

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua

Sidang 1986/87

KOE 252/3 - Pengantar Spektroskopi Organik

Tarikh: 6 April 1987

Masa: 2.15 ptg. - 5.15 ptg.
(3 jam)

Jawab sebarang LIMA soalan.

Jawab setiap soalan dalam muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi tujuh soalan (6 muka surat + 5 lampiran)

1. (a) Penyerapan cahaya inframerah kumpulan karbonil berlaku dalam julat 1850 hingga 1650 cm^{-1} . Bincangkan penyerapan kumpulan ini dengan menggunakan berbagai sebatian karbonil sebagai contoh. (50 markah)

(b) Sebatian A, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, apabila diolah dengan LiAlH_4 memberi B, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. B menghasilkan C selepas diolah dengan H_2SO_4 pekat. Ozonolisis C menghasilkan D, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$.

A ν_{maks} 1716 cm^{-1}

B ν_{maks} 3040 cm^{-1} , 1640 cm^{-1}

D ν_{maks} 3000 cm^{-1} (kuat, lebar), 1700 cm^{-1}

Cadangkan struktur-struktur bagi sebatian A, B, C dan D.

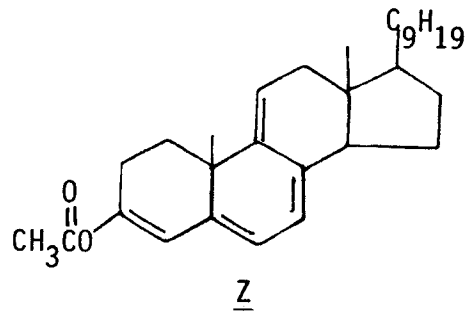
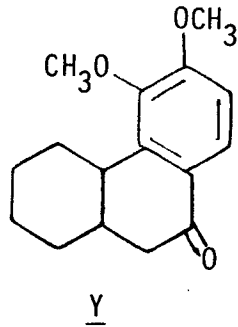
(50 markah)

2. (a) (i) Sebatian X, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, memberi ujian positif dengan 2,4-DNP dan dengan Br_2 dalam CCl_4 . Spektrum UV sebatian X menunjukkan $\lambda_{\text{maks}}^{\text{EtOH}}$ pada 257 nm.

Deduksikan struktur X.

.../2-

(ii) Ramalkan $\lambda_{\text{maks}}^{\text{EtOH}}$ untuk sebatian Y dan Z yang berikut:



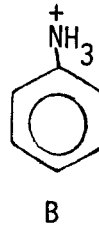
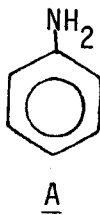
(50 markah)

(b) Cadangkan penerangan untuk pemerhatian yang berikut:

(i) Penyerapan maksimum untuk sebatian A dan B adalah seperti berikut:

$$\underline{A} \lambda_{\text{maks}} = 230 \text{ nm}$$

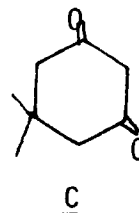
$$\underline{B} \lambda_{\text{maks}} = 203 \text{ nm}$$



(ii) Yang berikut adalah jalur-jalur serapan untuk sebatian C.

$$\lambda_{\text{maks}}^{\text{EtOH/HCl}} = 254 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{maks}}^{\text{NaOH}} = 281 \text{ nm}$$



(50 markah)

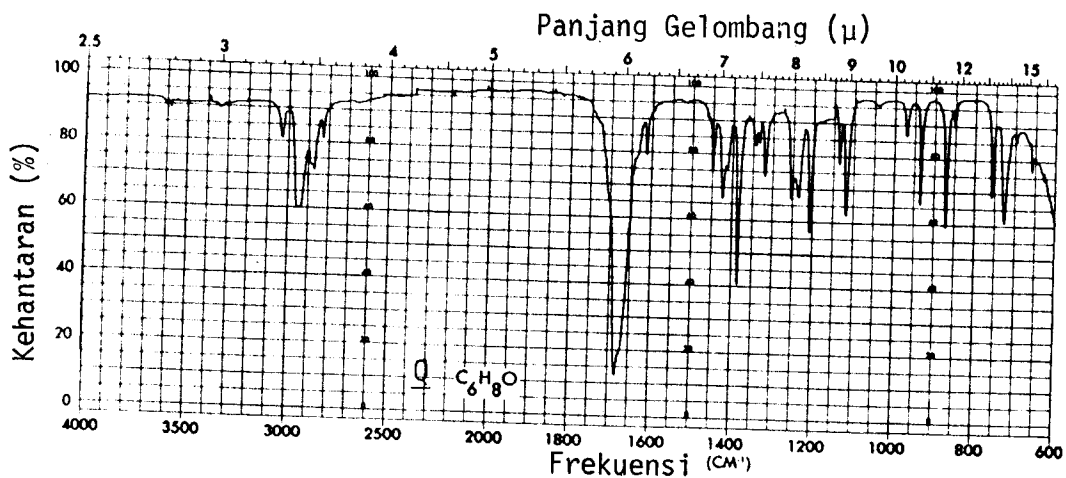
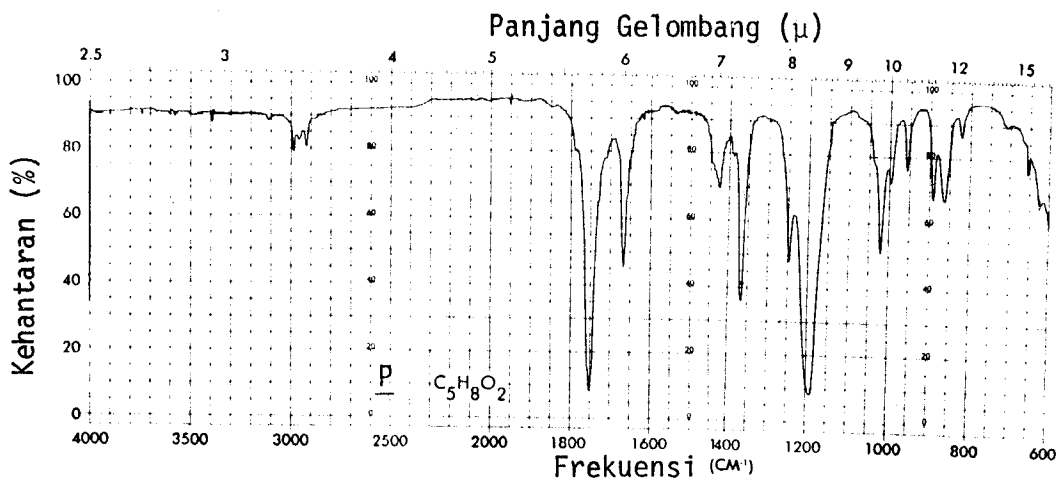
3. (a) Satu mol sebatian A, $C_{10}H_{16}$, selepas ozonolisis menghasilkan satu fragmen B, $C_5H_6O_3$, dua mol formaldehid dan satu mol aseton. Pengoksidaan B dengan asid kromik memberi asid suksinik, $HO_2CCH_2CH_2CO_2H$, dan karbon dioksid. Penurunan bermangkin A menunjukkan kehadiran tiga ikatan dubel.

$$\underline{A} \lambda_{\text{maks}}^{\text{EtOH}} = 220 \text{ nm.}$$

Deduksikan struktur A dan B.

(50 markah)

- (b) Camkan sebatian P ($C_5H_8O_2$) dan Q (C_6H_8O) dari spektrum inframerahnya yang berikut:



(50 markah)

4. (a) Sebatian A, C_5H_8O , mempunyai spektrum NMR yang berikut:

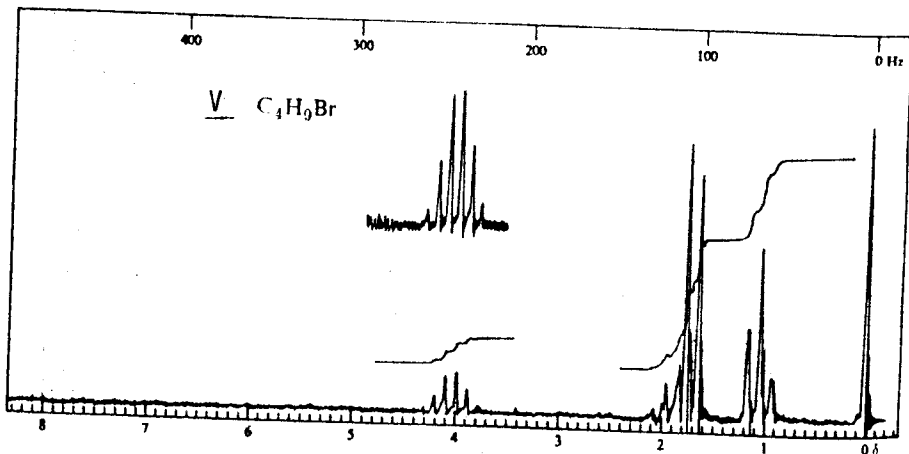
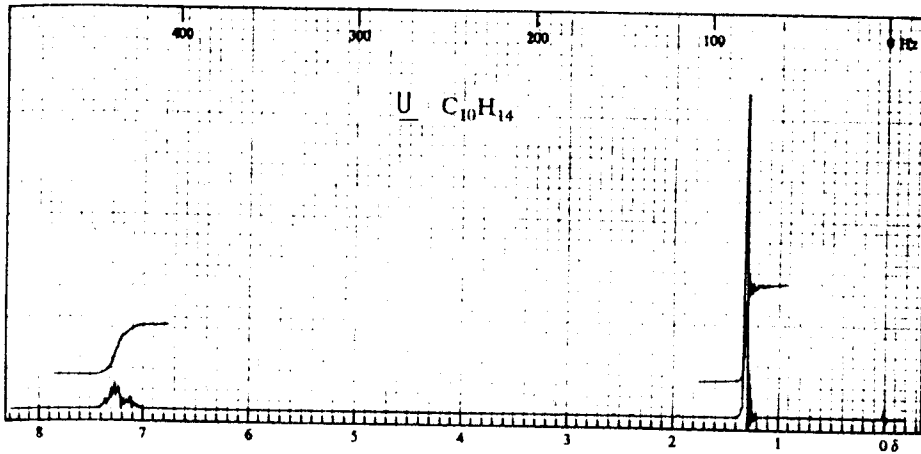
δ 1.73 - 2.05 (4H, m); 3.95 (2H, t); 4.65 (1H, m);

6.63 (1H, d, J 7.0 Hz, setiap puncak menunjukkan pecahpindahan sedikit lagi).

Deduksikan struktur A dan terangkan kedudukan dan kemultipelan jalur-jalur pada δ 4.65 dan 6.63.

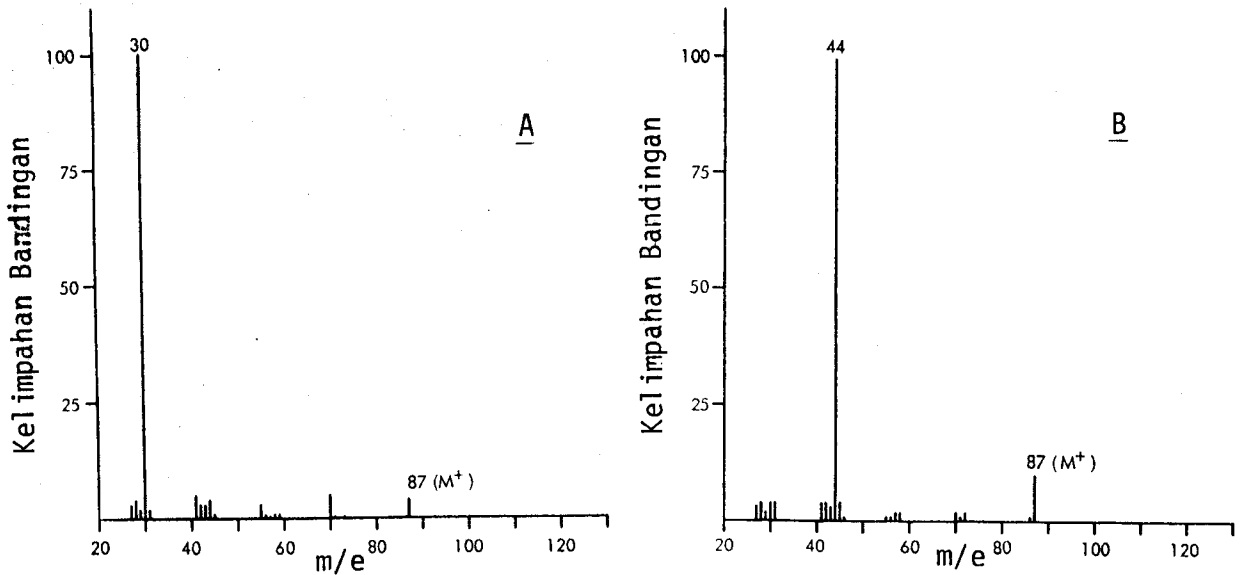
(50 markah)

(b) Spektrum NMR sebatian U($C_{10}H_{14}$) dan V(C_4H_9Br) diberikan di bawah. Deduksikan struktur-struktur U dan V.



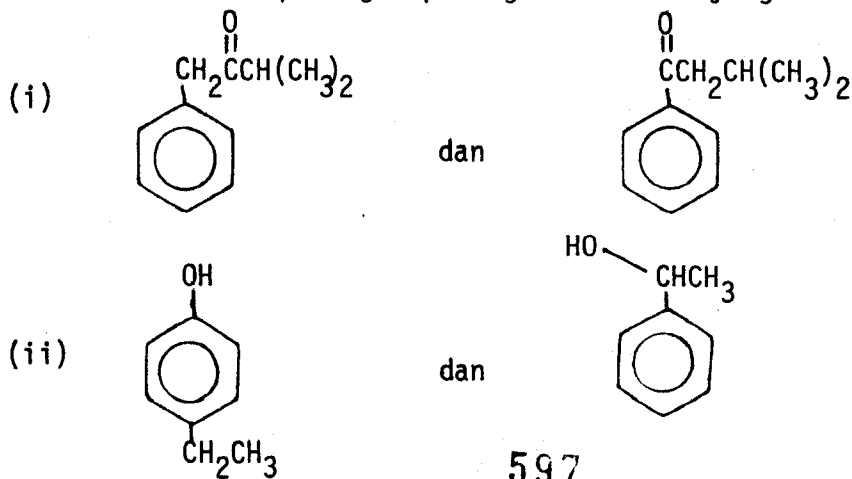
(50 markah)

5. (a) Dua sebatian yang berisomer dan mempunyai hanya C, H dan N memberi spektrum-spektrum jisim, A dan B, yang berikut. Deduksikan struktur untuk kedua-dua spektrum ini.



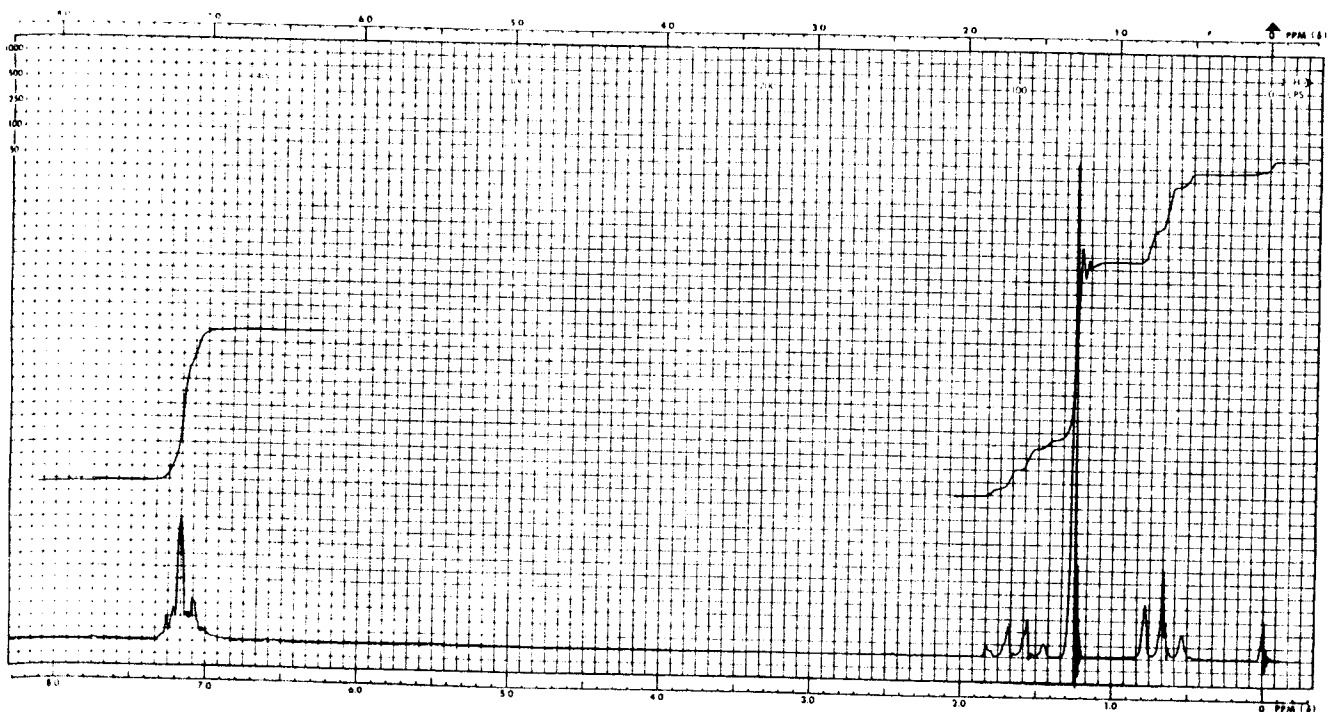
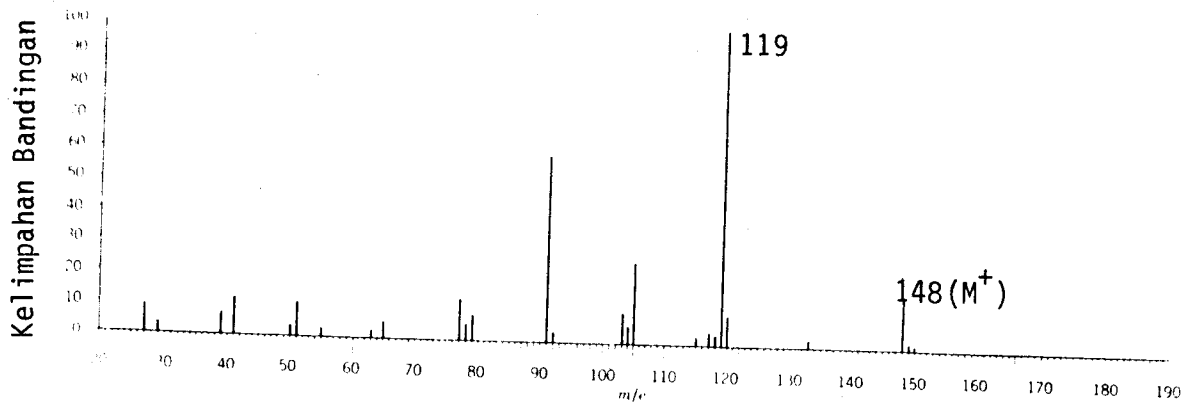
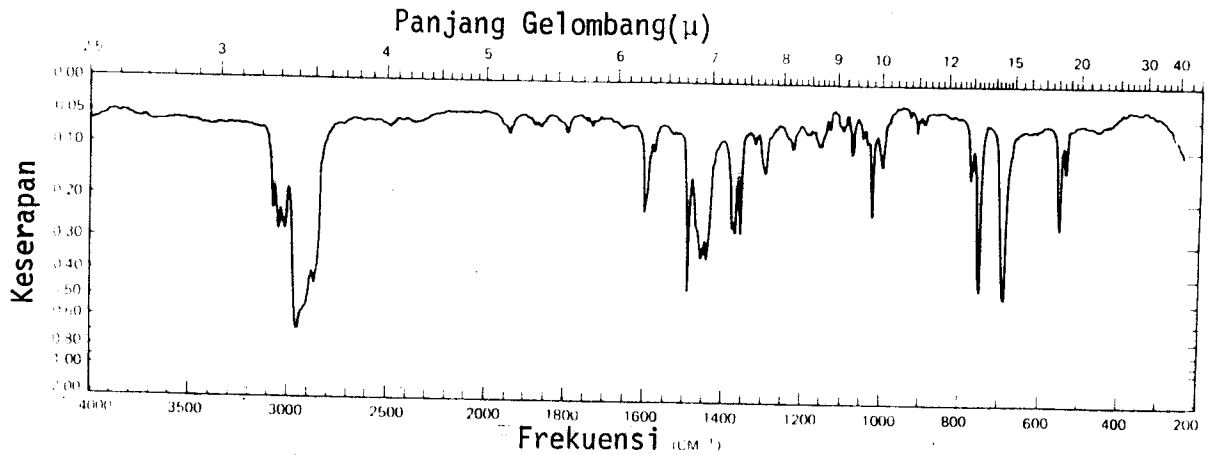
(50 markah)

- (b) Ramalkan fragmentasi jisim bagi 2-metil-nitrobenzena. (50 markah)
6. (a) Buat catatan tentang anjakan kimia dan faktor-faktor yang mempengaruhinya dalam spektroskopi NMR proton. (50 markah)
- (b) Bagaimana kaedah NMR dan jisim spektrometri boleh digunakan untuk membezakan pasangan-pasangan sebatian yang berikut:



(50 markah)

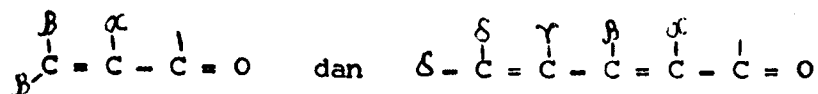
7. Deduksikan struktur bagi suatu hidrokarbon X dari spektrum-spektrumnya yang ditunjukkan di bawah. (Struktur yang betul akan diberi 25 markah. Kesimpulan-kesimpulan yang betul yang dibuat dari data spektrum diberi 75 markah.)



Peraturan untuk Penyerapan Diena

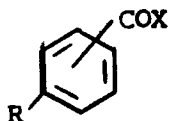
Heteroanular diena induk	214
Homoanular diena induk	253 (hanya gelang beranggota 6)
Ikatan dubel yang melanjutkan konjugatan	30
Penukargantian alkil atau residue gelang	5
Ikatan dubel eksosiklik	5
Kumpulan berkutup	
OAlk	6
SAlk	30
Cl, Br	5
-NAlk ₂	60

λ EtOH dikira _____ = Jumlah

Peraturan untuk Penyerapan Enon

Dasar induk-gelang beranggota 6 dan enon asiklik induk	215
Gelang beranggota 5	-10
Aldehid	-5
Asid karboksilik dan ester	-20
Tambahan untuk		
Ikatan dubel yang melanjutkan konjugatan	30
Kumpulan alkil atau residue gelang	α	10
	β	12
	γ atau lebih tinggi	18
Kumpulan berketup; -OH	α	35
	β	30
	δ	50
-OAc	α, β, δ	6
-OMe	α	35
	β	30
	γ	17
	δ	31
-Cl	α	15
	β	12
-Br	α	25
	β	30
-NR ₂	β	95
Ikatan dubel eksosiklik	5
Komponen homodiena	39

EtOH
dikira _____ = Jumlah

Peraturan untuk Jalur Utama Terbitan BenzenaKromofor IndukOrientasiEtOH
 λ_{mak} (nm)

X = alkil atau residue gelang

246

X = H

250

X = OH atau OAlkil

230

Tambahan untuk setiap penukargantian

R = alkil atau residue gelang

o,m

3

p

10

R = OH, OMe, OAlkil

o,m

7

p

25

R = O⁻

o

11

m

20

p

78

R = Cl

o,m

0

p

10

R = Br

o,m

2

p

15

R = NH₂

o,m

13

p

58

R = NHAc

o,m

20

p

45

R = NMe

p

45

R = NMe₂

o,m

20

p

85

EtOH
 λ_{mak}

= Jumlah

FREKUENSI SERAPAN INFRAMERAH YANG CIRI*

Ikatan	Jenis Sebatian	Julat Frekuensi cm^{-1}
C — H	Alkana	2850 — 2960
		1350 — 1470
C — H	Alkena	3020 — 3080(m)
		675 — 1000
C — H	Gelang aromatik	3000 — 3100(m)
		675 — 870
C — H	Alkana	3300
C = C	Alkana	1640 — 1680(v)
C \equiv C	Alkana	2100 — 2260(v)
C = C	Gelang aromatik	1500, 1600(v)
C — O	Alkohol, eter, asid karboksilik, ester	1080 — 1300
C = O	Aldehyd, keton, asid karboksilik, ester	1690 — 1760
O — H	Alkohol, fenol monomerik	3610 — 3640(v)
	Alkohol, fenol terikatan hidrogen	3200 — 3600(lebar)
	Asid karboksilik	2500 — 3000(lebar)
N — H	Amina	3300 — 3500(m)
C — N	Amina	1180 — 1360
C \equiv N	Nitril	2210 — 2260(v)
-NO ₂	Sebatian nitro	1515 — 2260(v)
		1345 — 1385

* Semua jalur kuat kecuali ditanda: M(sederhana), w(lemah), v(berubah-ubah)

CIRI ANJAKAN KIMIA UNTUK BEBERAPA JENIS PROTON

Jenis proton		Anjakan kimia, ppm
Siklopropana		δ 0.2
Primer	RCH_3	0.9
Sekunder	R_2CH_2	1.3
Tersier	R_3CH	1.5
Vinilik	$C=C-H$	4.6 - 5.9
Asetililik	$C\equiv C-H$	2-3
Aromatik	$Ar-H$	6-8.5
Benzilik	$Ar-C-H$	2.2-3
Alilik	$C=C-CH_3$	1.7
Fluorida	$HC-F$	4-4.5
Klorida	$HC-Cl$	3-4
Bromida	$HC-Br$	2.5-5
Iodida	$HC-I$	2-4
Alkohol	$\underline{HC}-OH$	3.4-4
Eter	$HC-OR$	3.3-4
Ester	$RCOO-CH$	3.7-4.1
Ester	$HC-COOR$	2-2.2
Asid	$\underline{HC}-COOH$	2-2.6
Sebatian karbonil	$HC-C=O$	2-2.7
Aldehidik	$RCHO$	9-10
Hidrosilik	ROH	1-5.5
Fenolik	$ArOH$	4-12
Enolik	$C=C-OH$	15-17
Karboksilik	$RCOOH$	10.5-12
Amino	RNH_2	1-5