

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama
Sidang 1993/94

Oktober/November 1993

KOE 352 - Spektroskopi Organik

Masa : 3 jam

Jawab Sebarang LIMA soalan

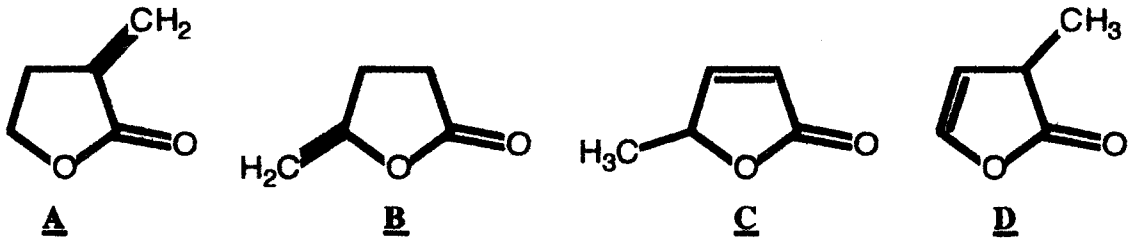
Hanya LIMA jawapan pertama sahaja yang akan diperiksa.

Mula menjawab setiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan semuanya (12 muka surat).

Lampiran : Data-data spektroskopi dan Jadual anjakan kimia ^{13}C -NMR bagi benzena tertukar ganti.

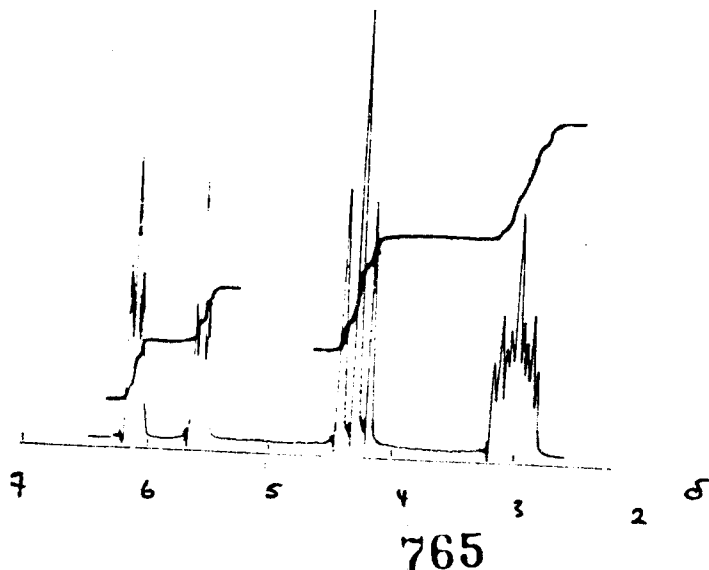
1 (a). Sebatiannya I (formula : $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$) telah diasingkan dari kulit bunga tulip. Berdasarkan spektrum infrared, empat struktur yang mungkin telah dicadangkan seperti berikut:



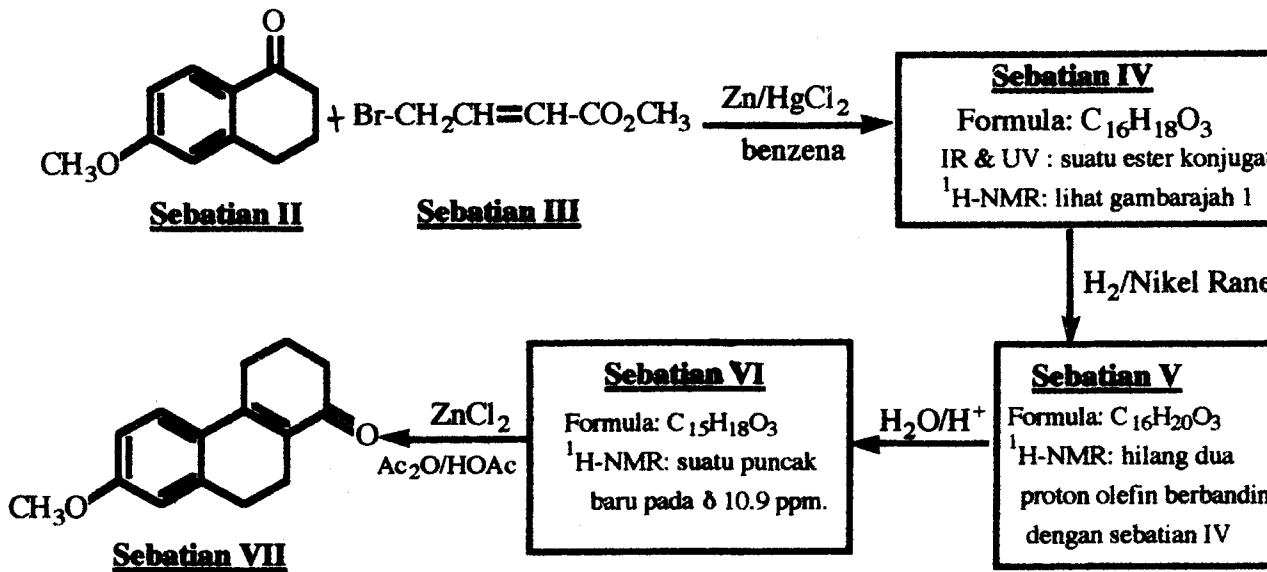
Berdasarkan spektrum ^1H -NMR di dalam gambarajah 1 dibawah, tentukan struktur Sebatiannya I ini. Berikan penjelasan terhadap pilihan anda itu.

(10 markah)

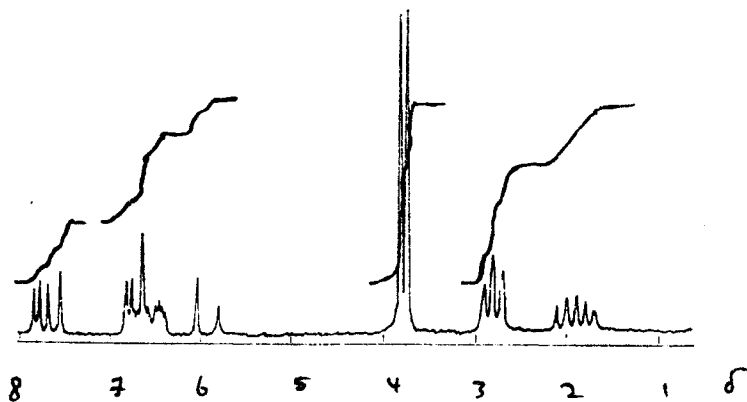
Gambarajah I : Spektrum ^1H -NMR untuk soalan 1(a).



1(b). 6-methoxy-1-tetralon (Sebatian II) boleh ditukarkan kepada suatu sebatian tiga gelang (Sebatian VII) melalui beberapa hasil-hasil perantaraan (Sebatian IV, Sebatian V dan Sebatian VI) mengikut skema tindak balas di bawah. Sila tentukan struktur hasil-hasil perantaraan ini dengan bantuan maklumat-maklumat spektroskopi yang diberi.




Gambarajah 2: Spektrum $^1\text{H-NMR}$ untuk soalan 1(b).



(10 markah)

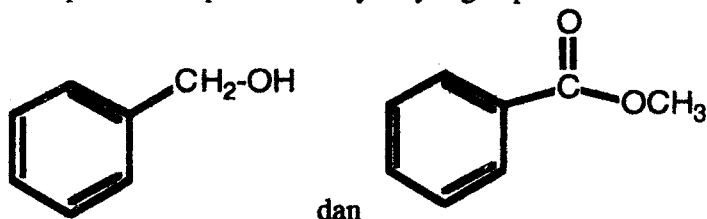
2. Beri penjelasan ringkas terhadap persoalan-persoalan berikut:

(a) Mengapakah  mempunyai penyerapan UV-nampak pada daerah

di antara 210 nm hingga 780 nm manakala  lutsinar pada daerah tersebut.

(4 markah)

(b) Apakah perbezaan-perbezaan nyata yang dapat dilihat di dalam spektrum IR bagi

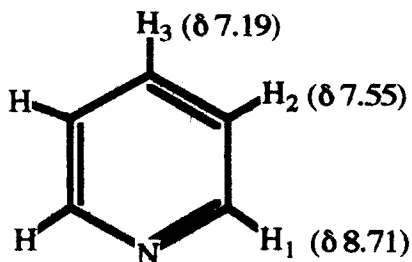


benzil alkohol

metil benzoat

(4 markah)

(c) Mengapakah nilai anjakan kimia bagi proton-proton (H_1 , H_2 dan H_3) di dalam piridina seperti yang ditunjukkan di sini:



(4 markah)

(d) Di dalam spektrum ^{13}C -NMR ternyahganding jalur lebar bagi asetaldehid, terdapat hanya dua puncak sahaja. Mengapakah puncak pada δ 199 ppm itu jauh lebih pendek dari puncak pada δ 30 ppm.

(4 markah)

(e) Di dalam spektroskopi jisim, mengapakah ion molekul bagi suatu alkohol itu sukar dilihat tetapi ion molekul bagi sesuatu fenol itu adalah tinggi keamatannya.

(4 markah)

3. Tentukan struktur Sebatian VIII dan Sebatian IX berdasarkan set-set spektrum masing-masing yang ditunjukkan pada dua mukasurat berikut: (Gambarajah 3 dan 4).

(a) Sebatian VIII

Lihat spektrum-spektrum dari gambarajah 3.

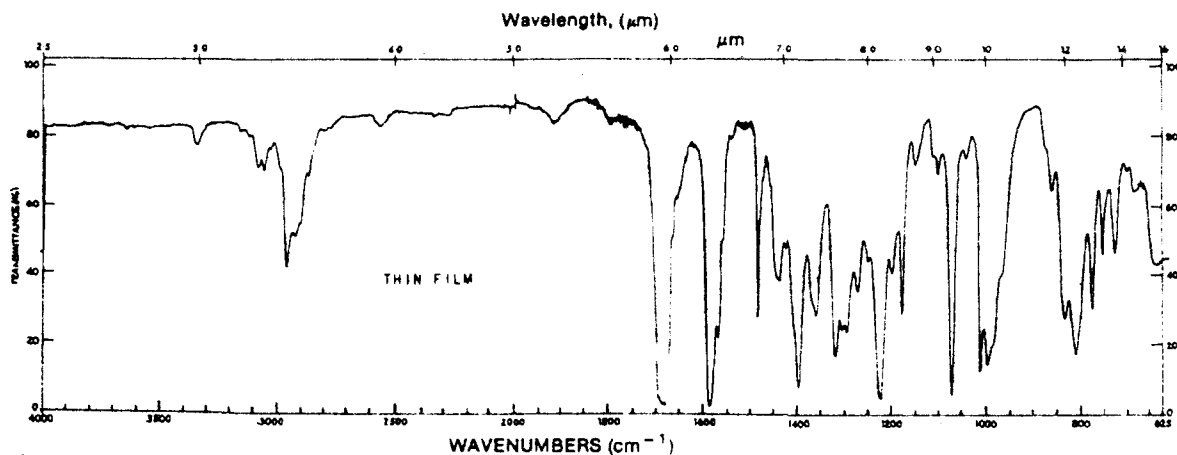
(10 markah)

(b) Sebatian IX

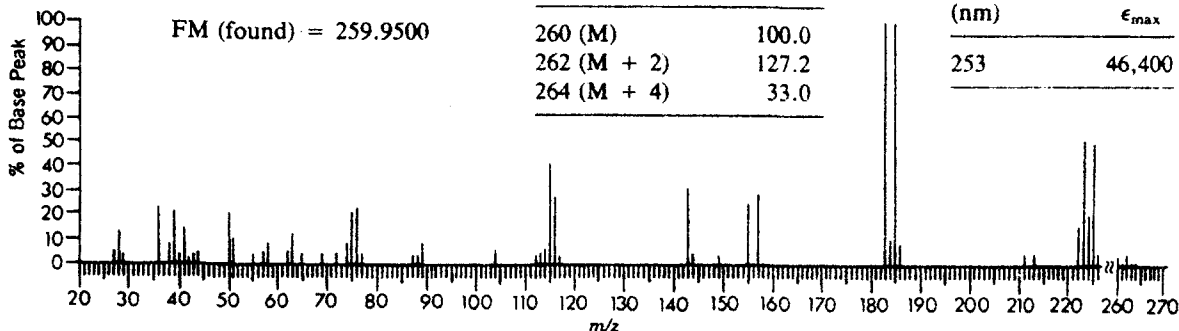
Lihat spektrum-spektrum dari gambarajah 4.

(10 markah)

Gambarajah 3: Set spektrum-spektrum untuk soalan 3(a)



MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensity)



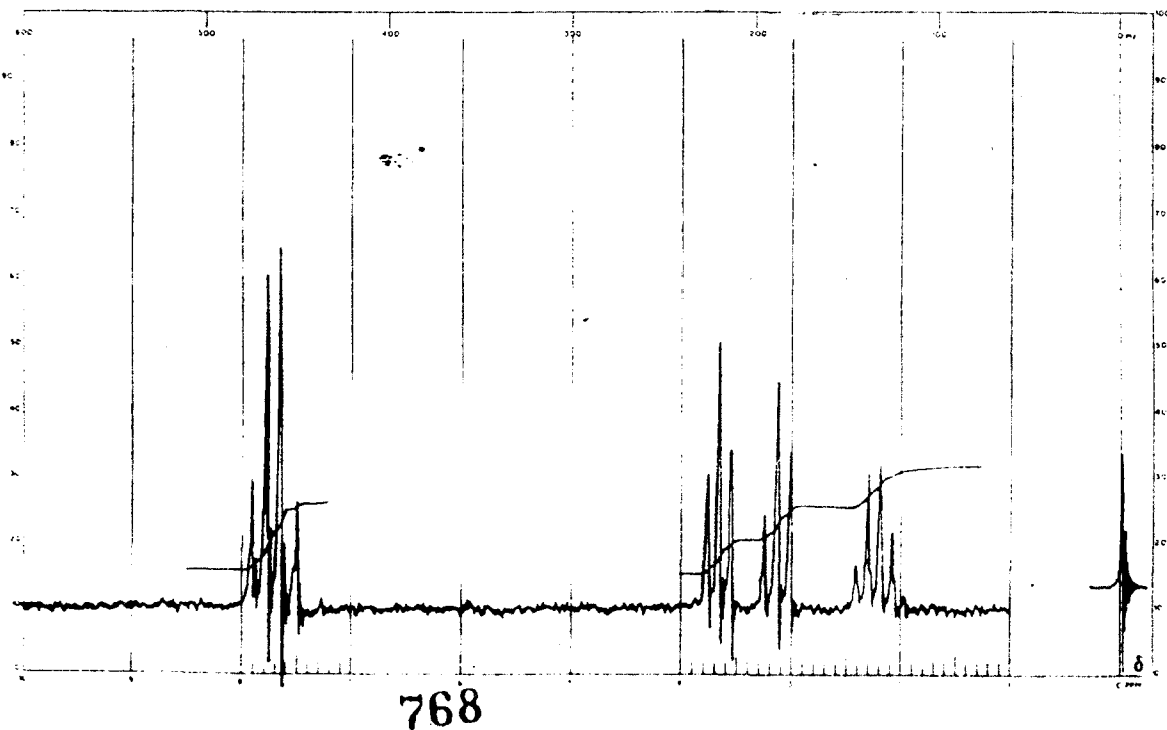
Isotope Abundances

m/z	% of M
260 (M)	100.0
262 (M + 2)	127.2
264 (M + 4)	33.0

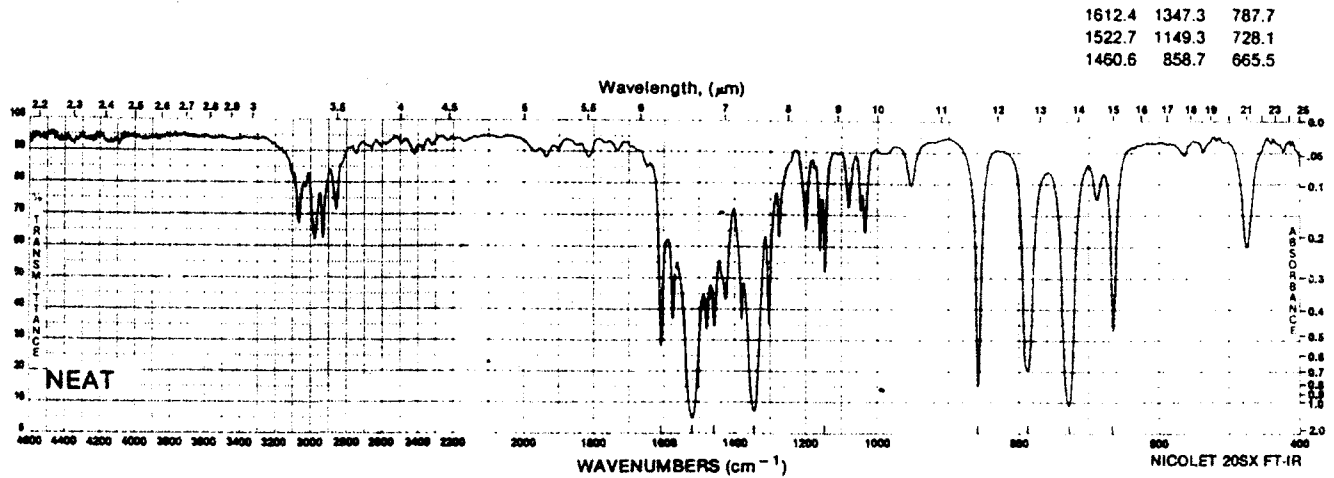
Ultraviolet Data

λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
253	46,400

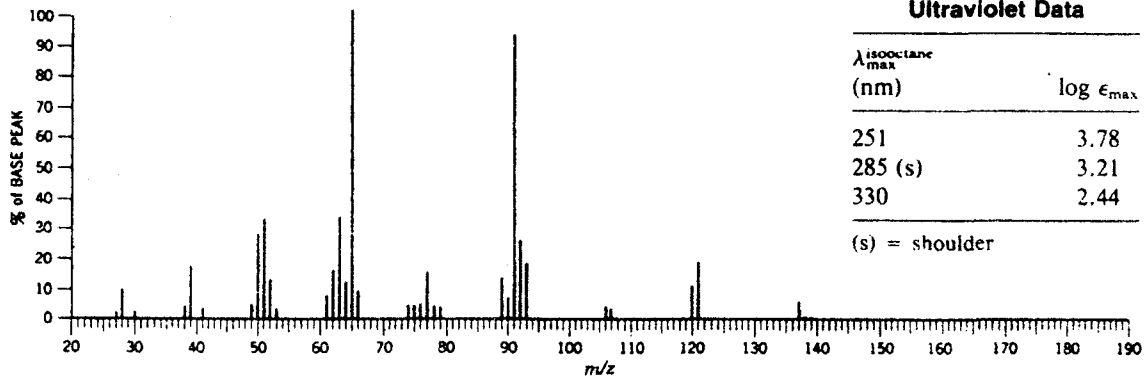
^1H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl_3 , 60 MHz)



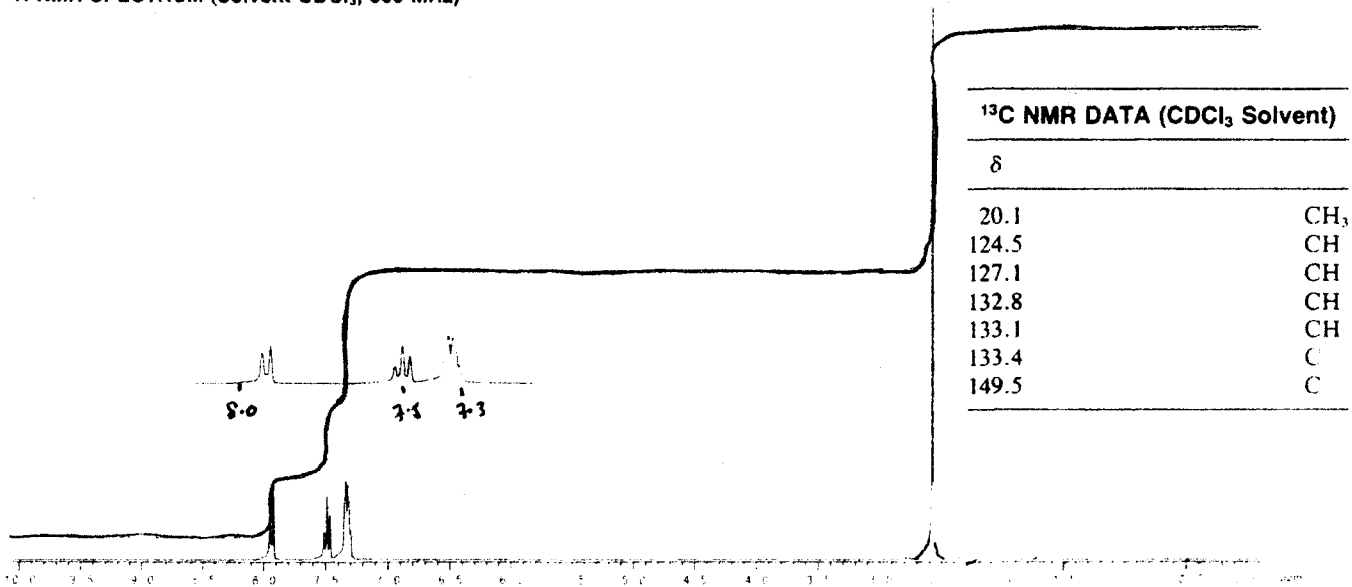
Gambarajah 4: Set spektrum-spektrum untuk soalan 3(b)



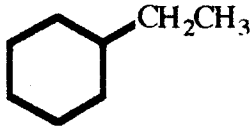
MASS SPECTRAL DATA (Relative Intensities)



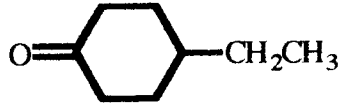
¹H NMR SPECTRUM (Solvent CDCl₃, 300 MHz)



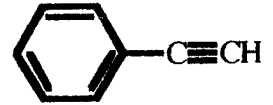
4. Berikut di sertakan 10 spektrum inframerah terlabel Spektrum A hingga spektrum J. Padankan sebatian-sebatian berikut dengan spektrum-spektrum IR masing-masing.



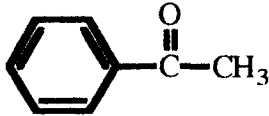
Etilsikloheksana



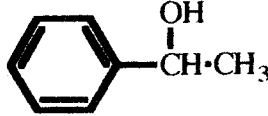
4-etilsikloheksanon



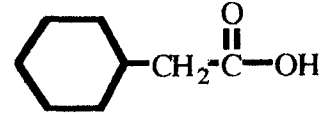
fenilasetilena



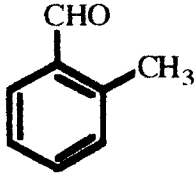
Asetofenon



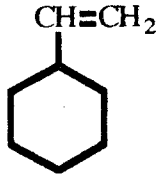
sec-fenetil alkohol



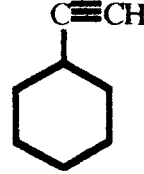
Asid sikloheksilasetik



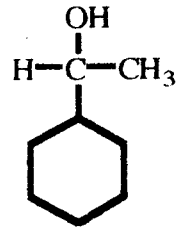
o-tolualdehid



vinilsikloheksana



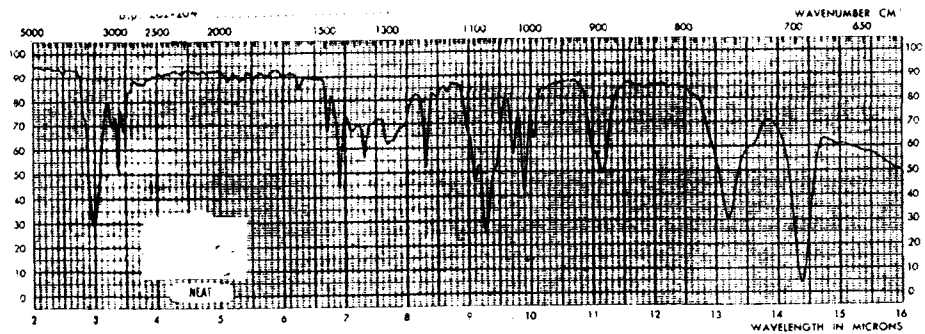
sikloheksilasetilena



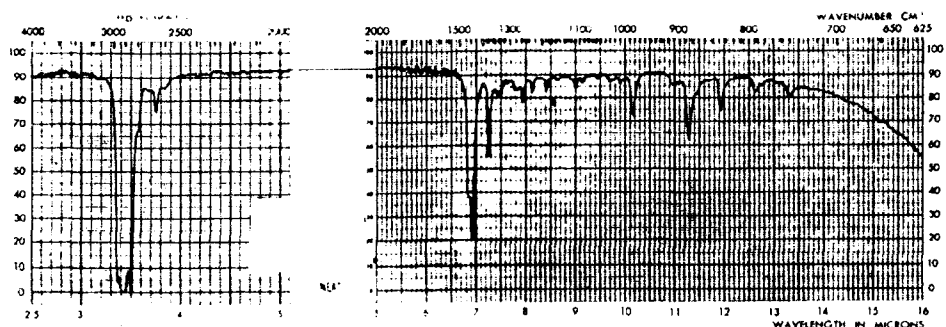
1-sikloheksiletanol
(20 markah)

Gambarajah 5: Set spektrum-spektrum untuk soalan 4.

Spektrum A

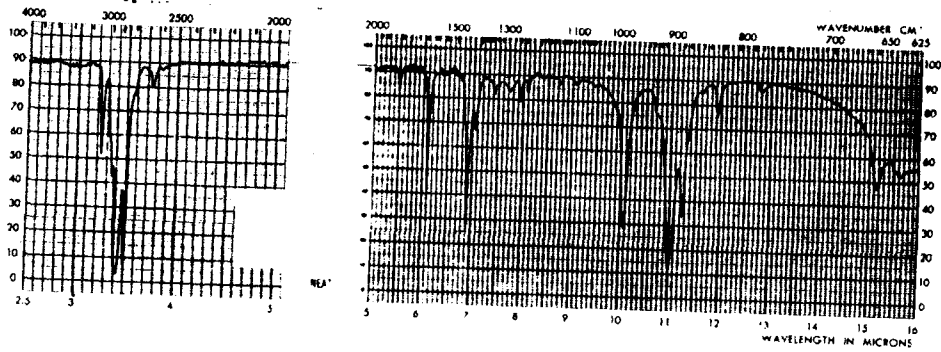


Spektrum B

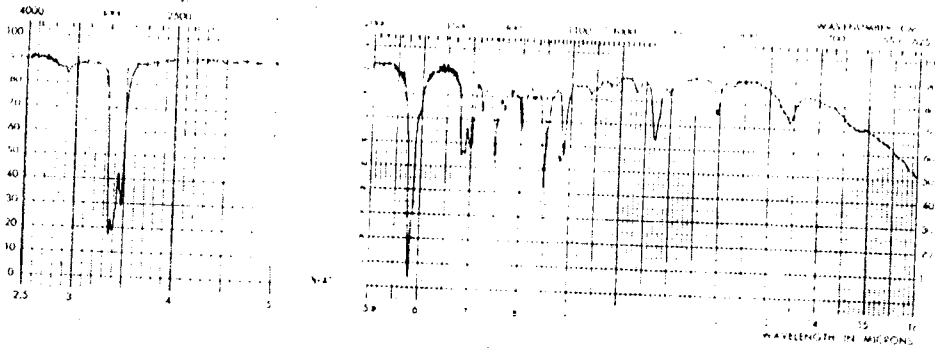


sambungan... Gambarajah 5

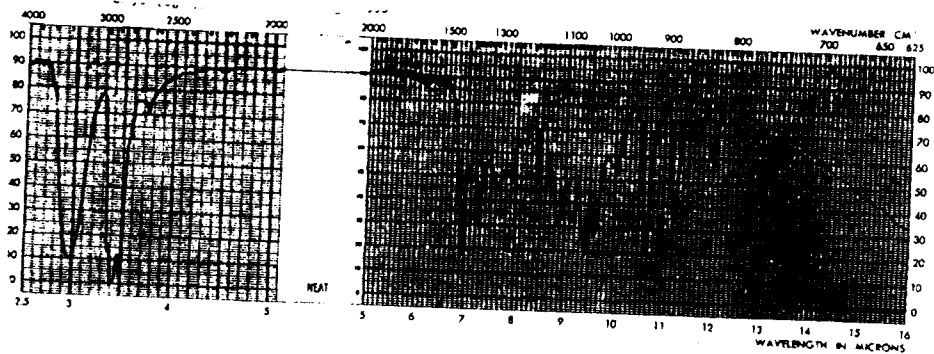
Spektrum C



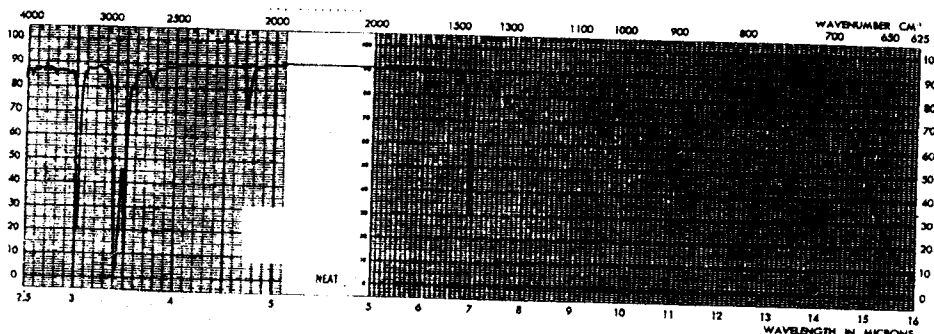
Spektrum D



Spektrum E

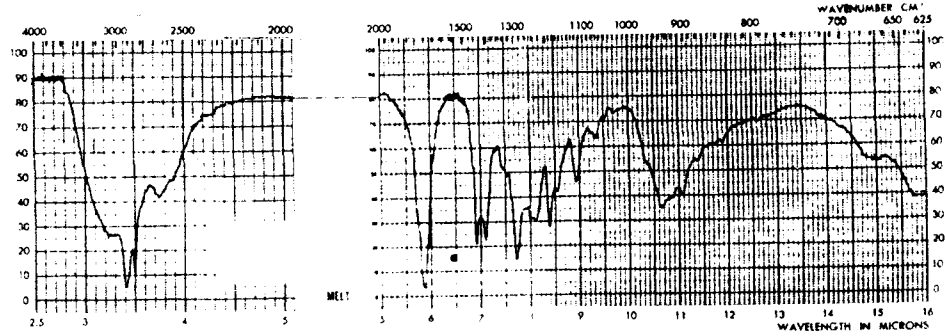


Spektrum F

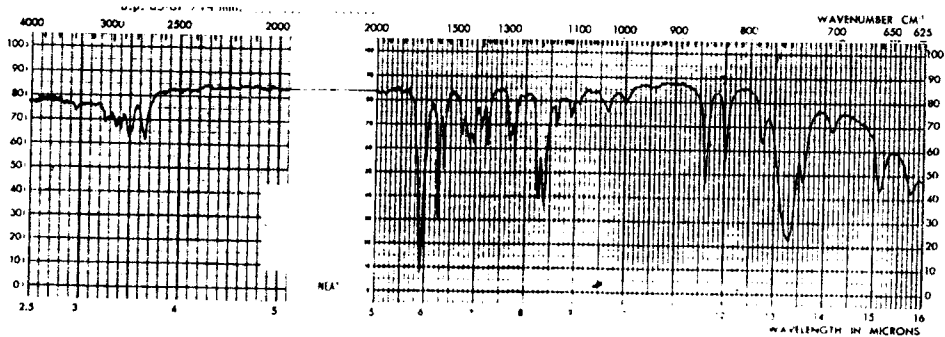


sambungan... Gambarajah 5

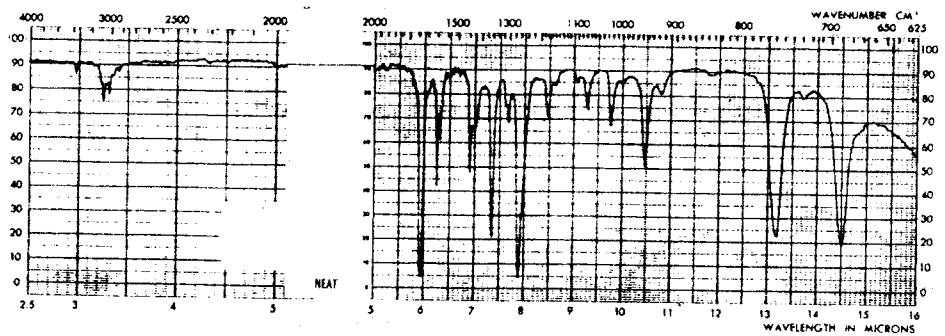
Spektrum G



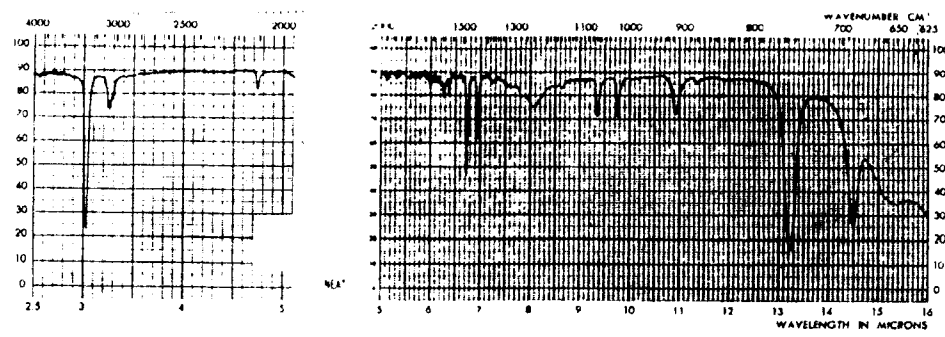
Spektrum H



Spektrum I



Spektrum J



5. Tentukan struktur sebatian-sebatian X dan XI berdasarkan data-data dari beberapa spektrum seperti berikut.

a) Sebatian X

UV-nampak (λ_{max} nm (ϵ)) : 227 (2,200) , 272 (13,000)

IR (cm^{-1}): 3100 (w), 2810 (w), 2750 (w), 1690 (s), 1450 (m),
1390 (m), 1260 (m), 1170 (m), 1020 (s), 925 (m),
880 (m), 755 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 6.67 (dd), 7.32 (d), 7.78 (d), 9.70 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm): 112.9 (d), 121.7 (d), 148.5 (d), 153.3 (s), 178.2 (d).

Spektroskopi Jisim (m/z): 37 (20%), 38 (30%), 39 (89%), 42 (8%), 95 (92%),
96 (100%, mol. ion).

(10 markah)

(b) Sebatian XI

UV-nampak (λ_{max} (nm)) : 259 (1,500)

IR (cm^{-1}): 3050 (w), 2940 (w), 1765 (s), 1594 (m), 1493 (m),
1370 (m), 1210 (s), 1193 (s), 1010 (m), 925 (m),
749 (m), 692 (s).

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm): 2.1 (s), 7.1 (m), 7.3 (d).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm): 23.9 (q), 121.4 (d), 125.3 (d), 128.1 (d), 150.9 (s),
169.7 (s).

Spektroskopi Jisim (m/z): 39 (10%), 43 (35%), 65 (10%), 66 (12%), 77 (3%),
94 (100%), 136 (11%, mol. ion)

(10 markah)

6. Terangkan dengan jelas prinsip spektroskopi-spektroskopi berikut bermula dari perbincangan mengenai teori asas spektroskopi sehingga dapatnya suatu spektrum dan perincian maklumat yang berguna di dalam penentuan struktur sebatian organik dari spektrum berkenaan.

(a) ^{13}C -NMR (FT)

(8 markah)

(b) Inframerah

(6 markah)

(c) Spektroskopi Jisim (E.I.)

(6 markah)

7. Jawab dengan lengkap mengenai perkara-perkara berikut: (gunakan contoh sebenar dan gambarajah jika perlu)

(a) Perbezaan di antara sistem spin A_2X_2 dan $AA'XX'$.

(5 markah)

(b) Perbezaan di antara pengionan secara kimia dan secara hentaman elektron di dalam spektrometri jisim.

(5 markah)

(c) Perbezaan di antara kromofor dengan auksokrom.

(5markah).

(d) Lebar denyut - PW (pulse width) dan tunda denyut PD (pulse delay) dan kesan masing-masing ke atas spektrum FT-NMR.

(5 markah)

***** Tamat KOE 352: Spektroskopi Organik *****

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 - 2260
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	1690 - 1760 (s)
O-H	2500 - 3000 (lebar)
C-O	1080 - 1300
C=O	1690 - 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 - 80
-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

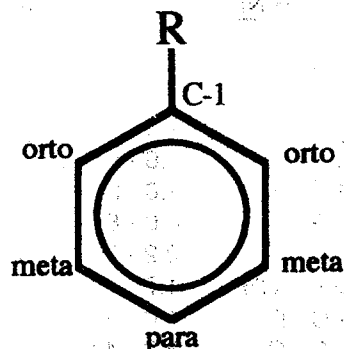
<u>Perkiraan λ_{max} bagi diena konjugat</u>	
	nm
Nilai asas bagi diena homoanular	253
Nilai asas bagi diena heteroanular atau diena rantai terbuka	214
Tambahan untuk:	
C=C tambahan berkonjugat	+ 30
penukar ganti alkil atau baki gelang	+ 5
C=C eksosiklik	+ 5
penukar ganti berkutub:	
-OAc	+ 0
-OR	+ 6
-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 asiklik	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	+ 39
C=C eksosiklik	+ 5
alkil atau baki gelang pada kedudukan:	
α	+ 10
β	+ 12
γ dan seterusnya	+ 18
Penukar ganti berkutub:	
-OH pada kedudukan:	
α	+ 35
β	+ 30
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 + 95

<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

PERKIRAAN ANJAKAN KIMIA BAGI BENZENA DAN TERBITAN

$$\delta_{C-13} = 128.5 + \sum_i A_i(R)$$



R	A_i			
	C-1	orto	meta	para
H	0	0	0	0
CH ₃	+9.3	+0.8	0	-2.9
CH ₂ CH ₃	+15.6	-0.4	0	-2.6
CH(CH ₃) ₂	+20.2	-2.5	+0.1	-2.4
C(CH ₃) ₃	+22.4	-3.1	-0.1	-2.9
CF ₃	-9.0	-2.2	+0.3	+3.2
C ₆ H ₅	+13	-1	+0.4	-1
CH=CH ₂	+9.5	-2.0	+0.2	-0.5
C=CH	-6.1	+3.8	+0.4	-0.2
CH ₂ -OH	+12	-1	0	-1
COOH	+2.1	+1.5	0	+5.1
COO-	+8	+1	0	+3
COOCH ₃	+2.1	+1.1	+0.1	+4.5
COCl	+5	+3	+1	+7
CHO	+8.6	+1.3	+0.6	+5.5
COCH ₃	+9.1	+0.1	0	+4.2
COCF ₃	-5.6	+1.8	+0.7	+6.7
COC ₆ H ₅	+9.4	+1.7	-0.2	+3.6
CN	-15.4	+3.6	+0.6	+3.9
OH	+26.9	-12.7	+1.4	-7.3
OCH ₃	+31.4	-14.4	+1.0	-7.7
OCOCH ₃	+23	-6	+1	-2
OC ₆ H ₅	+29	-9	+2	-5
NH ₂	+18	-13.3	+0.9	-9.8
N(CH ₃) ₂	+23	-16	+1	-12
N(C ₆ H ₅) ₂	+19	-4	+1	-6
NHCOCH ₃	+11	-10	0	-6
NO ₂	+20.0	-4.8	+0.9	+5.8
NCO	+5.7	-3.6	+1.2	-2.8
F	+34.8	-12.9	+1.4	-4.5
Cl	+6.2	+0.4	+1.3	-1.9
Br	-5.5	+3.4	+1.7	-1.6
I	-32	+10	+3	+1