

Schriftliche Prüfung BSc Herbst 2011

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!

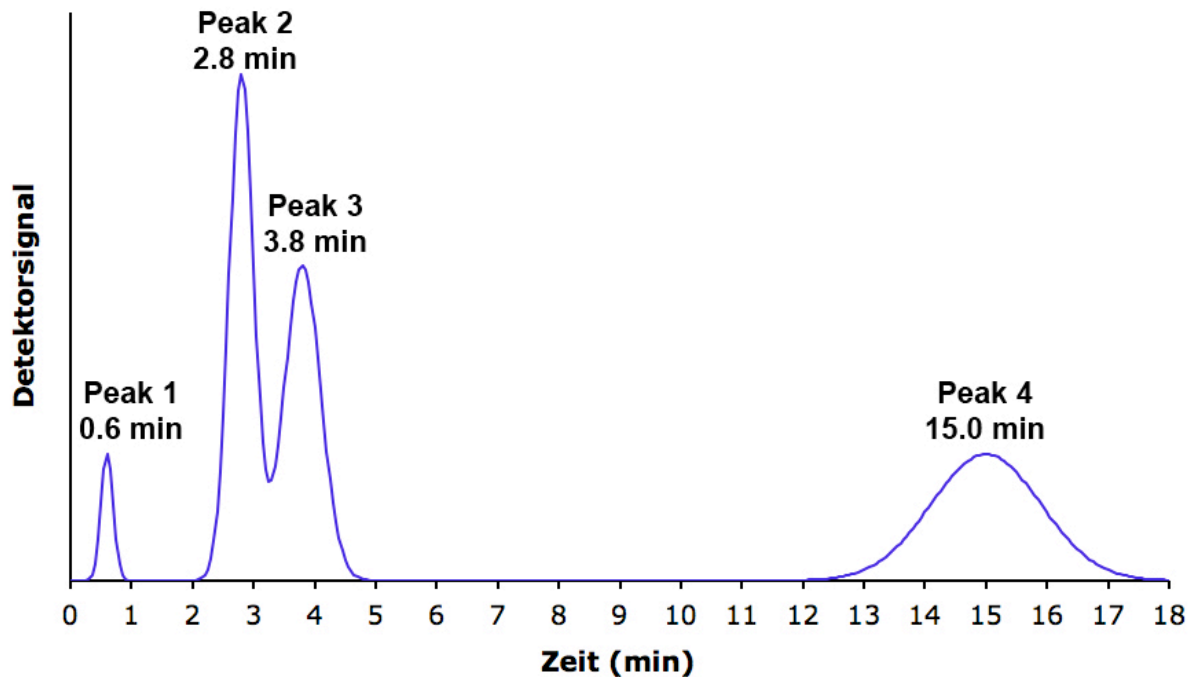
Bitte Legi offen deponieren
(Präsenzkontrolle)

Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein.

Wir bitten Sie um Fairness
Disziplinarverordnung RSETH 361.1

Viel Erfolg

Aufgabe 1 7 Punkte



Die HPLC-Trennung, deren Chromatogramm oben abgebildet ist, wurde bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

Säule: Umkehrphase RP18, Länge 25 cm, Innendurchmesser 4 mm, mittlerer Partikeldurchmesser 5 μm

Eluent: Gradient beginnend bei ($t = 0$ min) Acetonitril:Wasser im Volumenverhältnis 40:60 und innerhalb von 20 min ansteigend bis 60:40

Volumenstrom durch die Säule: 1 mL/min

Injizierte Probenmenge: 10 μL

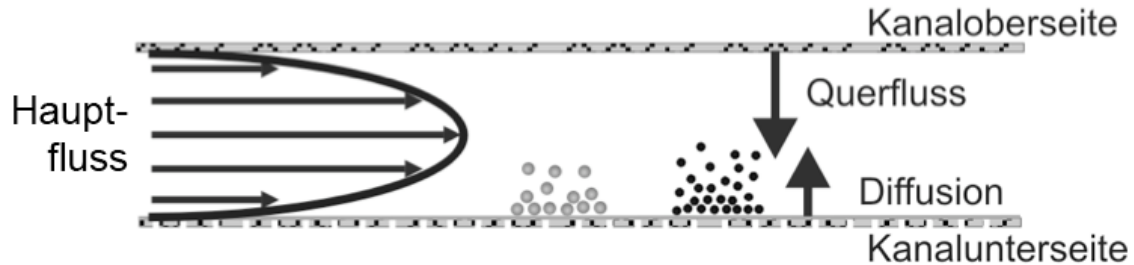
Detektor: UV-Detektor

Im Chromatogramm sind die Retentionszeiten für die vier Peaks angegeben. Peak 1 ist das Signal einer Inertsubstanz, welche nicht retendiert wird.

- Berechnen Sie die Auflösung für Peaks 2 und 3 und skizzieren Sie, wie Sie die für die Berechnung notwendigen Größen bestimmt haben.
- Sie haben die Aufgabe, diese Trennung zu optimieren. Nennen Sie basierend auf diesem Chromatogramm zwei Ziele, welche Sie dabei verfolgen würden. Skizzieren Sie, wie das Chromatogramm nach erfolgreicher Optimierung aussehen sollte.
- Welche der oben genannten Trennbedingungen würden Sie als erstes verändern, um die in b) genannten Ziele zu erreichen? In welche Richtung würden Sie den gewählten Parameter verändern? Begründen Sie Ihre Wahl.

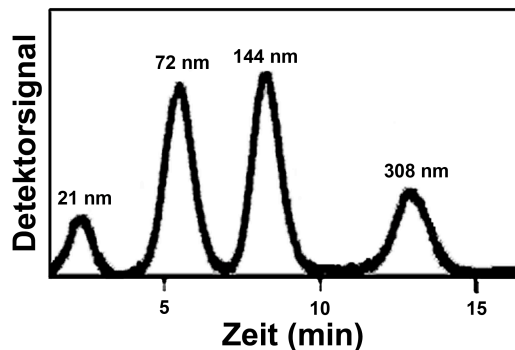
Aufgabe 2 4 Punkte

Im Folgenden wird eine Technik beschrieben, welche Mikro- und Nanopartikel nach ihrer Grösse auftrennt.



Die Probe ist eine Suspension unterschiedlich grosser Polystyrol-Nanopartikel (Kügelchen mit Durchmessern von 21–308 nm) in Wasser. Die Suspension wird in einen 250 μm hohen Kanal injiziert (siehe obige Skizze), durch den Wasser gepumpt wird. Dieser „Hauptfluss“ genannte Flüssigkeitsstrom transportiert die Partikel durch den Kanal (in der Skizze: von links nach rechts). Die Kanalunterseite ist eine Membran, durch welche hindurch ein zweiter Fluss, der sogenannte „Querfluss“ abgepumpt wird. Das führt zu einer zusätzlichen Bewegungsrichtung der Partikel nach unten. Die experimentellen Bedingungen werden dabei so gewählt, dass Wechselwirkungen der Partikel mit der Membran vernachlässigbar sind. Wie in der Skizze angedeutet, können sich die Partikel aufgrund von Diffusion auch entgegen des Querflusses bewegen (also in der Skizze nach oben). Kleine Partikel mit hohen Diffusionskoeffizienten können dadurch wieder die Kanalmitte erreichen, wogegen die „trägen“ grossen Partikel nur langsam diffundieren und überwiegend dem Querfluss nach unten folgen.

Wie die Pfeile auf der linken Seite der Skizze andeuten, ist die Geschwindigkeit des Hauptflusses in der Kanalmitte am höchsten und nimmt zu den Wänden hin gegen Null ab. Aus diesem Grund erreichen die kleinen Partikel in der Kanalmitte schneller den am Kanalausgang (in der Skizze rechts) angebrachten Detektor als die grossen Partikel. Das Bild unten zeigt das Ergebnis einer Trennung von Polystyrol-Kügelchen mit den Durchmessern 21, 72, 144 und 308 nm.

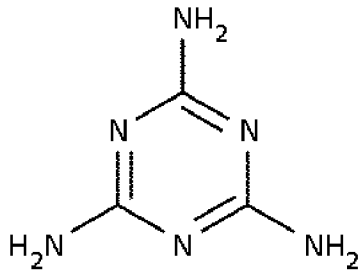


Finden Sie heraus, ob diese Technik eine Chromatographie ist.

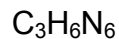
- Welche Punkte müssen erfüllt bzw. vorhanden sein, damit eine Technik als Chromatographie bezeichnet werden kann?
- Gehen Sie die unter a) angefertigte Liste von Punkten durch und argumentieren Sie, welche (und welche evtl. nicht) auf diese Technik zutreffen. Würden Sie diese Technik als Chromatographie bezeichnen?

Aufgabe 3 7 Punkte

Der Eiweissgehalt von Futter- und Lebensmitteln wird häufig bestimmt, indem der Stickstoffgehalt gemessen und über einen Umrechnungsfaktor in den Eiweissgehalt umgerechnet wird. In China wurde Lebensmitteln (z.B. Milchpulver) Melamin zugesetzt, um bei dieser Analysenmethode auf einen hohen Stickstoffanteil zu kommen und so einen hohen Eiweissgehalt vorzutäuschen. Melamin wirkt toxisch auf die Nieren und kann unter anderem zur Bildung von Nieren- und Harnblasensteinen führen. Der Grenzwert für Milchpulver liegt bei 1 mg/kg.



Melamin



Molare Masse: $126.12 \text{ g mol}^{-1}$

Schmilzt und zersetzt sich bei 350°C

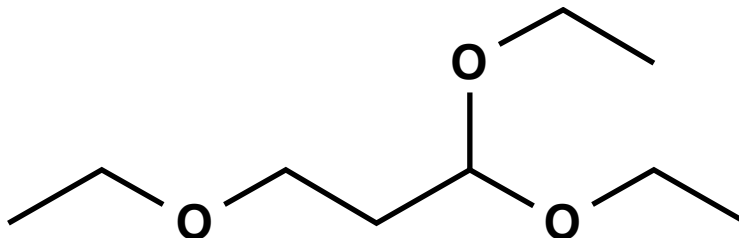
Melamin ist nur wenig in Wasser löslich und unlöslich in apolaren organischen Lösungsmitteln. Im sauren pH-Bereich (z.B. durch Ansäuern mit Essigsäure) kann Melamin dagegen sehr gut in Wasser gelöst werden, wobei die Aminogruppen ($-\text{NH}_2$) in ionische Ammoniumgruppen ($-\text{NH}_3^+$) überführt werden.

Sie haben die Aufgabe, Melamin in Milchpulver nachzuweisen.

- Schlagen Sie ein Probenvorbereitungsverfahren vor. Beachten Sie, dass Sie es mit einer festen Probe zu tun haben, die neben Melamin eine Vielzahl anderer Substanzen enthält.
- Welche Trenntechnik schlagen Sie zur Analyse vor? Begründen Sie Ihre Wahl.
- Welchen Detektor halten Sie für geeignet? Die Massenspektrometrie steht nicht zur Verfügung. Begründen Sie Ihre Wahl.

Aufgabe 4 14 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **Z25** mit der relativen Molmasse $M_r = 176$. Sie hat folgende Konstitution:



Hinweis zum Massenspektrum:

Bei folgenden Signalen handelt es sich um Verunreinigungen aus der Luft: m/z 18 (H_2O), 28 (N_2), 32 (O_2). Ignorieren Sie diese Signale.

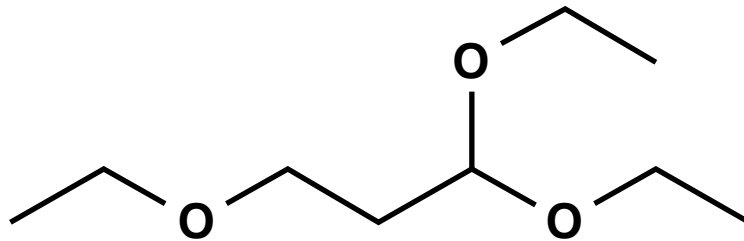
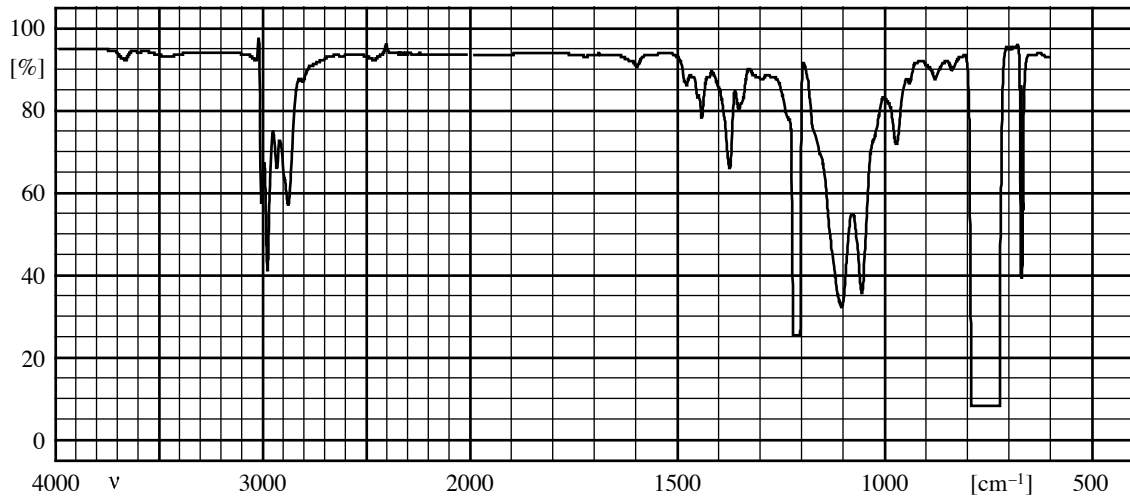
Hinweis zum ^1H -NMR-Spektrum:

Die Interpretation des Spektrums ist durch Überlagerung von Signalen erschwert. Versuchen Sie nicht, das Teilspektrum der 8 Protonen zwischen 3.7 und 3.4 ppm im Detail zu verstehen. Der Zeitaufwand ist gross.

- Ordnen Sie die Protonen den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig. Im Bereich von 3.7 bis 3.4 ppm kommt es zu Überlagerungen von Signalen. Die Protonen brauchen hier nicht im Detail einzelnen Signalen zugeordnet zu werden.
- Im ^1H -NMR-Spektrum können bei der Signalgruppe um 1.2 ppm 6 Linien unterschieden werden. Es handelt sich um die Überlagerung zweier Multiplette. Welche der Linien gehören jeweils zusammen? Begründen Sie Ihre Ansicht.
- Erklären Sie im Massenspektrum die Signale bei m/z 59 und 103. Wenden Sie allfällige Fragmentierungsregeln, die das Erscheinen der Signale stützen, erschöpfend an.
- Im IR-Spektrum erscheint ein breiter Balken zwischen 700 und 800 cm^{-1} . Es handelt sich um ein Artefakt, das eine Interpretation verhindert. Wie könnten Sie ein zweites IR-Spektrum aufnehmen, um den Bereich dennoch interpretieren zu können?
- Der Basispeak im Massenspektrum stammt von einer Verunreinigung. Jemand vermutet, dass die Substanz **Z25** hygroskopisch ist und daher mit Wasser verunreinigt war, als die Spektren aufgenommen wurden. Überprüfen Sie die vorliegenden Spektren auf Spuren von Wasser als Verunreinigung. Was ist Ihr Befund? Spekulieren Sie.

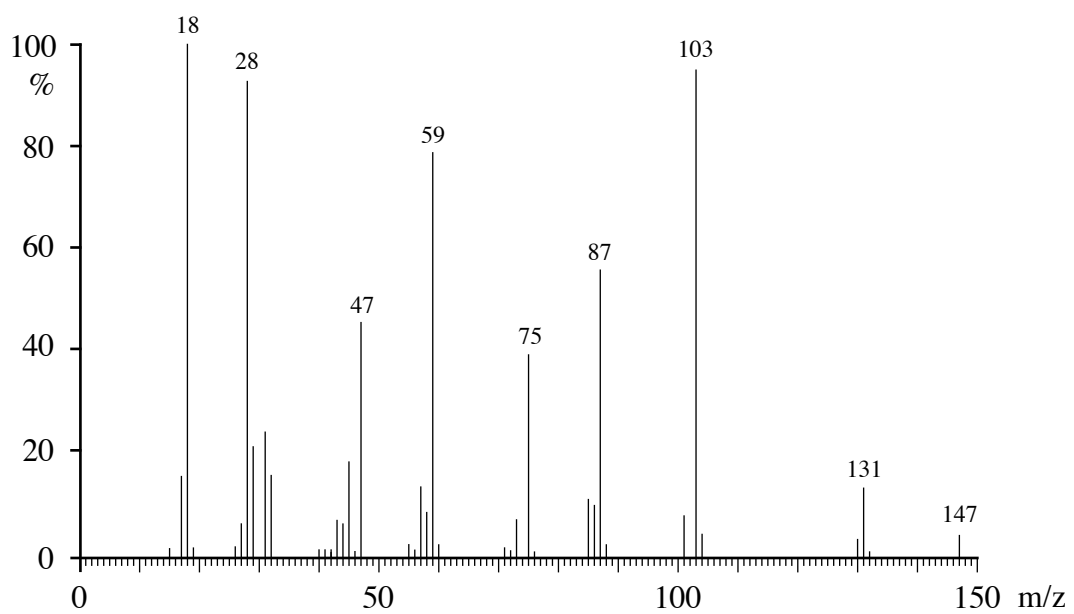
IR: aufgenommen als Chloroform-Lösung

Z25



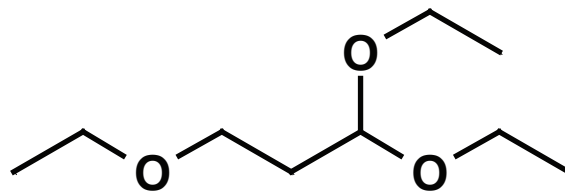
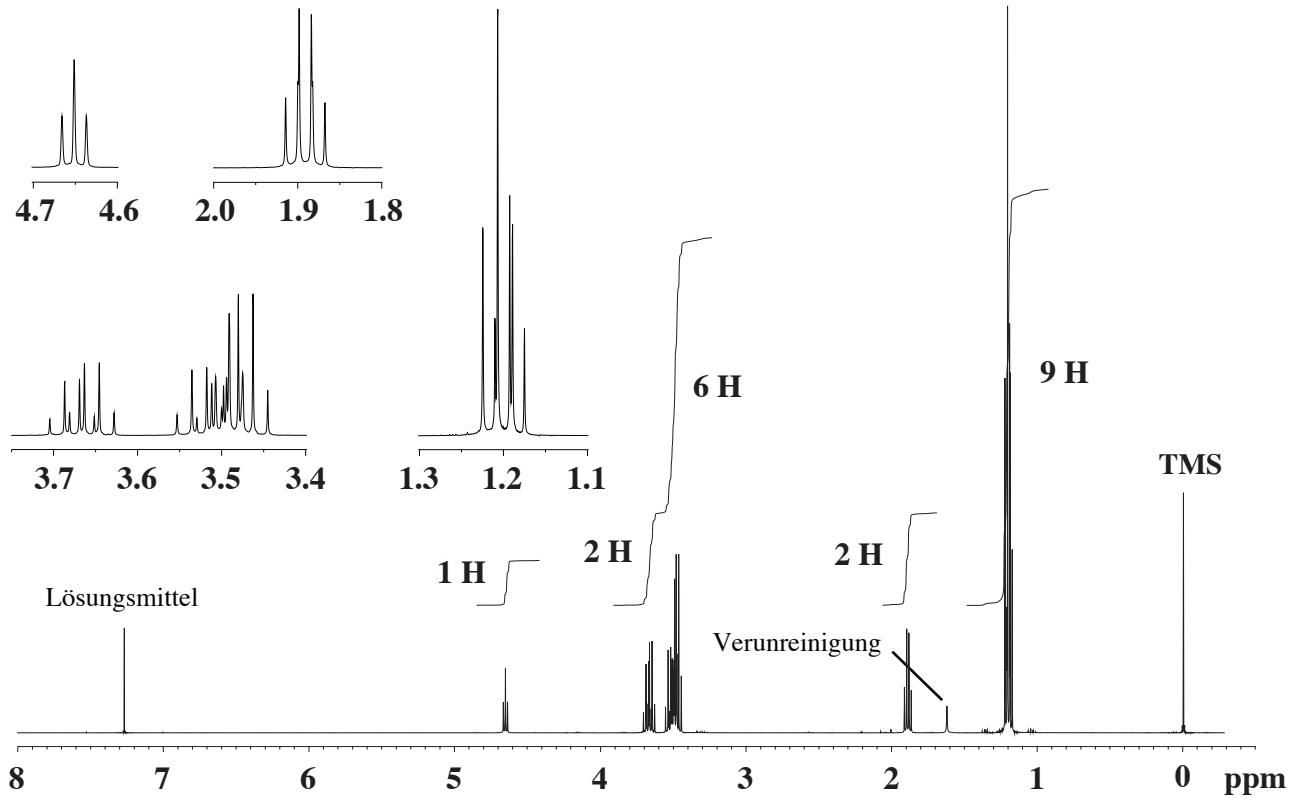
MS: EI, 70 eV

Z25



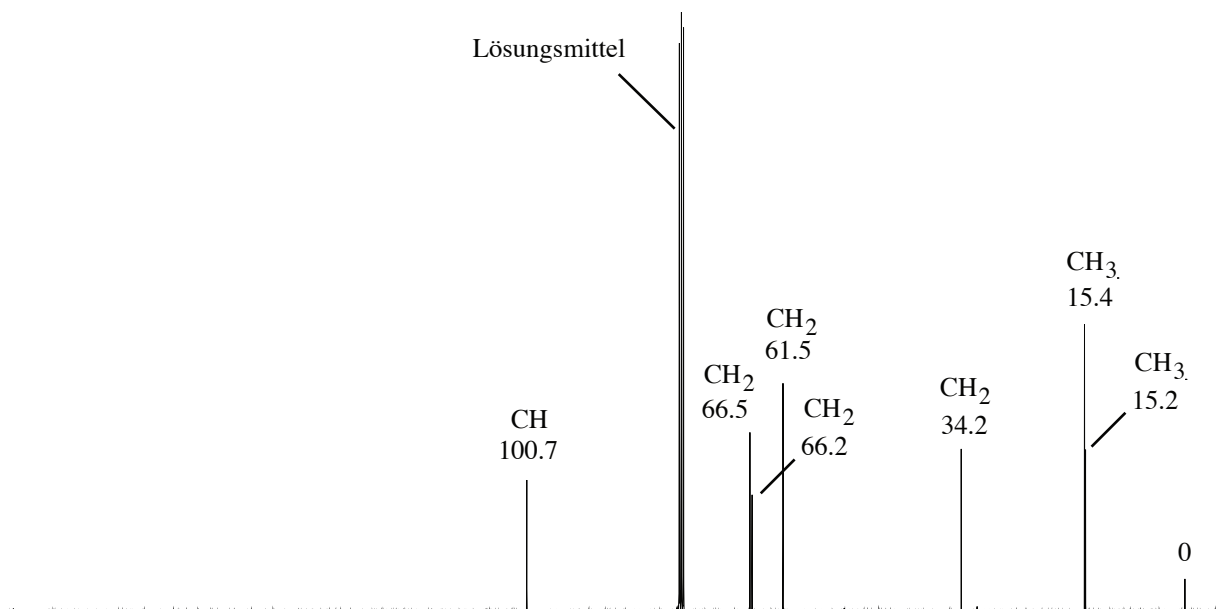
$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, aufgenommen in CDCl_3

Z25



$^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz, protonen-breitbandentkoppelt aufgenommen in CDCl_3

Z25

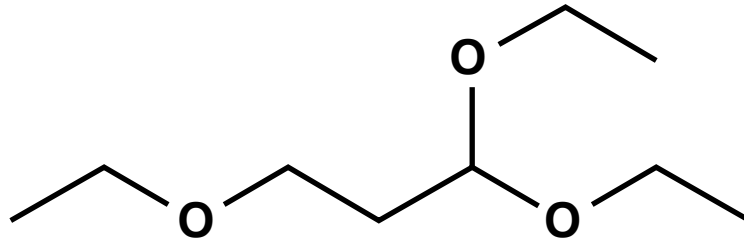


Aufgabe 5 4 Punkte

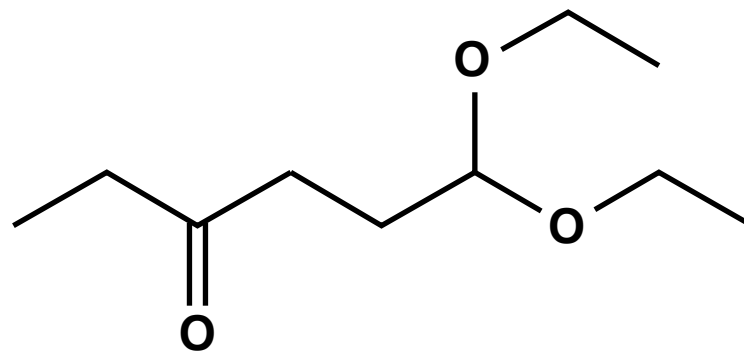
Für die Verbindung **Z25** werden die alternativen Strukturen 1 und 2 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. Ihnen stehen nur die Spektren und die jeweils falsche Struktur zur Verfügung. Vergleiche mit der richtigen Struktur sind unzulässig.

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

Z25



①



②

