

Universitetet i Oslo

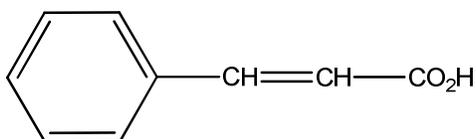
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i :	KJM3000 og KJM4000.
Eksamensdag:	Torsdag 3. juni 2010.
Tid for eksamen:	kl. 14.30 – 17.30 (3 timer).
Oppgavesettet er på 2 sider.	
Vedlegg:	3 vedlegg på hhv. 1, 2 og 2 sider.
Tillatte hjelpemidler:	Lommekalkulator, linjal og molekylbyggesett

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

Ved bedømmelse vektlegges oppgavene som angitt.

Oppgave 1 (20%)

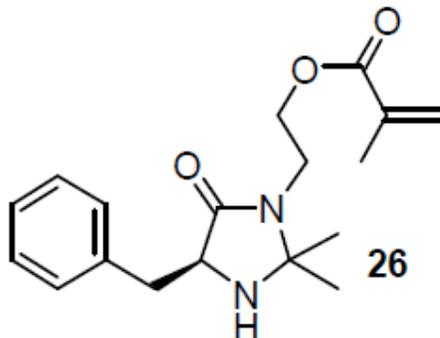


1

Strukturen til kanelsyre er vist i figur 1. Det finnes 6 mulige isomere av hydroksi-kanelsyre. Tegn strukturen til alle seks isomere.

- Forklar kort hvordan kan du bestemme om **1** har en *cis* eller *trans* dobbelbinding vha ^1H -NMR.
- Bestem hvilken av isomerene som har følgende ^1H -NMR data: $\delta = 7.53$ (d, 1H, $J = 16$ Hz), 7.23 (t, 1H, $J = 8$ Hz), 7.12 (d, 1H, $J = 8$ Hz), 7.04 (d, 1H, $J = 3.6$ Hz), 6.85 (dd, 1H, $J = 8$ og 3.6 Hz), 6.44 (d, 1H, $J = 16$ Hz). Signalene for syre-protonet og OH-protonet er ikke relevant i dette tilfellet og er utelatt. Begrunn kort ditt forslag til struktur ved blant annet å kommentere symmetri, kjemisk skift og koblingskonstanter.

Oppgave 2 (30%)



Spektroskopiske data for forbindelse **26** er vedlagt i vedlegg 2.

- Gi en tilordning av signalene i ^{13}C -NMR spekteret og en kortfattet forklaring.
- Gi en tilordning av signalene i ^1H -NMR spekteret og en kortfattet forklaring.

Oppgave 3 (50%).

- Identifiser forbindelsen som gir opphav til spektrene i vedlegg 3. Gi en så fullstendig tilordning av signalene i ^{13}C - og ^1H -NMR spektrene som mulig og gi en kortfattet forklaring. Grunnstoff analyse: C 75.0 %, H 6.25%. Et HR-MS spekter ga $m/z = 256.1099$ for molekylionet. IR: 3100 (m), 2930 (s), 1740 (s), 1715 (s). UV: $\epsilon = 13000$ (222 nm) og 6000 (275 nm). Skriv reaksjonsligninger med piler som gjør rede for følgende verdier i massespekteret: 157, 156, 169, 168, 142, 141, 115.
- Forbindelsen foreligger ca. 10% på en isomer form. Det gir opphav til flere (små) toppe i både ^{13}C - og ^1H -NMR spekteret. Tegn den isomere forbindelsen og gjør rede for toppene ved 12.3 (s, 0.1H), 4.77 (s, 0.1H) og 3.98 (s, 0.2H) i ^1H -NMR spekteret.

Vedlegg 1 / Attachment 1

Table 4.3 Atomic weights and approximate natural abundance of some isotopes

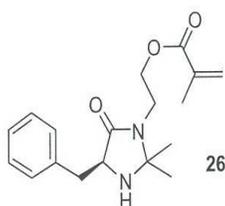
<i>Isotope</i>	<i>Atomic weight</i> (¹² C = 12.000 000)	<i>Natural abundance</i> (%)
¹ H	1.007 825	99.985
² H	2.014 102	0.015
¹² C	12.000 000	98.9
¹³ C	13.003 354	1.1
¹⁴ N	14.003 074	99.64
¹⁵ N	15.000 108	0.36
¹⁶ O	15.994 915	99.8
¹⁷ O	16.999 133	0.04
¹⁸ O	17.999 160	0.2
¹⁹ F	18.998 405	100
²⁸ Si	27.976 927	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

Vedlegg 2 / Attachment 2

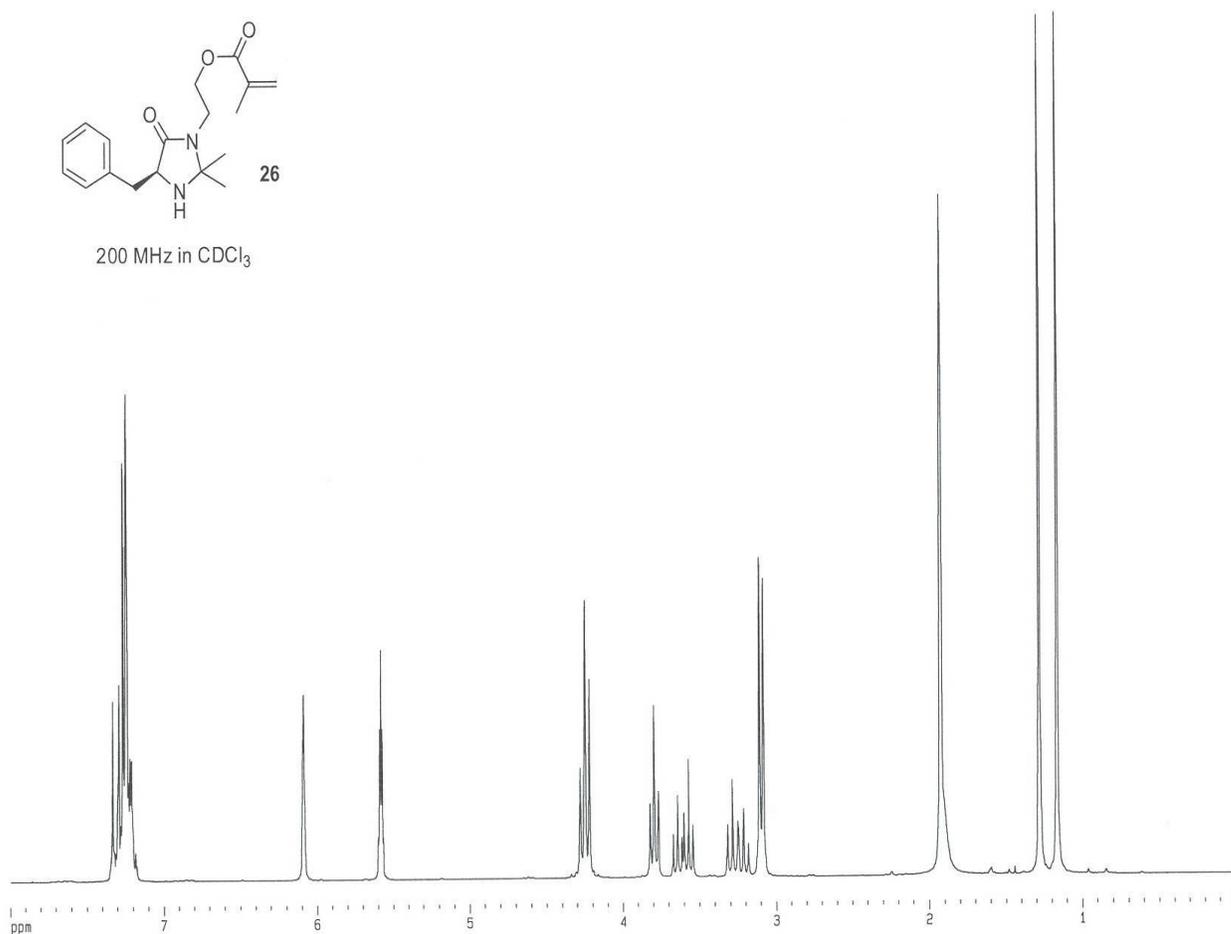
Både ^{13}C -NMR spekteret og ^1H -NMR spekteret er tatt opp på et 200 MHz instrument med CDCl_3 som solvent.

Når prøven ristes med D_2O reduseres integralet fra 4 til 3 i signalet ved 1.9 ppm i ^1H -NMR spekteret.

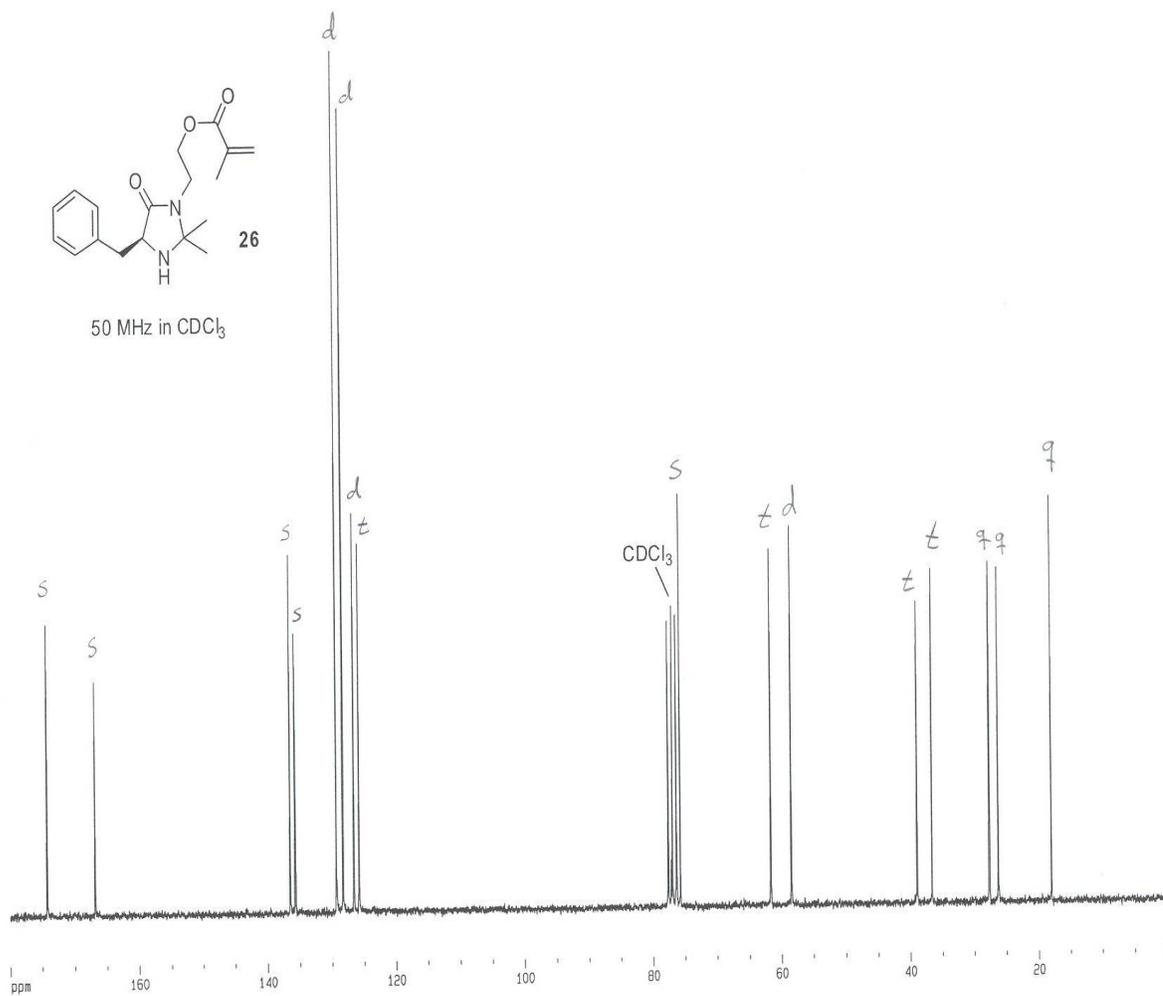
^1H NMR (200MHz, CDCl_3): δ = 1.17 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.86-1.95 (m, 4H), 3.10 (d, 2H, J = 5.4 Hz), 3.25 (dt, 1H, J = 14.3 Hz and 6.6 Hz), 3.61 (dt, 1H, J = 14.3 Hz and 5.7 Hz), 3.80 (t, 1H, J = 5.4 Hz), 4.19-4.32 (m, 2H), 5.58 (quint, 1H, J = 1.2 Hz), 6.09 (m, 1H), 7.17-7.35 (m, 5H) ppm.



200 MHz in CDCl_3

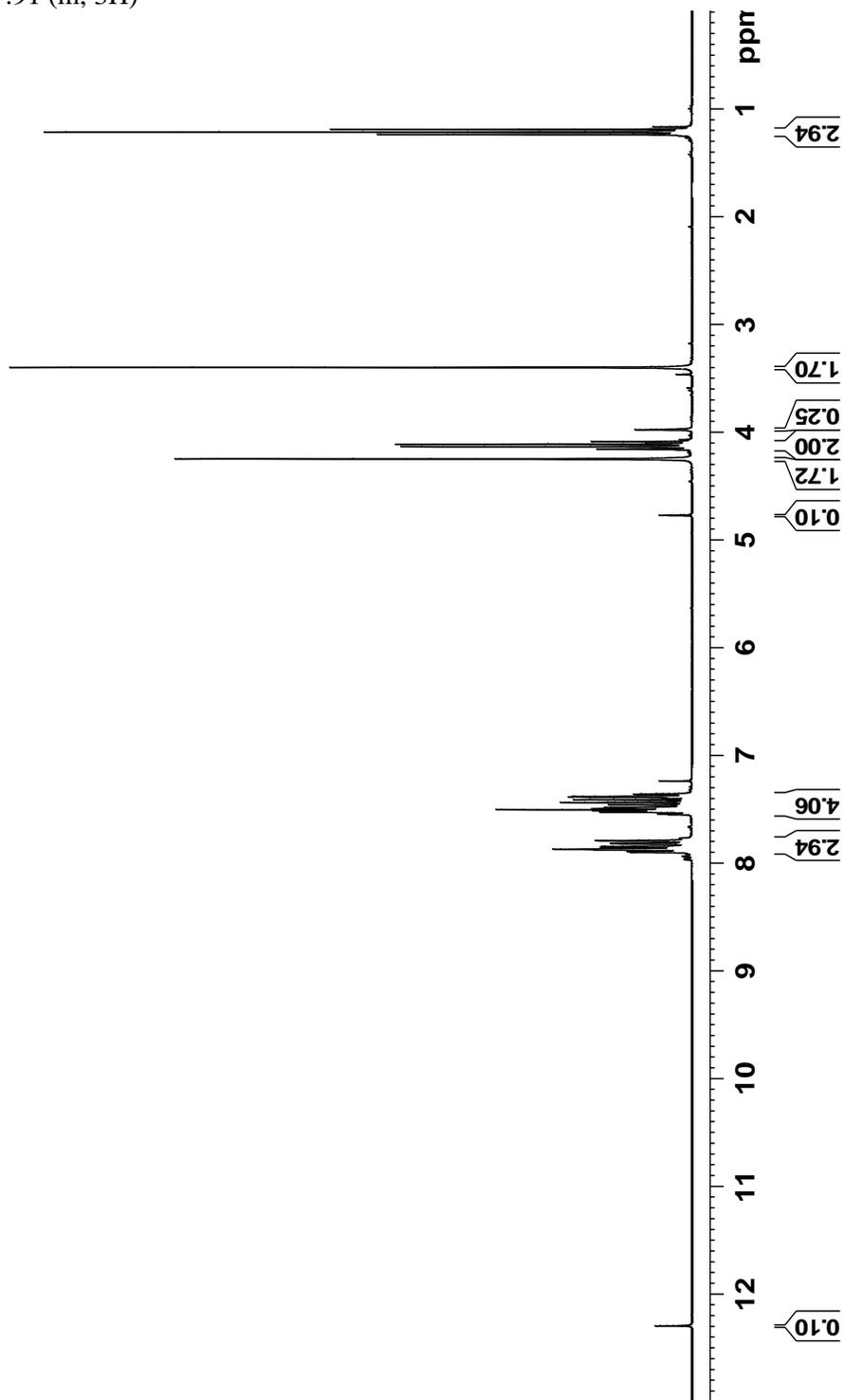


^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.1, 26.3, 27.7, 36.7, 39.0, 58.5, 61.7, 75.8, 125.8, 126.7, 128.3, 129.3, 135.7, 136.5, 166.9, 174.3$ ppm.

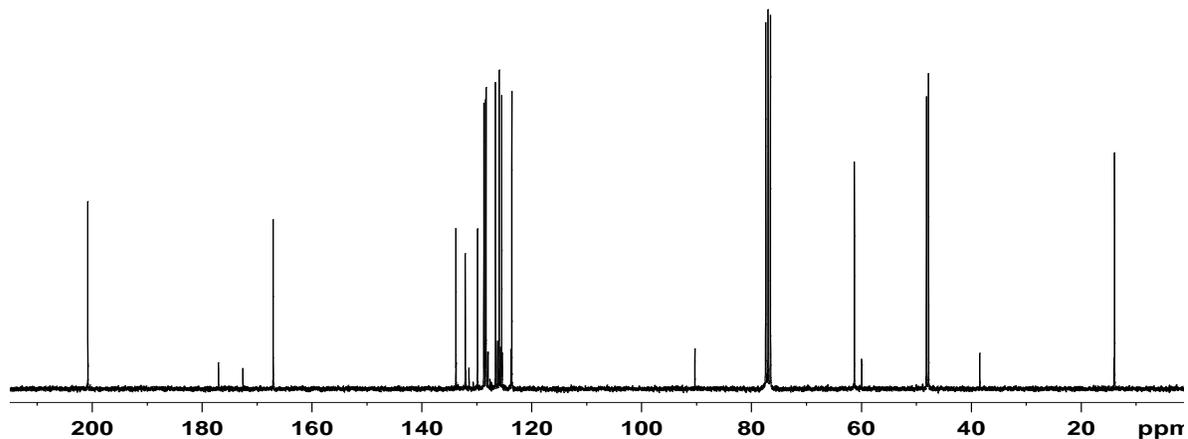


Vedlegg 3 / Attachment 3

300 MHz; CDCl₃): δ 1.22 (t, 3H, $J=7.1$ Hz), 3.40 (s, 2H), 4.12 (q, 2H, $J=7.1$ Hz), 4.25 (s, 2H), 7.35-7.56 (m, 4H), 7.79-7.91 (m, 3H)



$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz; CDCl_3): δ 13.9 (q), 47.8 (t), 48.2 (t), 61.3 (t), 123.6 (d), 125.5 (d), 125.9 (d), 126.6 (d), 128.3 (d), 128.4 (d), 128.7 (d), 129.9 (s), 132.1 (s), 133.8 (s), 173.0 (s), 201.2 (s).



MS: EI, 70eV.

