

De vragen mogen eventueel ook in het Engels beantwoord worden

Eventueel benodigde constanten:

lichtsnelheid $c$	$3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
constante van Planck $h$	$6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$
getal van Avogadro $N$	$6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constante $k$	$1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

1.

- a. Wat wordt verstaan onder de chemische verschuiving (chemical shift)  $\delta$ ?  
Geef de definitie van  $\delta$ ; in welke eenheid wordt  $\delta$  opgegeven?
- b. Waarom hebben niet alle protonen van een verbinding dezelfde chemische verschuiving?
- c. De frequentie waarbij een NMR spectrum wordt opgenomen is evenredig met de sterkte van het magneetveld.  
Is de chemische verschuiving afhankelijk van de magneetveld sterkte?
- d. Is de spin-spin splitsing (= spin-spin koppeling)  $J$  afhankelijk van de magneetveld sterkte?
- e. Een proton A,  $H_A$ , heeft gelijke spin-spin koppelingen met 2 andere protonen M ( $H_M$ ) en X ( $H_X$ ):  $J_{AM} = J_{AX} = 10 \text{ Hz}$ .  
Schets het spectrum van proton A en geef aan hoe groot de afstand is tussen de lijnen in het multiplet van proton A.
- f. Een proton A,  $H_A$ , heeft verschillende spin-spin koppelingen met 2 andere protonen M en X:  $J_{AM} = 10 \text{ Hz}$  en  $J_{AX} = 6 \text{ Hz}$ .  
Schets het spectrum van proton A en geef aan hoe groot de afstand is tussen de lijnen in het multiplet van proton A.

2.

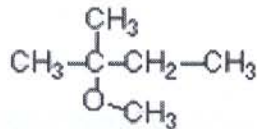
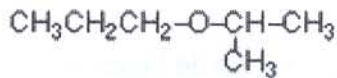
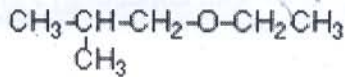
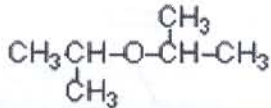
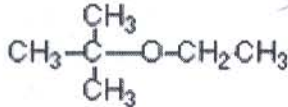
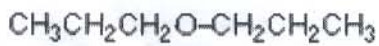
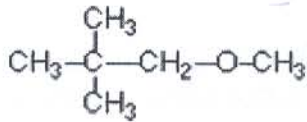
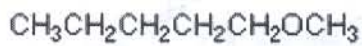
Van drie verbindingen, X, Y en Z, met molecuulformule  $C_6H_{14}O$ , zijn  $^1H$  NMR spectra opgenomen:

- Het NMR spectrum van X heeft drie verschillende singuletten.
- Het NMR spectrum van Y heeft 4 verschillende signalen: een kwartet, een triplet en twee singuletten.
- Het NMR spectrum van Z heeft met toenemende chemische verschuiving een triplet, een sextet en een triplet

De mogelijke structuren van X, Y en Z zijn hieronder gegeven.

Identificeer X, Y en Z op grond van de beschreven NMR spectra. Geef een toelichting.

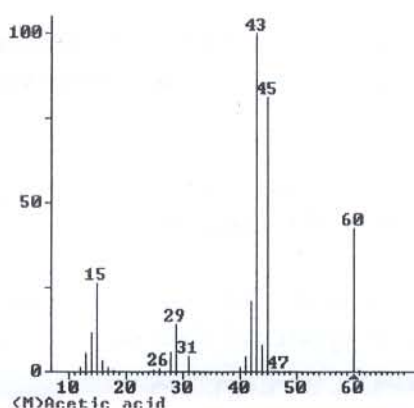
Z



- 3 Van een  $5 \times 10^{-4}$  M oplossing van de textielkleurstof Direct Red in water wordt in een standaardcuvet van 1.00 cm weglengte een absorptiespectrum van 200 tot 700 nm opgenomen.
- 3a) Geef aan wat we als referentiemonster zouden moeten gebruiken en waarom een referentiemeting noodzakelijk is. Geef minstens twee redenen
- 3b) Stel dat Direct Red een absorptiemaximum heeft bij 450 nm met een extinctiecoëfficiënt  $\epsilon$  van  $20\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Bereken de transmissie en de absorptie van deze oplossing bij 450 nm. Verwacht je dat de spectrometer in dit geval een goed absorptiespectrum zal kunnen meten? Verklaar je antwoord.
- 4a) Geef in een formule weer hoe de frekwentie van de harmonische strektrilling van een twee-atomig molecuul afhangt van de krachtskonstante van de binding en de betrokken massa's.
- 4b) Zoek in de IR tabel de N-H strekvibratie op van een aminegroep  $-\text{NH}_2$ . Bereken daaruit de krachtskonstante  $k$  van een N-H binding. Denk aan de eenheden.
- 4c) Stel dat we de verbinding gaan deutereren, hoe zal dan deze amine-band (N-D in plaats van N-H) veranderen in het IR spectrum? Geef een berekening.
- 5a) Beschrijf aan de hand van een Jablonski diagram de verschijnselen fluorescentie en fosforescentie.
- 5b) Leg uit aan de hand van dit diagram dat de verschillende banden in het fluorescentie-emissiespectrum informatie kunnen geven over de moleculaire vibraties van de grondtoestand. Met welke twee andere technieken kunnen we dergelijke vibraties ook bestuderen?
- 5c) Beschrijf en maak een schets hoe je met behulp van tijdsopgeloste detectie het fluorescentiesignaal zou kunnen scheiden van fosforescentie en van reflecties/ scattering van het excitatielicht. Aan welke eisen moet de excitatiebron voldoen om een dergelijke tijdsopgeloste detectie mogelijk te maken?
- 6) Is het opnemen van een UV-Vis absorptiespectrum van een oplossing van een onbekend medicijn erg nuttig voor identificatie? Verklaar je antwoord.

## Mass spectrometry

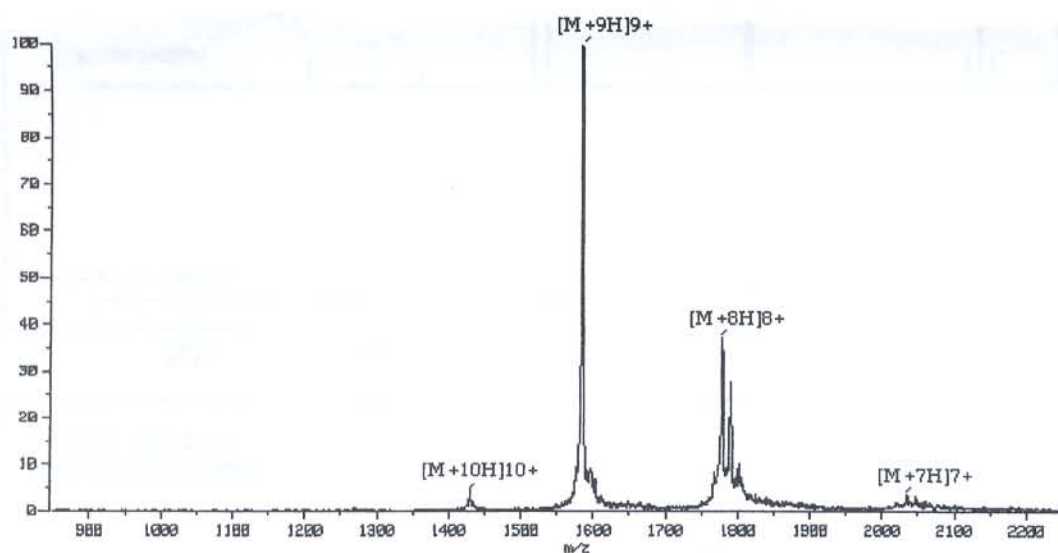
7. What is the minimum resolution necessary to separate two  $m/z$  values: 1200 and 1200.5 Da?
8. An ESI mass spectrum shows only the sodium adduct of the molecular ion. Is it possible to calculate the mass of that compound and if yes what it will be? The peak appears at  $m/z$  346 Da in positive ion mode.
9. The ion of the protonated molecule shows the following isotopic distribution: 500.25 Da, 500.5 Da and 500.75 Da ( $m/z$  values). What is the actual mass of the compound corresponding to those peaks?
10. The figure below represents the EI spectrum of acetic acid. Try to explain the most intense peaks.



## Multiple choice questions

11. Performing MALDI mass spectrometry
  - a. usually we do not analyze compounds with a mass below 700 Da
  - b. often we observe multiply charged ions
  - c. we never use matrices to help ionization
  - d. two of above answers are correct
12. Which of the ion sources are working under atmospheric pressure?
  - e. EI
  - f. CI
  - g. ESI
  - h. MALDI
13. MS/MS method
  - i. is used to identify the charge of selected MS peak
  - j. can be used only for positive charged ions
  - k. helps to get information about the structure of the analysed compound
  - l. can only be used for solid samples

14. When a reflectron is used for MALDI TOF analyses then:
- m. Sensitivity is lower, resolution is higher
  - n. Sensitivity is higher, resolution is lower
  - o. Sensitivity is higher, resolution is the same
  - p. Sensitivity is the same, resolution is higher
15. What is the charge of the ion with  $m/z=253.3$  if the mass of the compound is 763.5 Da:
- q. +3 (three protons attached)
  - r. -3 (loss of three protons)
  - s. +3 (loss of three electrons)
  - t. -3 (three electrons attached)
16. Which of the two techniques are never coupled together
- u. GC - EI/MS
  - v. LC - ESI/MS
  - w. GC - ESI/MS
  - x. LC - MALDI/MS
17. The picture below shows:
- y. mass spectrum of a compound with a mass of ca. 1437Da
  - z. ESI mass spectrum
  - aa. mass spectrum of a multiply charged compound
  - bb. answers b and c are correct



18. Propane fragments in the EI source into several peaks, for example we can detect ions with masses 15 and 29 Da. Which structures represent these observed fragments?
- cc.  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{C}_2\text{H}_5^+$
  - dd.  $\text{CH}_3^-$  and  $\text{C}_2\text{H}_5^-$
  - ee.  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{C}_2\text{H}_5^+$
  - ff.  $\text{CH}_3^-$  and  $\text{C}_2\text{H}_5^+$

## Combinatievragen: structuuropheldering m.b.v. MS, IR en NMR spectroscopie

Op de volgende 2 bladzijden staan het IR spectrum, massaspectrum en de  $^{13}\text{C}$  en  $^1\text{H}$  NMR spectra van twee organische verbindingen. Leid met behulp van deze spectra en de bijgevoegde tabellen de waarschijnlijke structuur van de verbindingen af; licht de verschillende stappen duidelijk toe.

IR: Welke functionele groepen komen op grond van het IR spectrum voor in het molecuul; ken de banden in het spectrum toe aan deze groepen.

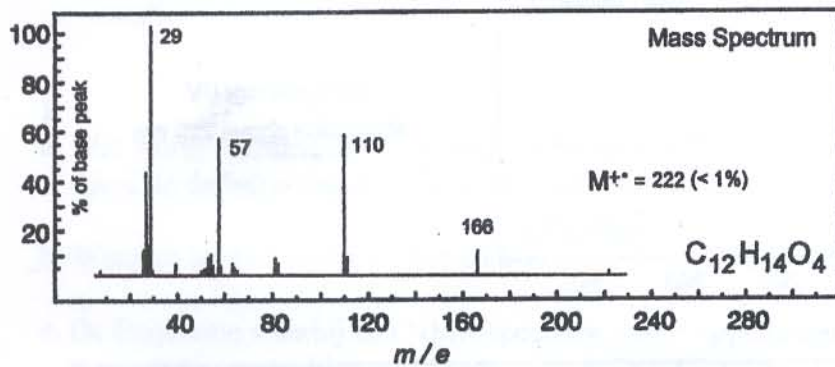
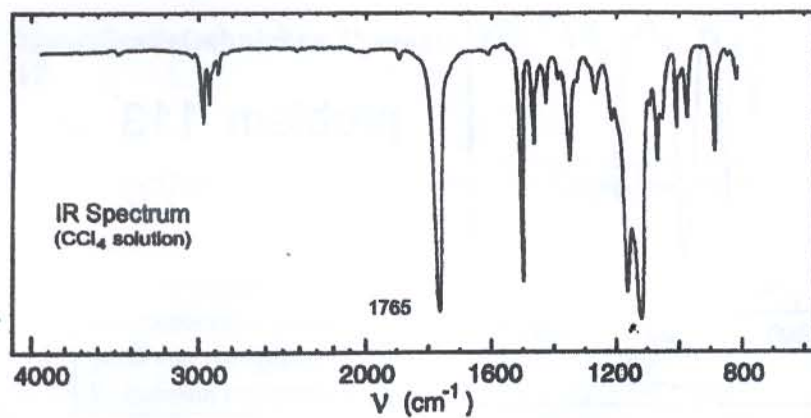
MS: Verklaar het fragmentatiepatroon en licht het achterliggende mechanisme toe.

NMR: Aan welke groepen kunnen de  $^{13}\text{C}$  kernen worden toegekend; welke groepen protonen komen voor en in welke structuur passen deze groepen op grond van de chemische verschuivingen uit de tabellen; kloppen de koppelingspatronen met de afgeleide structuur?

NB: Ook al zou je misschien op grond van één techniek de structuur al op kunnen lossen, probeer toch alle spectra zo volledig mogelijk te bespreken!!

problem 63

19

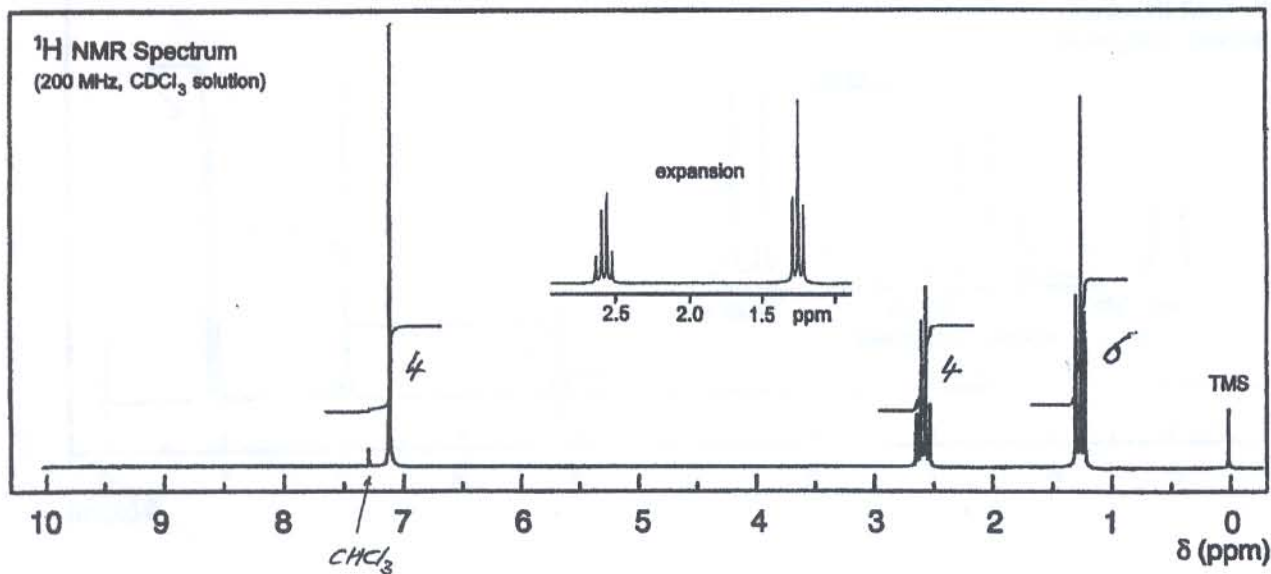
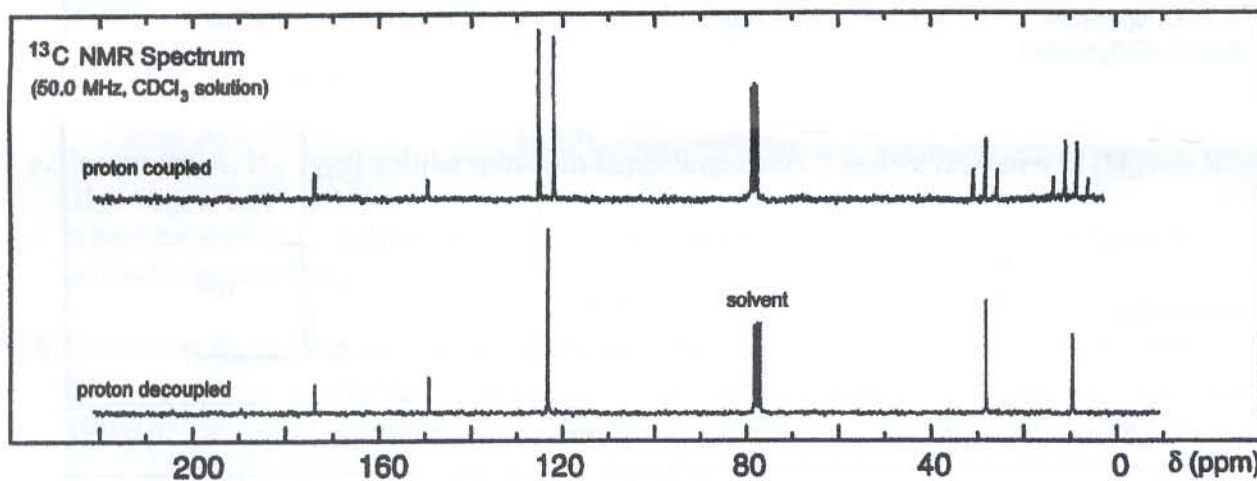


UV Spectrum

$\lambda_{\text{max}} 269 \text{ nm}$  ( $\log_{10} \epsilon 2.7$ )

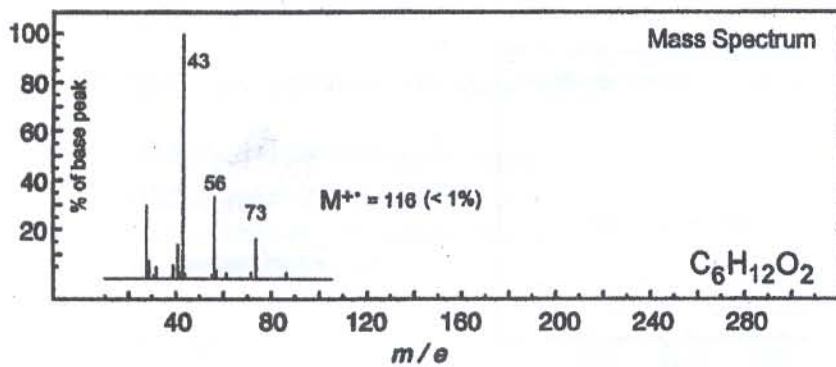
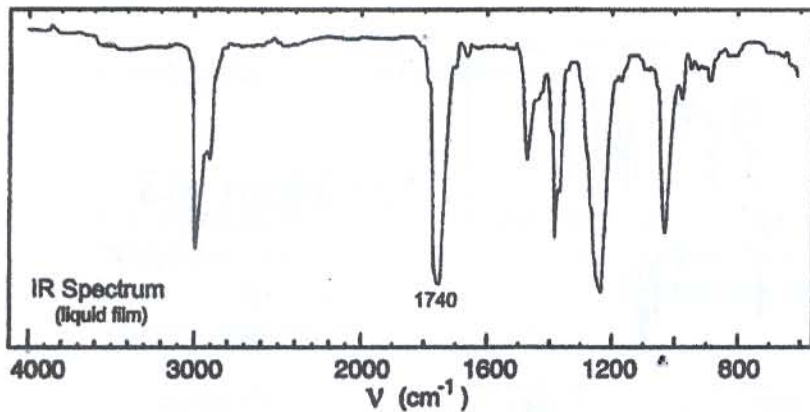
$\lambda_{\text{max}} 263 \text{ nm}$  ( $\log_{10} \epsilon 2.7$ )

solvent : methanol



problem 113

20



No significant UV  
absorption above 220 nm

