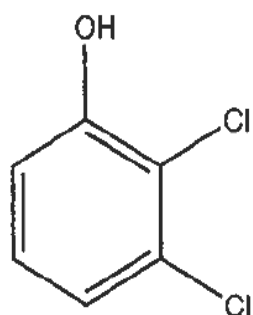


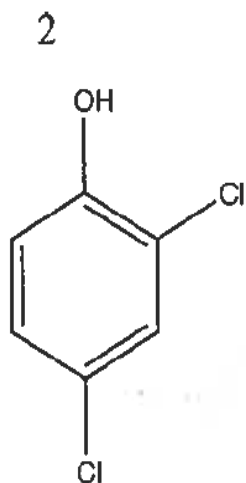
KJM3000 H-2017 løsningsforslag

1a)

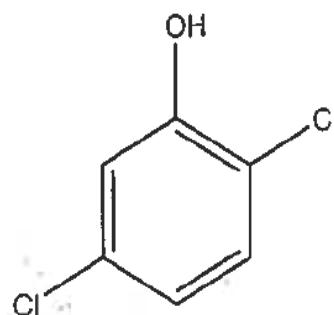
Problemet løses ved å analysere strukturene m.h.p. koblingsmønstrene og –konstantene og kjemiske skift. For å være helt sikker bør man likevel skrive opp alle de seks mulige isomere og eliminere enkeltstrukturene:



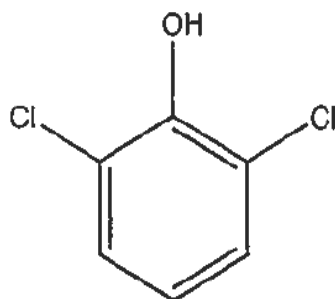
1



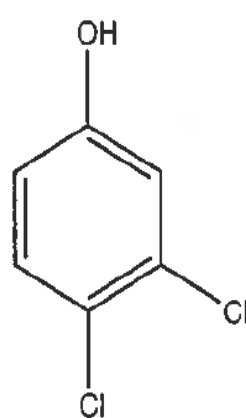
2



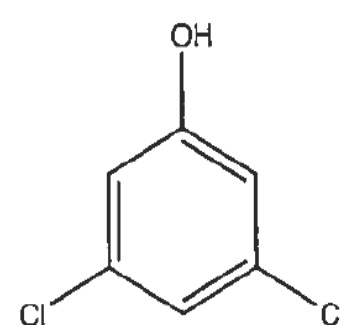
3



4



5

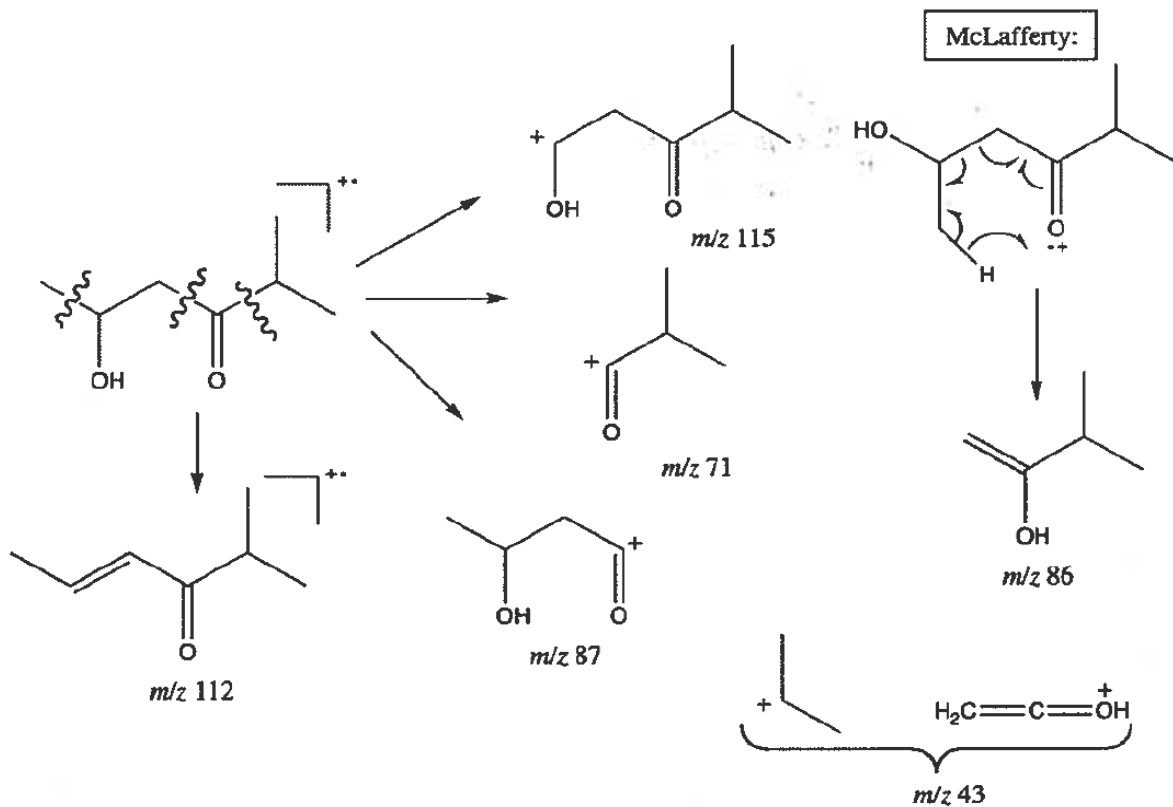


6

Spekter IIa: Den brede toppen ved 5,4 ppm er OH. Aromatprotonene kommer som hhv. to dubletter og en triplett (de kan brede toppene skyldes trolig at det er underliggende liten kobling eller at koblingskonstantene ikke er identiske, men tilnærmet like og at dette ikke sees tydelig fordi feltstyrken på instrumentet er for lav). Koblingskonstanten er den samme på alle og er ca. 7,7 Hz som er typisk for en *orto*-kobling. Vi har altså tre forskjellige protoner; det gjør at vi kan eliminere de to symmetriske forbindelsene 4 og 6. Av de andre strukturene ser vi at både 2, 3 og 5 vil ha et proton som kun kan gi *meta*-kobling (ingen *orto*-kobling). Da står vi igjen med 1 som eneste mulige struktur.

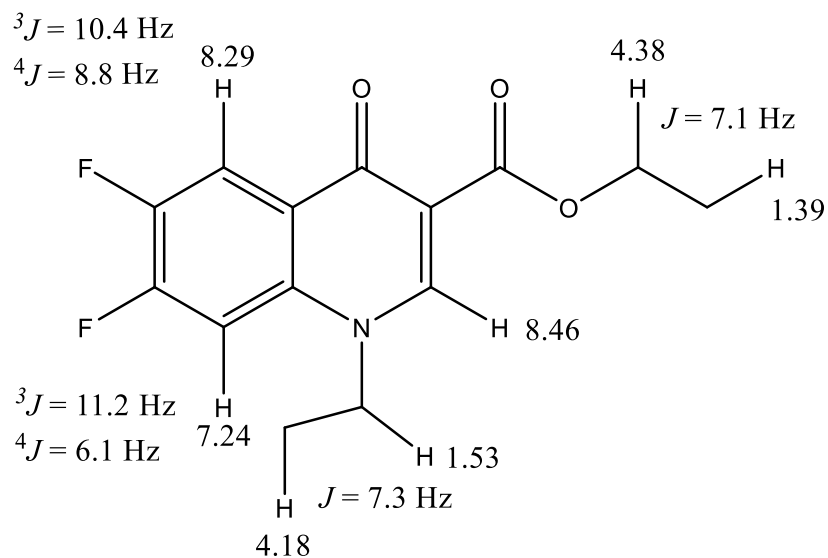
Spekter IIb: Den brede toppen ved ca. 5,6 ppm er OH. Aromatprotonene kommer som ett proton som en triplett og to protoner som en dublett. Dette forteller oss at vi har et A_2X spinnsystem (eller mer korrekt $AA'X$). I praksis betyr dette at vi har en symmetrisk forbindelse hvor to av protonene er like. Vi ser da raskt at vi bare får dette med forbindelsene 4 og 6. Koblingskonstantene er ca. 8,5 ppm som er typisk for en *orto*-kobling. Siden 6 vil ha en *meta*-kobling, forteller dette oss at vi har forbindelse 4.

1b)



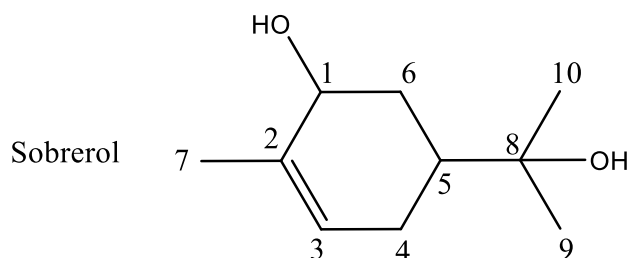
1d) Ved opptak av et ^{13}C -NMR spektrum med 1H -bredbånddekoobling mister man koblingene til alle H'ene slik at C-signalene normalt kommer som singletter, men koblingen mellom C og F vil fremdeles være tilstede. Alle seks C-atomene i aromaringen er forskjellige og vil koble med to F-kjerner og dermed komme som doble dubletter. Avstanden til de andre C-atomene (utenfor aromaringen) i molekylet er for lang til at koblinger med F observeres og signalene vil komme som singletter.

1c) De to etylgruppene må settes vilkårlig med gitte data, men koblingskonstantene gir hvilke signaler som hører sammen i de to spinnsystemene og de skal ikke forveksles. Koblingskonstantene mellom H og F er vanligvis litt større enn H-H koblinger og forklarer de litt store koblingene.



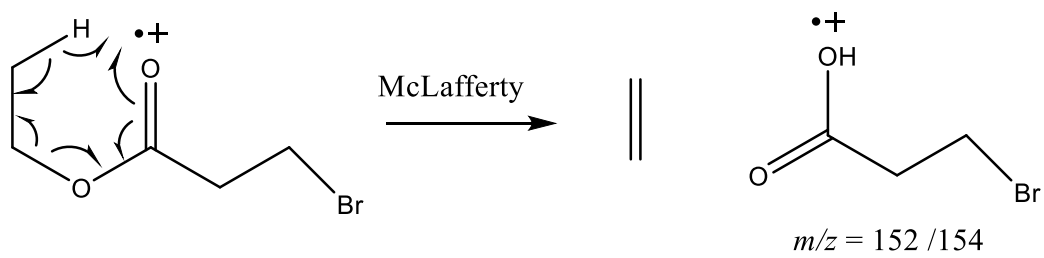
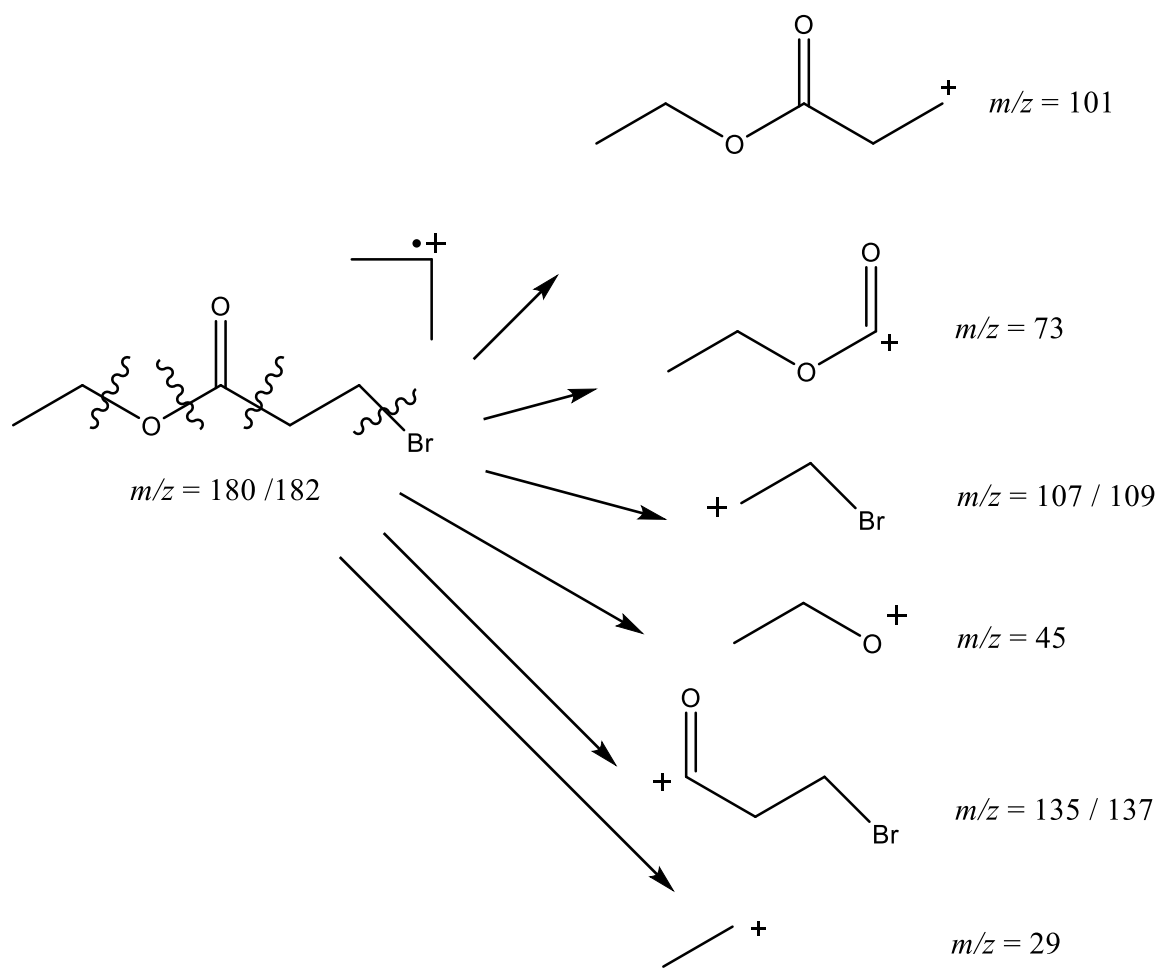
Oppgave 2

a)



Atomnr.	δ (ppm) ${}^1\text{H}$	Integral	δ (ppm) ${}^{13}\text{C}$
1	4,0	1	69
2	-	-	135
3	5,55	1	125
4	2,0 og 1,4	1+1	33
5	1,75	1	39
6	2,1 og 1,9	1+1	27
7	1,8	3	21
8	-	-	73
9*	1,1	3	26
10*	1,2	3	28

2b)



Forbrenningsanalyse/molekylformel: Utrekning kombinert med MS gir $C_{11}H_{11}$ som gir en masse på 143 og en rest på 143. Dette er en relativt stor rest å gjøre rede for. HRMS indikerer en $M+2$ topp. For å finne riktig molekylformel uten for mye prøving og feiling så er det lurt å ta en rask titt på IR- og ^{13}C NMR-data. Der får vi en indikasjon på 4 O og da faller den siste resten på plass med Br og vi får $C_{11}H_{11}O_4Br$.

DBE = 6 som gir rom for en aromat.

IR: medium absorpsjon ved 3070 cm^{-1} \Rightarrow sp^2 -hybridisert C-H strekk. To sterke absorpsjoner ved 1750 og 1725 cm^{-1} indikerer to karbonylgrupper. Den ene er litt høyt i esterområdet mens den andre er lavt i esterområdet eller muligens et keton. En rask titt på ^{13}C NMR spekteret utelukker keton og gir to forskjellige estere hvorav den ene trolig er konjugert pga en vesentlig lavere frekvens enn standard verdien rund 1740 cm^{-1} .

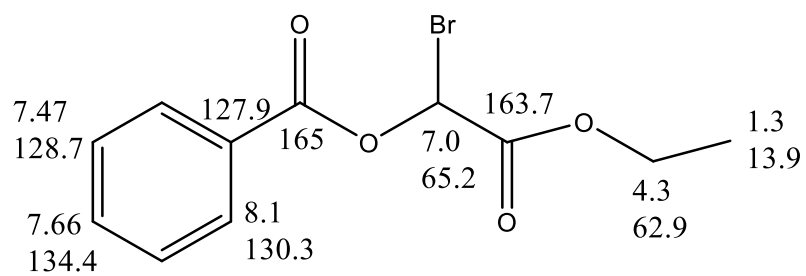
1H NMR: Integralene viser (fra venstre): 2:1:2:1:2:3 som gir 11 H og alle er gjort rede for. Tripletten ved 1.3 og kvartetten ved 4.3 er koblet til hverandre med samme koblingskonstant og er klassisk for etylestere. Integralene på hhv 3 og 2 protoner er i samsvar med det, og koblingen bekreftes i H-H COSY spekteret. De siste 6H befinner seg i aromatområdet. En monosubstituert benzen vil gi 5H i aromatområdet og samsvarer med antall signaler i ^{13}C NMR-spekteret. Intergalene på hhv (fra venstre) 2, 1 og 2 passer fint. Det kjemiske skiftet på 8.1 indikerer at det sitter en elektrontiltrekkende gruppe på benzenringen. Det siste signalet er en singlet ved 7.0 ppm og er uvanlig høyt til å være en H på et sp^3 -hybridisert C. Her må det sitte mer enn en elektrontiltrekkende gruppe for å rasjonaliserer det høye kjemiske skiftet.

^{13}C NMR: Fra spekteret teller vi opp 9 C-atomer som forteller oss at vi har symmetri i molekylet siden summeformelen gir 11C. Vi ser at vi har to C=O ved hhv. 163 og 165 ppm. Verdiene er i samsvar med kjemisk skift for karboksylsyrederivater i form av estere. Vi har 4 signaler i aromat/olefin området og det passer fint med en monosubstituert aromat. Da er alle C i sp^2 -hybridisert område gjort rede for. De tre siste signalene er i sp^3 -hybridisert område og to av disse må være etylgruppen som er i samsvar med 1H NMR-spekteret. Fra DEPT-spekteret ser vi at det siste C-atomet må være en CH eller CH_3 . Det er kun CH som passer med molekylformelen og da er alle C er gjort rede for.

H-H COSY: Her ser vi koblingene mellom forskjellige protongrupper. Vi ser koblingene i benzenringen og at CH_2 -protonene og CH_3 -protonene i etylgruppa er koblet med hverandre.

C-H korrelasjon (HMQC): Her ser vi hvilke karboner som er koblet med hvilke protoner slik at vi kan skrive hvilke kjemiske skift som hører sammen. Utover det vi allerede vet, så ser vi her at singletten ved 7.0 ppm i 1H NMR-spekteret korrelerer med CH karbonet ved 65.2 ppm i ^{13}C NMR-spekteret.

Konklusjon: Fenygruppen og etylestere må utgjøre endegrupper i molekylet. Den ene IR-frekvensen på 1725 cm^{-1} indikerer at esteren er konjugert og det er da nærliggende å sette esteren i konjugasjon med fenylingen. Dette gir også riktig effekt mhp kjemisk skift for signalene i fenylingen siden esteren er en elektrontiltrekkende gruppe. Det siste C-atomet må da settes mellom de to estergruppene og det forklarer både det høye kjemiske skiftet (siden det sitter tre elektrontiltrekkende grupper bundet til CH atomet) og den høye C=O strekkfrekvensen for etylestere da det sitter både O og Br på α -karbonet. Vi får da følgende struktur med tilordninger:



De to karbonylsignalene må settes vilkårlig mhp kjemisk skift med den gitte informasjonen.