

Schriftliche Prüfung BSc Herbst 2013

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.
- ◆ 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!

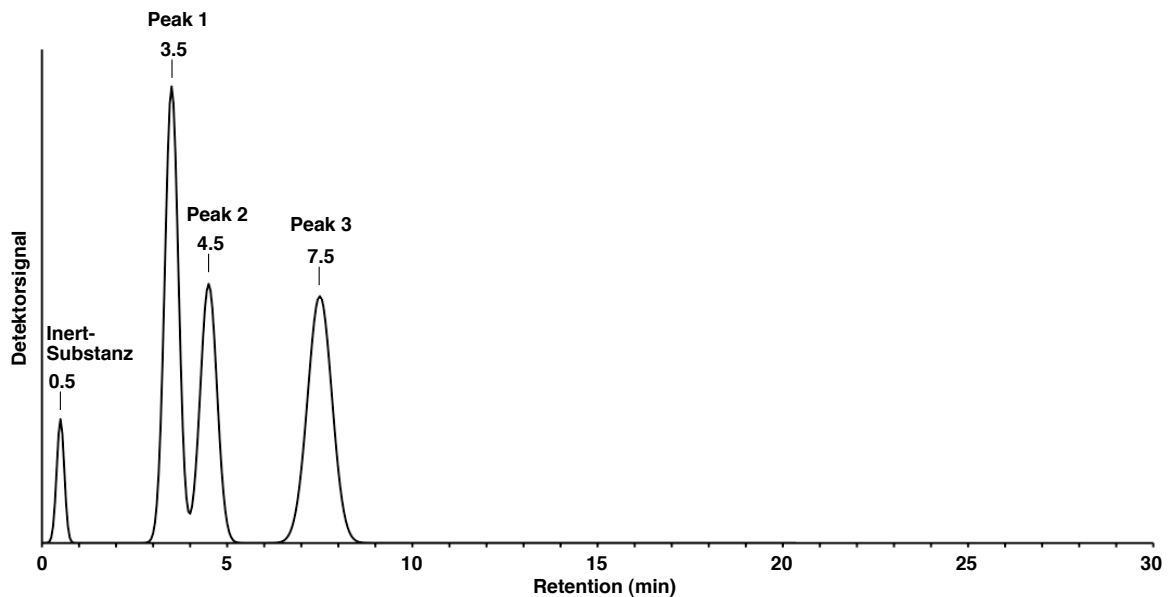
Bitte Legi offen deponieren
(Präsenzkontrolle)

Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein.

Wir bitten Sie um Fairness
Disziplinarverordnung RSETH 361.1

Viel Erfolg

Aufgabe 1 8 Punkte



Die Trennung wurde bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

Trennsäule: Umkehrphase C18, 5 μm Partikelgrösse, Säulendimension: 250 mm x 4.6 mm

Eluent A: Wässrige Phase (H_2O , gepuffert mit 50 mM Ammoniumacetat, pH = 4.5)

Eluent B: Organische Phase (Acetonitril 99% + H_2O 1%)

Trennung: Isokratisch 50% Eluent B für 30 min bei einer Flussrate von 1 ml/min

Analyten: Gemisch von 3 Peptiden + Inert-Substanz

Detektor: UV (215 nm)

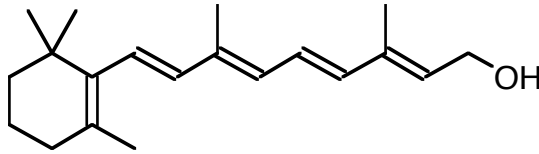
- Berechnen Sie die Auflösung von Peak 1 und 2. Skizzieren/beschreiben Sie, wie Sie die notwendigen Grössen ermittelt haben.
- Welche Kriterien ziehen Sie für die Bewertung der Trennung heran? Wie beurteilen Sie die aktuelle Trennung? Beschreiben Sie, wie Sie die Trennung optimieren würden, und skizzieren Sie das optimierte Chromatogramm.
- Welchen der drei Parameter, welche die Auflösung R_s beeinflussen, sollte man am ehesten ändern, wenn man einen grösseren Peakabstand erreichen möchte (ohne grosse Zunahme der Retentionszeit)? Wie kann man diesen Parameter praktisch beeinflussen? Kann man diesen Parameter aus dem obigen Chromatogramm ermitteln?

Aufgabe 2 10 Punkte

Retinol

Molmasse: 296.5 g/mol

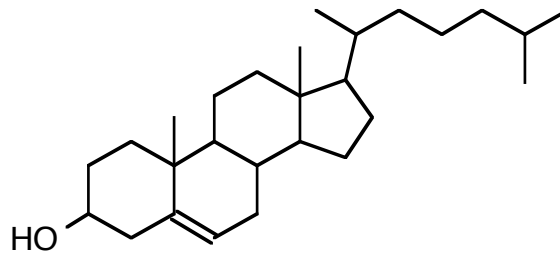
Sdp.: ca. 120°



Cholesterol

Molmasse: 386.6 g/mol

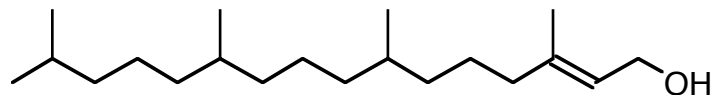
Sdp.: Zersetzung bei 360°



Phytol

Molmasse: 296.5 g/mol

Sdp.: 203°

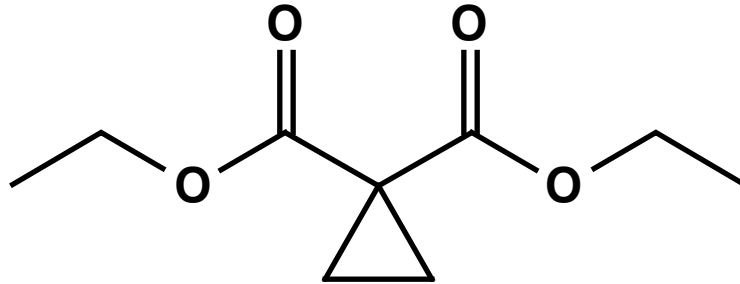


Alle Substanzen sind gut löslich in apolaren Lösungsmitteln und nahezu unlöslich in Wasser.

- Beurteilen Sie die Brauchbarkeit von Umkehrphasen-, Normalphasen-, Ionen- und Grössenausschluss-Chromatographie zur Trennung der oben abgebildeten Naturstoffe.
- Kann man die oben abgebildeten Analyten direkt per Gaschromatographie analysieren? Ist eine Derivatisierung sinnvoll? Wählen Sie einen geeigneten Detektor. Die Massenspektrometrie steht Ihnen nicht zur Verfügung.
- Wozu dient generell in der Chromatographie die Gradientenelution? Beschreiben Sie kurz die praktische Durchführung der Gradientenelution in der Flüssigkeits- und Gaschromatographie.
- Wie unterscheiden sich in der Gaschromatographie die Trägergase N_2 und H_2 hinsichtlich ihrer optimalen Trägergasgeschwindigkeit und ihrer maximalen Anzahl theoretischer Böden bei einer gegebenen Kapillarsäulenlänge?

Aufgabe 3 18 Punkte

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

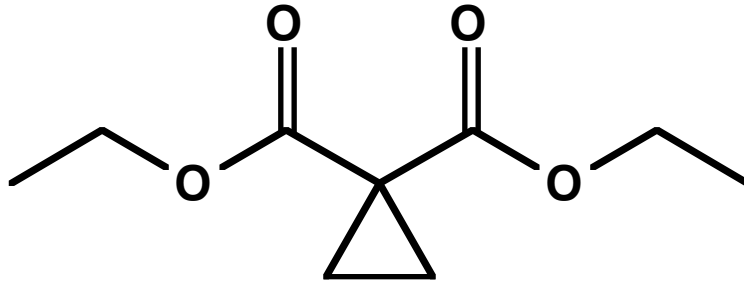
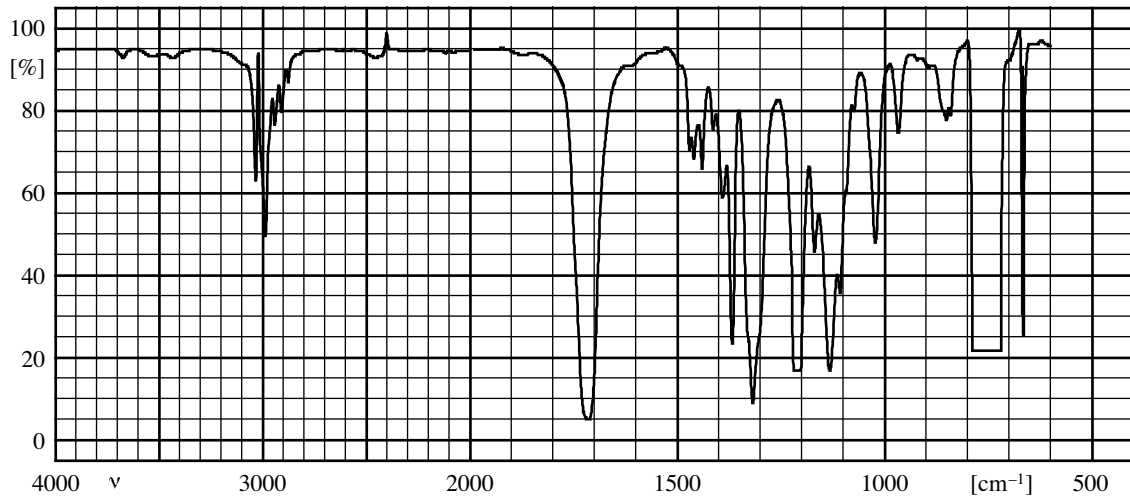


Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 186$

- Ordnen Sie die Protonen von **Z26** den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig.
- Für welche(s) Signal(e) im ^1H -NMR-Spektrum sind die Protonen H1 – H4 (siehe Seite 5) verantwortlich? Erklären Sie das Aufspaltungsmuster des/der Signal(e).
- Wie ändert sich das ^1H -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.
- Ordnen Sie die C-Atome von **Z26** den Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig.
- Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Durch welche Fragmentierungsregeln können Sie das Signal rationalisieren? Wenden Sie die Regeln erschöpfend an.
- 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?
- Erklären Sie die Form der Bande bei 1210 cm^{-1} im IR-Spektrum. Wie kommt die abgeflachte Spitze zustande?
- Die intensivste Bande im IR-Spektrum erscheint bei 1720 cm^{-1} . Sie gehört zur $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung. Spekulieren Sie, warum die Bande derart intensiv ist.
- Die Bande bei 1720 cm^{-1} im IR-Spektrum ist relativ breit. Spekulieren Sie, warum das so ist.

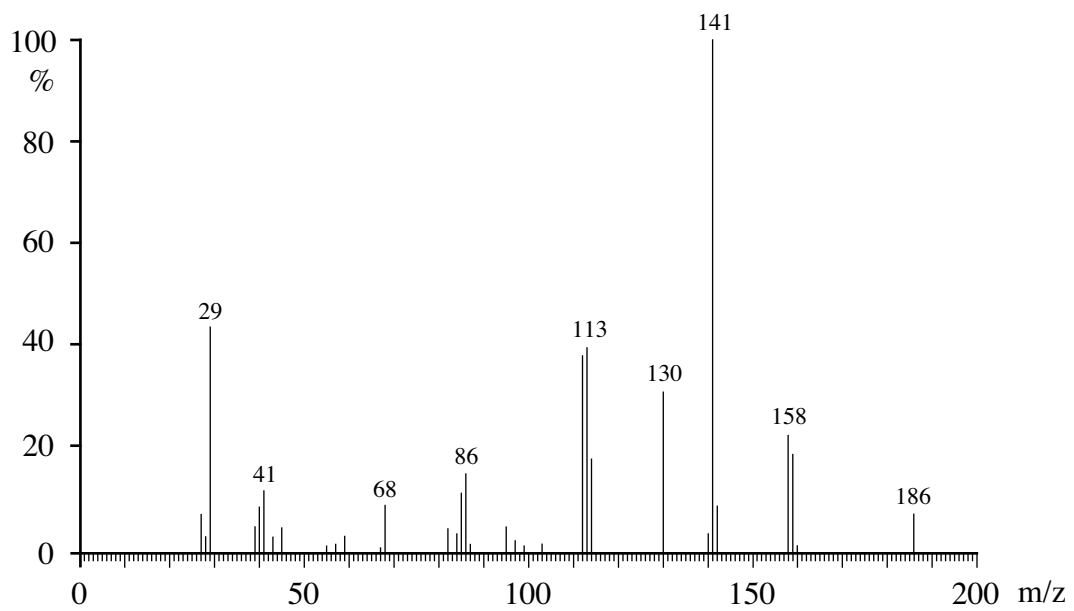
IR: aufgenommen als Chloroform-Lösung

Z26



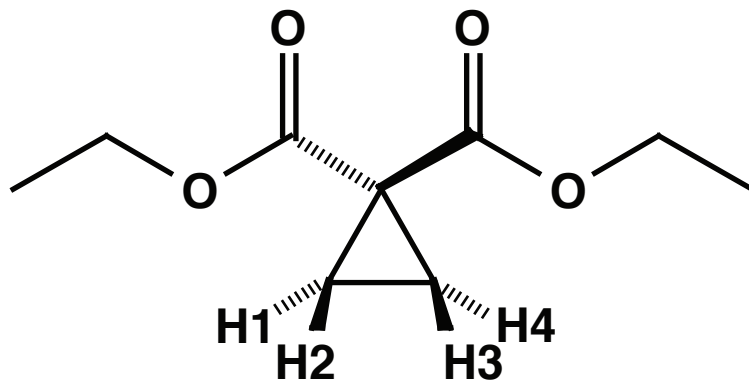
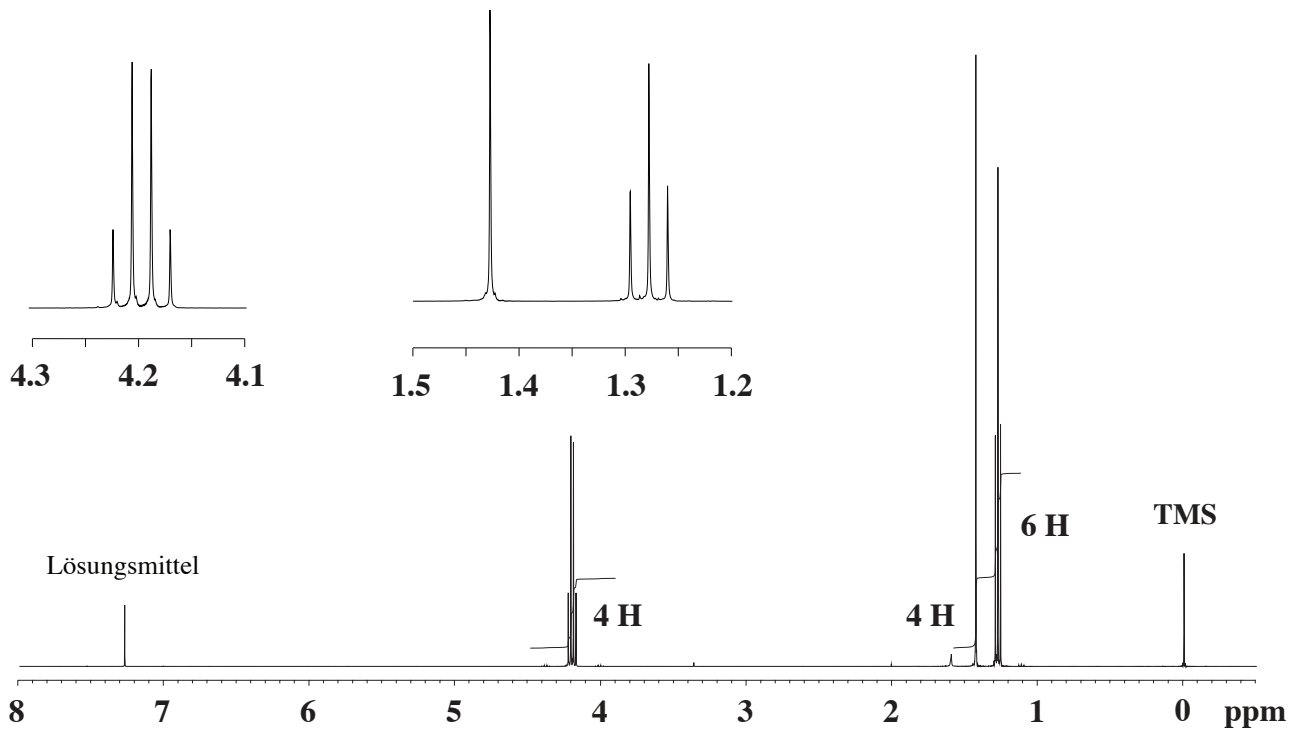
MS: EI, 70 eV

Z26



¹H-NMR: 400 MHz, aufgenommen in CDCl₃

Z26



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

Z26

