

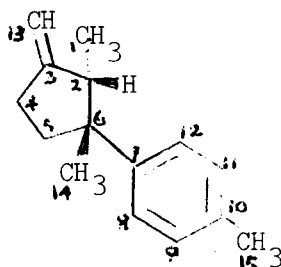
Tarikh: 27 Oktober 1988

Masa: 2.15 petang - 5.15 petang  
(3 jam)Jawab sebarang LIMA soalan.

Jawab setiap soalan di dalam muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi tujuh soalan semuanya (6 muka surat **dan** 1 lampiran).

1. Laurena, suatu sebatian semulajadi daripada alga Laurencia glandulifera, disyaki mempunyai struktur (1).



Lukis spektrum proton n.m.r. dengan menunjukkan kedudukan cadangan dan corak pengkupelan bagi setiap hidrogen yang ada. Lukis pula spektrum C-13 n.m.r. pendekupelan bunyi proton bagi sebatian itu. Bagi setiap karbon (C1 - C15) berikan pula corak pengkupelan C-H-nya dalam gaya s(singlet), d(doublet), t(triplet) dan q(kuartet).

Bagaimanakah ikatan gandadua eksosiklik itu boleh dibuktikan hadir melalui cara kimia saja?

(20 markah)

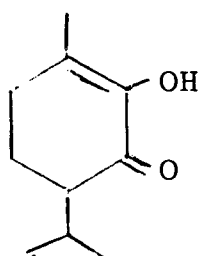
2. (a) Terangkan bagaimana kumpulan-kumpulan berfungsi itu dapat dikesani dengan spektroskopi jisim atau inframerah.

- (i) metil keton
- (ii) bromida primer
- (iii) ester etil
- (iv) aldehid

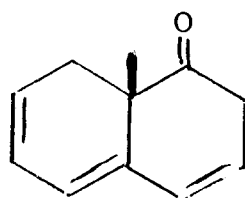
- (b) Penyusunan semula McLafferty bertanggungjawab bagi puncak m/e 60 untuk asid karboksilik alifatik. Terangkan.

(8 markah)

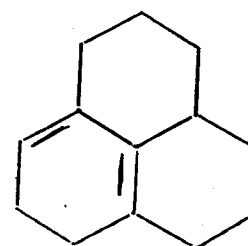
3. (a) Gunakan peraturan diena/enonena/enon untuk mendapat  $\lambda_{\text{maks}}$  kiraan bagi sebatian yang diberikan di bawah itu (2) - (4):



(2)



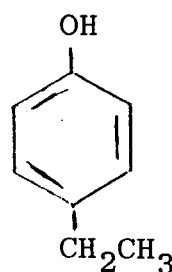
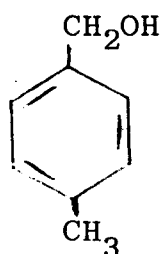
(3)



(4)

(9 markah)

- (b) Pilih satu kaedah spektroskopi dan tunjukkan bagaimana cara pilihan anda boleh digunakan untuk membezakan antara pasangan sebatian yang berikut:



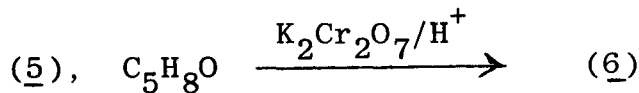
(6 markah)

- (c) Puncak m/e ( $M + 1$ ) = 7.08% m/e (M) yang ditempatkan pada 113.0855 dalam spektrum jisim bagi suatu sebatian tertentu. Apakah formula molekulnya?

(5 markah)

.../3

4. (a) Berikan struktur bagi (5) dan (6) yang sepadan dengan matlumat yang diberikan itu:



Ir : 1687(tajam,kuat)	Ir : 3200(kuat,lebar)
1595(sederhana) cm <sup>-1</sup>	1678(tajam,kuat)
	1595(sederhana) cm <sup>-1</sup>
Uv : 222 nm	Uv : 209 nm
Nmr(ppm) : 1.2(3Ht, 6.5 Hz)	Nmr(ppm) : 1.20(3Ht, 6.5 Hz)
3.4(2Hm)	2.4(2Hm)
5.40(1Hdd, 10 dan 2.5 Hz)	5.51(1Hd, 10 Hz)
6.30(1Hdt, 10 dan 5 Hz)	6.55(1Hdt, 10 dan 6 Hz)
11.2(1Hd, 2.5Hz)	12.2(1Hs)

(15 markah)

(b) Spektrum NMR 60 MHz bagi etil klorida menunjukkan isyarat 3-proton triplet pada 1.48 δ dan 2-proton kuartet pada 3.57 δ daripada TMS dengan angkatap pengkupelan sebanyak 9 Hz. Apakah kedudukan kedua-dua isyarat itu pada medan 400 MHz dalam ukuran Hz daripada TMS? Apakah angkatap pengkupelan kali ini?

(5 markah)

5. (a) Secara ringkasnya, berikan penerangan tentang istilah-istilah yang berikut itu:

- (i) puncak metastabil
- (ii) peralihan  $n \rightarrow \pi^*$
- (iii) nisbah magnetogirik
- (iv) FT-NMR denyutan

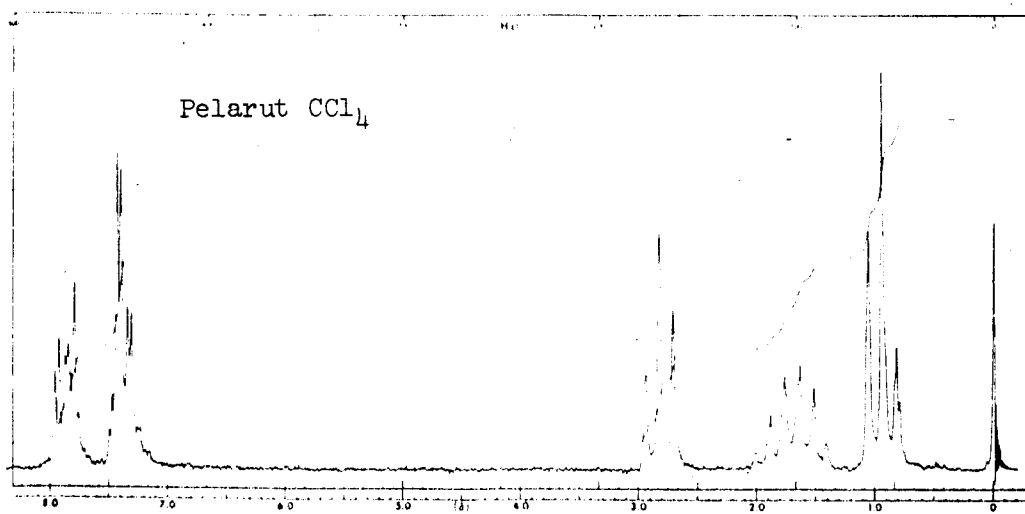
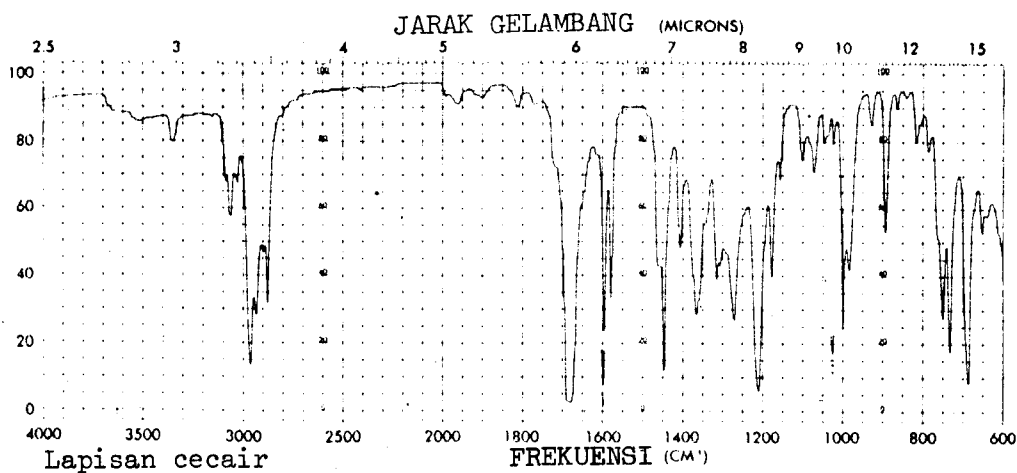
(10 markah)

.../4

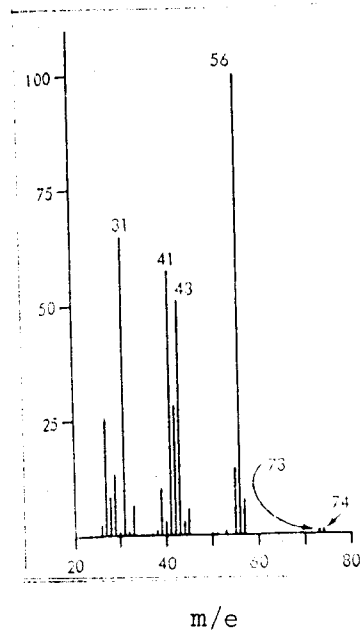
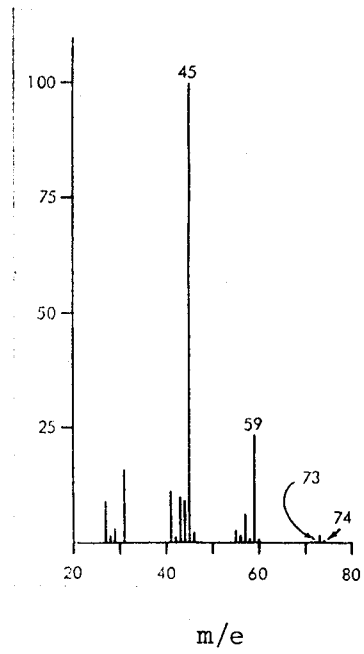
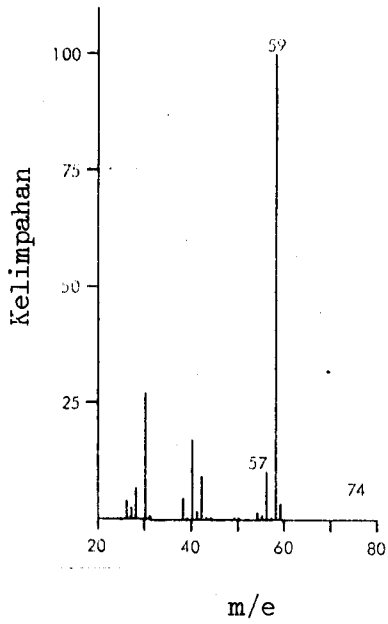
(b) Sebatian dengan formula molekul  $C_7H_6O_2$ , mempunyai puncak penting pada m/e 105,77 dan 45. Apakah strukturnya?

(10 markah)

6. Suatu sebatian,  $C_{10}H_{12}O$ , memberikan spektrum inframerah dan proton n.m.r. seperti yang dipamirkan di bawah ini. Apakah strukturnya?

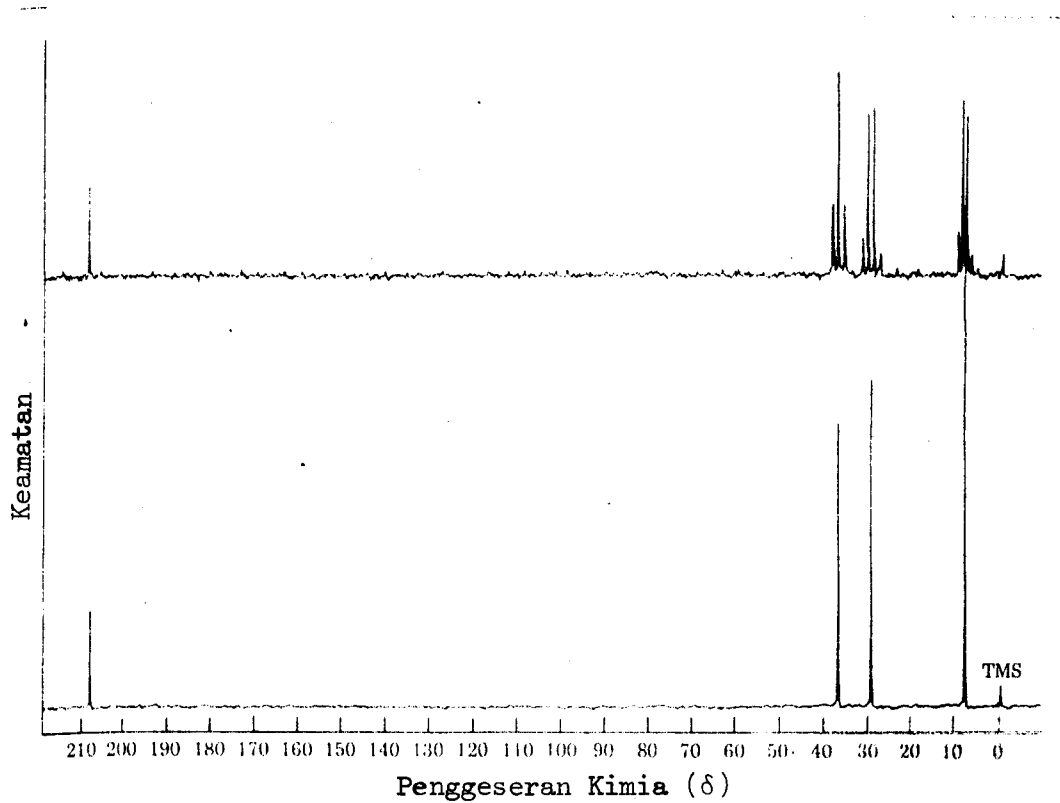


7. (a) Tiga spektrum jisim ditunjukkan di bawah ini. Yang mana selaras dengan 1-butanol? Dengan 2-butanol? Terangkan.



(10 markah)

(b) Spektrum  $^{13}\text{C}$  jenis bunyi proton pendekupelan serta jenis 'off-resonance' bagi suatu sebatian ditunjukkan di bawah. Apakah strukturnya? Terangkan pula.



(10 markah)

ooo0ooo

JADUAL SPEKTROKOPI UNTUK KOE 352

PROTON NMR

	$\delta$
RCH <sub>3</sub>	0.9
R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.3
R <sub>3</sub> CH	1.5
C-C-H	4.6-5.9
C=C-H	2-3
Ar-H	6-8.5
Ar-C-H	2.2-3
C-C-CH <sub>3</sub>	1.7
HC-F	4-4.5
HC-Cl	3.4
HC-Br	2.5-4
HC-I	2.4
HC-OH	3.4-4
HC-OR	3.3-4
RCOO-CH	3.7-4.1
HC-COOR	2-2.2
HC-COOH	2-2.6
HC-C=O	2-2.7
RCHO	9-10
ROH	1-5.5
ArOH	4-12
C-C-OH	15-17
RCOOH	10.5-12
RNH <sub>2</sub>	1-5

Carbon-13 NMR

Jenis Karbon	$\delta$	Jenis Karbon	$\delta$
C-I	0-40	=C	100-150
C-Br	25-65	C-O	40-80
C-Cl	35-80	C=O	170-210
-CH <sub>3</sub>	8-30		110-160
-CH <sub>2</sub> -	15-55	C-N	30-65
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---CH} \\ \diagdown \end{array}$	20-60		
$\equiv\text{C}$	65-85		

Penyerapan IR (cm<sup>-1</sup>)

C-H	2850-2960
	1350-1470
C-H	3020-3080 ( <i>m</i> )
	675-1000
C-H	3000-3100 ( <i>m</i> )
	675-870
C-H	3300
C=C	1640-1680 ( <i>r</i> )
C=C	2100-2260 ( <i>r</i> )
C=C	1500, 1600 ( <i>r</i> )
C=O	1080-1300
C=O	1690-1760
O-H	3610-3640 ( <i>r</i> )
	3200-3600 ( <i>broad</i> )
	2500-3000 ( <i>broad</i> )
N-H	3300-3500 ( <i>m</i> )
C-N	1180-1360
C-N	2210-2260 ( <i>r</i> )
NO <sub>2</sub>	1515-1560
	1345-1385

Constants for Calculation of Absorption Maxima of Substituted Dienes\*

Parent diene base absorption†	214 m $\mu$
heteroannular and acyclic	253 m $\mu$
homoannular	+30 m $\mu$
Extended conjugation (per C=C)	+5 m $\mu$
Alkyl substituent (per group)	+0 m $\mu$
--O Acyl	+6 m $\mu$
--O Alkyl	+30 m $\mu$
--S Alkyl	+5 m $\mu$
--Cl, Br	+60 m $\mu$
--N Alkyl <sub>2</sub>	+5 m $\mu$
Exocyclic double bond	+5 m $\mu$

Constants for Calculation of Absorption Maxima of Unsaturated Carbonyl Derivatives\*

Parent system† (acyclic or six-membered or larger ring ketone)	215 m $\mu$
Five-membered ring ketone	-10
Aldehydes	-5
Carboxylic acids and esters	-20
Extended conjugation	+30
Homodienic component	+39
Exocyclic double bond	+5
Alkyl substituent	+10
	$\alpha$ +12
	$\beta$ +18
	$\gamma$ and higher +35
Hydroxyl	$\alpha$ +30
	$\beta$ +50
	$\gamma$ +35
Alkoxy	$\alpha$ +30
	$\beta$ +17
	$\gamma$ +31
	$\delta$ +6
Acetoxy	$\alpha, \beta, \text{ or } \delta$ +95
Dialkylamino	$\beta$ +15
Chlorine	$\alpha$ +12
	$\beta$ +85
Thioalkyl	$\beta$ +25
Bromine	$\alpha$ +30
	$\beta$
Solvent correction (relative to ethanol)†	
Water	-8 m $\mu$
Methanol	0
Chloroform	+1
Dioxane	+5
Ether	+7
Hexane	+11

Berat Atom Tepat

H = 1.007,825	O = 15.994,915
C = 12.000,000	F = 18.998,405
N = 14.003,074	S = 31.972,074