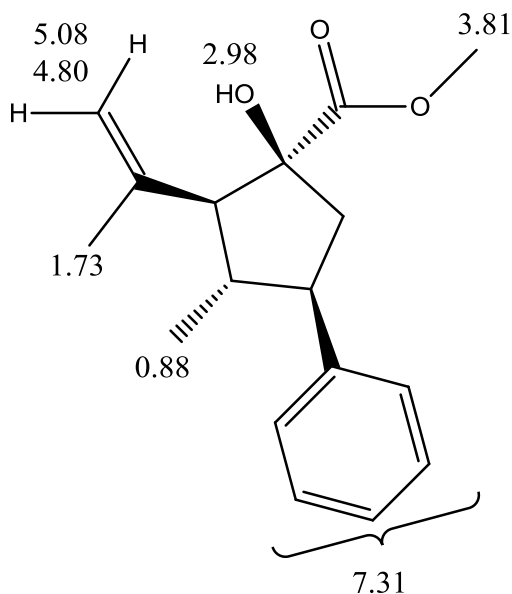


KJM3000 vår 2014 Løsningsforslag

1a



O-H signalet forsvinner ved risting med D₂O. Koblingskonstanten mellom de to vinylidene protonene er veldig liten og signalene fremstår som singletter.

1b

3523 cm⁻¹ : O-H strekk.

3027 cm⁻¹ : sp² hybridisert C-H strekk fra fenyling/olefin.

2950 cm⁻¹ : sp³-hybridisert C-H strekk.

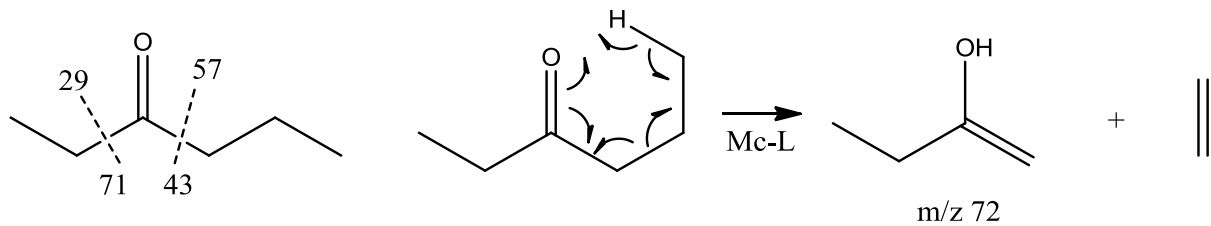
1729 cm⁻¹ : C=O strekk ester.

1450 cm⁻¹ : C-H bøye

1c

Vi antar at 100 er molekylionet M⁺. Vi gjenkjenner raskt 29 fra øvingsoppgaven som etyl (C₂H₅). Summen av 71 og 29 utgjør molekylmassen på 100, og det er da nærliggende å tenke at 71-fragmentet kommer fra samme spalting som 29, men at ladningen har byttet plass. Akkurat samme observasjon kan vi gjøre med 43 og 57 fragmentene. Vi gjenkjenner 43 som propyl (C₃H₇) og summen av 43 og 57 utgjør molekylmassen på 100. Det er da nærliggende å tenke at 57-fragmentet kommer fra samme spalting som 43, men at ladningen har byttet plass. Differansen mellom 100 og 72 utgjør 28 og passer fint med avspalting av C₂H₄. Intensiteten

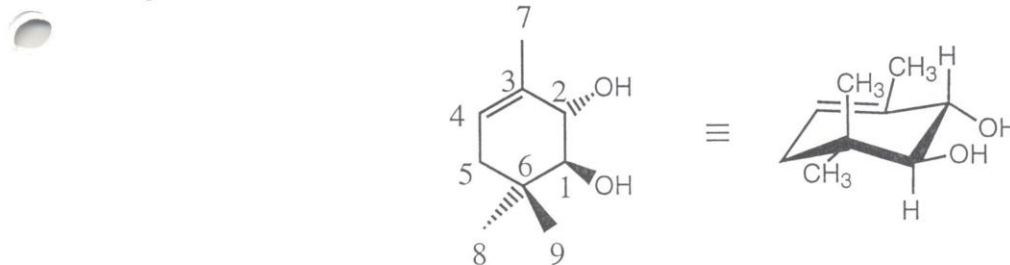
er for høy til at 72 kan være ^{13}C -isotop-toppen til 71. Avspalting av 28 er favorisert for Mc-Lafferty omleiringer og krever tilstedeværelse av en keto-gruppe. Da faller brikkene på plass ved at de to andre spaltingen er α -spaltinger på hver sin side av keto-gruppen.



Oppgave 2

a

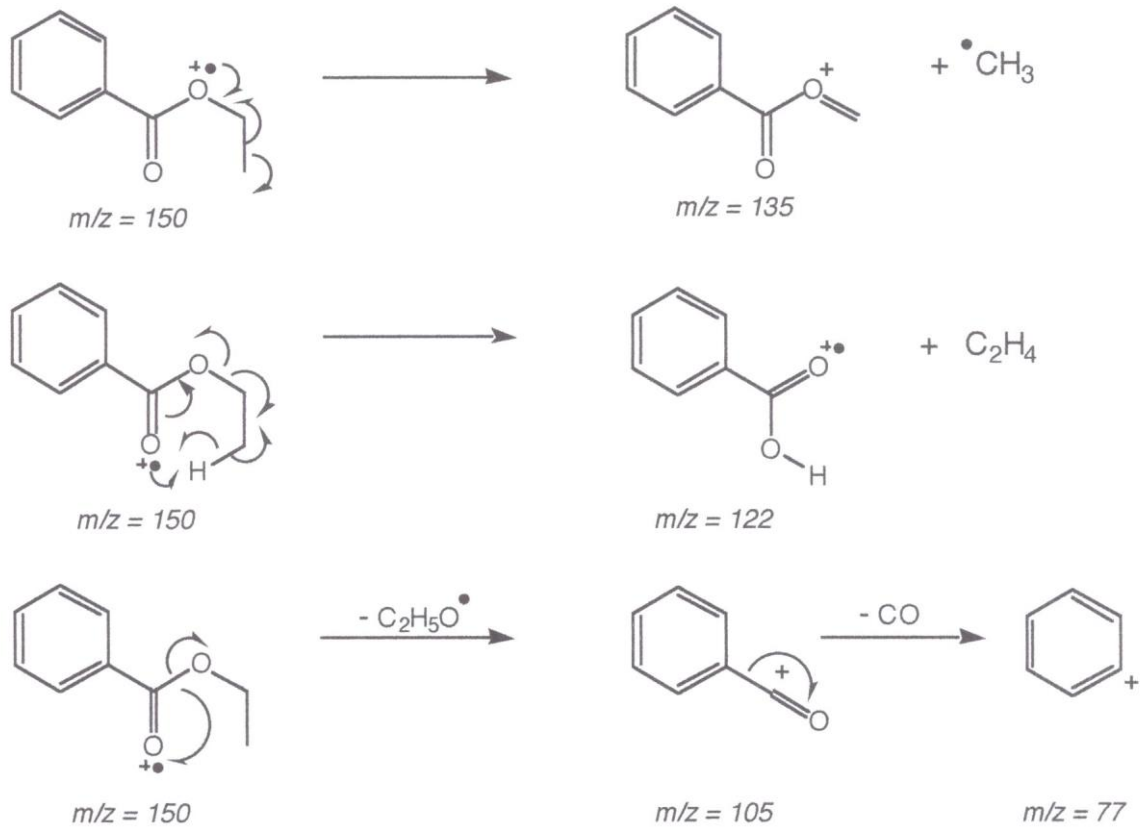
Gi den beste strukturen du kan være.



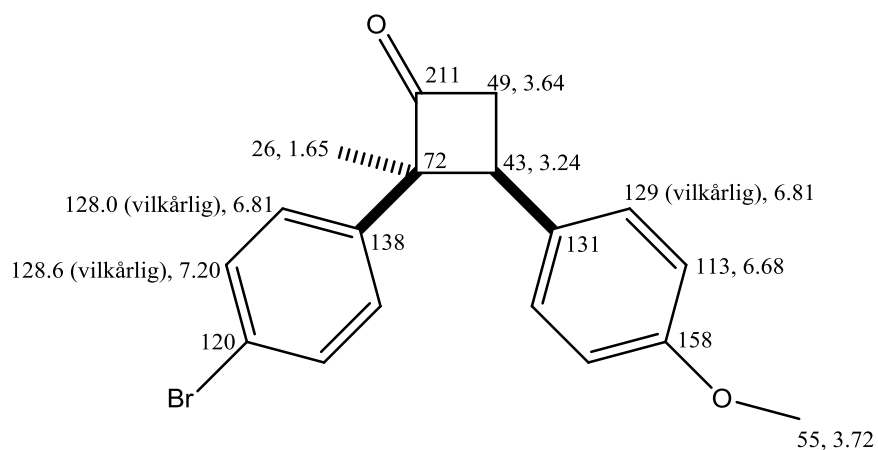
Atomnr.	δ (ppm) ^1H	Multiplisitet	J (Hz)	Integral	δ (ppm) ^{13}C
1	3.36	d	8.1	1	80.69
2	3.89	dd	1.1 og 8.1	1	74.41
3	-	-	-	-	133.15
4	5.35	m	-	1	122.63
5	1.82 og 1.98	dm	18.0	1 + 1	39.88
6	-	-	-	-	35.19
7	1.75	d	1.1	3	18.82
8	1.02	s	-	3	18.70*
9	0.87	s	-	3	27.59*
OH x 2	2.72	bs	-	2	-

*Disse to kan byttes om. Anisotropi-effekten fra dobbeltbindingen samt effekter fra OH-grupper gjør at disse kan bestemmes, men dette er utenfor pensum.

2b



Oppgave 3



EA/MS: C: $(62.62/12.01) \times 344 = 18$. H: $(4.96/1.008) \times 344 = 17$. Fra HRMS har vi molekylvekt 344 samt M/M+2 ratio ca. 1/1 som indikerer Br. Det gir $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}$ som samlet =

$12 \times 18 + 17 + 79 = 312$. Det gir en rest på 32 som passer med S eller 2O. Kun 2O passer med HRMS (samt at vi ser C=O i IR og ^{13}C -NMR). Summeformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$ gir $(38-17-1)/2 = 10$ DBE.

Medium sterk strekk frekvens ved 3100 cm^{-1} indikerer sp^2 hybridisert C-H strekk og indikerer aromat eller dobbeltbinding. Sterk strekkfrekvens rundt 2835 og 2960 cm^{-1} indikerer alifatisk C-H strekk. En sterk frekvens ved 1774 indikerer C=O strekk. Merk at frekvensen er litt høy (som forklares ved ringspenning i syklobutanringen) for keton. Estere har vanligvis litt høyere C=O strekk frekvens enn ketoner, men ^{13}C -NMR verdien er på 211 ppm utelukker ester og indikerer keton.

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

Det høye antall DBE gir mulighet for at forbindelsen inneholder to aromatringer, og en titt på NMR spekterene indikerer at vi har to para-substituerte aromatringer. Det gir $4+4=8$ DBE. C=O bindingen gir 1 DBE og det betyr at den siste DBE må komme i form av en ring.

Vi ser fra ^{13}C -NMR at vi har 14 signaler totalt og følgelig må det være symmetri i en del av molekylet. Det er 8 signaler i aromat/olefin området, 4 C og 4 C-H. Det korresponderer bra med to para-substituerte aromatiske ringer. Antagelsen understøttes fra ^1H -NMR spekteret som integrerer for $4 \times 2\text{H}$ i aromat området og som parvis kobler med hverandre, basert på koblingskonstantene. Det er 5 sp^3 -hybridiserte C i ^{13}C -NMR spekteret, hvorav 2 er metyl grupper som ikke kan inngå i en ring, men må være endegrupper. Den ene metylgruppen er vanlig alifatisk og kobler ikke. Det kjemiske skiftet er for lavt til at denne metyl gruppen kan sitte på en aromatiske ring. Den andre metylgruppen sitter på oksygen pga det høye kjemiske skiftet og må da være en O- CH_3 . En titt på ^1H -NMR spekteret indikerer at OMe-gruppen sitter på en aromatisk ring pga det lave kjemiske skiftet (ved 6.7 ppm) som skyldes den elektrondonerende effekten av metoksygruppen, og det høye ^{13}C -kjemiske skiftet (158 ppm) i aromatområdet til det C-atomet som sitter bundet til metoksygruppen. Siden vi har to para-substituerte aromatringer, og den andre metyl gruppen ikke er aromatisk bundet, så er det nærliggende at den andre ringen er substituert med Br i para posisjon. Da har vi igjen 1 C, 1 CH og 1 CH_2 som sammen med ketogruppen skal utgjøre en ring, og det må være en 4-ring hvor det skal sitte en metylgruppe og to aromatiske ringer. Metylgruppen må sitte på samme C som en av aromatringerne for å gi et sp^3 -hybridisert tetrasubstituert C-atom, og det utelukker alternativet hvor aromatringerne og metylgruppen alle sitter på hvert sitt C-atom i ringen. Den relative stereokjemien er veldig vanskelig å tilordne med de gitte data og må følgelig settes vilkårlig. Uten C-H korrelasjonsspektra tilgjengelig må følgelig flere aromatiske ^{13}C -NMR verdier settes vilkårlig. De to øverste strukturene i figuren under må betraktes som fullverdige svar-alternativer. De to nederste strukturene er også meget gode svaralternativer, men det kjemiske skiftet for de diastereotope protonene på CH_2 -gruppen vil være lavere sammenlignet med de to øverste strukturene.

