

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Tambahan
Sidang Akademik 1995/96

Mei/Jun 1996

JIK 415 - Spektroskopi Kimia Organik

Masa : [3 jam]

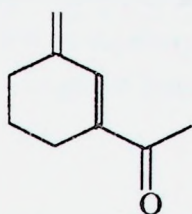
ARAHAN KEPADA CALON:

- Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi LAPAN muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.
 - Jawab mana-mana LIMA soalan. Setiap soalan bernilai 20 markah dan markah subsoalan diperlihatkan di penghujung subsoalan itu.
 - Setiap jawapan mesti dijawab di dalam buku jawapan yang disediakan.
-

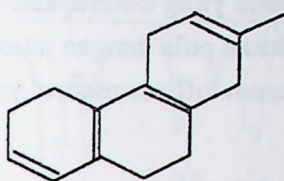
1. Berikan struktur penuh dan sebab-sebab bagi sebatian yang mempunyai data spektroskopi di bawah:
- (a) Sebatian ini mempunyai dua puncak induk pada m/z 92 dan pada m/z 94. Puncak pada m/z 94 ini hanya 30% keamatan m/z 92 saja. Sebatian ini juga menunjukkan 6H dublet pada 1.04 ppm, 1H multiplet pada 1.95 ppm dan 2H dublet pada 3.35 ppm dalam spektrum proton NMR-nya.
 - (b) Sebatian $C_4H_7BrO_2$ itu mempunyai jalur lebar infra-merah pada 3200-3550 cm^{-1} dan jalur kuat pada 1715 cm^{-1} . Spektrum proton NMR-nya menunjukkan 3H triplet pada 1.08 ppm, 2H multiplet pada 2.07 ppm, 1H triplet pada 4.23 ppm dan 1H singlet pada 10.97 ppm.
 - (c) Sebatian ini mempunyai $[M]^+$ pada m/z 72. Kelihatan pada spektrum ^{13}C -NMRnya empat puncak saja. Satu (berbentuk singlet) ditempatkan pada 210 ppm. Isyarat yang lain ini terdiri daripada dua quartet dan satu doublet.
 - (d) Sebatian dengan $[M]^+$ pada m/z 89 itu hanya mempunyai jalur proton NMR ini saja : 6H doublet pada 1.55 ppm dan 1H septet pada 4.67 ppm. Wujudnya hanya dua isyarat pada spektrum ^{13}C -NMRnya saja.

(20 markah)

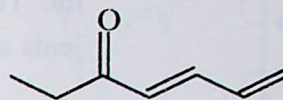
2. Kirakan λ_{maks} yang diharapkan bagi sebatian-sebatian (1) - (5) yang berikut ini:



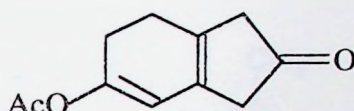
(1)



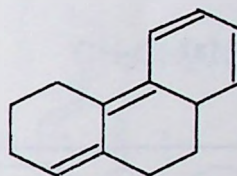
(2)



(3)



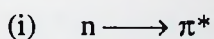
(4)



(5)

(15 markah)

- (b) Berikan contoh benar bagi jenis peralihan kromofor yang berikut:



(5 markah)

3. (a) Jelaskan dengan cukup butir pemerhatian-pemerhatian di bawah ini:

(i) Spektrum jisim bagi $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ menunjukkan puncak amat tinggi pada m/z 43 dan m/z 58.

(ii) Kelihatan satu anjakan batokromik apabila beberapa titik bes ditambah kepada larutan fenol semasa pengambilan spektrum ultra-lembayungnya.

(10 markah)

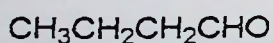
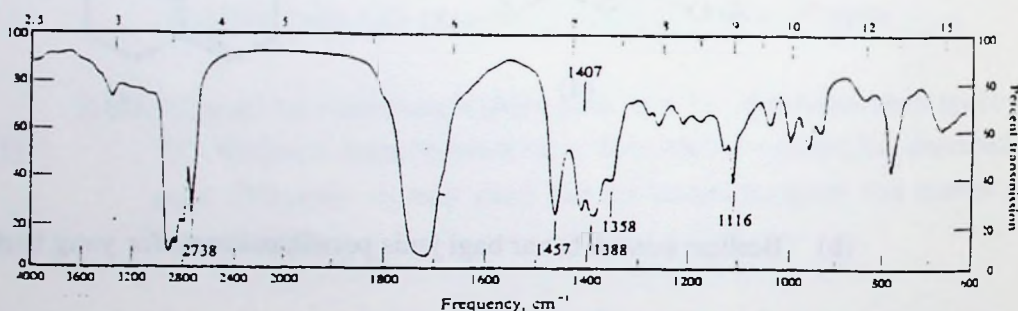
...4/-

(b) Lukiskan gambaran bagi spektrum ^{13}C penuh pengkupelan bagi etil asetoasetat $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Berikan perhatian kepada anjakan kimia yang diharapkan untuk setiap satu karbon pada struktur itu. Tunjukkan pula dengan jelasnya multiplisiti setiap satu isyarat pada jenis spektrum 'off resonance' yang akan dikesani.

(10 markah)

4. Pasangkan spektrum infra-merah di bawah ini dengan sebatian yang bersesuaian:

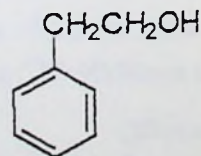
(a)



(6)

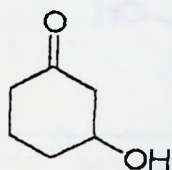
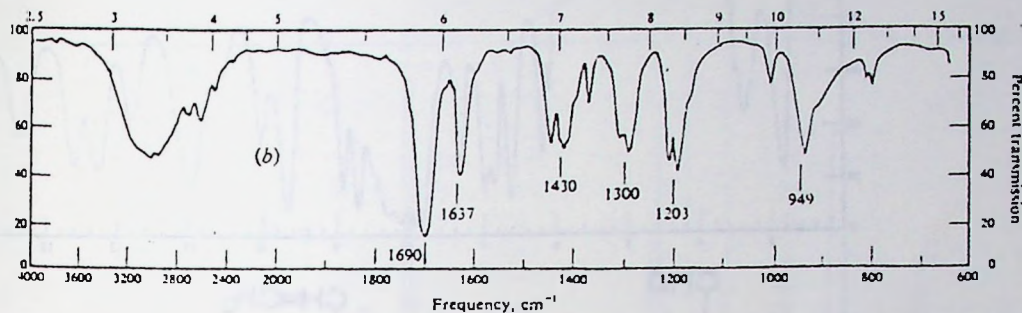


(7)

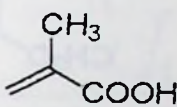


(8)

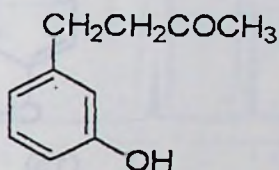
(b)



(9)

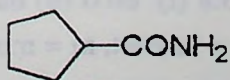
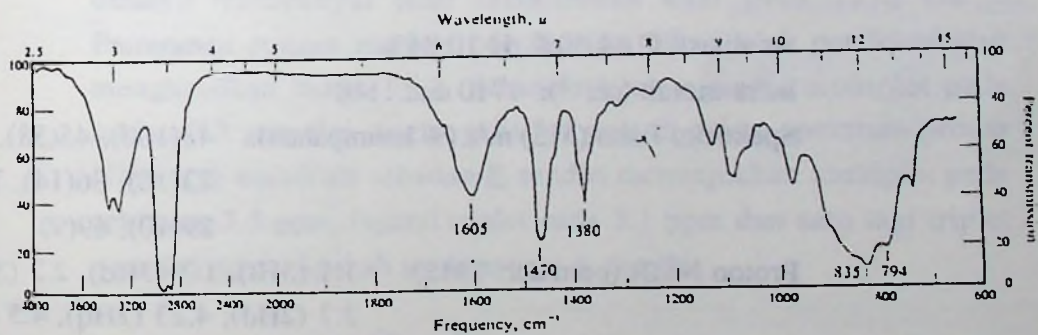


(10)

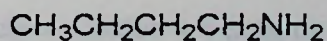


(11)

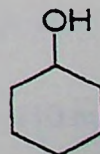
(c)



(12)

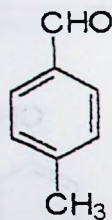
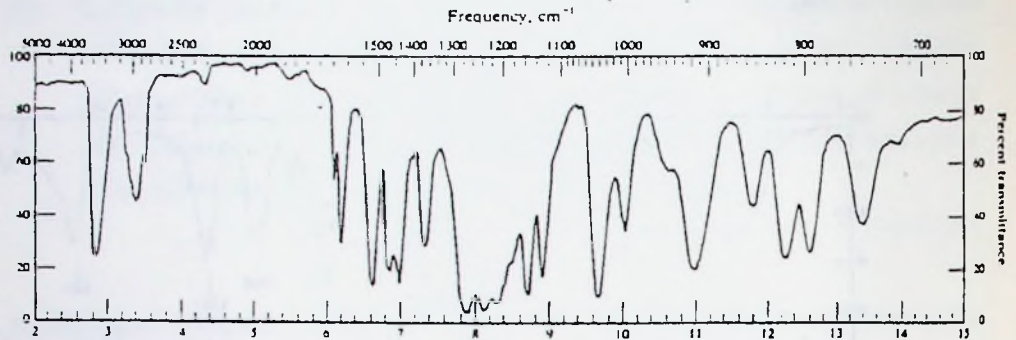


(13)

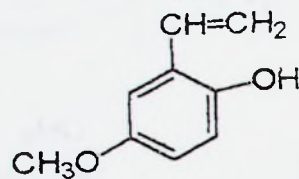


(14)

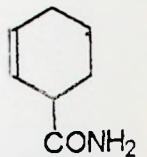
(d)



(15)



(16)



(17)

(20 markah)

5. Terbitkan struktur bagi suatu anu daripada maklumat spektrum yang diberikan di bawah ini:

Analisis: C 64.60%, H 10.84%

Infra-merah (cm^{-1}): 1710 dan 1180

Spektrum Jisim (MS) m/z (% kelimpahan): 43(100), 45(58), 101(18),
73(16), 86(14), 71(10),
29(10), 69(9)

Proton NMR (ppm dari TMS): 1.1 (3Ht), 1.3 (3Hd), 2.2 (3Hs),
2.7 (2Hd), 4.23 (2Hq), 4.5 (1Hm).

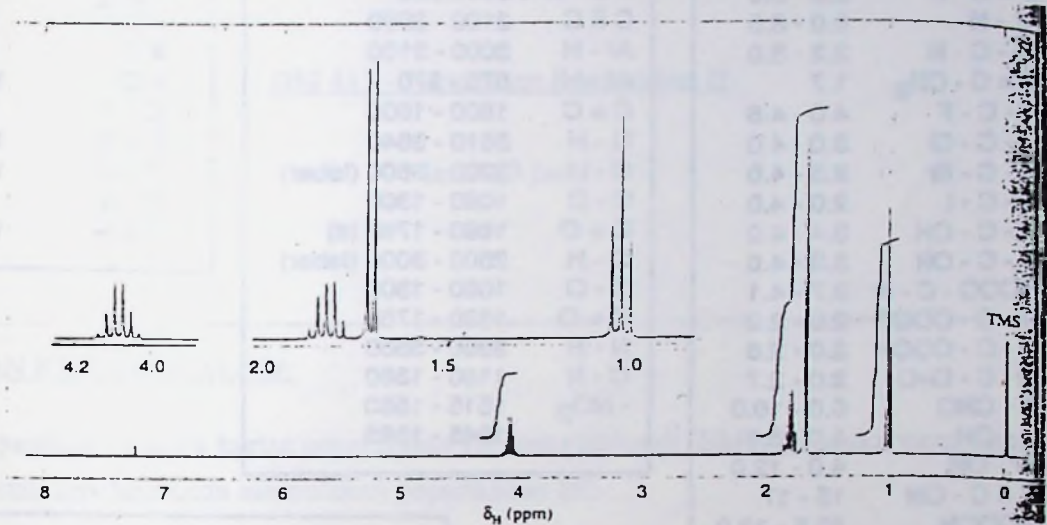
^{13}C -NMR (ppm dari TMS): 15.8 (q), 20.1 (q), 28.8 (q), 31.2 (t),
73.8 (t), 80.0 (d) dan 195 (s).

[s = singlet, d = dublet, t = triplet, q = kuartet, m = multiplet]

Jawapan anda mesti menunjukkan dengan nyatanya bagaimana maklumat di atas ini menunjukkan kehadiran serpihan struktur tertentu yang dapat digabungkan bersama-sama supaya struktur selesai dikenali.

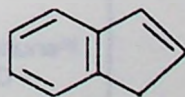
(20 markah)

6. (a) Terbitkan struktur bagi **G** daripada spektrum proton NMR yang diberikan di bawah ini:



(6 markah)

- (b) Sebati **A** dan **B** adalah isomer dengan formula C_9H_8O . Keduanya mempunyai jalur infra-merah kuat pada 1715 cm^{-1} . Penurunan dengan natrium borohidrida diikuti oleh pendehidratan menghasilkan indena (**C**). Sebati **A** mempunyai multiplet pada sekitar 7.3 ppm dan singlet pada 3.4 ppm di dalam spektrum proton NMR-nya manakala sebati **B** sendiri menunjukkan multiplet pada sekitaran 7.5 ppm, isyarat triplet pada 3.1 ppm dan satu lagi triplet pada 2.5 ppm. Apakah struktur bagi **A** dan **B**.



C

(10 markah)

- (c) Bagaimanakah cara proton NMR digunakan untuk mengesani kehadiran kumpulan hidroksil (OH)?

(4 markah)

...8/-

JIK 415 - Jadual-Jadual bagi Kaedah Spektroskopi

¹ H NMR	
	δ (ppm)
RCH ₃	0.9
R ₂ CH ₂	1.3
R ₃ CH	1.5
C=C-H	4.8 - 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

Penyerapan Inframerah	
	cm ⁻¹
= C-H	3020 - 3080 (m)
= C-H	875 - 1000
C=C	1640 - 1680
≡C-H	3300
≡C-H	800 - 700
C≡C	2100 - 2260
Ar-H	3000 - 3100
Ar-H	875 - 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 - 1780
N-H	3300 - 3500
C-N	1180 - 1360
-NO ₂	1515 - 1580
	1345 - 1385

¹³ C NMR	
	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

Perkiraan λ _{max} bagi diena konjugat	
	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 eksoalkilik	+ 5
penukar ganti berkutub:	
-OAc	+ 0
-OR	+ 8
-SR	+ 30
-Cl, -Br	+ 5
-NR ₂	+ 80

Berat Atom Tepat	
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 λ _{max} bagi enon (karbonil taktepu)	
	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 eksoalkilik	+ 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 + 8
-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