

Schriftliche Prüfung BSc Herbst 2010

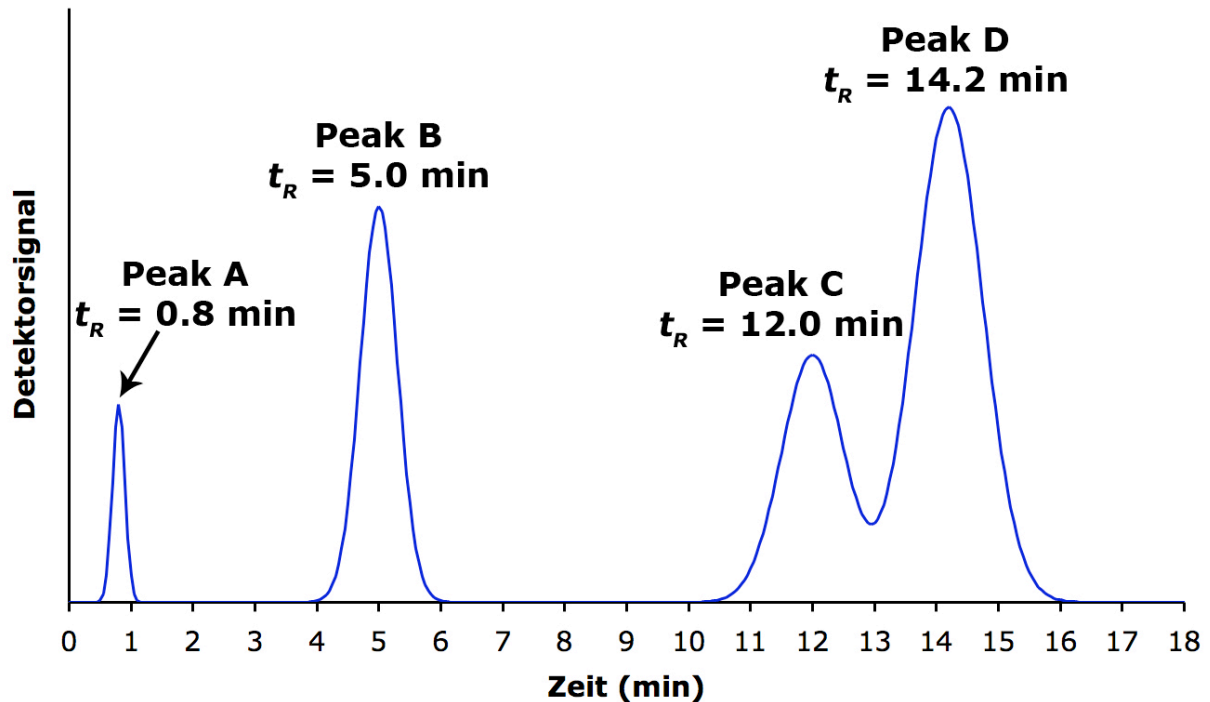
D – CHAB/BIOL

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 10 Punkte

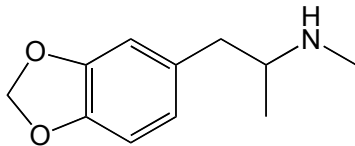
Sie haben die Aufgabe, eine chromatographische Trennung zu optimieren und erhalten folgendes Chromatogramm. Peak A ist das Signal einer Inertsubstanz, die nicht retendiert wird. Peaks B, C und D entsprechen drei Analyten.



- Berechnen Sie die Retentionsfaktoren k_C und k_D sowie den Trennfaktor α für die beiden Peaks C und D.
- Berechnen Sie die Auflösung R_S für die Peaks C und D und geben Sie an, wie Sie die für die Berechnung erforderlichen Größen bestimmt haben (in Worten oder durch eine Skizze).
- Die Peaks C und D sind noch nicht ausreichend aufgelöst. Anhand welchen Kriteriums können Sie das erkennen?
- Stellen Sie sich vor, Sie hätten beim nächsten Optimierungsschritt die Wahl, entweder beide Retentionsfaktoren k_C und k_D oder α zur Verbesserung der Auflösung der Peaks C und D zu erhöhen. Für welche der beiden Größen (k oder α) würden Sie sich entscheiden? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Nennen Sie mindestens je zwei Parameter, die Sie im Labor beeinflussen können, um k und α allgemein bei einer chromatographischen Trennung (also GC und LC) zu ändern.

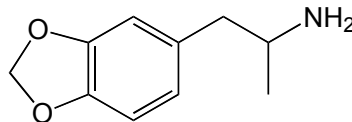
Aufgabe 2 8 Punkte

Sie haben die Aufgabe, mittels Gaschromatographie (GC) die Zunahme des Drogenkonsums in der Stadt Zürich während der Streetparade zu untersuchen. Um für die ganze Stadt repräsentative Werte zu erhalten, nehmen Sie während mehrerer Tage vor, während und nach der Streetparade Proben in einer kommunalen Kläranlage. Ziel ist es, die im Spurenbereich vorliegenden Wirkstoffe von Ecstasy und deren Stoffwechselprodukte (Metaboliten) nachzuweisen und zu quantifizieren. Der Hauptwirkstoff der Partydroge und zwei Metaboliten sind nachfolgend abgebildet.



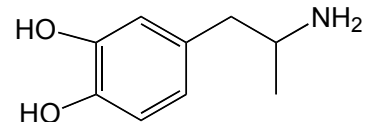
Hauptwirkstoff
MDMA

(3,4-Methylenedioxyamphetamin)
Rel. Molekülmasse: 193.3
Schmelzpunkt: 153°C



Metabolit 1
MDA

(3,4-Methylenedioxyamphetamin)
Rel. Molekülmasse: 179.2
Schmelzpunkt: 188°C



Metabolit 2
HHA

(3,4-Dihydroxyamphetamin)
Rel. Molekülmasse: 167.2
Schmelzpunkt: 194°C

Proben aus dem Belebungsbecken einer Kläranlage weisen eine hohe mikrobielle Aktivität auf und enthalten neben Wasser mit vielen gelösten Substanzen auch suspendierte Bakterienflocken. Aus diesem Grund besteht die Gefahr, dass Analyten in der Zeit zwischen Probenahme und Messung teilweise abgebaut werden sowie zu einem unbekanntem Anteil nicht im Wasser gelöst, sondern an die Bakterienflocken gebunden vorliegen.

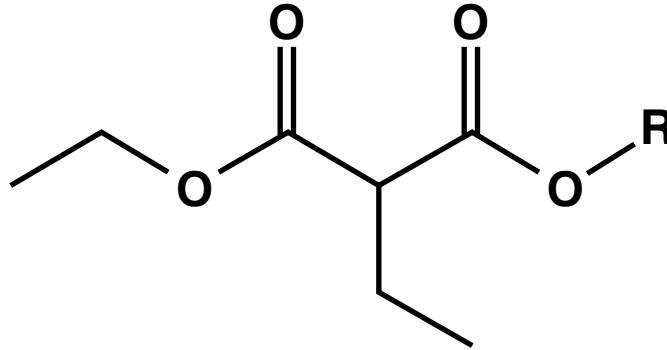
- Welche Methode zur Kalibrierung wählen Sie, um den Einfluss der genannten Fehlerquellen möglichst gering zu halten? Um welche Art von Messfehlern handelt es sich hierbei? Welche Standards verwenden Sie? Beschreiben Sie das Vorgehen bei der Kalibrierung.
- Ist eine Probenvorbereitung erforderlich? Falls ja, schlagen Sie eine Strategie vor.
- Durch die NH_2 - und OH -Gruppen weisen die Metaboliten eine sehr geringe Flüchtigkeit auf, wie auch die angegebenen Schmelzpunkte erahnen lassen. Welches Problem kann sich daraus für Ihre Analyse ergeben? Schlagen Sie eine Massnahme vor, welche dieses Problem behebt.
- Schlagen Sie einen GC-Detektor vor, welcher die genannten Substanzen empfindlich erfassen kann und mit der gewählten Kalibrieremethode sowie den eingesetzten Standards kompatibel ist.

HINWEIS: Sie arbeiten im GC-Labor „Schlaraffia“, weshalb Ihnen alle Arten von GC-Detektoren und alle denkbaren Chemikalien zur Verfügung stehen.

Aufgabe 3 12 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **Z27**. Die Struktur der Verbindung ist nur bis auf das Fragment R bekannt.

R enthält keine chiralen Zentren. Die relative Molmasse M_r von **Z27** beträgt 159 plus die Masse von R.



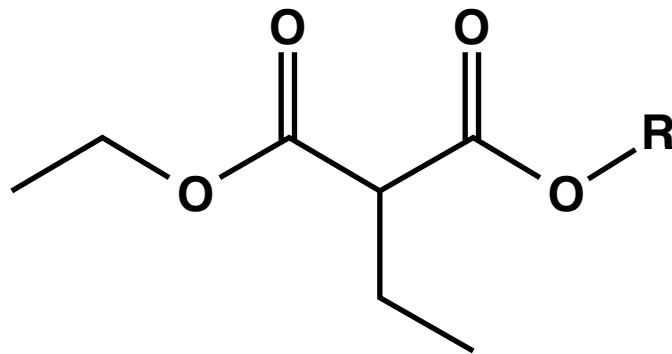
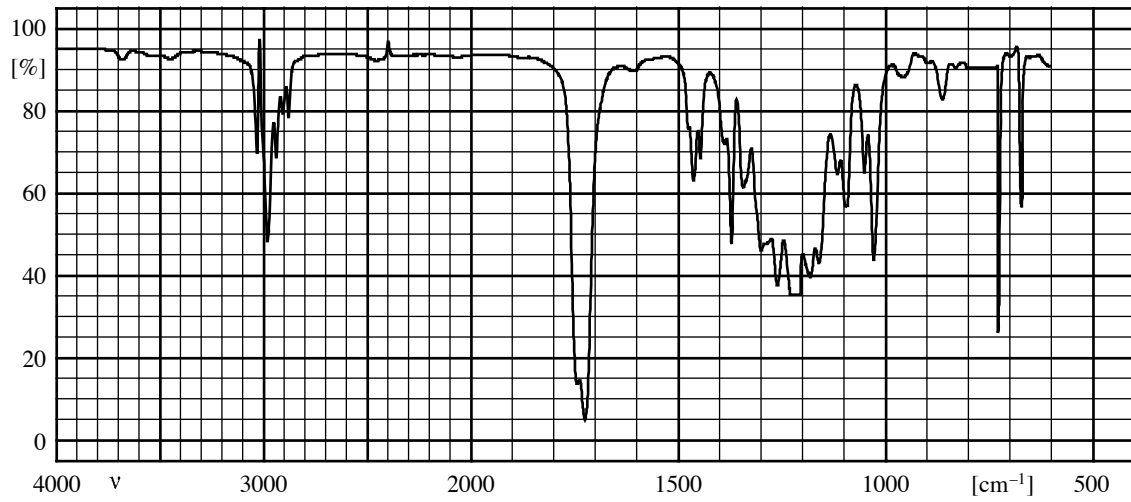
Hinweis zum ^{13}C -NMR-Spektrum: Es treten keine zufälligen Isochronien auf.

Hinweis zum Massenspektrum: Signale sehr kleiner Intensität könnten von einer Verunreinigung stammen.

- Jemand vermutet, dass es sich beim Fragment R um ein H-Atom handelt. Widerlegen Sie diese Vermutung anhand des IR-Spektrums.
- Wenn das Fragment R eine Sulfogruppe ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) enthielte, müssten gemäss einer Referenzpublikation im IR-Spektrum zwei Banden bei $1420\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ und $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ erscheinen, die zu den intensivsten gehören, die in IR-Spektren überhaupt auftreten. Im Spektrum von **Z27** sind sie nicht zu sehen. Können Sie mit diesem Argument das Vorkommen der Sulfogruppe ausschliessen? Beide Banden befinden sich im sogenannten Fingerprint-Bereich. Begründen Sie Ihre Ansicht.
- Jemand vermutet, dass es sich beim Fragment R um eine Methylgruppe handelt. Widerlegen Sie diese Vermutung durch ein eindeutiges Argument aus dem Massenspektrum.
- Erklären Sie die Entstehung des Signals bei $m/z=143$ im Massenspektrum. Wenden Sie die Fragmentierungsregeln erschöpfend an.
- Beim Signal $m/z=29$ im Massenspektrum handelt es sich offensichtlich um das Kation $\text{CH}_3\text{--CH}_2^+$. Es gibt mindestens zwei Ethylgruppen in **Z27**. Spekulieren Sie, aus welchem Molekülteil das Fragment entsteht. Welche Fragmentierungsregeln nehmen Sie allenfalls zuhelfe? Gibt es überhaupt ein schlagkräftiges Argument?
- Zeichnen Sie die vollständige Struktur von **Z27**.

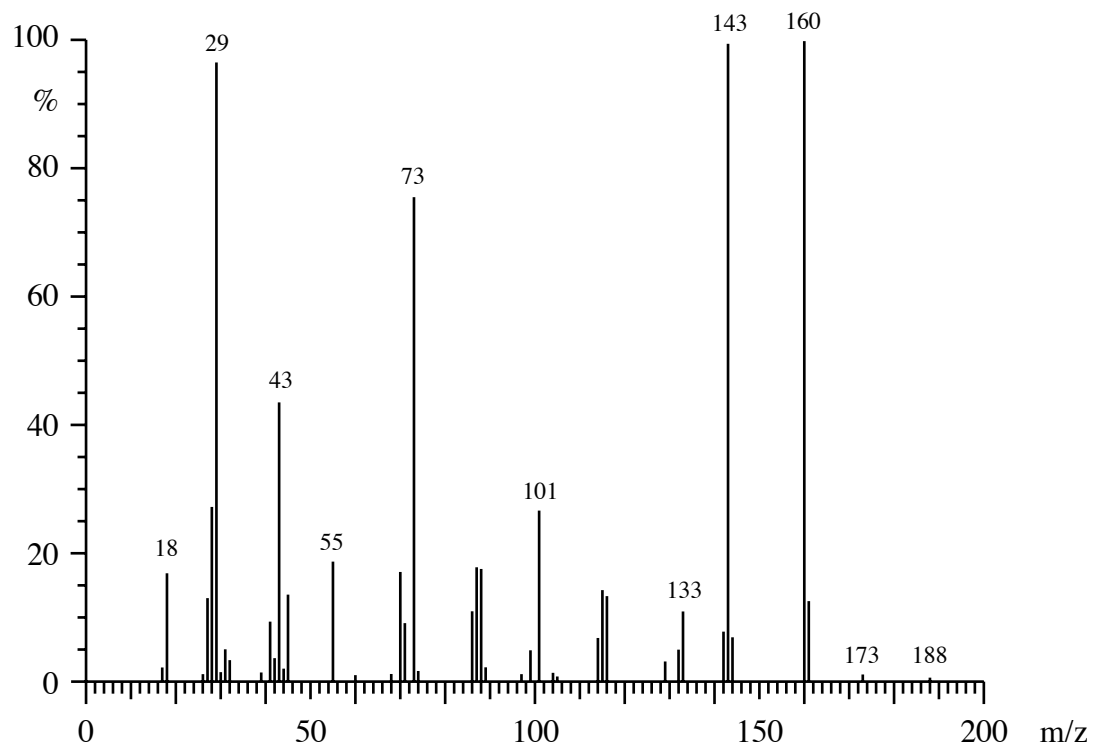
IR: aufgenommen in CHCl_3 , Schichtdicke 0.2 mm

Z27



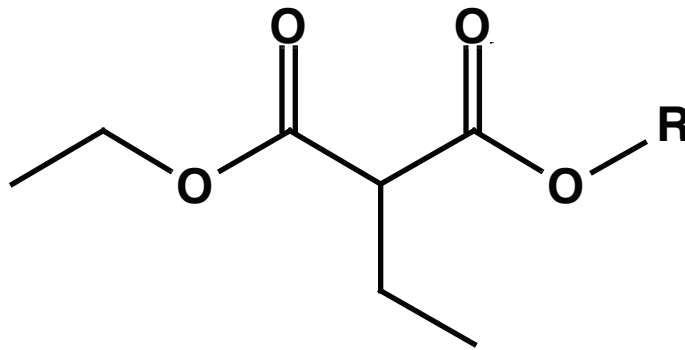
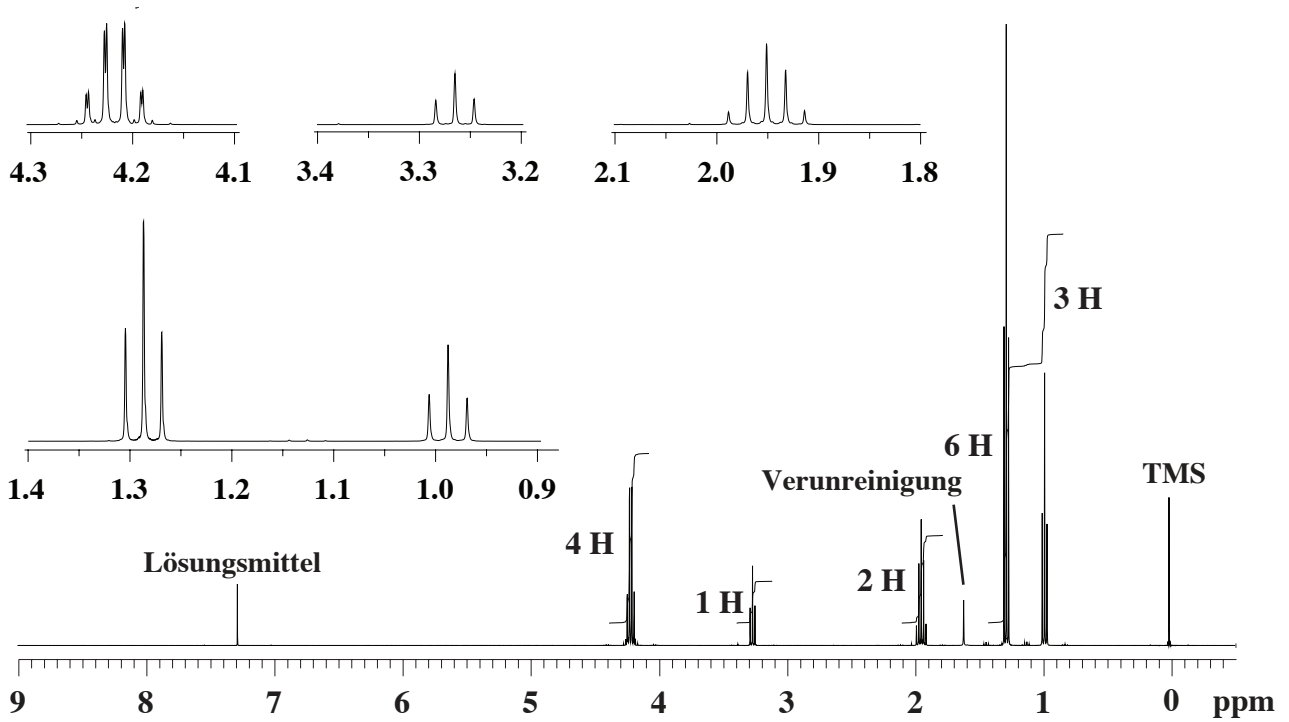
MS: EI, 70 eV

Z27



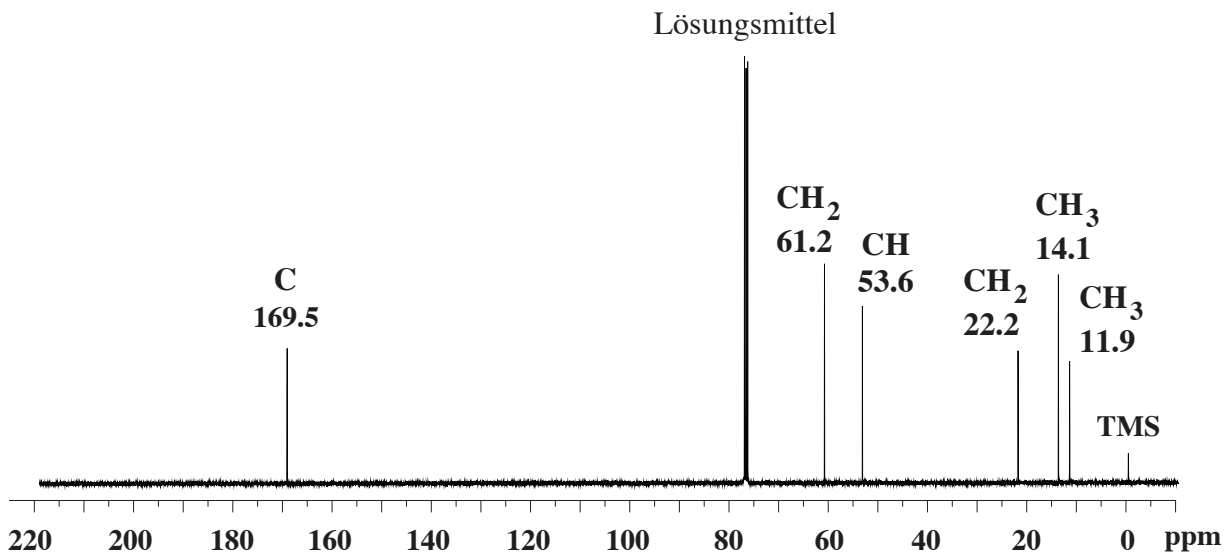
¹H-NMR: 400 MHz, aufgenommen in CDCl₃

Z27



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

Z27



Aufgabe 4 6 Punkte

Für die Verbindung **Z27** werden die Strukturen 1 bis 3 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen.

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

