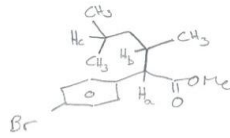


Løsningsforslag KJM3000 vår 2005

KJM 3000 / KJM 4000 V-05

Oppgave 1 (20 poeng)



d) Det eneste signalet som kommer som en singlett og integrerer for 3H er -OCH₃ gruppen, og en δ-verdi på 3,64 er i overensstemmelse med en verdi man vil forvente for metyl ester.

Signalet ved 3,17 ppm passer fint i kjemisk skift til H_a. H_a kobler med H_b, og det forklares at signalet kommer som en dublett. H_a er det eneste alifatiske protonet som man vil kunne forvente skal gi en dublett.

Dublettene ved 0,77 og 0,71 ppm har samme koblingskonstant og integrerer for 3H. Følgelig kan signalene tilskrives metylgruppene som kobler med H_c. Dubletten ved 0,96 ppm som integrerer for 3H må da følgelig være metylgruppen som kobler med H_b.

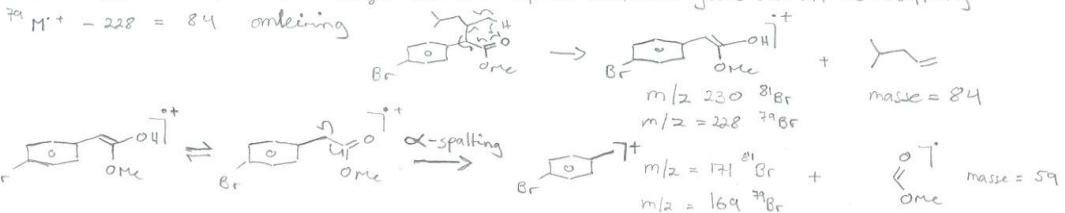
b) Verdiene λ_{max} = 210 og ε ~ 1000 betyr at kromoforen er den substituerte fenyl-ringen.

c) Frekvensene ved 2960 og 1740 cm⁻¹ passer meget godt til hhv. alifatisk C-H strekke og C=O strekke fra en ester.

a) Eksakt molekylmasse: 15 · 12,0000 + 21 · 1,0078 + 78,9183 + 2 · 15,9949 = 312,0725

e) Siden forbindelsen har molekylformel C₁₅H₂₁BrO₂ vil m/z = 314 og 312 tilsvare molekylionet M⁺ for hhv. ⁷⁹Br og ⁸¹Br. M + e⁻ → M⁺ + 2e⁻

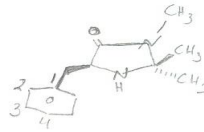
⁸¹M⁺ - 230 = 84 Passer meget bra med tap av alifatisk kjede ved en Mc-Lafferty omleiding



Oppgave 2 (30 poeng)

a) Et ¹³C-NMR-DEPT ^{eksperiment} vil gi informasjon om hvilke signaler som kommer fra C₁, CH, CH₂ og CH₃ grupper

- b)
- Signalet ved 173.1 er karbonyl karbonet.
 - Signalet ved 137.2 er C1 i fenylringen siden det er det eneste kvartnære C i aromatiske området
 - Signalet ved 126.7 er C₄ i fenylringen. Det har lavere intensitet enn signalene ved 128 og 129. Det kjemiske skiftet passer bra med vedlagte tabell, hvor alkyl-substituerte benzenes får lavest kjemisk skift i 4- posisjon.
 - Signalene ved 128 og 129 er meget vanskelig å tilordne ut fra tabell, og følgerlig må de settes vilkårlig som C₂ og C₃
 - Signalet ved 76.5 er det eneste kvartnære C- atomet i det alifatiske området og den relativt høye δ- verdien kan tilskrives at det sitter bundet til 2 N- atomer
 - Signalet ved 59.3 kommer fra en C-H gruppe og må være C-atomet α- til karbonylgruppen
 - Signalet ved 37.3 kommer fra den bensykliske CH₂- gruppen
 - Signalet ved 27.2 kommer fra N-CH₃ gruppen siden metylgruppen sitter bundet til et N-atom.
 - De to resterende signalene ved 25 ppm kommer da fra de to CH₃- gruppene som sitter på det kvartnære C-atomet.



- c)
- Multipletten ved ca. 7.2 ppm integrerer for 5H tilsammen og er de aromatiske H på aromatiske ringen.
 - Singletten ved 2.75 kan tilordnes N-CH₃ gruppen pga. det høye kjemiske skift og et integral på 3H
 - Singletten ved 1.67 kan tilordnes N-H, da den vil forsvinne ved risting m. D₂O og integralet representerer 1H.
 - Singlettene ved 1.15 og 1.26 integrerer for 3H hver og kan tilordnes de to diastereotopiske CH₃- gruppene.
 - Dobbel dublett ved 3.8 kan tilordnes protonet på det kirale sentret som kollider med to ulike koblingskonstanter til de to diastereotopiske bensykliske protonene.
 - Dobbel dublett ved 3.0 og 3.15 kan tilordnes de to diastereotopiske bensykliske protonene som kollider med hverandre og med protonet på det kirale sentret.

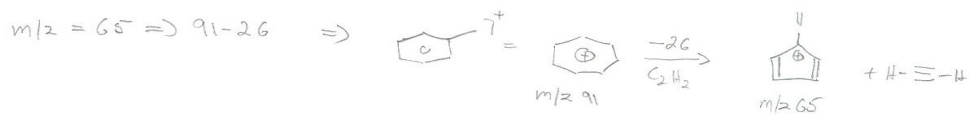
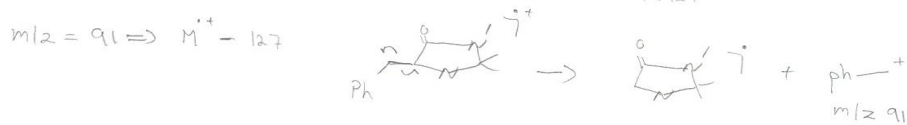
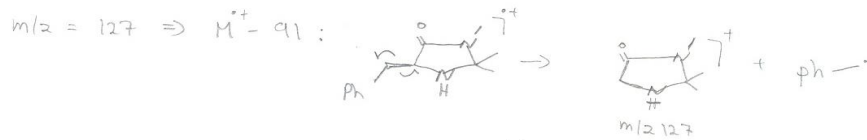
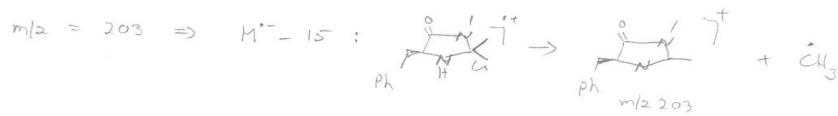
d) $^2J = (3.18 - 3.13) \cdot 300 = 15 \text{ Hz}$

$^3J = (3.18 - 3.16) \cdot 300 = 6 \text{ Hz}$

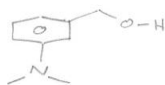
$^3J = (3.04 - 3.01) \cdot 300 = 9 \text{ Hz}$

- e)
- $3327(\text{m}) \text{ cm}^{-1} = \text{N-H strecke}$
 - $3062(\text{m}) \text{ cm}^{-1} = \text{aromatische C-H strecke}$
 - $2976(\text{s}) \text{ cm}^{-1} = \text{aliphatische C-H strecke}$
 - $1686(\text{s}) \text{ cm}^{-1} = \text{C=O strecke}$

f) $m/z = 218 \Rightarrow M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$



Oppgave 3 (50 poeng)



Grunnstoffanalyse + MS gir:

$$\frac{0,7149}{12} \cdot 151 = 9C$$

$$\frac{0,0867}{1} \cdot 151 = 13H$$

$$\frac{0,0926}{14} \cdot 151 = 1N$$

$9C + 13H + 1N = 135 \Rightarrow 151 - 135 = 16$. Passer

fint med at det er ett oksygen i molekylet. Prøver med $C_9H_{13}NO$. \Rightarrow
 4 DBE \Rightarrow Aromatisk ring?

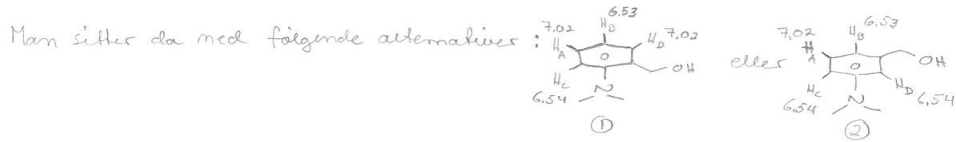
¹H-NMR: Har 5 signaler som integreres 1:3:2:6:1. Da er alle 13H gjort rede for. Signalene ved 7.2 og 6.7 ppm ligger i området for aromatiske protoner og integreres for 4H \Rightarrow kan tyde på disubstituert aromat. Sjekker ¹³C-NMR og finner 6 signaler i det aromatiske området. \Rightarrow Ingen symmetri i aromat-ringen. DEPT-spekteret bekrefter at det er en disubstituert aromat da det er 4 C-H grupper og 2 C'er uten H'er i aromat området. \Rightarrow Alle 4 DBE er gjort rede for. Vi kan utelukke 1,4-substitusjon i aromat-ringen da det vil gi symmetri \Rightarrow må ha en aromatring med 1,2- eller 1,3-substitusjonsmønster.



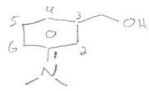
Frå ¹³C og DEPT-spekteret ser man at de tre siste karbonatomene gir kun 2 signaler, 1 CH₂ gruppe og 1 CH/CH₃ gruppe. Hvis man sammenholder med ¹H-NMR-spekteret, så er det rimelig å anta at det er to identiske CH₃ grupper og en CH₂ gruppe som ikke kobles. Det kjemiske skiftet tyder på at både CH₂-gruppen og de to CH₃-gruppene sitter bundet til enten O eller N.

Siden de to CH_3 -grupperne er identiske, må de være bundet til N, og ikke til O, da O er divalent. CH_2 -gruppen må da være bundet til O. Vi har da $\text{f-N(CH}_3)_2$ og $\text{f-CH}_2\text{-O-f}$.

Signalet ved 2.2 ppm i $^1\text{H-NMR}$ er bredt og kjemisk skift passer fint for O-H.



Disse to kan være vanskelig å skille og begge to er gode strukturforelag. Ved å bruke ueklagte tabell og beregne kjemisk skift for H_A - H_D i de to strukturforelagene, vil man se at de beregnede verdier og integraler stemmer bedre med de observerte verdier for ② enn for ①. Signalet ved 7.24 ppm i $^1\text{H-NMR}$ kan da tilordnes H_A som da kobles m. en orto kobling (7,8 Hz) til H_C og H_B , og gir en triplett. H_B , H_C og H_D overlapper og gir en multipllett som integrerer for 3H. Tilordning av ^{13}C -signaler utta tabell:



$$\begin{aligned}
 C_1 &= 128,5 + 22,4 = 150,9 \Rightarrow \text{passer m. obs verdi p\u00b0 } 150,8 \\
 C_2 &= 128,5 - 15,7 - 1,4 = 111,4 \Rightarrow \text{passer m. obs verdi p\u00b0 } 111,1 \\
 C_3 &= 128,5 + 0,8 + 13,0 = 142,3 \Rightarrow \text{passer m. obs verdi p\u00b0 } 141,8 \\
 C_4 &= 128,5 - 11,8 - 1,4 = 115,3 \Rightarrow \text{passer m. obs verdi p\u00b0 } 115,2 \\
 C_5 &= 128,5 + 0,8 = 129,3 \Rightarrow \text{passer m. obs verdi p\u00b0 } 129,1 \\
 C_6 &= 128,5 - 15,7 - 1,2 = 111,6 \Rightarrow \text{passer m. obs verdi p\u00b0 } 111,9
 \end{aligned}$$

Litt usikkert.

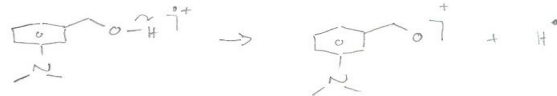
$m/z = 151 :$



$152 :$

^{13}C -isotop topp av $\text{M}^{\cdot+}$

$150 :$



$134 :$



$120 :$

