

Schriftliche Prüfung BSc Frühling 2014

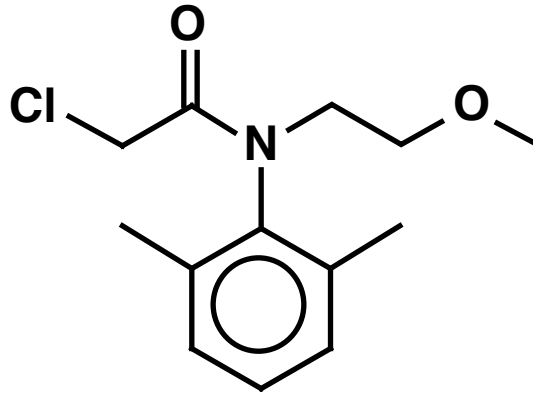
D – CHAB/BIOL

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: Disziplinarverordnung RSETH 361.1
- ◆ Viel Erfolg!

Aufgabe 1 14 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **B3**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 255$.

Hinweise zum ^1H -NMR-Spektrum:

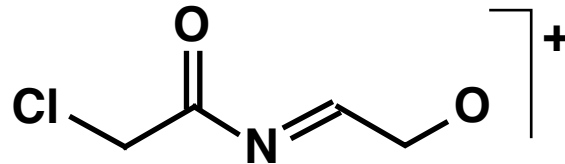
Die gedehnten Ausschnitte haben in der Horizontalen den gleichen Masstab. Die Dehnung in der Vertikalen ist hingegen individuell.

In einem aromatischen System, wie in **B3**, koppelt typischerweise ein Proton am Ring mit den Protonen einer Methylgruppe in *ortho*-Stellung. Die Kopplungskonstante ist aber so klein, dass die Aufspaltung nur beim Proton am Ring sichtbar ist, bei der Methylgruppe jedoch nur zu einer Linienverbreiterung führt.

Hinweis zum Massenspektrum: Die Skala in der Vertikalen reicht nur bis 40% Intensität. Der Basispeak ist daher wesentlich höher als dargestellt.

- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. Die drei Protonen am aromatischen Ring können gemeinsam einer Signalgruppe zugeordnet werden. Die Signale bei 3.8 ppm und 3.6 ppm können auch vertauscht zugeordnet werden.
- Die Atome in **B3** können räumlich nicht so angeordnet sein, wie das auf Seite 4 gezeichnet ist, also die meisten Atome in der Blattebene ("Konformation A"). Die linke Methylgruppe am Ring würde mit der Gruppe am N kollidieren. Skizzieren oder beschreiben Sie eine räumliche Anordnung ("Konformation B"), bei der die Protonen H1 und H3 im ^1H -NMR-Spektrum notwendigerweise isochron und deren Kopplungskonstanten zum Proton H2 gleich sind.
- Steht die "Konformation B" mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum im Einklang?
- Die Signalgruppe im ^1H -NMR-Spektrum oberhalb von 7 ppm ist nicht einfach zu verstehen. Warum nicht? Nennen Sie mindestens zwei Gründe.

- e) Versuchen Sie, die Signalgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum oberhalb von 7 ppm trotz der Schwierigkeiten teilweise zu interpretieren. Spekulieren Sie, ob das Molekül in der "Konformation B" vorliegt. Nennen Sie Hinweise aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die dafür oder dagegen sprechen.
- f) Jemand schlägt vor, der Basispeak im Massenspektrum entspreche im Wesentlichen folgendem Fragment:

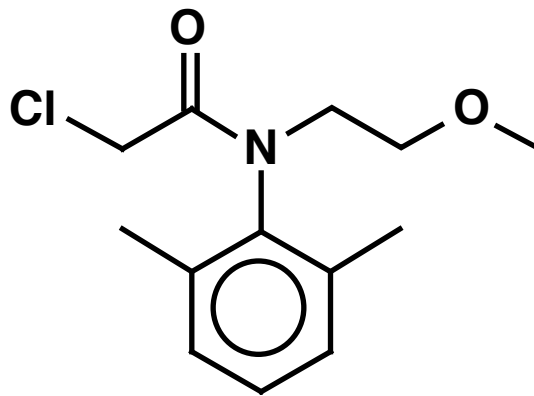
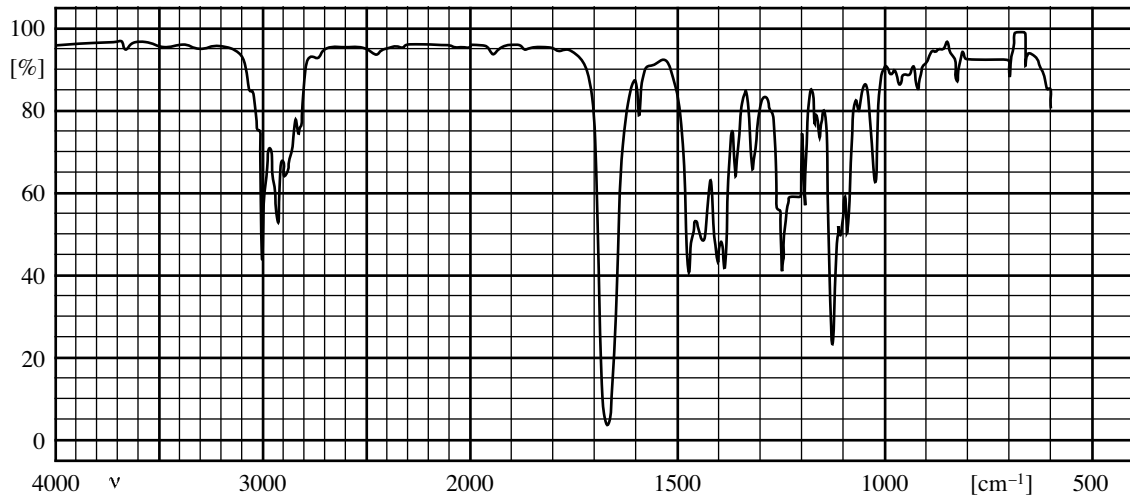


Nennen Sie ein Argument, das diesen Vorschlag zweifelsfrei disqualifiziert.

- g) Wie entsteht das Signal im MS bei m/z 210? Wenden Sie die Fragmentierungsregeln erschöpfend an.
- h) Warum werden im IR-Spektrum grundsätzlich keine Signale oberhalb von 4000 cm^{-1} aufgenommen?

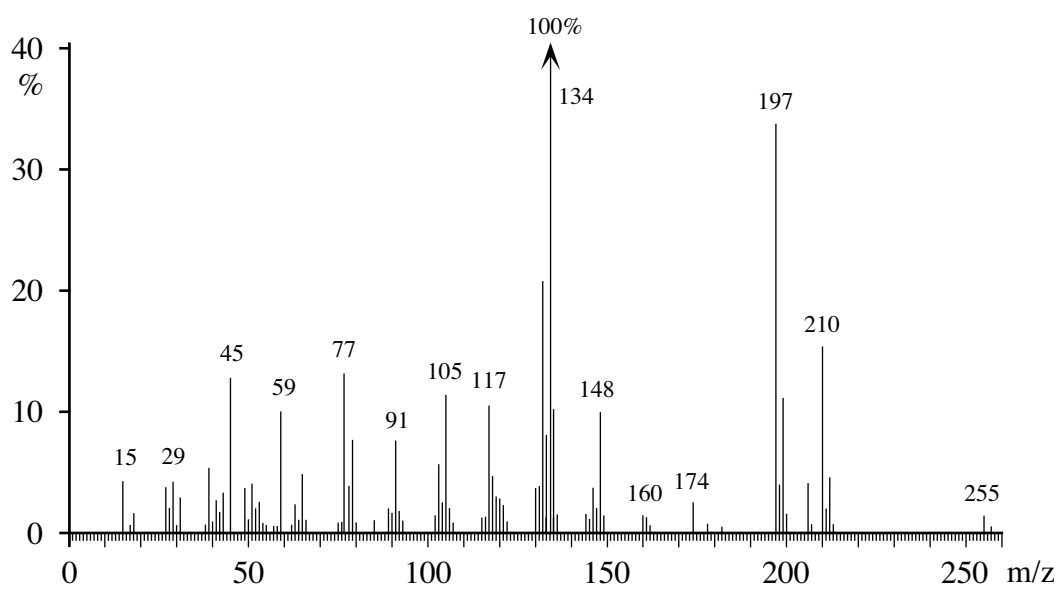
IR: aufgenommen als Chloroform-Lösung

B3



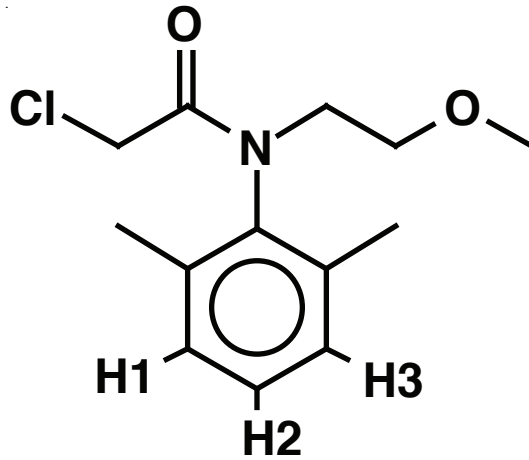
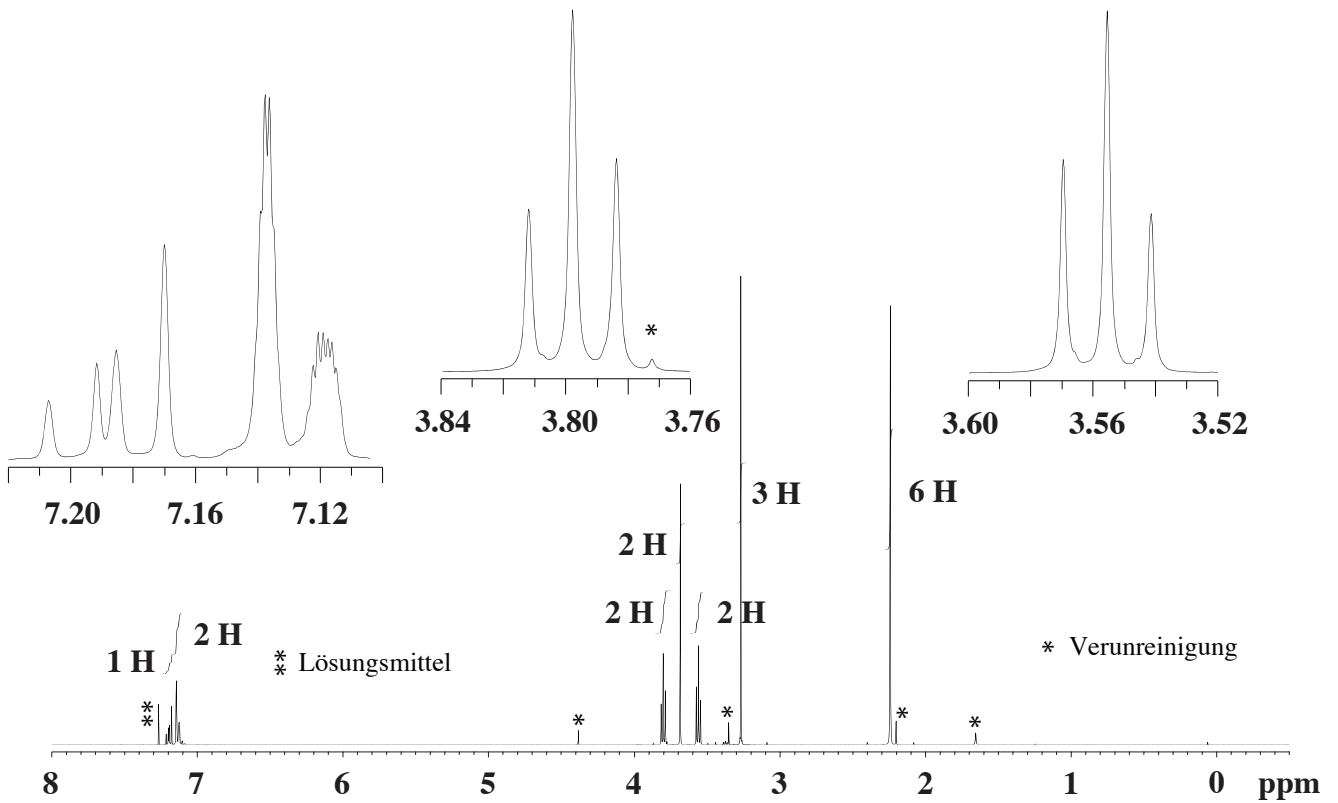
MS: EI, 70 eV

B3



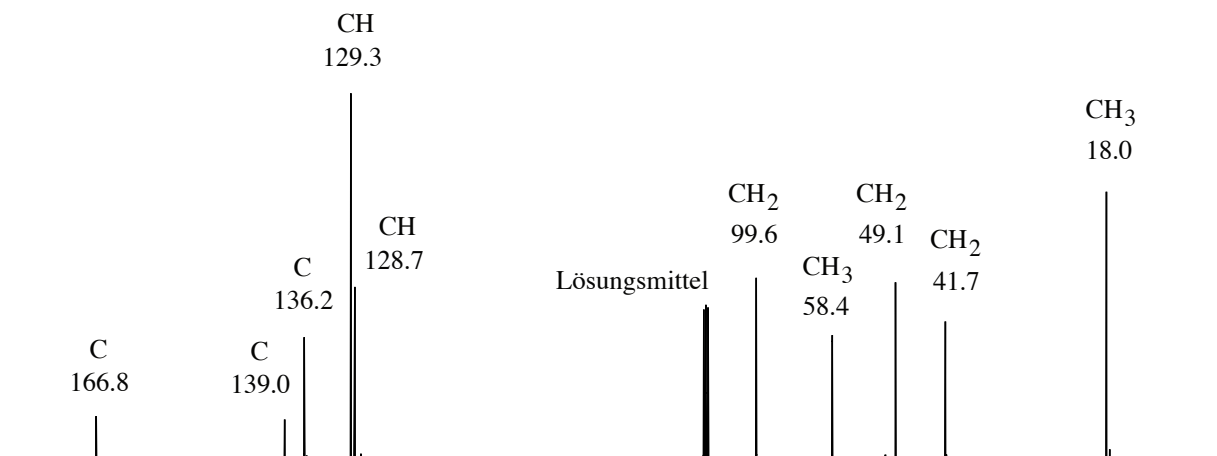
¹H-NMR: 400 MHz, aufgenommen in CDCl₃

B3



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

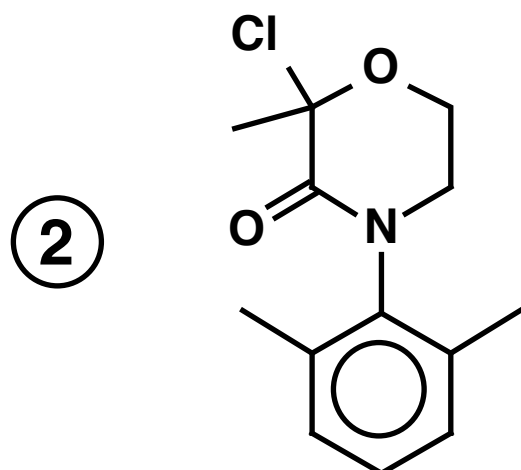
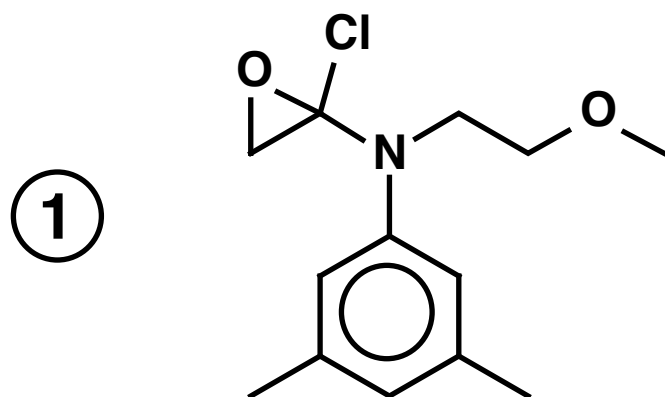
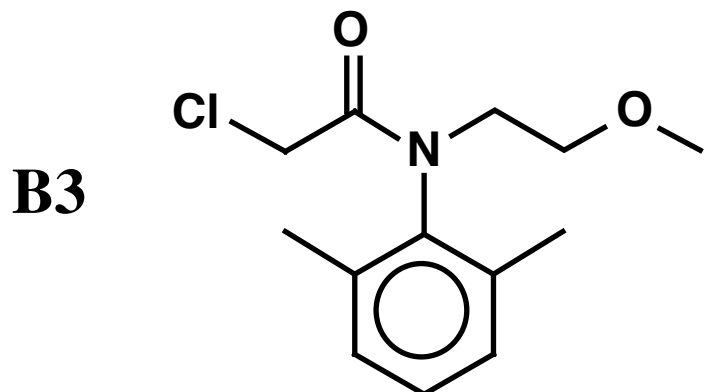
B3



Aufgabe 2 4 Punkte

Für die Verbindung **B3** 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.)



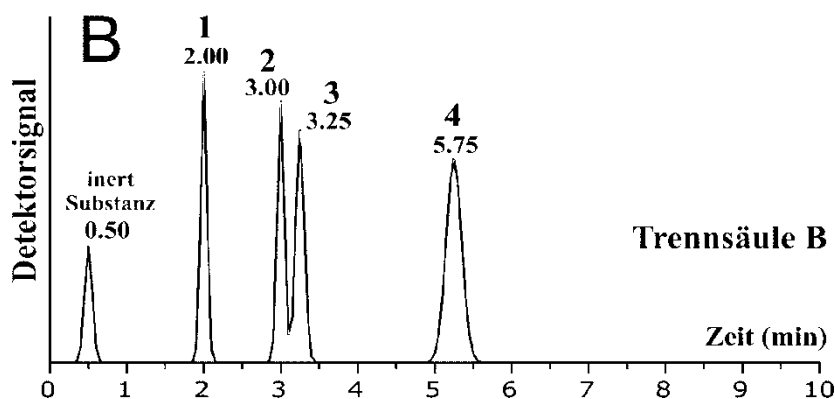
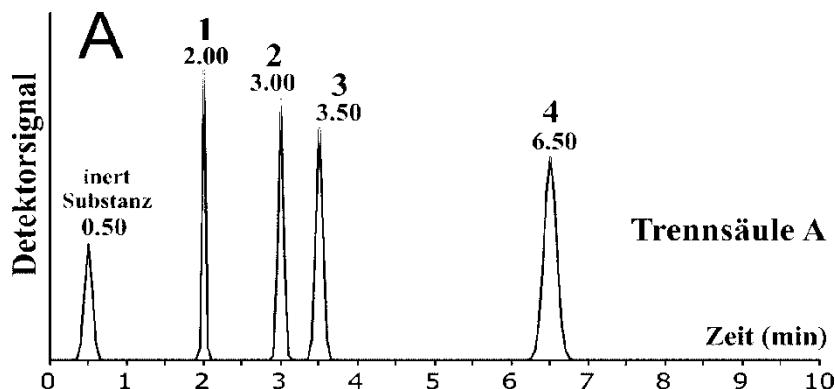
Aufgabe 3 (10 Punkte)

Die Abbildung unten zeigt zwei Chromatogramme (A, B) der Trennung von folgenden Substanzen: 1) Norphedrin, 2) Nortriptylin, 3) Toluol und 4) Amitriptylin.

Die Trennungen wurden auf Säulen von zwei unterschiedlichen Herstellern durchgeführt (Trennsäule A bzw. Trennsäule B), weshalb sich die Trennungen leicht voneinander unterscheiden (beide Säulen sind Umkehrphasen (C18)).

Abgesehen von der stationären Phase wurden alle anderen Trennbedingungen aber konstant gehalten und waren wie folgt:

Flussrate:	1 ml/min
Temperatur:	25°C
Säulendimensionen:	250mm (Länge) x 4.6mm (Säuleninnendurchmesser)
Mobile Phase A:	H ₂ O, 25mM KH ₂ PO ₄
Mobile Phase B:	Methanol
Elutionsbedingungen:	Isokratisch bei 85% B



a) Berechnen Sie von beiden Trennungen:

- die Auflösung (R_s) der Peaks 2 und 3
- die Trennstufenzahl N anhand von Peak 4

Die hierzu notwendigen Werte können, falls nicht angegeben, aus dem Chromatogramm abgeschätzt werden. Geben Sie an, wie Sie auf die Werte kommen!

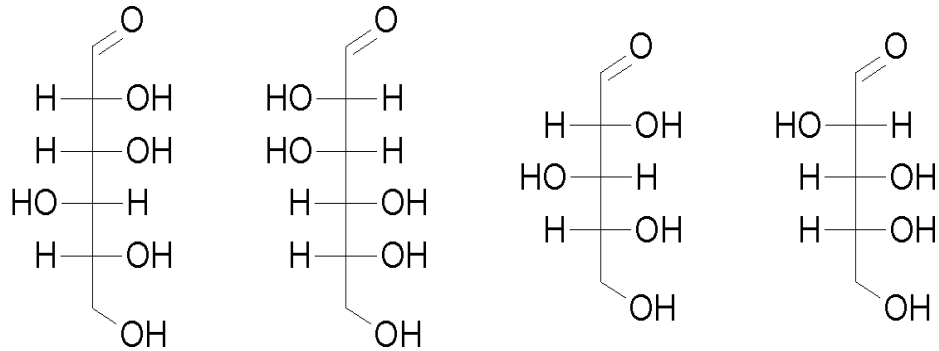
b) Bewerten Sie die beiden Trennungen. Was würden Sie optimieren? Welche Säule hat, wenn sie anhand des Peaks 4 beurteilen, die bessere Trennleistung, und welchen Wert ziehen Sie zur Beurteilung heran?

c) Auf welchen Parameter der Auflösung nehmen Sie massgeblich Einfluss, wenn Sie die Länge der Säule verdoppeln? Was hätte das für einen Einfluss auf die Peaks 2 und 3 der Trennung B?

d) Die Flussrate der mobilen Phase liegt laut Van-Deemter Plot mit 1 ml/min im optimalen Bereich. Welche Folgen hätte es für die Trennung, wenn Sie die Flussrate (aus dem optimalen Bereich hinaus) zunehmend erhöhen?

Aufgabe 4 (8 Punkte)

Die unten dargestellten Monosaccharide sollen per GC analysiert werden. Diese Zucker sind sehr polar und gut in Wasser löslich.



Name:	D-Glucose	D-Mannose	D-Xylose	D-Arabinose
Summenformel:	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₅ H ₁₀ O ₅	C ₅ H ₁₀ O ₅
Molare Masse:	180.16g/mol	180.16g/mol	150.13g/mol	150.13g/mol
Schmelzpunkt:	83-86 °C	133 °C	154-158 °C	153-155°C
Zersetzung:	146°C	>180°C	keine Angabe	keine
Angabe				

- Wie müssen Sie die Proben aufbereiten, wenn Sie diese Analyten per GC analysieren möchten? Welchen Detektor würden Sie wählen?
- Warum hat man in der Praxis bei der GC (mit Kapillarsäulen) viel höhere Bodenzahlen als bei der LC?
- Beschreiben Sie kurz, warum die Kapillarelektrophorese im Gegensatz zur GC keine Chromatographie ist.
- Warum kann man speziell in der Kapillarzonenelektrophorese Anionen und Kationen gleichzeitig trennen?