

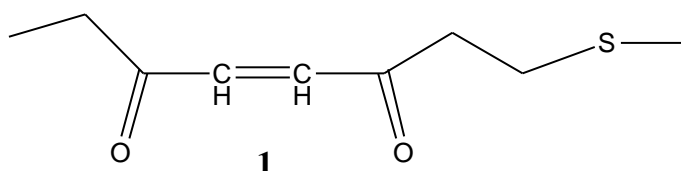
Universitetet i Oslo

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i:	KJM3000
Eksamensdag:	Torsdag 20. Desember 2018.
Tid for eksamen:	kl. 09.00 – 13.00 (4 timer).
Oppgavesettet er på 2 sider.	
Vedlegg:	3 vedlegg på hhv. 1, 6 og 3 sider.
Tillatte hjelpemidler:	Lommekalkulator, linjal og molekylbyggesett

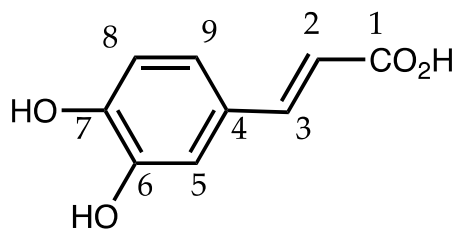
Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner å svare på spørsmålene.
Ved bedømmelse vektlegges oppgavene som angitt.

Oppgave 1 (30%)



- a) Forbindelse **1** som er vist over har følgende $^1\text{H-NMR}$ data. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.78 (1H, d, $J = 8.4$ Hz), 2.67 (2H, t, $J = 7.8$ Hz), 2.44 (2H, t, $J = 7.8$ Hz), 2.38 (2H, q, $J = 7.3$ Hz), 2.14 (3H, s), 1.14 (3H, t, $J = 7.3$ Hz); Gi en så fullstendig tilordning av disse signalene som mulig. Basert på $^1\text{H-NMR}$ data: angi riktig stereokjemi på dobbeltbindingen og begrunn svaret veldig kort.
- b) Kalkuler nøyaktig masse for forbindelse **1**. Angi estimert intensitet på M+1 toppen og M+2 toppen relativt til intensiteten av molekylionet (nøyaktige beregninger er ikke nødvendig).
- c) Skriv et reaksjonsskjema (reaksjonsmekanismer med detaljert pilføring trengs ikke) for MS-fragmentering av **1** (EI, 70 eV) som viser dannelsen av følgende m/z-verdier: 57, 61, 103, 111, 157.
- d) Marker eller sett en ring rundt kromoforen til forbindelse **1**. Beregn estimert verdi for λ_{max} til forbindelse **1**.

Oppgave 2 (30%)



- a) NMR-spektrene til forbindelsen som er vist figuren over, er gitt i vedlegg 2. Følg nummerering som angitt i figuren over og sett opp en tabell med atomnummer, integraler, multiplisitet (kobling), integraler og en tilordning av ^1H - og ^{13}C -signalene så langt det er mulig med de gitte data.

Angi veldig kort hvilken informasjon du får fra H-H (COSY) og C-H (HMQC) korrelasjonsspektra.

- b) Identifiser forbindelsen som gir opphav til massespekteret (EI, 75 eV) gjengitt i vedlegg 2 og gjør kort rede for din tankegang. Nøyaktig måling viser $M^+ = 78.0139$. IR: 3550 cm^{-1} . Skriv reaksjonsskjema som viser hvordan de avmerkede fragmentationene er dannet.

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, DBE, IR-frekvenser og 2D-NMR spektra.

Vedlegg 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

Table 1.6 Rules for $\alpha\beta$ -unsaturated ketone and aldehyde absorption.

$\begin{matrix} \delta & \gamma & \beta & \alpha \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{matrix}$
 ϵ values are usually above 10 000 and increase with the length of the conjugated system

Value assigned to parent $\alpha\beta$ -unsaturated six-ring or acyclic ketone	215 nm
Value assigned to parent $\alpha\beta$ -unsaturated five-ring ketone	202 nm
Value assigned to parent $\alpha\beta$ -unsaturated aldehyde	207 nm
Increments for	
(a) a double bond extending the conjugation	30 nm
(b) each alkyl group or ring residue α	10 nm
β	12 nm
γ and higher	18 nm
(c) auxochromes	
(i) —OH α	35 nm
β	30 nm
δ	50 nm
(ii) —OAc α, β, δ	6 nm
(iii) —OMe α	35 nm
β	30 nm
γ	17 nm
δ	31 nm
(iv) —SAlk β	85 nm
(v) —Cl α	15 nm
β	12 nm
(vi) —Br α	25 nm
β	30 nm
(vii) —NR ₂ β	95 nm
(d) the exocyclic nature of any double bond	5 nm
(e) homodiene component	39 nm

$\lambda_{\text{calc}}^{\text{EtOH}}$

Total

For $\lambda_{\text{max}}^{\text{calc}}$ in other solvents a solvent correction (Table 1.7) must be subtracted from the above value.

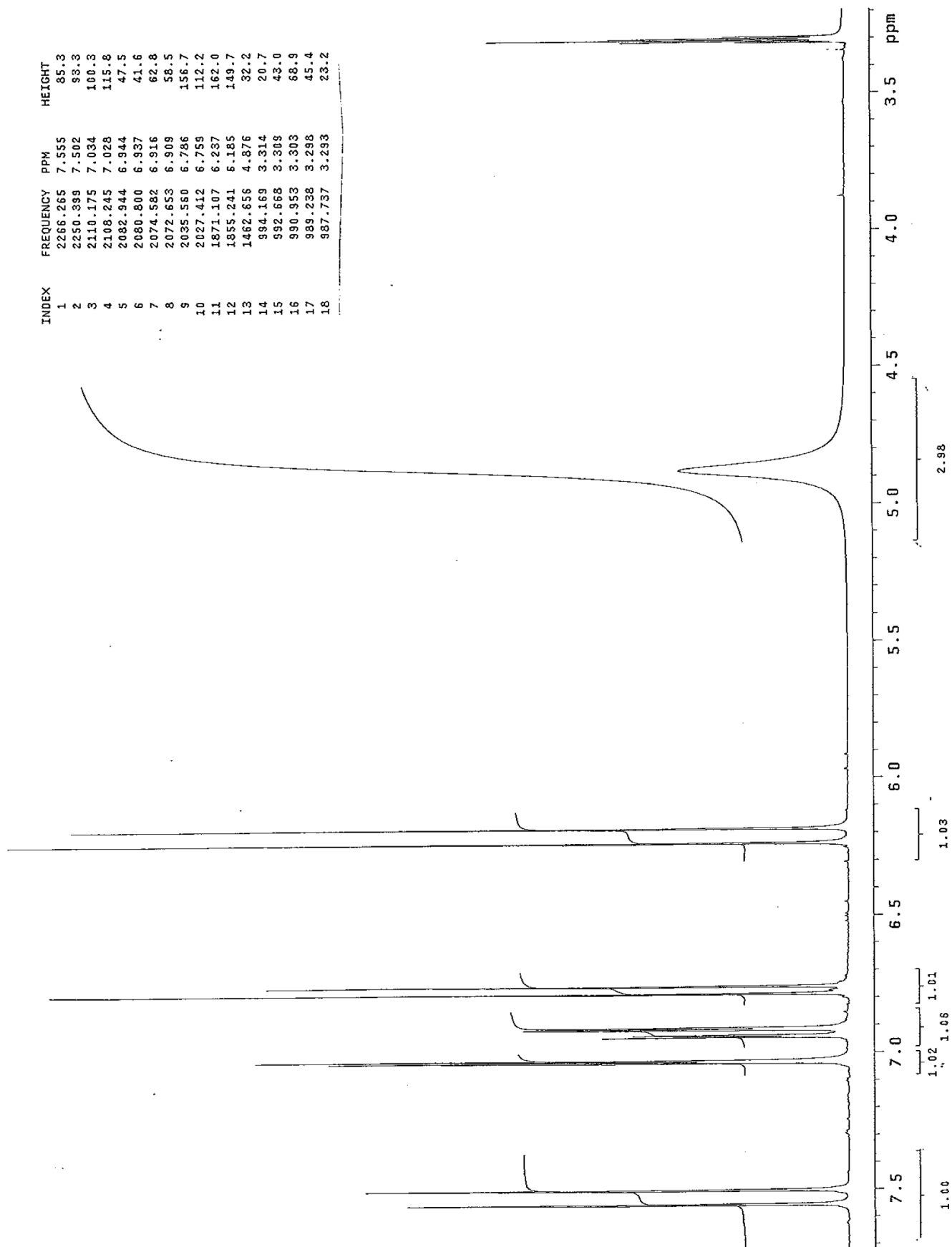
(Reprinted with permission from A. I. Scott, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon Press, Oxford, 1964.)

Vedlegg 2

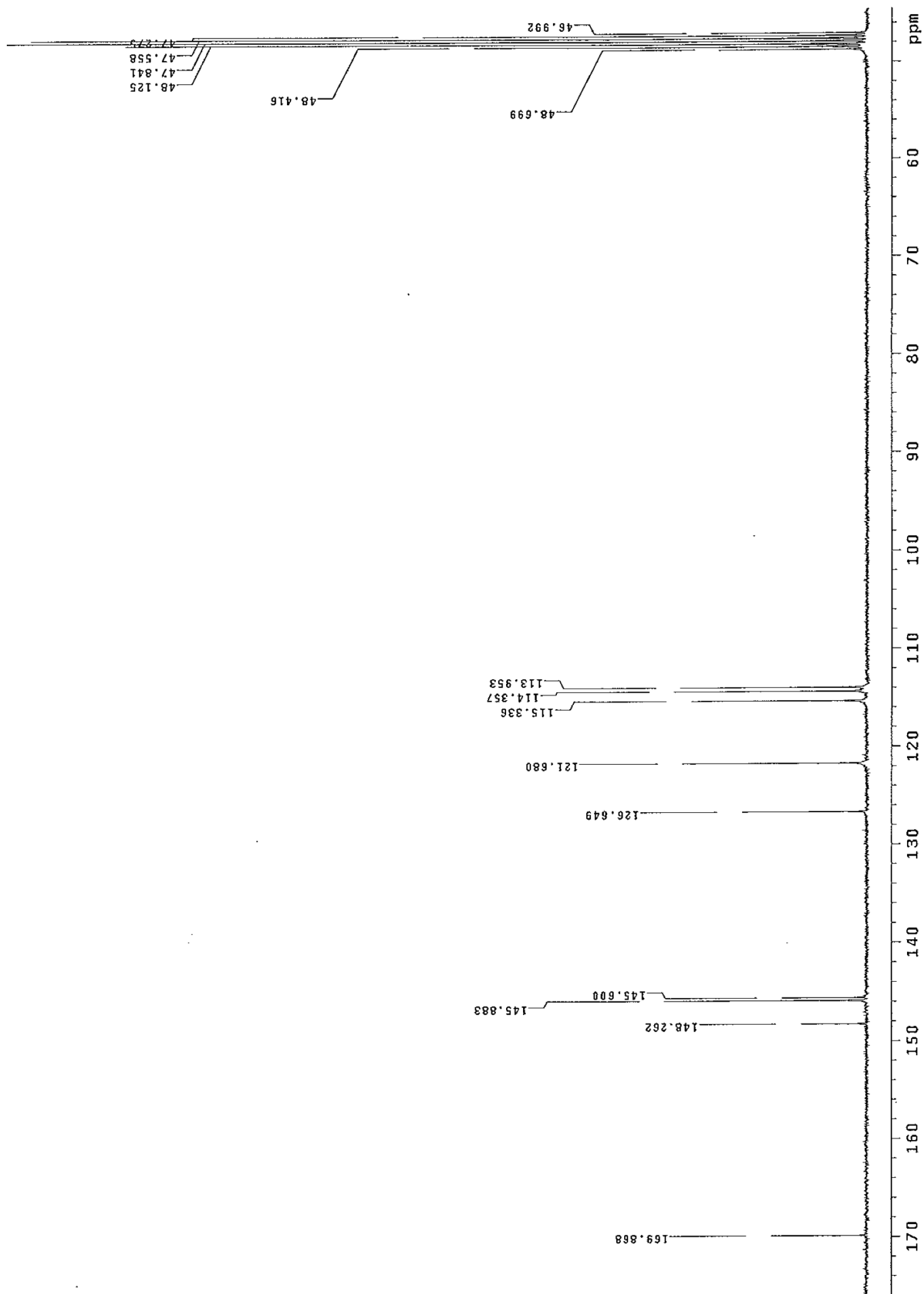
2a) Deuterert methanol (CD₃OD) gir løsningsmiddel signaler ved 3.31 (¹H) og 49 (¹³C) ppm.

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD):

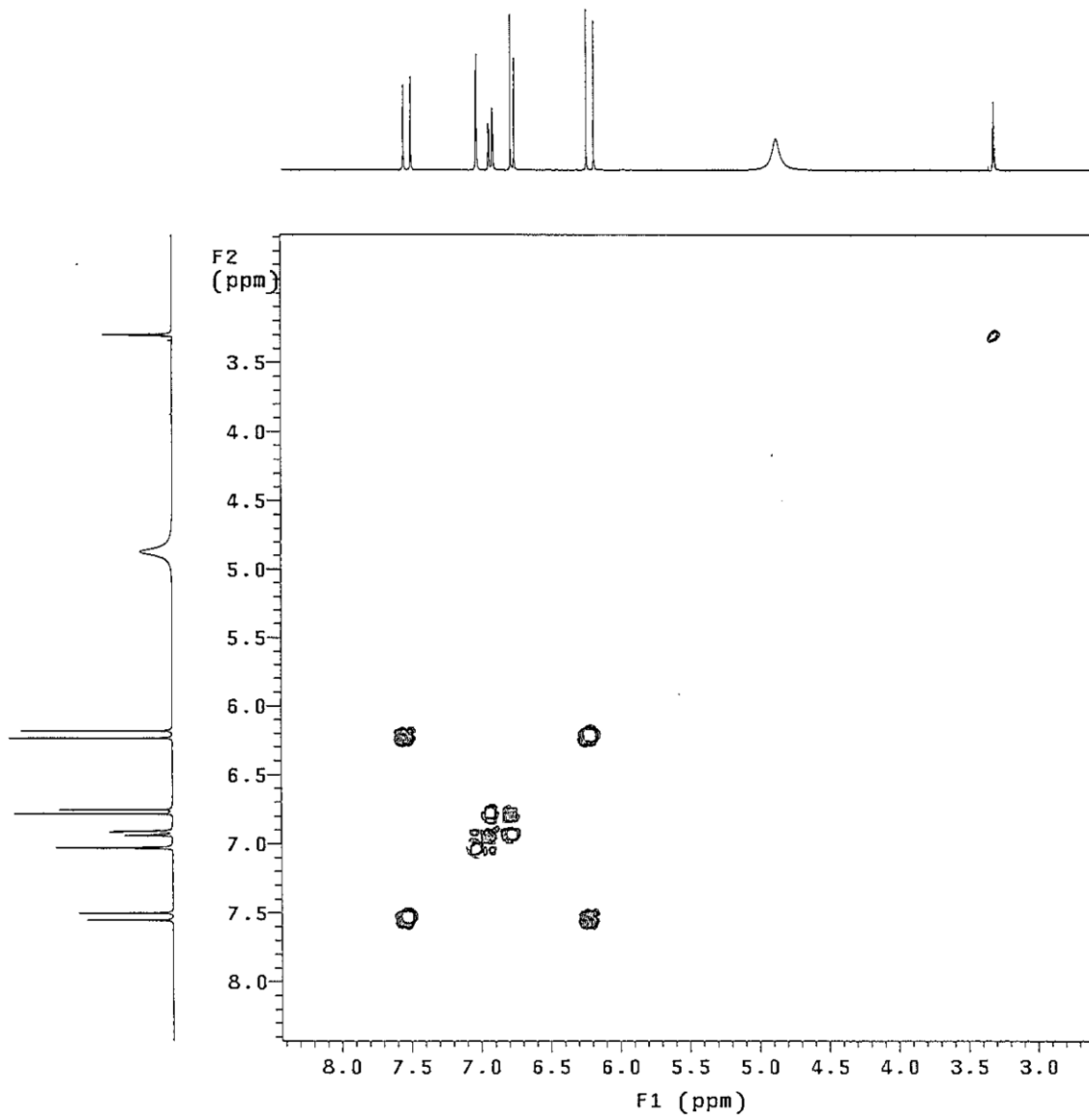
INDEX	FREQUENCY	PPM	HEIGHT
1	2266.265	7.555	85.3
2	2250.389	7.502	93.3
3	2110.175	7.034	100.3
4	2108.245	7.028	115.8
5	2082.944	6.944	47.5
6	2080.800	6.937	41.6
7	2074.582	6.916	62.8
8	2072.653	6.909	58.5
9	2035.580	6.786	156.7
10	2027.412	6.759	112.2
11	1871.107	6.237	162.0
12	1855.241	6.185	149.7
13	1462.656	4.876	32.2
14	994.169	3.314	20.7
15	992.668	3.308	43.0
16	990.953	3.303	68.9
17	989.238	3.298	45.4
18	987.737	3.293	23.2



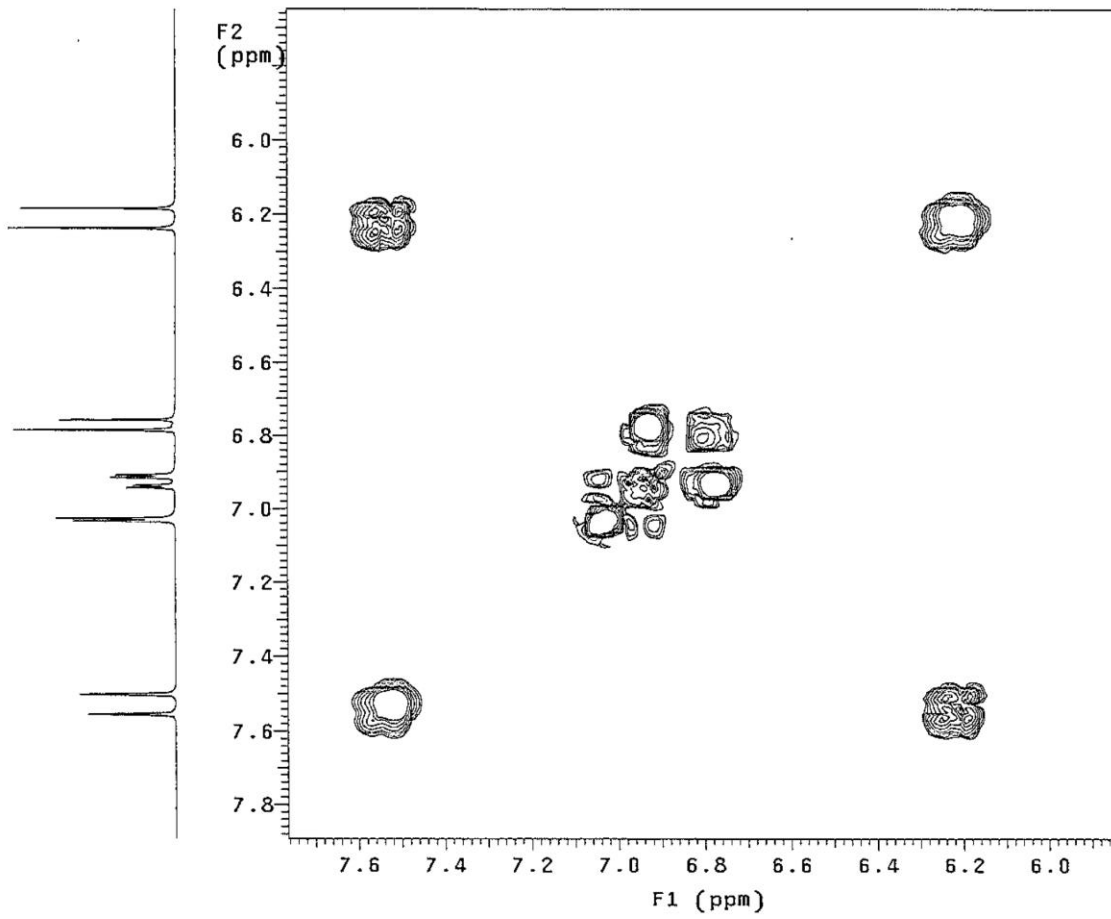
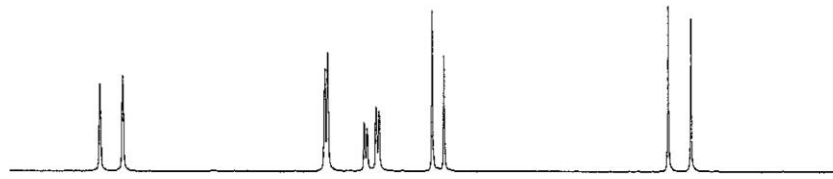
^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD):



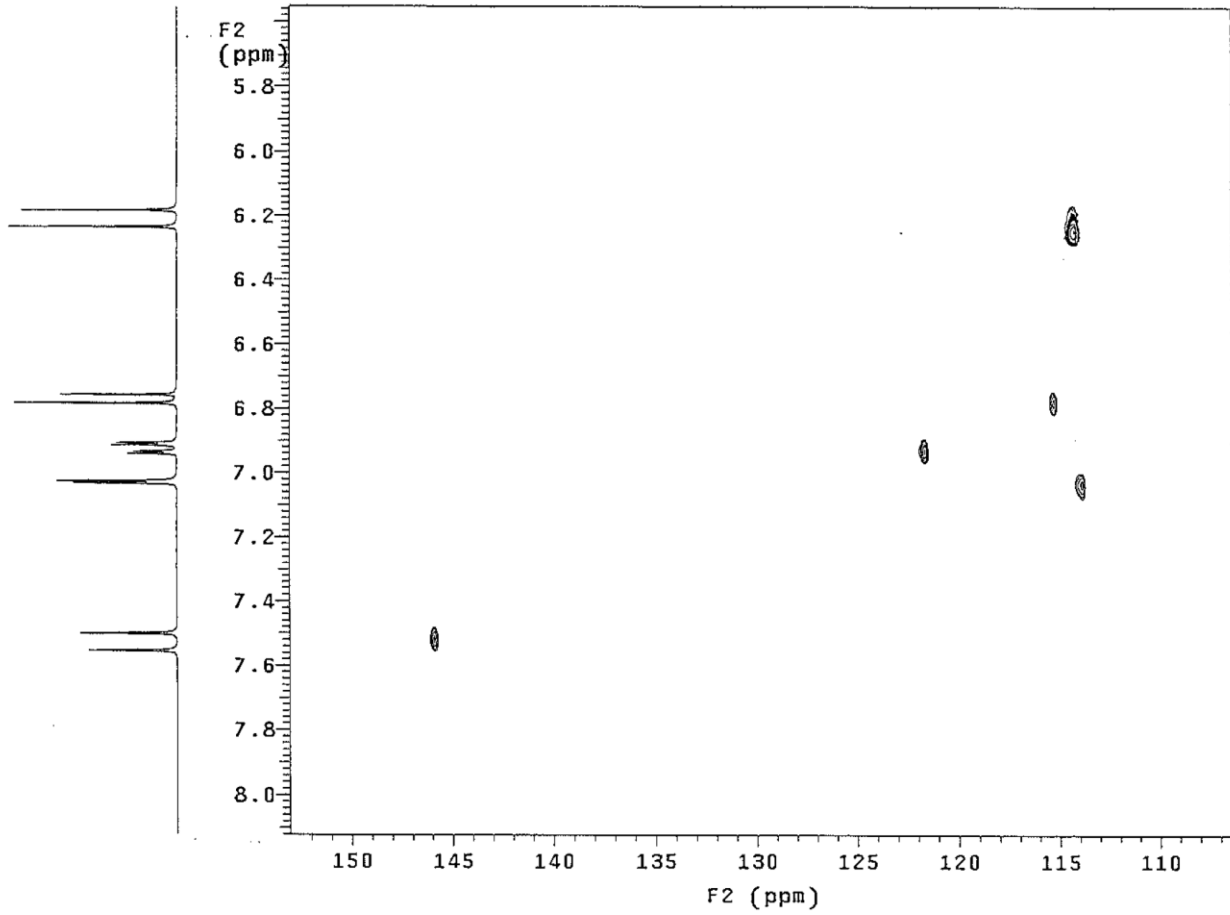
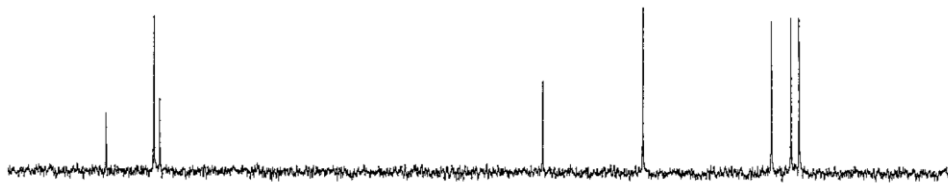
H-H korrelasjonsspektrum, COSY (300 MHz, CD₃OD):



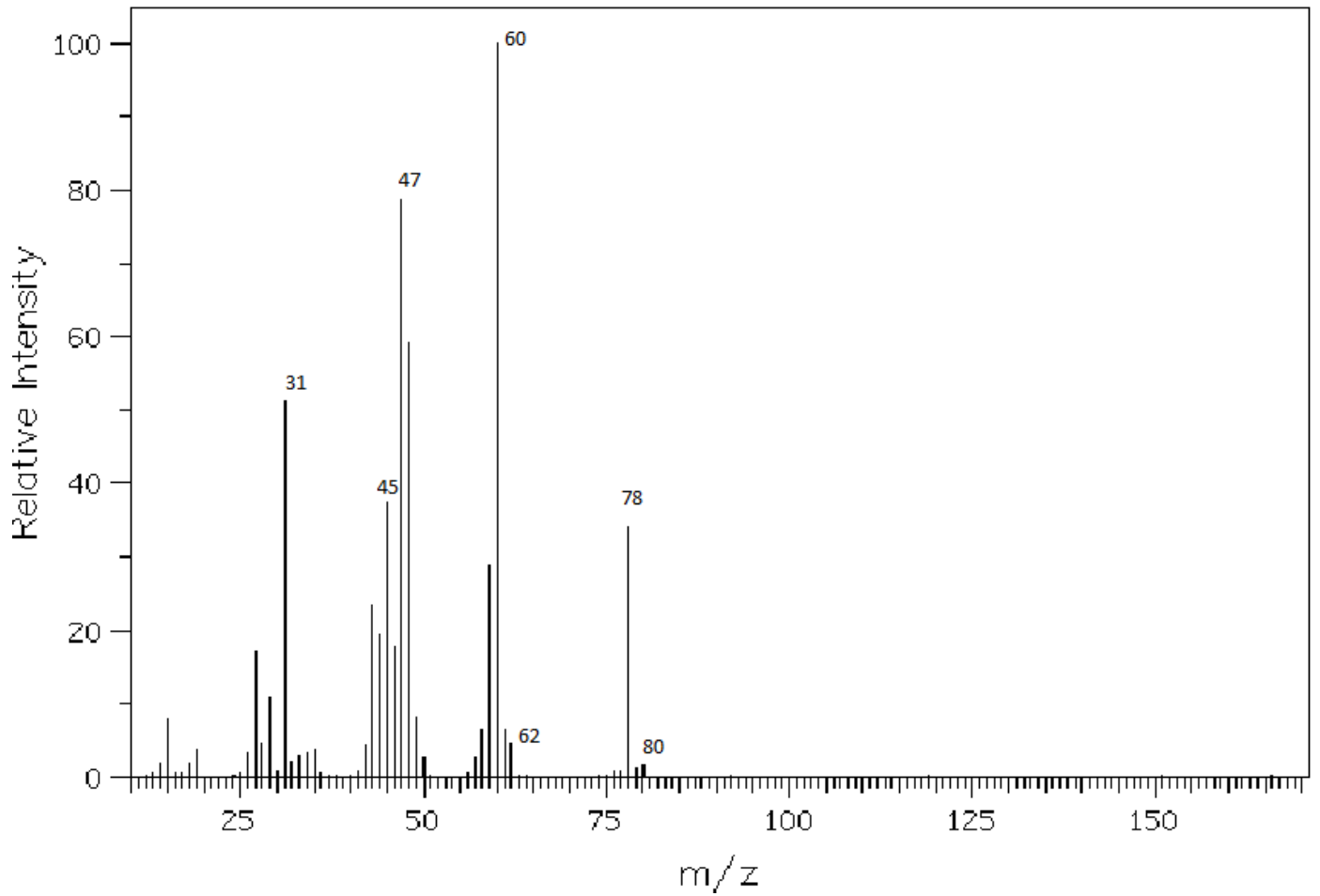
COSY, Ekspandert:



C-H korrelasjonsspektrum (HMQC):



Vedlegg til oppgave 2b)
MS (EI, 75 eV)



m/z	intensity
15.0	8.0
18.0	2.0
19.0	3.7
26.0	3.3
27.0	17.3
28.0	4.7
29.0	11.0
31.0	51.3
32.0	2.1
33.0	3.0
34.0	3.3
35.0	3.9
42.0	4.2
43.0	23.5
44.0	19.4
45.0	37.4
46.0	17.7
47.0	78.6
48.0	59.2
49.0	8.1
50.0	2.7
57.0	2.6
58.0	6.4
59.0	28.8
60.0	100.0
61.0	6.5
62.0	4.5
78.0	34.2
79.0	1.2
80.0	1.6

Vedlegg 3

Oppgave 3: EA, HRMS (ESI), LRMS (EI, 70 eV) og utvalgte IR-frekvenser:

Forbrenningsanalyse / Elemental Analysis: C: 63.49; H: 3.73%; N: 7.40.

HRMS (Electrospray ionisering, ESI): 212.0324 [M + Na⁺].

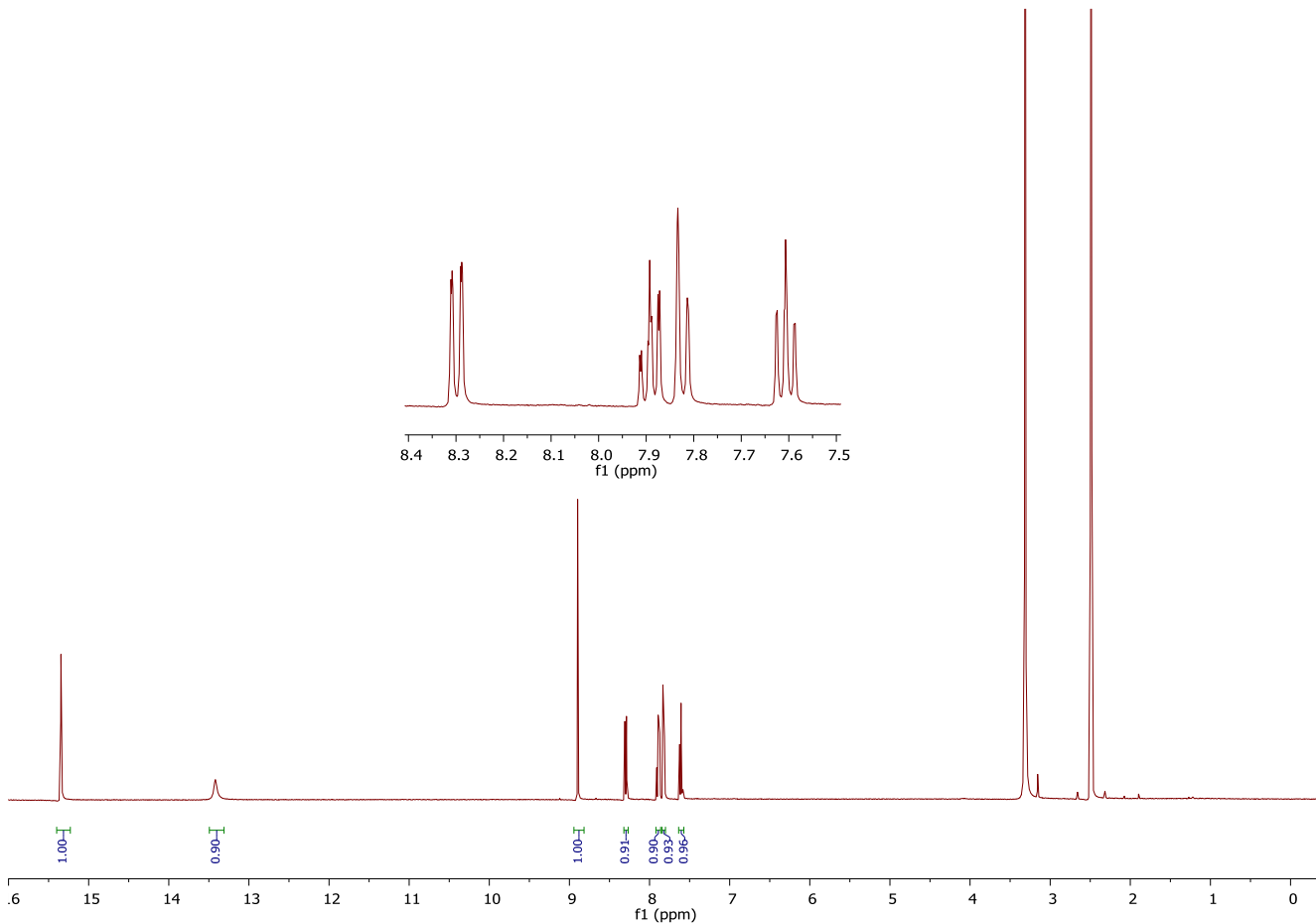
Atomvekt natrium (Na): 22.9897.

MS: m/z (relative intensity): 145 (100%).

IR: 3350 (m), 3300-2550 (s, br), 3070 (m), 1670 (s), 1620 (s).

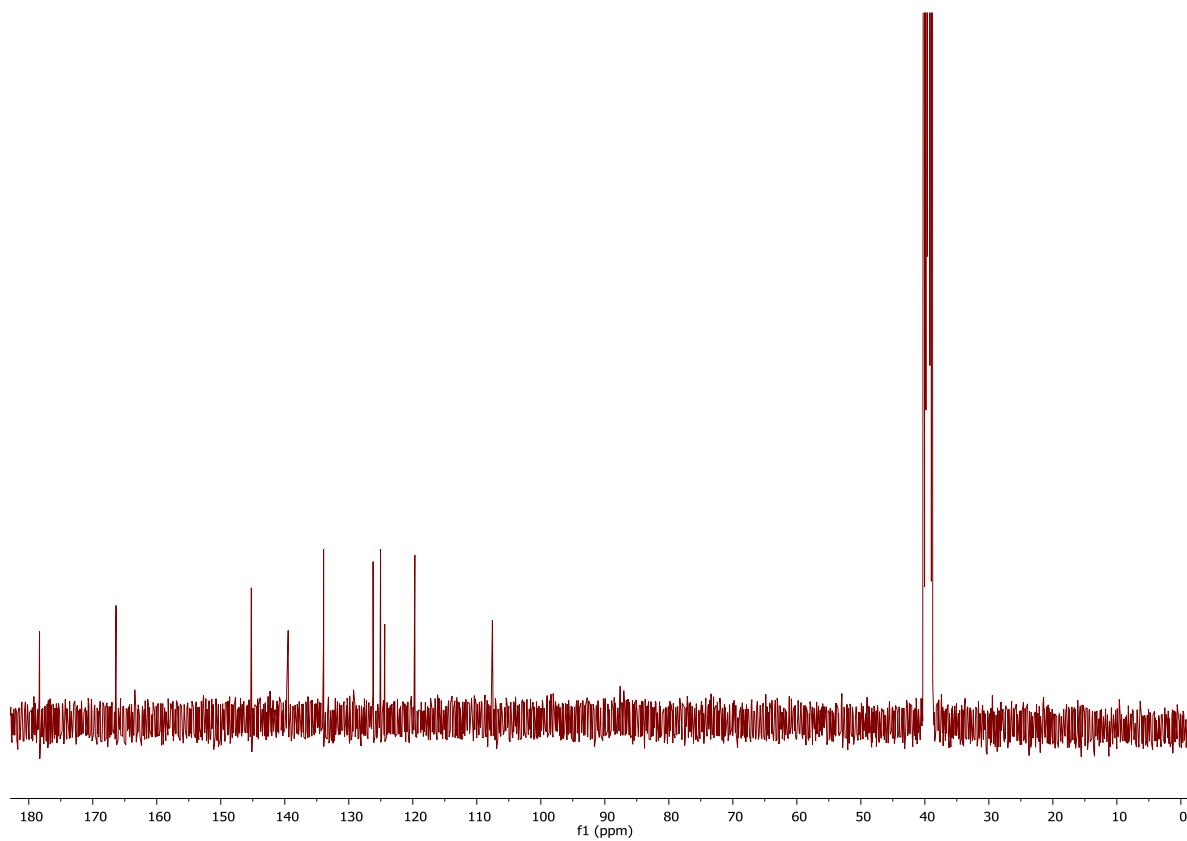
Oppgave 3, NMR-spektra. DMSO- d_6 gir residu-signaler ved 2.5 ppm i ^1H -NMR og 39 ppm i ^{13}C -NMR.

^1H -NMR spektrum (400 MHz, DMSO- d_6). Vannsignal ved 3.2 ppm.



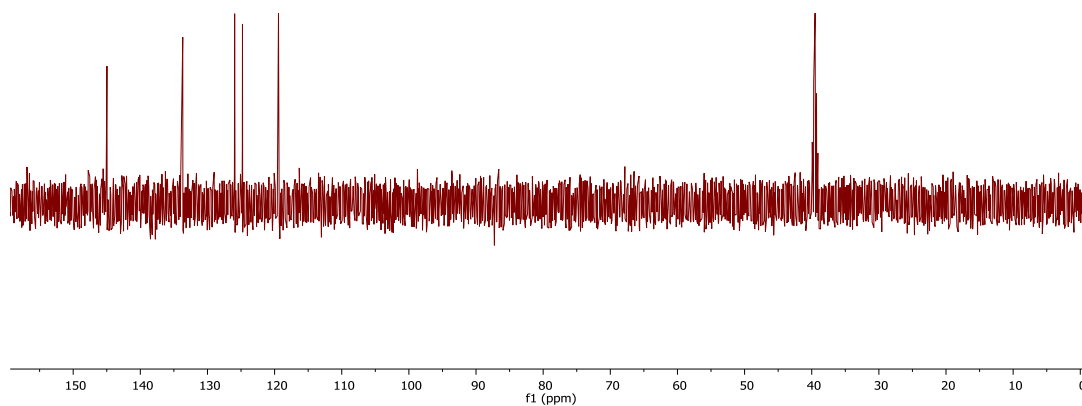
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 15.34 ppm (s, 1H), 13.42 ppm (s, 1H), 8.90 ppm (s, 1H), 8.30 ppm (dd, J = 8.2 Hz; 1.4 Hz, 1H), 7.89 ppm (ddd, J = 8.4 Hz; 6.9 Hz; 1.5 Hz, 1H), 7.82 ppm (dd, J = 8.5 Hz; 1.2 Hz, 1H), 7.61 ppm (ddd, J = 8.2 Hz; 6.9 Hz; 1.2 Hz, 1H).

^{13}C -NMR spektrum (101 MHz, DMSO- d_6)

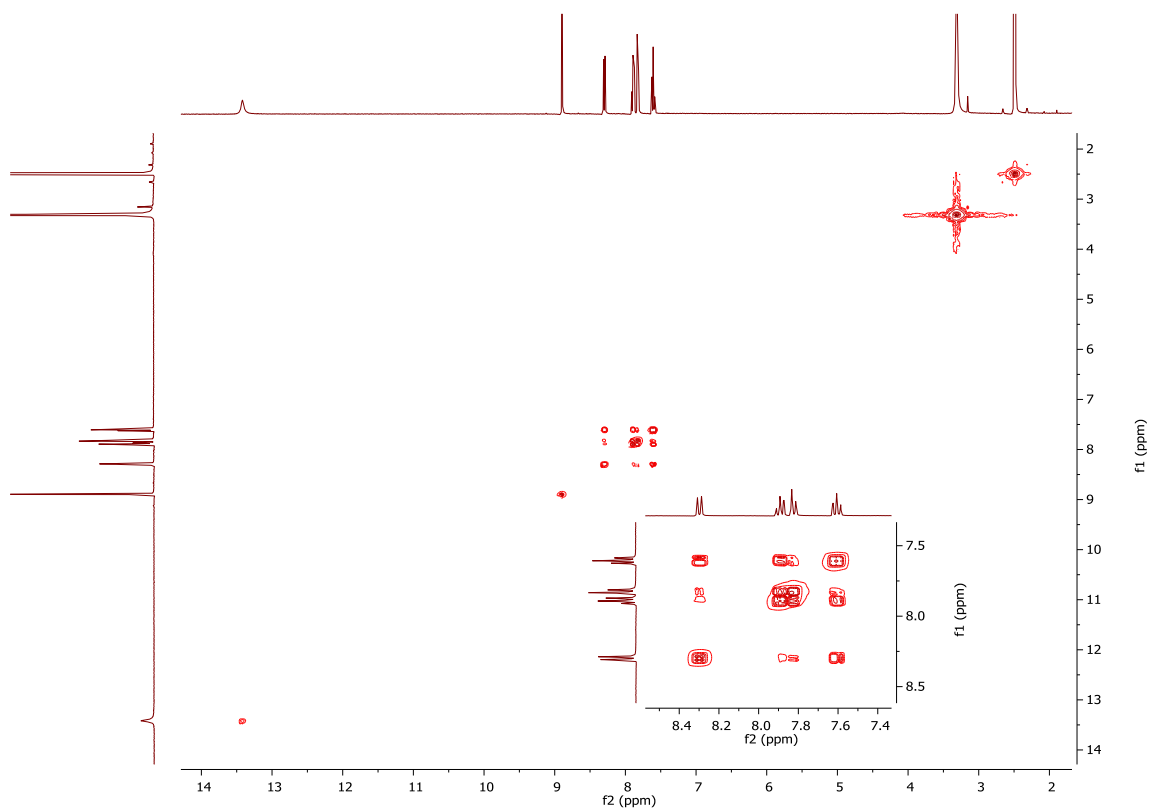


^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6): δ 178.3, 166.4, 145.2, 139.5, 133.9, 126.2, 125.0, 124.4, 119.7, 107.6

DEPT spektrum. C-H og CH_3 opp, CH_2 ned.



H-H korrelasjonsspektrum (H-H COSY).



C-H korrelasjonsspektrum (HSQC).

