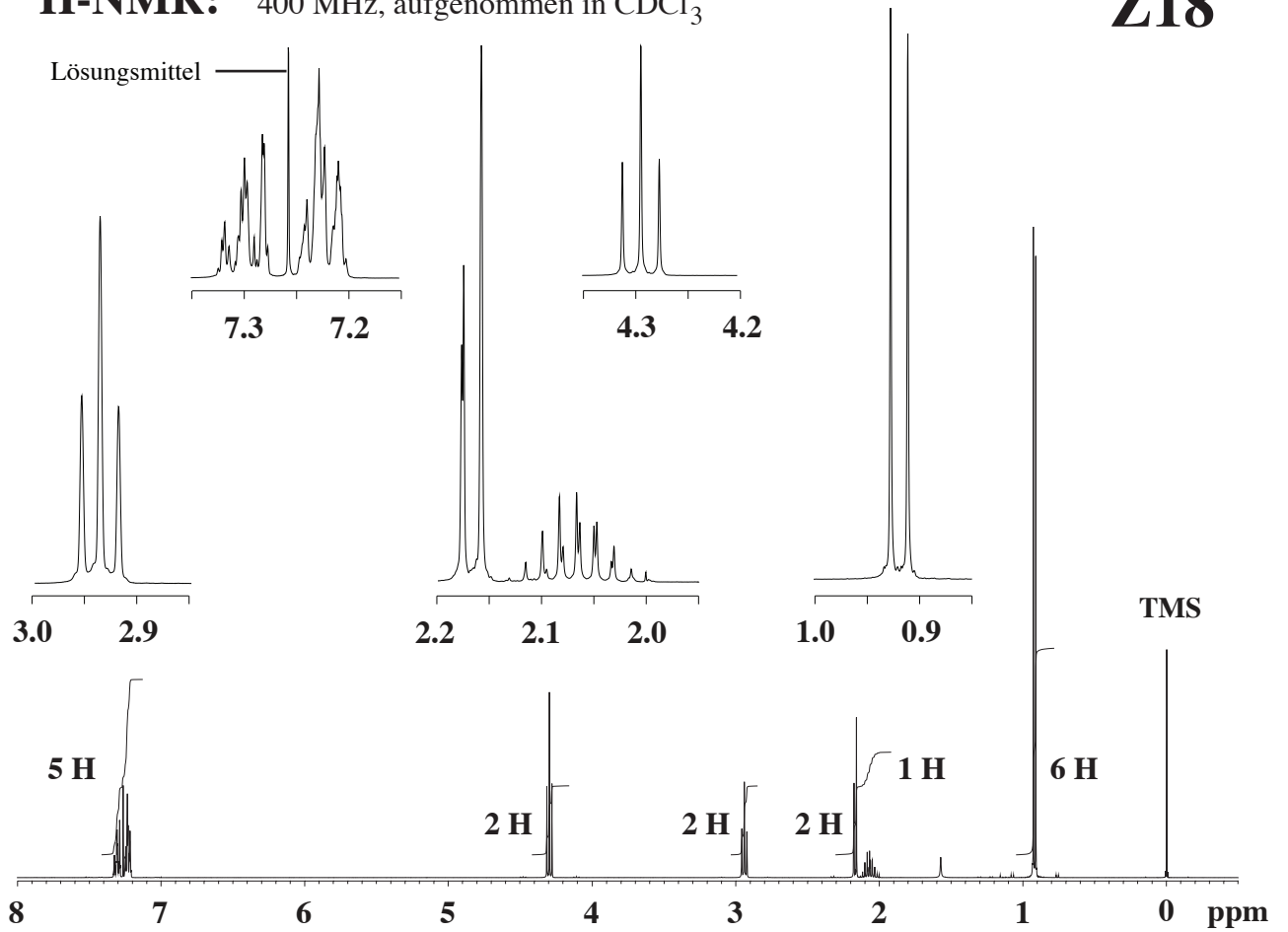
**MS:** EI, 70 eV

**Z18**



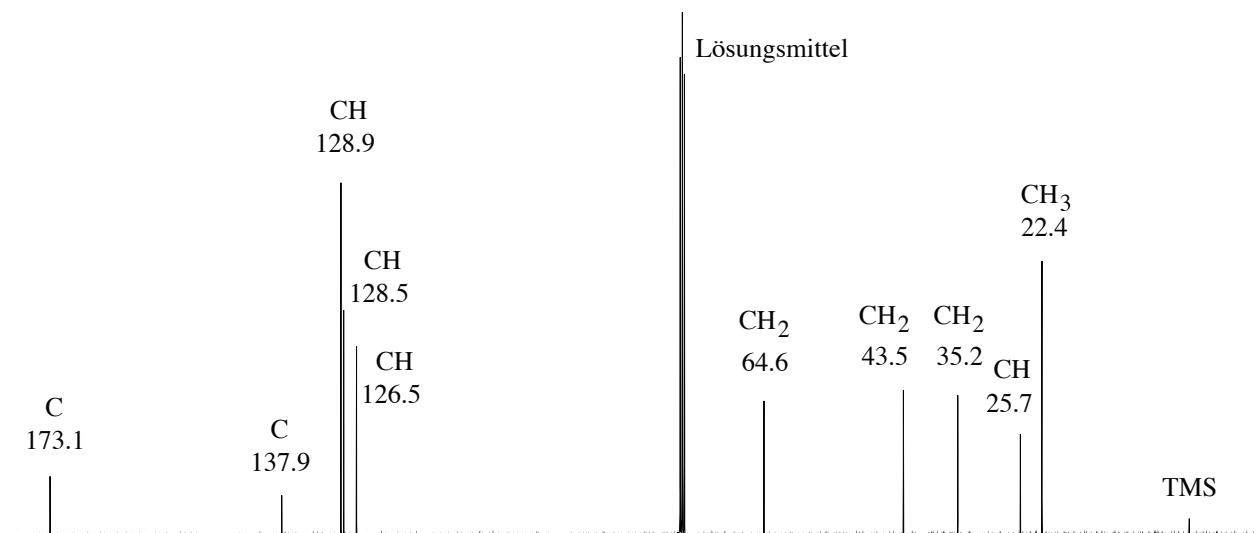
**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>

**Z18**



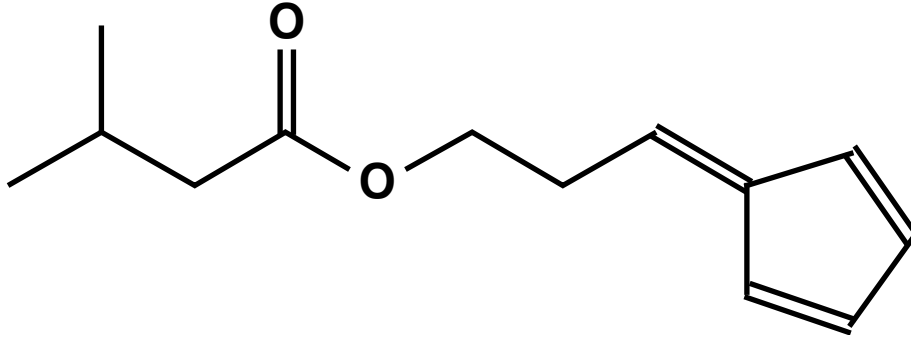
**<sup>13</sup>C-NMR:** 100 MHz, protonen-breitbandentkoppelt  
aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>

**Z18**



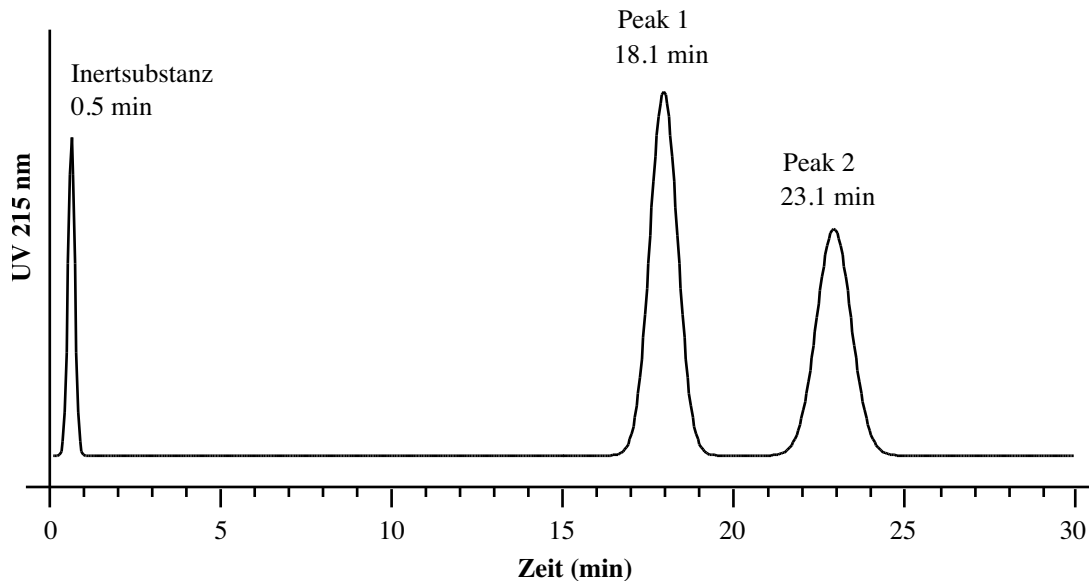
**Aufgabe 2 2 Punkte**

Inwiefern unterscheiden sich die NMR-Spektren von **Z18** von jenem der folgenden Verbindung, abgesehen von kleinen Änderungen der chemischen Verschiebung? Begründen Sie Ihre Ansicht.



### Aufgabe 3 9 Punkte

Das unten abgebildete Chromatogramm einer HPLC-Trennung wurde von einem injizierten Peptidgemisch erhalten.



Die Trennung wurde bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

Trennsäule: Reversed Phase C18, 5  $\mu\text{m}$  Partikelgrösse

Säulendimension: 250 mm x 4,6 mm

Eluent A: Wässrige Phase ( $\text{H}_2\text{O}$ , gepuffert mit 50 mM Ammoniumacetat, pH = 4,5)

Eluent B: Organische Phase (Acetonitril 99% + 1%  $\text{H}_2\text{O}$ )

Trennung: Isokratisch 10% Eluent B für 30 min bei einer Flussrate von 1 ml/min

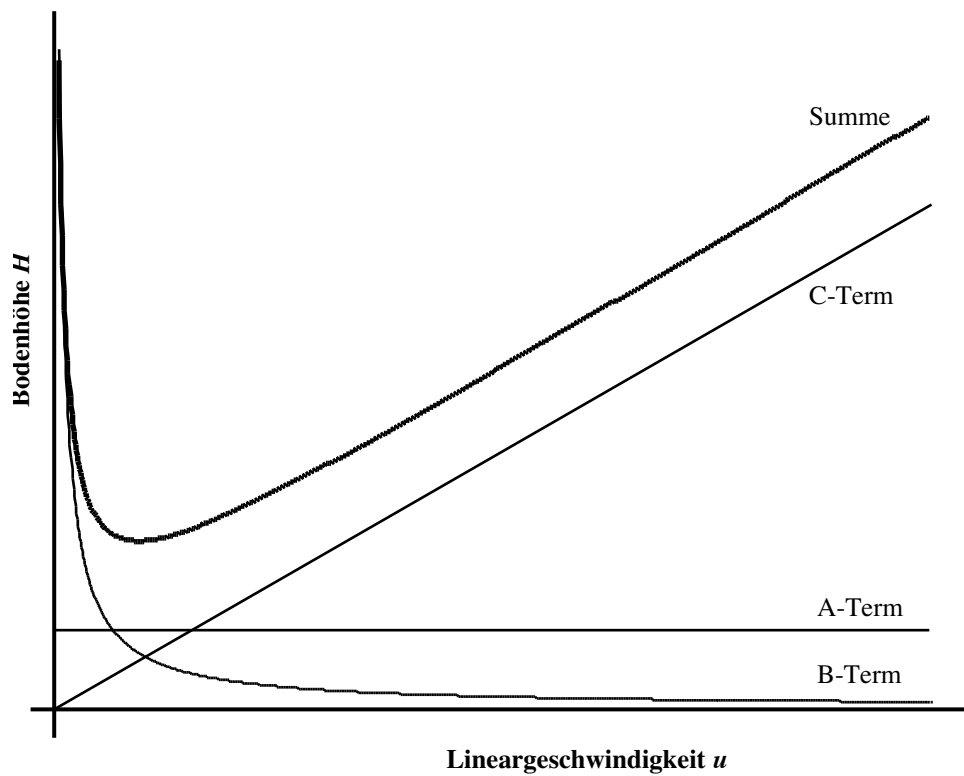
Detektor: UV (215 nm)

Die Trennung ist keineswegs optimiert. Das Chromatogramm ist das Ergebnis einer ersten schnellen Analyse. Ihre Aufgabe ist es, ausgehend von der obigen Trennung eine Routine-methode für eine grosse Anzahl von Proben zu erstellen.

- Berechnen sie die Auflösung von Peak 1 und 2 sowie die Anzahl der theoretischen Böden anhand von Peak 1. Geben Sie an, wie Sie die notwendigen Grössen bestimmt haben.
- Diskutieren Sie die Effizienz dieser Trennung und geben Sie an, wie Sie diese optimieren werden. Skizzieren Sie das Chromatogramm, wie es nach Ihrer Meinung aussehen sollte.

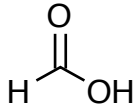
- c) Wie gehen Sie generell vor, wenn Sie den Verdacht auf Koelution von zwei Peaks haben? Wie können Sie die Selektivität beeinflussen? Diskutieren Sie alle Parameter.
- d) Die oben erwähnte Trennsäule arbeitet mit einer Partikelgröße von  $5\ \mu\text{m}$ . Welche Terme der van-Deemter-Gleichung werden beeinflusst, wenn man von  $5\ \mu\text{m}$  auf  $3\ \mu\text{m}$  Partikelgröße wechselt?

In welche Richtung verschiebt sich der optimale Wert der Lineargeschwindigkeit in der Summenkurve beim Wechsel der Partikelgröße von  $5\ \mu\text{m}$  auf  $3\ \mu\text{m}$ ?

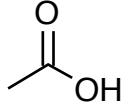


### Aufgabe 4 9 Punkte

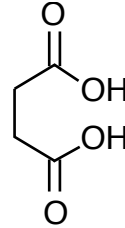
Die unten angeführten kleinen organischen Säuren wurden aus Pflanzenmaterial extrahiert. Diese kommen in freier Form vor und sind unter anderem Intermediate aus verschiedenen Stoffwechselzyklen, wie zum Beispiel dem Citratzyklus.



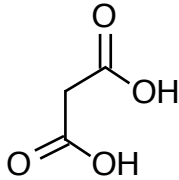
Ameisensäure  
Smp.: 8°  
Sdp.: 101°



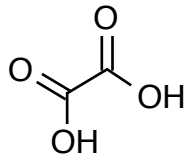
Essigsäure  
Smp.: 17°  
Sdp.: 118°



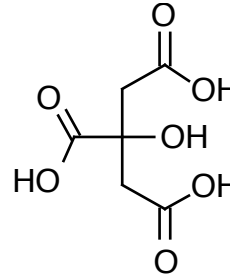
Bernsteinsäure  
Smp.: 184°  
Sdp.: 235°



Malonsäure  
Smp.: 136°  
Zersetzung: 140°



Oxalsäure  
Zersetzung: 157°



Citronensäure  
Smp.: 100° (Monohydrat)  
Zersetzung: 175°

*Die Analyten sind farblos, sauer und löslich in Wasser, aber unlöslich oder nur schlecht löslich in apolaren Lösungsmitteln.*



- a) Ihre Aufgabe ist es, eine geeignete HPLC-Methode für diese Analyten zu finden. Beurteilen sie die Brauchbarkeit von Umkehrphase (reversed phase, RP) und Normalphase (normal phase, NP).

Welche andere chromatographische Methode eignet sich gut zur Trennung der Analyten? Spezifizieren sie diese Chromatographietechnik möglichst genau.

- b) Diskutieren sie die Möglichkeit, diese Analyten (direkt) per Gaschromatographie (GC) zu analysieren. Müssen Sie an den Analyten irgendwelche Schritte vornehmen, um eine Analyse zu ermöglichen? Benennen Sie auch einen geeigneten Detektor, falls Sie einer Analyse per GC zustimmen. Die Massenspektrometrie steht Ihnen aus Kostengründen nicht zur Verfügung. Begründen sie jeweils ihre Aussagen.

- c) Welche andere Trenntechnik bietet sich ausserdem an, kleine geladene Analyten zu analysieren? Spezifizieren Sie dabei eine Methode, und begründen Sie Ihre Wahl.