

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester I

Sidang 1995/1996

Oktober/November 1995

KOE 352 - Spektroskopi Organik

Masa: [ 3 jam ]

Jawab sebarang LIMA soalan

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa

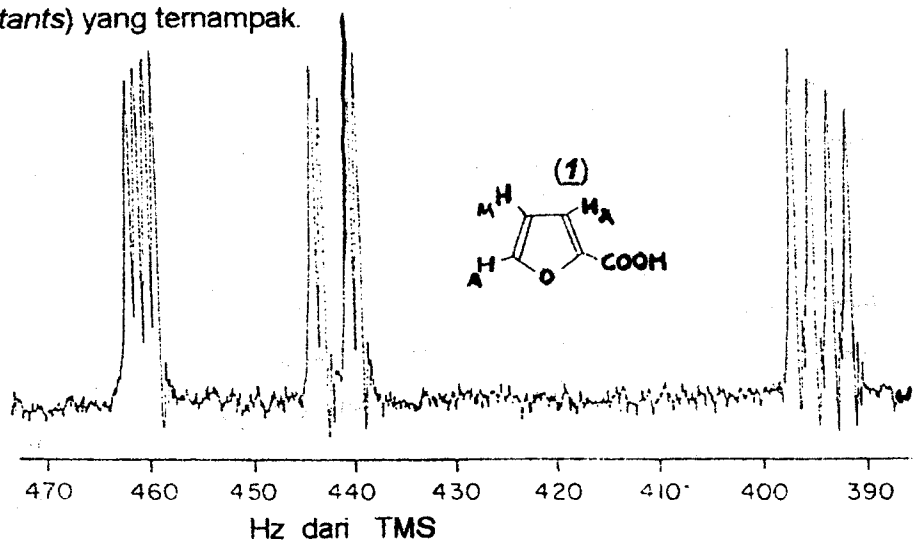
Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya ( 12 muka surat)

1. (a) Lukiskan paras tenaga spin bagi nukleus hidrogen dalam susunan H-C-H yang menjelaskan pemisahan isyarat NMR tiap-tiap proton ini kepada corak *doublet*.

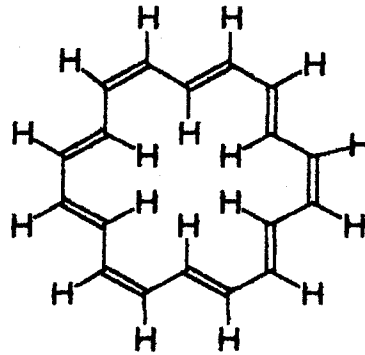
[6 markah]

- (b) Sebahagian daripada spektrum NMR 60 Mhz bagi asid 2-furoik (1) diberikan di bawah. Kirakan anjakan kimia dalam ppm dari TMS bagi setiap kelompok isyarat yang kelihatan kemudian peruntukkan kepada  $H_M$ ,  $H_A$  dan  $H_X$ . Dapatkan juga semua pemalar pengkupelan (*coupling constants*) yang ternampak.



[10 markah]

1. (c) Yang mana kumpulan proton pada 18-annulena (2) dijumpai pada anjakan kimia -3.00 ppm dan pada 9.3 ppm dalam spektrum NMR-nya. Jelaskan jawapan dan nyatakan pula yang manakah bawah medan, atas medan, terlindung dan nyahlindung (*deshielded*).



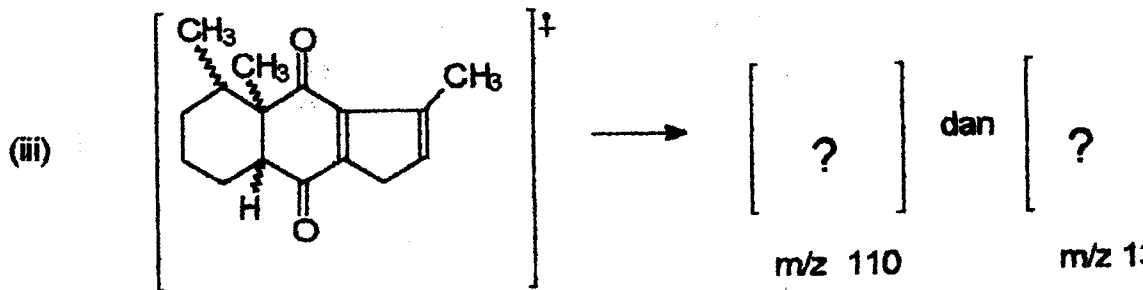
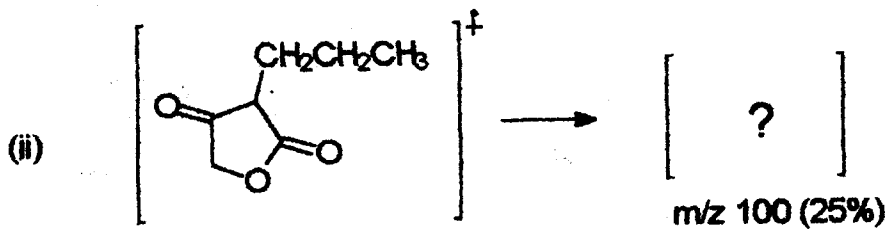
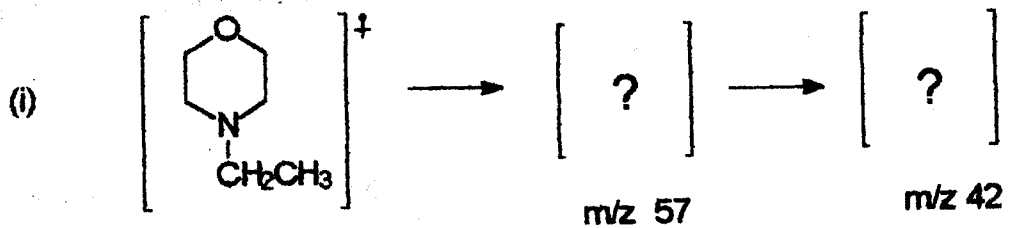
(2)

[4 markah]

2. Kenalpastikan struktur bagi setiap sebatian yang disifatkan di bawah ini:
- (a) Sebatian  $C_5H_8O_2$  ini mempunyai penyerapan IR (infra-merah) pada  $1760\text{ cm}^{-1}$  dan hanya dua isyarat singlet proton NMR dengan nisbah 3:1 sahaja. Isyarat yang kurang amat ini ditempatkan lebih bawah medan.
- (b) Sebatian ini mempunyai  $[M]^+$  pada  $m/z$  107. Multiplisiti (corak pengkupelan) yang tertinggi sekali kelihatan dalam spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  *off-resonance* ialah triplet. Terdapat juga penyerapan IR pada  $1500\text{ cm}^{-1}$  dan  $1602\text{ cm}^{-1}$ .
- (c) Sebatian  $C_6H_3Br_3$  ini menunjukkan hanya satu singlet sahaja pada 7.8 ppm dalam spektrum proton NMR-nya.
- (d) Sebatian  $C_8H_{18}O$  ini hanya mempunyai penyerapan sekitar  $2890\text{ cm}^{-1}$  dalam julat IR  $1500 - 3600\text{ cm}^{-1}$ . Ia juga mempunyai hanya satu isyarat singlet yang tajam pada 1.1 ppm (dari TMS) sahaja pada proton NMR-nya.

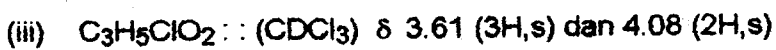
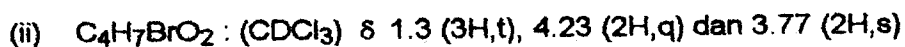
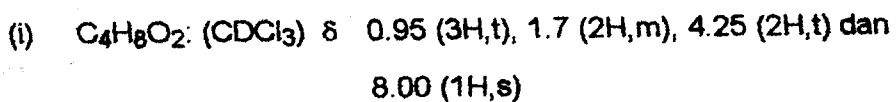
[20 markah]

3. (a) Jelaskan struktur serpihan yang terbentuk daripada ion induk yang ditunjukkan di bawah ini:



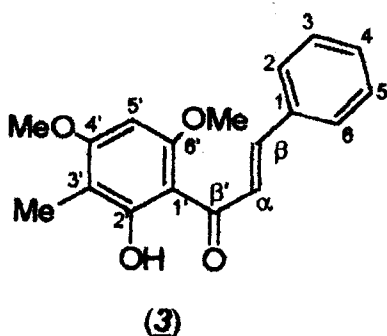
[12 markah]

- (b) Berikan struktur bagi sebatian di bawah yang boleh mematuhi sifat proton NMR yang diberi bersama-sama ini:



[8 markah]

4. Sebatian (3) ini mempunyai spektrum  $^{13}\text{C}$  sepertimana dijadualkan bersama-sama dengan maklumat yang boleh didapati daripada 2-D COLOC (*Correlation via Long Range Couplings*). Peruntukkan sebanyak mungkin isyarat  $^{13}\text{C}$  kepada karbon-karbon tertentu bagi (3).



**Isyarat  $^{13}\text{C}$  yang ternampak**

$\delta$	multiplisiti
86.0	d
105.6	s
106.0	s
126.5	d (2 C)
127.8	d
128.7	d (2 C)
129.9	d
135.5	s
141.6	d
161.0	s
163.5	s
164.2	s
192.8	s
dan tiga lagi isyarat kuartet	

**Keputusan 2-D COLOC**

Pengkupelan jenis  $^3\text{J}_{\text{C,H}}$  terdapat pula antara pasangan proton-karbon ini:

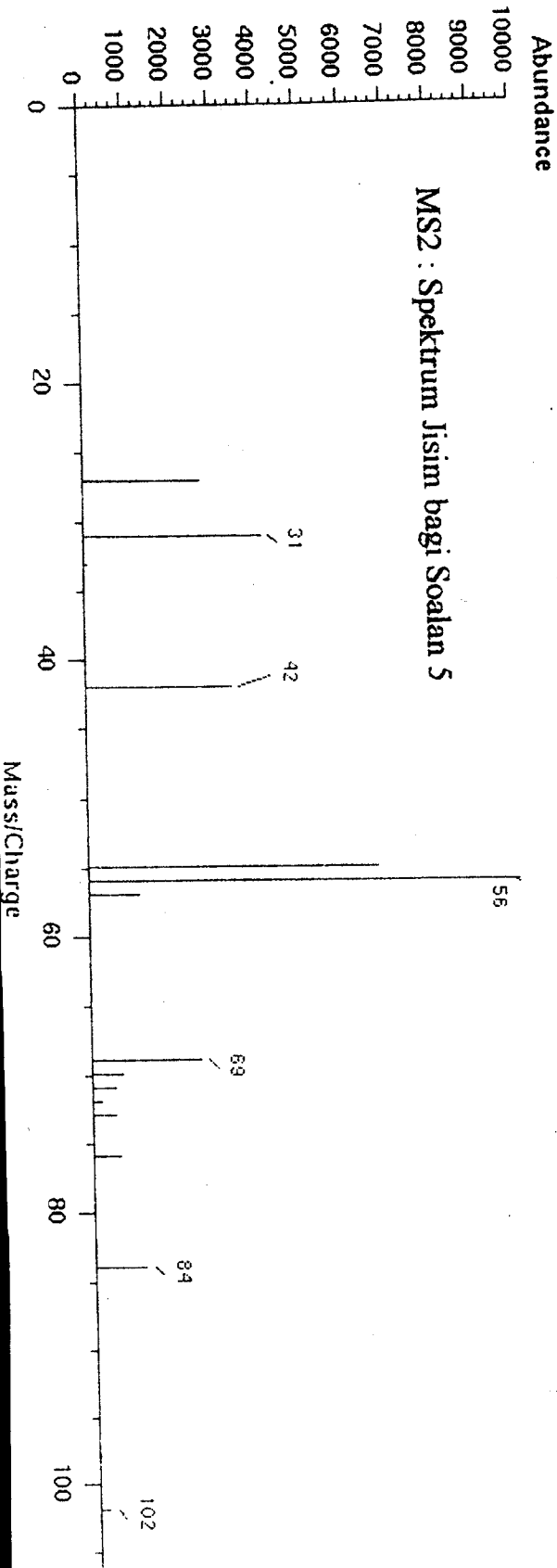
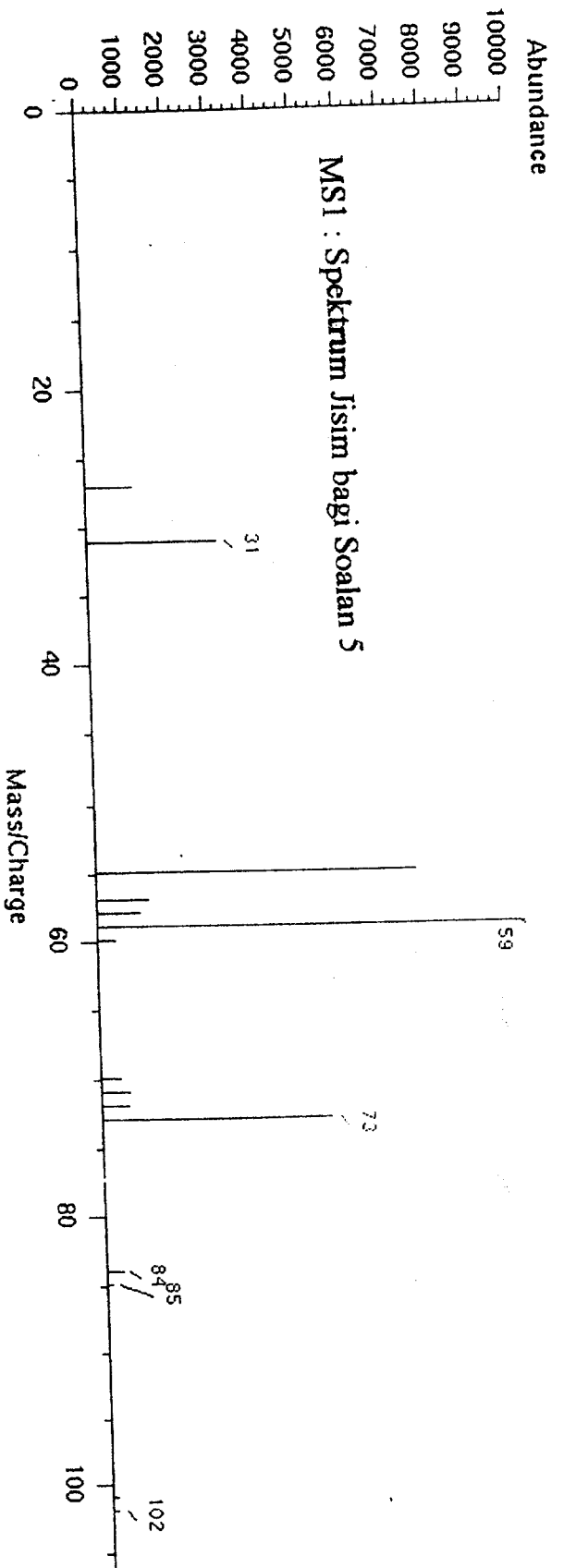
- 8.15 ppm (1H,d) dengan 192.8 ppm (C) dan 126.5 ppm (C)
- 7.78 ppm (1H,s) dengan 105.6 ppm (C) dan 106.0 ppm (C)
- 8.00 ppm (1H,d) dengan 106.0 ppm (C) dan 135.5 ppm (C)

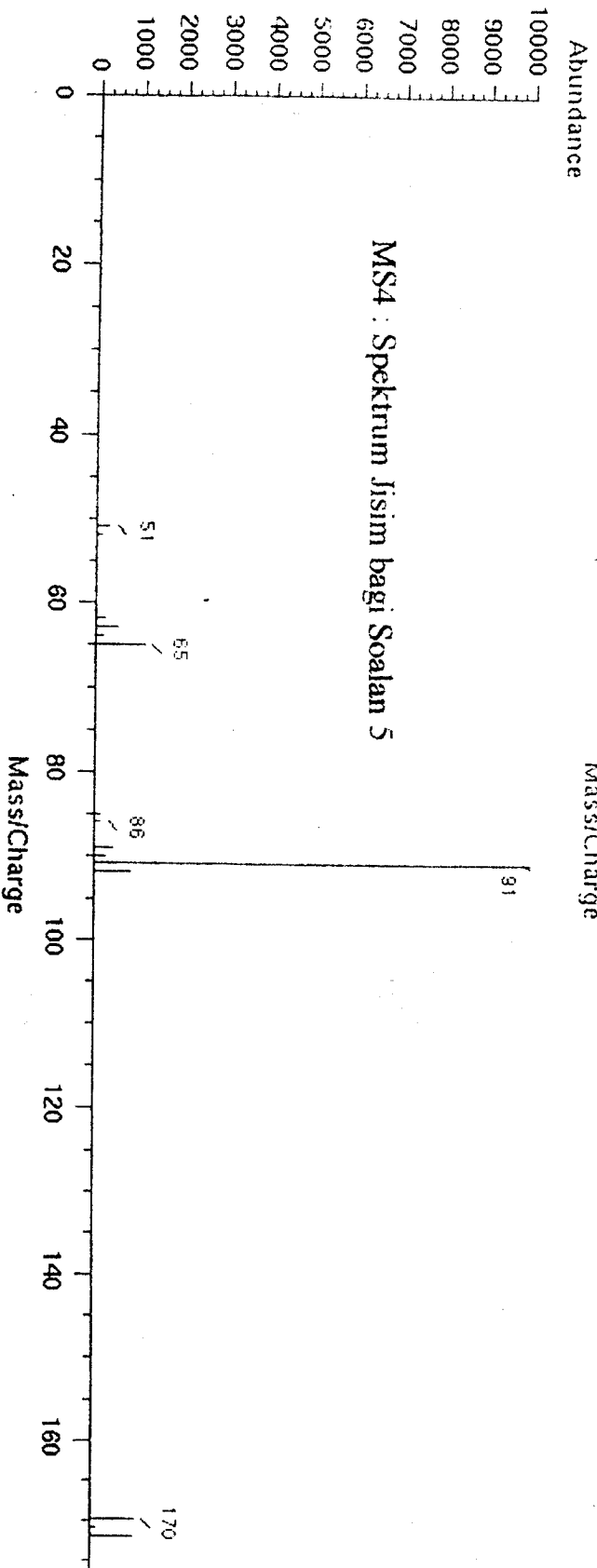
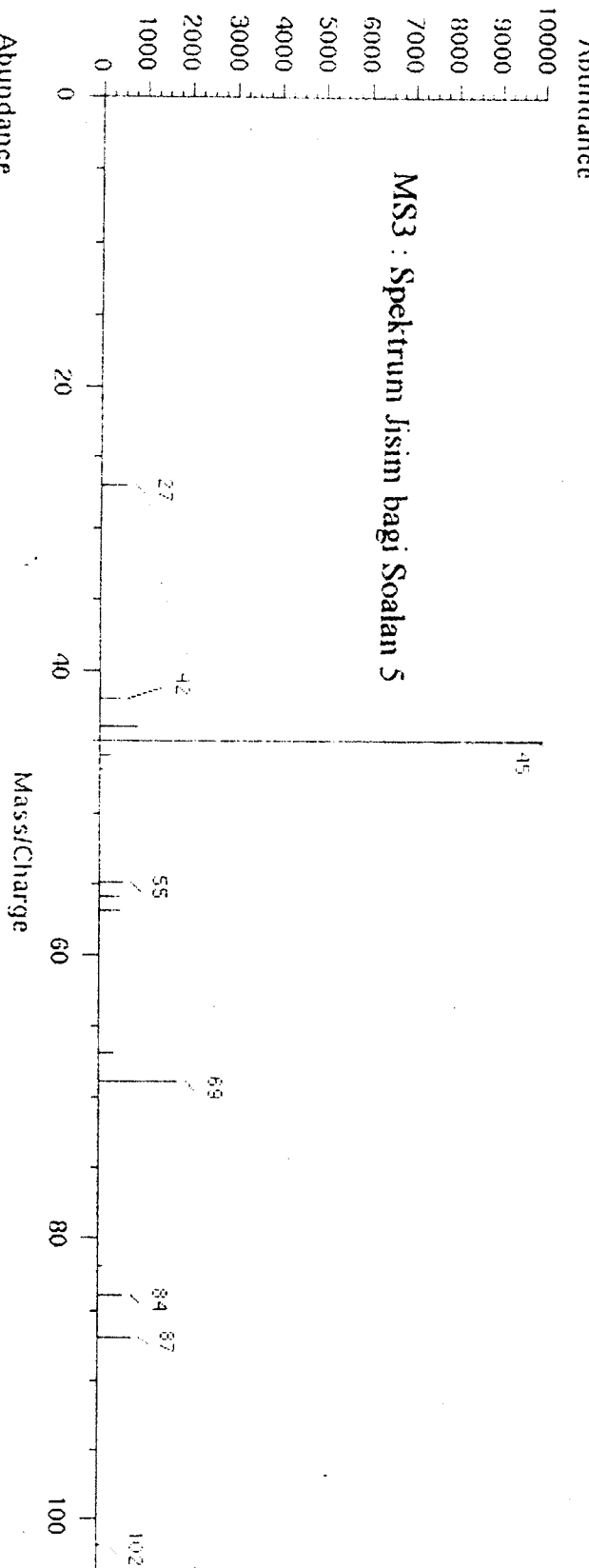
[20 markah]

5. (a) Spektrum jisim (MS1, MS2 dan MS3) bagi 1-heksanol (4), 2-heksanol (5) dan 3-heksanol (6) diberikan bersama-sama soalan ini. Pasangkan setiap satu alkohol ini dengan spektrum jisimnya. Berikan penjelasan penuh mengenai pilihan anda.

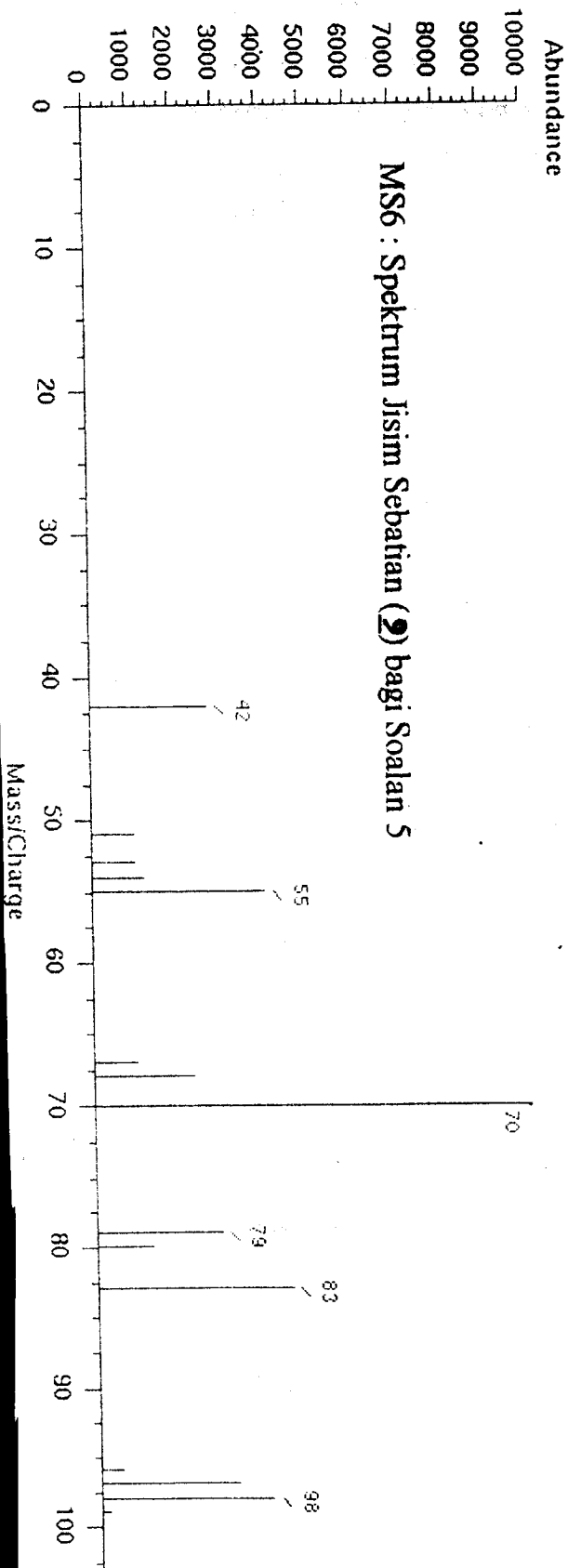
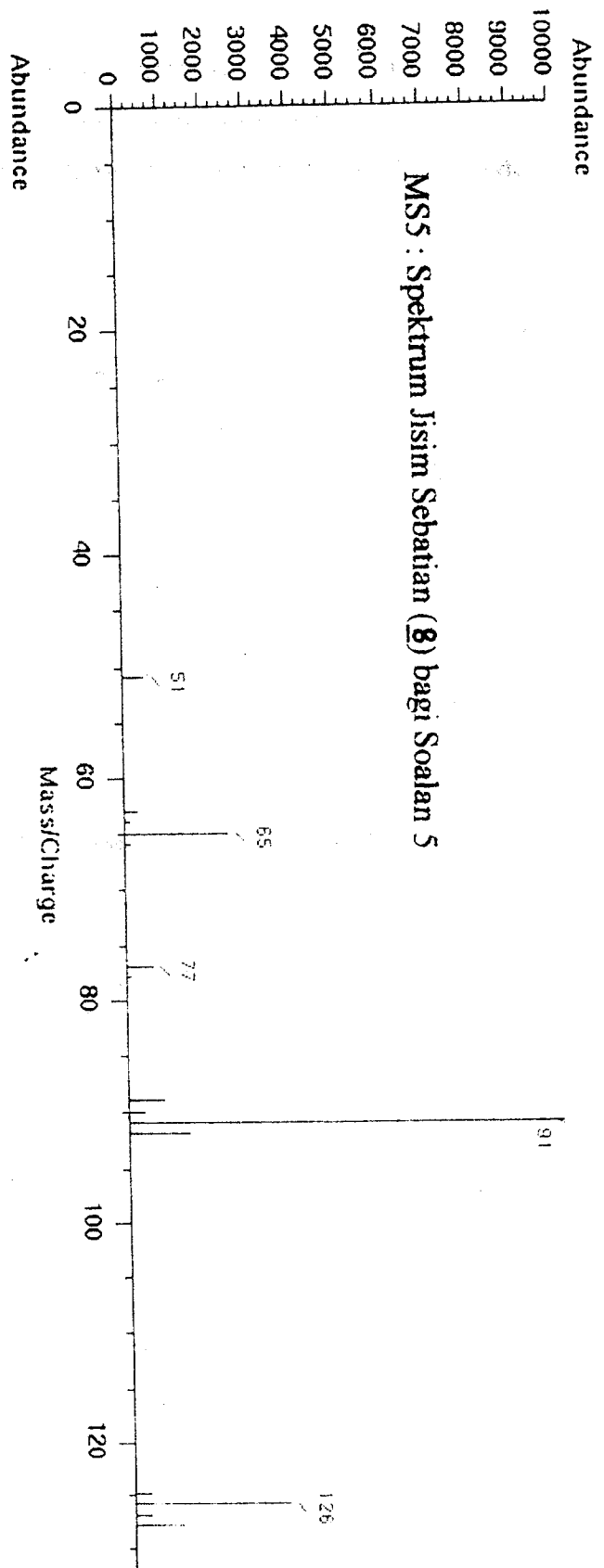
[6 markah]

Spektrum Jisim bagi Soalan 5(a)





Spektrum Jisim bagi Soalan 5(b) dan 5(c)

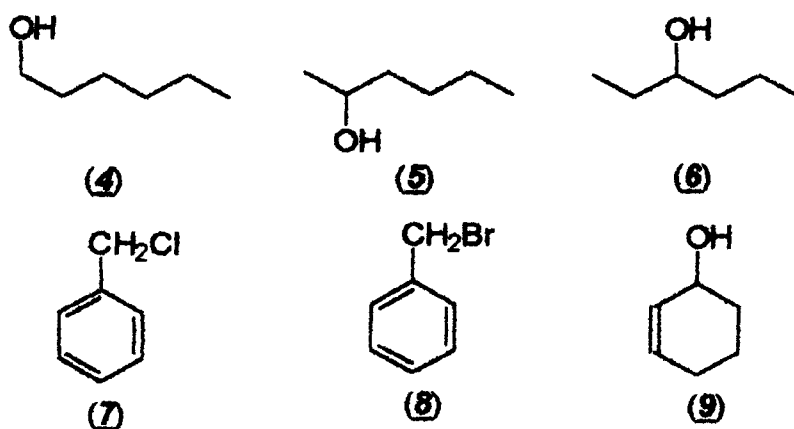


5. (b) Spektrum jisim bagi klorometilbenzena (MS4, **7**) dan bromometilbenzena (MS5, **8**) diberikan pula. Jelaskan kehadiran sebanyak mungkin puncak-puncak yang kelihatan.

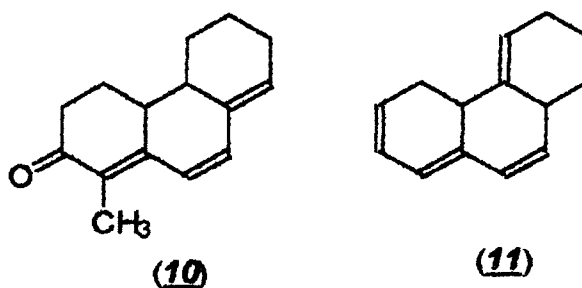
[6 markah]

- (c) Dalam spektrum jisim (MS6) bagi 2-sikloheksen-1-ol (**9**) yang diberikan bersama-sama soalan ini, pilihlah serpihan **tertandakan** yang berbentuk **kation** sahaja dan jelaskan struktur mereka.

[8 markah]



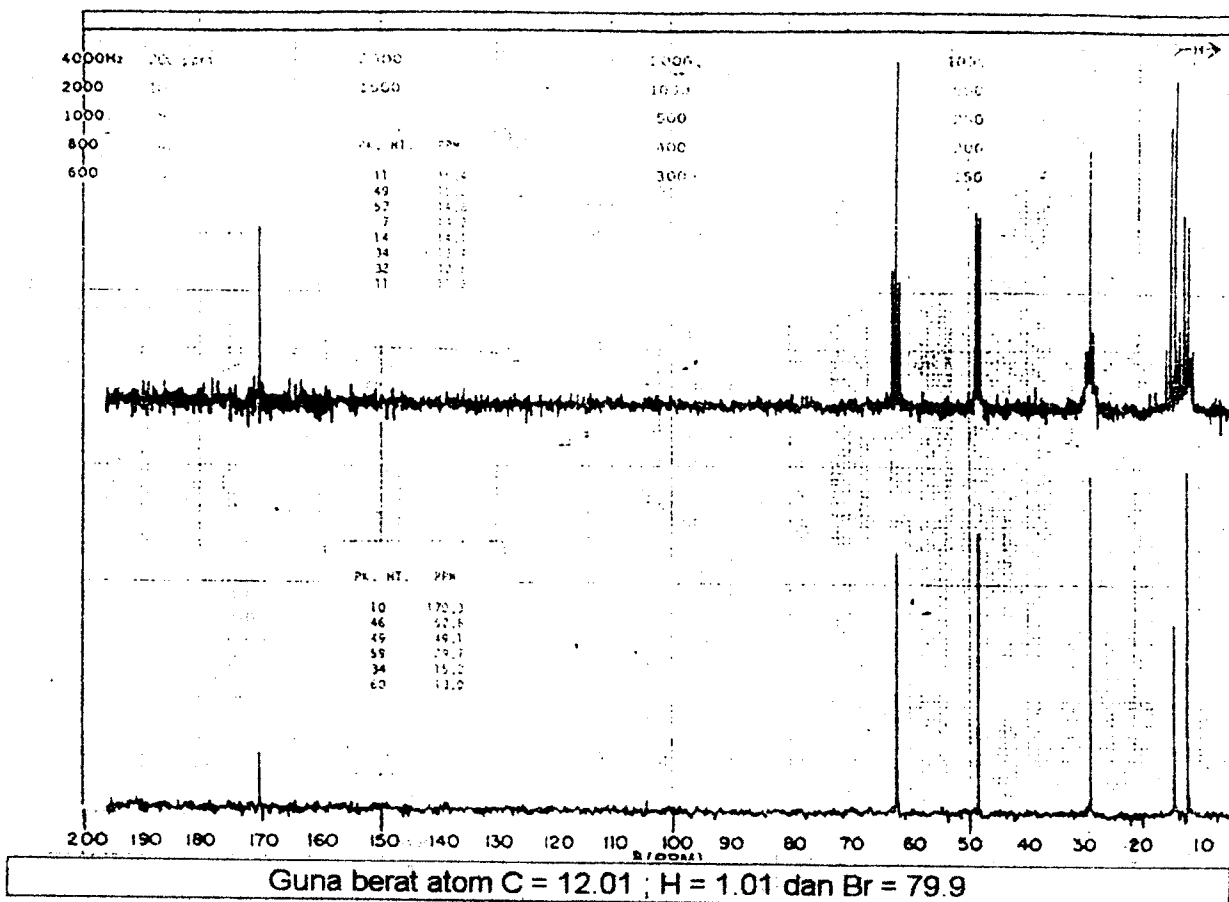
6. (a) Apakah  $\lambda_{\text{maks}}$  yang dijangka bagi sebatian (**10**) dan (**11**) ?



[8 markah]



7. sambungan - spektrum  $^{13}\text{C}$



[20 markah]



**JADUAL SPEKTROKOPI BAGI PEPERIKSAAN UNTUK KOE 352 SPEKTROSKOPI ORGANIK**

Karbon-13 NMR

Proton NMR(H)

	8
	0.2
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

Jenis Karbon

<u>Jenis Karbon</u>	<u>δ</u>	<u>Jenis Karbon</u>	<u>δ</u>
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
 CH	20-60		
≡C	65-85		

**Constants for Calculation of Absorption Maxima of Substituted Dienes\***

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

Penyerapan IR

cm<sup>-1</sup>

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 (ν)
C≡C	2100-2260 (ν)
C≡N	1500, 1600 (ν)
C-O	1080-1300
C=O	1690-1760
O-H	3610-3640 (ν)
	3200-3600(broad)
N-H	2500-3000 (broad)
C-N	3300-3500 (m)
C≡N	1180-1360
C≡N	2210-2260 (ν)
-NO <sub>2</sub>	1515-1560
	1345-1385

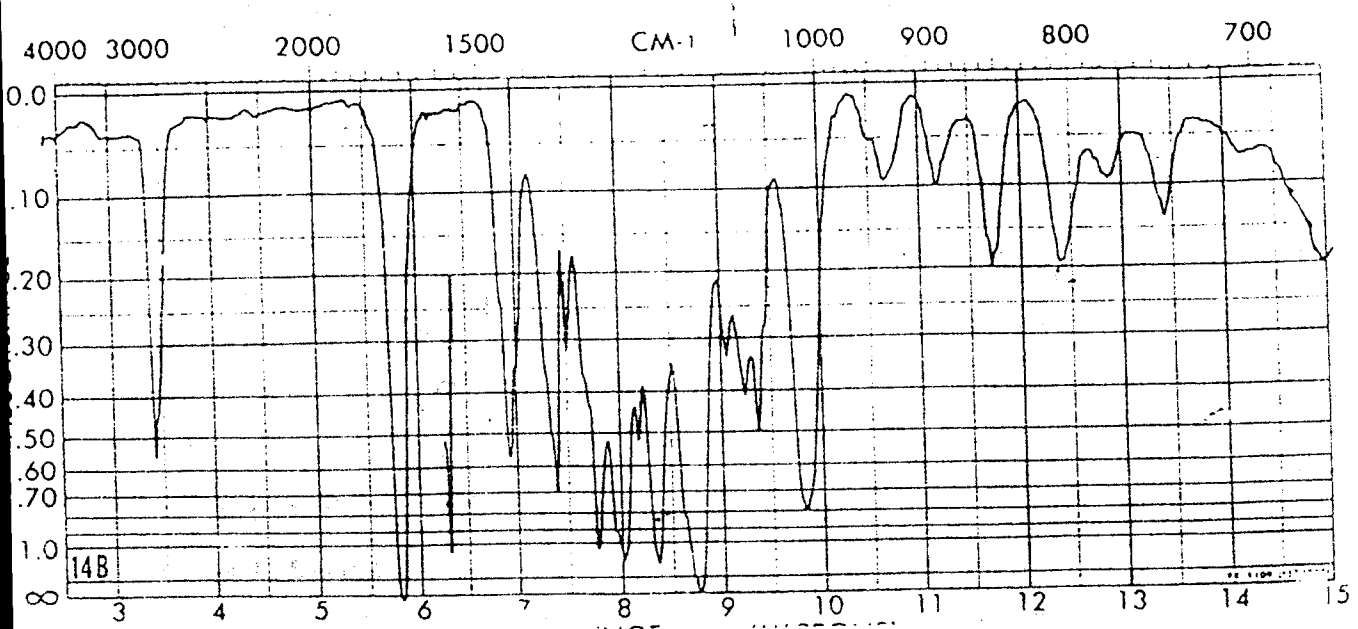
**Constants for Calculation of Absorption Maxima of Unsaturated Carbonyl Derivatives\***

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

Berat Atom Tepat

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

7. Kenalpastikan struktur bagi sebatian (dijumpai C 39.9%; H 5.7%; Br 41.0%) yang spektrum-spektrum diberikan di bawah ini:

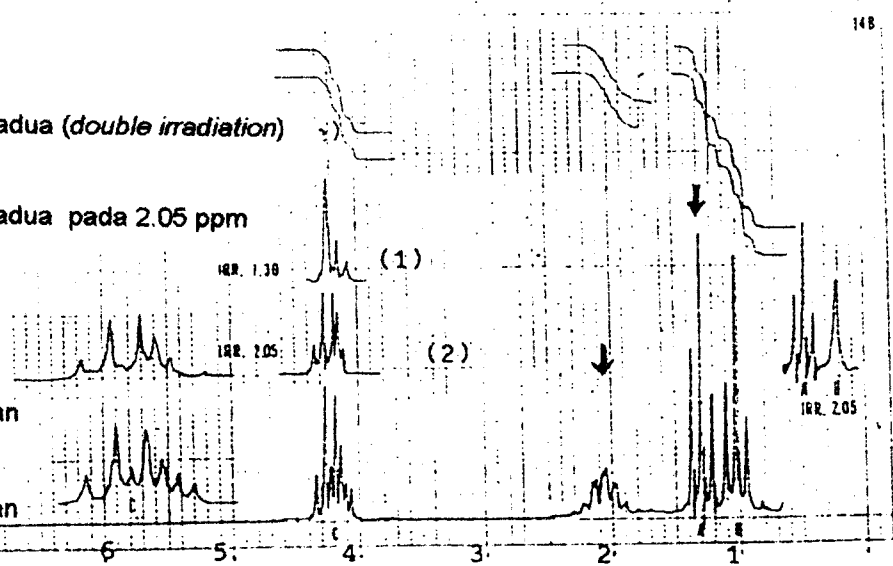


(1) Keputusan penyinaran gandadua (*double irradiation*) triplet pada 1.3 ppm:

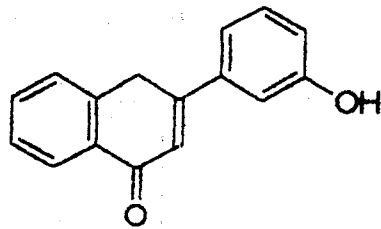
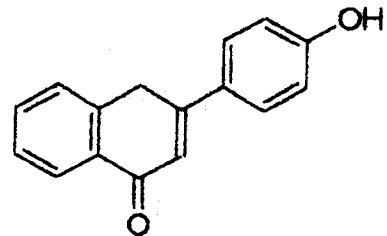
(2) Keputusan penyinaran gandadua pada 2.05 ppm

kawasan 4 - 4.5 ppm (2) dibesarkan

kawasan asal 4 - 4.5 ppm dibesarkan

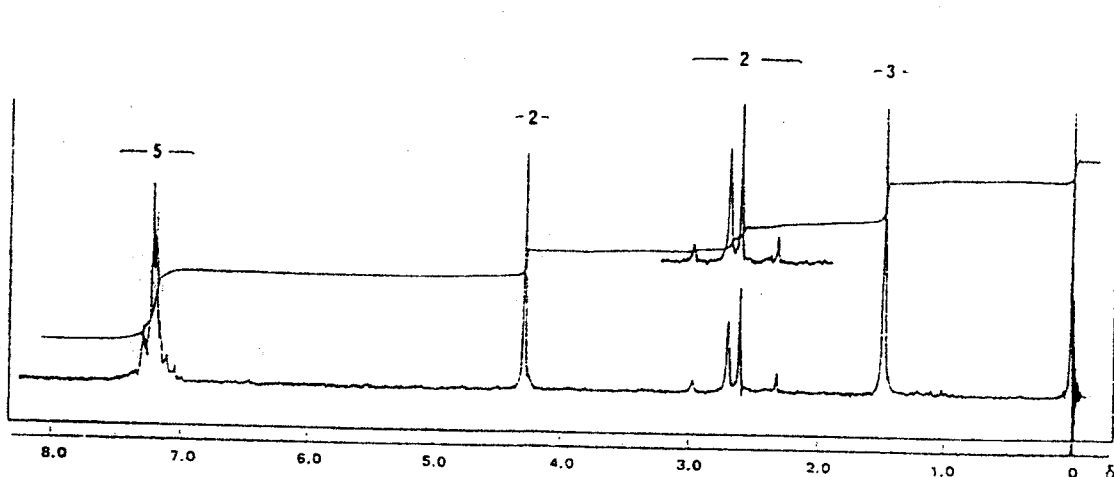
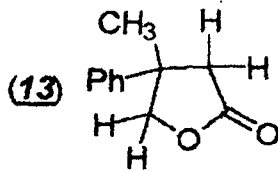


6. (b) Terdapat satu penggeseran (anjakan) batokromik apabila suatu sebatian (**12**) diambil spektrum UV (ultra-lembayung)-nya dengan beberapa titik larutan natrium asetat (suatu bes sederhana). Bolehkah hakikat ini membezajelaskan antara dua struktur mungkin, (**12a**) atau (**12b**), bagi (**12**)? Jelaskan.

**(12a)****(12b)**

[6 markah]

- (c) Spektrum proton NMR bagi  $\beta$ -metil- $\beta$ -fenil- $\gamma$ -butirolakton (**13**) diberikan di bawah ini. Jelaskan kenapa terdapatnya satu sistem AB dan bukan satu jangkakan singlet 2H yang dipusatkan pada 2.7 ppm.



[6 markah]