



Schriftliche Prüfung BSc Herbst 2007

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!

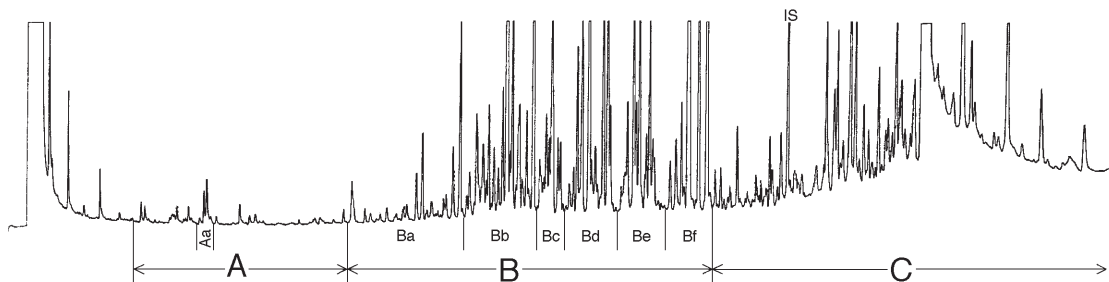
Aufgabe 1 7 Punkte

Bei der Herstellung von Halbleitermaterialien werden höchste Ansprüche an die Reinheit der Reagenzien gestellt. Mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Isopropanol, Aceton etc. dürfen anorganische, anionische Verunreinigungen höchstens im ppb-Bereich enthalten.

- Entwerfen Sie eine Methode, um die Anionen Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- und PO_4^{3-} in Mengen von einigen $\mu\text{g/l}$ quantitativ zu bestimmen. Gehen Sie detailliert auf die Arbeitsschritte Aufarbeitung, Trennung und Detektion ein. Können Sie einzelne Schritte weglassen? Versuchen Sie, die Analyse möglichst zeitsparend durchzuführen.
- Beleuchten Sie Ihre Methode kritisch. Nennen Sie Vor- und Nachteile. erwägen Sie allenfalls Alternativen. Was sind die hauptsächlichen Schwierigkeiten bei dieser Aufgabe?

Aufgabe 2 9 Punkte

In der Parfum-Industrie werden unter anderem ätherische Öle verarbeitet, die aus Pflanzen extrahiert werden. Die Extrakte können eine sehr komplexe Zusammensetzung haben, wie folgendes Beispiel zeigt:



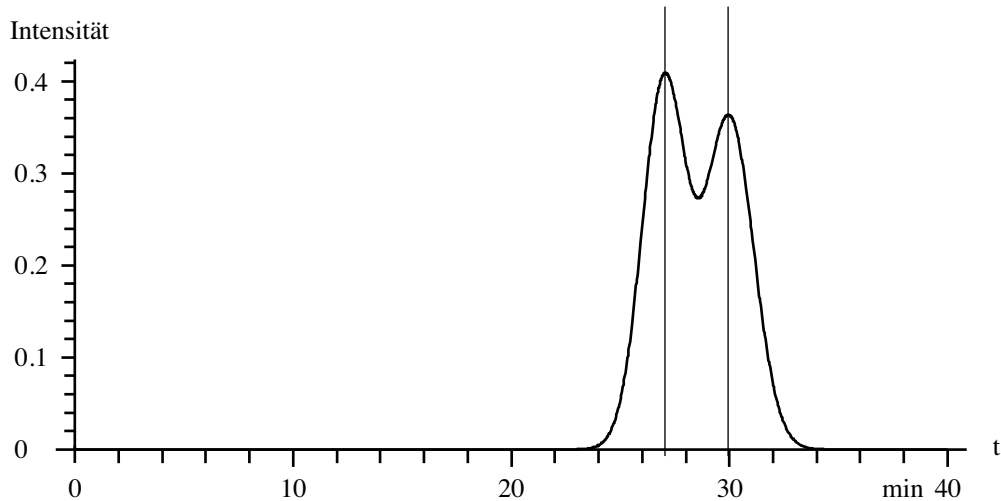
GC-FID eines Extraktes von *Vetiveria zizanioides*, aus Diss. ETH No. 14182

Sie sind ausschliesslich an Aldehyden interessiert. Es ist zu erwarten, dass in einem typischen ätherischen Öl Dutzende verschiedener Aldehyde enthalten sind. Sie haben die Aufgabe, eine Methode zu finden, mit dem möglichst spezifisch nur Aldehyde erfasst werden.

- Beurteilen Sie folgende Methode kritisch:
 - HPLC, RP-18 (reversed phase), Acetonitril+Wasser
 - Einspritzmenge $50 \mu\text{l}$ einer 10%igen Lösung in Acetonitril
 - Detektor: NMR-Spektrometer. Als Signal wird das Integral des breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums von 180 bis 210 ppm verwendet. Dadurch werden spezifisch die Carbonylgruppen von Aldehyden und Ketonen erfasst.
 - Totale Chromatographiedauer: höchstens eine Stunde.
 Diese Methode funktioniert so nicht. Spekulieren Sie, was die Gründe sein könnten.
- Schlagen Sie eine eigene Methode vor. Nennen Sie deren Vor- und Nachteile. Inwiefern ist Ihr vorgeschlagener Detektor für Aldehyde spezifisch? Inwiefern schränkt Sie die Forderung nach einem aldehyd-spezifischen Detektor ein?

Aufgabe 3 5 Punkte

Sie haben mit einer chromatographischen Methode folgende Trennung zweier Substanzen erreicht: (Zwei senkrechte Hilfslinien wurden später manuell zugefügt)

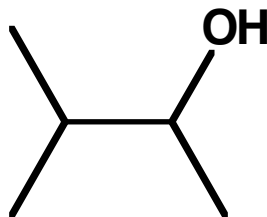


Bedingungen: Fluss: 1 ml/min
 Druck: 30 bar
 Säulenlänge: 5 cm

- Schätzen Sie die Bodenzahl der Säule ab.
- Schätzen Sie die Auflösung der Peaks ab.
- Zur Lösung der Aufgaben a) und b) brauchen Sie ein Maß für die Peakbreite. Glauben Sie, dass Sie die Peakbreite über- oder unterschätzt haben? Begründen Sie Ihre Aussage. Gehen Sie davon aus, dass die Peaks der Reinsubstanzen symmetrisch sind.
- Für eine gute quantitative Bestimmung betrachten Sie die Trennung als ungenügend. Versuchen Sie die Trennung zu verbessern, indem Sie die Säulenlänge anpassen. Sie wollen den Fluss konstant bei 1 ml/min belassen. Die Pumpe kann einen Druck bis 200 bar erzeugen. Nehmen Sie an, der Druckabfall $dp/ds = 0.6 \text{ bar/mm}$ sei an jedem Ort der Säule gleich. Welche Auflösung können Sie maximal erreichen?

Aufgabe 4 11 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **R98**. Sie hat folgende Konstitution:



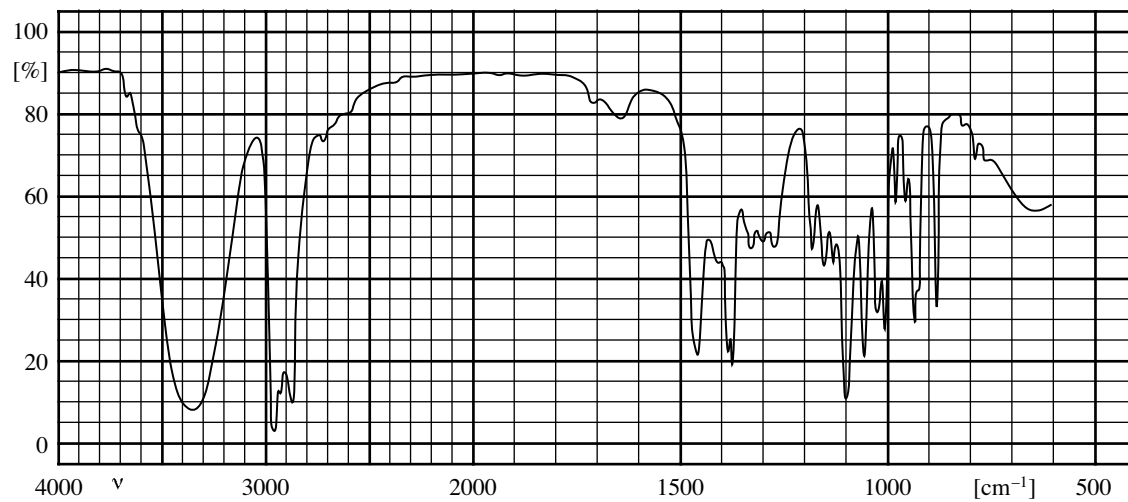
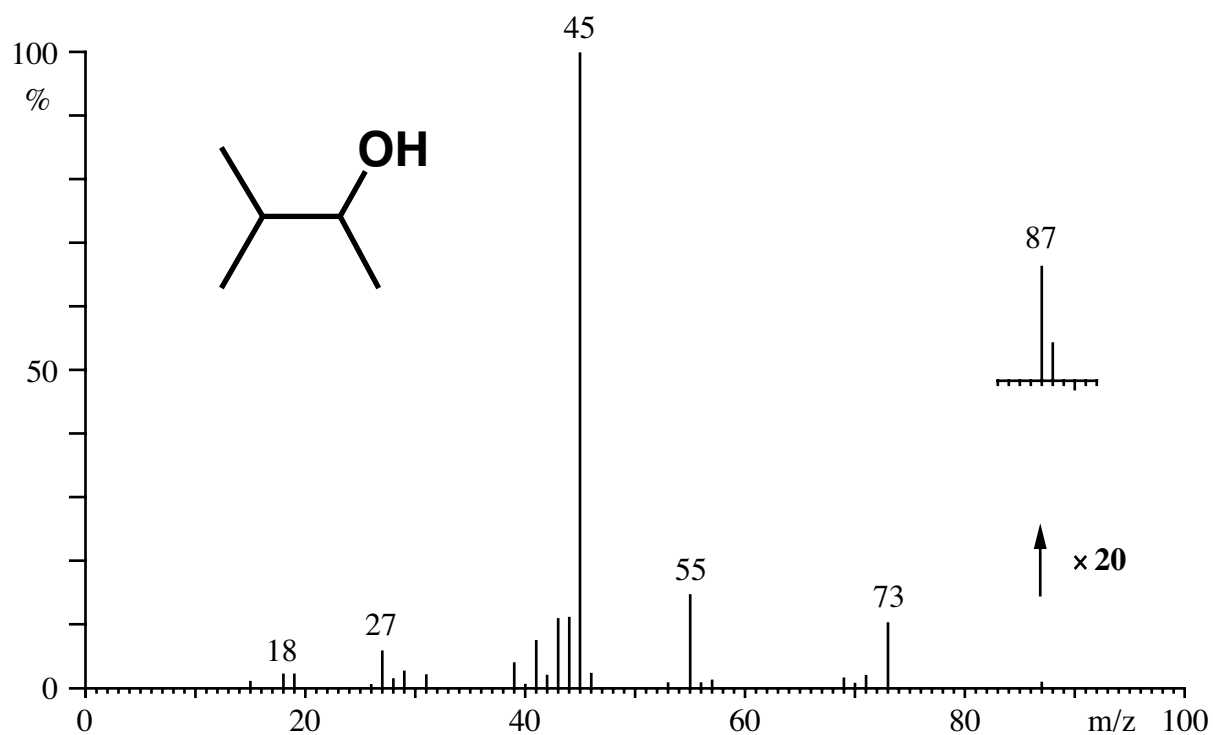
Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 88$.

Hinweise zum ^1H -NMR-Spektrum:

Chemische Verschiebung und Kopplungsverhalten von OH-Protonen sind stark von den Aufnahmebedingungen abhängig. Das Signal ist oft unstrukturiert und verbreitert. Kopplungen zu anderen Protonen sind manchmal nicht sichtbar.

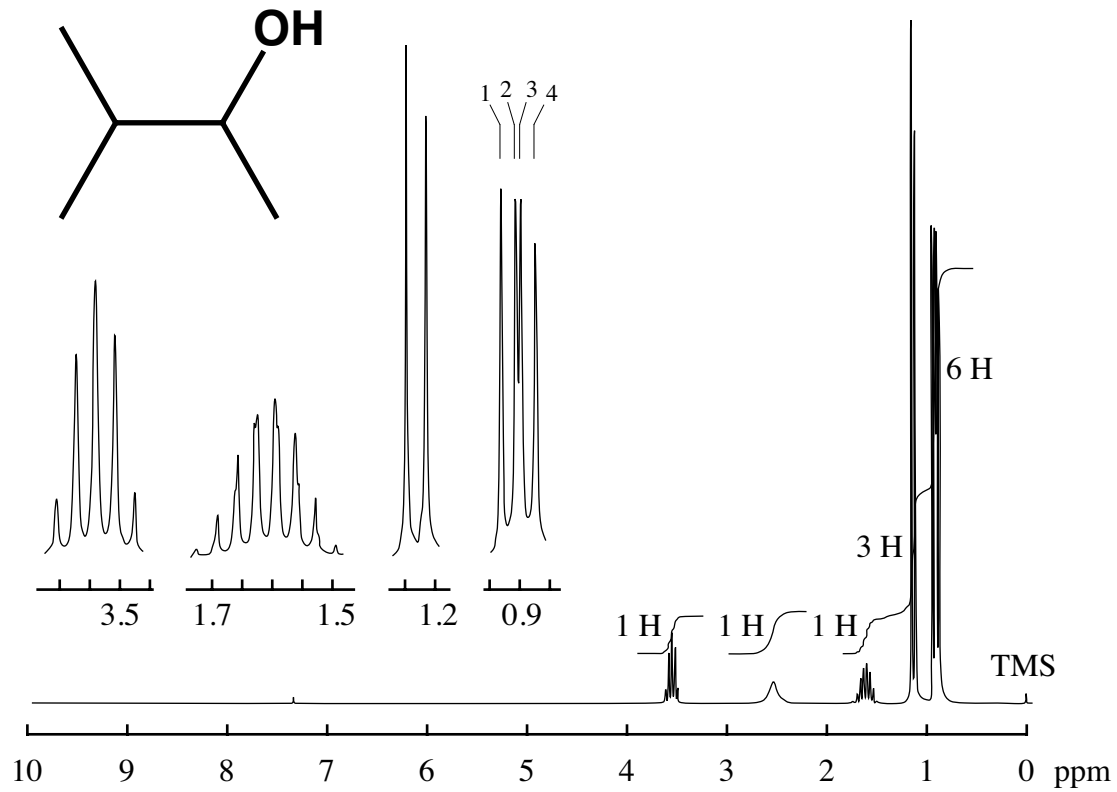
Das Signal bei 0.9 ppm entsteht durch eine Überlagerung. Die Linien sind mit 1–4 bezeichnet.

- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. Die Gruppen, die zur Überlagerung bei 0.9 ppm führen, können gemeinsam zugeordnet werden.
- Erklären Sie im ^1H -NMR-Spektrum die Aufspaltungsmuster der Signale. Welche Protonen koppeln mit dem OH-Proton? Welche Linien des Signals bei 0.9 ppm bilden jeweils ein Multiplett, gehören also zusammen? Begründen Sie jeweils Ihre Ansicht.
- Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Wenden Sie alle Fragmentierungsregeln an, die das Erscheinen des Signals stützen.
- Das IR-Spektrum wurde als Flüssigkeitsfilm aufgenommen. Wie würde sich das Spektrum qualitativ ändern, wenn stattdessen eine Lösung in CHCl_3 verwendet würde? Begründen Sie Ihre Ansicht. Gehen Sie davon aus, dass die Probemenge gleich bleibt. Es kommen nur die Lösungsmittelmoleküle dazu, die zu einer Vergrößerung der Schichtdicke führen.

IR: aufgenommen als Flüssigkeitsfilm**R98****MS:** EI, 70 eV**R98**

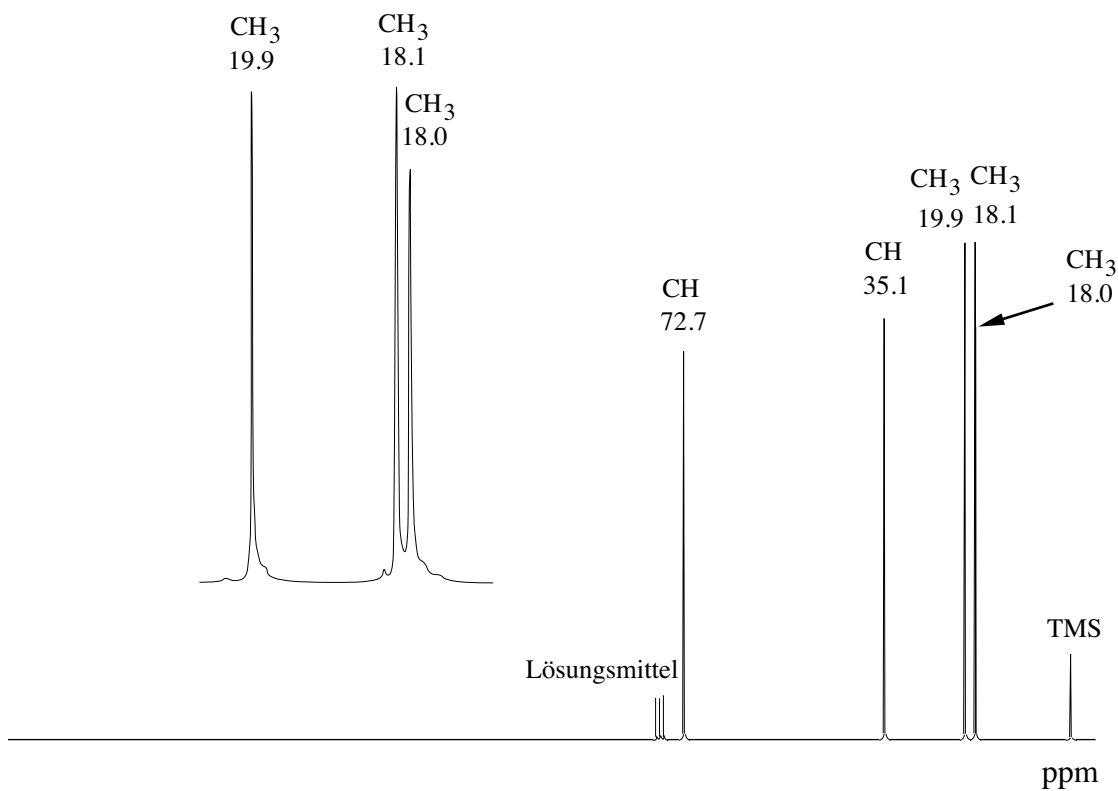
$^1\text{H-NMR}$: 200 MHz, aufgenommen in CDCl_3

R98



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

R98



Aufgabe 5 4 Punkte

Für die Verbindung **R98** werden die alternativen Strukturen 1 und 2 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. (1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)

