

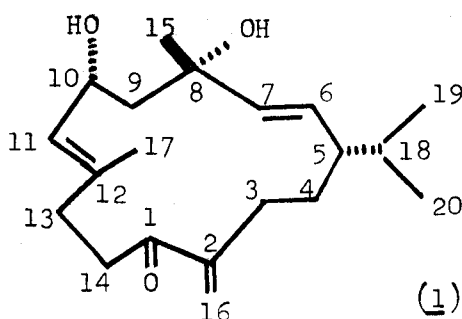
Jawab sebarang LIMA soalan.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (9 muka surat).

1. Sebatian cembranoid (1) itu dijumpai dalam tabakau.



- (a) Sifatkan sebanyak mungkin ciri-ciri utama proton NMR yang kelihatan dengan jelas pada frekuensi alat yang tinggi (> 200 MHz) - misalnya, manakah kedudukan proton 10-H dan apakah multiplisitinya pula?

(8 markah)

- (b) Berapa banyak isyarat ^{13}C (dalam spektrum dengan pengdekupelan penuh proton) boleh diharapkan? Sebutkan pula anggaran anjakan kimia bagi isyarat-isyarat itu dan bentuk setiap isyarat dalam spektrum 'off resonance'.

(4 markah)

- (c) Jikalau kelimpahan bagi $M+$ dalam spektrum jisim (1) itu 32% daripada puncak asas (base peak), apakah kelimpahan harapan berasaskan puncak asas bagi $[M + 1]^+$?
(4 markah)
- (d) Jikalau proton H-7 disinarkan dalam satu percubaan resonans dubel, apakah corak pengkupelan bagi H-6 sekarang?
(4 markah)
2. (a) Satu sebatian menunjukkan $M+$ pada m/e 191. Analisis unsur menghasilkan C 69.01% ; H 6.86% ; dan N 7.4%. Apakah formula molekul sebatian itu? Beberapa ikatan gandadua atau gelangan wujud?
(4 markah)

Spektrum proton NMR bagi sebatian itu adalah seperti yang berikut:

- 2.27 (3H, s)
- 2.53 (3H, s)
- 3.19 (3H, s)
- 7.19-7.87 (4H, m)

Selain daripada itu, spektrum infra-merahnya mempunyai penyerapan kuat pada 1695 cm^{-1} dan 1660 cm^{-1} . Apakah struktur yang mungkin?

(8 markah)

- (b) Apakah kedudukan dalam Hz dari TMS bagi satu isyarat pada 2.27 ppm itu pada frekuensi spektrometer 400 MHz? 600 MHz?
(4 markah)

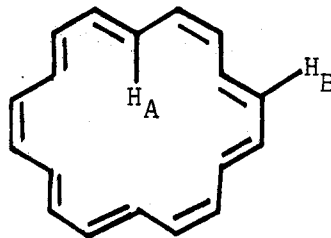
.../3

- (c) Apakah dua tanda utama dalam spektrum jisim yang kerapkali muncul bagi sesuatu aldehid alifatik?

(4 markah)

3. (a) Terangkan kenapa proton H_A dalam sebatian 18-anulena (2) dijumpai pada -3.00 ppm manakala proton H_B terdapat pada 9.3 ppm dalam spektrum NMRnya.

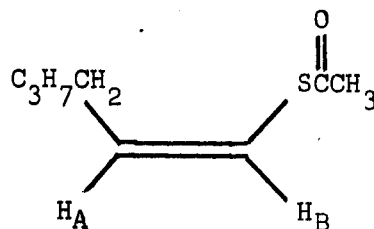
(4 markah)



(2)

- (b) Proton olefinik bagi tioester (3) berada pada 6.48 dan 5.72 ppm. Peruntukkan anjakan kimia itu kepada H_A dan H_B dan berikan penjelasan bagi pilihan anda.

(4 markah)



- (c) Apakah kuasa pembezajelasan yang diperlukan untuk mengesani m/e 326.429 dan 326.442 ? (Tunjukkan perkiraan).

(4 markah)

.../4

(d) Penguraian yang ditunjukkan di bawah sering berlaku:



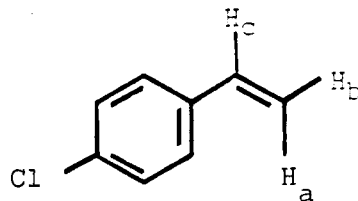
Di mana terletaknya puncak metastabil bagi penceraian itu dalam spektrum jisim?

(4 markah)

(e) Dalam satu spektrum proton NMR dua puncak berdiri sangat rapat (terasing dengan sebanyak 7 Hz pada 60 MHz) yang luasnya bersamaan dengan 6H. Bagaimanakah anda boleh menentukan bahawa kelompok ini adalah dua isyarat singlet metil dan bukan dua isyarat doublet metil yang setara dan bertindih?

(4 markah)

4.. (a) p-Klorostirena (4) mempunyai data NMR seperti yang diberikan di bawah:



(4)

$$H_a = 5.7 \text{ ppm}$$

$$H_b = 5.3 \text{ ppm}$$

$$H_c = 6.7 \text{ ppm}$$

$$J_{ac} = 18 \text{ Hz}$$

$$J_{bc} = 11 \text{ Hz}$$

$$J_{ab} = 2 \text{ Hz}$$

Lukis rupabentuk spektrum dalam jarak 5 - 7 ppm dan tunjukkan dengan nyata corak pengkupelan yang harus diperhatikan.

(6 markah)

- (b) Aseton yang dikeringkan dengan pepejal KOH kerap kali terisi sebatian kekotoran $C_6H_{12}O_2$ yang spektrum proton NMRnya menunjukkan isyarat pada 2.2 ppm (3H, s) dan 1.3 ppm (6H, s). Isyarat lebar pada 3.4 ppm (1H) luput atas pengolahan dengan D_2O . Apakah sebatian itu?

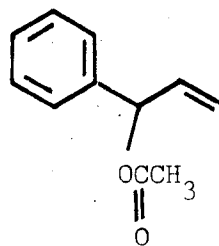
(7 markah)

- (c) Spektrum ^{13}C bagi sebatian C_6H_8 menunjukkan hanya dua puncak saja, pada 26 ppm (triplet) dan pada 124.5 ppm (doublet). Sebatian ini boleh serap dua mol setara hidrogen. Apakah sebatian itu?

(7 markah)

5. Kenalpastikan struktur bagi setiap sebatian yang disifatkan di di bawah ini:

- (a) Sebatian ini berformula $C_5H_8O_2$ dengan penyerapan infra-merah yang kuat pada 1775 cm^{-1} . Proton NMRnya mudah - hanya doublet dan kuartet saja dalam nisbah 3:1.
- (b) Isomer kepada 3-fenil-3-asetoksi-1-propena (5) itu mempunyai λ_{maks} amat kuat pada 250 nm, dan menunjukkan lima isyarat proton dengan nisbah 5:1:1:2:3 mengikut susunan ke atas medan.

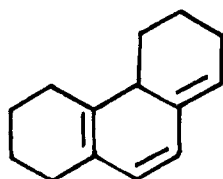


(5)

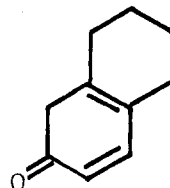
.../6

(c) Suatu cecair tidak ada sebarang penyerapan kuat dalam spektrum UV-nya, menunjukkan puncak induk pada m/e 113, penyerapan infra-merah berciri pada 4.5μ dan 5.8μ . Spektrum NMR-nya hanya dua isyarat saja pada 3.75 ppm ($3\text{H}, \text{s}$) dan 2.78 ppm ($4\text{H}, \text{lebar}$).

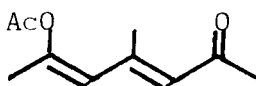
6. (a) Kira λ_{maks} yang diharapkan untuk sebatian (6) - (8) di bawah ini:



(6)



(7)



(8)

(6 markah)

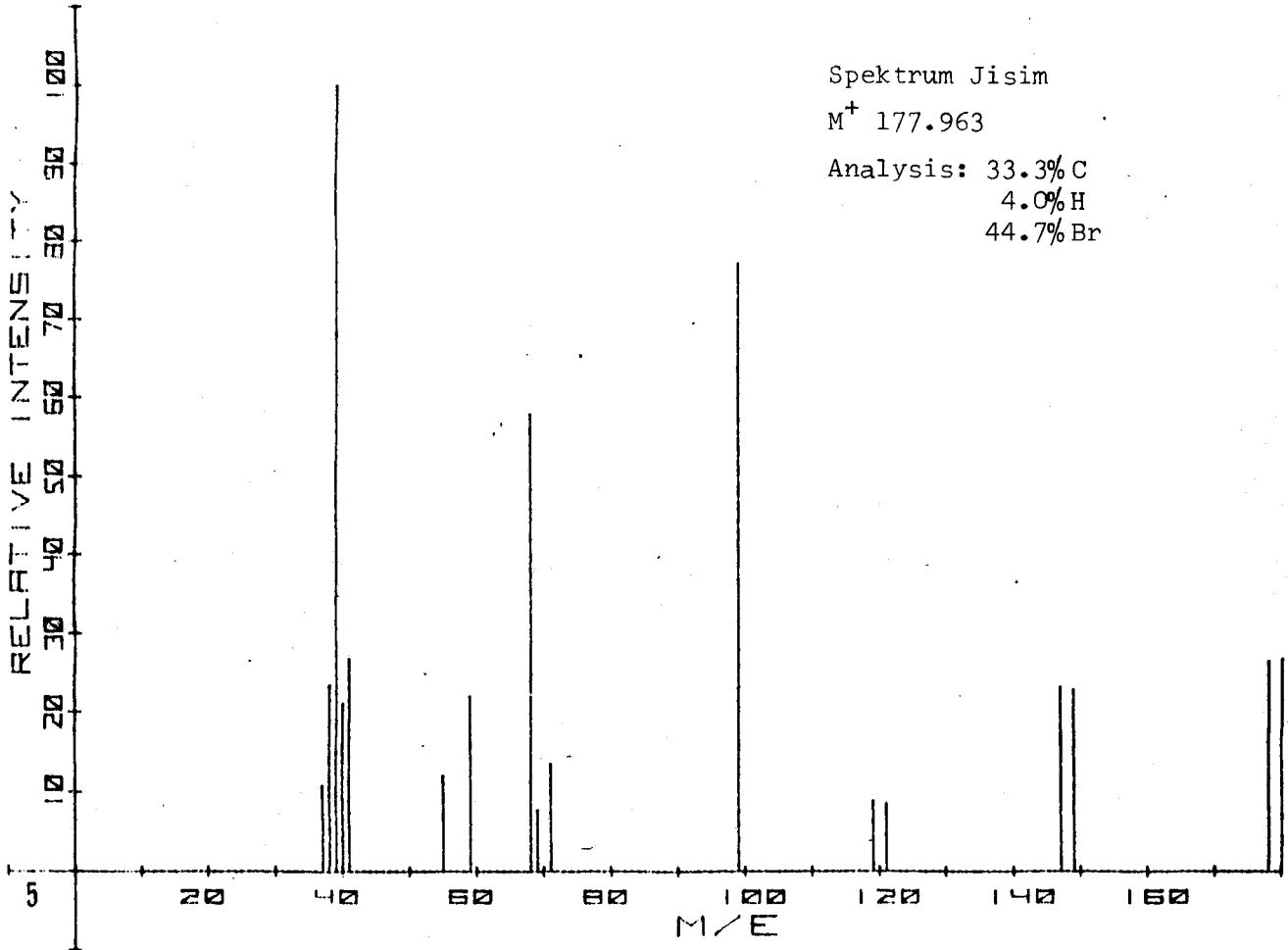
(b) Pepejal ini menunjukkan puncak induk m/e 206 dan puncak asas pada m/e 91. Terdapat pula penyerapan yang sangat lebar dari 2900 cm^{-1} - 3300 cm^{-1} dan dua penyerapan kuat dan tajam pada 1710 cm^{-1} dan 1730 cm^{-1} . Tidak ada penyerapan kuat $> 240 \text{ nm}$ dalam spektrum UV-nya. Dalam spektrum proton NMR terdapat juga puncak-puncak pada 8.8 ppm ($1\text{H}, \text{s}$), 7.3 ppm ($5\text{H}, \text{s}$), 2.6 ppm ($2\text{H}, \text{s}$), $2.2 - 2.0 \text{ ppm}$ ($3\text{H}, \text{m}$) dan 1.0 ppm ($3\text{H}, \text{d}, J = 7 \text{ Hz}$). Apakah struktur bagi pepejal ini?

(14 markah)

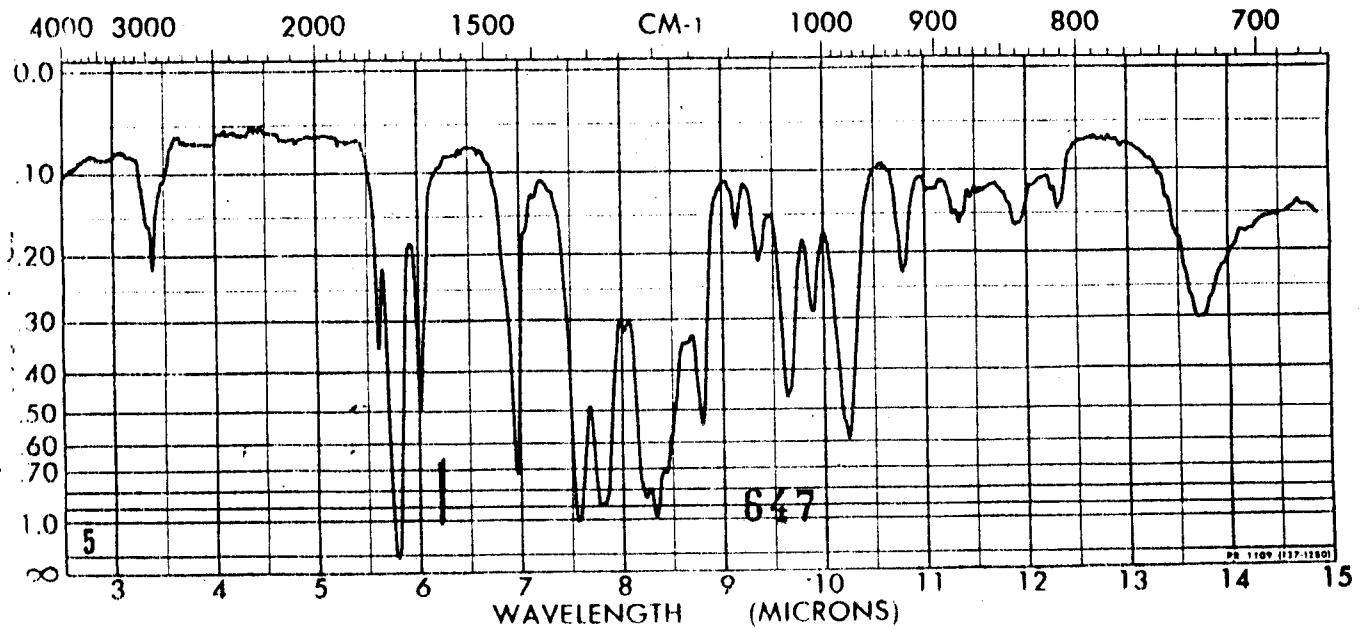
.../7

7. Terbitkan struktur bagi sebatian yang data spektrumnya di berikan di bawah ini:

Spektrum-spektrum untuk soalan 7.

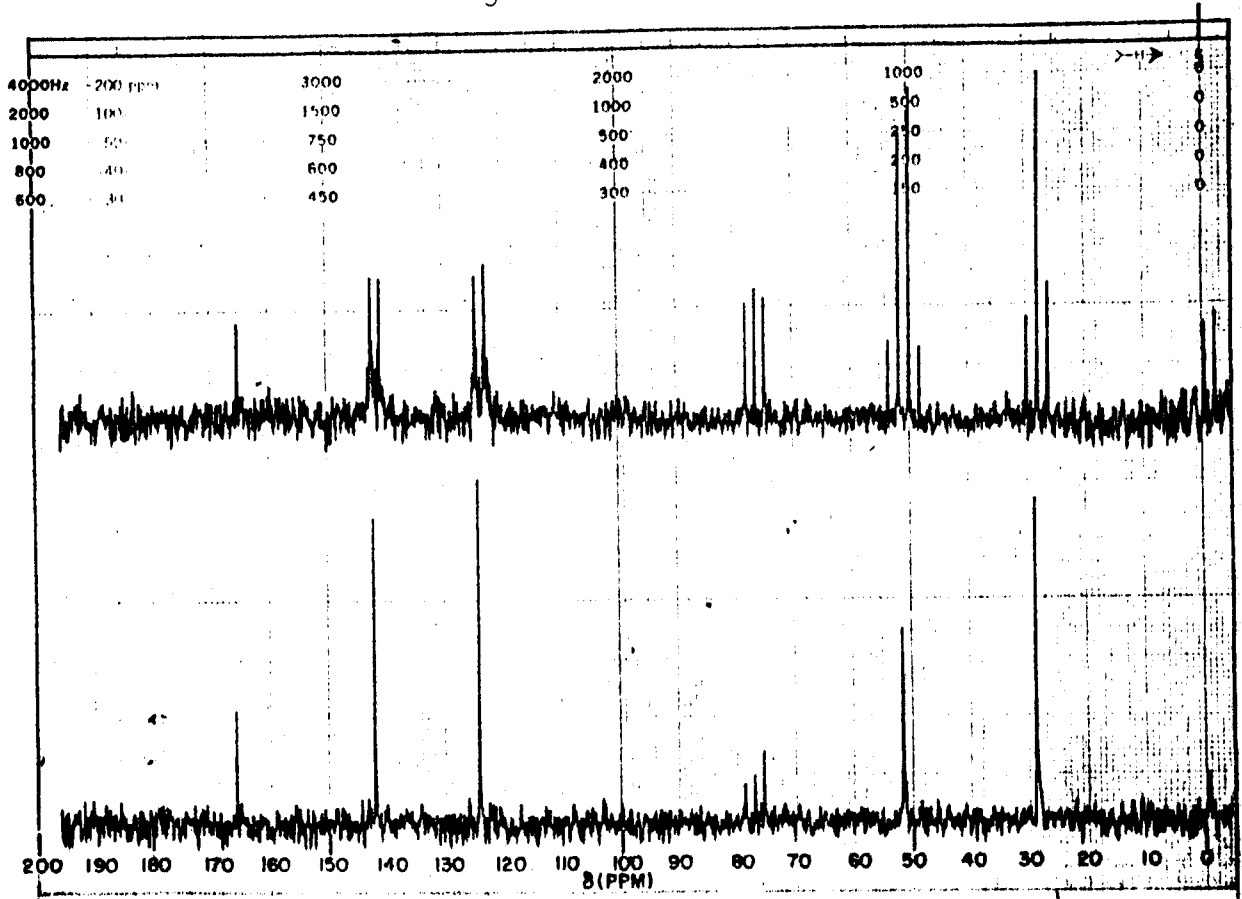


Spektrum Infra-merah (cecair)

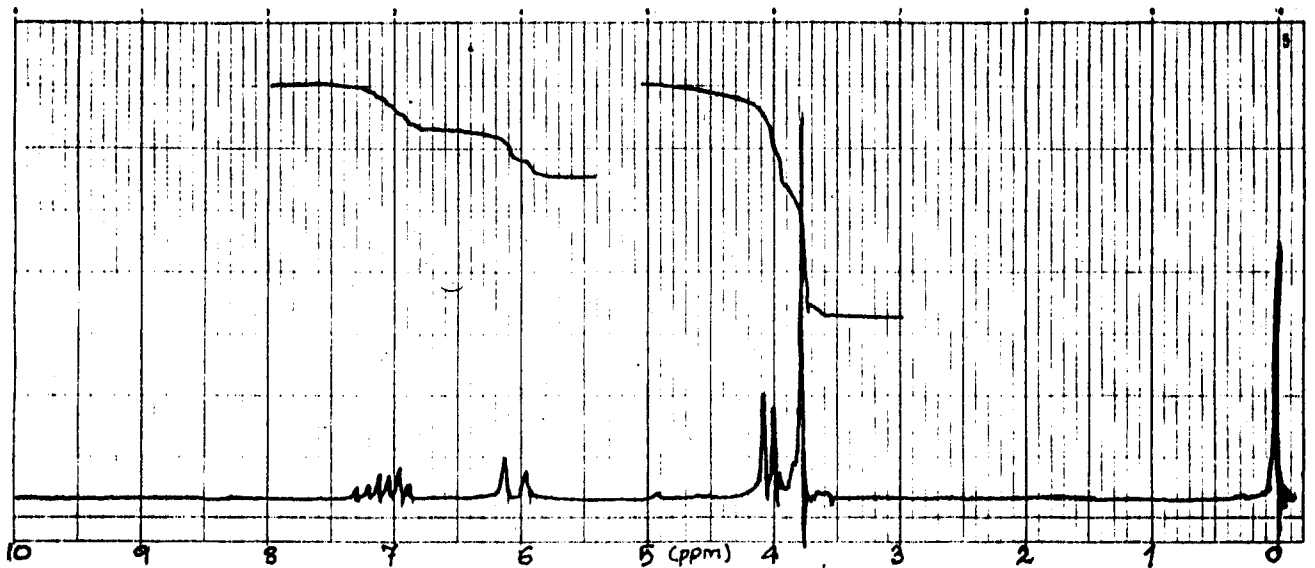


Soalan 7 - sambungan.

^{13}C -NMR: CDCl_3 pelarut



Proton NMR: CDCl_3 (pelarut)





Jadual Spektroskopi Untuk KOE 352

Karbon-13 NMR

Proton NMR(H)

	δ
RCH ₃	0.2
R ₂ CH ₂	0.9
R ₃ CH	1.3
C=C-H	1.5
C≡C-H	4.6-5.9
Ar-H	2-3
Ar-C-H	6-8.5
C=C-CH ₃	2.2-3
HC-F	1.7
HC-Cl	4-4.5
HC-Br	3-4
HC-I	2.5-4
HC-OH	2-4
HC-OR	3.4-4
RCOO-CH	3.3-4
HC-COOR	3.7-4.1
HC-COOH	2-2.2
HC-C=O	2-2.6
RCHO	2-2.7
ROH	9-10
ArOH	1-5.5
C=C-OH	4-12
RCOOH	15-17
RNH ₂	10.5-12
	1-5

Jenis Karbon

Jenis Karbon	δ	Jenis Karbon	δ
C-I	0-40	=C	100-150
C-Br	25-65	C-O	40-80
C-Cl	35-80	C=O	170-210
-CH ₃	8-30		110-160
-CH ₂ -	15-55	C-N	30-65
 -CH	20-60		
≡C	65-85		

Penyerapan IR

cm⁻¹

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

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

Constants for Calculation of Absorption Maxima of Substituted Dienes*

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

Constants for Calculation of Absorption Maxima of Unsaturated Carbonyl Derivatives*

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