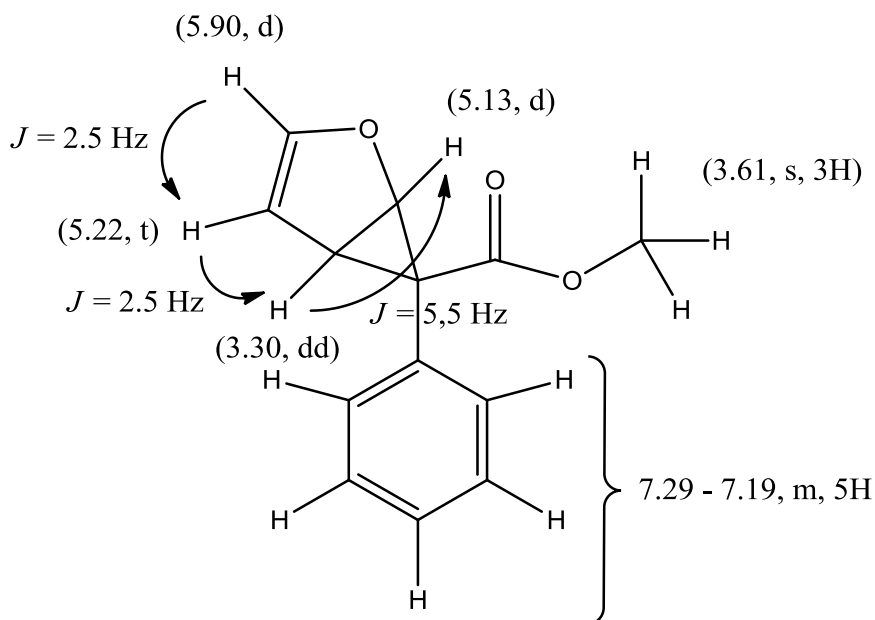


KJM3000 vår 2013 Løsningsforslag

1a



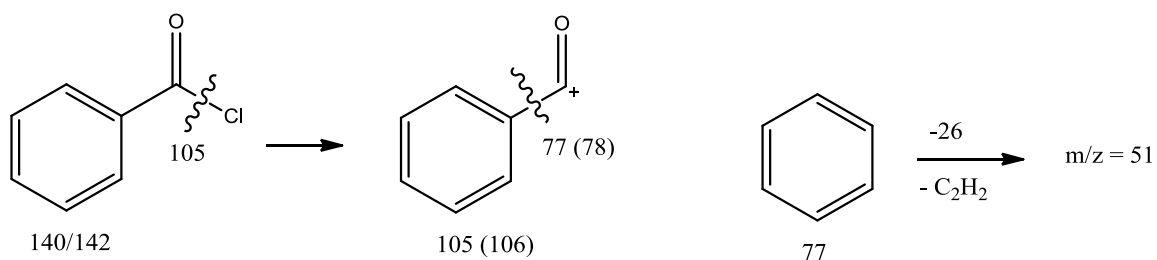
Signalene fra aromatriingen
må settes vilkårlig med den
gitte informasjonen

1b

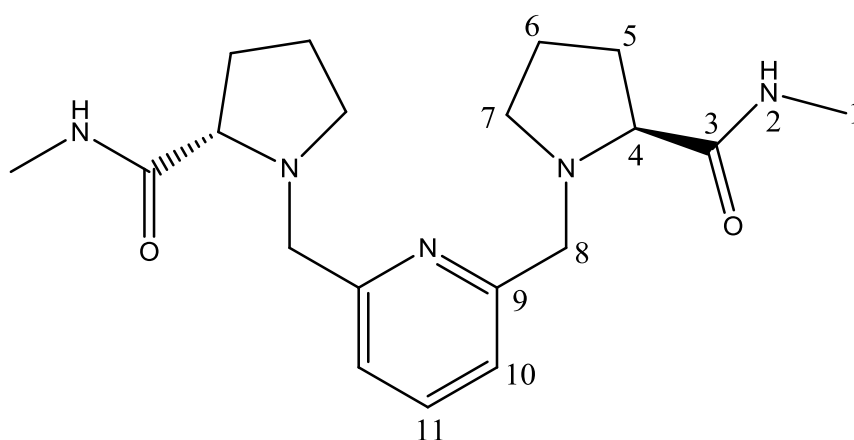
De tre sp^3 -hybridiserte C-H bindingene i metylester-gruppen har strekk frekvenser i det ordinære området (under 3000 cm^{-1}) for alifatisk C-H strekk. De to siste sp^3 hybridiserte C-H bindingene kommer fra to karbon atomer som sitter på syklopropanringen. En tre-ring gir økt ringspenning som fører til en økning i strekkfrekvensen til over 3000 cm^{-1} . Det at C-atomene i en syklopropanring får delvis sp^2 -karakter, som igjen øker frekvensen er også en annen måte i si det på.

1c

Vi identifiserer raskt toppene 77 og 51 som indikerer en monosubstituert aromat og som vi kjenner godt fra øvingsoppgavene. Avspalting av C_2H_2 (26) fra 77 gir 51 toppen. Basepeak er 105 og vi gjenkjenner den også som et fragment vi kjenner godt fra øvingene: α -spalting ved karbonylgruppen til benzosyre derivater. Avspalting av CO (28) fra base peak gir 77 toppen. Det gjenstår da å sette på riktig masse og fragment fra 105 for å gi molekylionet. De to toppene med høyest masse i spekteret er 140 og 142. Det er viktig å merke seg at de er to masse-enheter fra hverandre med et intensitetsforhold 3:1. Det indikerer klor, og passer veldig bra med en α -spalting av Cl fra benzoylchlorid.



Oppgave 2



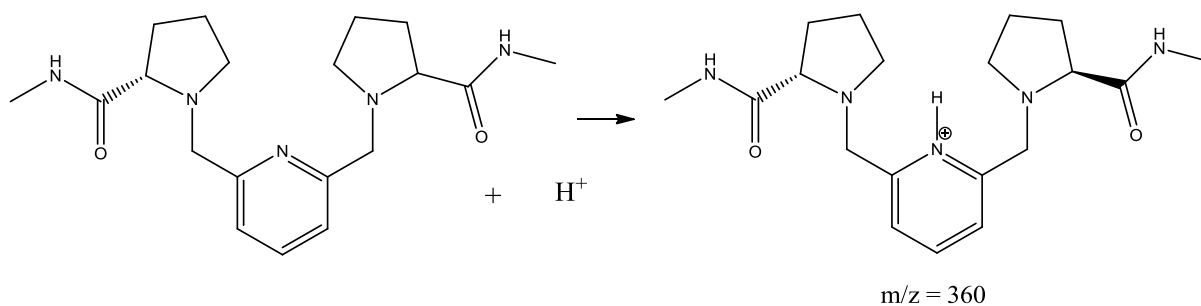
a)

Atom	$\delta(\text{ppm})$ ^1H -NMR	Mult, J (Hz)	Integral	$\delta(\text{ppm})$ ^{13}C -NMR	Type C
1	2.70	d (NH-kobling)	6	25.6	2 X CH ₃
2	7.75	s	2	-	2 X N-H
3	-	-	-	175.1	2 X C=O
4	3.30	dd, $^3J = 4.8$ og 10.0 Hz	2	67.1	2 X CH
5	2.20 og 1.90	m	2 + 2	30.5	2 X CH ₂
6	1.6 - 1.8	m	4	24.3	2 X CH ₂
7	3.05 og 2.45	m	2 + 2	54.2	2 X CH ₂
8	3.70 og 3.90	d, $^2J = 13.6$ Hz	2 + 2	61.1	2 X CH ₂

9	-	-	-	158.5	2 X C
10	7.10	d, $J = 7.6$ Hz	2	121.2	2 X CH
11	7.60	t, $J = 7.6$ Hz	1	137.1	CH

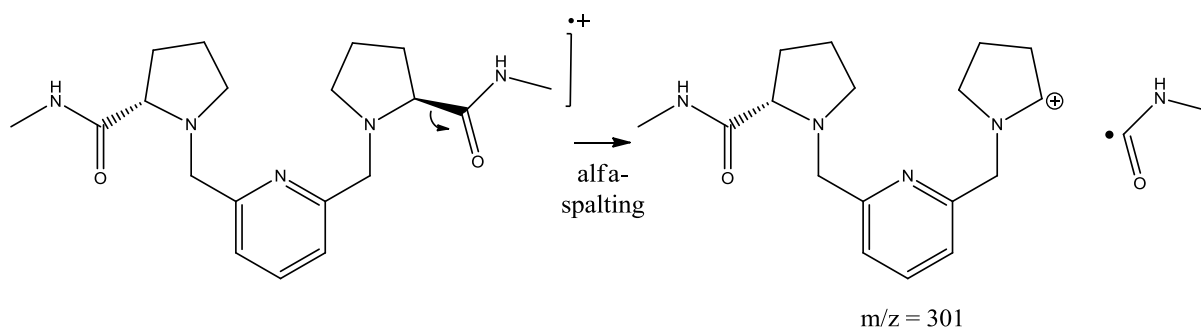
b)

$m/z = 360$: $M = 359$. Elektrospray ionisering gir $M+H$ (Noen ganger $M + Na$, som forklarer 382, men som det ikke er spurt etter)



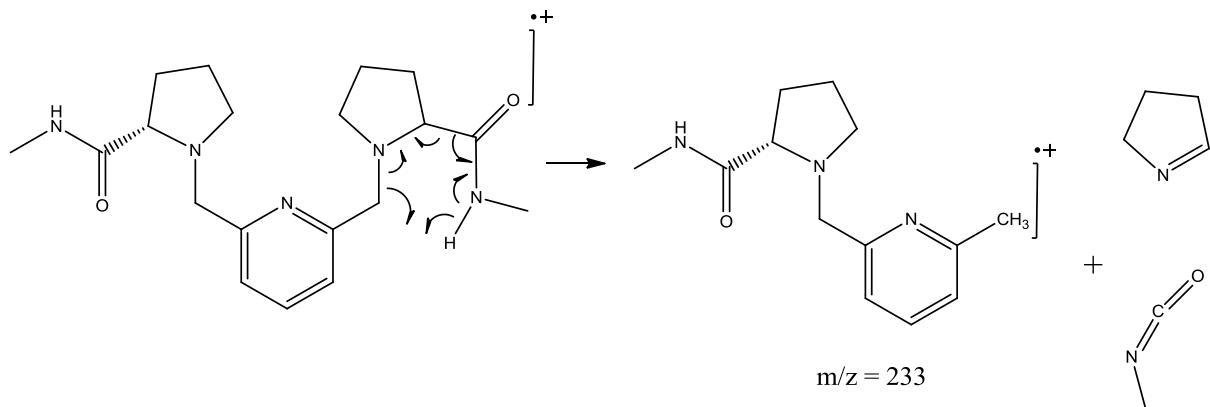
$m/z = 361$: Intensiteten passer for $M+H$ ($m/z = 360$) med ^{13}C isotop.

$m/z = 301$: EI gir radikal kation som spalter i alfa posisjon.

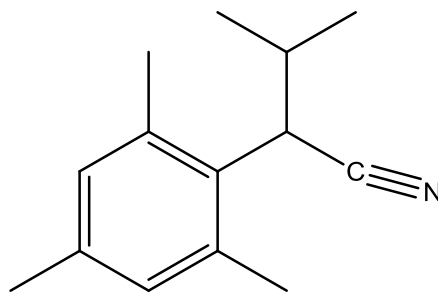


$m/z = 302$: Intensiteten passer for samme fragmentering som $m/z = 301$ med ^{13}C -isotop

$m/z = 233$:



Oppgave 3



EA/MS: C: $83.53/12.01 = 6.95$. H: $9.51/1.008 = 9.43$. N: $6.96/14.007 = 0.49$. Det gir C:H:N = 14:19:1. Samlet: $12 \times 14 + 19 + 14 = 201$. Det gir en rest på 0. Summeformel: $C_{14}H_{19}N$ som gir $(30 - 19 - 1)/2 = 6$ DBE.

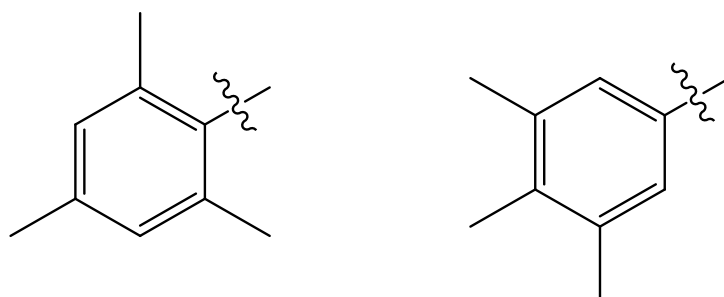
Medium sterk strekk frekvens ved 3100 cm^{-1} indikerer sp^2 hybridisert C-H strekk og indikerer aromat eller dobbeltbinding. Medium sterk strekkfrekvens rundt 2250 cm^{-1} indikerer trippelbinding. Fra $^{13}\text{C-NMR}$ ser man at det IKKE er en karbon karbon trippelbinding. Frekvensen passer med nitril som har vært gitt i en tidligere eksamensoppgave. Sterk frekvens ved 2950 cm^{-1} indikerer sp^3 hybridisert C-H strekk.

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.

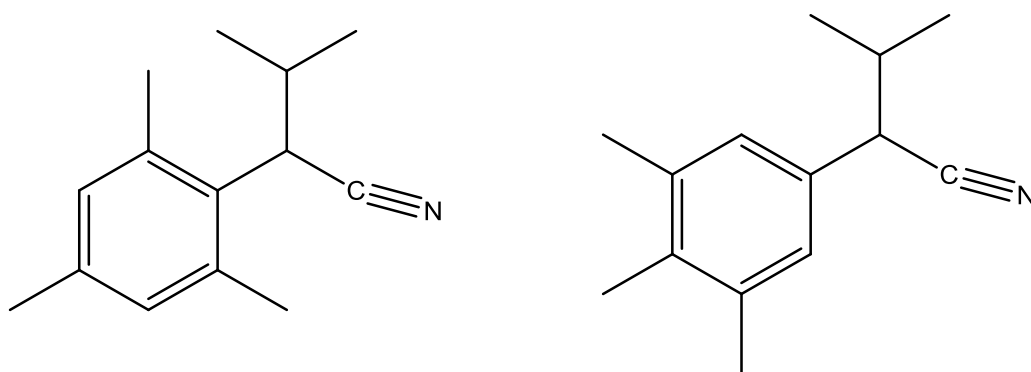
En aromat ring gir 4 DBE og en nitrilgruppe gir 2 DBE. Da er alle 6 DBE gjort rede for.

Vi ser fra $^{13}\text{C-NMR}$ at vi har 11 signaler totalt og følgelig må det være symmetri i en del av molekylet. Det er 5 signaler i aromat/olefin området. Det korresponderer bra med en aromatisk ring med symmetri som gir 4 signaler og en nitril gruppe. Fra $^1\text{H-NMR}$ spekteret har vi kun en singlett som integrerer for 2H i aromat området. Det indikerer at aromatringsen må være symmetrisk og tetrasubstituert. I $^1\text{H-NMR}$ spekteret har vi en singlett som integrer

for 6H ved 2.36, samt en singlett som integrerer for 3H ved 2.26. Begge disse signalene er innenfor det kjemiske skiftområdet for metylgrupper direkte bundet til aromatringer. Det tyder på to identiske metylgrupper som samlet gir 6H og en metyl gruppe på 3H som er plassert i litt andre kjemiske omgivelser på aromatringsen. Vi har da følgende to muligheter:



Det er særdeles vanskelig å skille disse to fra hverandre med de data som er gitt, og begge to må betraktes som fullverdige alternativer. Vi har en dublett ved 3.76 ppm som integrerer for 1H. Det relativt høye kjemiske skiftet indikerer at dette protonet sitter mellom aromatringsen og cyanogruppen. Dubletten indikerer at forgreningen videre er CH, og det passer fint med multipletten ved 2.33 som integrerer for 1H. Da gjenstår det å gjøre rede for de to siste dublettene i ^1H -NMR spekteret som integrerer for 3H hver. Det er da to ulike CH_3 grupper som kobler med C-H protonet i isopropylgruppen. Det at de to gruppene er forskjellige forklares ved at de er diastereotoper på grunn av det kiral senteret som er i den benzylliske posisjonen. De to metylgruppene i orto-posisjon på aromatringsen bidrar trolig til at de kjemisk skiftverdiene for de to metylgruppene i isopropylgruppen blir relativt langt fra hverandre. Det gir to alternative svar:



Det er vanskelig med de gitte data å tilordne signalene i aromatområdet i ^{13}C -NMR spekteret. De må derfor settes vilkårlig. Det benzylliske C tilordnes signalet ved 38.75 pga elektrontiltrekkende effekter fra cyanogruppen og benzenringen. Det tertiære C i isopropylgruppen tilordnes signalet ved 30.95 mens de fire ulike metylgruppene må settes vilkårlig. I ^1H -NMR spekteret er de to aromatiske protonene singletten ved 6.86, og dubletten ved 3.76 er det benzylliske protonet. Multipletten ved 2.33 er C-H protonet i isopropylgruppen. Singletten ved 2.39 er de to orto-metylgruppen på aromatringsen, mens singletten ved 2.26 er metylgruppen i para posisjon på aromatringsen. De to metylgruppene i isopropylgruppen må settes vilkårlig.