



# Schriftliche Prüfung BSc Herbst 2009

## D – CHAB/BIOL

---

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

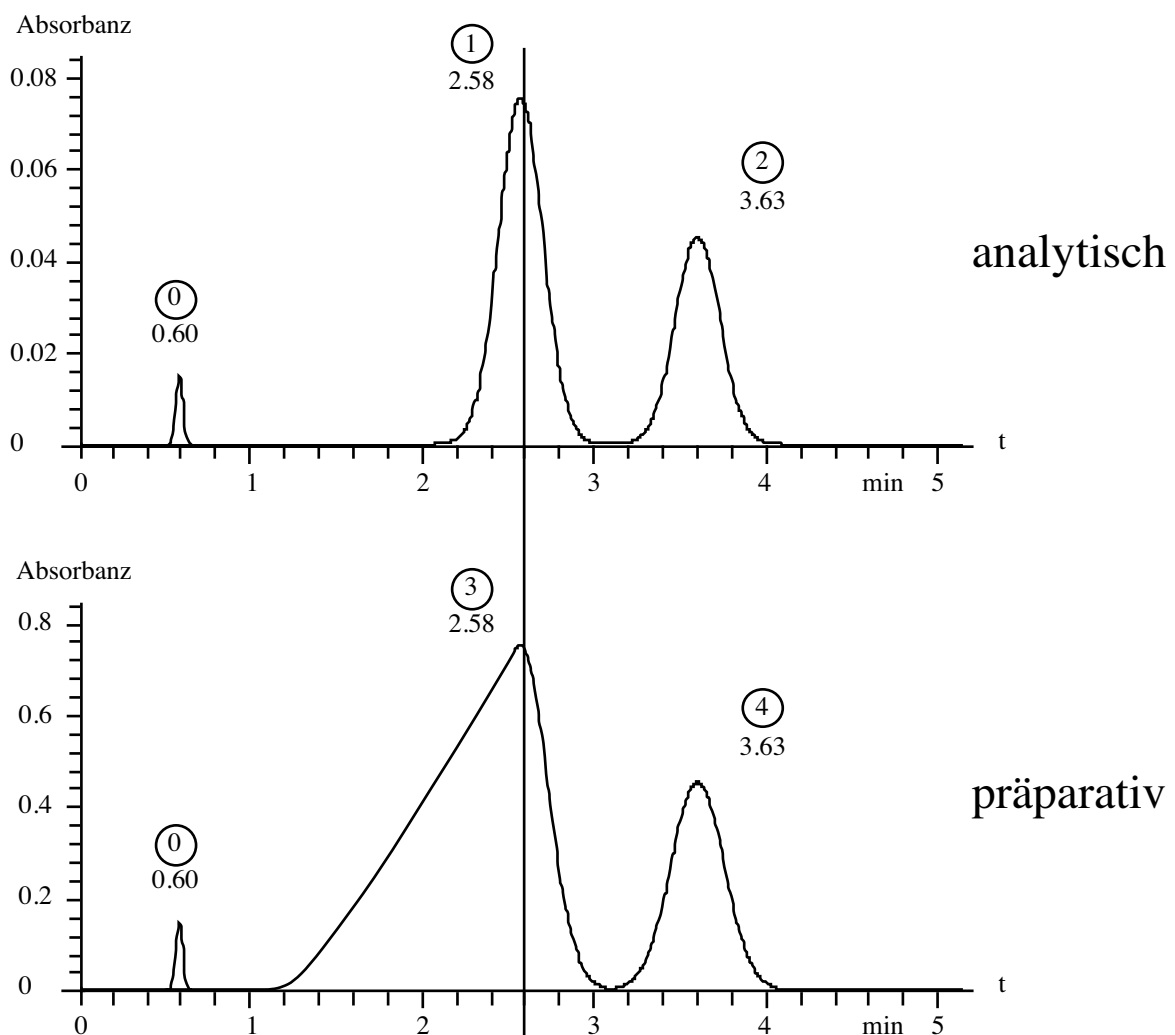
---

- ◆ 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 6 Punkte

HPLC-Methoden können auch präparativ eingesetzt werden. Dabei will man die Komponenten nicht nur detektieren, sondern als Reinsubstanzen gewinnen. Um genügend Mengen an Material trennen zu können, müssen Säulen mit grossem Durchmesser verwendet werden. Der Verbrauch an Lösungsmitteln ist erheblich. Die Methode ist kostspielig.

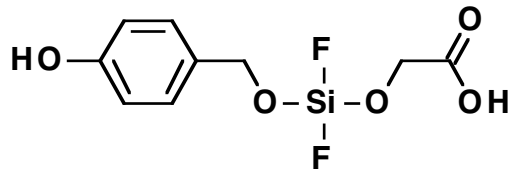
Um die Apparatur möglichst gut auszunutzen, wird bei jedem Lauf so viel Material eingespritzt, wie das Trennsystem gerade noch verträgt. Wird zu viel eingespritzt, kommt es zur Überladung der Säule, wie in folgendem Beispiel. Das obere Chromatogramm wurde mit einer analytischen Säule aufgenommen. Das untere Chromatogramm wurde bei analogen Bedingungen mit einer wesentlich dickeren, präparativen Säule aufgenommen. Die Zeit des Peakmaximums ist jeweils unter der Peaknummer angegeben. Der Peak der Totzeit ist mit 0 bezeichnet.



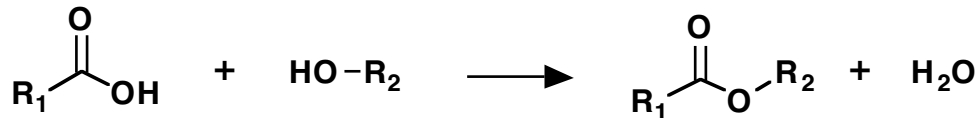
- Schätzen Sie die Auflösung zwischen den Peaks 1 und 2 ab.
- Erklären Sie, wie die Form des Peaks 3 zustande kommt. Warum ist der linke Teil des Peaks verformt?
- Schätzen Sie die Auflösung zwischen den Peaks 3 und 4 ab, wenn kein Überladungseffekt auftreten würde. Erklären Sie Ihr Vorgehen.

## Aufgabe 2 5 Punkte

Sie leiten ein analytisches Labor in einem Betrieb, der neue Materialien mit speziellen Eigenschaften entwickelt. Ein Projekt zur Herstellung eines neuen Kunststoffes befindet sich noch im Planungsstadium. Es wurden erst wenige experimentelle Vorversuche durchgeführt. Durch Polykondensation soll aus einem Monomer ein Polyester hergestellt werden. Das Monomer mit der Molmasse 264.25 g/mol hat folgende Konstitution:



Die Carboxylgruppe eines Monomers reagiert mit der Phenolgruppe eines anderen Monomers. Durch Abspaltung von Wasser wird eine Estergruppe gebildet:



Der Umsatz muss nahezu vollständig sein, sonst bilden sich nur kurzkettige Oligomere. In jedem Fall entsteht kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von Oligomeren unterschiedlicher Kettenlänge.

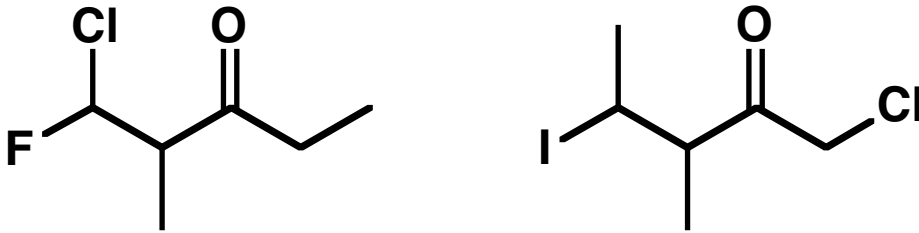
Bevor weiterer Aufwand betrieben werden kann, muss sichergestellt sein, dass eine analytische Methode zur Verfügung steht, mit der die Verteilung der Kettenlängen gemessen werden kann. Es ist Ihre Aufgabe, Ideen zu entwickeln, auf deren Grundlage erste Versuche durchgeführt werden sollen. Sie können nicht auf Erfahrungswerte zurückgreifen. Eine detaillierte Betrachtung ist nicht nötig.

- Entwerfen Sie eine Methode zur Trennung der Oligomere. Welche Schwierigkeiten begegnen Ihnen dabei?
- Welchen Detektor setzen Sie ein?
- Wie ordnen Sie den Peaks die Kettenlänge zu? Welche Schwierigkeiten erwarten Sie?

### Aufgabe 3 7 Punkte

In einem chemischen Spezialitätenbetrieb wird viel mit Halogenen gearbeitet. Sie haben die Aufgabe, einen betriebsinternen Abwasserstrom in regelmässigen Abständen zu beproben und zu untersuchen. Konkret sollen folgende Substanzen bestimmt werden:

- Die freien Ionen  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , für die ein oberer Grenzwert im Bereich von mg/L eingehalten werden muss.
- Kleine aliphatische Ketone, wobei an beiden Seitenketten bis zu zwei Halogene unbekannter Art gebunden sein können. Zwei Beispiele:

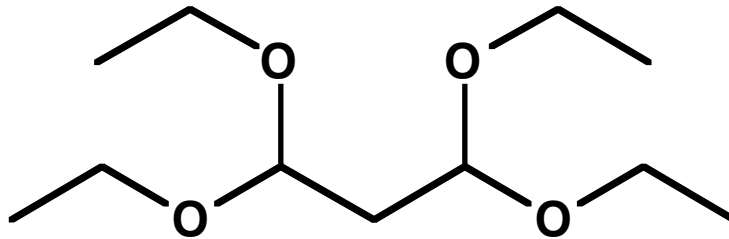


Für diese Substanzen gibt es keine individuellen Grenzwerte. Im Allgemeinen bewegt sich ihre Konzentration im Bereich von  $\mu g/L$ , was nicht quantifiziert werden muss. Sollte aber die Konzentration einer oder mehrerer Substanzen in den Bereich von mg/L geraten, soll ein interner Alarm ausgelöst werden, damit innerhalb einer Stunde nach Probenahme Massnahmen ergriffen werden können. Es ist nur eine grobe Abschätzung der Konzentrationen nötig.

- a) Entwickeln Sie eine Methode, um die Aufgabe zu lösen. Ist eine Aufarbeitung nötig? Wie trennen und detektieren Sie die Substanzen?
- b) Nur die wichtigsten halogenierten Ketone stehen Ihnen als Reinsubstanzen zur Verfügung. Was hat das für Konsequenzen? Mit welchen Annahmen könnten Sie sich behelfen? .

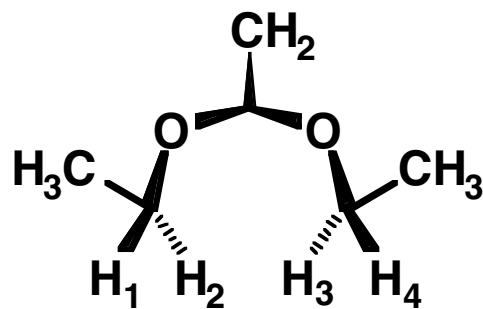
### Aufgabe 4 10 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **Z4**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 220$ .

- Erklären Sie die Entstehung des Basispeaks im MS. Wenden Sie die Fragmentierungsregeln erschöpfend an.
- In der folgenden perspektivischen Zeichnung sehen Sie die Hälfte des Moleküls **Z4**. Die zentrale  $\text{CH}_2$ -Gruppe liegt in der Blattebene, die eine Symmetrie-Ebene darstellt. Der symmetrisch dahinterliegende Teil des Moleküls ist nicht gezeichnet.

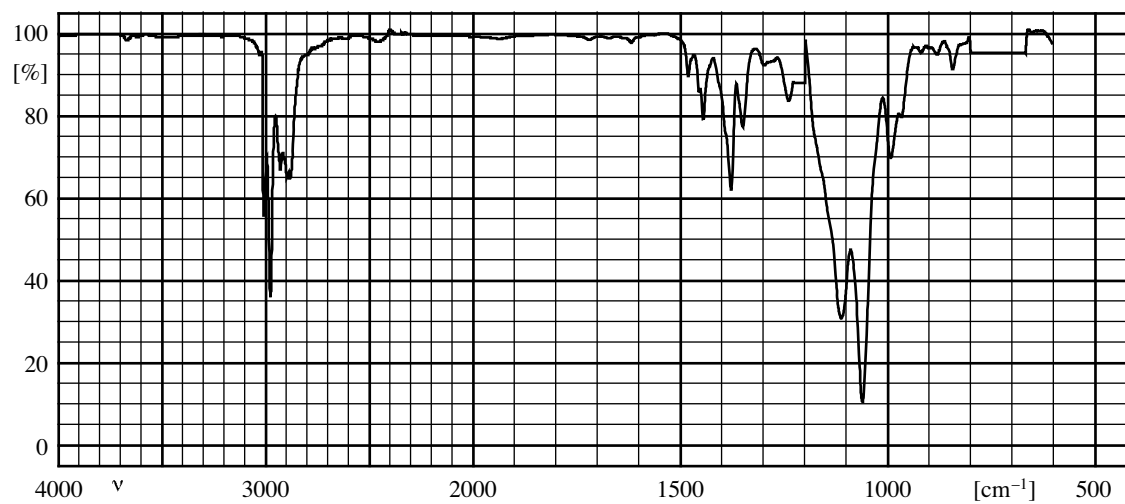


Von den Protonen H1 bis H4 liefern zwei einen Beitrag zum Signal bei 3.5 ppm, die beiden anderen zum Signal bei 3.7 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Nennen Sie die zusammengehörenden Paare von Protonen. Begründen Sie Ihre Ansicht. Die absolute Zuordnung zu den chemischen Verschiebungen ist nicht gefragt.

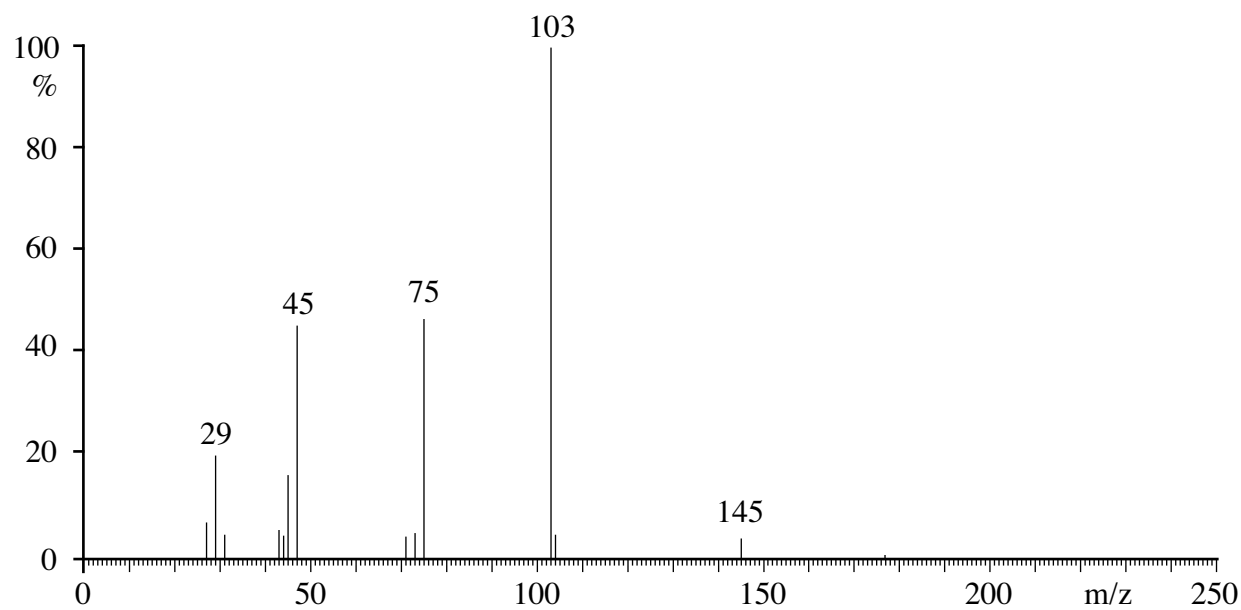
- Die Aufspaltungsmuster der Signale bei 3.5 ppm und 3.7 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind nach den Regeln erster Ordnung nicht zu verstehen. Wo vermuten Sie den Grund für die höhere Ordnung? Welche Bedingung ist vermutlich nicht erfüllt?
- Identifizieren Sie das Signal, das im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch die zentrale  $\text{CH}_2$ -Gruppe verursacht wird. Begründen Sie Ihre Ansicht.

**IR:** aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$ , Schichtdicke 0.2 mm

**Z4**

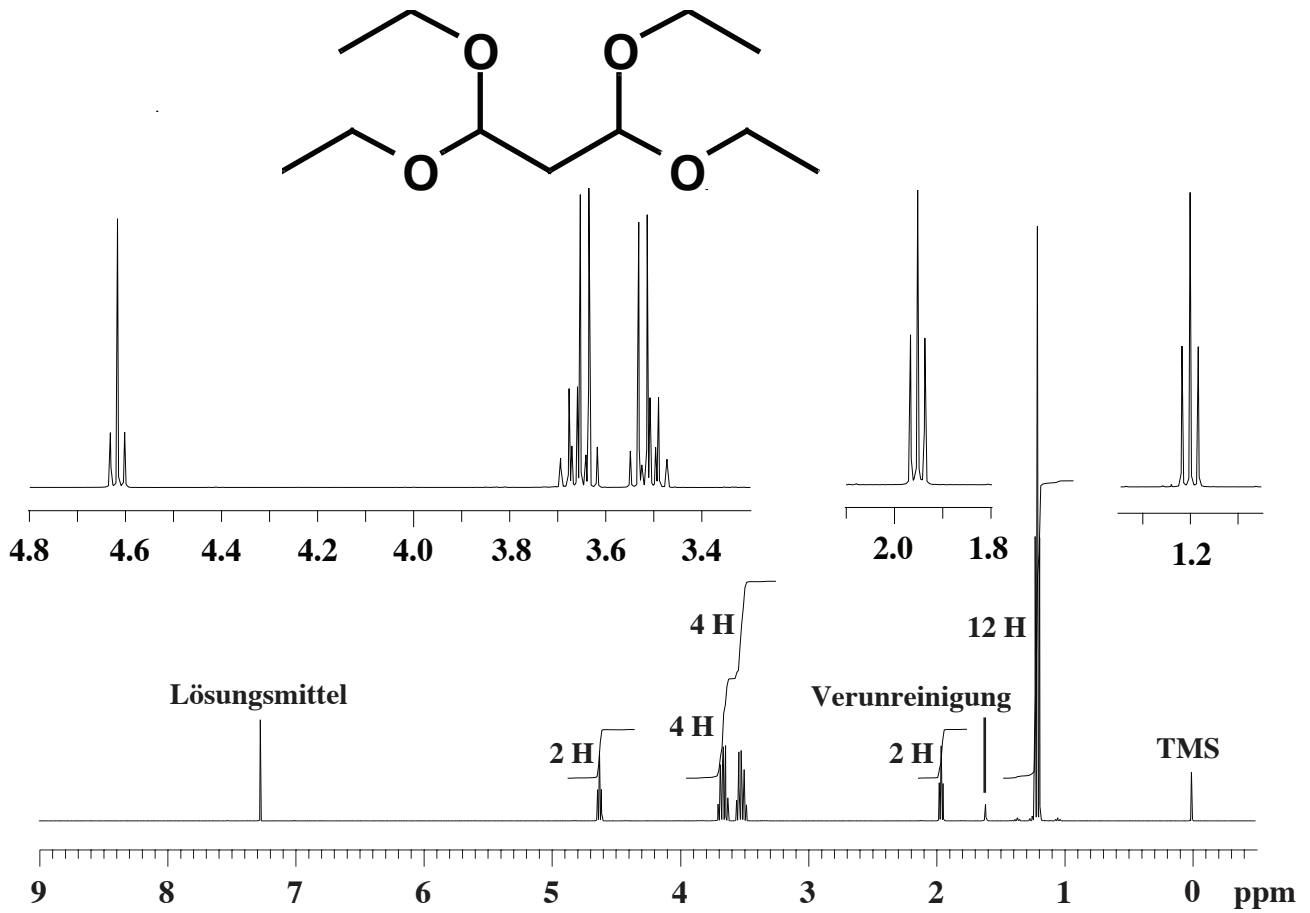


**MS:** EI, 70 eV



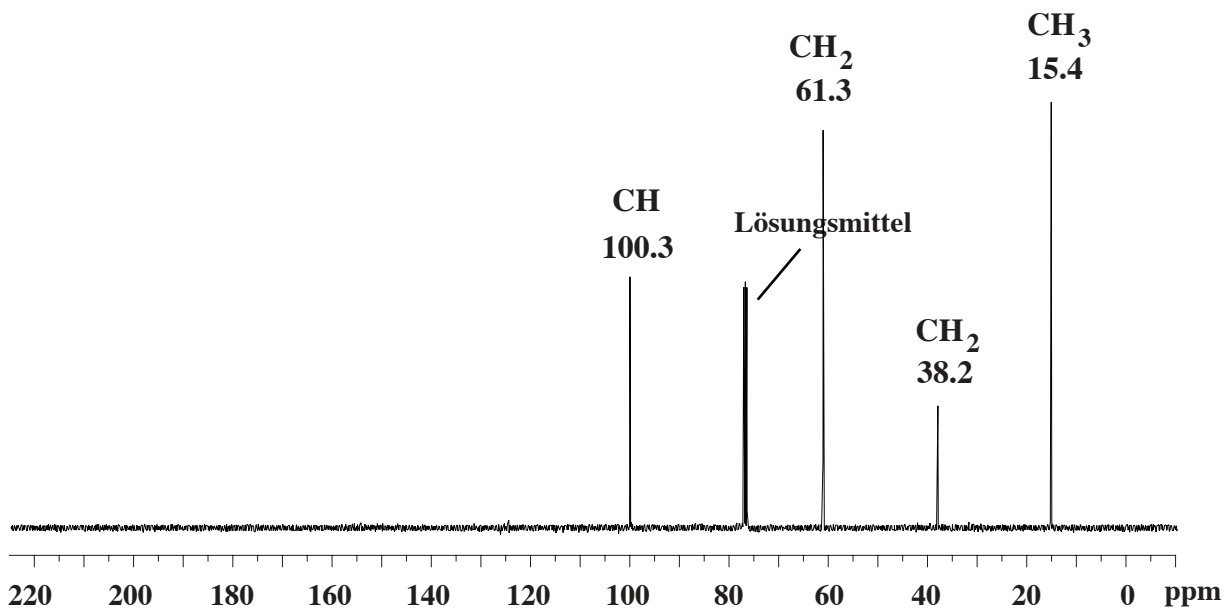
<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz, aufgenommen in CDCl<sub>3</sub>

Z4



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

Z4

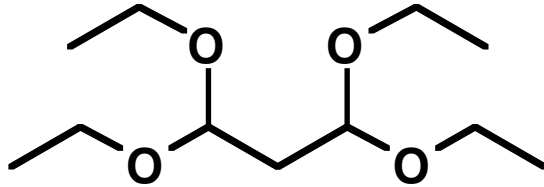


### Aufgabe 5 4 Punkte

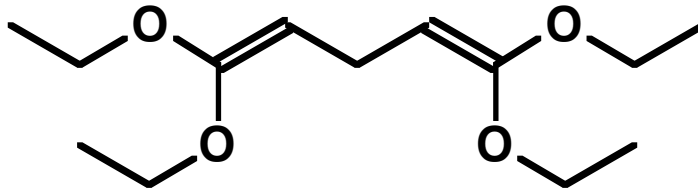
Für die Verbindung **Z4** werden die alternativen Strukturen 1 bis 3 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. Ihnen stehen nur die Spektren und die jeweils falsche Struktur zur Verfügung. Vergleiche mit der richtigen Struktur sind unzulässig.

(1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative.)

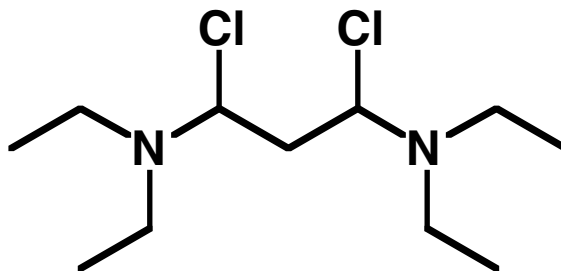
**Z4**



①



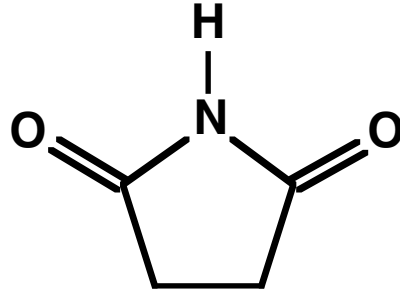
②





**Aufgabe 6 4 Punkte**

Das explizit eingezeichnete H-Atom der folgenden Verbindung ist unter gewissen Bedingungen chemisch austauschbar, kann also in einer chemischen Reaktion durch andere H-Atome ersetzt werden.



Um dies für einen gegebenen Fall zu untersuchen, führen Sie ein Experiment durch: Sie lösen die Substanz in  $\text{CHCl}_3$  und geben einen grossen Überschuss von Deuteriumoxid,  $\text{D}_2\text{O}$ , dazu, das sich in Chloroform nicht löst. Wenn unter den gewählten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, etc.) ein Austausch stattfindet, wird das H-Atom durch Deuterium ersetzt.

- Was erwarten Sie in den IR-Spektren für einen Unterschied zwischen der ursprünglichen und der deuterierten Verbindung? Begründen Sie Ihre Ansicht.
- Spekulieren Sie, was die Unterschiede in den Massenspektren der ursprünglichen und der deuterierten Verbindung sein könnten. Begründen Sie Ihre Ansicht.