

**Schriftliche Prüfung BSc  
Herbst 2013****D – CHAB/BIOL****Musterlösung**

---

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 8 Punkte**

a) (2P) Die Auflösung von Peak 1 und 2 ergibt sich durch die Formel:

$$R_S = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\left( \frac{W_{b1} + W_{b2}}{2} \right)} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_{b1} + W_{b2}} = \frac{\text{Differenz der Retentionszeiten}}{\text{Mittelwert der Basisbreiten}}$$

Die Retentionszeiten können aus dem Chromatogramm direkt abgelesen werden:

$$t_{R1} = 3.5 \text{ min}$$

$$t_{R2} = 4.5 \text{ min}$$

Die Basisbreiten können aus dem Chromatogramm abgeschätzt werden (Wendetangente im angegebenen Chromatogramm einzeichnen). Der Abstand zwischen den Schnittpunkten der Wendetangenten mit der x-Achse ergibt die Basisbreite des jeweiligen Peaks (siehe Skriptum Seite S 24):

$$W_{b1} \approx 1 \text{ min}$$

$$W_{b2} \approx 1 \text{ min}$$

Durch Einsetzen der Werte in die Formel für  $R_S$  bekommt man für die Auflösung:

$$R_S = 2(4,5 - 3,5)/(1+1) = 1$$

b) (3P) Kriterium zur Beurteilung der Trennung:

„Ziel der Optimierung ist es, eine effektive Peakauflösung ( $R_S > 1.5$ ) in möglichst kurzer Analysenzeit zu erreichen.“

Die aktuelle Trennung ist folgend zu beurteilen: Die drei Analyten eluieren sehr früh. Im überwiegenden Teil der Analysezeit wird kein Peak detektiert. Die Auflösung zwischen Peak 1 und 2 ( $\approx 1$ ) ist auch nicht ausreichend.

Man könnte die Trennung optimieren, indem man den Anteil von Laufmittel B (mobile Phase mit starker Elutionskraft) reduziert (z.B.: 25% isokratisch). Sollte dann der Peak 3 sehr spät oder nicht mehr eluieren, kann man eine Gradientenelution durchführen (z.B.: 25% auf 75% B innerhalb von 30 min).

Die Skizze eines optimierten Chromatogrammes sollte zumindest 3 basisliniengetrennte symmetrische Peaks (nicht wesentlich verbreitert im Vergleich zur Angabe) in realistisch kurzer Analysenzeit (unter ca. 20-25 min) zeigen. Der Peak der Inertsubstanz darf sich nicht verändern.

c) (3P) Die folgenden drei Parameter beeinflussen die Auflösung:

$N$  = Anzahl der theoretischen Böden

$k$  = Retentionsfaktor

$\alpha$  = Trennfaktor

Erhöht man  $N$  (während die restlichen Variablen konstant bleiben), verändert sich der Peakabstand nicht – die Peaks werden nur schmaler.

Bei einer Erhöhung des Retentionsfaktors werden die Peakabstände größer, jedoch würden auch beide Peaks entsprechend später eluieren.

Wenn man aber den Trennfaktor erhöht, erhöhen sich die Peakabstände und die Retentionszeiten verändern/erhöhen sich dadurch nur gering.

Den Trennfaktor kann man praktisch über die Temperatur, die mobile Phase und am effektivsten durch einen Wechsel der stationären Phase erhöhen.

## Aufgabe 2 10 Punkte

**a)** (4P) Alle Substanzen sind gut löslich in apolaren Lösungsmitteln und nahezu unlöslich in Wasser. Alle Substanzen haben weiters sehr hydrophobe Anteile (bis auf jeweils eine polare –OH Gruppe) und die Analyten erscheinen folglich sehr apolar.

Die Substanzen würden auf der apolaren Umkehrphase eine sehr starke Retention zeigen, auf der polaren Normalphase eine eher geringe. Die Löslichkeit in den für die Umkehrphase üblichen hydrophilen Laufmitteln ist eher gering, für die apolaren Laufmittel der Normalphase aber unproblematisch.

Die Ionenchromatographie ist hier wohl ungeeignet, da sich diese Technik nur für Analyten eignet, die geladen sind (Säuren oder Basen) oder praktikabel in einen solchen Zustand überführbar sind.

Die Größenausschlusschromatographie ist für Analyten dieser Molekülgröße nicht geeignet (zu klein).

**b)** (1.5P) Retinol und Phytol könnten direkt analysiert werden. Cholesterol lässt sich nicht direkt analysieren, da sich der Analyt bei 360°C zersetzt. Eine Derivatisierung ist deshalb sinnvoll. Man könnte den FID (Flammenionisationsdetektor) den WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) oder auch den AED (Atomemissionsdetektor) verwenden.

**c)** (2.5P) Die Gradientenelution dient zur Optimierung einer Trennung.

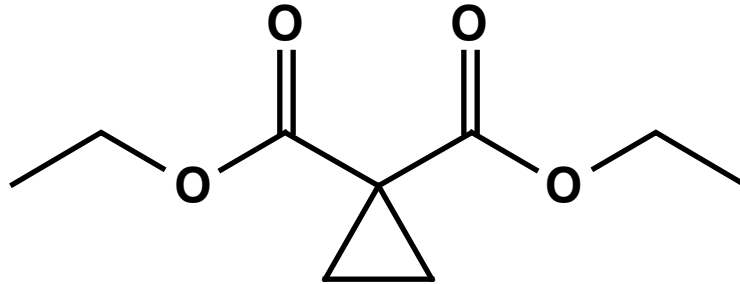
In der Flüssigkeitschromatographie wird das erreicht, indem man die Elutionskraft der mobilen Phase erhöht, in der Gaschromatographie wird hierzu die Säulen-Temperatur während der Trennung erhöht.

Es wird die Gesamtanalysenzeit reduziert ohne dabei Trennleistung bei „früh eluierenden Substanzen“ zu verlieren. Zugleich werden (zu) stark zurückgehaltene Substanzen früher eluiert.

**d)** (2P) Die optimale lineare Trägergasgeschwindigkeit für  $H_2$  liegt höher als die bei  $N_2$ . Bei  $H_2$  verläuft die Summenkurve auch viel flacher als bei  $N_2$ . Mit  $N_2$  erreicht man aber eine geringere theoretische Bodenhöhe als bei  $H_2$  und somit bekommt man bei  $N_2$  für dieselbe Säulenlänge mehr theoretische Böden  $N$ .

### Aufgabe 3 18 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Z26**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 186$

- a) Ordnen Sie die Protonen von **Z26** den Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. **1,5 Punkte**

Siehe Spektrum.

- b) Für welche(s) Signal(e) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Protonen H1 – H4 (siehe Seite 5) verantwortlich? Erklären Sie das Aufspaltungsmuster des/der Signal(e). **3 Punkte**

Die Protonen sind isochron als Folge der Symmetrie des Moleküls (Blattebene ist Spiegelebene, senkrechte 2-zählige Drehachse). Kopplungen innerhalb von 4 isochronen Protonen, die keine weiteren Kopplungspartner haben, sind im Spektrum nicht sichtbar. Daher erscheint das Signal als Singlett mit Integral 4.

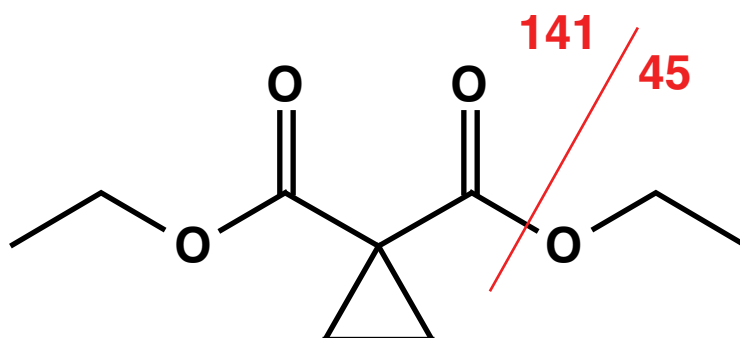
- c) Wie ändert sich das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, wenn das Proton H4 durch ein Deuterium ersetzt wird? Nehmen Sie an, dass sich die elektronische Struktur des Moleküls nicht ändert. Dadurch ändern sich auch die chemischen Verschiebungen nicht (ausser von H4 natürlich). Nehmen Sie an, dass der D-Kern mit keinem anderen Kern koppelt oder anderweitig wechselwirkt. **3 Punkte**

Da die 3 verbleibenden Protonen nach wie vor isochron sind und keine Kopplungspartner haben (ausser einander), erscheint das Signal als Singlett mit Integral 3.

- d) Ordnen Sie die C-Atome von **Z26** den Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. **2,5 Punkte**

Siehe Spektrum.

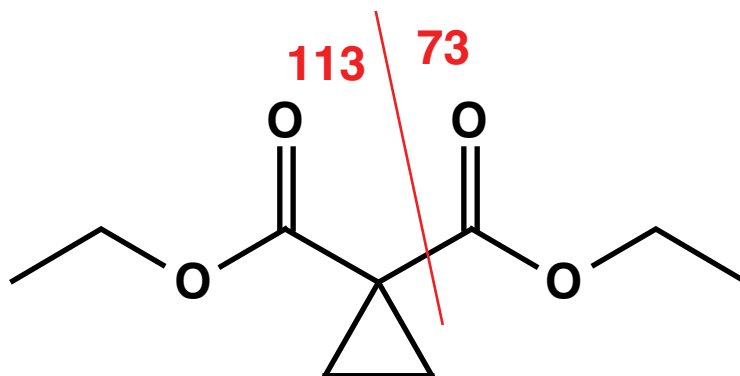
- e) Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Durch welche Fragmentierungsregeln können Sie das Signal rationalisieren? Wenden Sie die Regeln erschöpfend an. **3 Punkte**



Regel IV: steuerndes Heteroatom: O der rechten Carbonylgruppe.

Regel V: steuerndes Heteroatom: O ganz rechts.

- f) Das Signal bei  $m/z$  113 im Massenspektrum entsteht durch eine direkte Fragmentierung des Moleküls. Welche? Das Signal bei  $m/z$  73 ( $M_r - 113$ ) könnte durch eine Fragmentierung an der gleichen Stelle erscheinen. Es ist aber nicht vorhanden. Können Sie diesen Befund durch eine Regel rationalisieren? **2 Punkte**



Es gibt keine Regel, die den Befund rationalisieren könnte. Regel V lässt sich nicht anwenden. Es gibt keine steuerndes Heteroatom.

- g) Erklären Sie die Form der Bande bei  $1210\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Wie kommt die abgeflachte Spitze zustande? **1 Punkt**

Es handelt sich um ein Sperrgebiet des Chloroforms. Sperrgebiete werden nach Konvention als horizontale Strecken gezeichnet.

- h) Die intensivste Bande im IR-Spektrum erscheint bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Sie gehört zur C=O-Streckschwingung. Spekulieren Sie, warum die Bande derart intensiv ist. **1 Punkt**

Banden sind grundsätzlich dann intensiv, wenn sich das Dipolmoment während der Schwingung stark ändert. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sich bei der Schwingung starke lokale Dipole bewegen. Die Carbonylgruppe ist ein besonders starker Dipol. Daher erstaunt die grosse Intensität nicht.

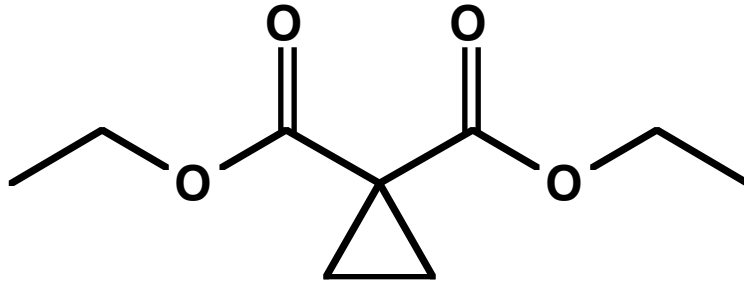
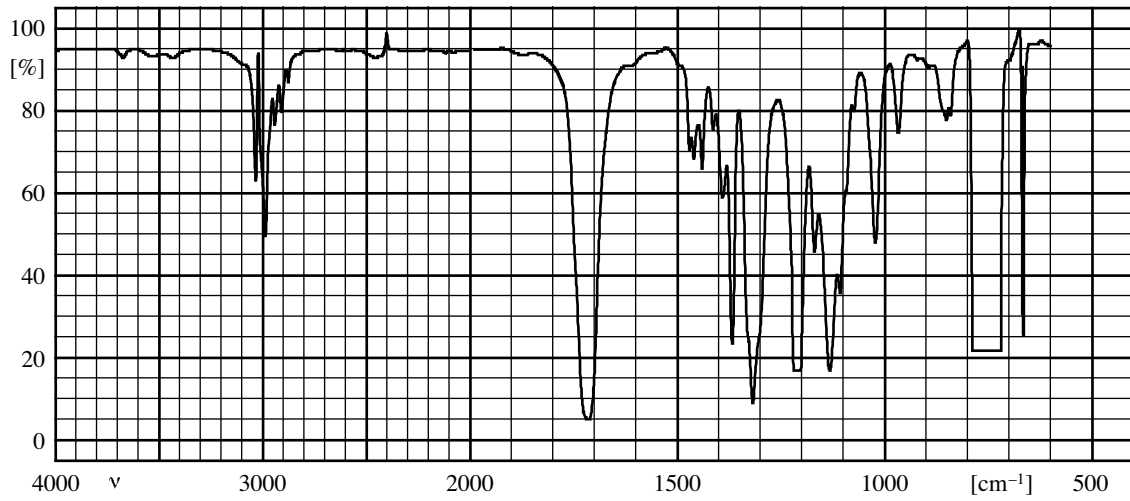
- i) Die Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum ist relativ breit. Spekulieren Sie, warum das so ist. **1 Punkt**

Es sind zwei symmetrie-äquivalente Carbonylgruppen vorhanden. Die Massen und Bindungsstärken sind gleich. Daher hätten die beiden Gruppen die gleiche Schwingungsfrequenz. Sie

können aber nicht für sich allein schwingen. Es gibt eine symmetrische und eine asymmetrische Schwingung, die sich in der Frequenz unterscheiden. Da die beiden Gruppen im Molekül recht weit auseinanderliegen, ist die Kopplung nur klein. Der Unterschied in den Frequenzen ist also auch klein. Die beiden Banden sind nicht aufgelöst. Es kommt nur zu einer Verbreiterung.

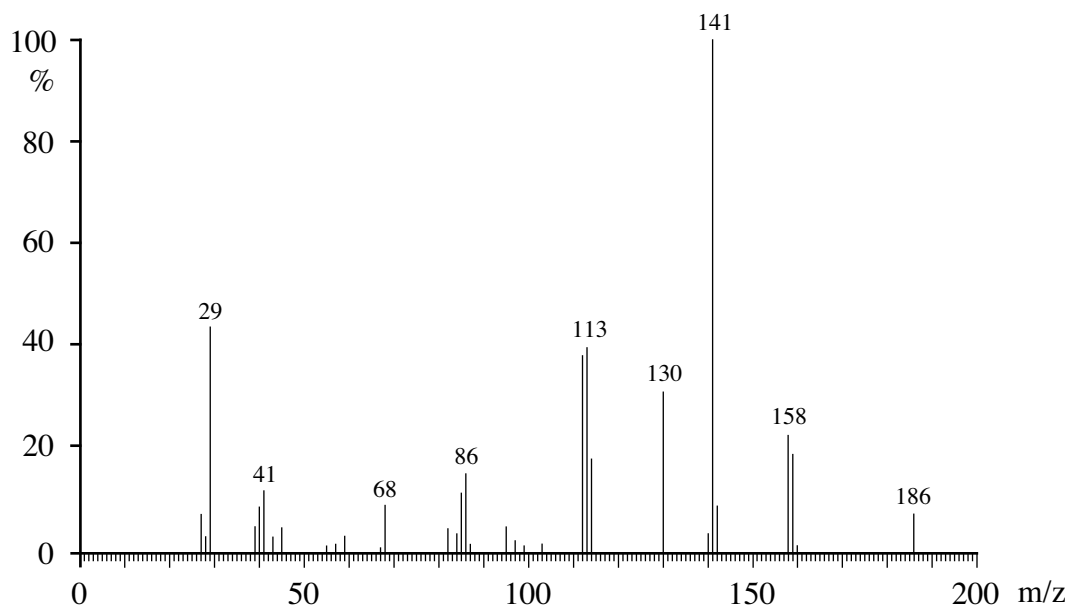
**IR:** aufgenommen als Chloroform-Lösung

**Z26**



**MS:** EI, 70 eV

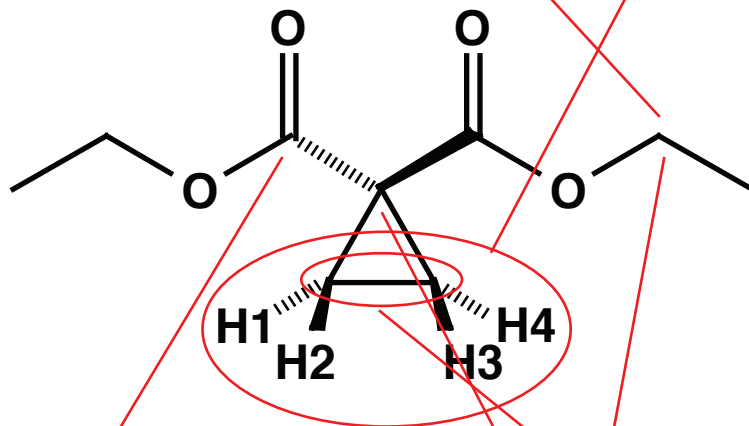
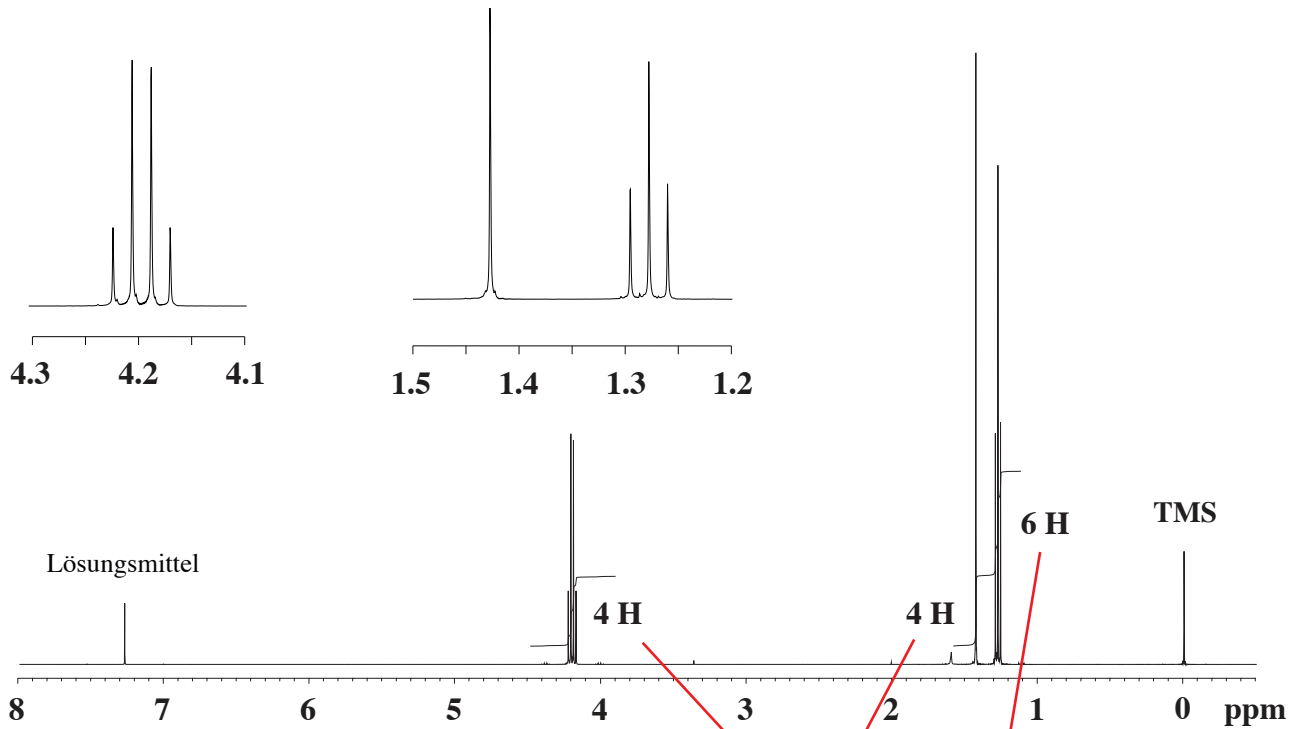
**Z26**





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

**Z26**



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

**Z26**

