
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
Academic Session 2010/2011

KAA 503 – Molecular Spectroscopy
[Spektroskopi Molekul]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of TWENTY FOUR pages of printed material before you begin the examination.

Instructions:

Answer **FIVE** (5) questions. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answer each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

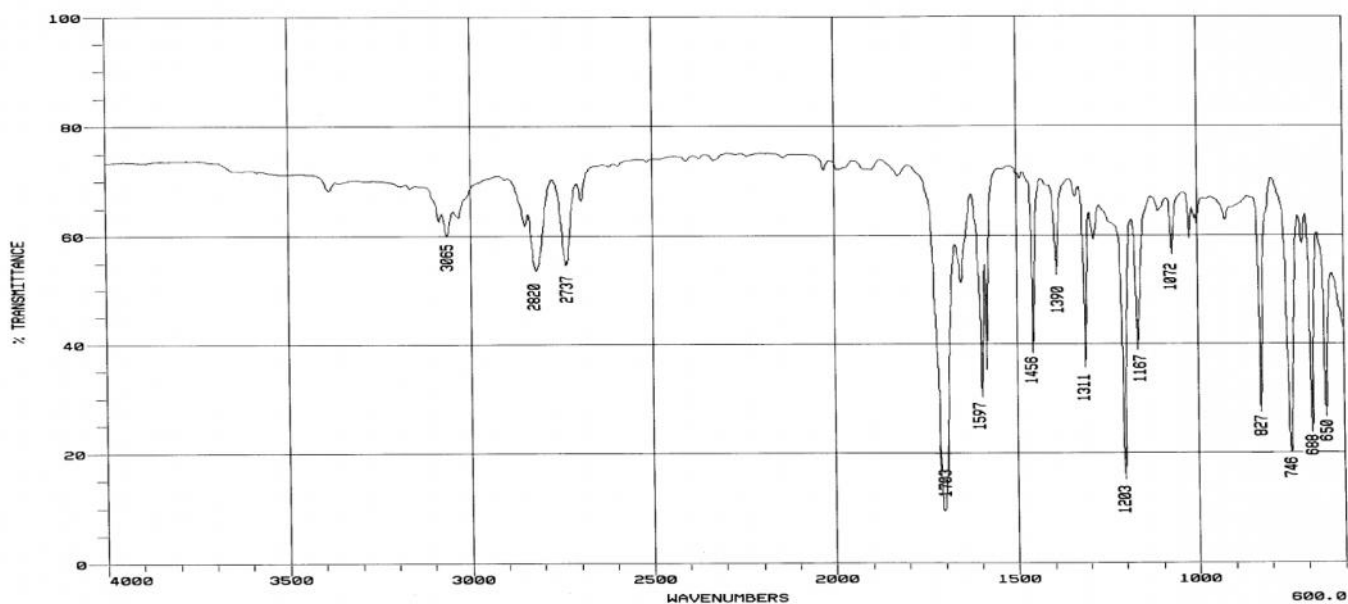
...2/-

- 2 -

1. (a) The FTIR spectrum below belongs to one of the following compounds:
 - i. benzaldehyde
 - ii. acetophenone (methylphenylketone)

iii. benzyl alcohol

Identify the compound giving reasons for your answer.



(6 marks)

- (b) In an experimental procedure for the oxidation of cyclohexanol, not only cyclohexanone but also a small amount of cyclohexene is produced. Explain how FTIR could be used to determine the presence of cyclohexene in the product mixture.

(4 marks)

- (c) Explain why the symmetric stretch in CO_2 is IR-inactive but Raman-active.

(4 marks)

...3/-

- 3-

- (d) From Hooke's law, the vibrational frequency, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) for a diatomic molecule is given as:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \times m_2}}$$

where m_1 and m_2 are the mass (g) of atoms 1 and 2, respectively, k is the force constant of the bond (dyne cm^{-1}) and c is the velocity of light (cm s^{-1}). Rationalize the observed bond absorption regions below based on the given vibrational frequency equation.

bond	bond absorption region, cm^{-1}
C-C, C-O, C-N	800–1300
C=C, C=O, C=N, N=O	1500–1900
C≡C, C≡N	2000–2300
C-H, N-H, O-H	2700–3800

(6 marks)

2. (a) Draw the schematic diagram of a double beam UV-vis spectrophotometer and describe the principles of its operation. Explain how the UV-vis measurement is carried out for solid samples.

(6 marks)

- (b) Given the following information about the uv absorption of aromatic amino acids,

Phenylalanine $\epsilon_{250} = 400$ symmetry forbidden $\pi \rightarrow \pi^*$

Tyrosine $\epsilon_{274} = 1400$ $\pi \rightarrow \pi^*$

Tryptophan $\epsilon_{280} = 4500$ $\pi \rightarrow \pi^*$

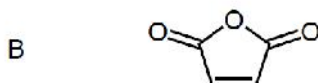
discuss the choice of wavelength to use for the determination of the concentrations of proteins containing these amino acids.

(6 marks)

...4/-

- 4 -

- (c) Which one of the following molecules below absorbs light at the lowest energy (toward the red end of the spectrum)? Identify the electronic transition involved and explain your choice of the molecule.



(4 marks)

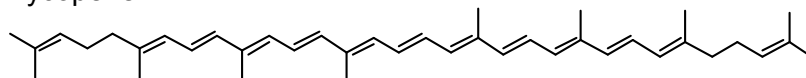
- (d) Calculate the λ_{\max} and ϵ for lycopene using the empirical rules for polyenes:

$$\lambda_{\max} = 114 + 5M + n(48.0 - 1.7n) - 16.5R_{\text{endo}} - 10R_{\text{exo}}$$

$$\epsilon = 1.74 \times 10^4 n$$

where M = number of alkyl substituents
 n = number of conjugated double bonds
 R_{endo} = number of rings with endocyclic double bonds
 R_{exo} = number of rings with exocyclic double bonds

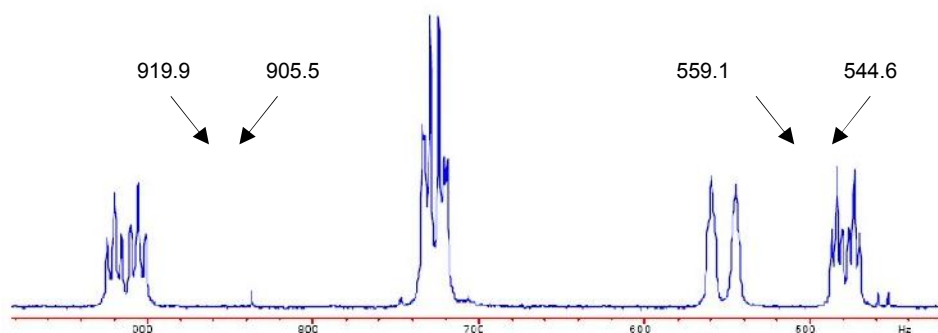
Lycopene:



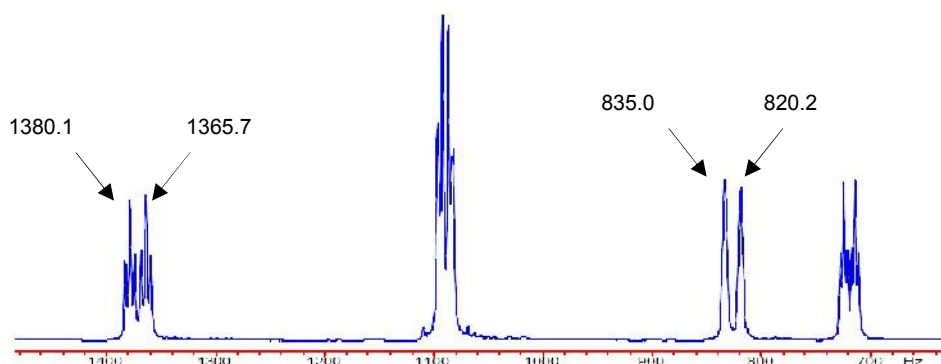
(4 marks)

...5/-

3. (a) ^1H spectra of strychnine acquired on INOVA 400 and Omega 600 are depicted below.



Part of a ^1H NMR spectrum (399.95 MHz) of strychnine acquired on INOVA 400



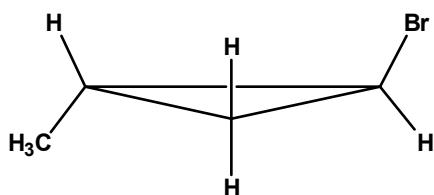
Part of a ^1H NMR spectrum (599.64 MHz) of strychnine acquired on OMEGA600

- i. Calculate the chemical shifts of the four labeled signals from both instruments.
- ii. Calculate the homonuclear J coupling constant of the two protons using the data on the spectra.

(7 marks)

...6/-

- (b) Predict the multiplicity of each ^1H signal for *trans*-1-bromo-2-methylcyclopropane.

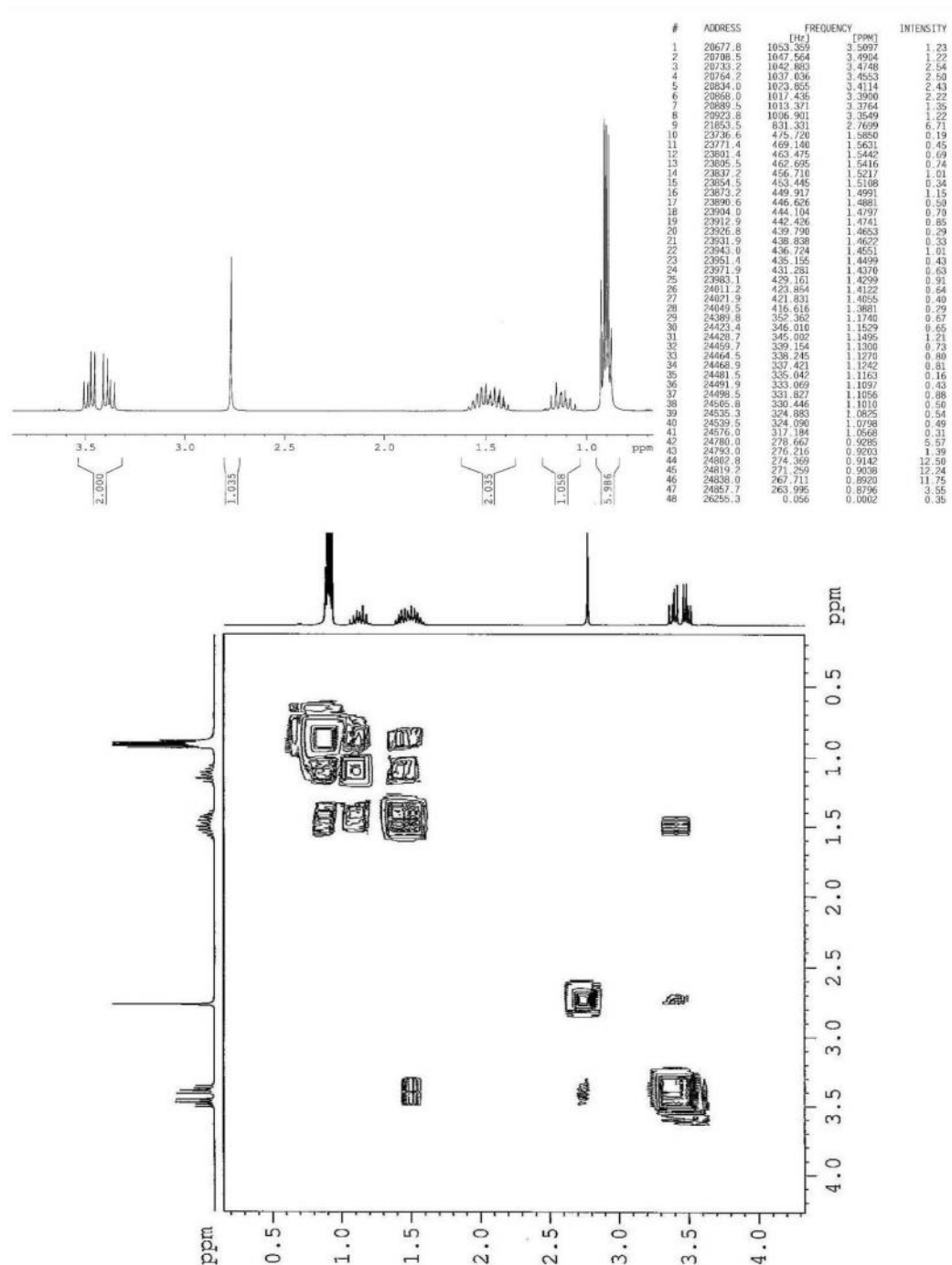


(7 marks)

- (c) Besides gaining in spectral resolution, state and explain one more fundamental advantage that can be obtained by acquiring a ^1H NMR spectrum using an instrument working at 800 MHz as compared to that working at 400 MHz.

(6 marks)

4. ^1H and ^1H - ^1H COSY NMR spectra of 2-methyl-1-butanol are shown below.



^1H and ^1H - ^1H COSY NMR spectra of 2-methyl-1-butanol acquired at 300.13 MHz in CDCl_3

...8/-

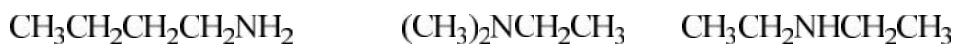
- i. Use both of the provided spectra to elucidate the structure of 2-methyl-1-butanol.
- ii. Calculate the Larmor frequency for ^{13}C of the 2-methyl-1-butanol (γ for ^1H and ^{13}C is $267.512 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $67.264 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively).
- iii. Describe the ^1H NMR spectrum of the 2-methyl-1-butanol that would be obtained if a *strong* Rf field is applied at about $\delta = 3.4$ ppm.

(20 marks)

5. (a) Briefly describe the setup of ion trap mass analyzer.

(4 marks)

- (b) The following are three amine derivatives with empirical formula $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Show how mass spectrometry can be used to distinguish them.



(2 marks)

- (c) The mass spectrometry data (m/z) of a liquid are given below. The liquid is known to be an aromatic ketone with percentage composition C 80%, H 6.7%, O 13.3%.

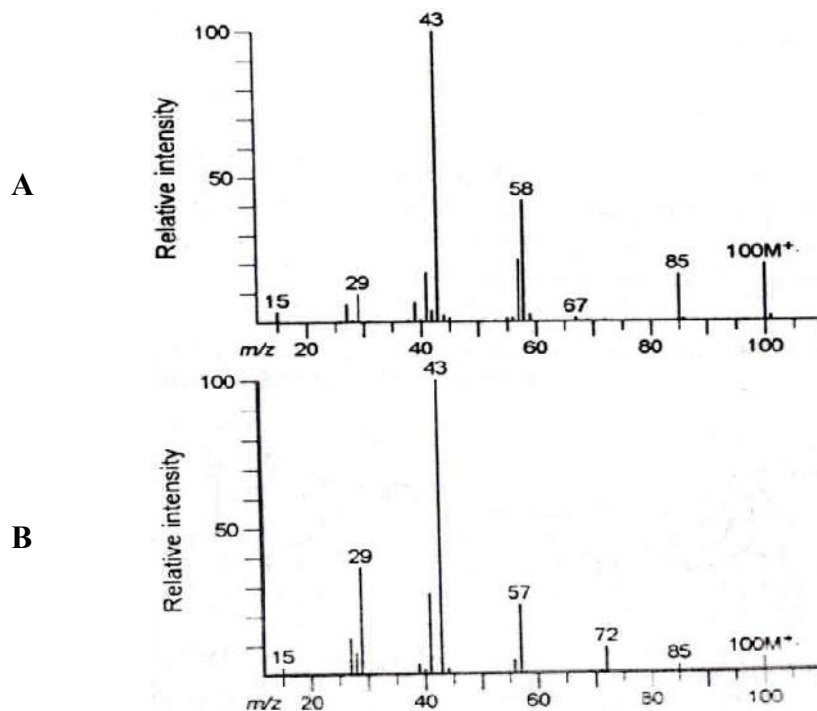
m/z	43	51	77	105	120
Relative intensity (%)	25	40	100	80	30

- i. Use these values to determine the relative molecular mass of the compound.
- ii. Deduce the molecular formula of the compound.
- iii. Suggest a structure for the molecule.
- iv. What fragment is responsible for the peaks at m/z 77 and 105?

(4 marks)

...9/-

- (d) The following are the mass spectra of 3-methyl-2-pentanone and 4-methyl-2-pentanone. Assign the spectrum for each compound and draw the mechanism (using the appropriate curved arrows) to explain the origin of each of the fragment ions.



(5 marks)

- (e) There are several techniques of ionization used in mass spectrometry. Chemical ionization is considered as one of the soft methods used in mass spectrometry. Describe this technique and explain what role does the reagent gas play in the system.

(5 marks)

6. (a) Explain the criteria that are required for a good quality mass spectrum. (4 marks)
- (b) Describe how you can distinguish between pentane, 2-methylbutane and 2,2-dimethylpropane by mass spectrometry while observing the relative abundance of the peak at $m/z = 57$. Explain using fragmentations of each.

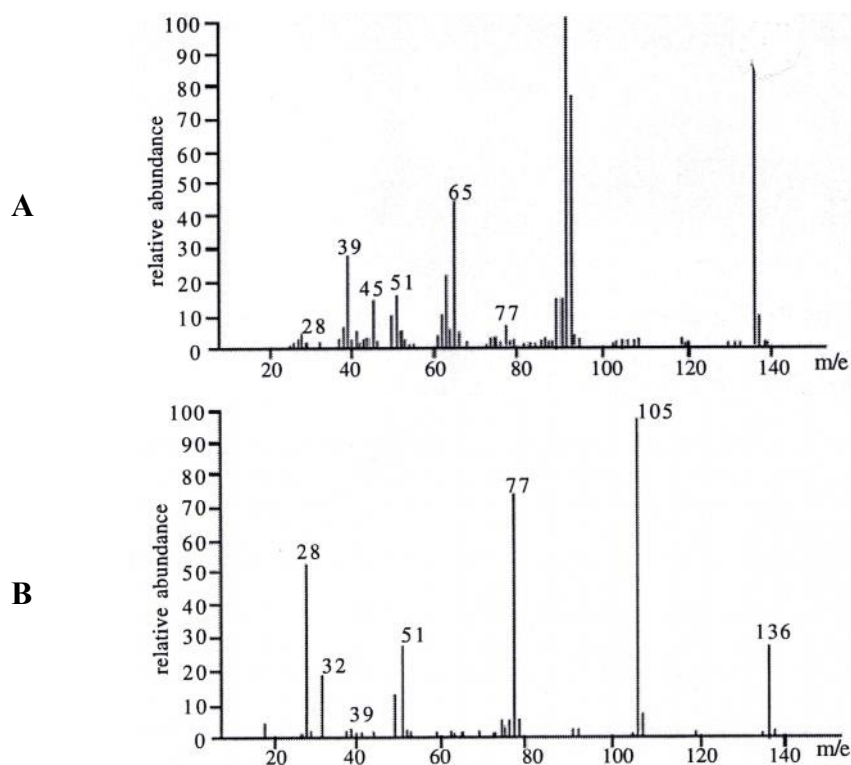
(4 marks)

...10/-

- (c) Calculate the velocity of a toluene molecular ion, m/z 92, after it is accelerated by a voltage of 5 kV. How long will it take this ion to travel a distance of 1.0 m through a small magnetic sector mass analyzer to hit the detector?

(3 marks)

- (d) Two organic compounds, **A** and **B** are isomers with percentage composition C 70.5%, H 5.9%, O 23.6%. **A** is moderately soluble in water, forming a solution of pH 5. **B** is a pleasant smelling liquid.



- What is the molecular formula of **A** and **B**?
- Give the formulae of the molecular fragments corresponding to the following peaks: m/z : 136, 105; 91; 77.
- Suggest structural formulae for **A** and **B**.

(5 marks)

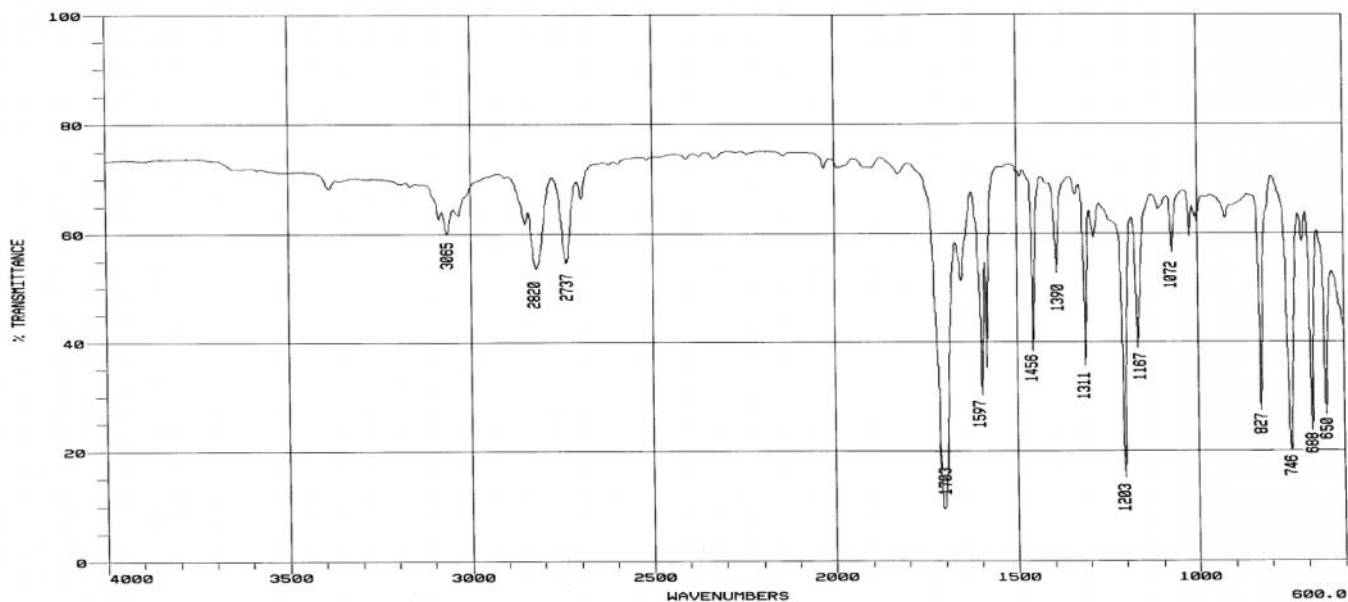
...11/-

- (e) Give a brief discussion about the sample introduction in mass spectroscopy. Explain why is less than 1 mg of parent compound used for mass spectral analysis.

(4 marks)

1. (a) Spektrum FTIR di bawah dipunyai oleh satu daripada sebatian berikut:
- benzaldehyd
 - asetofenon (metilfenilketon)
 - benzil alkohol

Kenalpastikan sebatian itu dengan memberi alasan bagi jawapan anda.



(6 markah)

- (b) Dalam suatu kaedah eksperimen bagi pengoksidaan sikloheksanol, bukan sahaja sikloheksanon tetapi juga suatu kuantiti yang kecil sikloheksena dihasilkan. Jelaskan bagaimana FTIR boleh digunakan untuk menentukan kehadiran sikloheksena dalam campuran hasil itu.

(4 markah)

- (c) Jelaskan mengapa regangan simetrik dalam CO_2 adalah IR-tidak aktif tetapi Raman-aktif.

(4 markah)

...14/-

- (d) Daripada hukum Hooke, frekuensi getaran, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) bagi suatu molekul diatom diberi sebagai:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \times m_2}}$$

di mana m_1 dan m_2 adalah jisim (g) atom 1 dan 2, masing-masing, k adalah pemalar daya bagi ikatan (dyne cm^{-1}) dan c adalah halaju cahaya (cm s^{-1}). Beri rasional bagi penyerapan ikatan dalam kawasan yang diperhatikan berdasarkan persamaan frekuensi getaran tersebut.

ikatan	kawasan penyerapan ikatan, cm^{-1}
C-C, C-O, C-N	800–1300
C=C, C=O, C=N, N=O	1500–1900
C \equiv C, C \equiv N	2000–2300
C-H, N-H, O-H	2700–3800

(6 markah)

2. (a) Lukiskan gambarajah skema bagi spektrofotometer UV-vis bim dubel dan huraikan prinsip operasinya. Jelaskan bagaimana penyukatan UV-vis dilakukan untuk sampel pepejal.

(6 markah)

- (b) Diberikan maklumat berikut mengenai penyerapan uv bagi asid amino aromatik,

fenilalanina $\epsilon_{250} = 400$, simetri dilarang $\pi \rightarrow \pi^*$

Tirosina $\epsilon_{274} = 1400$, $\pi \rightarrow \pi^*$

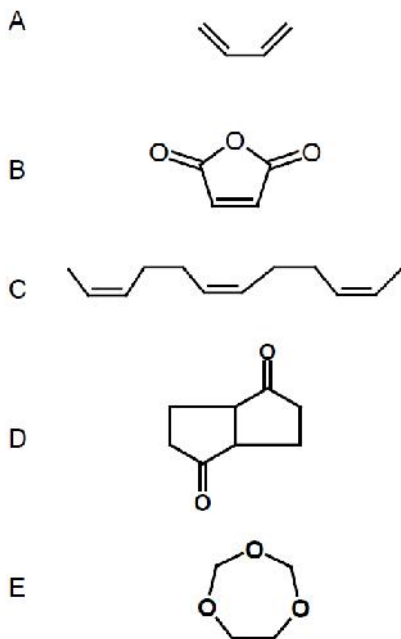
Triptofan $\epsilon_{280} = 4500$, $\pi \rightarrow \pi^*$

bincangkan pilihan panjang gelombang untuk digunakan bagi penentuan kepekatan protein yang mengandungi asid amino tersebut.

(6 markah)

...15/-

- (c) Molekul yang mana satukah di bawah menyerap cahaya pada tenaga terendah (menuju ke kawasan merah spektrum)? Kenalpastikan peralihan elektron terlibat dan jelaskan pilihan molekul anda.



(4 markah)

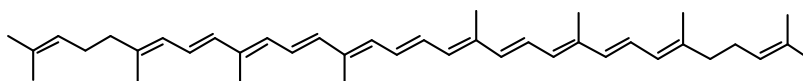
- (d) Kiralah λ_{\max} dan ϵ bagi likopena dengan menggunakan peraturan empirik bagi poliena:

$$\lambda_{\max} = 114 + 5M + n(48.0 - 1.7n) - 16.5R_{\text{endo}} - 10R_{\text{exo}}$$

$$\epsilon = 1.74 \times 10^4 n$$

di mana M = bilangan penukarganti alkil
 n = bilangan ikatan dubel berkonjugat
 R_{endo} = bilangan gelang dengan ikatan dubel endosiklik
 R_{exo} = bilangan gelang dengan ikatan dubel eksosiklik

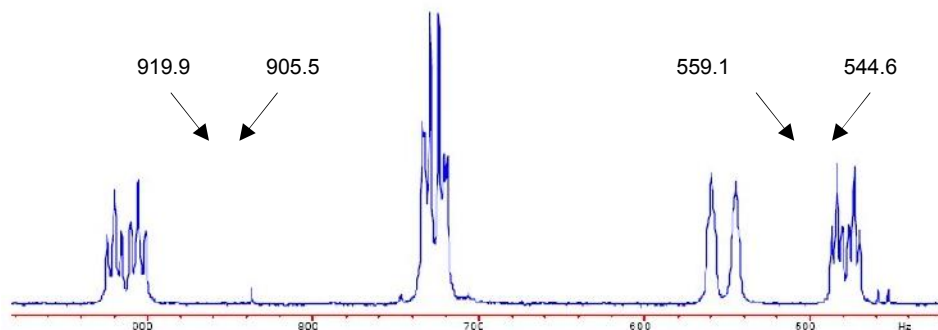
Likopena:



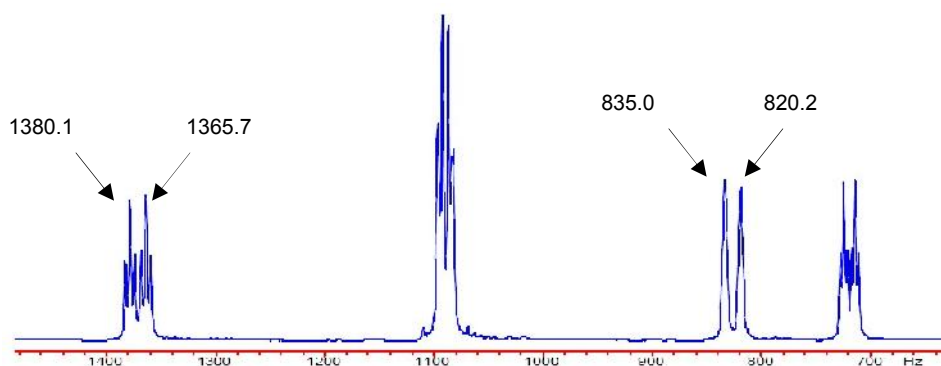
(4 markah)

...16/-

3. (a) Spektrum ^1H stricinin yang dirakamkan dengan INOVA 400 dan Omega 600 dikemukakan di bawah.



Sebahagian daripada spektrum ^1H stricinin (399.95 MHz) yang dirakamkan dengan INOVA 400

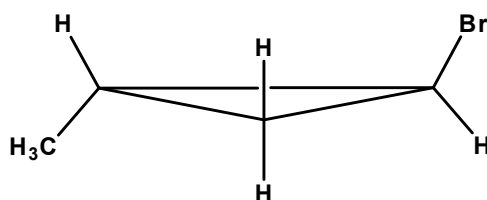


Sebahagian daripada spektrum ^1H stricinin (599.64 MHz) yang dirakamkan dengan OMEGA 600

- i. Kirakan anjakan kimia bagi keempat-empat isyarat yang ditunjukkan dalam setiap spektrum tersebut.
- ii. Kirakan nilai pengkupelan homonukleus J bagi kedua-dua proton yang ditunjukkan itu.

(7 markah)

- (b) Ramalkan kemultipelan bagi setiap isyarat ^1H pada *trans*-1-bromo-2-metilsiklopropana

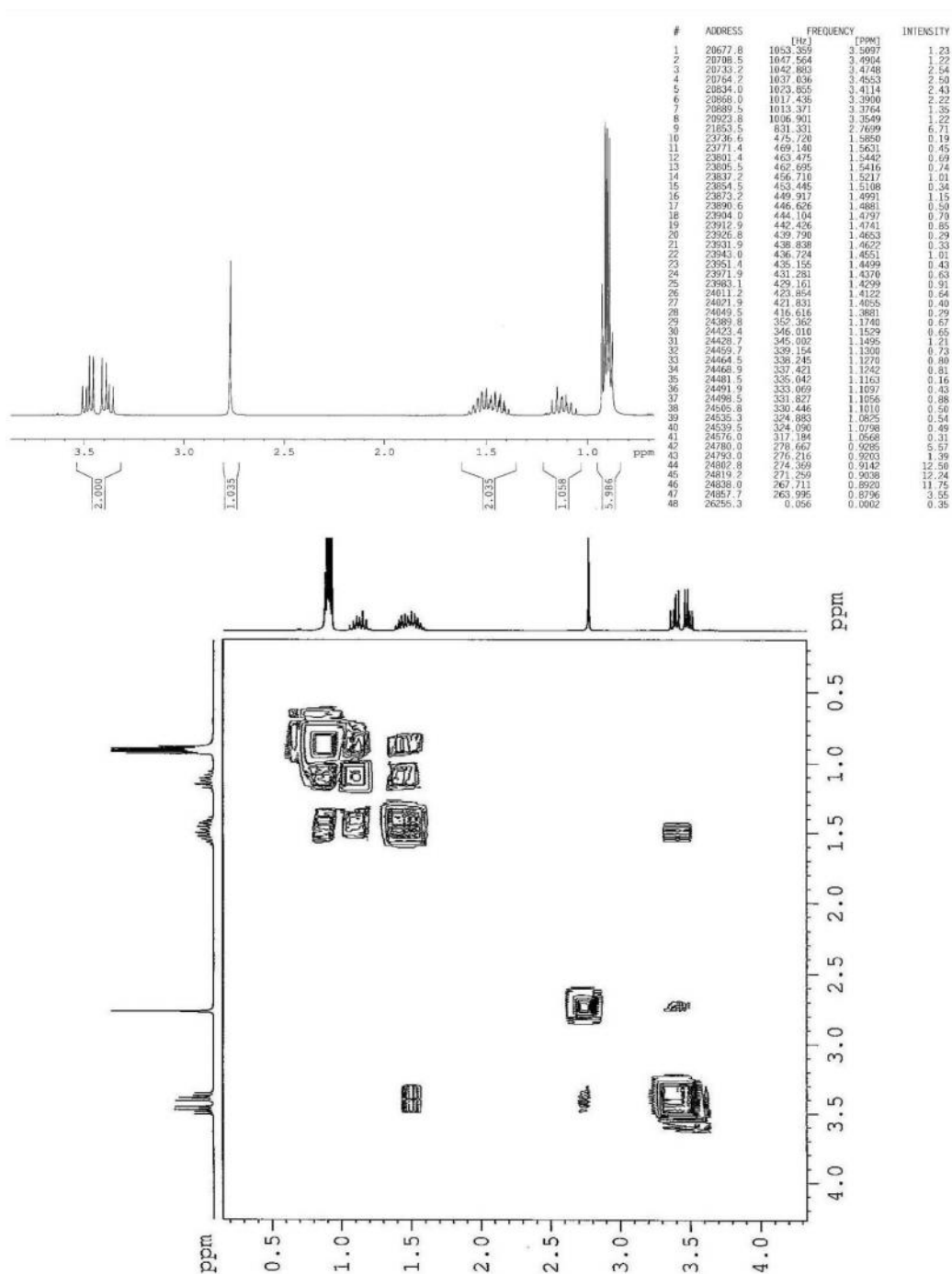


(7 markah)

- (c) Selain daripada memperolehi peningkatan resolusi spektrum, nyatakan dan terangkan satu lagi kelebihan yang dapat diperolehi daripada spektrum ^1H NMR yang dirakamkan dengan menggunakan instrumen yang beroperasi pada 800 MHz berbanding dengan yang beroperasi pada 400 MHz.

(6 markah)

4. Spektrum ^1H dan ^1H - ^1H COSY NMR 2-metil-1-butanol ditunjukkan di bawah.



Spektrum ^1H and ^1H - ^1H COSY NMR 2-metil-1-butanol rakam pada 300.13 MHz dalam CDCl_3

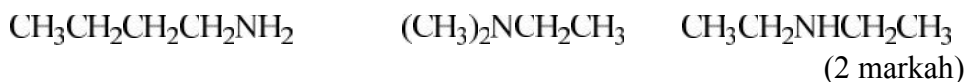
- i. Gunakan kedua-dua spektrum yang diberikan itu untuk menjelaskan struktur 2-metil-1-butanol.
- ii. Kirakan frekuensi Larmor ^{13}C bagi 2-metil-1-butanol itu (γ bagi ^1H dan ^{13}C adalah, masing-masing, $267.512 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dan $67.264 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- iii. Perikan spektrum ^1H NMR 2-metil-1-butanol yang akan terhasil sekiranya suatu medan Rf yang kuat dikenakan pada $\delta = 3.4 \text{ ppm}$.

(20 markah)

5. (a) Huraikan dengan ringkas rangka penganalisis jisim perangkap ion.

(4 markah)

- (b) Berikut adalah tiga terbitan amina dengan formula empirik $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Tunjukkan bagaimana spektrometri jisim boleh membezakan antara sebatian tersebut.



- (c) Data spektrometri jisim (m/z) bagi suatu cecair diberi di bawah. Cecair itu diketahui sebagai suatu keton aromatik dengan komposisi peratusan C 80%, H 6.7%, O 13.3%.

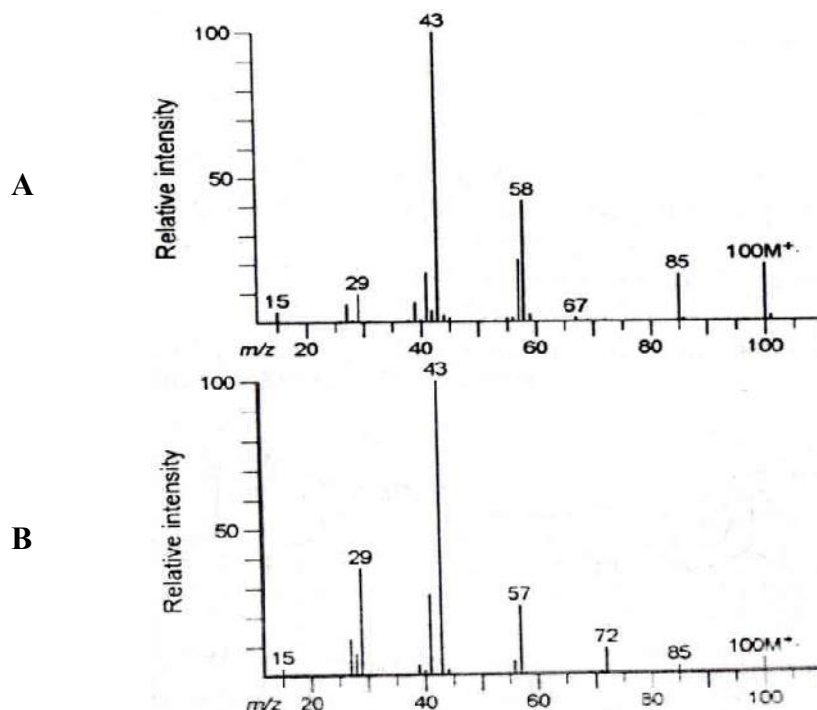
m/z	43	51	77	105	120
Keamatan relatif (%)	25	40	100	80	30

- i. Guna nilai tersebut untuk menentukan jisim molekul relatif bagi sebatian itu.
- ii. Beri kesimpulan tentang formula molekul.
- iii. Cadangkan struktur bagi molekul tersebut.
- iv. Apakah serpihan yang menyebabkan kewujudan puncak pada m/z 77 dan 105?

(4 markah)

...20/-

- (d) Berikut adalah spektrum jisim bagi 3-metil-2-pentanon dan 4-metil-2-pentanon. Peruntukkan spektrum untuk setiap sebatian dan lukiskan mekanisma (dengan menggunakan anak panah lengkung) untuk menjelaskan punca bagi setiap ion serpihan.



(5 markah)

- (e) Terdapat beberapa teknik pengionan yang digunakan dalam spektrometri jisim. Pengionan kimia dianggap sebagai satu daripada kaedah lembut dalam spektrometri jisim. Huraikan teknik ini dan jelaskan apakah peranan yang dimainkan oleh gas reagen dalam sistem tersebut?

(5 markah)

- 6 (a) Jelaskan kriteria yang diperlukan untuk mendapati spektrum jisim kualiti baik.

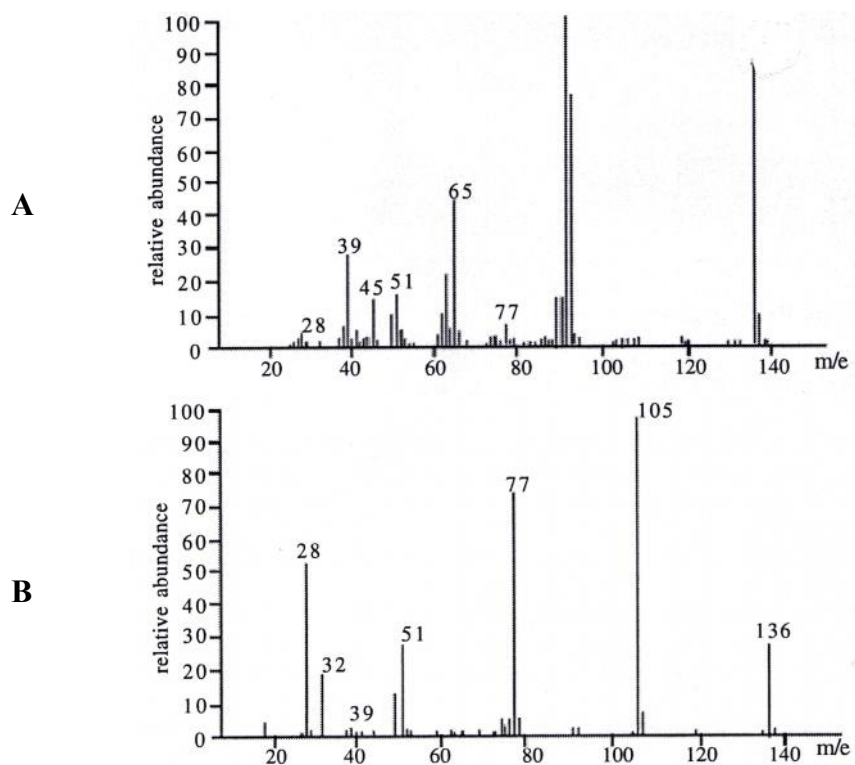
(4 markah)

- (b) Huraikan bagaimana anda boleh memperbezakan antara pentana, 2-metilbutana dan 2,2-dimetilpropana melalui spektrometri jisim semasa memerhatikan kelimpahan relatif puncak pada $m/z = 57$. Jelaskan dengan menggunakan penyerpihan setiap satu.

(4 markah)

...21/-

- (c) Kiralah halaju ion molekul toluena, m/z 92, setelah dipercepatkan oleh voltan 5 kV. Berapa lama ion ini akan ambil untuk melintasi jarak 1.0 m melalui penganalisis jisim sektor magnet kecil untuk melanggar dengan pengesan?
- (3 markah)
- (d) Dua sebatian organik, **A** dan **B** adalah isomer dengan komposisi peratusan C 70.5%, H 5.9%, O 23.6%. **A** melarut sederhana dalam air, membentuk larutan dengan pH 5. **B** adalah cecair dengan bau yang ria.



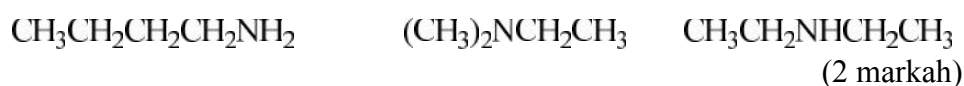
- Apakah formula molekul bagi **A** dan **B**?
- Berikan formula bagi serpihan molekul bersepadan dengan puncak berikut: m/z : 136, 105; 91; 77.
- Cadangkan formula struktur bagi **A** and **B**.

(5 markah)

...22/-

- (e) Berikan perbincangan ringkas mengenai kemasukan sampel dalam spektroskopi jisim. Jelaskan mengapa kurang daripada 1 mg sebatian induk digunakan untuk analisis spektrum jisim. (4 markah)
5. (a) Huraikan dengan ringkas rangka penganalisis jisim perangkap ion. (4 markah)

- (b) Berikut adalah tiga terbitan amina dengan formula empirik $C_4H_{11}N$. Tunjukkan bagaimana spektrometri jisim boleh membezakan antara sebatian tersebut.



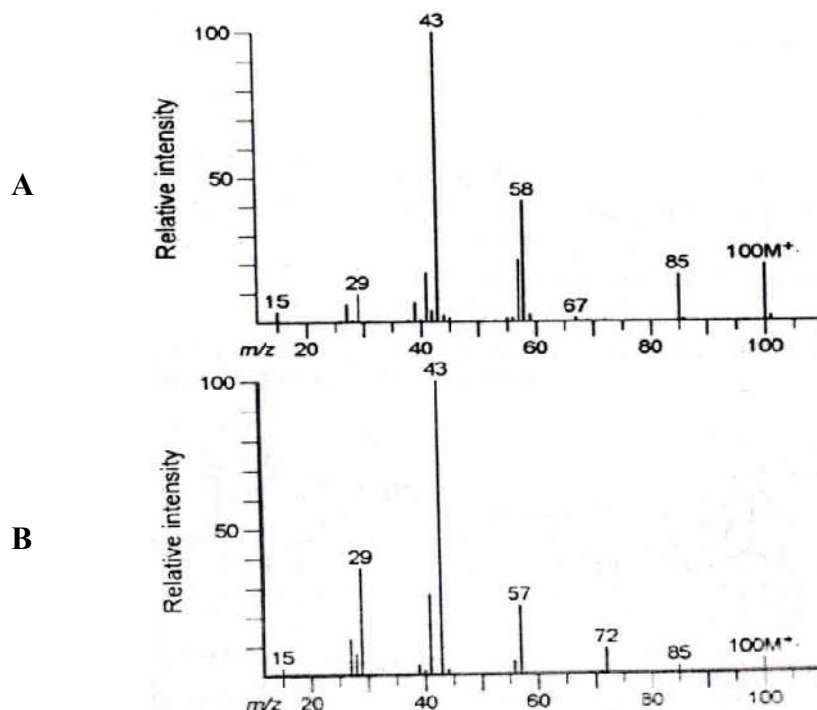
- (c) Data spektrometri jisim (m/z) bagi suatu cecair diberi di bawah. Cecair itu diketahui sebagai suatu keton aromatik dengan komposisi peratusan C 80%, H 6.7%, O 13.3%.

m/z	43	51	77	105	120
Keamatan relatif (%)	25	40	100	80	30

- i. Guna nilai tersebut untuk menentukan jisim molekul relatif bagi sebatian itu.
- ii. Beri kesimpulan tentang formula molekul.
- iii. Cadangkan struktur bagi molekul tersebut.
- iv. Apakah serpihan yang menyebabkan kewujudan puncak pada m/z 77 dan 105?

(4 markah)

- (d) Berikut adalah spektrum jisim bagi 3-metil-2-pentanon dan 4-metil-2-pentanon. Peruntukkan spektrum untuk setiap sebatian dan lukiskan mekanisma (dengan menggunakan anak panah lengkung) untuk menjelaskan punca bagi setiap ion serpihan.

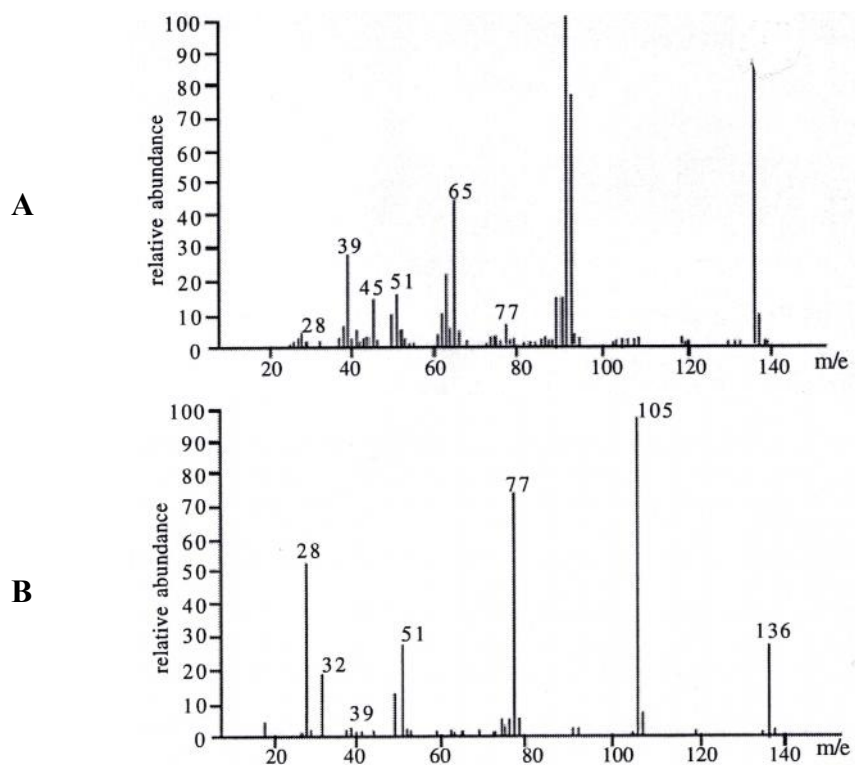


(6 markah)

- (e) Terdapat beberapa teknik pengionan yang digunakan dalam spektrometri jisim. Pengionan kimia dianggap sebagai satu daripada kaedah lembut dalam spektrometri jisim. Huraikan teknik ini dan jelaskan apakah peranan yang dimainkan oleh gas reagen dalam sistem tersebut? (5 markah)
6. (a) Jelaskan kriteria yang diperlukan untuk mendapati spektrum jisim kualiti baik. (4 markah)
- (b) Huraikan bagaimana anda boleh memperbezakan antara pentana, 2-metilbutana dan 2,2-dimetilpropana melalui spektrometri jisim semasa memerhatikan kelimpahan relatif puncak pada $m/z = 57$. Jelaskan dengan menggunakan penyerpihan setiap satu. (4 markah)

...24/-

- (c) Kiralah halaju ion molekul toluena, m/z 92, setelah dipercepatkan oleh voltan 5 kV. Berapa lama ion ini akan ambil untuk melintasi jarak 1.0 m melalui penganalisis jisim sektor magnet kecil untuk melanggar dengan pengesan? (3 markah)
- (d) Dua sebatian organik, **A** dan **B** adalah isomer dengan komposisi peratusan C 70.5%, H 5.9%, O 23.6%. **A** melarut sederhana dalam air, membentuk larutan dengan pH 5. **B** adalah cecair dengan bau yang ria.



- Apakah formula molekul bagi **A** dan **B**?
- Berikan formula bagi serpihan molekul bersepadan dengan puncak berikut: m/z : 136, 105; 91; 77.
- Cadangkan formula struktur bagi **A** and **B**.

(5 markah)

...25/-

- (e) Berikan perbincangan ringkas mengenai kemasukan sampel dalam spektroskopi jisim. Jelaskan mengapa kurang daripada 1 mg sebatian induk digunakan untuk analisis spektrum jisim.

(4 markah)

oooOOooo