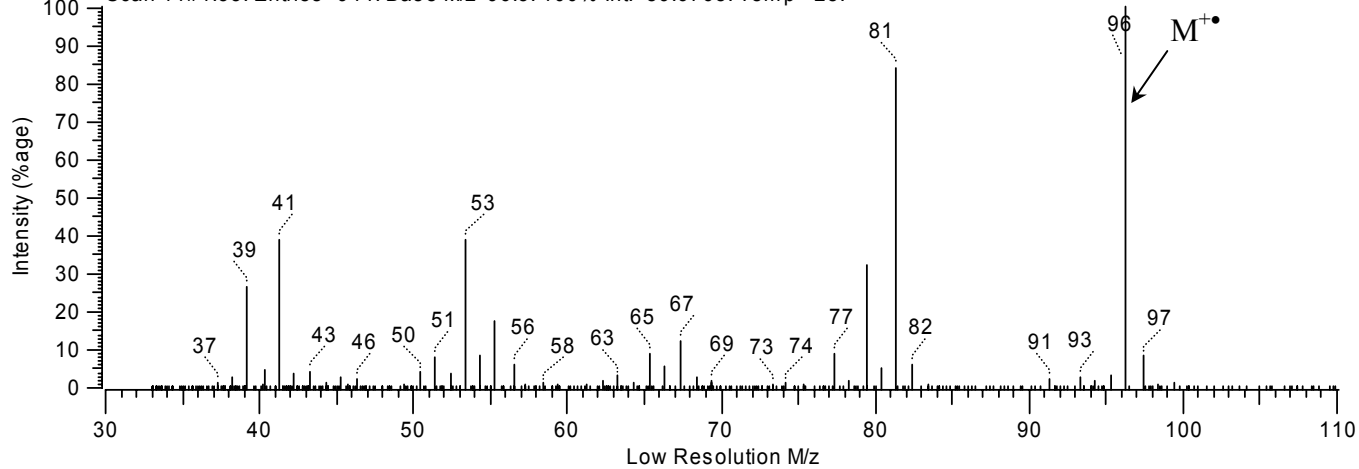


Zadanie 1. (18 pkt.)

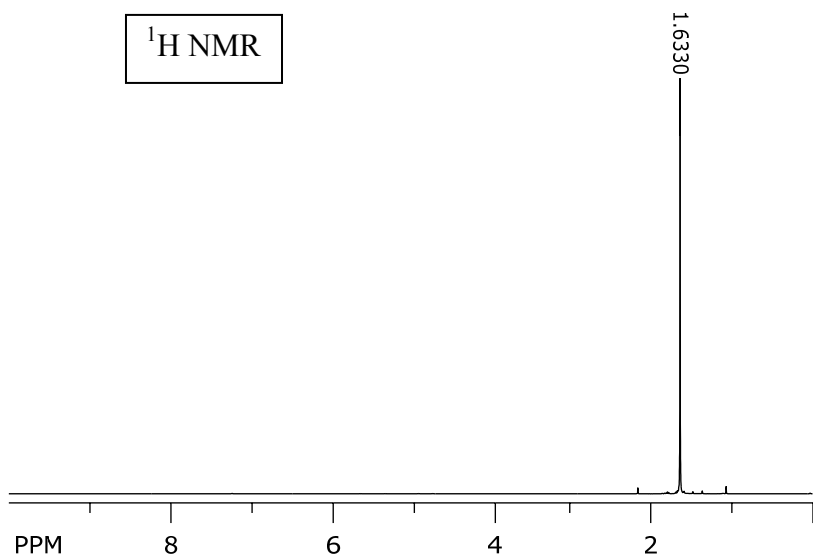
Wykorzystując widma EI-MS, ^1H NMR i ^{13}C NMR ustalić wzór strukturalny węglowodoru **X** i przypisać poszczególne sygnały w widmach ^1H i ^{13}C NMR odpowiednim atomom wodoru i węgla.

SCAN GRAPH. Flagging=Nominal M/z.

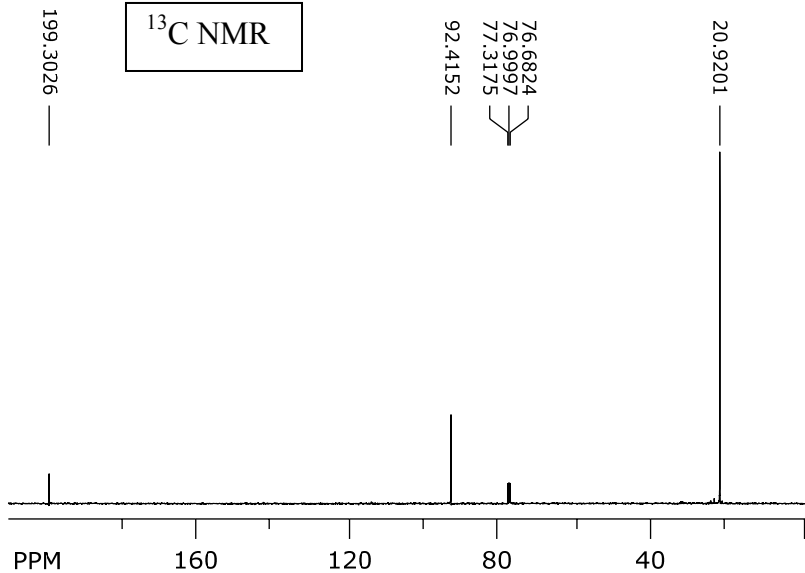
Scan 11#1:35. Entries=944. Base M/z=96.3. 100% Int.=89.6768. Temp =28.



^1H NMR

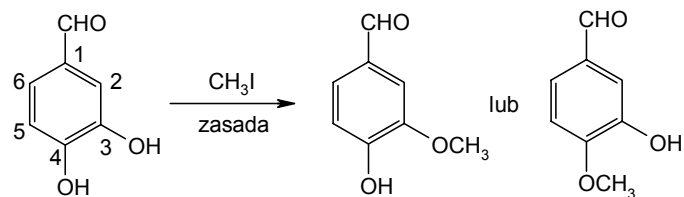


^{13}C NMR



Zadanie 2. (28 pkt.)

W wyniku metylowania aldehydu 3,4-dihydroksybenzoesowego otrzymano jedną z dwóch możliwych pochodnych monometylowych:

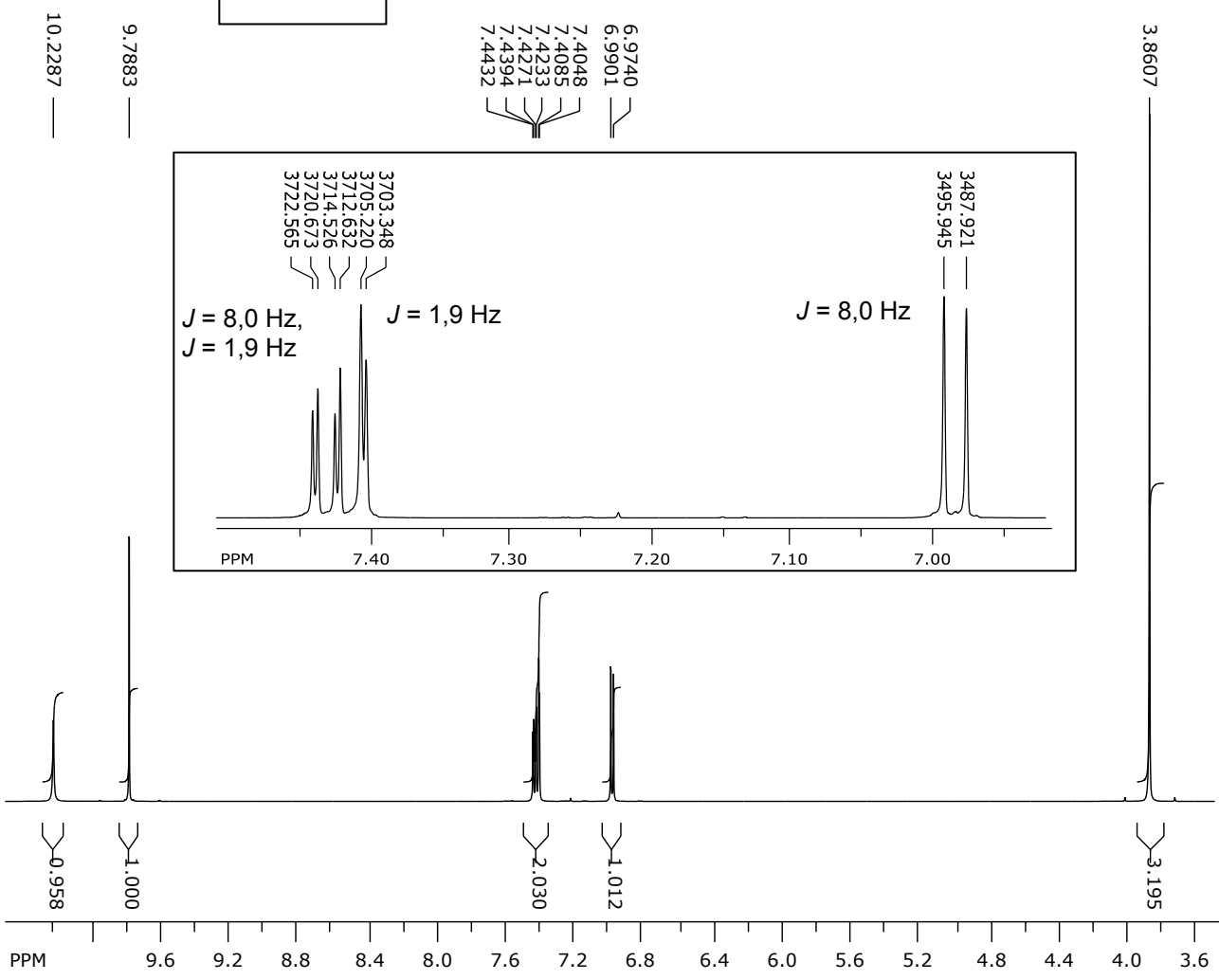


- 1) Na podstawie widm ^1H NMR, ^{13}C NMR, HSQC i HMBC ustalić, który izomer powstał w tej reakcji. Odpowiedź uzasadnić, przedstawiając tok rozumowania i wskazując, które sygnały w widmach pozwalają na dokonanie jednoznacznego rozróżnienia
- 2) Przypisać sygnały w widmach ^1H i ^{13}C NMR odpowiednim atomom wodoru i węgla w cząsteczce, opisując sygnały na załączonych widmach numerami odpowiednich atomów (podanymi na schemacie powyżej) lub symbolami odpowiednich grup funkcyjnych.

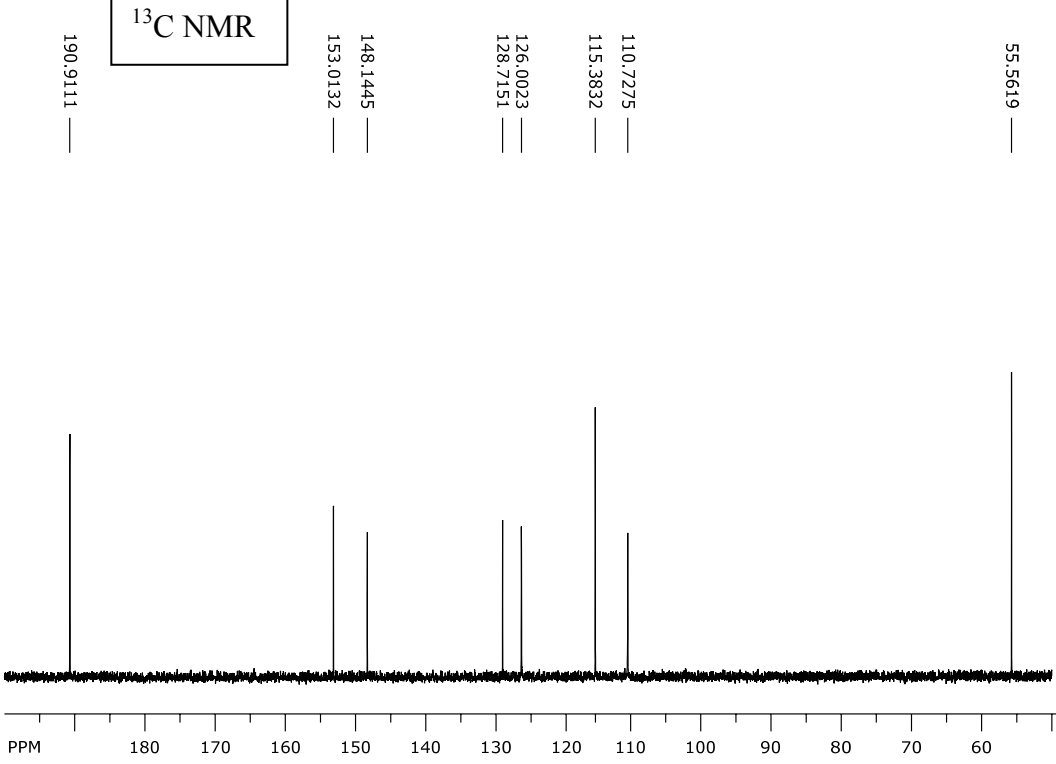
Widma zostały wykonane w $\text{DMSO-}d_6$.

Proszę zwrócić uwagę na artefakty w widmie HMBC – niektóre mogą być pomocne!

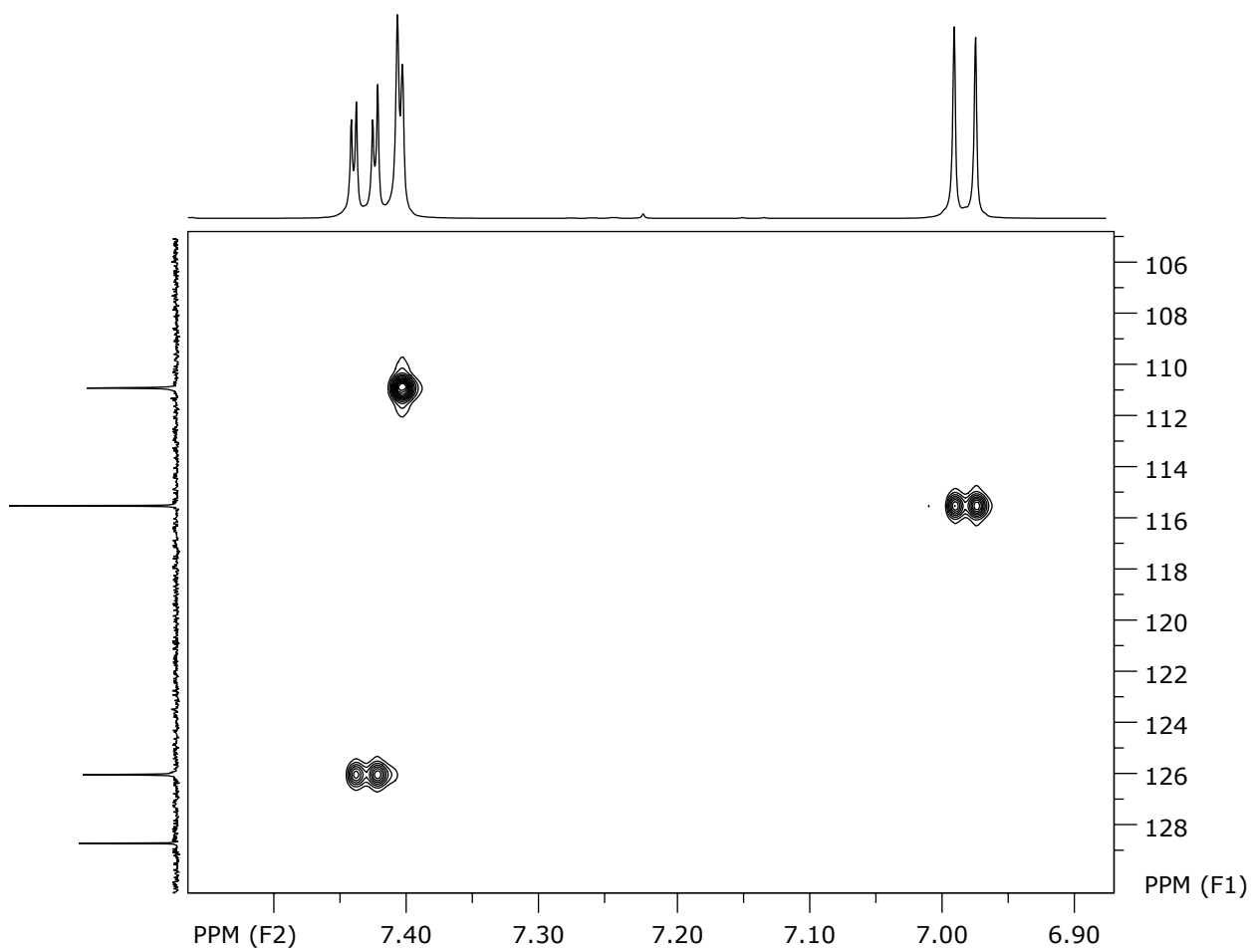
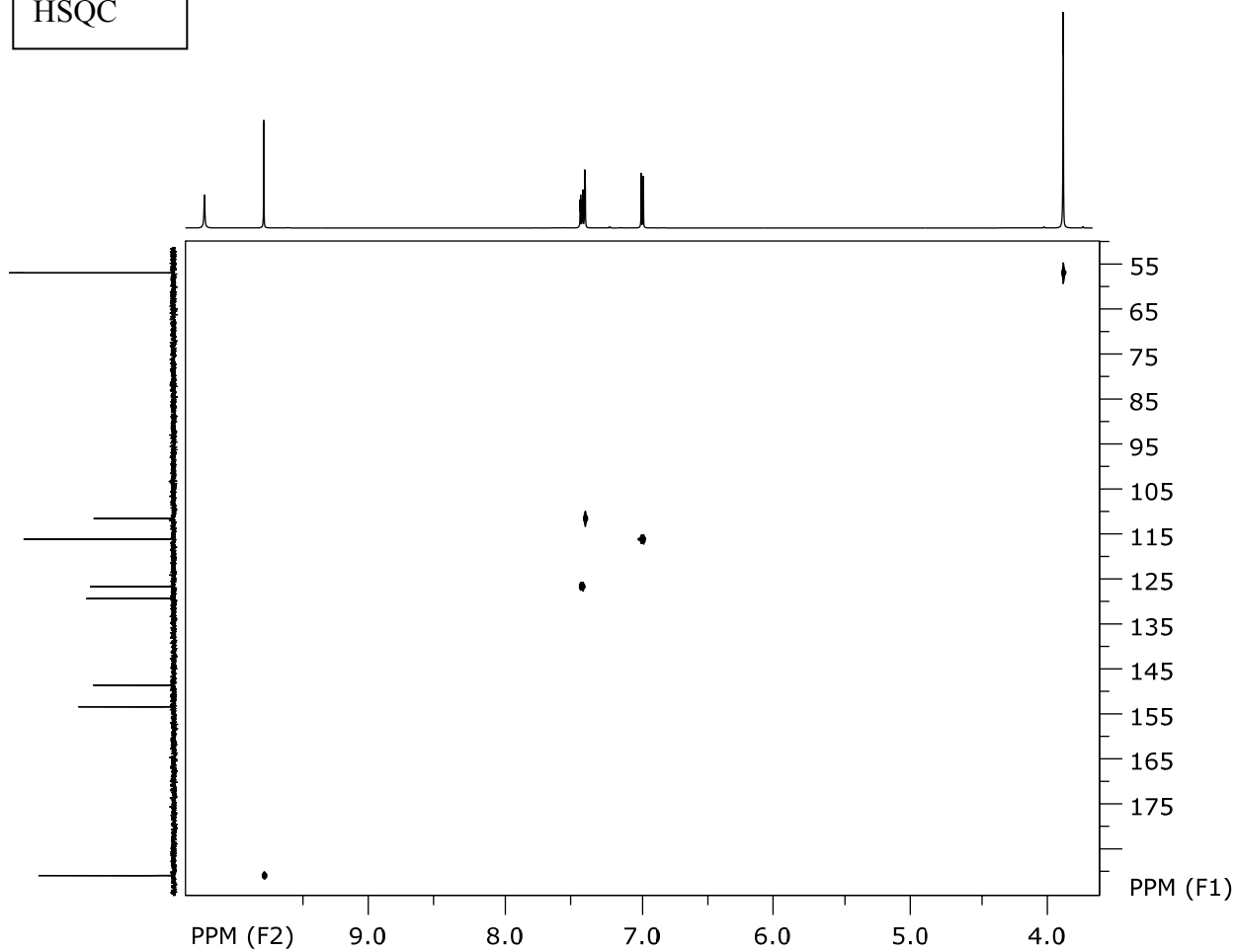
¹H NMR



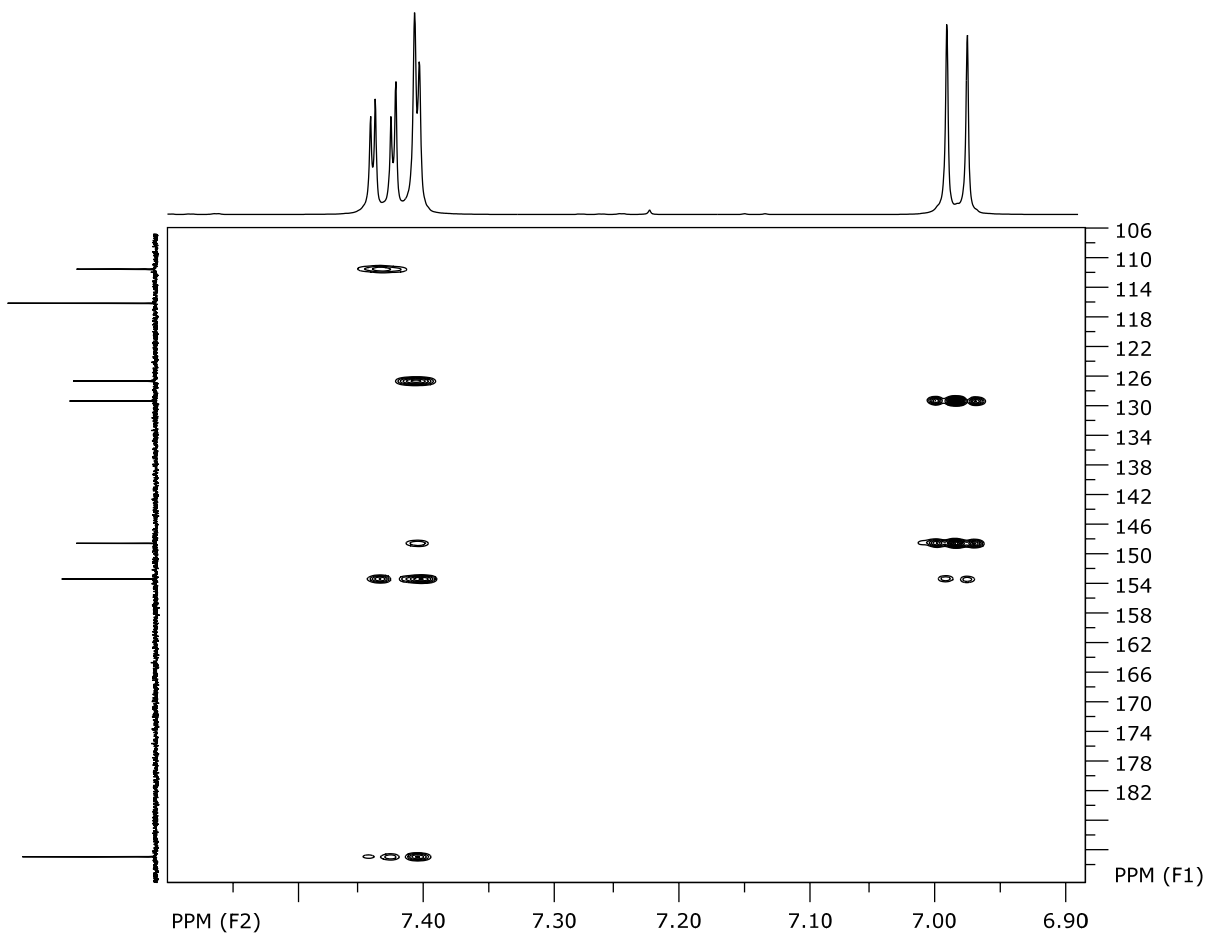
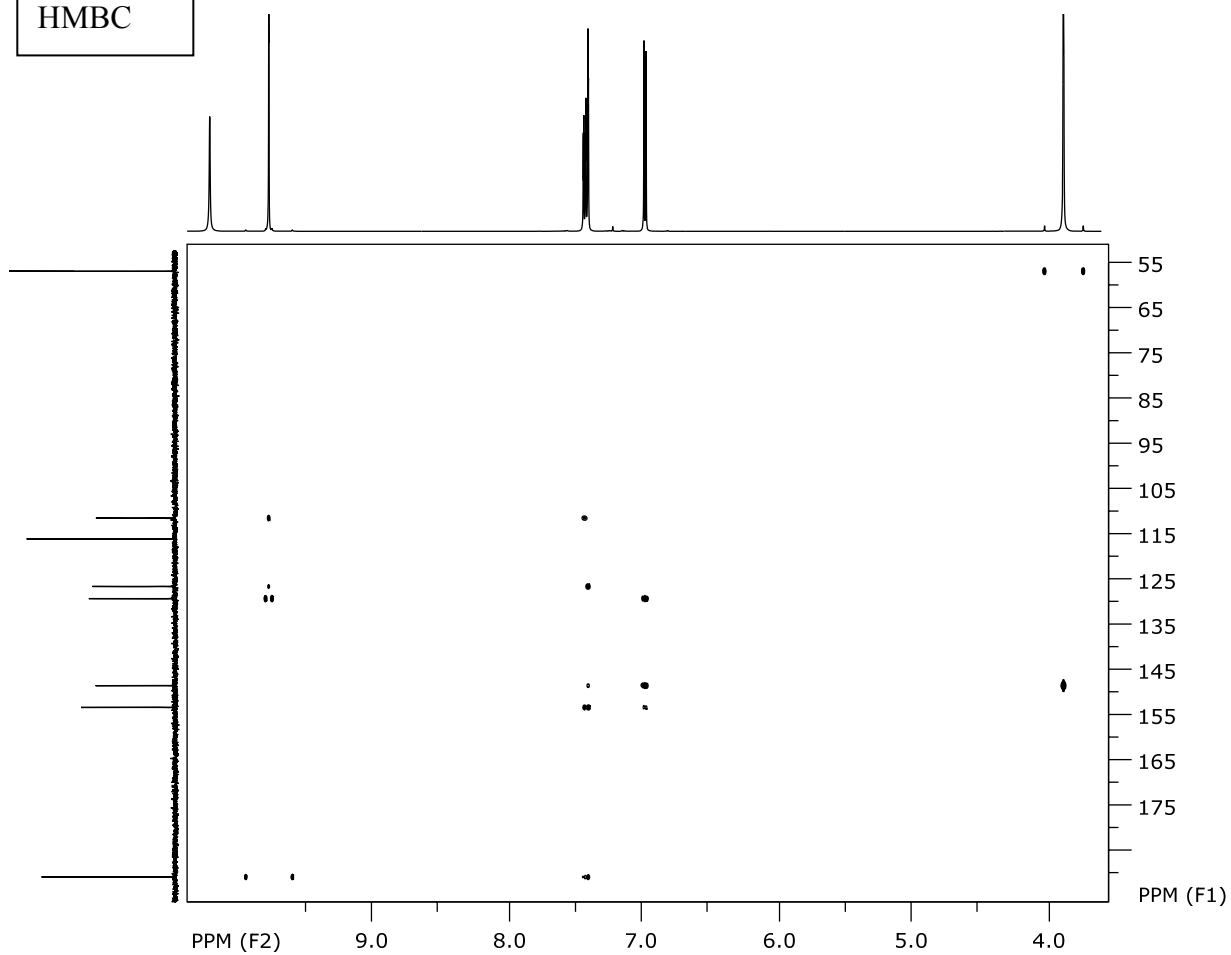
¹³C NMR



HSQC



HMBC

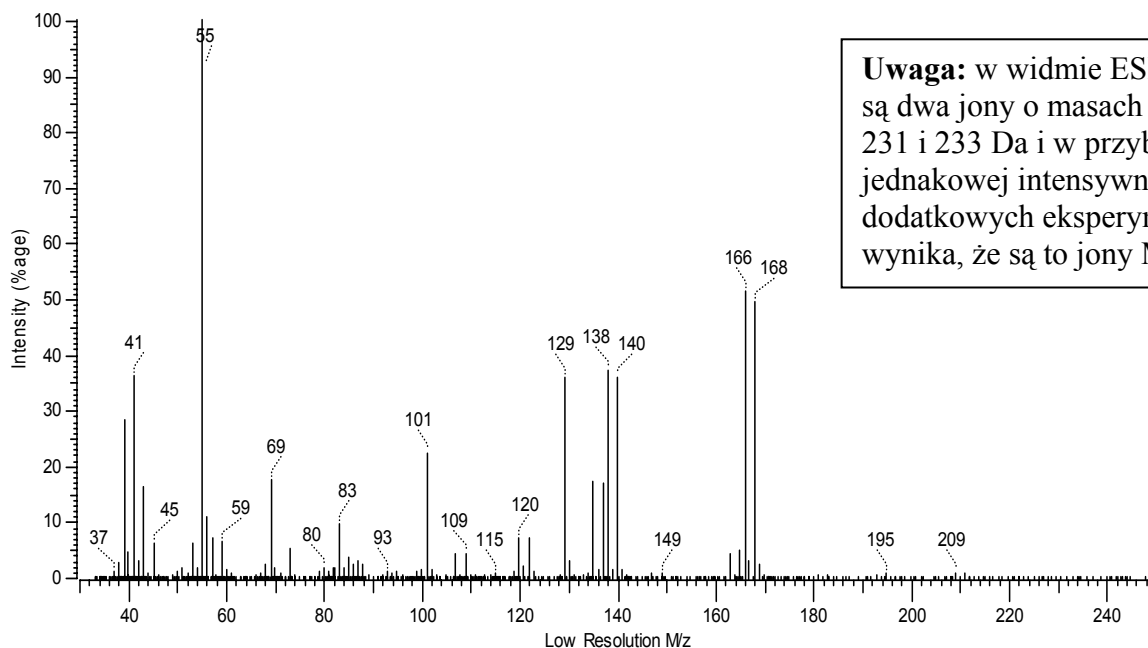
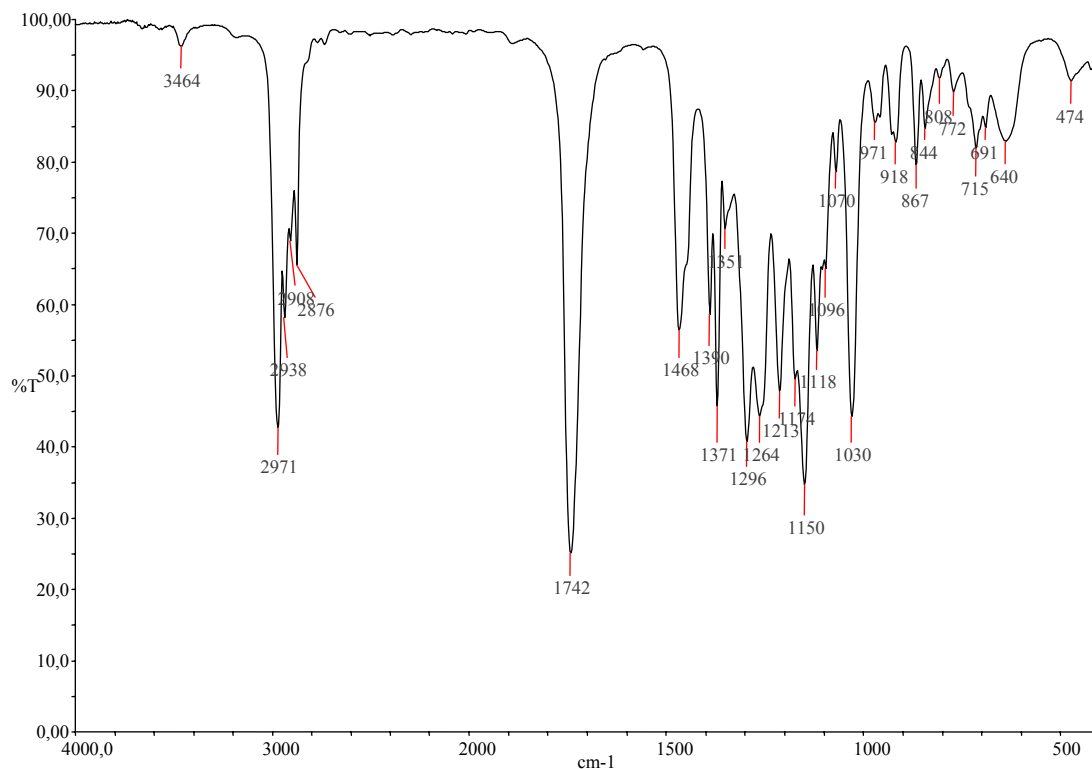


Zadanie 3. (26 pkt.)

Na podstawie zestawu widm IR, EI-MS, ESI-MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT 135° i HSQC ustalić wzór sumaryczny, a następnie strukturalny cząsteczki związku **Y** oraz przeprowadzić pełną interpretację widm ^1H i ^{13}C NMR.

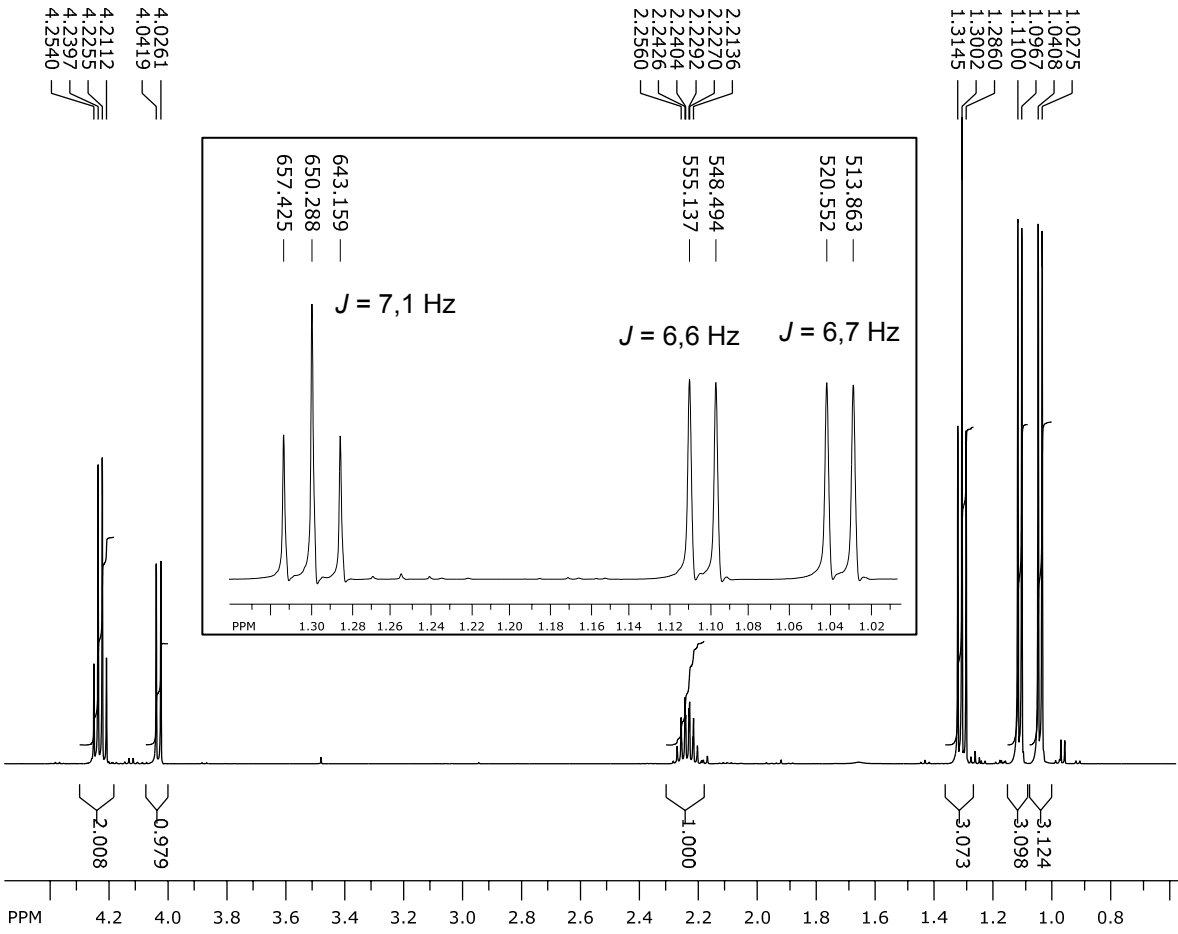
Dodatkowo wiadomo, że:

- poza atomami węgla, wodoru i halogenu, którego rodzaj można ustalić na podstawie widm MS, cząsteczka związku **Y** zawiera tylko atom(y) tlenu;
- w cząsteczce nie ma równocennych magnetycznie atomów węgla.



Uwaga: w widmie ESI-MS obecne są dwa jony o masach nominalnych 231 i 233 Da i w przybliżeniu jednakowej intensywności. Z dodatkowych eksperymentów wynika, że są to jony $\text{M}+\text{Na}^+$.

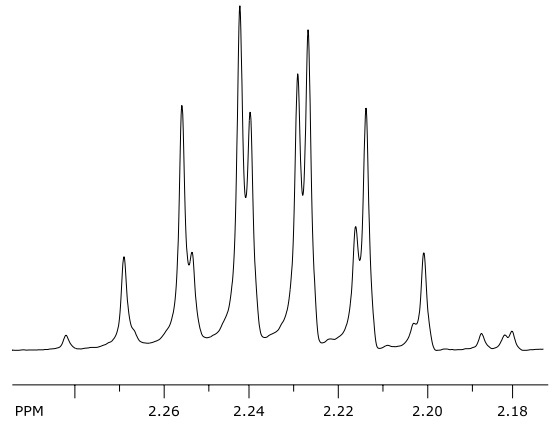
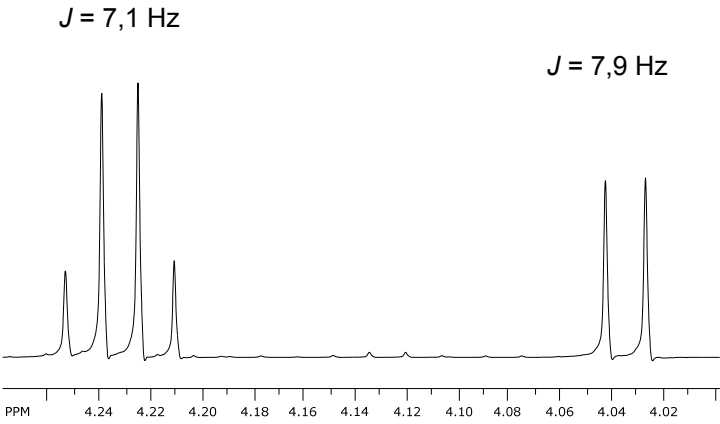
¹H NMR



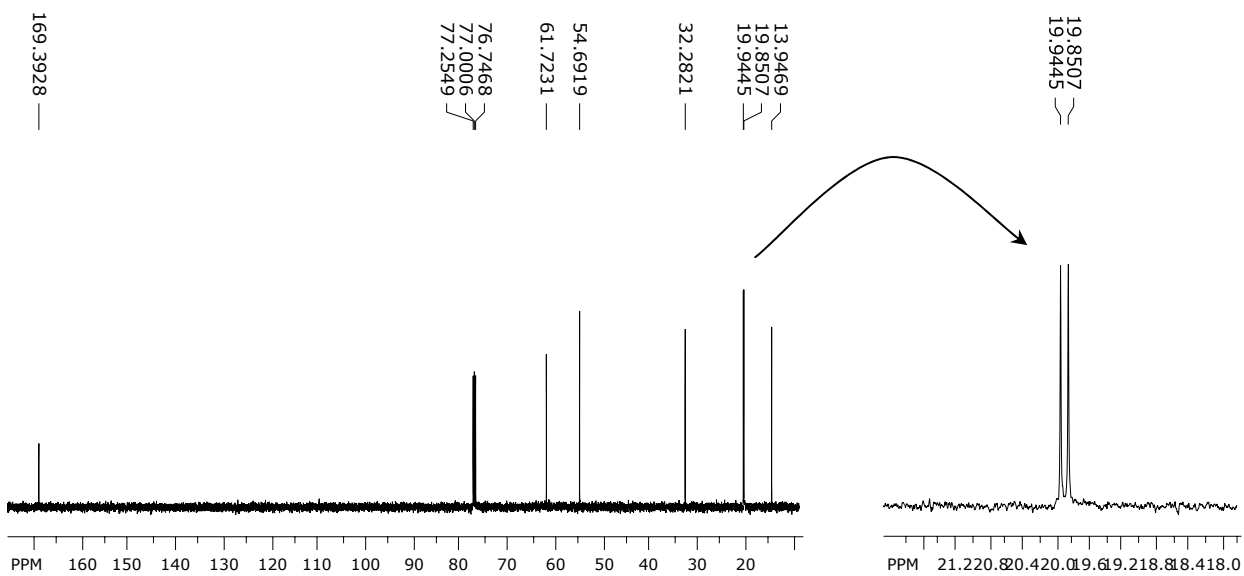
- 1093.803
- 1100.442
- 1101.580
- 1107.097
- 1108.286
- 1113.758
- 1114.952
- 1120.432
- 1121.616
- 1127.129
- 1128.284
- 1134.956
- 1141.630
- 2013.585
- 2021.460
- 2106.170
- 2113.288
- 2120.416
- 2127.553

$J = 7,1 \text{ Hz}$

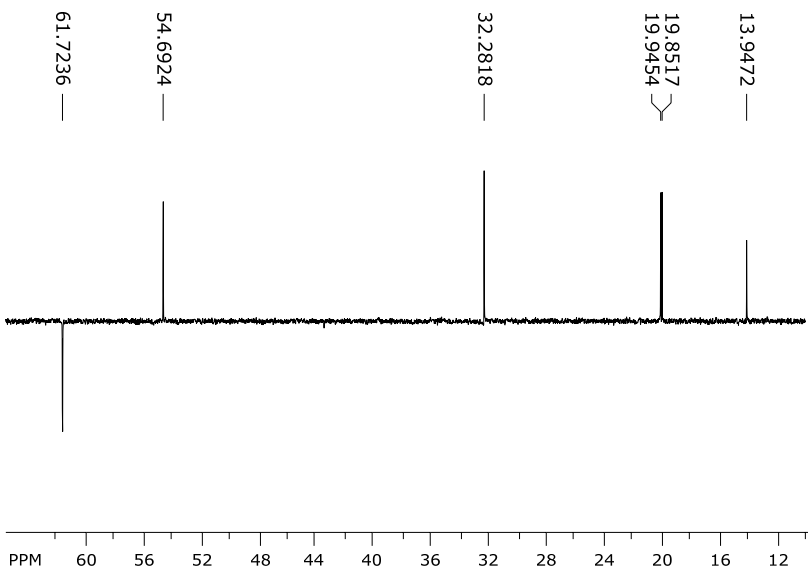
$J = 7,9 \text{ Hz}$



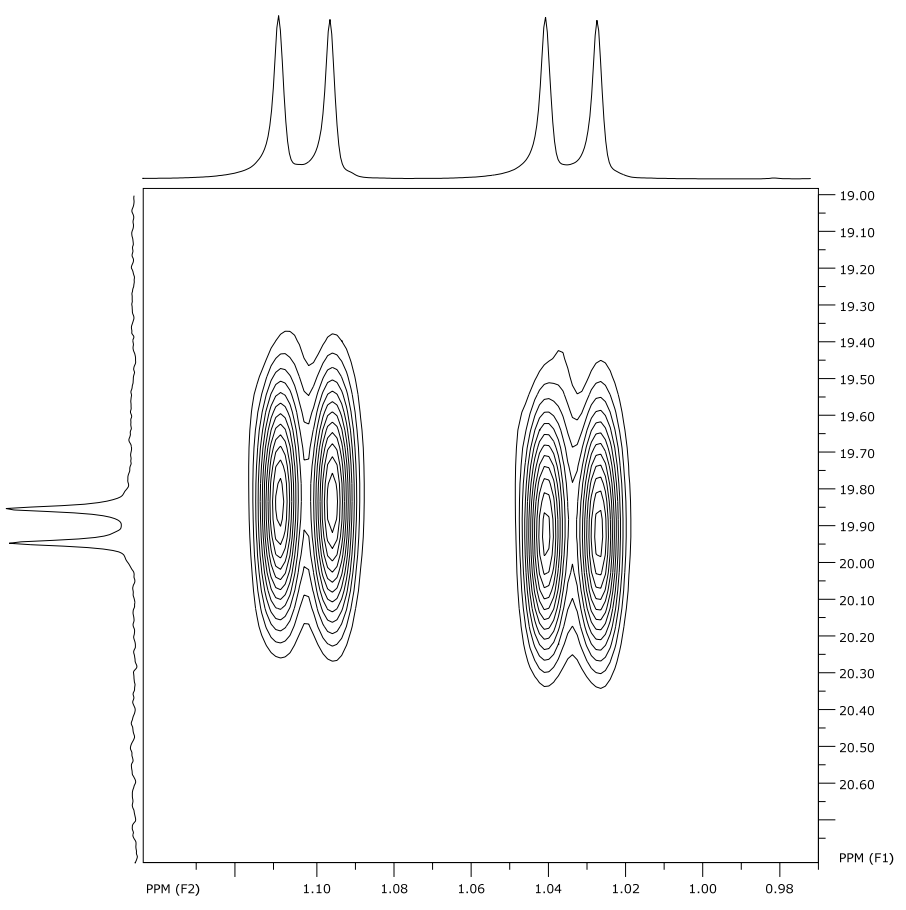
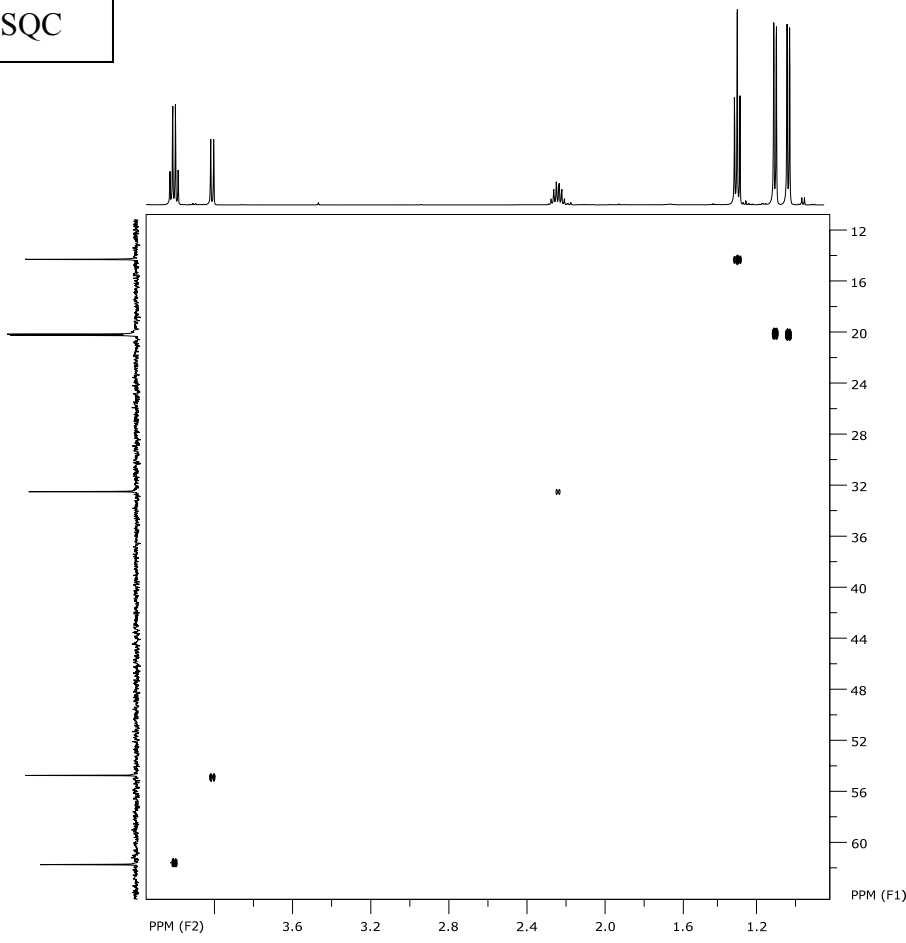
^{13}C NMR



DEPT 135°



HSQC

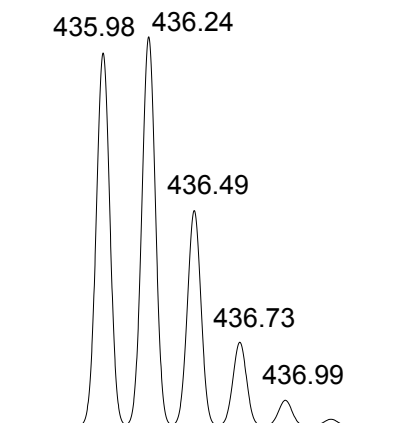


Zadanie 4 (28 pkt.) Proszę udzielać zwięzłych odpowiedzi!

- (3 pkt.) Z jaką dokładnością bezwzględną (w mDa, czyli tysięcznych częściach jednostki masy) należy zmierzyć masę jonu o wzorze: $C_{19}H_{36}N_2O_4$, aby błąd względny pomiaru nie przekroczył 5 ppm? (*Uwaga:* do rozwiązania zadania wystarczy wykorzystać nominalne masy atomowe).
- (6 pkt.) Które z poniższych wzorów sumarycznych mogą odpowiadać jonom molekularnym w widmie EI, które – pojedynczo naładowanym jonom pseudomolekularnym w widmach CI(+) lub ESI(+), a które nie spełniają żadnego z tych warunków:

- C_8H_7ClNO
- $C_4H_{14}N_2O_2$
- $C_7H_{10}BrIN_4$
- $C_{11}H_{19}ClN_2Si$
- $C_3H_{12}PO_4$
- $C_7H_{17}O_6$

- (4 pkt.) Na rysunku obok pokazany jest profil izotopowy wielokrotnie naładowanego, protonowanego jonu pewnego peptydu, zarejestrowany techniką ESI (*electrospray*). Ustalić masę cząsteczkową tego peptydu z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.



- (4 pkt.) W widmie EI pewnego związku o wzorze $C_xH_yBr_z$ w obszarze jonu molekularnego znajdują się cztery intensywne piki o masach nominalnych 312, 314, 316 i 318 i stosunku intensywności względnych równym w przybliżeniu 1:3:3:1. Podać wzór sumaryczny badanego związku. Czy odpowiedź jest jednoznaczna?
- (3 pkt.) W jaki sposób wykorzystując spektroskopię w podczerwieni można odróżnić izomery *orto*- i *para*-hydroksyacetonu?
- (4 pkt.) W widmie IR cyklopentanonu obserwuje się intensywne, szerokie pasmo w położeniu ok. 3500 cm^{-1} , którego położenie, profil i intensywność zależą istotnie od warunków pomiaru. Wyjaśnić to zjawisko.
- (4 pkt.) Poniżej pokazane są widma IR 1-heksenu i 2,3-dimetylo-2-butenu (choć niekoniecznie w tej kolejności). Przypisać widma odpowiednim związkom i uzasadnić swój wybór.

