

Universitetet i Oslo

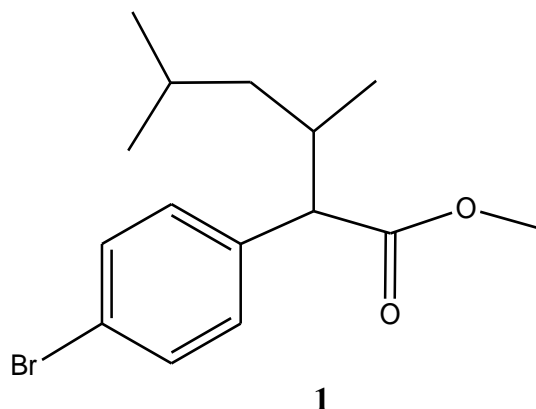
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i : KJM3000 og KJM4000.
Eksamensdag: Torsdag 2. juni 2005.
Tid for eksamen: kl. 14.30 – 17.30 (3 timer).
Oppgavesettet er på 2 sider.
Vedlegg: 3 vedlegg på hhv. 2, 3 og 3 sider.
Tillatte hjelpemidler: Lommekalkulator, linjal.

Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å svare på spørsmålene.

Ved bedømmelse vektlegges oppgavene som angitt.

Oppgave 1 (20%).



Forbindelse **1** har blitt syntetisert. Identifisering av **1** har skjedd ved hjelp av spektroskopiske teknikker. Nedenfor er gjengitt et *utvalg* av spektroskopiske data.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.64 (singlett, 3H), 3.17 (dublett, 1H), 0.96 (dublett, 3H, $J = 6.4\text{Hz}$), 0.77 (dublett, 3H, $J = 6.7\text{ Hz}$), 0.71 (dublett, 3H, $J = 6.7\text{ Hz}$).

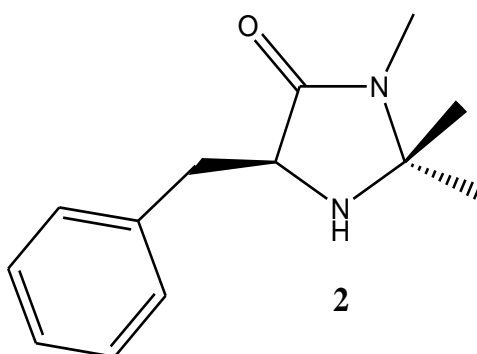
Forbindelse **1** har λ_{max} ved 210nm og ϵ -verdi på ca. 10000.

IR (neat) : 2960, 1740 cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV), m/z (relativ intensitet): 314(35), 312(35), 230(96), 228(100), 171(19), 169(20).

- Angi verdien av eksakt molekylmasse for forbindelse **1**.
- Hva er den UV-aktive kromoforen i **1** ?
- Hvilke funksjonelle grupper i **1** gir opphav til de to frekvensene i IR-spekteret ?
- Tilordne de 5 signalene i $^1\text{H-NMR}$ -spekteret og forklar kort koblingsmønsteret.
- Skriv reaksjonsligninger som viser hvordan de seks ionene i massespekteret har fremkommet.

Oppgave 2 (30%)



Spektroskopiske data for forbindelse **2** er vedlagt i vedlegg 1.

- Hvilken type informasjon får du fra et $^{13}\text{C-NMR-DEPT}$ eksperiment ?
- Gi en tilordning av signalene i $^{13}\text{C-NMR}$ spekteret og en kort forklaring.
- Gi en tilordning av signalene i $^1\text{H-NMR}$ spekteret og en kort forklaring.
- Beregn koblingskonstantene for den geminale (2J) og de to vicinale koblingene (3J) i $^1\text{H-NMR}$ spekteret.
- Hvilke funksjonelle grupper gir opphav til de oppgitt frekvensene i IR-spekteret ?
- Skriv reaksjonsligninger som viser hvordan de fem ionene i massespekteret har fremkommet.

Oppgave 3 (50%).

Identifiser forbindelsen som gir opphav til spektrene i vedlegg 2. Gi en tilordning av signalene i $^{13}\text{C-}$ og $^1\text{H-NMR}$ spektrene og gi en kortfattet forklaring. Skriv reaksjonsligninger som gjør rede for følgende m/z verdier i massespekteret: 152, 151, 150, 134, 120. Betingelser for opptak av massespekteret : EI, 70 eV.

Vedlegg 1 (2 sider).

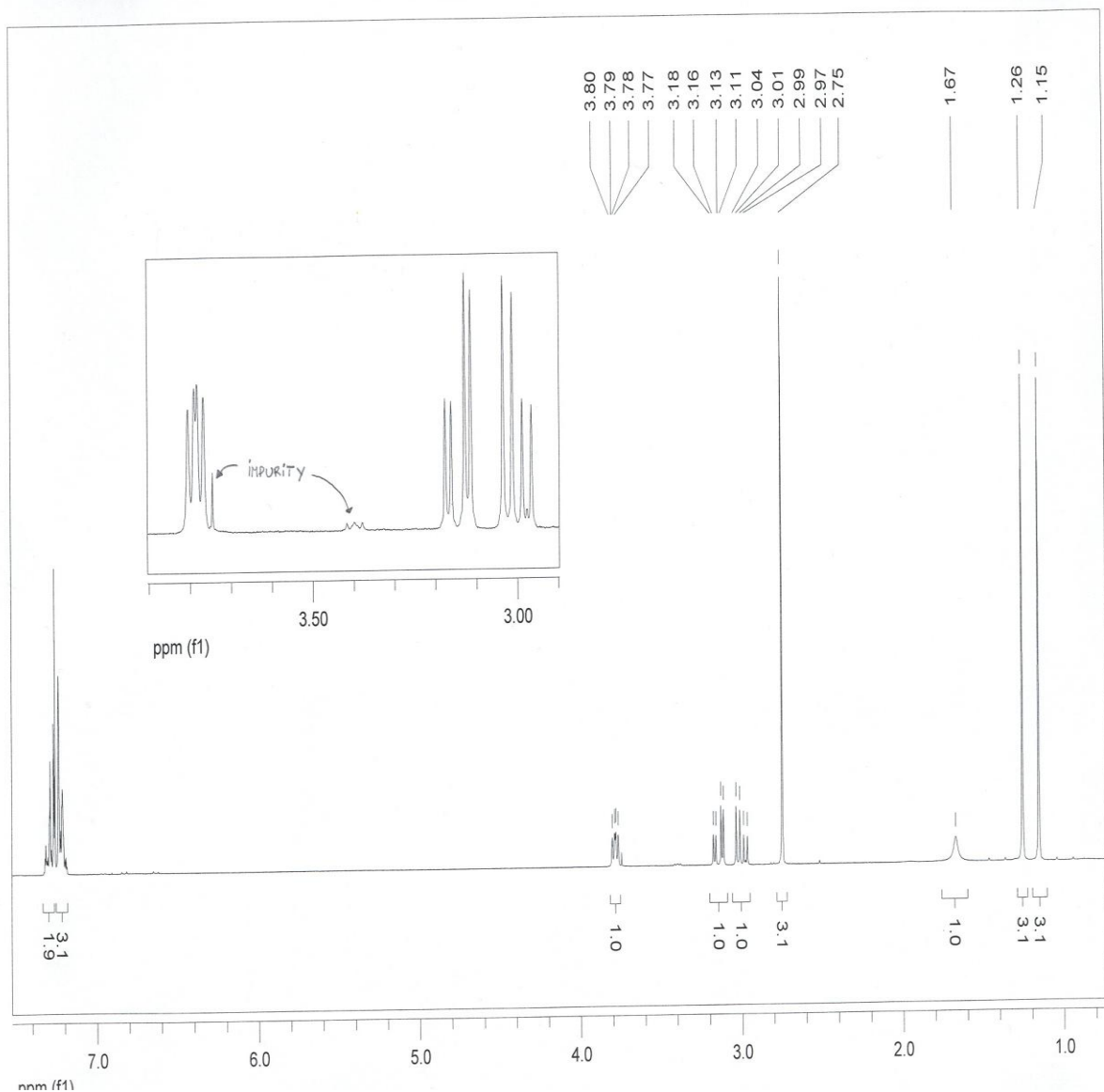
Både ^{13}C -NMR og ^1H -NMR spekteret er tatt opp på et 300 MHz instrument med CDCl_3 som solvent . Referanse: 77.0 (^{13}C) og 7.26 (^1H) ppm.

Når prøven ristes med D_2O , forsvinner signalet ved 1,67 ppm i ^1H -NMR spekteret.

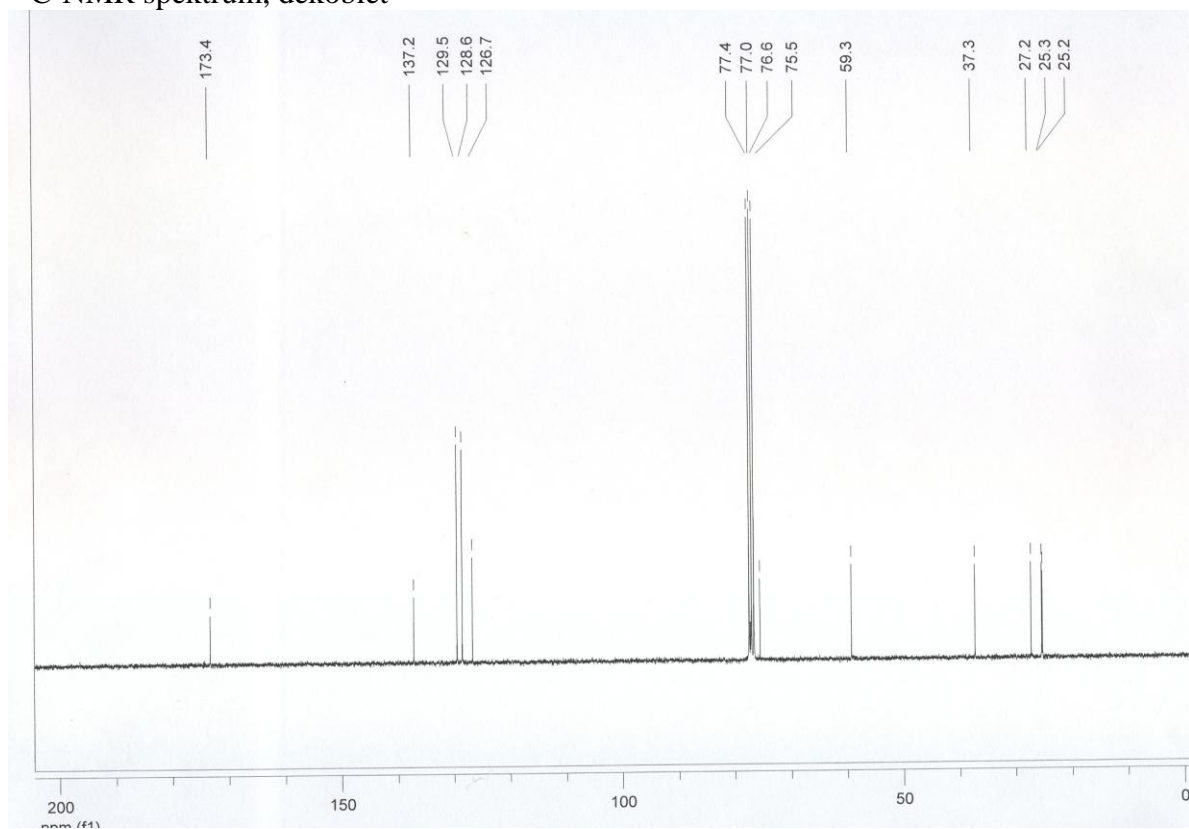
IR (neat): 3327 (m), 3062 (m), 2976 (s), 1686 (s) cm^{-1} .

Betingelser for opptak av massespektrum : EI, 70 eV, m/z (relativ intensitet): 218 (1), 203 (22), 127 (100), 91 (11), 65 (3).

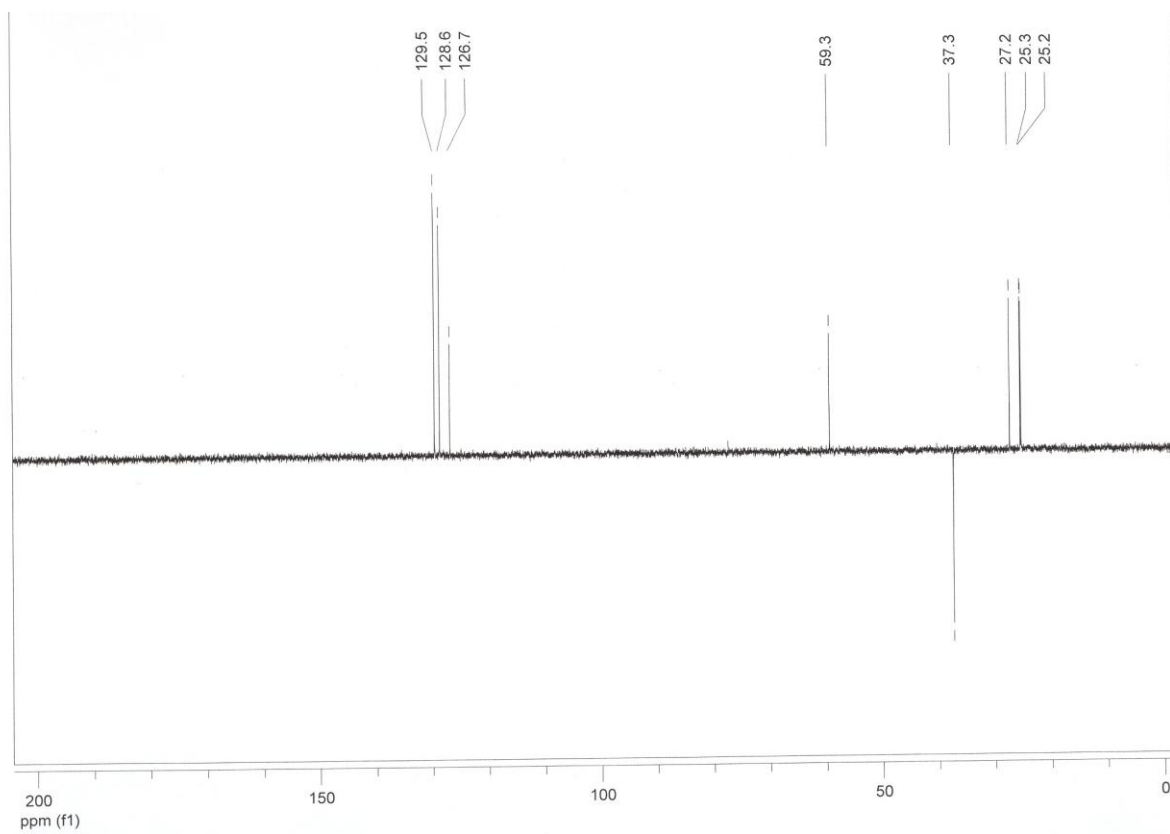
^1H -NMR



^{13}C -NMR spektrum, dekoblet



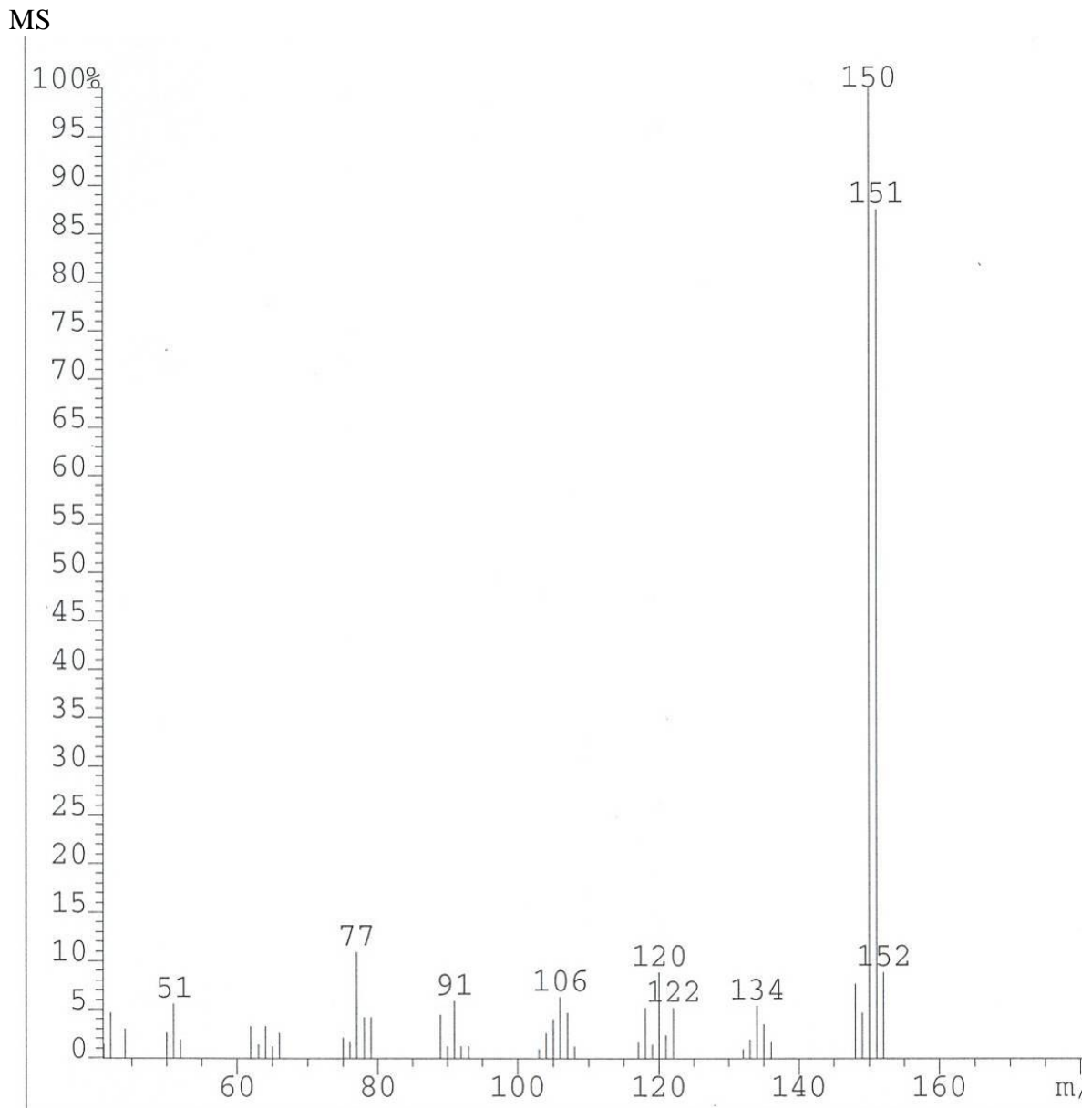
^{13}C -NMR-DEPT spektrum. CH og CH_3 opp, CH_2 ned.



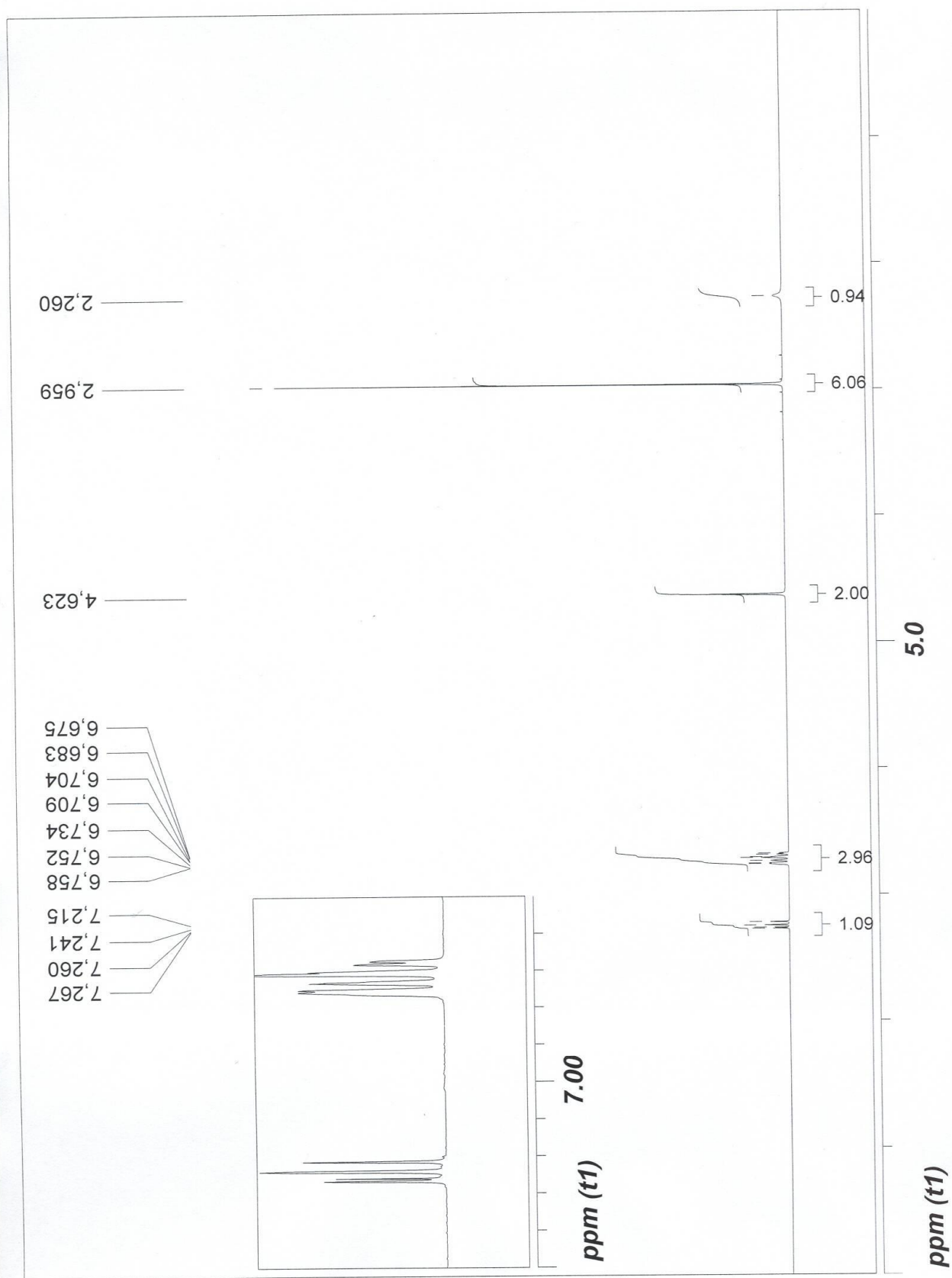
Vedlegg 2 (3 sider)

Grunnstoffanalyse : C 71,49 %, H 8,67 %, N 9,26 %.

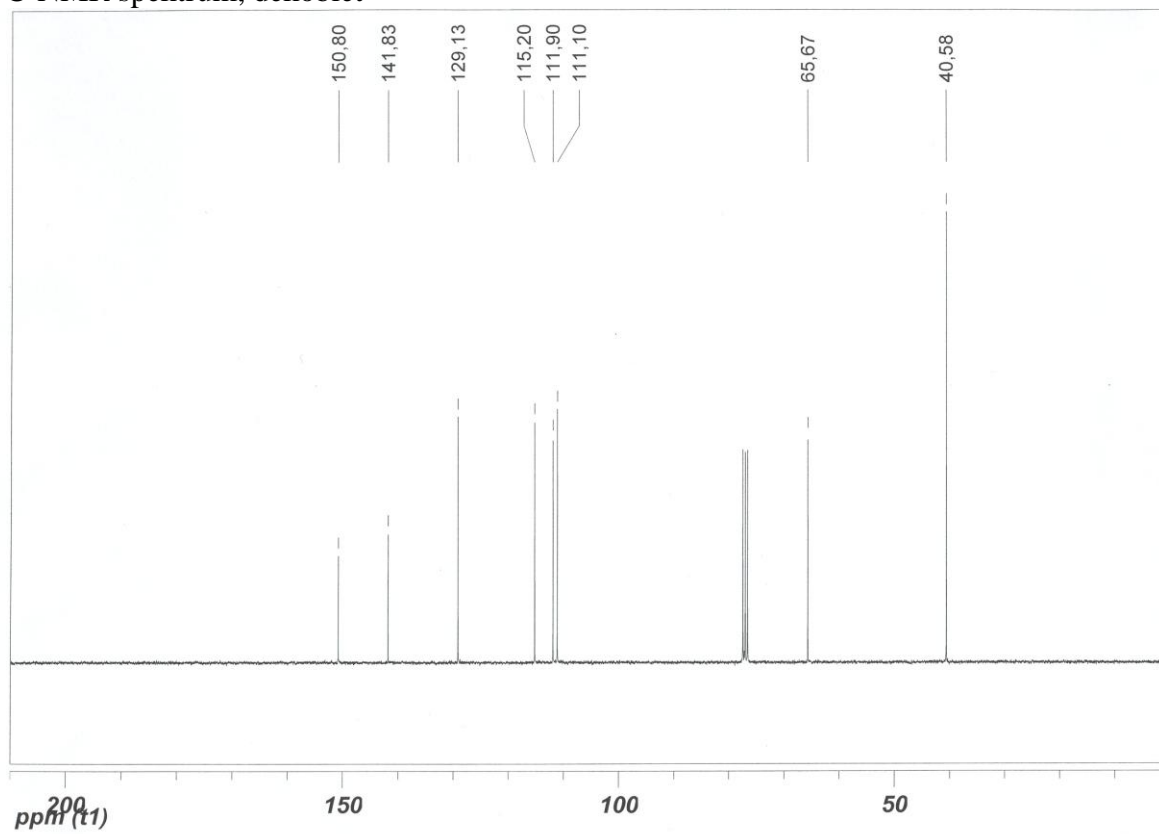
NMR-spektrene er opptatt med CDCl_3 som solvent. Referanse: 77.0 (^{13}C) og 7.26 (^1H) ppm.



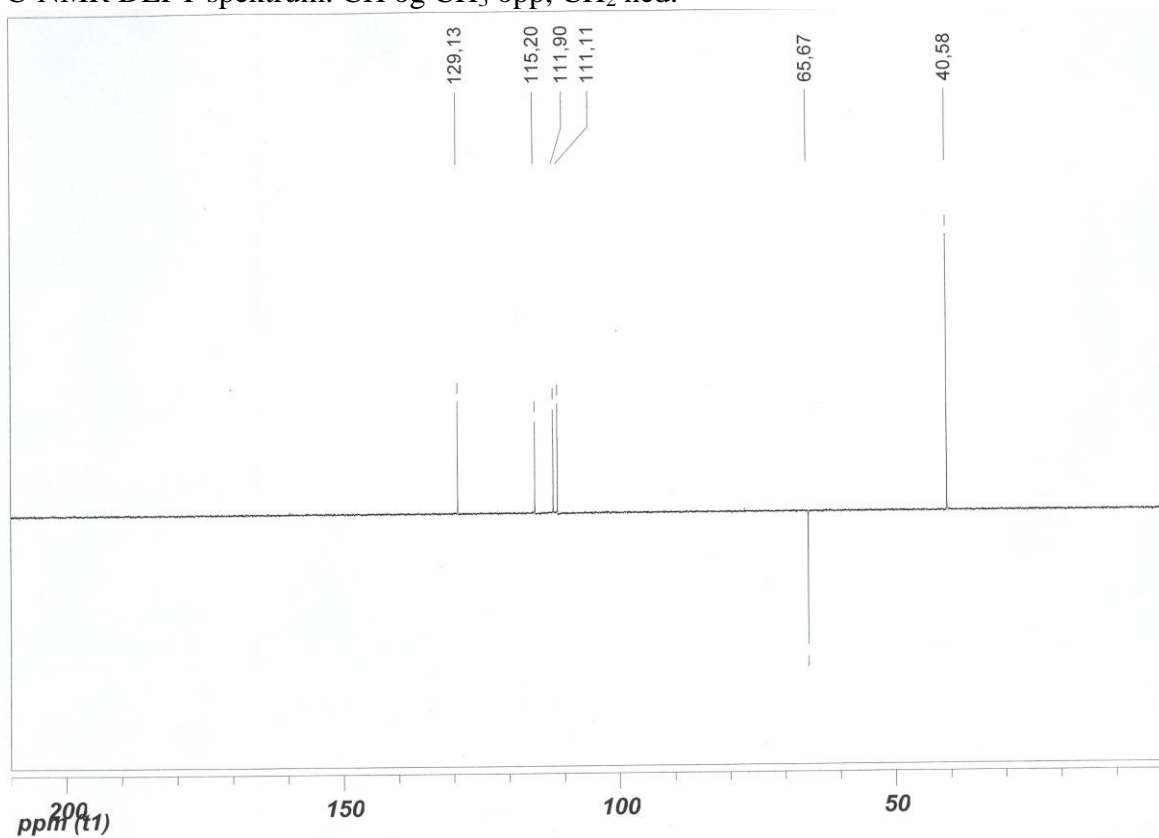
¹H-NMR



^{13}C -NMR spektrum, dekoblet



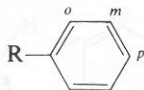
^{13}C -NMR DEPT spektrum. CH og CH_3 opp, CH_2 ned.



Vedlegg 3 (3 sider)

Tabellen kan brukes både til mono- og disubstituert bensener.

Estimation of proton chemical shifts in substituted benzenes



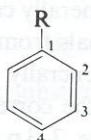
$$\delta_{\text{H}} = 7.27 + \sum z_i$$

Table 3.25 Substituent constants for Eq. 3.21

	R	z_{ortho}	z_{meta}	z_{para}
C	H—	0	0	0
	Me—	-0.20	-0.12	-0.22
	Et—	-0.14	-0.06	-0.17
	Pr ⁱ —	-0.13	-0.08	-0.18
	Bu ^t —	0.02	-0.08	-0.21
	H ₂ NCH ₂ — or HOCH ₂ —	-0.07	-0.07	-0.07
	ClCH ₂ —	0.00	0.00	0.00
	F ₃ C—	0.32	0.14	0.20
	Cl ₃ C—	0.64	0.13	0.10
	CH ₂ =CH—	0.06	-0.03	-0.10
	Ph—	0.37	0.20	0.10
	OHC—	0.56	0.22	0.29
	MeCO—	0.62	0.14	0.21
	H ₂ NCO—	0.61	0.10	0.17
	HO ₂ C—	0.85	0.18	0.27
	MeO ₂ C—	0.71	0.1	0.21
	ClCO—	0.84	0.22	0.36
	HC≡C—	0.15	-0.02	-0.01
	N≡C—	0.36	0.18	0.28
N	H ₂ N—	-0.75	-0.25	-0.65
	Me ₂ N—	-0.66	-0.18	-0.67
	AcNH—	0.12	-0.07	-0.28
	O ₂ N—	0.95	0.26	0.38
O	HO—	-0.56	-0.12	-0.45
	MeO—	-0.48	-0.09	-0.44
	AcO—	-0.25	0.03	-0.13
Hal	F—	-0.26	0.00	-0.04
	Cl—	0.03	-0.02	-0.09
	Br—	0.18	-0.08	-0.04
	I—	0.39	-0.21	0.00
Other	Me ₃ Si—	0.22	-0.02	-0.02
	(MeO) ₂ P(=O)—	0.48	0.16	0.24
	MeS—	0.37	0.20	0.10

Tabellen kan brukes både til mono- og disubstituert bensener.

Estimation of ^{13}C chemical shifts in substituted benzenes



$$\delta_{\text{C}} = 128.5 + \sum z_i \quad (3)$$

Table 3.14 Substituent constants z for Eq. 3.17

Substituent R		z_1	z_2	z_3	z_4
C	H—	0	0	0	0
	Me—	9.3	0.6	0.0	-3.1
	Et—	15.7	-0.6	-0.1	-2.8
	Pr ⁿ —	14.2	-0.2	-0.2	-2.8
	Pr ⁱ —	20.1	-2.0	0.0	-2.5
	Bu ^t —	22.1	-3.4	-0.4	-3.1
	ClCH ₂ —	9.1	0.0	0.2	-0.2
	HOCH ₂ —	13.0	-1.4	0.0	-1.2
	CH ₂ =CH—	7.6	-1.8	-1.8	-3.5
	Ph—	13.0	-1.1	0.5	-1.0
	HC≡C—	-6.1	3.8	0.4	-0.2
	OHC—	9.0	1.2	1.2	6.0
	MeCO—	9.3	0.2	0.2	4.2
	RO ₂ C—	2.1	1.2	0.0	4.4
	NC—	-16.0	3.5	0.7	4.3
N	H ₂ N—	19.2	-12.4	1.3	-9.5
	Me ₂ N—	22.4	-15.7	0.8	-11.8
	AcNH—	11.1	-16.5	0.5	-9.6
	O ₂ N—	19.6	-5.3	0.8	6.0
O	HO—	26.9	-12.7	1.4	-7.3
	MeO—	30.2	-14.7	0.9	-8.1
	AcO—	23.0	-6.4	1.3	-2.3
Hal	F—	35.1	-14.3	0.9	-4.4
	Cl—	6.4	0.2	1.0	-2.0
	Br—	-5.4	3.3	2.2	-1.0
	I—	-32.3	9.9	2.6	-0.4
Other	Me ₃ Si—	13.4	4.4	-1.1	-1.1
	Ph ₂ P—	8.7	5.1	-0.1	0.0
	MeS—	9.9	-2.0	0.1	-3.7

Table 4.3 Atomic weights and approximate natural abundance of some isotopes

<i>Isotope</i>	<i>Atomic weight</i> (¹² C = 12.000 000)	<i>Natural abundance</i> (%)
¹ H	1.007 825	99.985
² H	2.014 102	0.015
¹² C	12.000 000	98.9
¹³ C	13.003 354	1.1
¹⁴ N	14.003 074	99.64
¹⁵ N	15.000 108	0.36
¹⁶ O	15.994 915	99.8
¹⁷ O	16.999 133	0.04
¹⁸ O	17.999 160	0.2
¹⁹ F	18.998 405	100
²⁸ Si	27.976 927	92.2
²⁹ Si	28.976 491	4.7
³⁰ Si	29.973 761	3.1
³¹ P	30.973 763	100
³² S	31.972 074	95.0
³³ S	32.971 461	0.76
³⁴ S	33.967 865	4.2
³⁵ Cl	34.968 855	75.8
³⁷ Cl	36.965 896	24.2
⁷⁹ Br	78.918 348	50.5
⁸¹ Br	80.916 344	49.5
¹²⁷ I	126.904 352	100