

Universitetet i Oslo

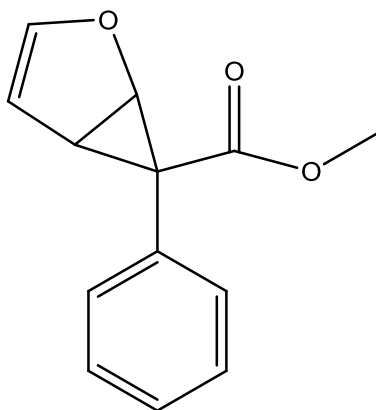
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

| | |
|-------------------------------------|--|
| Eksamen i : | KJM3000 |
| Eksamensdag: | Fredag 7. juni 2013. |
| Tid for eksamen: | kl. 14.30 – 18.30 (4 timer). |
| Oppgavesettet er på 2 sider. | |
| Vedlegg: | 3 vedlegg på hhv. 1, 9 og 1 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 (30%)

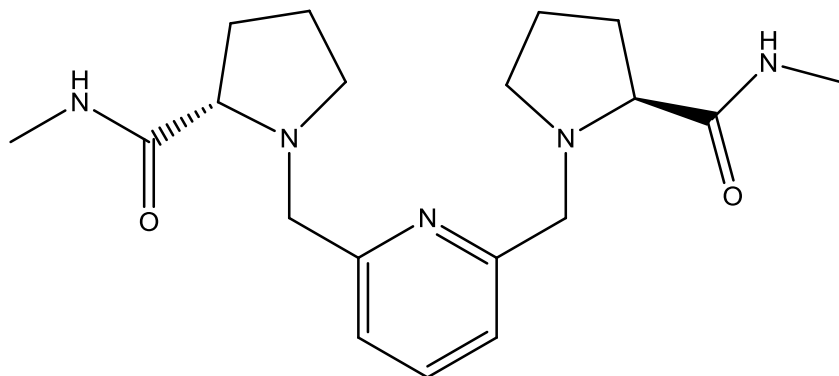


1

- a.** Følgende data er gitt for forbindelse **1**: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.29-7.23 (m, 3H), 7.19 (m, 2H), 5.90 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 5.22 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 5.13 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.30 (dd, $J = 5.5$ og 2,5 Hz, 1H). Gi en tilordning av disse signalene og koblingskonstantene.
- b.** Det er totalt 5 sp^3 hybridiserte C-H bindinger i forbindelse **1**. Tre av disse har en IR strekkfrekvens ved 2800-2950 cm^{-1} , mens to har IR strekk frekvenser over 3000 cm^{-1} . Forklar kort denne forskjellen.

- c. Identifiser forbindelsen som gir opphav til massespekteret (EI, 70 eV) gjengitt på vedlegg I, side 2. Gjør rede for din tankegang og skriv reaksjonligninger med piler for de markerte ionene slik at vi kan se hvordan du har kommet fram til strukturen.

Oppgave 2 (30%)



III

Spektroskopiske data for forbindelse **III** er gitt i vedlegg 2.

- Nummerer alle C'er og H'er og gi en så fullstendig tilordning av ^1H - og ^{13}C -NMR spektrene som mulig ved å sette opp en tabell med verdier for kjemiske skift, multiplisitet, koblingskonstanter og antall atomer (integral).
- Skriv reaksjonligninger med piler som gjør rede for følgende verdier i de *to* vedlagte massespektrene: Ms-spekter 1: (Electrospray) 360 og 361. Ms-spekter 2: (EI, 70 eV) 302, 301 og 233.

Oppgave 3 (40%).

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. Kommenter kort på EA/MS-, IR- og UV-data som er gitt.

Følgende data er gitt:

Grunnstoffanalyse /Elemental analysis: C:83.53; H:9.51; N:6.96

HRMS (EI): 201.1517

UV: $\lambda_{\text{max}} \approx 210 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} \approx 7000$.

IR: 3100 (m), 2950 (s), 2250 (m).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 6.87 (s, 2H), 3.76 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 2.39 (s, 6H), 2.39-2.33 (m, 1H, J = 10.4, 6.7 and 6.6 Hz), 2.26 (s, 3H), 1.30 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 0.77 (d, J = 6.7 Hz, 3H).

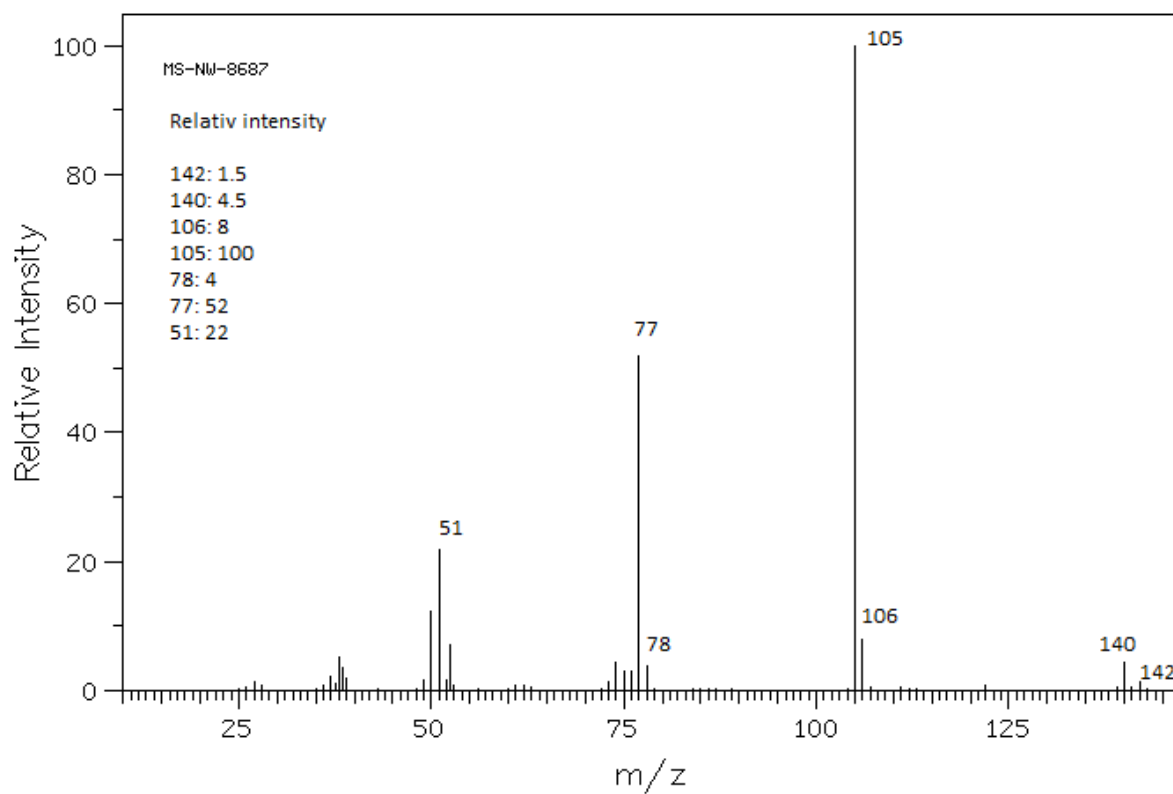
^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 137.4(s), 136.4(s), 130.3(s), 128.6(d), 120.5(s), 38.7(d), 30.9(d), 21.9(q), 20.9(q), 20.7(q), 19.7(q).

Vedlegg 1 / Attachment 1

Table 4.3 Atomic weights and approximate natural abundance of some isotopes

| Isotope | Atomic weight (¹² C = 12.000 000) | Natural abundance (%) |
|------------------|--|--------------------------|
| 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 |

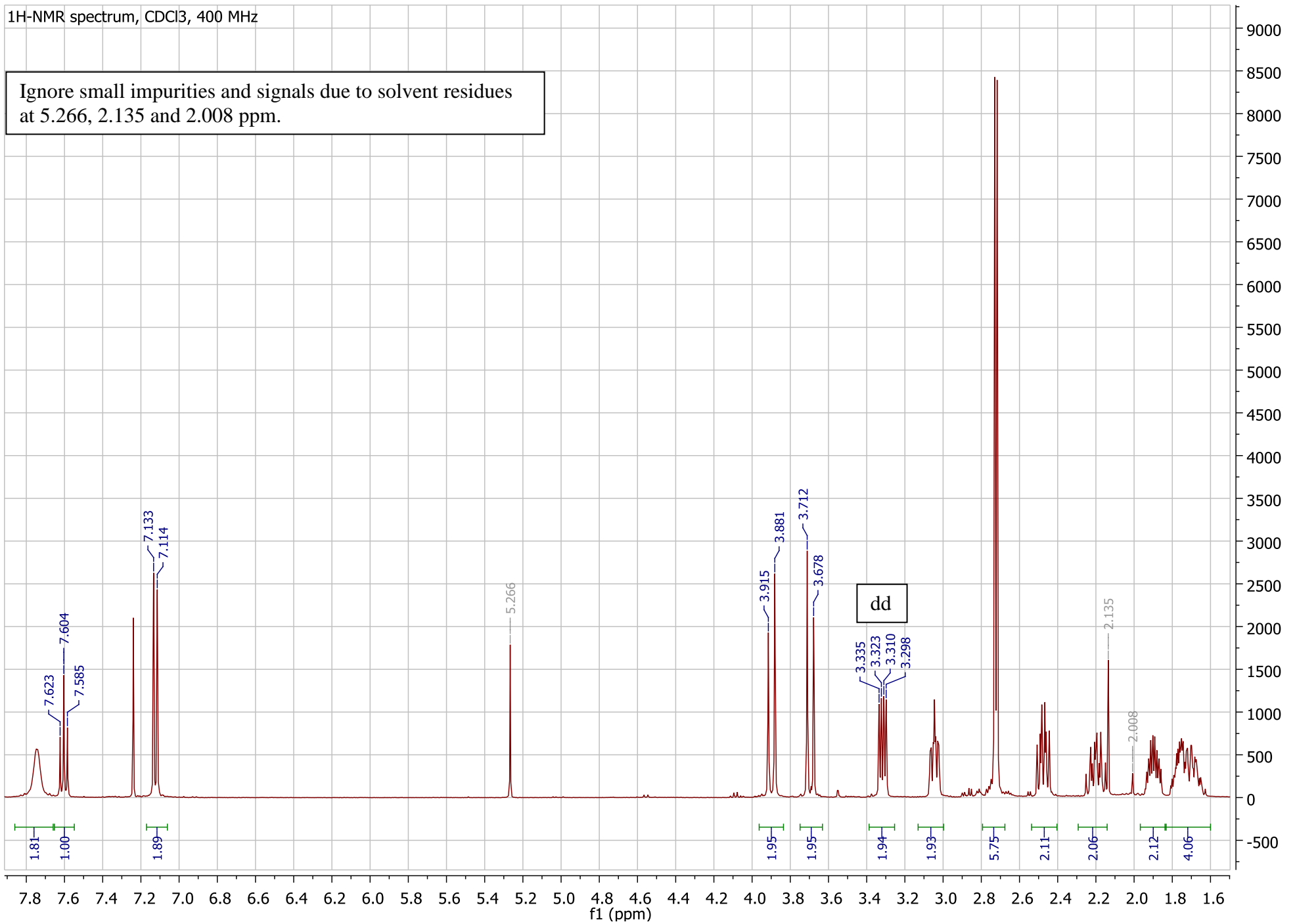
Oppgave 1c /Task 1c: MS (EI, 70 eV):



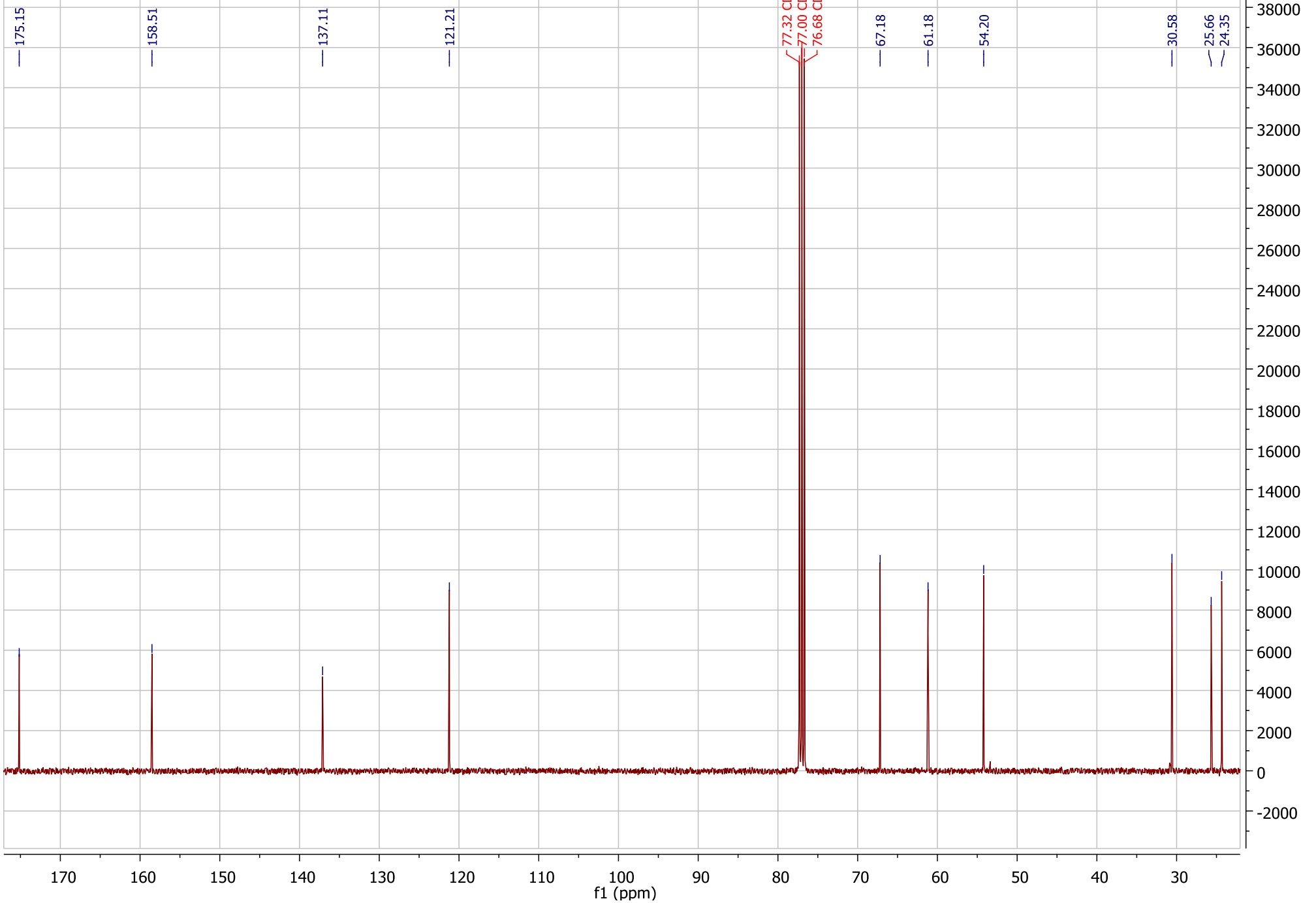
Vedlegg 2 / Attachment 2

MS-data og NMR-data for forbindelse **III**:

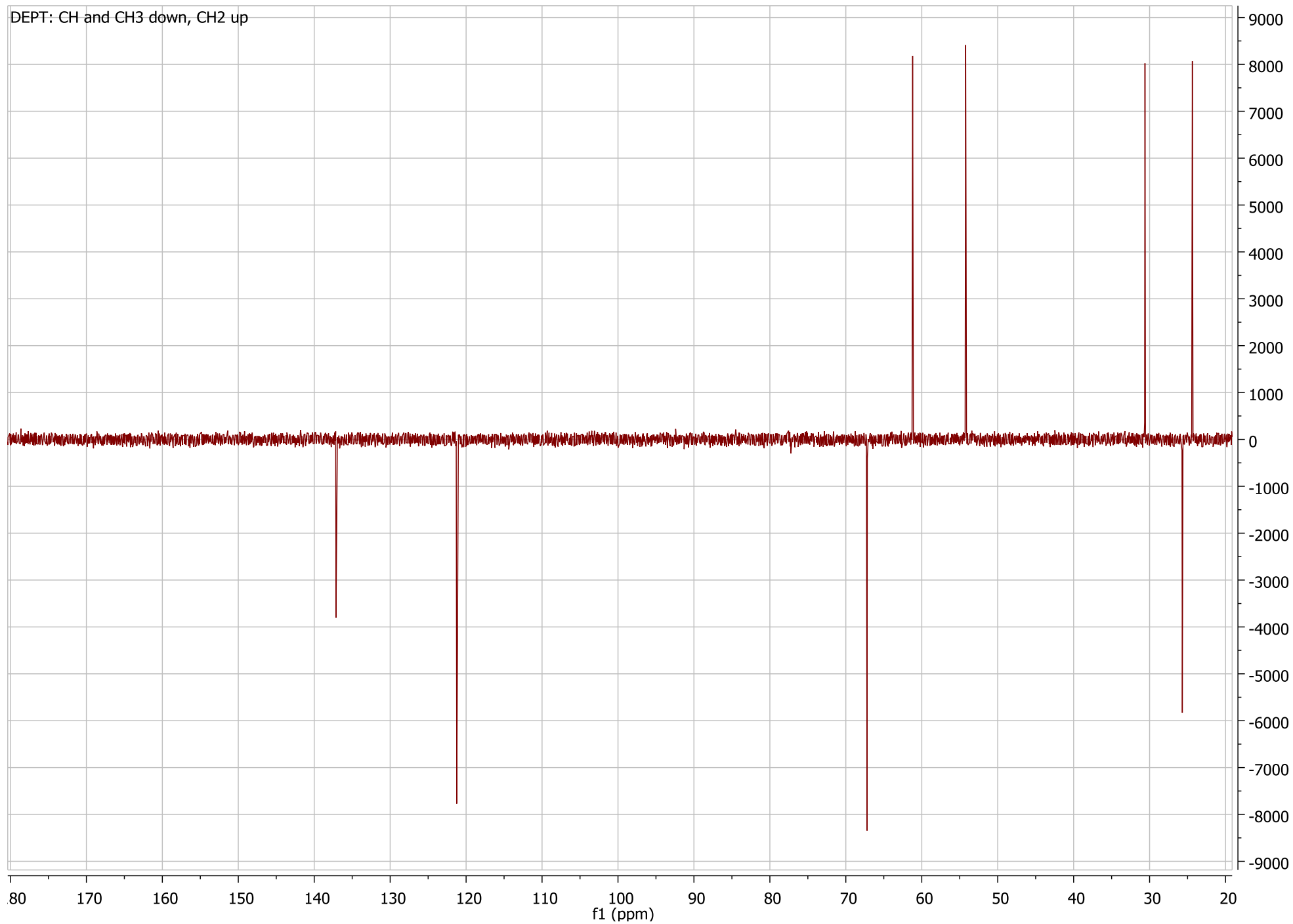
Ignore small impurities and signals due to solvent residues at 5.266, 2.135 and 2.008 ppm.

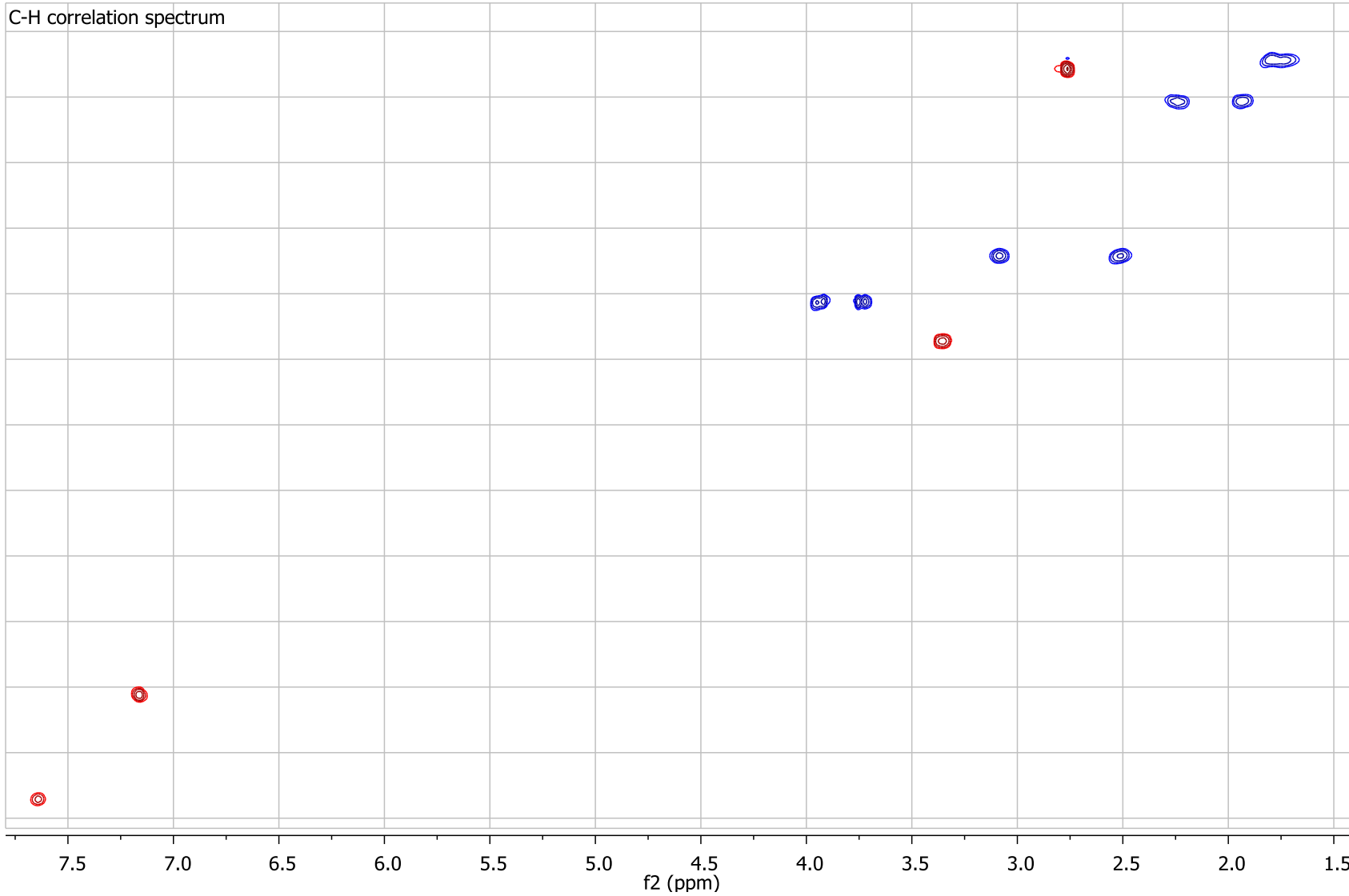


13C-NMR, 100MHz



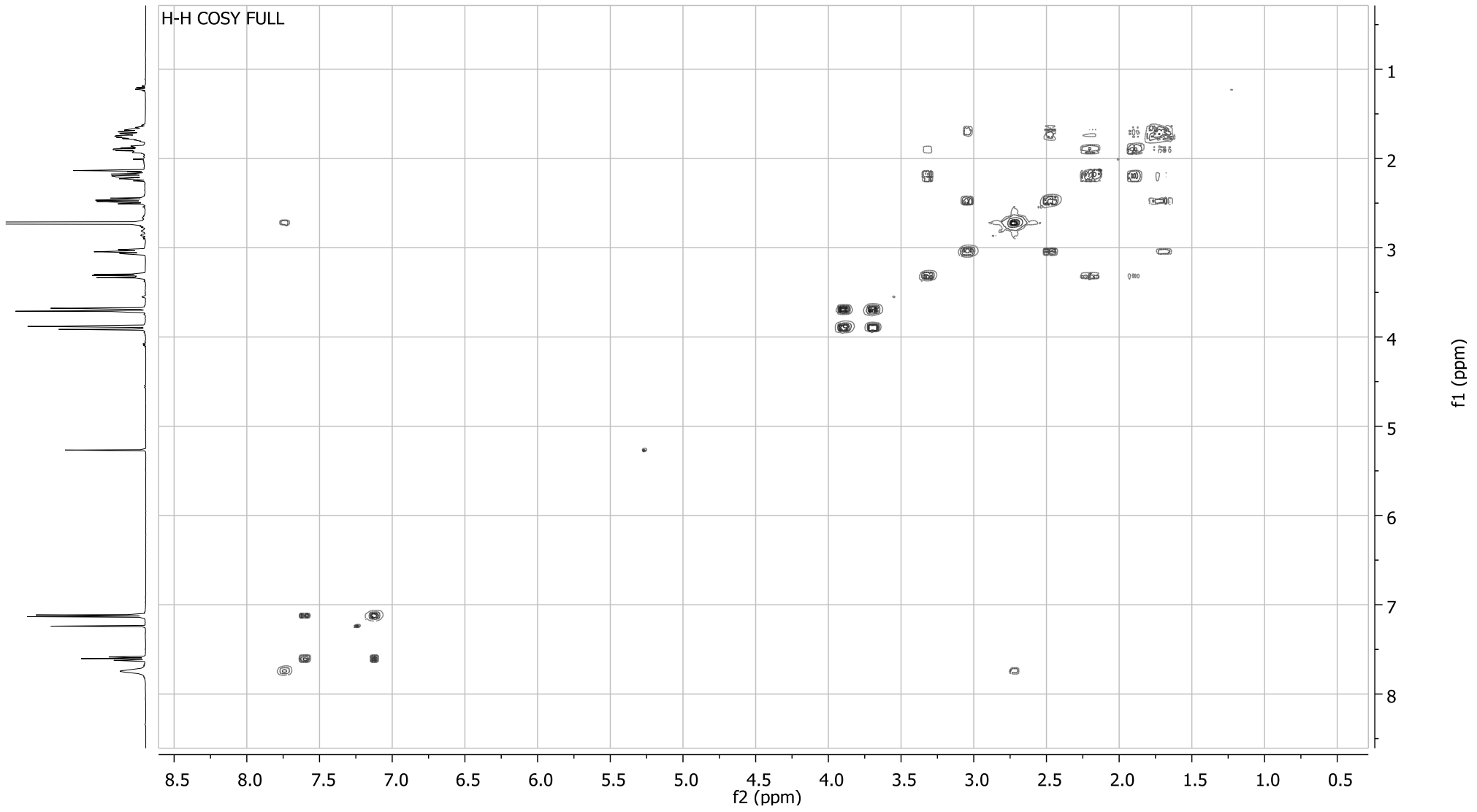
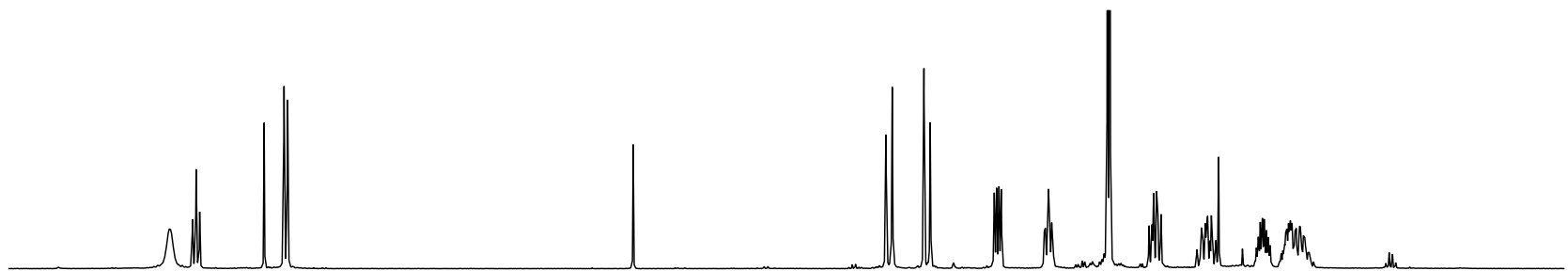
DEPT: CH and CH3 down, CH2 up

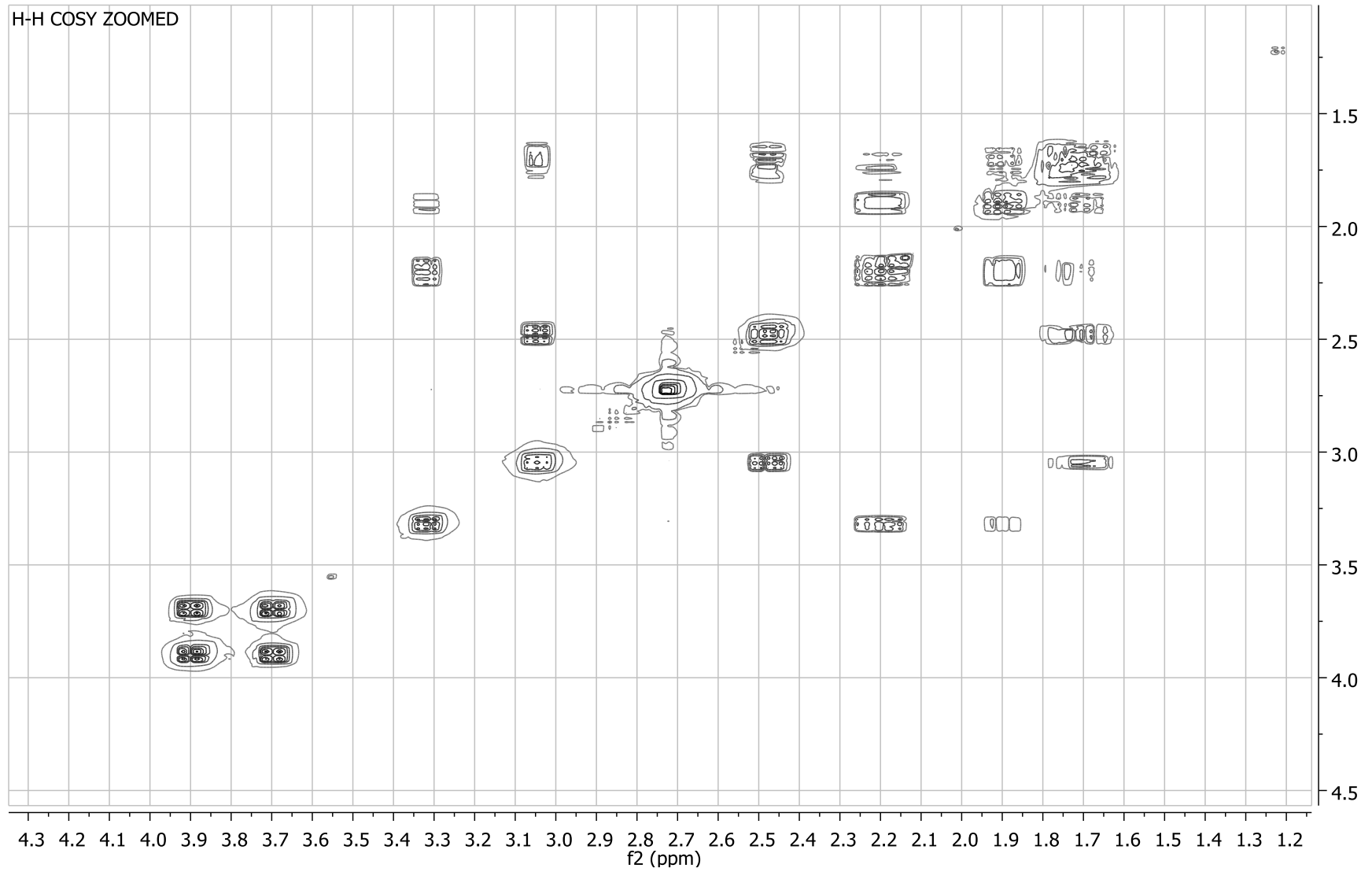
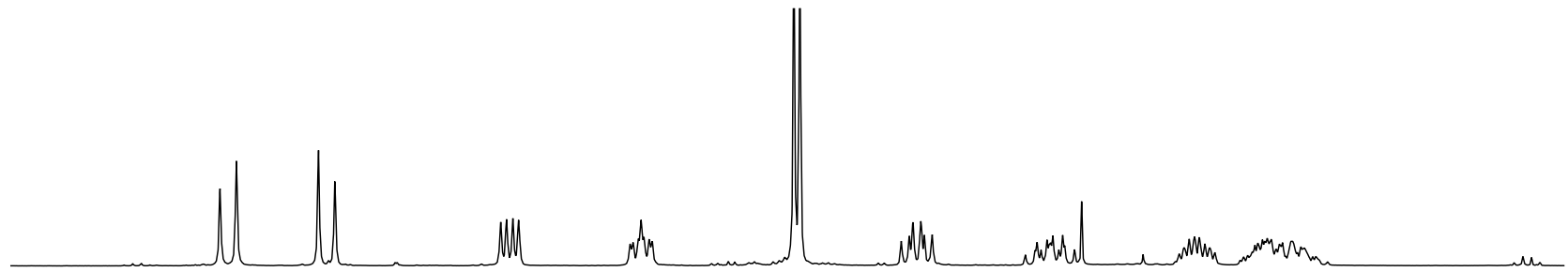




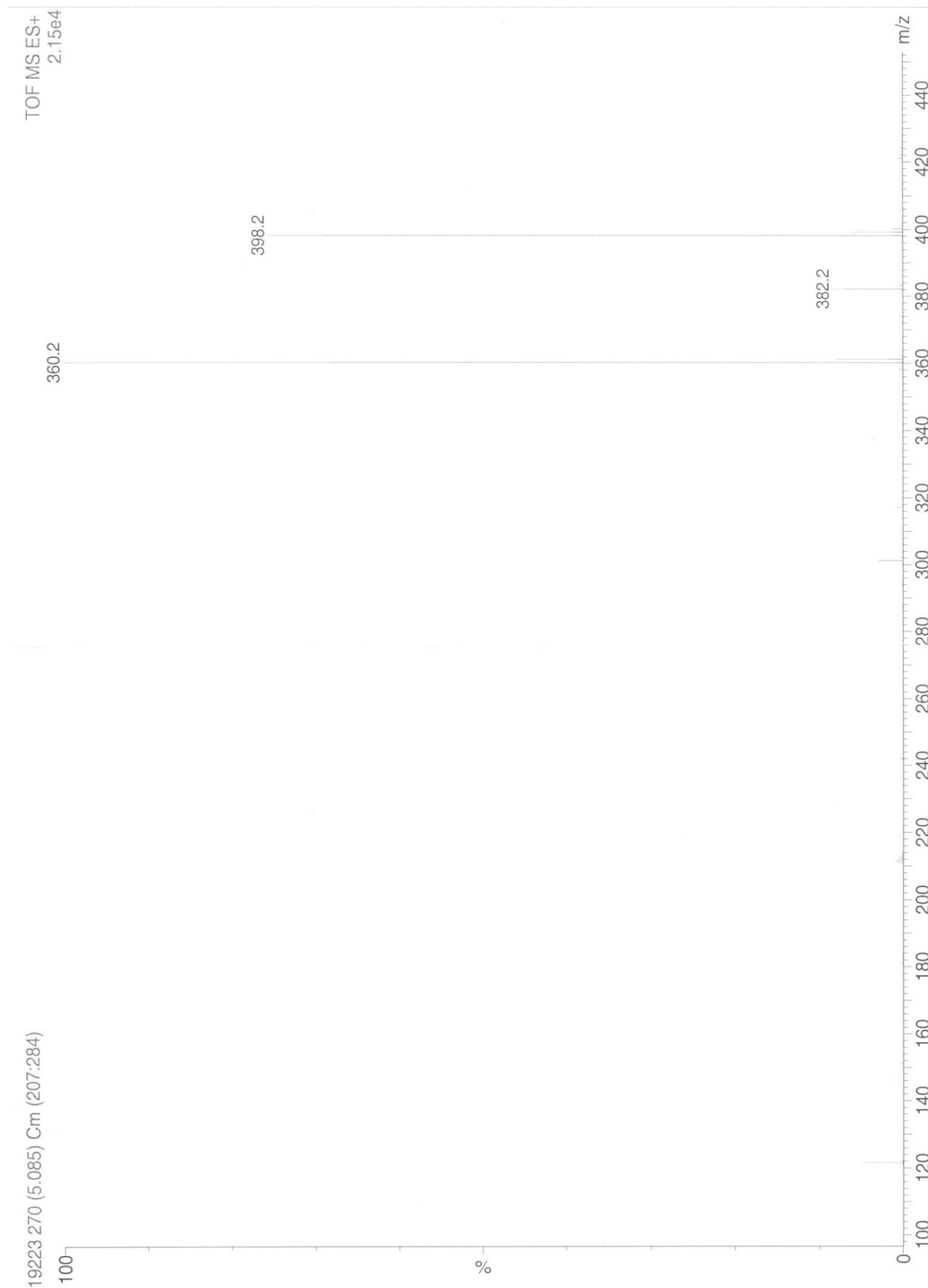
f1 (ppm)

f2 (ppm)



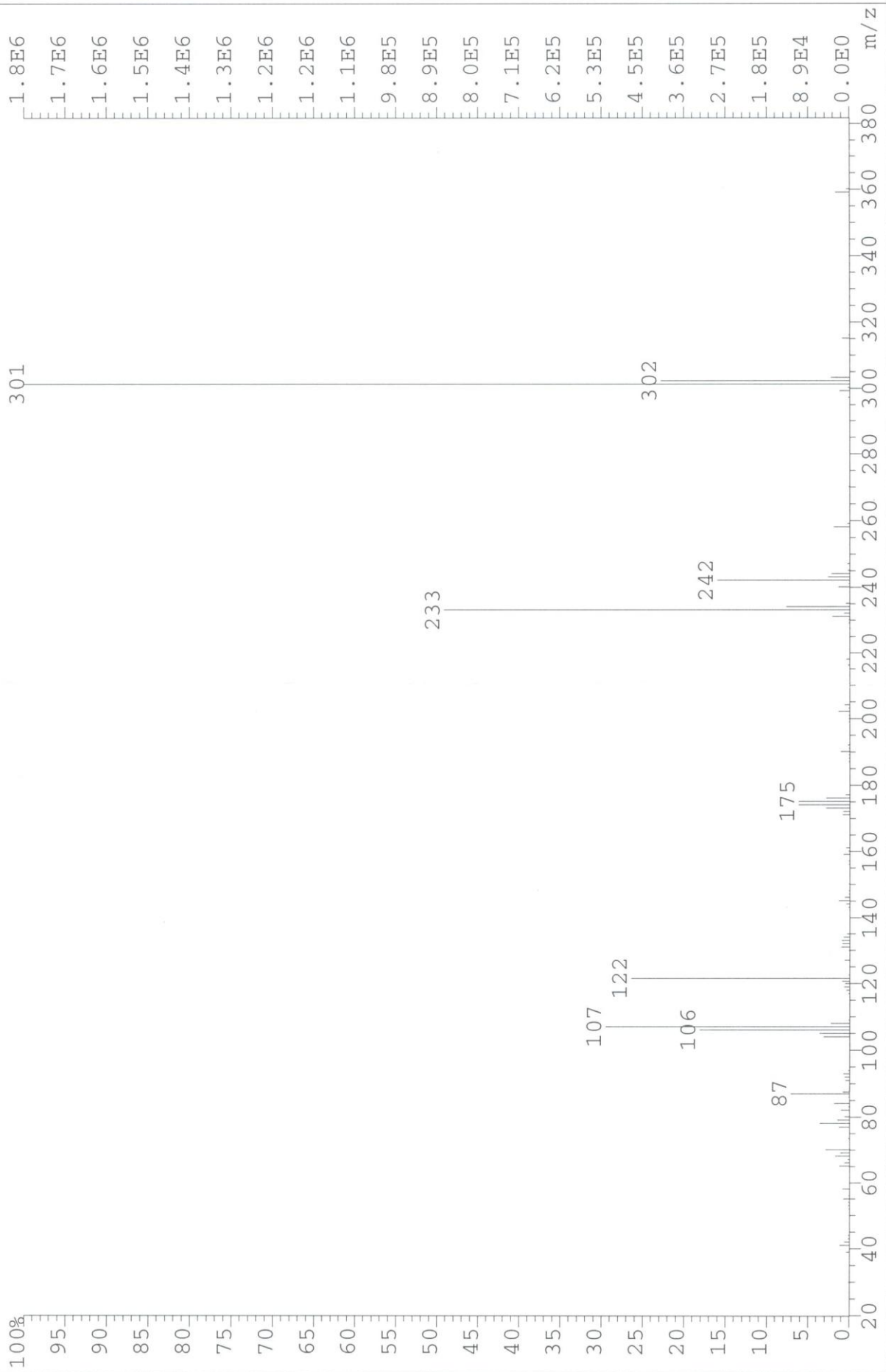


LR-MS (Electrospray) III: Ignorer topper ved 382 og 398.



LR-MS (EI, 70 eV) III:

File:32125 Ident:66_126-11 Mer Def 0.25 Acq:12-APR-2013 09:31:14 +2:08 Cal:32124
ProSpecQ EI+ Magnet Bpm:301 BpI:1781013 TIC:6475215 Flags:NORM



Vedlegg 3 / Attachment 3

