

Schriftliche Prüfung BSc Herbst 2014

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.

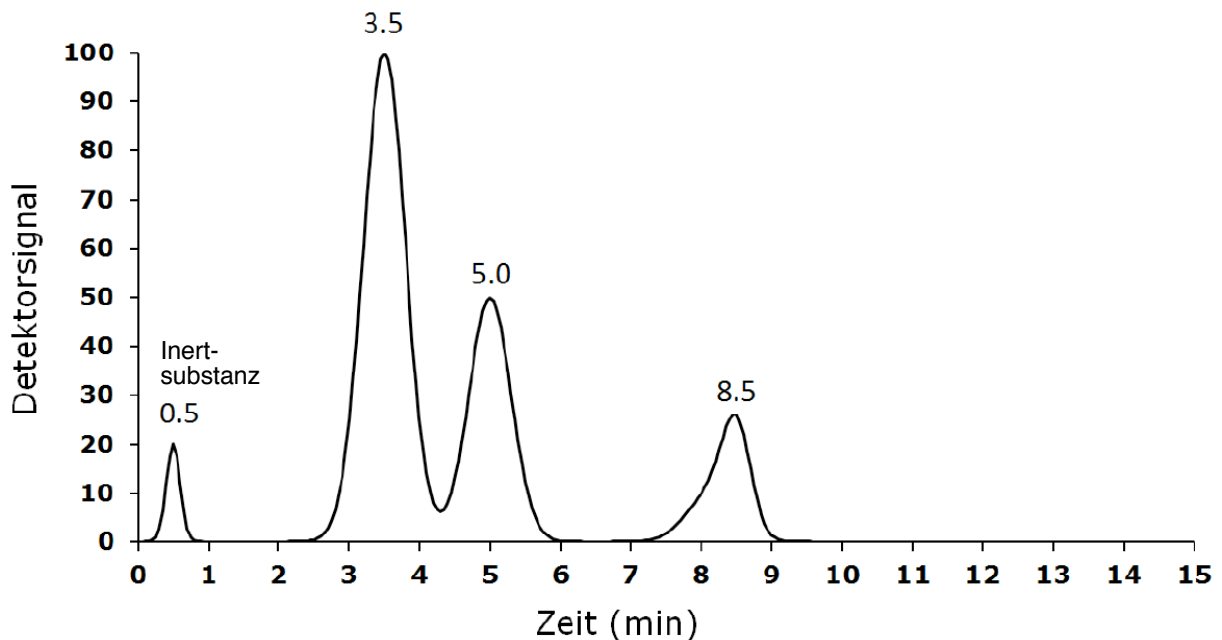
Wir bitten Sie um Fairness
Disziplinarverordnung RSETH 361.1

Viel Erfolg

Aufgabe 1 12 Punkte

Die Abbildung zeigt das Chromatogramm einer Trennung dreier Analyten. Die Retentionszeiten können direkt aus dem Chromatogramm abgelesen werden. Die Trennbedingungen waren wie folgt:

Säule:	Umkehrphase
Säulendimensionen:	2mm (Säuleninnendurchmesser) x 100mm (Säulenlänge), 3µm Partikel
Mobile Phase A:	Wasser, 50mM Ammoniumacetat
Mobile Phase B:	Acetonitril
Flussrate:	0.25 ml/min
Elutionsbedingungen:	Gradientenelution, von 0% B auf 30% B in 15 Minuten
Detektion:	UV (280nm)



- Berechnen Sie die Auflösung zwischen Peak 2 (RT = 3.5) und Peak 3 (RT = 5.0) sowie den Asymmetriefaktor der Peaks 3 (RT = 5.0) und Peak 4 (RT = 8.5).
- Bewerten Sie die Trennung anhand von Auflösung, Symmetrie der Peaks und Retention. Haben Sie Verbesserungsvorschläge?
- Könnte die Form von Peak 4 (RT = 8.5min) auch durch Koelution von 2 Peaks entstanden sein? Wie könnten Sie dies eindeutig bestätigen?
- Warum ist in der Chromatographie eine geringe theoretische Bodenhöhe von Vorteil? Erklären Sie den Zusammenhang mit der Auflösung (R_s).
- Welchen Einfluss hat der Diffusionskoeffizient des Analyten in der mobilen Phase in der Flüssigkeitschromatographie und in der Gaschromatographie auf die Effizienz einer Trennung? Bei welcher der beiden Methoden ist der Einfluss grösser?

Aufgabe 2 6 Punkte

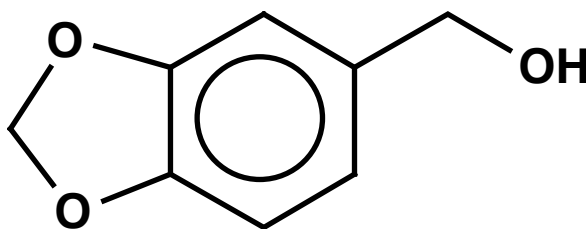
- a) Sie arbeiten in einem Labor und erhalten einen wässrigen Zellextrakt zur Analyse. Sie sollen die Molmassen der vorhandenen Proteine ermitteln. Beschreiben Sie eine hierfür gut geeignete Methode möglichst genau. Die Massenspektrometrie steht Ihnen nicht zur Verfügung.
- b) Wo liegen die Unterschiede im Einsatzbereich von Gas- und Flüssigkeitschromatographie? Wo liegen die Limitierungen der Gaschromatographie, und welche Möglichkeiten gibt es, den Einsatzbereich zu erweitern?
- c) Versuchen Sie, die Elutionsreihenfolge folgender Analyten auf der Normal- und Umkehrphase vorherzusagen:

i) Propansäure ii) 2-Amino-3-phenylpropansäure iii) Propansäuremethylester iv) Phenylmethan

Anhand welcher Kriterien treffen Sie Ihre Entscheidung?

Aufgabe 3 14 Punkte

Auf den folgenden Seiten finden Sie das IR-, Massen-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **V12**. Sie hat folgende Konstitution:



Die Verbindung hat die relative Molmasse $M_r = 152$

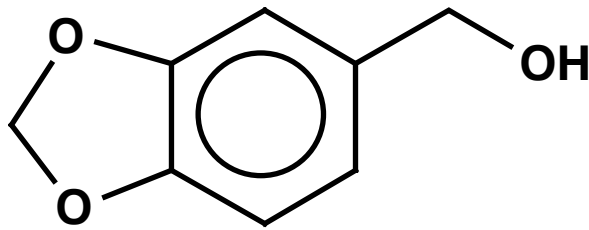
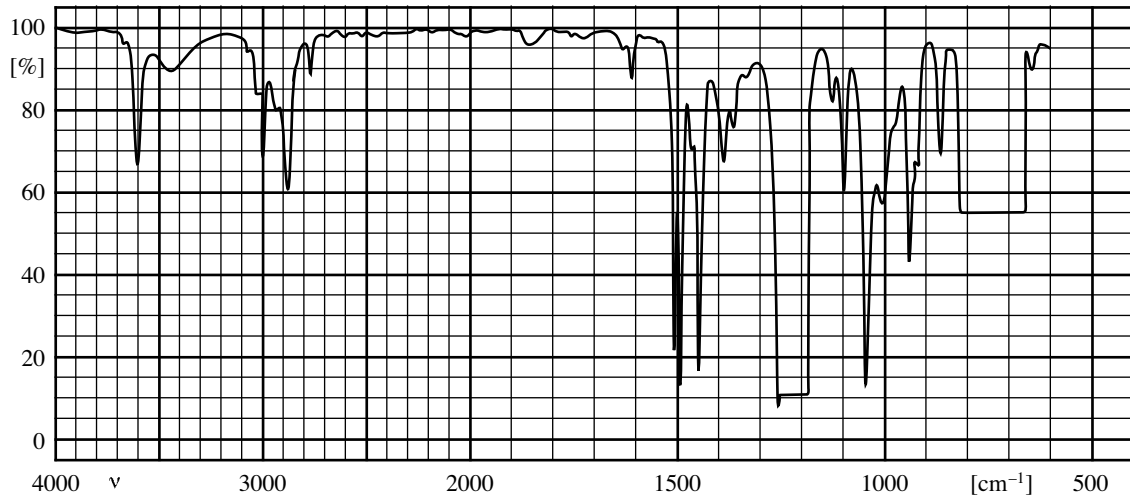
Hinweis zum ^1H -NMR-Spektrum:

Die Kopplungskonstanten *meta*-ständiger Protonen in Arylringen (4 Bindungen voneinander entfernt) sind mit 2-3 Hz so gross, dass sie sich durch Signalaufspaltungen im Spektrum bemerkbar machen. *ortho*-ständige Protonen koppeln mit ca. 10 Hz.

- Ordnen Sie die Protonen von **V12** den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum zu. Eine Begründung ist nicht notwendig.
- Erklären Sie im ^1H -NMR-Spektrum das Signal für das Proton bei 6.86 ppm. Wie kommt das Aufspaltungsmuster zustande?
- Erklären Sie das Signal bei m/z 135 im Massenspektrum. Durch welche Fragmentierungsregeln können Sie das Signal rationalisieren? Wenden Sie die Regeln erschöpfend an.
- Das Signal bei m/z 151 im Massenspektrum entsteht durch die Abspaltung eines H-Radikals aus dem Molekülion. Spekulieren Sie, um welches H es sich handelt. Begründen Sie Ihre Ansicht.
- Erklären Sie Form und Lage der Banden bei 3610 und 3430 cm^{-1} im IR-Spektrum. Um welche Molekülschwingung(en) handelt es sich?
- Sie schütteln eine Lösung von **V12** in CHCl_3 einige Minuten mit einer grösseren Menge D_2O aus und pipettieren danach die wässrige Phase ab. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Sie nehmen nochmals ein IR-Spektrum auf und stellen fest, dass sich das Spektrum an mehreren Stellen verändert hat. Was hat das Ausschütteln mit D_2O im Molekül bewirkt? Wählen Sie eine molekulare Schwingung aus, die von der Veränderung betroffen ist. Erklären Sie qualitativ, wie sich das Spektrum für diese Schwingung verändert hat.

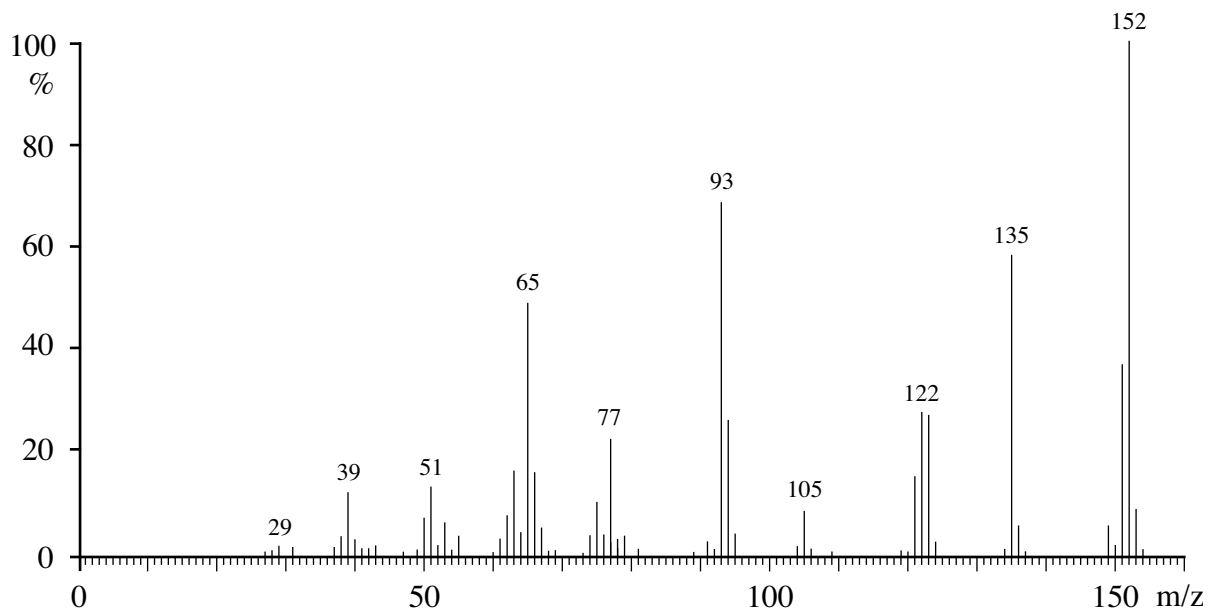
IR: aufgenommen als Chloroform-Lösung

V12



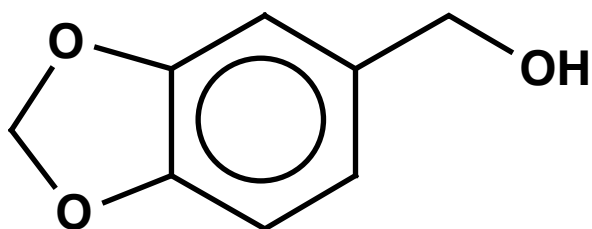
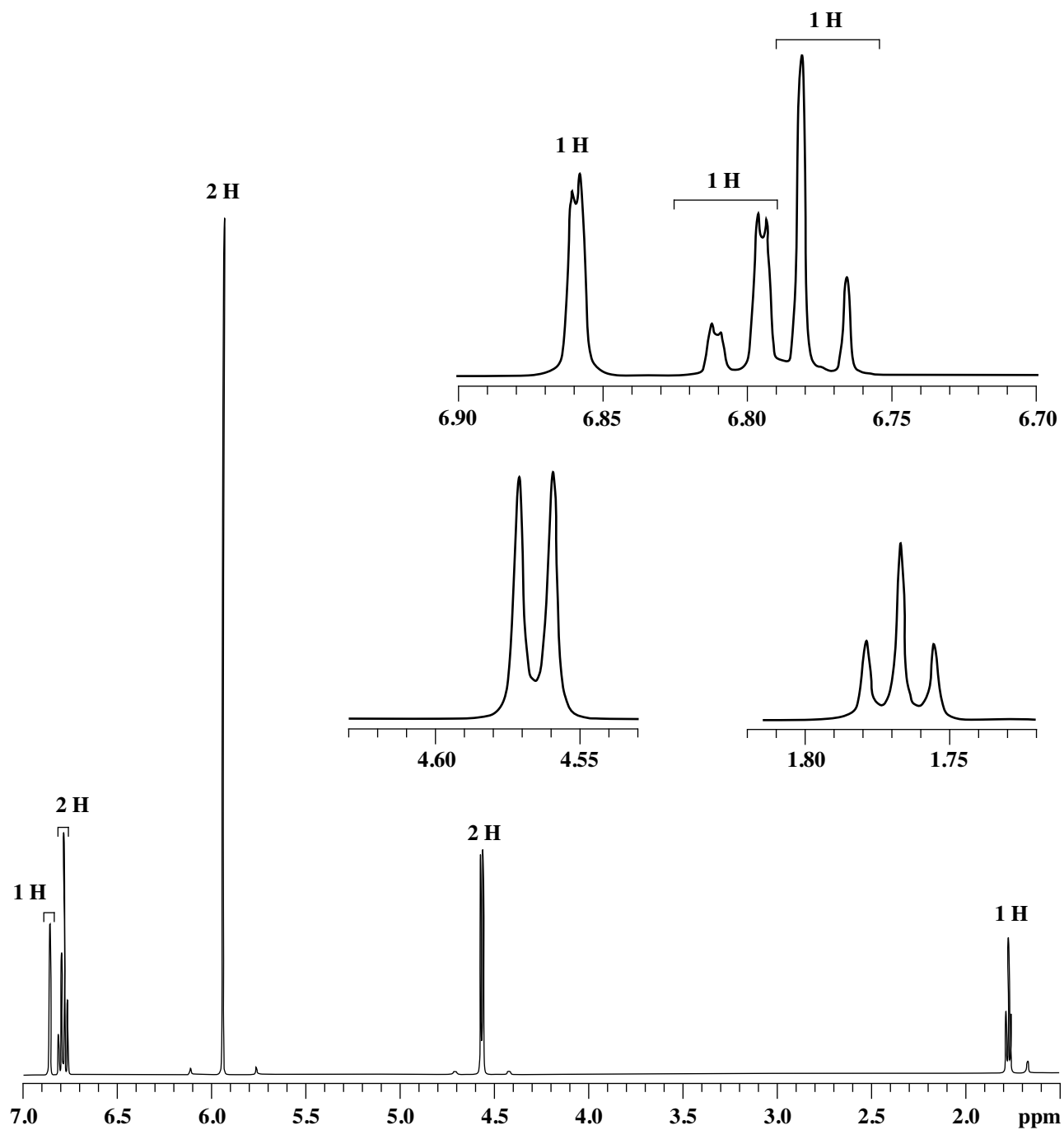
MS: EI, 70 eV

V12



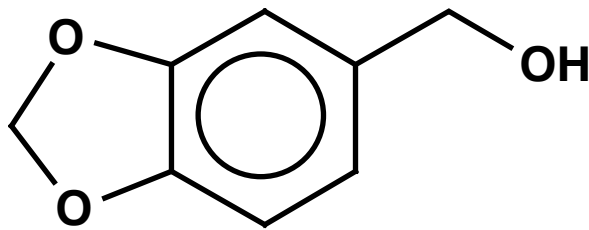
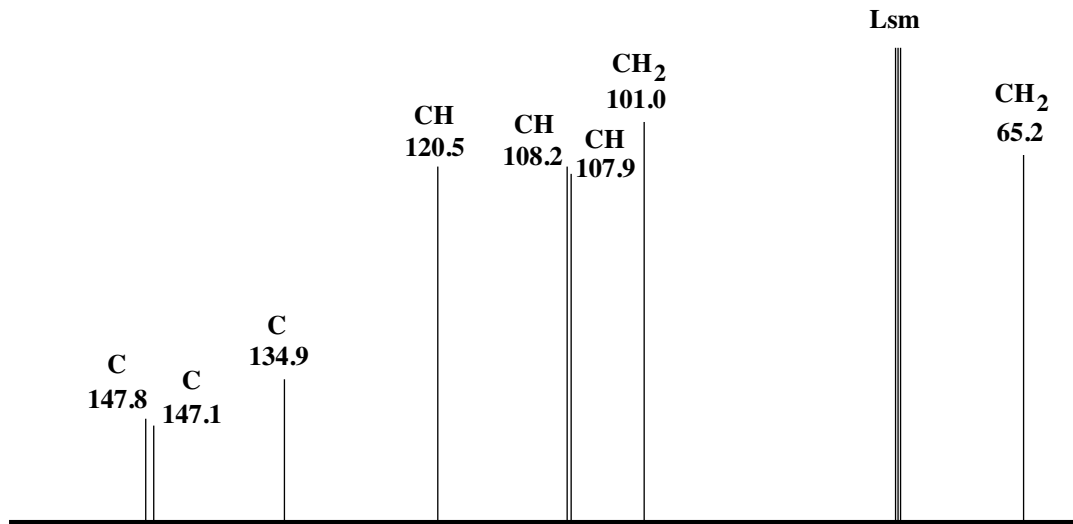
$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, aufgenommen in CDCl_3

V12



$^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz, aufgenommen in CDCl_3

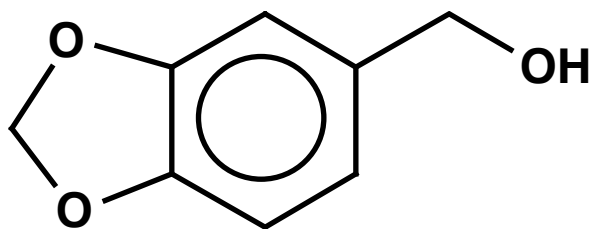
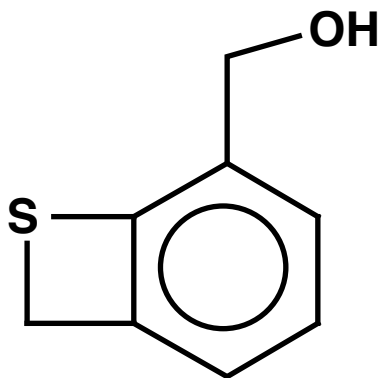
V12



Aufgabe 4 4 Punkte

Für die Verbindung **V12** 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.)

V12**1****2**