

Oktober/November 1991

KOE 352 - Spektroskopi Organik

Masa : (3 jam)

Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (14 muka surat).

1. (a) Spektrum I di bawah adalah spektra ultra lembayung bagi 3,6,6-trimetilsikloheks-2-en-1-on. Kepekatan larutan sebatian ini di dalam etanol semasa spektra tersebut diambil adalah $1.077 \text{ mol liter}^{-1}$. Sel yang digunakan adalah 1 cm panjang.
- (i) Tentukan dari spektra itu dan data di atas nilai ϵ_{max} dan λ_{max} bagi sebatian enon ini.
- (ii) Bandingkan nilai λ_{max} ini dengan nilai yang dikira berdasarkan jadual di muka akhir kertas soalan ini.
- (iii) Apakah jenis peralihan yang menyebabkan terbitnya jalur penyerapan itu.

(8 markah)

...2/-

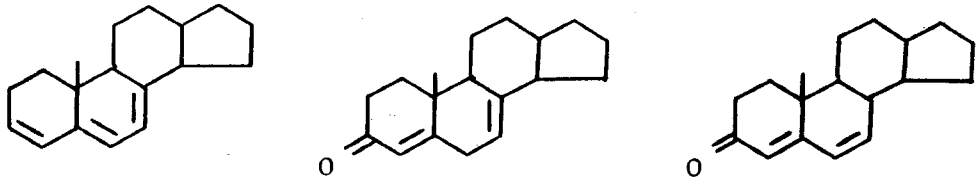
- (b) Tiga steroid dengan struktur-struktur berikut telah dibeli dari satu pembekal tetapi malangnya label-label botol bagi steroid ini telah tertanggal. Untuk menentukan struktur yang tepat, anda telah dapatkan spektra UV bagi setiap satu sebatian dengan λ_{\max} seperti berikut.

Botol no.1 - λ_{\max} = 245 nm

Botol no.2 - λ_{\max} = 284 nm

Botol no.3 - λ_{\max} = 315 nm

Padankan botol-botol di atas dengan struktur steroid berikut.



Tunjukkan perkiraan anda.

(6 markah)

- (c) Terangkan prinsip asas bagi spektroskopi ultra lembayung.

(6 markah)

2. (a) Terangkan prinsip asas bagi spektroskopi inframerah.

- (b) Nyatakan jenis-jenis getaran yang menerbitkan jalur-jalur penyerapan di dalam spektra IR.

...3/-

- (c) Nyatakan kesan pengikatan hidrogen secara antara molekul dan intramolekul terhadap jalur-jalur penyerapan inframerah. Gunakan asid karboksilik dan/atau fenol sebagai contoh.
- (d) Tiga spektra inframerah berikut (Spektra IIa, Spektra IIb dan Spektra IIc) adalah bagi 1-butanol, 2-butanol dan 2-metil-2-propanol (t-butylalkohol). Nombor gelombang yang ternyata di atas spektra-spektra itu adalah bagi penyerapan peregangan O-H dan C-O yang memainkan peranan penting di dalam menentukan struktur isomer-isomer alkohol. Cuba kaitkan spektra-spektra tersebut dengan struktur isomer-isomer butanol ini. Berikan penjelasan terhadap pilihan anda itu.

(5 markah setiap satu)

3. (a) Suatu ester dengan formula $C_4H_8O_2$ mempunyai data spektrum 1H -NMR seperti berikut.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ ppm : 1.2 (6H, d); 4.9 (1H, m);
8.05 (1H, s).

Apakah struktur ester ini?

(5 markah)

- (b) Terangkan dengan jelas prinsip asas 1H -NMR termasuk wujudnya anjakan kimia.

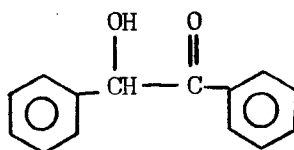
(7 markah)

...4/-

- (c) Spektrum III adalah spektrum $^1\text{H-NMR}$ bagi suatu ketoester dengan formula $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Lakukan analisis terhadap spektrum ini dengan membuat laporan tentang anjakan kimia, nisbah proton serta pola dan malar pengkupelan. Tentukan juga struktur ketoester ini.

(8 markah)

4. (a) Ramalkan puncak-puncak utama (m/z) yang mungkin wujud di dalam spektrum jisim bagi benzoin.



Benzoin

Tunjukkan bagaimana pecahan struktur bagi puncak-puncak ini diterbitkan. Ramalkan jalur asas (ion kelimpahan tertinggi).

(10 markah)

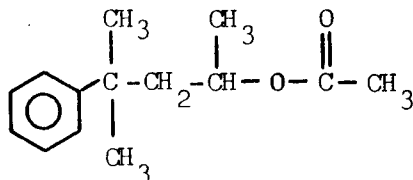
- (b) Jelaskan bagaimana spektrometer jisim dua pemfokusan bertindak, bermula dari sampel dimasukkan ke dalam kebok pengionan sehingga puncak ion-ion dirakam. Gunakan geometri hadapan (sektor elektrostatik mendahului sektor magnet) sebagai ilustrasi.

(7 markah)

- (c) Terangkan apa yang dikatakan ion metastabil.

(3 markah)

5. (a) Spektrum IV adalah spektra ^{13}C -NMR bagi suatu ester dengan struktur berikut:



Padankan sebanyak yang mungkin nombor puncak di dalam spektrum dengan atom karbon berkenaan dari struktur di atas.

(8 markah)

- (b) Spektra V(a), V(b) dan V(c) adalah masing-masing spektra IR, ^1H -NMR dan ^{13}C -NMR bagi suatu sebatian ester dengan ion molekul $M^+ = 86.0368$. Berikan struktur ester ini serta dengan penerangan terhadap deduksi anda itu.

(6 markah)

- (c) Terangkan secara ringkas dua dari topik-topik berikut:

- (i) Konsep asas FT-NMR
- (ii) Penyahgandingan jalur lebar di dalam spektrum ^{13}C -NMR
- (iii) Kesan Overhauser nukleus (NOE)

(6 markah)

6. (a) Spektra-spektra VI(a) (i) - (iii) adalah diambil bagi suatu sebatian organik dengan berat molekul kira-kira 61. Lakukan analisis terhadap spektra-spektra ini dan rumuskan struktur yang mungkin.

(8 markah)

- (b) Ramalkan struktur yang tepat selaras dengan spektra-spektra VI(b) (ms 12). Buktikan struktur ini dengan:
- (i) Bandingan berat tepat (138.0684) dengan formula struktur ramalan anda itu.
 - (ii) Tunjukkan struktur ion pecahan bagi puncak m/z 94 dan bagaimana ia terbit.
 - (iii) Nyatakan jenis getaran yang terciri bagi struktur ramalan anda itu dengan nombor gelombang jalur berkaitan dari spektrum IR.
 - (iv) Nyatakan anjakan kimia setiap atom karbon di dalam struktur ramalan itu dari senarai data spektrum $^{13}\text{C-NMR}$.
- (12 markah)

7. Suatu aldehid X ditindak balaskan dengan benzil magnesium bromida. Selepas olahan dengan asid cair dan pengasingan, suatu alkohol Y diasingkan. Alkohol Y ini kemudian dioksidakan dengan $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ di dalam aseton bagi menghasilkan sebatian Z.

Data-data spektra yang ada bagi sebatian-sebatian X, Y dan Z ini adalah seperti yang ternyata di bawah.

Tentukan struktur X, Y dan Z dengan memberi penjelasan-penjelasan lengkap bagaimana anda membuat kesimpulan terhadap struktur-struktur tersebut.

(20 markah)

...7/-

Data-data spektra (Bagi Soalan No. 7)

Sebatian X

Spektra jisim : lihat spektra VII(a) (ms 13)

Sebatian Y

Spektrum $^1\text{H-NMR}$: δ 2.94 (3H, t + d - menjadi 2H, d, apabila ditambah D_2O); 3.67 (3H, s); 4.73 (1H, t); 6.7 - 6.9 (2H, m) dan 7.0 - 7.4 (7H, m).

Spektrum IR (lapisan NaCl): ν_{max} (cm^{-1}) 3408 m (lebar); 3061 w, 3028 w, 2928 m, 2836 m, 1612 s, 1513 s, 1455 s, 1303 m, 1243 s, 1170 s, 1034 s, 833 s, 739 m, 701 s.

Sebatian Z

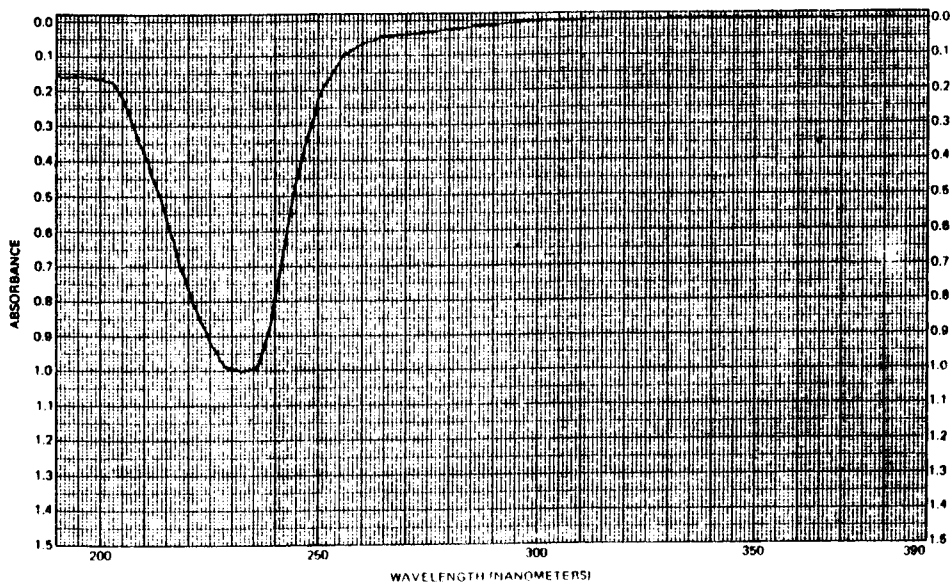
Spektrum jisim : Seperti ditunjukkan di dalam spektra VII(b), (ms 13) berat tepat - 226.0008.

Spektrum $^1\text{H-NMR}$: δ 3.79 (3H, s), 4.22 (2H, s); 6.96 (2H, d, J 9.0 Hz), 7.36 (5H, s) 8.08 (2H, d, J 9.0 Hz).

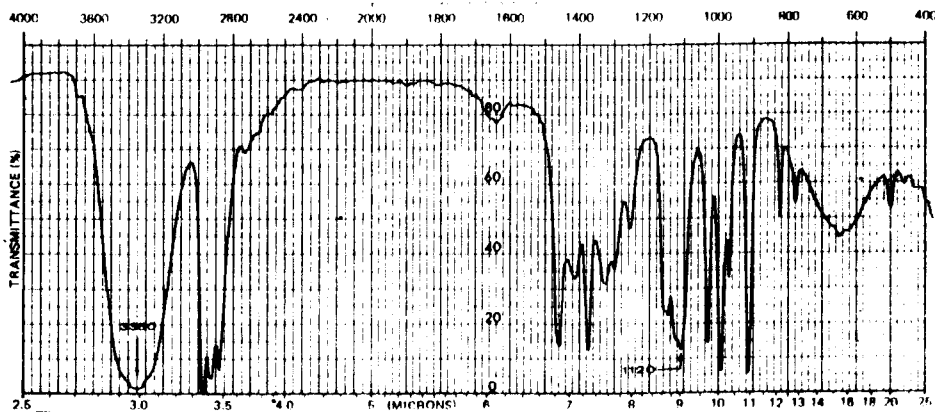
Spektrum IR : ν_{max} (cm^{-1}) 3045 w, 2968 m, 2906 w, 2841 w, 1681 s, 1601 s, 1577 m, 1510 m, 1454 s, 1410 w, 1339 m, 1261 m, 1175 m, 1116 m, 1028 s, 835 s, 729 s.

Spektrum $^{13}\text{C-NMR}$: δ 44.85 (t); 55.0 (q); 113.36 (d, 2C); 126.23 (d); 128.10 (d, 2C); 128.92 (d, 2C); 129.17 (s); 130.40 (d, 2C); 134.60 (s), 162.98 (s), 195.45 (s).

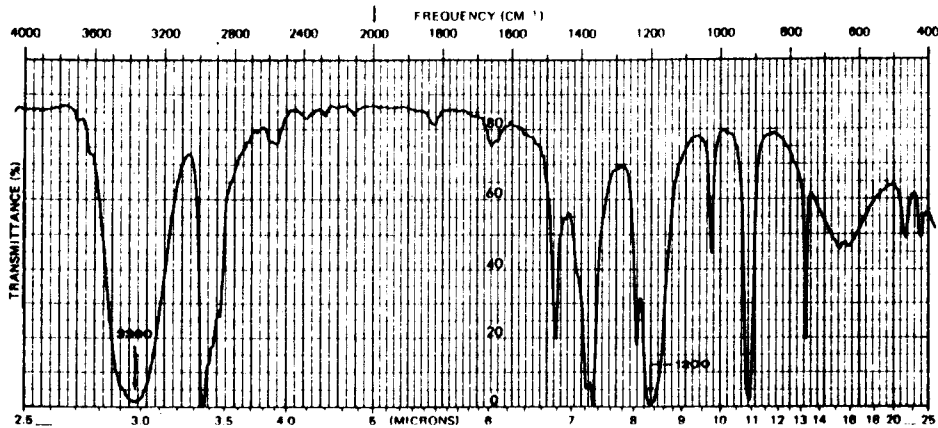
Spektra I : bagi Soalan 1(a)



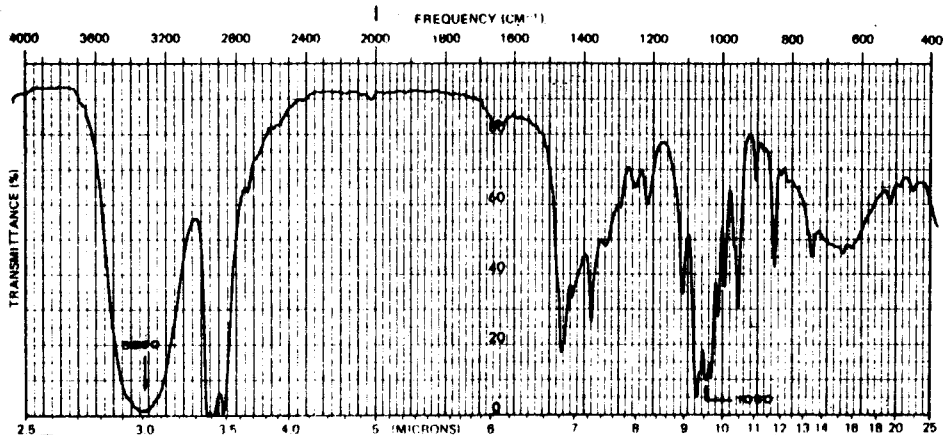
Spektra IIa : bagi Soalan 2(d)



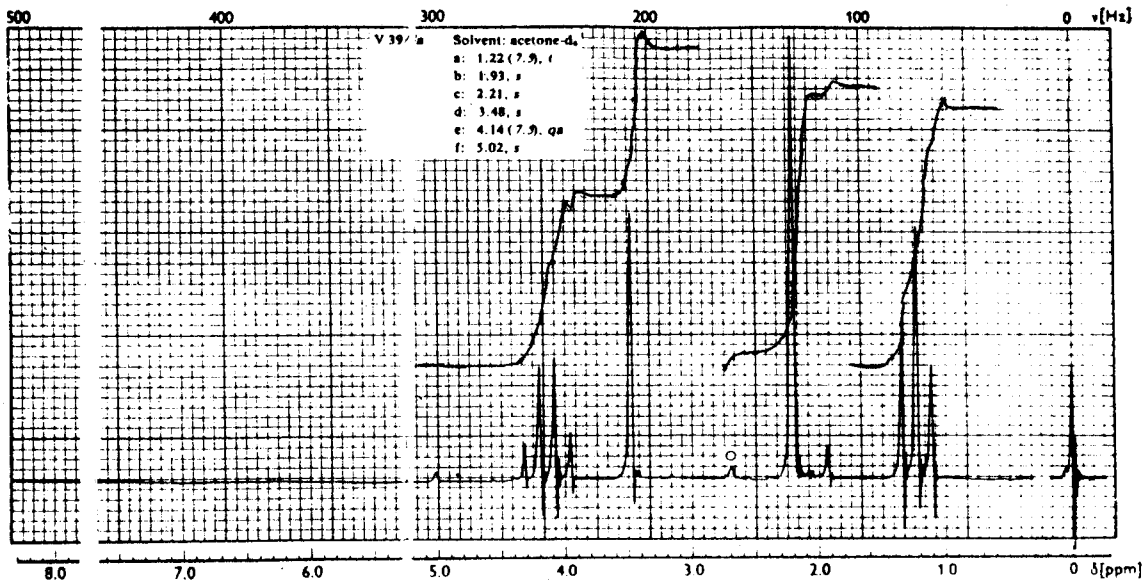
Spektra IIb : bagi Soalan 2(d)



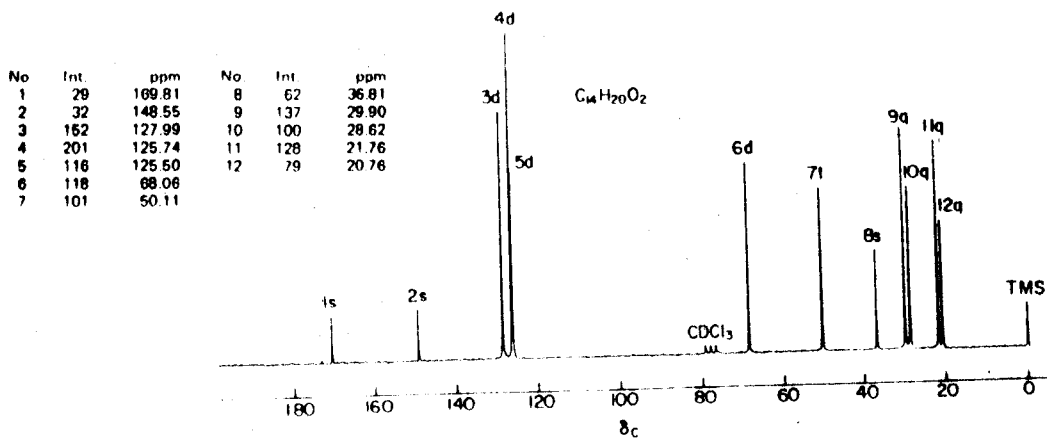
Spektra IIC : bagi Soalan 2(d)



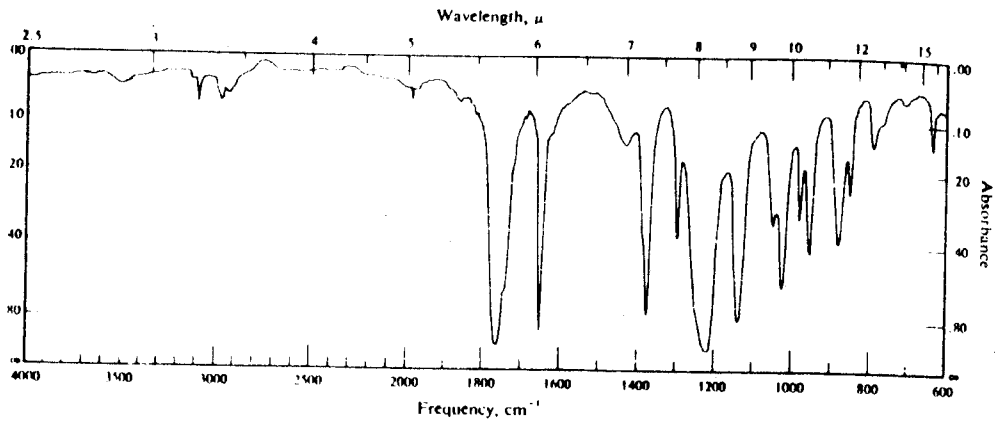
Spektra III : bagi Soalan 3(c)



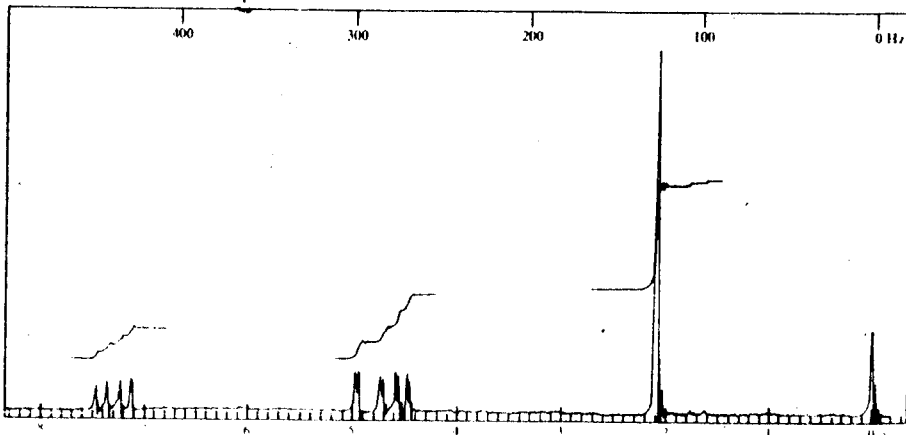
Spektra IV : bagi soalan 5(a)



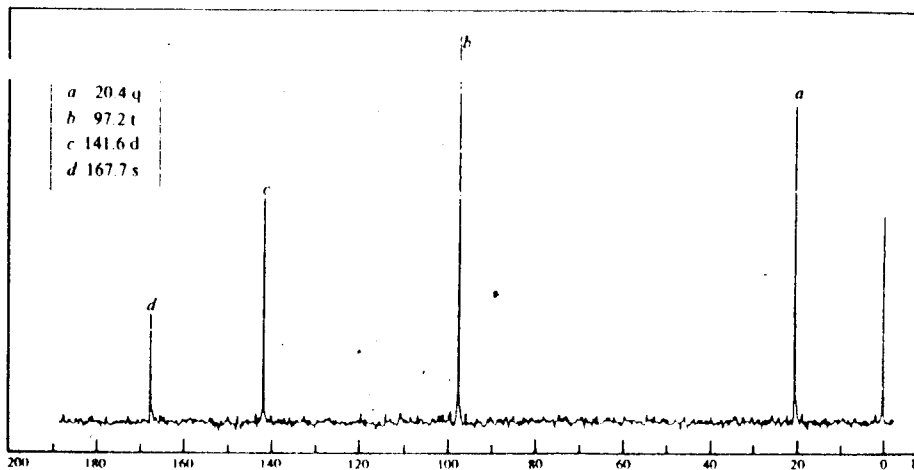
Spektra Va : bagi Soalan 5(b)



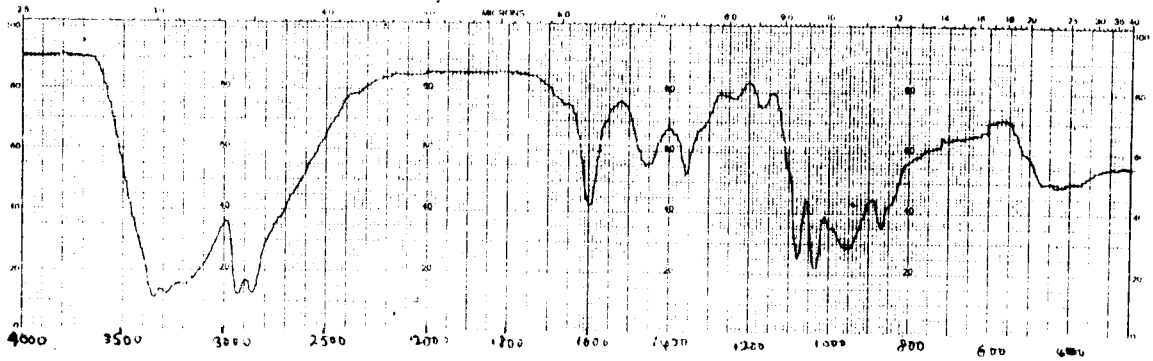
Spektra Vb : bagi Soalan 5(b)



Spektra Vc : bagi Soalan 5(b)

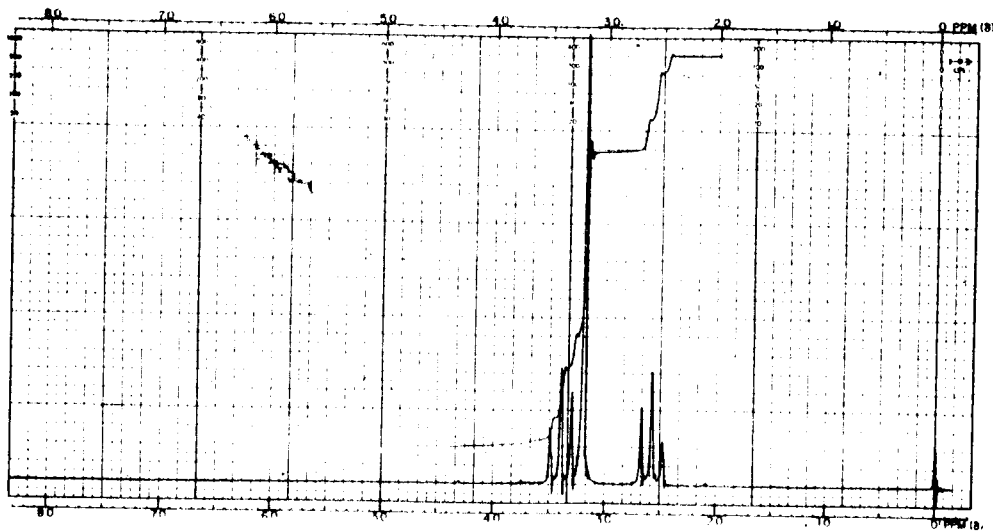


Spektra VIa (i) : bagi Soalan 6(a)



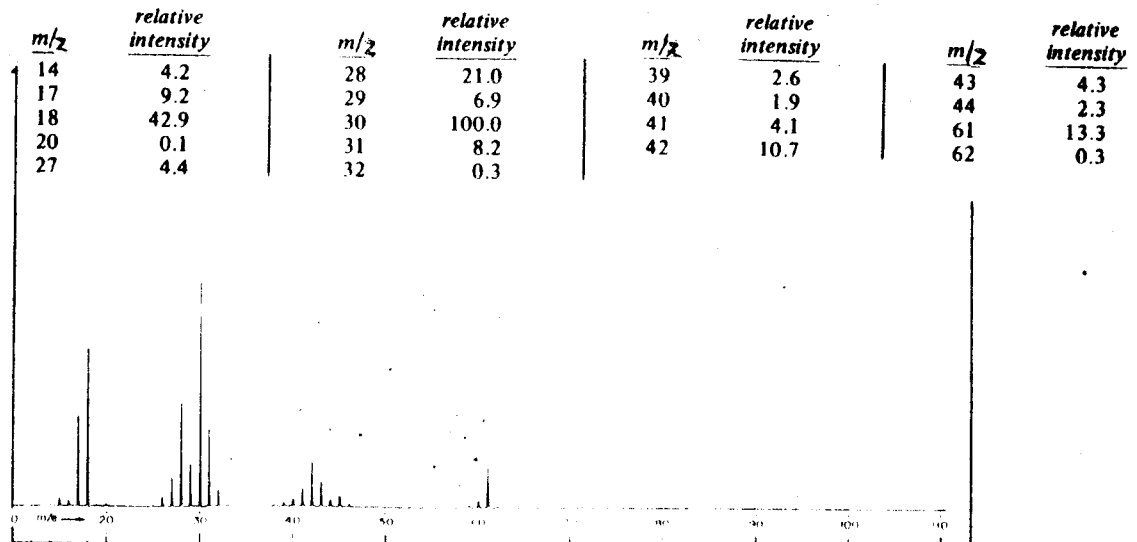
Spektra Inframerah : lapisan cecair

Spektra VIa (ii) : bagi Soalan 6(a)



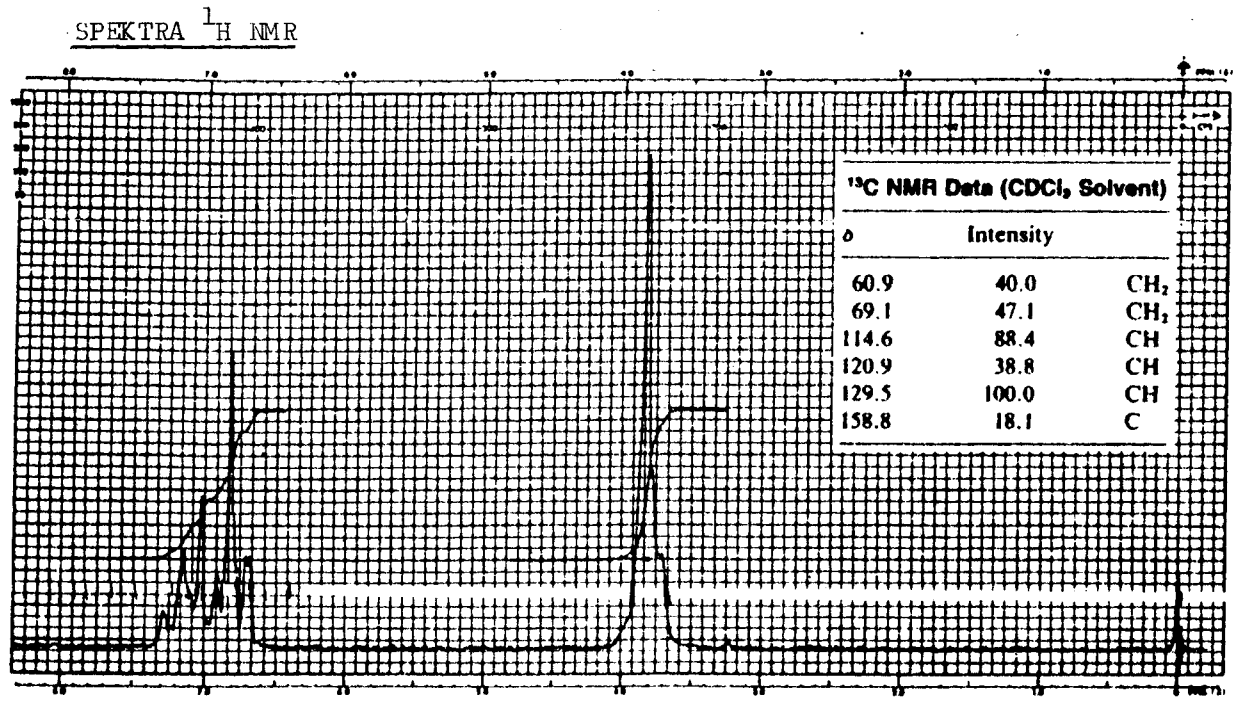
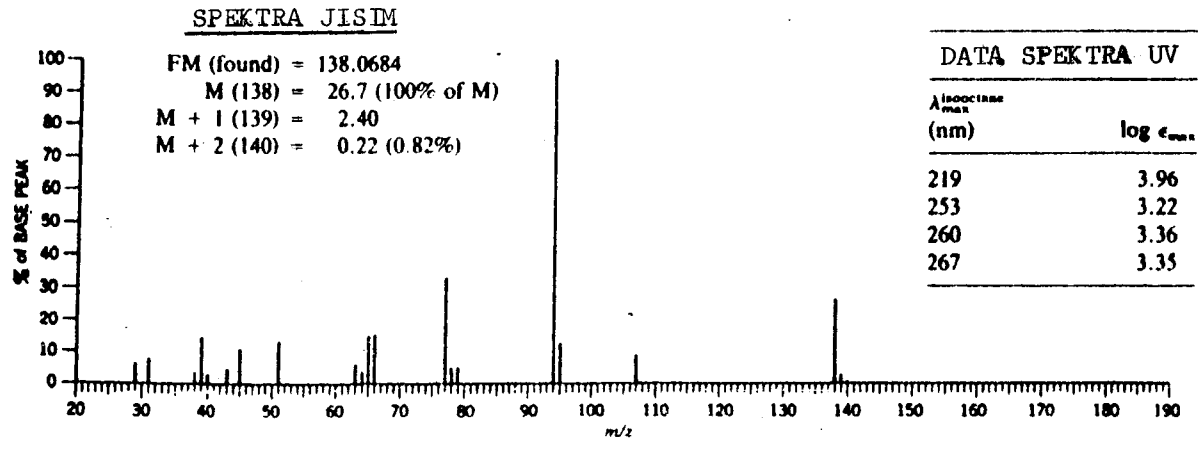
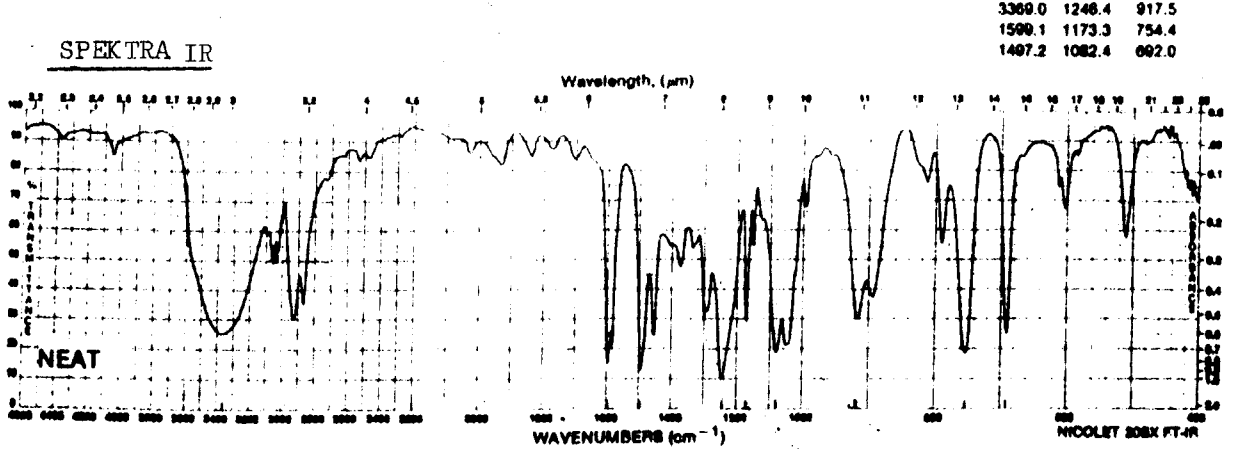
Spektra 1H nmr (60 MHz)

Spektra VIa (iii) : bagi Soalan 6a

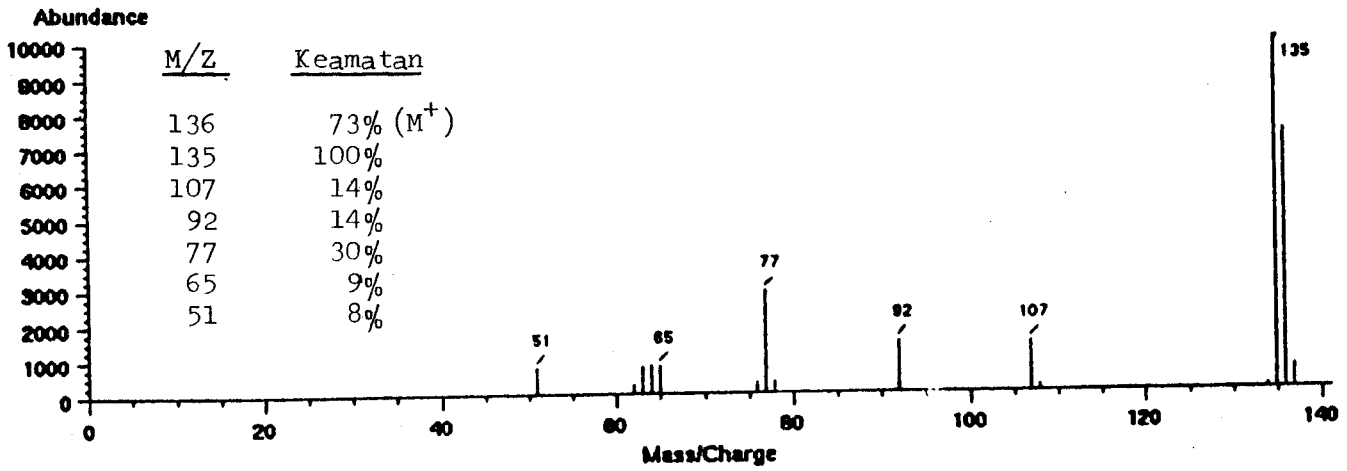


Spektra Jisim

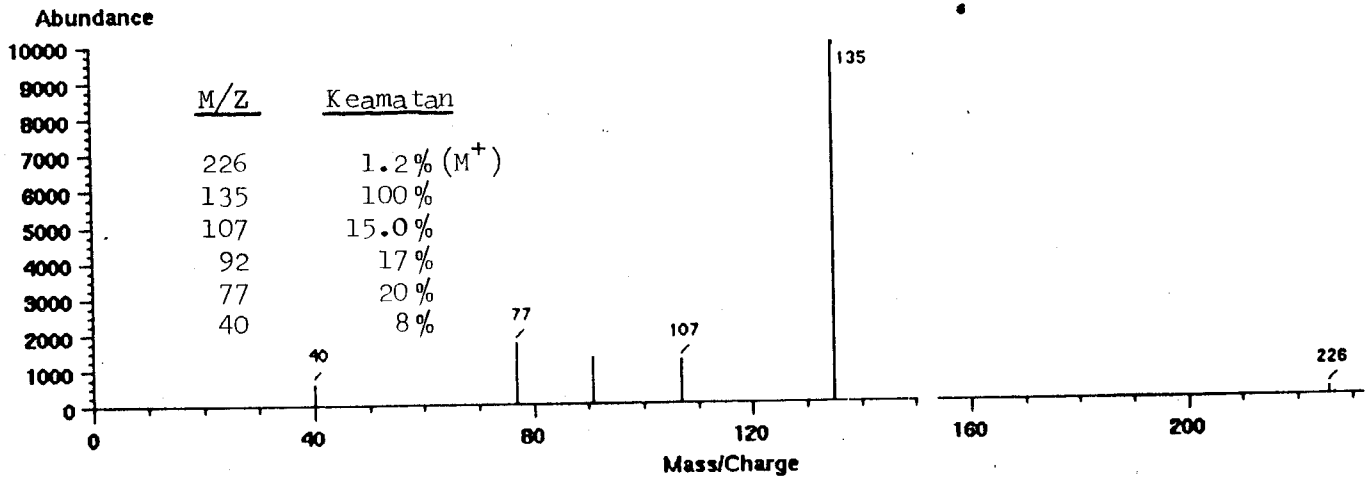
Spektra-Spektra VI(b) : bagi Soalan 6(b)



Spektra VIIa : bagi Soalan 7 (Sebatian X)



Spektra VIIb : bagi Soalan 7 (sebatian Z)



KOE 352 - Spektroskopi Organik

<u>¹H NMR</u>	
	δ (ppm)
RCH ₃	0.9
R ₂ CH ₂	1.3
R ₃ CH	1.5
C=C-H	4.6 - 5.9
C≡C-H	2.0 - 3.0
Ar-H	6.0 - 8.5
Ar-C-H	2.2 - 3.0
C=C-CH ₃	1.7
H-C-F	4.0 - 4.5
H-C-Cl	3.0 - 4.0
H-C-Br	2.5 - 4.0
H-C-I	2.0 - 4.0
H-C-OH	3.4 - 4.0
H-C-OR	3.3 - 4.0
RCOO-C-H	3.7 - 4.1
H-C-COOR	2.0 - 2.2
H-C-COOH	2.0 - 2.6
H-C-C=O	2.0 - 2.7
R-CHO	9.0 - 10.0
R-OH	1.0 - 5.5
Ar-OH	4.0 - 12.0
C=C-OH	15 - 17
RCOOH	10.5 - 12.0
RNH ₂	1.0 - 5.0

<u>Penyerapan Inframerah</u>	
	cm ⁻¹
= C - H	3020 - 3080 (m)
= C - H	675 - 1000
C = C	1640 - 1680
≡ C - H	3300
≡ C - H	600 - 700
C ≡ C	2100 - 2280
Ar - H	3000 - 3100
Ar - H	675 - 870
C = C	1500 - 1600
O - H	3610 - 3640
O - H	3200 - 3600 (lebar)
C - O	1080 - 1300
C = O	1680 - 1760 (s)
O - H	2500 - 3000 (lebar)
C - O	1080 - 1300
C = O	1680 - 1760
N - H	3300 - 3500
C - N	1180 - 1360
- NO ₂	1515 - 1560
	1345 - 1385

<u>¹³C NMR</u>	
	δ (ppm)
C - I	0 - 40
C - Br	25 - 65
C - Cl	35 - 90
- CH ₃	8 - 30
- CH ₂	15 - 55
- CH	20 - 60
= C	65 - 85
= C	100 - 150
C - O	40 - 80
C = O	170 - 210
C (Ar)	110 - 160
C - N	30 - 65
C ≡ N	110 - 125

<u>Perkiraan λ_{max} bagi diena konjugat</u>	
	nm
Nilai asas bagi diena homoanular	253
Nilai asas bagi diena heteroanular atau diena rantai terbuka	214
Tambahan untuk:	
C=C tambahan berkonjugat	+ 30
penukar ganti alkil atau baki gelang	+ 5
C=C eksoalkil	+ 5
penukar ganti berikut:	
-OAc	+ 0
-OR	+ 6
-SR	+ 30
-Cl, -Br	+ 5
-NR ₂	+ 60

<u>Perkiraan λ_{max} bagi enon (karbonil taktepu)</u>	
	nm
Nilai-nilai asas bagi :	
keton α,β -taktepu alkil	215
keton α,β -taktepu gelang enam	215
keton α,β -taktepu gelang lima	202
aldehid α,β -taktepu	210
asid karboksilik α,β -taktepu	195
ester α,β -taktepu	195
Tambahan bagi:	
C=C tambahan berkonjugat	+ 30
diena konjugat homoanular	+ 30
C=C eksoalkil	+ 5
alkil atau baki gelang pada kedudukan:	
α	+ 10
β	+ 12
γ dan seterusnya	+ 18
Penukar ganti berikut:	
- OH pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 35
δ	+ 50
- OAc pada kedudukan: α, β, δ	+ 6
- OR pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 30
γ	+ 17
δ	+ 31
- Cl pada kedudukan:	
α	+ 15
β	+ 12
- Br pada kedudukan:	
α	+ 25
β	+ 30
- NR ₂ pada kedudukan β	+ 66

<u>Berat Atom Tepat</u>	
H	= 1.00794
C	= 12.01115
N	= 14.0067
O	= 15.9994
F	= 18.9984
Cl	= 35.4527
Br	= 79.9094
I	= 126.9045
Si	= 28.0855
P	= 30.9738
S	= 32.066