



## EKSAMEN - løsningsforslag

<b>Emnekode:</b> IRK31015	<b>Emnenavn:</b> Instrumentell analyse 2
<b>Dato:</b> 06.12.2018 <b>Sensurfrist:</b> 27.12.2018	<b>Eksamenstid:</b> 09:00 – 13:00
<b>Antall oppgavesider:</b> 6  <b>Antall vedleggsider:</b> 9	<b>Faglærer:</b> Birte J. Sjursnes – mobil: 472 62 307  <b>Oppgaven er kontrollert:</b> Ja
<b>Hjelpemidler:</b> «Book of data» eller andre godkjente formelsamlinger Godkjent kalkulator	
<b>Om eksamensoppgaven:</b>  <b>Alle hovedoppgaver teller likt</b>	
<b>Kandidaten må selv kontrollere at oppgavesettet er fullstendig</b>	



Vedlegg 1: Kromatografiparametere	til bruk i oppgave 2
Vedlegg 2: Typiske fragmenter i MS	til bruk i oppgave 5 og 7
Vedlegg 3: Typiske fragmenter mistet, MS	til bruk i oppgave 5 og 7
Vedlegg 4: Typiske absorpsjoner i IR	til bruk i oppgave 7
Vedlegg 5: Oversikt IR	til bruk i oppgave 7
Vedlegg 6: Oversikt NMR	til bruk i oppgave 6 og 7
Vedlegg 7: 13-regel og Karbon-hydrogenekvivalenter	til bruk i oppgave 7

## Oppgave 1

a) Beskriv hvordan fordelingskromatografi arter seg for:

1) Væske – væske fordelingskromatografi i LC (LLC).

-----

Punkter: Relativ løselighet, hastighet, sammensetning av MF, noe løselig i MF

For væske – væske har man to ikke-blandbare væsker hvorav den ene er stasjonærfase(SF) og den andre er mobilfase (MF). Fordeling av en komponent mellom to væskefaser er bestemt av løselighet av komponenten i de to fasene, dvs. det vi kaller relativ løselighet. Dette er analogt til væske – væske ekstraksjon. Det vil være mest av komponenten i den fasen hvor komponenten er mest løselig, og vandringshastighet er bestemt av fordelingen. Er komponenten mest i SF så vandrer den sakte, og er den mest i MF så vandrer den raskt. For å oppnå separasjon må to ulike komponenter ha ulik relativ løselighet i systemet. For å endre vandringshastigheter så er det mest vanlig å endre sammensetning av MF, som da påvirker relativ løselighet. Alle komponenter må til en viss grad være løselig i MF, ellers vil de aldri vandre gjennom systemet og ut.

-----

2) Gass – væske fordelingskromatografi i GC (GLC).

-----

Punkter: Damptrykk, løselighet i SF, temperatur

For gass – væske er mobilfasen gass og stasjonærfasen væske. Mobilfasen er upolar uansett hvilken gass som brukes. Det er derfor ingen reell påvirkning av fordeling mellom SF og MF fra gassfasen. SF varierer fra upolar til polar, og prøvekomponenter vil ha varierende løselighet i ulike stasjonær-faser.

Mest viktig for fordeling av en komponent mellom gass- og væskefase er temperatur og løselighet av komponent i SF. Disse bestemmer damptrykket av

komponenten, dvs. hvor mye av komponenten som er i gassfase og dermed også vandringshastighet.

Aller mest viktig for damptrykket er temperaturen. Med økende temperatur vil damptrykket av en komponent løst i SF øke, og vandringshastighet for komponenter øker når andel i gassfase øker. Damptrykket er også avhengig av løselighet av komponent i SF. Ved samme temperatur vil damptrykk av en komponent avta med økende løselighet i SF.

For å oppnå separasjon mellom to komponenter må disse ha ulike damptrykk i samme system. For å oppnå bedre separasjon mellom to komponenter er det enklere å variere temperatur enn å endre SF, dvs. å skifte kolonne. Hvis endring i temperatur ikke fører frem, må man endre stasjonærfase (kolonne) og håpe at de to komponentene påvirkes ulikt når det gjelder endring i løselighet, og dermed også damptrykk.

---

og forklar forskjeller.

---

Punkter: Ulik rolle for mobilfase, temperatur

Den største forskjellen for disse to systemene ligger i mobilfasen. Mobilfasen er essensiell i LLC og kan varieres nesten i det uendelige for å påvirke relativ løselighet, og dermed forhåpentlig effektivitet og oppløsning. I GC er mobilfasen av liten betydning, og kalles derfor bæregass for å understreke at den eneste oppgaven den har er å transportere komponenter gjennom systemet. Det er en forskjell mellom bæregassene når det gjelder effektivitet (se van Deemter plot), men denne forskjellen er liten.

En annen forskjell er effekt av temperatur. Siden damptrykk er veldig viktig for GC så er temperatur den viktigste parameteren for å endre effektivitet og oppløsning (optimalisering). For LC har temperatur mindre å si for fordeling, og temperatur er mest viktig for viskositet av mobilfasen og trykk i HPLC-systemer.

---

b) Van Deemter ligningen som beskriver båndspredning/sonespredning er gitt ved:

$$H = A + \frac{B}{u} + C_S u + C_M u$$

- 1) Gi en beskrivelse av hvilke prosesser som ligger til grunn for massetransferleddene  $C_S$  (massetransfer i stasjonær fase) og  $C_M$  (massetransfer i mobil fase) i et væske-væske fordelingsystem.

---

Punkter:  $C_S$ : Oppholdstid     $C_M$ : Strømningsprofil, stillestående MF

I et væske-væske fordelingsystem er både stasjonær- og mobilfase væsker.

Massetransfer i stasjonærfase ( $C_s$ ) er knyttet til oppholdstid for en komponent (analytt) i stasjonærfasen fordi en komponent i SF står stille mens en komponent i MF beveger seg. Grad av sonespredning øker med økende oppholdstid for hver gang komponenten er i SF, dvs. saktere likevekter.

Massetransfer i mobilfase ( $C_M$ ) kan inneholde ulike bidrag, men mest viktig er strømningsprofil, dvs. i en og samme mobil-fasestrøm så er hastigheten varierende. Den er høyest i midten av strømmen, og avtar mot grenseflater. Dette gjør også at komponenter i midten av strømmen beveger seg raskere enn komponenter mot grenseflater, og man får en spredning.

Hvis det benyttes porøse partikler som stasjonærfase får man også masse-transfer i stillestående mobilfase. Dette gir sonespredning fordi komponenter diffunderer inn i porer og blir stående stille, mens de som er i bevegende mobilfase forflytter seg.

- 
- 2) Forklar hvordan og hvorfor  $C_M$  påvirkes av temperatur, og viskositet for mobilfasen i et væske-væske fordelingsystem.
- 

Punkter:  $C_M$ : Økende temperatur  $\Rightarrow$  avtagende  $C_M$  pga økt diffusjonshastighet gir raskere utjevning i strømmen og raskere diffusjon ut av porer.

Økende viskositet  $\Rightarrow$  økende  $C_M$  pga. lavere diffusjonshastigheter.

Ved økende temperatur øker diffusjonshastighet av komponenter i mobilfase. Det er en raskere endring av posisjon for komponenter i strømmen, dvs. de beveger seg raskere mellom midten og sidene av strømmen. Dette gir i snitt en jevnere vandringshastighet og mindre sonespredning.

Massetransfer i stillestående mobilfase vil avta med økende temperatur. Økte diffusjonshastigheter fører til at komponenter raskere diffunderer ut av porene igjen.

Når viskositeten til mobilfasen øker, så avtar diffusjonshastigheter for komponenter i denne. Dette fører til lengre tid for endring av posisjon i strøm, og økt sonespredning. Avtagende diffusjonshastighet gir også økt oppholdstid i porer og økt massetransfer i stillestående mobilfase.

For begge: Generelt lave diffusjonshastigheter uansett og liten reell effekt.

---

- 3) Forklar hvorfor B (longitudinal diffusjon) er viktigere i gaskromatografi enn i væskrokromatografi.
-

Diffusjonshastigheter er mye lavere i væske enn i gass fordi væske er et mye mer tett medium enn gass. Dette betyr at sonespredning pga. diffusjon fra høy til lav konsentrasjon (longitudinal diffusjon) er lav når mobilfasen er en væske (væskekromatografi) og høy når mobilfasen er en gass (gasskromatografi).

---

## Oppgave 2

a) En LC analyse av komponentene A og B gav følgende resultat:

Uretardert forbindelse:  $t_0 = 3,10 \text{ min}$

A:  $t_R = 13,30 \text{ min}$   $t_W = 1,07 \text{ min}$

B:  $t_R = 14,10 \text{ min}$   $t_W = 1,16 \text{ min}$

Svar på 1) og 2). Begge svarene skal begrunnes ved regning.

1) Ligger retensjonsfaktoren ( $k$ ) for A innenfor anbefalt område?

---

Anbefalt område for  $k$  er  $1 < k < 10$ , helst  $2 < k < 5$ . Vi beregner verdien for A:

$$k = \frac{t_A - t_0}{t_0} = \frac{13,30 \text{ min} - 3,10 \text{ min}}{3,10 \text{ min}} = \underline{3,29}$$

Ja,  $k$ -verdien for A ligger innenfor anbefalt område.

---

2) Er A og B grunnlinjeseparert?

---

For å være grunnlinjeseparert så må oppløsningen  $R_s$  være større eller lik 1,5. Vi beregner verdien:

$$R_s = \frac{t_B - t_A}{1/2(t_{W_A} - t_{W_B})} = \frac{14,10 \text{ min} - 13,30 \text{ min}}{1/2(1,07 \text{ min} + 1,16 \text{ min})} = \underline{0,717}$$

Oppløsningen er mindre enn 1,5  $\Rightarrow$  Nei, A og B er ikke grunnlinjeseparert.

---

- b) To forbindelser som analyseres ved GC har retensjonstider på 85 sekunder og 100 sekunder og en oppløsning ( $R_s$ ) på 1,5. Beregn hvor lang kolonnen er når platehøyden ( $H$ ) er 1,5 cm. Anta at toppbredden ( $t_w$ ) er lik for begge komponentene.

-----  
Lenge på kolonne er gitt ved:  $N = L/H$        $L = N \times H$

Vi vet ikke  $N$ , men vanligste formel for  $N$  er:  $N = 16 \left( \frac{t_R}{t_w} \right)^2$

Her vet vi retensjonstid men ikke  $t_w$ .

Vi har fått oppgitt  $R_s$ , og formel for den er:  $R_s = \frac{t_B - t_A}{1/2(t_{WA} + t_{WB})}$

Her vet vi alt uten båndbreddene  $t_{WA}$  og  $t_{WB}$ , men vi har fått oppgitt at de er like,

dvs.:  $t_{WA} = t_{WB} = t_w$  og

$$\frac{1}{2}(t_{WA} + t_{WB}) = \frac{1}{2}(2 t_w) = t_w$$

som gir:  $t_w = \frac{t_B - t_A}{R_s} = \frac{100 \text{ sek} - 85 \text{ sek}}{1,5} = 10,0 \text{ sek}$

Videre:  $N = 16 \left( \frac{100}{10,0} \right)^2 = 1600$

som gir:  $L = N \times H = 1600 \times 1,5 \text{ cm} = 2400 \text{ cm} = \underline{\underline{24 \text{ m}}}$

Kolonnen er 24 meter lang.  
-----

- c) Splitt, splittless og cool-on-column er ulike injeksjonsteknikker som benyttes for GC. Du skal IKKE beskrive teknikkene i detalj, men forklare hva som prinsipielt er forskjellig og hvilke typer prøver de benyttes for.

-----  
For både splitt og splittless injeksjon blir prøve injisert inn i en varm injektor som skal sørge for at væskeprøve fordampes og går over i gassform.

Splitt: En del av prøvedampen føres inn på kolonnen, mens mesteparten ventileres ut gjennom en splittventil. Vanlige splittforhold er 1:10 til 1:100 hvor 1 del går inn på kolonnen og resten ut.

Benyttes for konsentrerte prøver hvor det er vanskelig å injisere så lite at kolonnen ikke blir overbelastet.

Splittless: Tilnærmet all (ca. 80-90%) av prøvedampen føres inn på kolonnen. Resten ventileres ut gjennom splittventil etter en viss tid.

Benyttes for prøver med lav konsentrasjon.

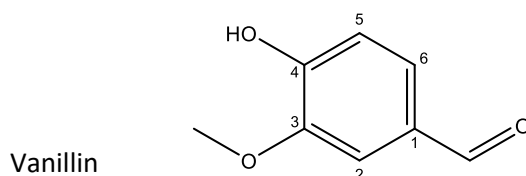
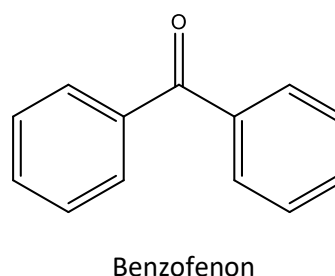
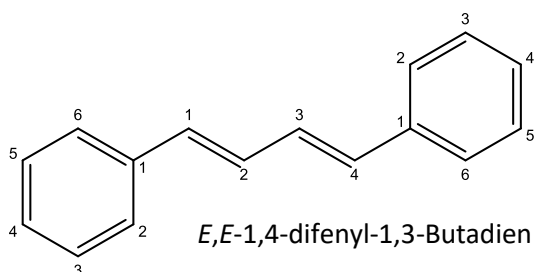
For både splitt og splittless gjelder det at teknikkene gir diskriminering av tungtflyktige stoffer som ikke vil fordampe fullstendig ved injeksjon i varm injektor.

Ved cool-on-column injiseres prøven direkte på kolonnen i væskeform. Benyttes for prøver med tungtflyktige stoffer som diskrimineres ved splitt/splittless, dvs. stoffer med høy molekylmasse.

---

### Oppgave 3

- a) Følgende komponenter skal separeres på normal fase tynnsjiktskromatografi på silikagelplate:



- 1) Hvilket separasjonsprinsipp har man her? Begrunn svaret.

---

Det benyttes en fast stasjonærfase (silikagel), dvs. dette er adsorpsjonskromatografi. Dette er tynnsjikt så mobilfasen må være væske, og vi har væskefast stoff adsorpsjonskromatografi (LSC).

---

- 2) Angi i hvilken rekkefølge komponentene elueres. Rekkefølgen skal begrunnes.

---

Stasjonærfasen er silikagel som er en polar stasjonærfase. Dette vil si at upolare komponenter med liten interaksjon med SF vandrer raskest og vil elueres først. Polare komponenter vil retarderes av SF og elueres sist.

*E,E*-1,4-difenyl-1,3-Butadien er aromatisk, men har ingen funksjonelle grupper med heteroatomer (andre atomer enn C og H), og er mest upolar. Benzofenon er litt mer polar med en karbonylgruppe, og mest polar er vanillin med aldehyd, eter og ikke minst OH-gruppe.

Rekkefølge først til sist: Butadien (først) – Benzofenon – Vanillin (sist)

---

- b) Separasjonen i a) trenger optimalisering. Du har følgende løsemiddel tilgjengelig som du kan benytte i blanding med heksan:

Etanol, aceton (dimetylketon), metanol, acetonitrill (metylnitrill), toluen, petroleumseter (pet.eter), diklormetan, pentan, propanol, benzen.

- 1) Beskriv hvordan man systematisk kan teste ut løsemiddel/løsemiddelblandinger for optimalisering.
- 

Punkter: Systematisk testing for å finne passende vandringshastighet: basisløsemiddel + moderator i ulike forhold. Finner passende  $k$ .  
Systematisk testing av ulike løsemiddel med ulike funksjonelle grupper (ulike typer interaksjoner) for å påvirke selektivitet ( $\alpha$ ). Opprettholder passende  $k$  med å justere mengdeforhold.  
Eventuelt selektivitetstriangel.

Normalt vil man starte med en base som kan være heksan (eller lignende) hvis mobilfasen skal være upolar, eller vann hvis mobilfasen skal være polar. Deretter bruker man et mer polart/upolart løsemiddel i ulike blandingsforhold med basen for å finne en passende vandringshastighet (passende  $k$ ). Dette kan f.eks være diklormetan for upolare mobilfaser og acetonitrill for polare mobilfaser. Passende  $k$  tilsvarer en viss verdi for en løsemiddelparameter som  $\epsilon^\circ$  eller  $P$ .

For å endre selektivitet (relative vandringshastigheter for stoffene som skal separeres) testes ulike løsemiddel med ulike funksjonelle grupper som har ulike egenskaper (hydrogenbinding, protondonor, protonakseptor, dipol ...). Man passer på total polaritet ved å lage blandinger med passende  $\epsilon^\circ$  eller  $P$  funnet tidligere.

Man kan også her benytte et selektivitetstriangel for å teste ut 3 løsemiddel med ulike egenskaper. For vandige mobilfaser er det vanlig å benytte metanol (proton donor), acetonitrill (proton akseptor) og tetrahydrofuran (dipol) i kombinasjon med vann.

Som svar er det nok å beskrive prosessen i generelle vendinger uten å angi spesifikke løsemiddel.

---



- 2) Du ønsker å teste ett løsemiddel av gangen. Velg 3 som du ønsker å teste og gi en begrunnelse for hvordan/hvorfor du velger disse løsemidlene.

-----  
Når man skal teste ulike systemer så er det viktig å gå etter ulike egenskaper for løsemidlene med hensyn på intermolekylære interaksjoner fordi vi antar at dette spesielt påvirker selektivitet,  $\alpha$ . Vi klassifiserer løsemidlene over:

Etanol, metanol, propanol:	Alle alkoholer med like egenskaper. Sterk dipol (hydrogenbindinger), protondonor
Petroleumseter, pentan:	Hydrokarboner. Kun dispersjonskrefter. Samme type løsemiddel som heksan som skal brukes i blanding $\Rightarrow$ ikke noe poeng å velge noen av disse to.
Aceton, acetonitrill (AcN):	Dipol, proton akseptorer
Toluen, benzen:	Aromatiske. Hydrofobe interaksjoner.
Diklormetan:	Dipol

Når man skal velge 3 løsemiddel så bør det være fra ulike grupper, og ikke petroleumseter eller pentan.

-----

## Oppgave 4

- a) For væskechromatografi benyttes begrepene «normal fase» og «omvendt fase».
- 1) Forklar hva som ligger i disse begrepene.

-----  
Normal og omvendt fase referere til polaritetsforhold mellom stasjonær- og mobilfase.

Normal fase: Stasjonærfasen er mer polar enn mobilfasen, dvs. «polar» stasjonærfase og «upolar» mobilfase.

Omvendt fase: Stasjonærfasen er mindre polar enn mobilfasen, dvs. «Upolar» stasjonærfase og «polar» mobilfase.

-----

- 2) Forklar om økt elueringsstyrke innebærer en økning eller reduksjon i polaritet for mobilfasen for hvert av systemene. Begrunn svaret.
-

En økning i elueringsstyrke innebærer økt elueringshastighet, dvs. redusert retensjon. For å oppnå dette må mobilfasen bli mer lik stasjonærfasen, slik at likevekten for komponenter i stasjonærfase og mobilfase forskyves mot mobilfasen. Dette gir:

Normal fase: Økt elueringsstyrke ved økt polaritet for mobilfase.

Omvendt fase: Økt elueringsstyrke ved redusert polaritet for mobilfase.

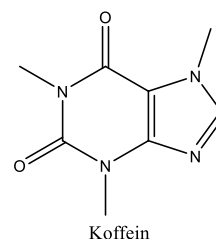
- 
- 3) For en analyse på HPLC med omvendt fase fordelingskromatografi benyttes det en blanding av vann og acetonitrill (AcN). Må andelen vann eller acetonitrill økes for å øke elueringsstyrken? Begrunn svaret.

-----

Omvendt fase betyr upolar SF og polar MF. For å øke elueringsstyrken må mobil-fasen bli mindre polar. Av vann og AcN er AcN minst polar, dvs. andel AcN må økes.

- 
- b) Angi og begrunn hvilken metode du ville velge i hvert av tilfellene 1 til 3 for å oppnå ønsket resultat. Metodene skal velges fra de som er gjennomgått i faget.

- 1) Bestemme innhold av koffein i ulike drikkevarer.
- 2) Bestemme om en vial som noen har glemt å merke inneholder heksanol eller heksanon.
- 3) Bevise at en komponent i en prøve som har vært analysert på GC er amfetamin.



- 
- 1) Denne har vært utført på lab med omvendt fase kromatografi (HPLC) med UV-Vis-detektor. Denne metoden egner seg godt fordi koffein er noe løselig i polare/vandige media med organiske løsemiddel, og med sitt pi-system så absorberer den i UV.
  - 2) Her ville jeg valgt IR. IR er en metode for funksjonelle grupper, og vil godt vise om prøven har en OH-gruppe eller en karbonylgruppe C=O.
  - 3) For å bevise noe trenger man MS. Her er prøven analysert på GC fra før, så da er det nærliggende å benytte GC-MS.
- 

## Oppgave 5

- a) EI (Electronimpact) og CI (Chemical Ionization) er to ioniseringsmetoder for MS. Gi en kort beskrivelse av metodene og angi fordeler og ulemper for hver.

---

El (electronimpact) er en "hard" ioniseringsmetode hvor prøvemolekylene bombarderes med høyenergetiske elektroner som slår elektroner ut av prøvemolekylene. Dette gir både ionisering og utstrakt fragmentering.

Fordel: Mye fragmentering gir mye strukturinformasjon

Ulempe: Det er ikke alltid man ser molekyliontoppen ( $[M]^+$ ) og da får man ikke molekylmassen.

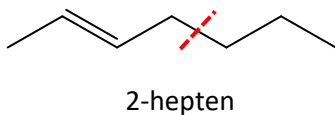
CI (chemical ionisation) er en mildere ioniseringsmetode hvor det benyttes en ioniseringsgass som ioniseres av høyenergetiske elektroner. Denne reagerer videre med prøvemolekylene enten ved protonoverføring eller direkte med reagensgassmolekyler, og ioniserer prøvemolekylene.

Fordel: I de fleste tilfeller ser man molekyliontoppen (som  $[M+1]^+$  eller pluss reagensgass) som da gir molekylmassen.

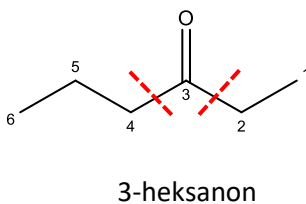
Ulempe: Lite fragmentering gir lite strukturinformasjon.

---

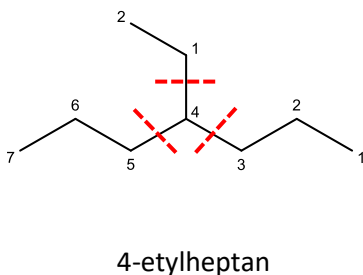
- b) Angi 3 fragmenteringer som følger 3 ulike fragmenteringsregler. Du kan velge fritt blant komponentene under. Du skal både vise fragmentering og angi fragmenteringsregel.



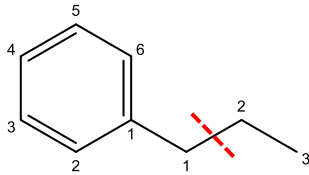
Allylisk bryting. Gir resonansstabilisert (fra dobbeltbindingen) kation.



Brytning i nabostilling til heteroatom. Gir resonansstabilisert kation.

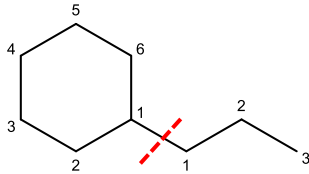


Brytning i forgreningspunkt.



Propylbenzen

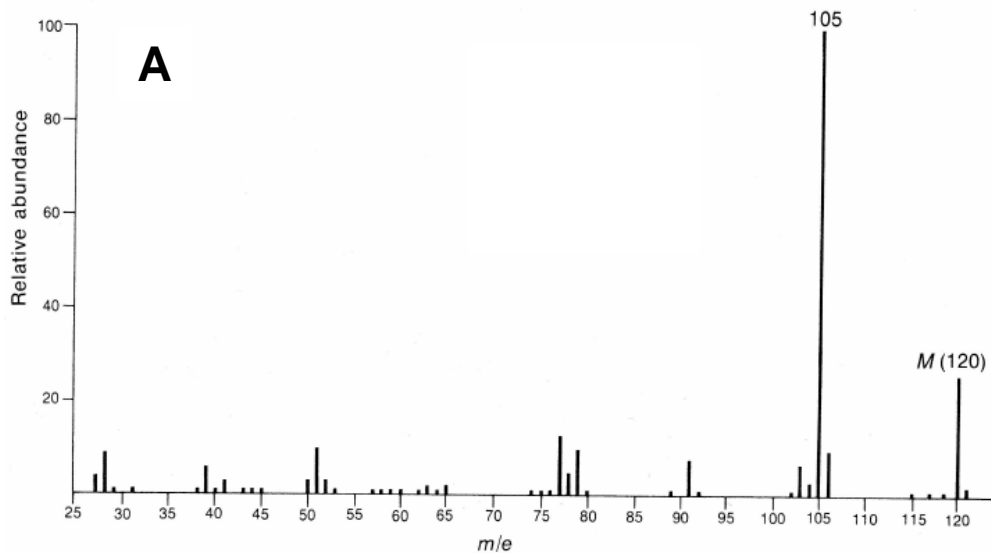
$\beta$ -Brytning for alkylkjede på aromatisk ring.  
Gir resonansstabilisert tropyllium-ion.

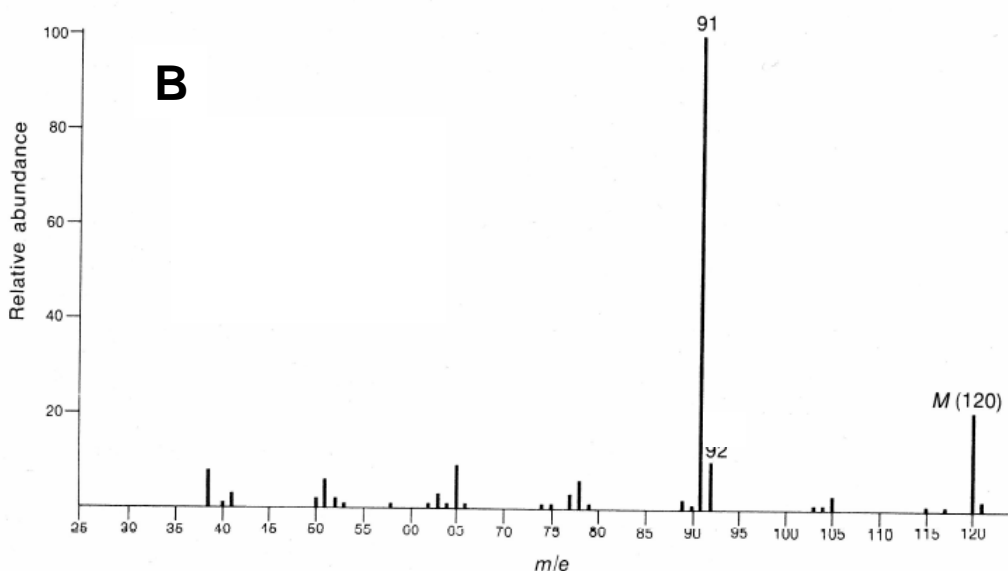


Propylsykloheksan

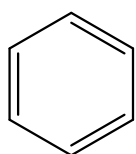
$\alpha$ -Brytning for alkylkjede på alifatisk ring.

- b) Under er det vist 2 MS-spekter (**A** og **B**) av isomere monosubstituerte aromater med molekylformel  $C_9H_{12}$ . Foreslå struktur og vis hvordan fragmentering gir de angitte toppene i spektrene.





Det er angitt en formel på  $C_9H_{12}$ . En aromatisk ring tar 6 C og vi har derfor:



pluss 3 C.

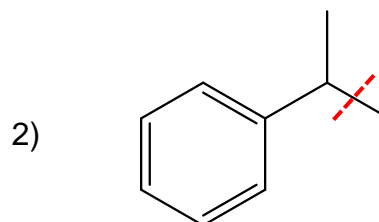
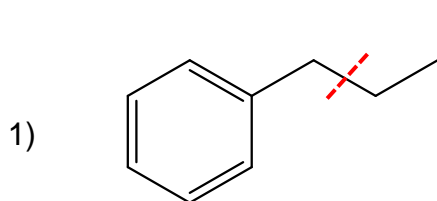
Vi sjekker metteteth: Mettet formel er  $C_9H_{2 \cdot 9 + 2} = C_9H_{20}$

$$HI = (20 - 12) / 2 = 8 / 2 = 4$$

dvs. vi har ikke flere umettetheter enn en aromatisk ring.

Det er også angitt at ringen er monosubstituert, dvs. alle de 3 karbonatomene som er til overs er knyttet sammen i en substituent.

Det er kun to muligheter å kombinere disse 3 atomene:



For aromater med alkylsubstituent er  $\beta$ -brytning det mest vanlige. For 1) vil dette gi et tropylliumion med  $m/z = 91$ , mens dette vil gi et fragment med  $m/z = 105$  (minus  $-CH_3$ ) for 2).

Spekter A: Forbindelse 2) Isopropylbenzen / (1-metyletyl)benzen

Spekter B: Forbindelse 1) *n*-propylbenzen / propylbenzen

Det er ikke nødvendig å oppgi navn på forbindelsene.

## Oppgave 6

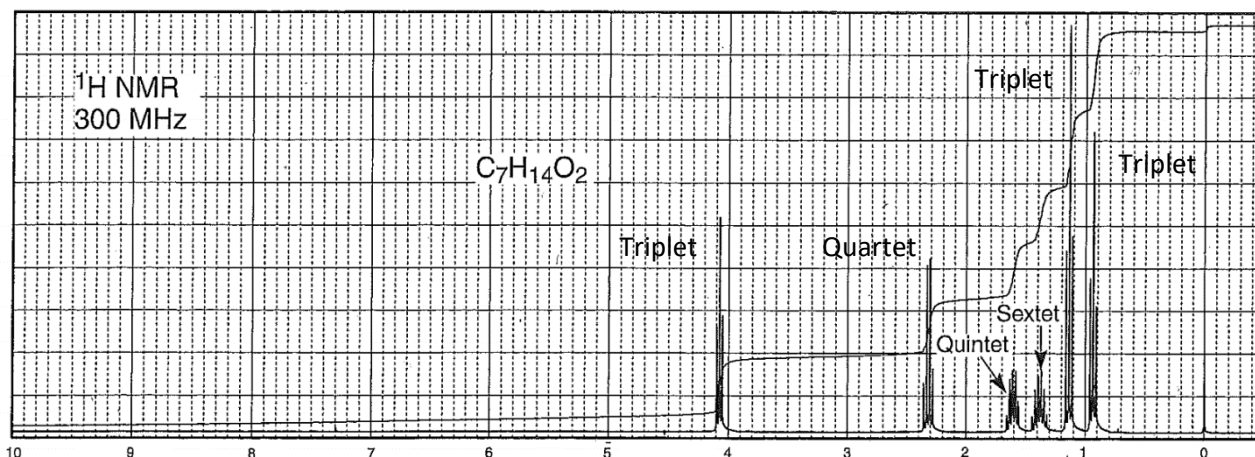
a) Topper i et NMR-spekter har ulike kjemiske skift, splittingsmønster og integraler.

- 1) Beskriv kort hvorfor protoner har ulike kjemiske skift, og hvilken informasjon dette gir når vi tolker NMR-spekter.
- 2) Angi hvilken informasjon vi får fra splittingsmønster.
- 3) Angi hvilken informasjon vi får fra integralene for toppene.

- 
- 1) Kjemisk skift: Type proton. Kjemisk skift er avhengig av skjerming av protoner. Dette er igjen avhengig av elektroniske omgivelser som for eksempel hybridisering av karbonatom som protonet er knyttet til ( $sp$ - $sp^2$ - $sp^3$ ), nærliggende elektronegative atomer, aromatiske systemer etc. Skjerming av protoner fra omliggende lokale magnetfelt dannet fra elektroner gjør at ulike protoner erfarer ulik styrke fra eksternt magnetfelt, og de vil absorbere ved litt ulike frekvenser. Dess mer skjermet protoner er, dess lavere er kjemisk skift. Generelt så øker kjemisk skift når protoner er i nærheten av elektronegative atomer. Finner typiske verdier for ulike protoner i tabell.
  - 2) Splittingsmønster: Angir hvor mange protoner som signalet (ett eller en gruppe identiske proton) kobler til. Sagt på en enkel måte så angir splittingsmønsteret antall nabo-proton. Antall nabo-H er gitt ved  $(n+1)$  hvor  $(n+1)$  er antall topper signalet er splittet i og  $n =$  antall nabo-H.
  - 3) Integral: Integral av en topp forteller oss hvor mange protoner som hører med i toppen. Integraler er forholdstall og ikke absolutt tall. Man må se på integralene for alle toppene for å finne absolutt-tall for antall protoner.

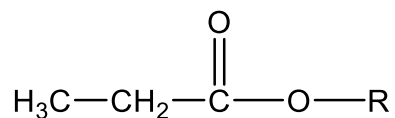
---

b) Under er det vist ett  $^1\text{H}$  NMR-spekter av en ester av propansyre med formel  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Toppene ved 1,15 og 2,35 ppm tilhører syredelen. Tegn struktur for esteren, og begrunn valgt struktur med toppene i spekteret (hver topp skal kobles til strukturen). For hver topp, med unntak av TMS ved 0 ppm, skal splittingsmønsteret forklares.



---

Vi får oppgitt at dette er en propansyre-ester, dvs.:



Toppene ved 1,15 og 2,35 tilhører syredelen og utgjør en klassisk kvartett-triplett for CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-kobling. R-gruppen har 4 C-atomer.

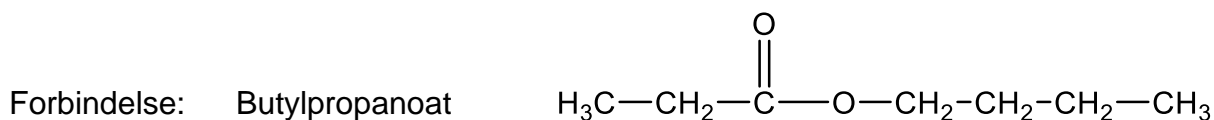
**NMR:**

δ	4,05	1,6	1,4	0,95
Splitting:	triplett	kvintett	sekstett	triplett
Integral:	0,7	0,7	0,7	1,0
Forhold:	1	1	1	1,4
Justert ≈:	2	2	2	3

Vi justerer slik at vi får rett antall proton, dvs. 2, 2, 2 og 2,8 som rundes opp til 3. Da har vi 9 proton som til sammen med 5 fra syredelen gir oss 14 H som er det vi skal ha.

Antall proton:	2H	2H	2H	3H
Mulige C	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
Nabo H:	2	4	5	2
		2 + 2	2 + 3	

Vi ser at dette utgjør en rett kjede hvor gruppen ved 4,05 er knyttet til O i estergruppen (har høyest skift) og er splittet i tripplett av 2 nabo-H. Gruppen ved 1,6 er knyttet til 4,05 og 1,4, gruppen ved 1,4 er knyttet til 1,6 og 0,95, og gruppen ved 0,95 er knyttet til 1,4.



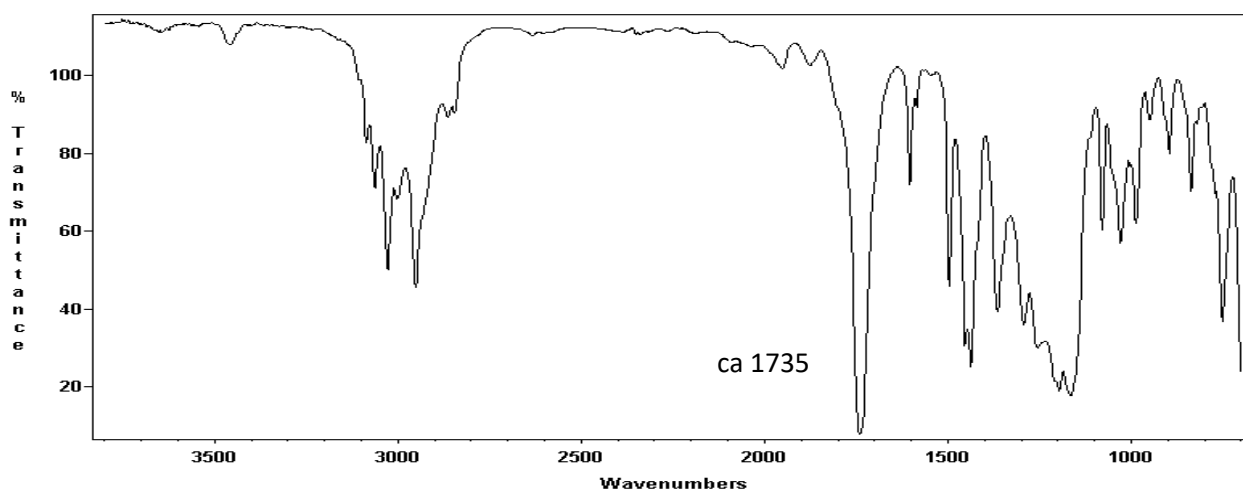
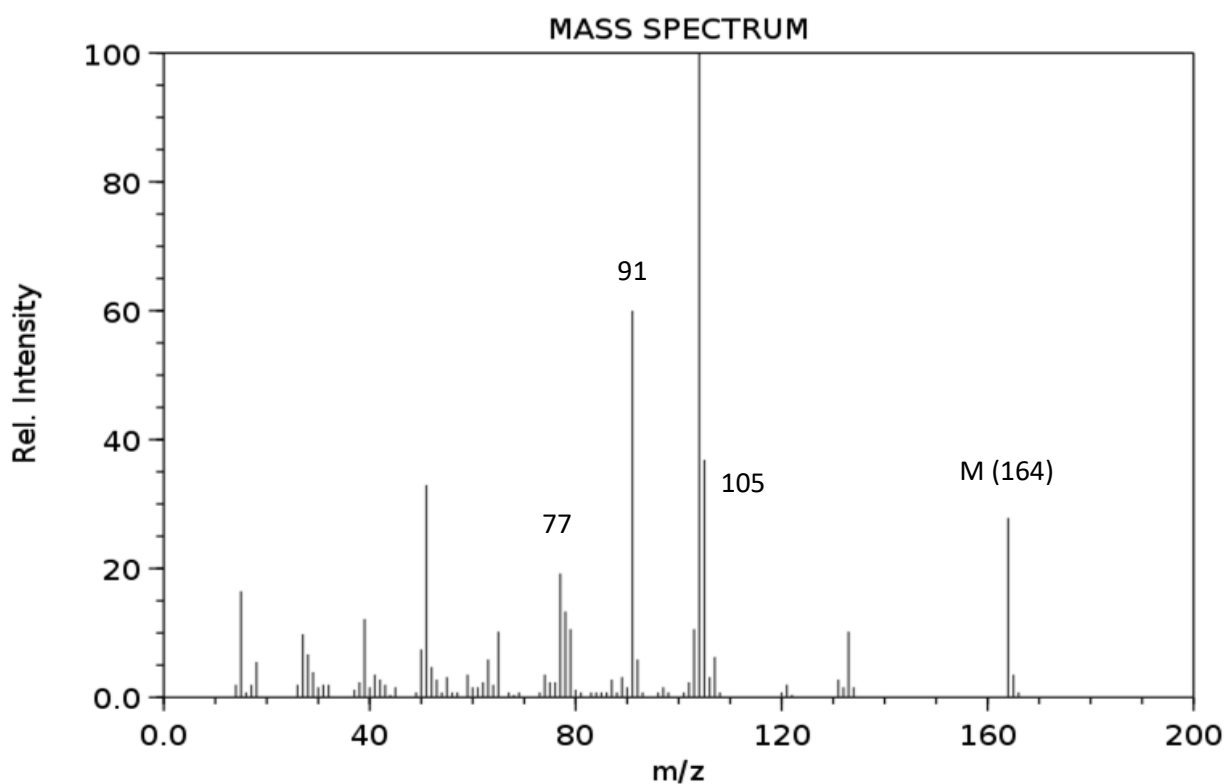
## Oppgave 7

En forbindelse har MS-, IR- og NMR-spekter som vist under.

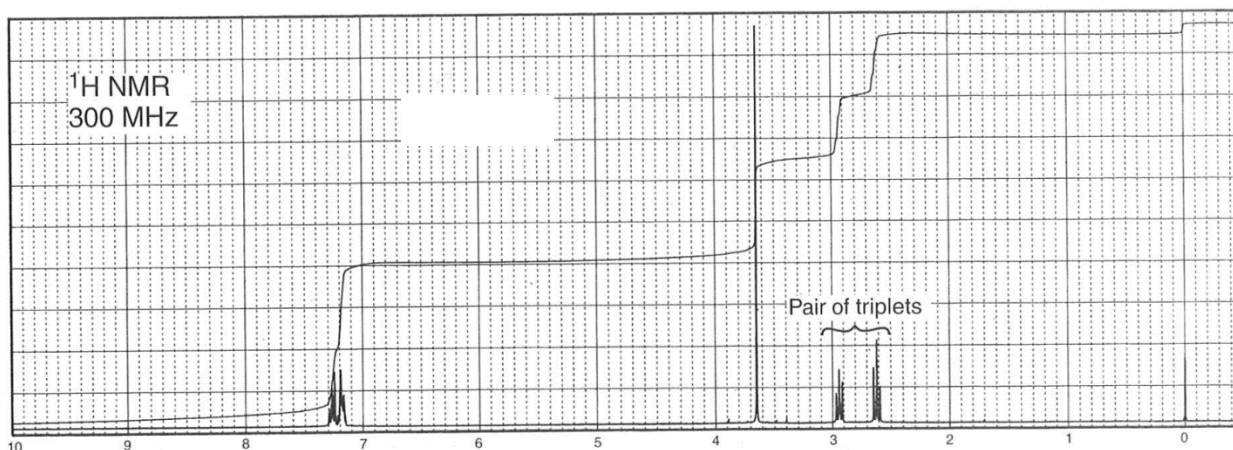
NB! IR-spekteret er vanskelig å tolke i området 900 til 700  $\text{cm}^{-1}$ .

«Pair of triplets» i NMR spekteret betyr bare at det er to triplerter.

- Finn molekylformel ved bruk av "13-regelen" og beregning av hydrogenindeks/umettethet. Vis beregninger.
- Foreslå struktur basert på spektrene.
- Begrunn struktur ut fra topper i alle spektrene. Angi relevante topper for MS og IR. For  $^1\text{H}$  NMR skal både splittingsmønster og relativ plassering for alle topper forklares. Unntak er topp for TMS ved 0 ppm og splittingsmønster for toppene over 7 ppm.







Fra MS-spekteret får vi molmassen: 164

Bruker 13-regelen for å finne molekylformel:  $\frac{164}{13} = 12 + \frac{8}{13}$

Gir startformel:  $C_{12}H_{20}$

Beregner umettethet (hydrogenindeks):  $U = \frac{12 - 8 + 2}{2} = 3$

Sjekker IR for funksjonelle grupper:

CH-strekk over 3000 indikerer aromat

Noen små topper topper ved 2000 – 1700 indikerer aromat

Angitt at det er vanskelig å tolke spekter mellom 900 og 700  $cm^{-1}$ , dvs. kan ikke avgjøre substitusjon av aromat.

Ingen OH

Abs ved 1735  $cm^{-1}$ : Karbonyl

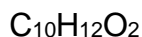
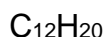
Verdi passer med ester (vedlegg 4+5)

Ikke syre (ingen syreOH)

NMR: Topper mellom 7 og 8 ppm indikerer aromat. Downfield pga. «deshielding» fra det aromatiske systemet.

MS: Topp på 77 indikerer aromat og 91 indikerer aromat med  $-CH_2-$ gruppe.

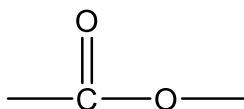
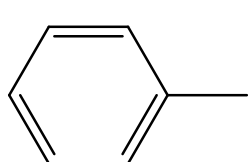
Går videre med molekylformelen:



legger til 2O, trekker fra 2 x CH<sub>4</sub> (se tabell i vedlegg 7)

Justerer U etter tabell i vedlegg 7:  $U = 3 + (2 \times 1) = 5$

Vi har kommet frem til en formel, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> som er rimelig og som i utgangspunktet stemmer med det vi ser fra spektrene. Vi antar at vi har en aromatisk ring og en ester-gruppe som stemmer med U = 5, dvs. 4 som går til aromatisk ring og 1 for karbonyl.



pluss 3 C og 7 H

### NMR:

$\delta$	7,25	3,65	2,95	2,60
Splitting:	Multiplett	singlett	triplett	triplett
Integral:	1,9	1,1	0,8	0,8
Forhold:	2,38	1,38	1	1
Justert, x2, $\approx$ :	4,75 $\approx$ 5	2,76 $\approx$ 3	2	2

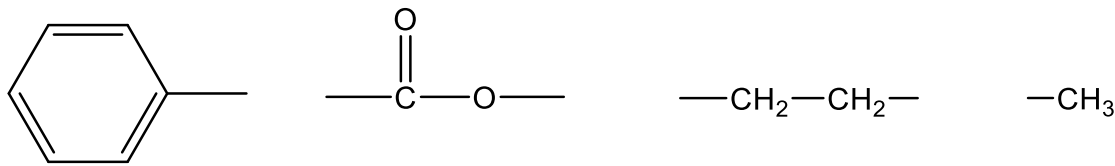
Totalt gir dette 12 proton som stemmer med oppgitt formel. I tillegg til 6 C for ringen ser vi 3 topper, dvs. 3 C som er som forventet fordi 1C benyttes til karbonyl.

Antall proton:	5H	3H	2H	2H
Mulige C	aromat	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
Nabo H:		0	2	2

Disse to må være koblet sammen

Vi ser at vi har en isolert –CH<sub>3</sub> gruppe med ingen nabo-H og med relativt høy skiftverdi  $\Rightarrow$  i nærhet av elektronegativ atom. Vi har en –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– gruppe hvor den ene –CH<sub>2</sub>– gruppen har litt høyere skift-verdi enn den andre. Høyere skiftverdier forteller at de er nært til elektronegative atomer/grupper. Her har vi både karbonyl og oksygen. Vi ser også 5

aromatiske H som er mellom 7 og 8 ppm pga. deshielding fra aromatisk ring. 5H  $\Rightarrow$  monosubstituert ring. Vi har da følgende byggesteiner:



Vi har to muligheter:

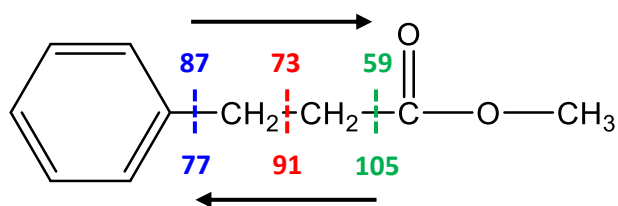


Vi ser at  $-\text{CH}_3$ -gruppen har høyest kjemisk skift og bør være koblet til oksygen, dvs. vi går for **struktur A**: Metyl 3-fenylpropionat / Benzenpropansyre metylester

Det er ikke nødvendig å oppgi navn.

Det er ikke så enkelt å avgjøre hvilket av signalene i NMR for de to  $-\text{CH}_2-$  gruppene som tilhører hvem da de begge har relativt høye skiftverdier, og begge gruppene er i nærheten av elektronegative elementer (aromatisk ring og karbonyl).

Fragmenteringer som vi ser i MS:



## Kromatografi: Viktige parametre og sammenhenger

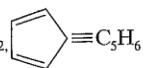
Parameter	Matematisk uttrykk	Forhold til andre størrelser etc.
Lineær mobilfasehastighet	$u = \frac{L}{t_0}$	$L$ er lengde av kolonne
Volum av mobilfase	$V_M = t_0 F$	$F$ er volumetriske hastighet i ml/sek
Retensjonsfaktor	$k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$	$k = \frac{n_i}{n_m}$ , $k = K \times \frac{V_i}{V_M}$
Fordelingskonstant	$K = k \times \frac{V_M}{V_s}$	$K = \frac{C_s}{C_M}$
Separasjonsfaktor	$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}$	$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2}{K_1}$ også kalt selektivitetsfaktor
Oppløsningsevne	$R_2 = \frac{t_2 - t_1}{\frac{1}{2}(t_{w1} + t_{w2})}$	$R_2 = \frac{1}{4}(\alpha - 1)\sqrt{N} \left( \frac{\bar{k}}{1 + \bar{k}} \right)$ $\bar{k}$ er snittverdi av $k_1$ og $k_2$
Platetallet	$N = 16 \left( \frac{t_R}{t_w} \right)^2$	$N = 5,54 \left( \frac{t_R}{t_{w0.05}} \right)^2$
Platehøyden	$H = \frac{L}{N}$	

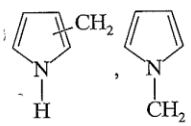
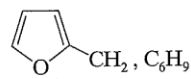

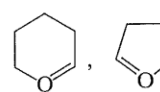
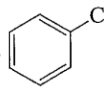
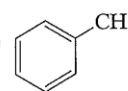

**APPENDIX B COMMON FRAGMENT IONS**

All fragments listed bear +1 charges. To be used in conjunction with Appendix C. Not all members of homologous and isomeric series are given. The list is meant to be suggestive rather than exhaustive.

Appendix II of Hamming and Foster (1972). Table A-7 of McLafferty's (1993) interpretative book, and the high-resolution ion data of McLafferty (1982) are recommended as supplements.

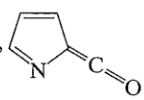
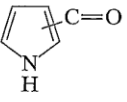
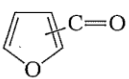
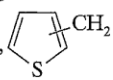
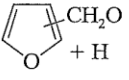
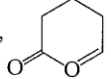
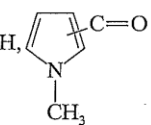
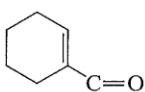
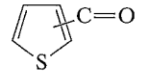
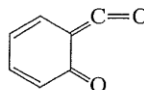
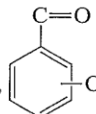
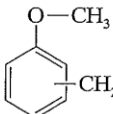
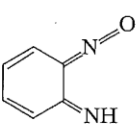
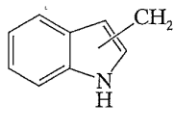
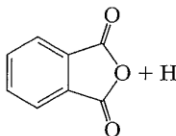
***m/z* Ions<sup>a</sup>**

- 14 CH<sub>2</sub>
- 15 CH<sub>3</sub>
- 16 O
- 17 OH
- 18 H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>
- 19 F, H<sub>3</sub>O
- 26 C≡N, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>
- 27 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>
- 28 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> (air), CH=NH
- 29 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CHO
- 30 CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NO
- 31 CH<sub>2</sub>OH, OCH<sub>3</sub>
- 32 O<sub>2</sub> (air)
- 33 SH, CH<sub>2</sub>F
- 34 H<sub>2</sub>S
- 35 <sup>35</sup>Cl<sup>b</sup>
- 36 H<sup>35</sup>Cl<sup>b</sup>
- 39 C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>
- 40 CH<sub>2</sub>C=N, Ar (air)
- 41 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>C=N + H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>NH
- 42 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O
- 43 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>C=O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N
- 44 CH<sub>2</sub>C(=O)H + H, CH<sub>3</sub>CHNH<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (air), NH<sub>2</sub>C=O, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N
- 45 CH<sub>3</sub>CH(OH), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, C(=O)OH
- 46 NO<sub>2</sub>
- 47 CH<sub>2</sub>SH, CH<sub>3</sub>S
- 48 CH<sub>3</sub>S + H
- 49 CH<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl<sup>b</sup>
- 51 CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>
- 53 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>
- 54 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡N
- 55 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC=O
- 56 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>
- 57 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C=O
- 58 CH<sub>3</sub>C(=O)CH<sub>2</sub> + H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHNH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S
- 59 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COH, CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>C(=O)CH<sub>2</sub> + H, CH<sub>3</sub>OCHCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHOH
- 60 CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H + H, CH<sub>2</sub>ONO
- 61 CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> + 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>
- 65 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>
  
- 66 H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  ≡C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>
  
- 67 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>
- 68 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C≡N
- 69 C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH=CHC=O, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C=O

- 70 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>
- 71 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C=O
- 72 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(=O)CH<sub>2</sub> + H, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHNH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N=C=O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NHCHCH<sub>3</sub> and isomers
- 73 Homologs of 59, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si
- 74 CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + H
- 75 CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + 2H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub> + 2H, CH<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSH, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>CH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH
- 76 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XY)
- 77 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X)
- 78 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H
- 79 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + 2H, <sup>79</sup>Br<sup>b</sup>
- 80 CH<sub>3</sub>SS + H, H<sup>79</sup>Br<sup>b</sup>, 
- 81  CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>
- 82 (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C≡N, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, C<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>b</sup>
- 83 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, CH<sup>35</sup>Cl<sub>2</sub><sup>b</sup>, 
- 85 , C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C=O, Cl<sup>35</sup>ClF<sub>2</sub><sup>b</sup>
- 86 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C(=O)CH<sub>2</sub> + H, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CHNH<sub>2</sub> and isomers
- 87 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>, Homologs of 73, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>
- 88 CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + H
- 89 CO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> + 2H, 
- 90 , CH<sub>3</sub>CHONO<sub>2</sub>
- 91 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH + H, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C + 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>35</sup>Cl<sup>b</sup>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N
- 92  CH<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub> + H

## APPENDIX B (Continued)

### *m/z* Ions<sup>a</sup>

- 93  $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^b$ ,  $\text{C}_7\text{H}_9$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}$ , 
- 94  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O} + \text{H}$ , 
- 95 
- 96  $(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{N}$
- 97  $\text{C}_7\text{H}_{13}$ , 
- 98  + H
- 99  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ , 
- 100  $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2 + \text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$
- 101  $\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$
- 102  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_7 + \text{H}$
- 103  $\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 + 2\text{H}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{S}$ ,  $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
- 104  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$
- 105  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$
- 106  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2$
- 107  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^{79}\text{Br}^b$
- 108  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$ , 
- 109 
- 111 
- 119  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_3$
- 120 
- 121  $\text{C}_9\text{H}_{13}$ , , , 
- 122  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 + \text{H}$
- 123  $\text{F}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 + 2\text{H}$
- 125  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}$
- 127 I
- 128 HI
- 130 
- 131  $\text{C}_3\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}=\text{O}$
- 135  $(\text{CH}_2)_4^{79}\text{Br}^b$
- 138  $\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OH} + \text{H}$
- 139  $^{35}\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}=\text{O}^b$
- 141  $\text{CH}_2\text{I}$
- 147  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
- 149  + H
- 154  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

<sup>a</sup> Ions indicated as a fragment +*n*H (*n* = 1,2,3, . . .) are ions that arise via rearrangement involving hydrogen transfer.

<sup>b</sup> Only the more abundant isotope is indicated.




## APPENDIX C COMMON FRAGMENTS LOST

This list is suggestive rather than comprehensive. It should be used in conjunction with Appendix B, Table 5-19 of Hamming and Foster (1972) and Table A-5 of McLafferty (1993) are

recommended as supplements. All of these fragments are lost as neutral species.

Molecular Ion Minus	Fragment Lost (Inference Structure)
1	H·
2	2H·
15	CH <sub>3</sub> ·
16	O (ArNO <sub>2</sub> , amine oxides, sulfoxides); ·NH <sub>2</sub> (carboxamides, sulfonamides)
17	HO·
18	H <sub>2</sub> O (alcohols, aldehydes, ketones)
19	F·
20	HF
26	CH≡CH, ·CH≡N
27	CH <sub>2</sub> =CH·, HC≡N (aromatic nitrites, nitrogen heterocycles)
28	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> , CO, (quinones) (HCN + H)
29	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ·, (ethyl ketones, ArCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), ·CHO
30	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·, CH <sub>2</sub> O (ArOCH <sub>3</sub> ), NO (ArNO <sub>2</sub> ), C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
31	·OCH <sub>3</sub> (methyl esters), ·CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
32	CH <sub>3</sub> OH, S
33	HS· (thiols), (·CH <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> O)
34	H <sub>2</sub> S (thiols)
35	Cl·
36	HCl, 2H <sub>2</sub> O
37	H <sub>2</sub> Cl (or HCl + H)
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> N, F <sub>2</sub>
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , HC <sub>2</sub> N
40	CH <sub>3</sub> C≡CH
41	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ·
42	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> =C=O, H <sub>2</sub> C <sup>H<sub>2</sub></sup> CH <sub>2</sub> , NCO, NCNH <sub>2</sub>
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · (propyl ketones, ArCH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ), CH <sub>3</sub> C· (methyl ketones, CH <sub>3</sub> CG, where G = various functional groups), CH <sub>2</sub> =CH-O·, (CH <sub>3</sub> · and CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ), HCNO
44	CH <sub>2</sub> =CHOH, CO <sub>2</sub> (esters, anhydrides), N <sub>2</sub> O, CONH <sub>2</sub> , NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O· (ethyl esters), CO <sub>2</sub> H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
46	(H <sub>2</sub> O and CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ), CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, ·NO <sub>2</sub> (ArNO <sub>2</sub> )
47	CH <sub>3</sub> S·
48	CH <sub>3</sub> SH, SO (sulfoxides), O <sub>3</sub>
49	·CH <sub>2</sub> Cl
51	·CHF <sub>2</sub>
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
54	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>
55	CH <sub>2</sub> =CHCHCH <sub>3</sub>

## APPENDIX C (Continued)

Molecular Ion Minus	Fragment Lost (Inference Structure)
56	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , $2\text{CO}$
57	$\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ (butyl ketones), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ (ethyl ketones, $\text{EtC}=\text{OG}$ , G = various structural units)
58	$\cdot\text{NCS}$ , ( $\text{NO} + \text{CO}$ ), $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , $\text{C}_4\text{H}_{10}$
59	$\text{CH}_3\text{OC}\cdot$ , $\text{CH}_3\text{CNH}_2$ , 
60	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2$ (acetate esters) <sup>a</sup>
61	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\cdot$ , 
62	( $\text{H}_2\text{S}$ and $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )
63	$\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
64	$\text{C}_5\text{H}_4$ , $\text{S}_2$ , $\text{SO}_2$
68	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
69	$\text{CF}_3\cdot$ , $\text{C}_3\text{H}_9\cdot$
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot$
73	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}\cdot$ 
74	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
75	$\text{C}_6\text{H}_3$
76	$\text{C}_6\text{H}_4$ , $\text{CS}_2$
77	$\text{C}_6\text{H}_5$ , $\text{CS}_2\text{H}$
78	$\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{CS}_2\text{H}_2$ , $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
79	$\text{Br}\cdot$ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
80	$\text{HBr}$
85	$\cdot\text{CClF}_2$
100	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
119	$\text{CF}_3-\text{CF}_2\cdot$
122	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
127	$\text{I}\cdot$
128	$\text{HI}$

HVA HAR MAN MISTET

<sup>a</sup> McLafferty rearrangement.

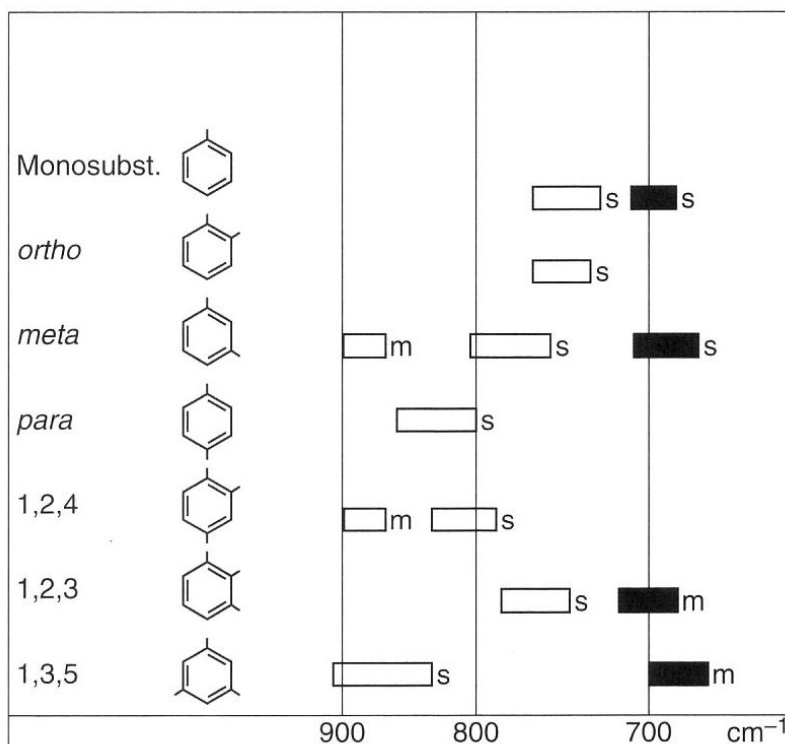
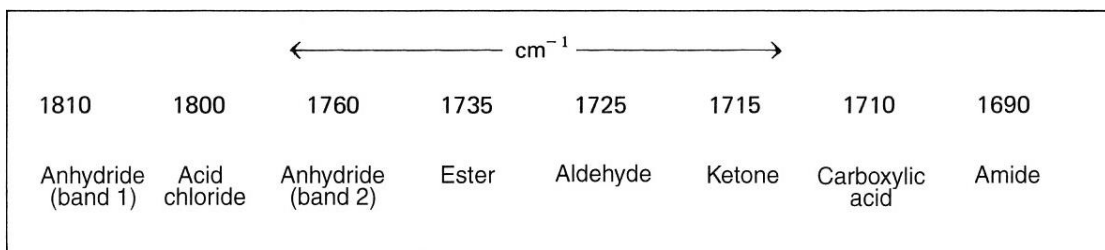
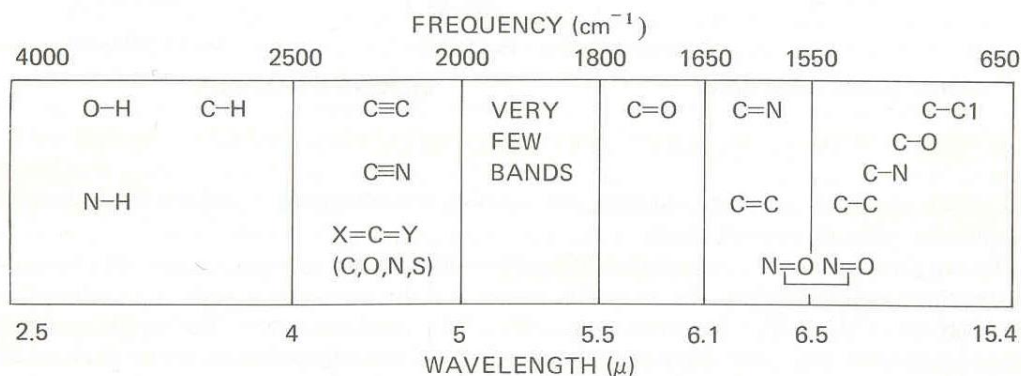


TABLE 2-3 A Simplified Correlation Chart

	Type of Vibration	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Wavelength (μ)	Intensity	
C-H	Alkanes (stretch)	3000-2850	3.33-3.51	s	
	-CH <sub>3</sub> (bend)	1450 and 1375	6.90 and 7.27	m	
	-CH <sub>2</sub> - (bend)	1465	6.83	m	
	Alkenes	(stretch)	3100-3000	3.23-3.33	m
		(out-of-plane bend)	1000-650	10.0-15.3	s
	Aromatics	(stretch)	3150-3050	3.17-3.28	s
		(out-of-plane bend)	900-690	11.1-14.5	s
	Alkyne (stretch)	ca. 3300	ca. 3.03	s	
	Aldehyde		2900-2800	3.45-3.57	w
		2800-2700	3.57-3.70	w	
C-C	Alkane	not interpretatively useful			
C=C	Alkene	1680-1600	5.95-6.25	m-w	
	Aromatic	1600 and 1475	6.25 and 6.78	m-w	
C≡C	Alkyne	2250-2100	4.44-4.76	m-w	
C=O	Aldehyde	1740-1720	5.75-5.81	s	
	Ketone	1725-1705	5.80-5.87	s	
	Carboxylic Acid	1725-1700	5.80-5.88	s	
	Ester	1750-1730	5.71-5.78	s	
	Amide	1670-1640	6.00-6.10	s	
	Anhydride	1810 and 1760	5.52 and 5.68	s	
	Acid Chloride	1800	5.56	s	
	C-O	Alcohols, Ethers, Esters, Carboxylic Acids, Anhydrides	1300-1000	7.69-10.0	s
O-H	Alcohols, Phenols				
	Free	3650-3600	2.74-2.78	m	
	H-Bonded	3500-3200	2.86-3.13	m	
	Carboxylic Acids	3400-2400	2.94-4.17	m	
N-H	Primary and Secondary Amines and Amides (stretch)	3500-3100	2.86-3.23	m	
	(bend)	1640-1550	6.10-6.45	m-s	
C-N	Amines	1350-1000	7.4-10.0	m-s	
C=N	Imines and Oximes	1690-1640	5.92-6.10	w-s	
C≡N	Nitriles	2260-2240	4.42-4.46	m	
X=C=Y	Allenes, Ketenes, Isocyanates, Isothiocyanates	2270-1950	4.40-5.13	m-s	
N=O	Nitro (R-NO <sub>2</sub> )	1550 and 1350	6.45 and 7.40	s	
S-H	Mercaptans	2550	3.92	w	
S=O	Sulfoxides	1050	9.52	s	
	Sulfones, Sulfonyl Chlorides, Sulfates, Sulfonamides	1375-1300 and	7.27-7.69 and	s	
		1200-1140	8.33-8.77	s	
C-X	Fluoride	1400-1000	7.14-10.0	s	
	Chloride	800-600	12.5-16.7	s	
	Bromide, Iodide	<667	>15.0	s	

TABLE 2-4 Base Values for Absorptions of Bonds

OH	3600 $\text{cm}^{-1}$	2.8 $\mu$	$\text{C}\equiv\text{C}$	2150 $\text{cm}^{-1}$	4.6 $\mu$
NH	3500	2.9	$\text{C}=\text{O}$	1715	5.8
CH	3000	3.3	$\text{C}=\text{C}$	1650	6.1
$\text{C}\equiv\text{N}$	2250	4.4	$\text{C}-\text{O}$	1100	9.1



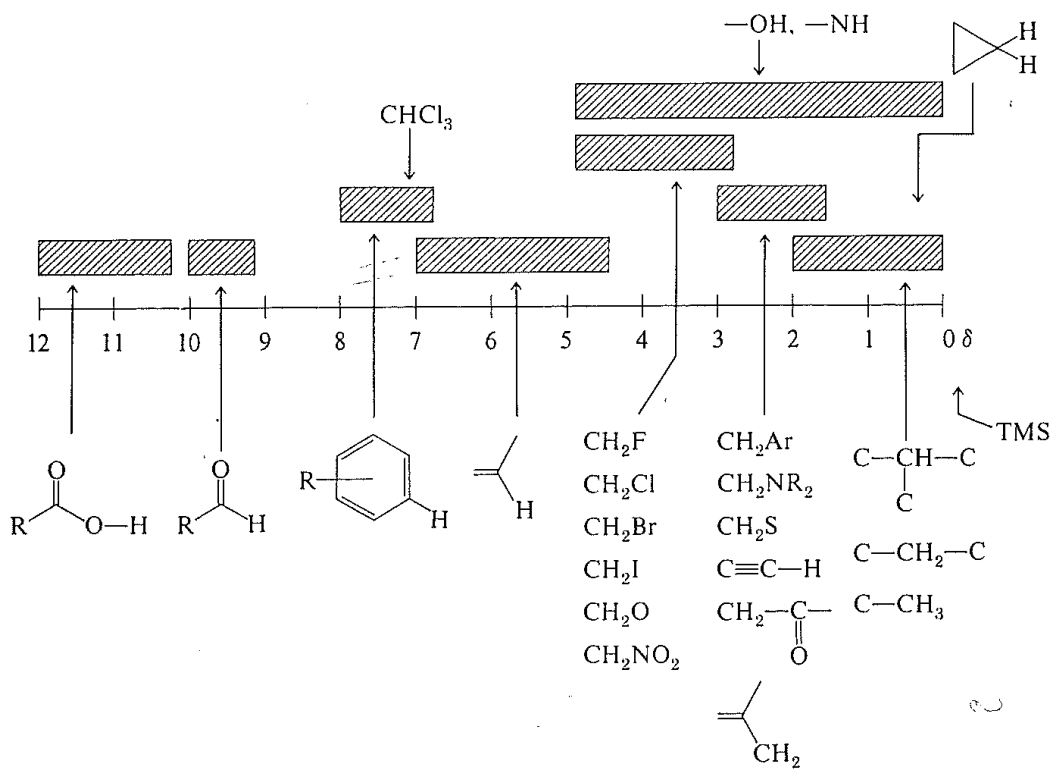
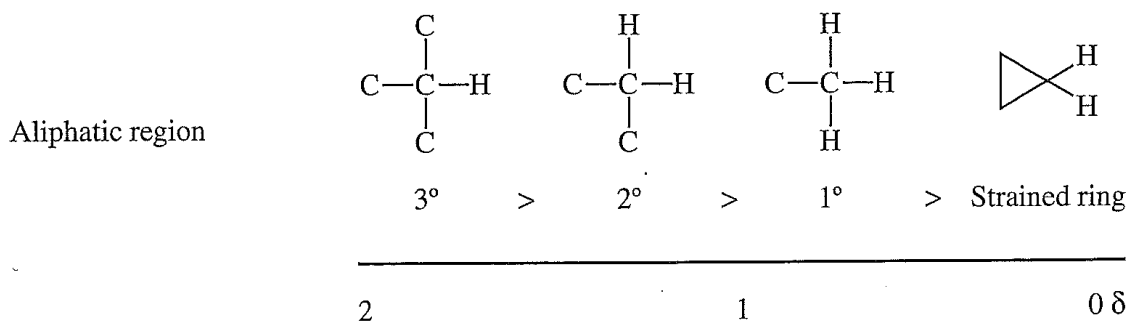


FIGURE 3.20 A simplified correlation chart for proton chemical shift values.

**Fordeling i alifatisk region (CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)**



## 13-Regel og Tabell karbon-hydrogenekvivalenter

## Vedlegg 7

13-regel:  $\frac{M}{13} = n + \frac{r}{13}$  og  $U = \frac{(n - r + 2)}{2}$

Tabell over karbon-hydrogenekvivalenter for en del atomer

Adder	Trekk fra	Adder $\Delta U$
C	H <sub>12</sub>	7
H <sub>12</sub>	C	-7
O	CH <sub>4</sub>	1
O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	2
O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	3
N	CH <sub>2</sub>	½
N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1
S	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	2
<sup>35</sup> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	3
<sup>79</sup> Br	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	-3
<sup>79</sup> Br	C <sub>5</sub> H <sub>19</sub>	4
F	CH <sub>7</sub>	2
Si	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1
P	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	2
I	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	0
I	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	7