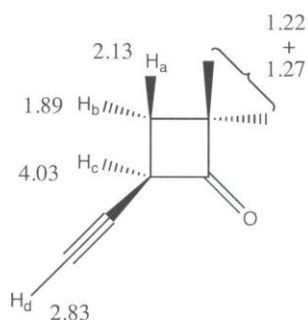


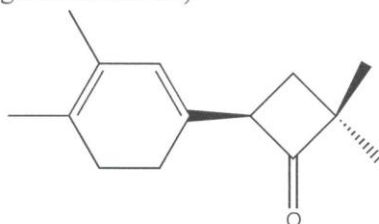
KJM3000 vår 2012 Løsningsforslag

Oppgave 1

- a. Forbindelse **I** er et syklobutanon. Vi antar at fire-ringen er tilnærmet plan. Da kan vi sette opp følgende argumentasjon: De to metylgruppene kommer selvsagt som singletter med integral på 3H. Men eksakt hvilken som peker opp og hvilken som peker ned er vanskelig å fastslå; derfor settes de bare opp sammen (vi godtar mao. svar som angir hvilken som helst verdi for hver av disse to). De to protonene på CH₂-gruppa kommer med lavest mulig skift og vil begge to være en dd med hhv. én *geminal* kobling og én *vicinal* kobling. Det må da være de to protonene som kommer ved hhv. 1.89 og 2.13 ppm. Den geminale koblingen er da 9.0 Hz. Det ene protonet vil være tilnærmet "eclipsed" med protonet ved siden av karbonylgruppa (H_b med H_c) og tetraedervinkelen mellom disse vil da være ca. 0°. Karplus regel sier da at koblingen her skal være ganske stor, og det må da være protonet som kommer ved 1.89 ppm som er H_b og har en kobling på *J* 7.5 Hz. H_a må da være protonet som kommer ved 2.13 ppm. Dette får dessuten en vinkel på ca. 120° med H_c og skal da ha en relativt liten koblingskonstant (fortsatt i følge Karplus regel). Og det ser vi stemmer siden denne koblingen er på *J* 3.5 Hz. Alkynprotonet H_d kommer ved 2.83 ppm og har en "long range" kobling til H_c på *J* 2.5 Hz. Da ser vi at H_c må være protonet som kommer ved 4.03 ppm. I prinsippet skulle dette vært en ddd. Men i praksis ser vi denne bare som en multipllett. At skiftet kommer såpass høyt er kombinasjonen av at dette er ved siden av en karbonyl-gruppe og en alkyn-gruppe.



- b. Vi ser at vi har en kromofor (merket med rødt) i form av et konjugert 1,3-dien (NB! Merk at karbonyl-gruppa ikke er konjugert med dienet!).



Siden dette dienet er homoannulært i en 6-ring (*s-cis*) og har 5 alkylsubstituent, blir regnestykket relativt enkelt for denne:

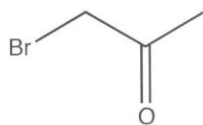
$$\lambda_{\max} = 253 \text{ nm} + 5 \times 5 \text{ nm} = \underline{278 \text{ nm}}$$

Vi godtar omtrentlige svar for ϵ_{\max} som vi må ta fra lignende forbindelser. Alle svar fra 10 000 - 20 000 godtas.

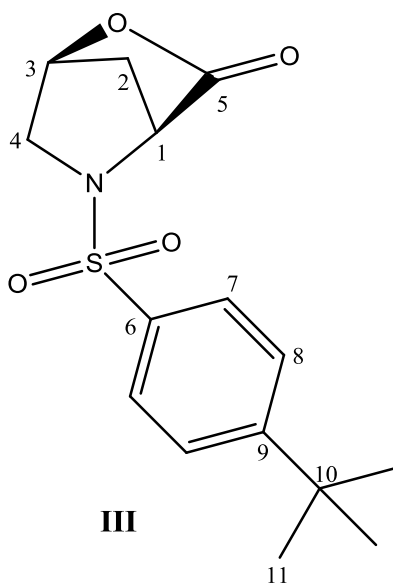
- c. Vi identifiserer umiddelbart dette som en forbindelse som har brom ut i fra at vi har "doble" topper skilt med to masse-enheter og at de er jevnstore. Vi ser de ved hhv. 136/138, 121/123 og 93/95 som da alle må være fragmenter som fortsatt inneholder et Br-atom. Vi ser videre at avspaltningen til 121/123 er -15 og altså en CH₃-gruppe. Videre kan vi legge merke til at 136/138 - 93/95 = 43 som er det samme som hovedtoppen i spekteret. (mao. får vi ladningen fordelt på begge de to fragmentene ved denne fragmenteringen, men det ene fragmentet stabiliserer den positive ladningen bedre enn det andre). Fragmentet 93/95 inneholder som sagt brom som jo selv har atomvekt 79/81. Altså er det en masse enhet på 14 som er forskjellen her og vi kan nå sette opp følgende to fragmenter:



Disse to fragmentene er da på hhv. 15 og 93/95 masse-enheter. Altså mangler vi 28. Dette vil stemme med en karbonyl-gruppe (C=O). Ved å samtidig se at hovedtoppen er på 43 som kan være CH₃-C=O (dette gir jo et spesielt stabilt kation), ser vi at puslespillet faller på plass:



Oppgave 2

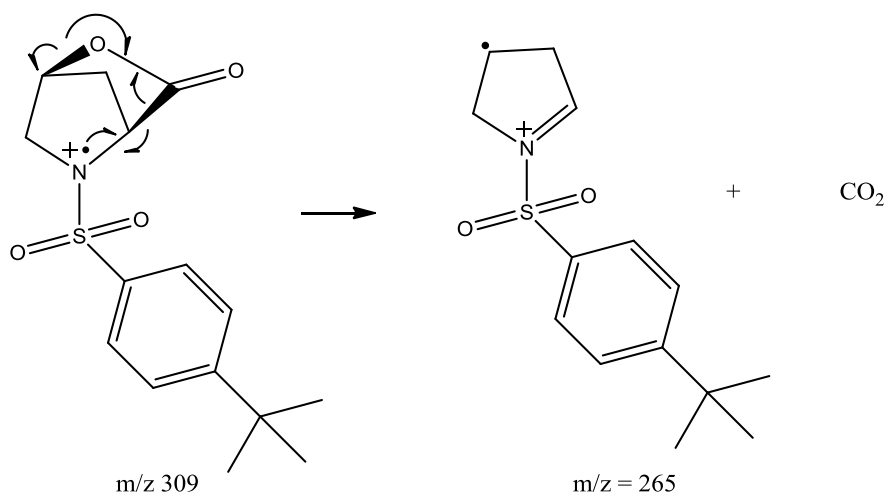


a)

Atom	$\delta(\text{ppm})$ ^1H -NMR	Mult, J (Hz)	Integral	$\delta(\text{ppm})$ ^{13}C -NMR	Type C
1	4.45	s	1	59.4	CH
2	1.94 og 2.14	d, $^2J = 12$ Hz	1 + 1	39.3	CH ₂
3	4.97	s	1	78.5	CH
4	3.22 og 3.58	d, $^2J = 8$ Hz	1 + 1	50.8	CH ₂
5				169.5	C=O
6				157.4	C
7	7.70	d, $^3J = 8$ Hz	2	127.8	CH
8	7.46	d, $^3J = 8$ Hz	2	126.1	CH
9				133.6	C
10				35.3	C
11	1.27	s	9	31.0	CH ₃

b)

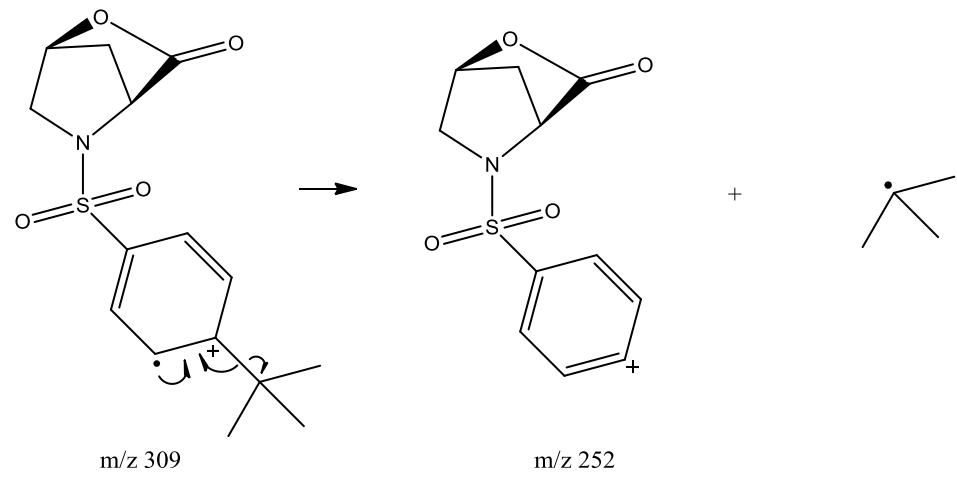
$m/z = 265$:



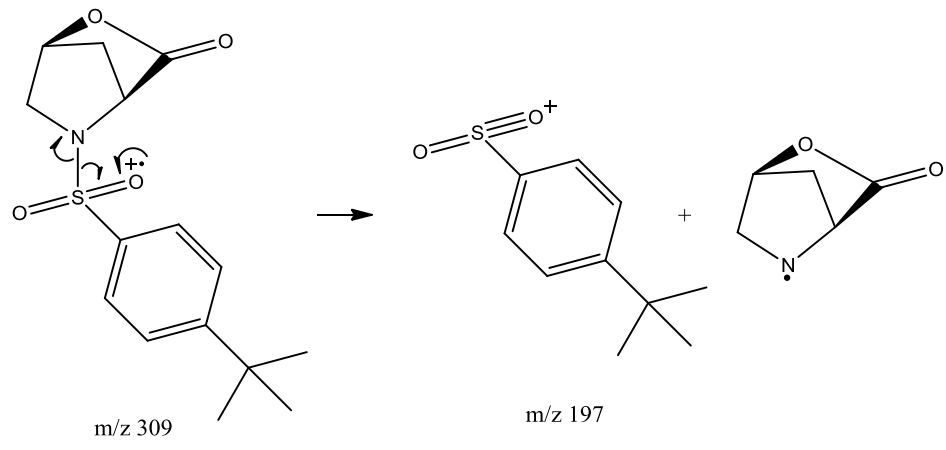
$m/z = 266$: Intensiteten passer for samme fragmentering som $m/z = 265$ med ^{13}C isotop.

$m/z = 267$: Intensiteten passer for samme fragmentering som $m/z = 265$ med ^{34}S isotop.

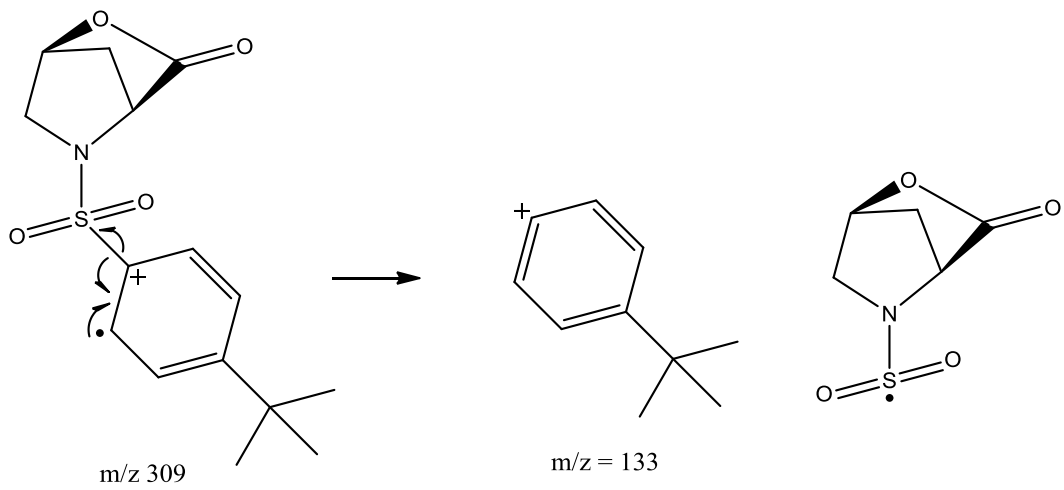
m/z = 252:



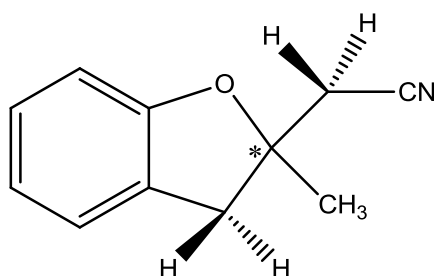
m/z = 197:



m/z = 133:



Oppgave 3

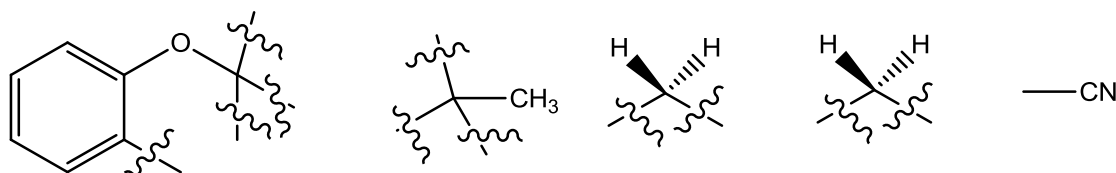


EA/MS: C: $76.28/12.01 = 6.35$. H: $6.40/1.008 = 6.34$. N: $8.09/14.007 = 0.57$. Det gir C:H:N = 11:11:1. Samlet: $11 \times 12 + 11 + 14 = 157$. Det gir en rest på 16 som passer med 1 oksygen. Summeformel: $C_{11}H_{11}ON$ som gir $(24-10)/2 = 7$ DBE.

Medium sterk strekkfrekvens rundt 2250 cm^{-1} indikerer trippelbinding. Fra ^{13}C -NMR ser man at det IKKE er en karbon karbon trippelbinding. Frekvensen passer med nitril som finnes i vedlagte tabell og indikerer ikke konjugasjon. Det er fravær av O-H strekk og karbonyl strekk. Det betyr at O trolig foreligger som eter.

UV opplysninger indikerer aromat med forventet λ_{max} og ϵ_{max} . Konjugasjon med nitril gruppen ville gitt høyere λ_{max} og ϵ_{max} og samsvarer med IR som heller ikke indikerer konjugasjon.

En aromat ring gir 4 DBE og en nitril gruppe gir 2 DBE. Det betyr at den siste DBE må være en ring eller dobbeltbinding. Vi ser fra ^{13}C -NMR at vi har 11 signaler signaler totalt og ingen symmetri. Det er 7 signaler i aromat/olefin området. Det korresponderer bra med en aromatisk ring uten symmetri og en nitril gruppe. Det betyr at den siste DBE må være en ring. Fra ^1H - og ^{13}C -NMR, samt symmetri ser vi at aromatringsen ikke kan være 1,4-disubstituert. Det gir to alternativer: 1,2 og 1,3-disubstituert aromat. Disse kan være vanskelig å skille med gitte data og 1,3-disubstituerte strukturforslag belønnes også. Den siste DBE må være en ring når man ser på ^{13}C -spekteret. Her er det flere alternative strukturer, men det er kun tre $\text{sp}^3 \text{C}$ og en O tilgjengelig for å danne ringen. Singletten på 157.9 ppm i ^{13}C -NMR indikerer at O sitter på aromat ringen. Vi har en C (uten H) som sitter bundet til O ved 84.6 ppm i ^{13}C -NMR spekteret. Kvartetten ved 25.9 i ^{13}C - og singletten ved 1.67 i ^1H -NMR viser metyl gruppe som ikke kobler. Vi har to CH_2 grupper fra ^{13}C -NMR og fire protoner i det alifatiske området i ^1H -NMR. Fra koblingskonstantene ser vi at vi har to geminale (2J) koblinger og ingen vicinale eller long range koblinger. Utseende på signalene indikerer to AB koblingsmønstre og to diastereotope CH_2 grupper. Vi har da følgende fragmenter:



Metyl og nitril gruppen må utgjøre en ende på en kjede og kan ikke inngå som et ledd i en ring. De to CH₂ gruppen skal ikke koble og kan ikke sitte ved siden av hverandre i en ring. Det utelukker en 4-ring, en 6-ring og en kjede på mer enn 1 CH₂-gruppe. Koblingsmønsteret forklares ved kiralt senter og to diastereotope CH₂ grupper som kun kobler geminalt.