



WS 07/08, 11. Februar, 10.30-12.30 Uhr

Matrikel-Nr.:

Hilfsmittel: ohne

Name :

Prüfer: Prof. Dr. Schrader

Anzahl abgegebener Prüfungsbögen:

Hinweise

- Maximale Punktzahl: 50 (zum Bestehen sind mindestens 40 % = 20 Punkte erforderlich)
- Beschriebene Prüfungsbögen und die Aufgabenblätter sind mit der Matrikel-Nr. (und Name) zu versehen und alles zusammen am Ende der Prüfung abzugeben.
- Teilschritte und Begründungen sind unbedingt anzugeben, um volle Punktzahl zu erreichen oder bei falschen Ergebnissen anteilige Punkte zu erhalten.
- Bei der Angabe von Zahlenwerten ist auf Einheiten und eine sinnvolle Anzahl von Stellen zu achten. Verwenden Sie die bereits vorgegebenen Symbole.

Aufgaben (Gesamtpunktzahl: 50)

1. Sie sollen die Menge von Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) in der Gasphase über einem Fermenter bestimmen, um damit auf die Konzentration in der Flüssigkeit zu schließen. Die Messung soll online (also direkt am Fermenter) eine quantitative Bestimmung kleiner Konzentrationen ermöglichen. Sie sollen zwischen folgenden Methoden entscheiden, womit eine Methodenentwicklung begonnen werden soll:

- ^1H -NMR-Spektroskopie
- UV-Spektroskopie
- IR-Spektroskopie (mittlerer Standardbereich)
- Fluoreszenzspektroskopie

a) Geben Sie für jede Methode begründet an, ob und welche Signalgruppen bei diesem Molekül demnach theoretisch detektiert werden können.

b) Welche der nutzbaren obigen Methoden ist aus welchen Gründen am besten für die oben genannte Aufgabenstellung geeignet oder weniger geeignet (je zwei Stichpunkte bzw. Tabelle)? Welche würden Sie auswählen und für welche Signalgruppe?

c) Wie würde sich die Eignung ändern, wenn Sie statt dessen aus der Flüssigkeit Proben entnehmen sollten und später in einer gesamten Messreihe vermessen sollten (mit Begründung)?

(13 Punkte)



2. NMR-Spektrometrie
- Benennen Sie von folgenden Komponenten eines NMR-Spektrometers ihre jeweilige Funktionen: Magnet, Schwingkreis.
 - Beschreiben Sie kurz die Unterschiede zwischen einem Fourier-Transform-Gerät und einem Gerät nach dem älteren „Continuous Wave“-Prinzip.
 - Erläutern Sie warum für unterschiedliche Protonen auch unterschiedliche Signale detektiert werden. Beschreiben Sie dazu den Begriff „chemische Verschiebung“ und benennen, was die maximale Verschiebung von etwa 10 ppm bei einem Gerät mit 300 Mhz in Frequenz ausgedrückt beträgt.
- (12 Punkte)**
3. Gegeben ist ein Peptid der monoisotopischen Molekülmasse 1045 Da (etwa die Molekülmasse von Angiotensin II).
- Simulieren Sie ein theoretisches MALDI-Massenspektrum und skizzieren Sie das Spektrum. Skizzieren Sie dazu einen Ausschnitt des Strichspektrum, der die Isotopenverteilung als Strichspektrum mit drei Peaks aufzeigt (Intensitäten grob abschätzen).
 - Wie sieht dieser Teil des Spektrums aus, wenn Sie Spektren mit einer Auflösung (entspricht m/z -Wert geteilt durch Peakbreite in halber Höhe) von 1000 aufnehmen? Wäre damit noch die Unterscheidung von einem Peptid-Ion doppelter Masse und doppelter Ladung möglich, was ändert sich?
 - Welche Störungen sind zu erwarten, wenn die Probe außerdem nennenswerte Mengen von Insulin (Molekülmasse etwa 5800 u) enthalten würde?
- (13 Punkte)**
4. Das Protein Myoglobin (ungefähre Molekülmasse 18.000 Da) färbt Lösungen aufgrund einer komplexierten Häm-Gruppe schwach rötlich ein und besitzt damit eine gut detektierbare Absorption im sichtbaren Bereich. Der Extinktionskoeffizient bei 580 nm beträgt $15.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. (Extinktion: $E = \log I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot d$; Transmission = I/I_0).
- Wie groß ist die Extinktion und die Transmission einer wässrigen Lösung von 0,5 mg/mL Myoglobin, die mit einem Detektor bei 580 nm mit einer Durchflusszelle von 1 mm Durchmesser während einer Chromatographie gemessen wird? Welcher Farbe entspricht das absorbierte Licht?
 - Bei der Chromatographie wurde noch ein zweites Signal bei 280 nm aufgenommen. Warum absorbieren Proteine an dieser Wellenlänge im mittleren UV-Bereich? Nach einer Faustregel hat eine Lösung dann eine Extinktion von 1 bei einer Konzentration von etwa 1 g/L (bei $d = 1 \text{ cm}$). Um welchen Faktor unterscheidet sich die Transmission des jeweiligen Lichtes in obiger Durchflusszelle verglichen zu a) (größer oder kleiner)? Welche Messung ist damit empfindlicher?
 - Um etwa welchen Faktor unterscheidet sich die Energie der unter b) benutzten Strahlungsart zu a) (je Photon/ Lichtteilchen)?
- (12 Punkte)**

Ende der Aufgaben – Viel Erfolg bei der Bearbeitung!