

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Pertama  
Sidang Akademik 2005/2006

November 2005

**KAA 503 - Spektroskopi Molekul**

Masa : 3 jam

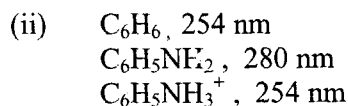
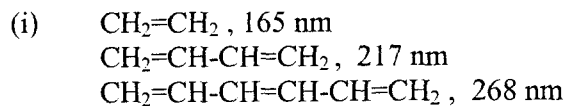
---

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi ENAM BELAS muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab LIMA soalan.

Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

1. (a) Beri penjelasan bagi perbezaan dalam nilai  $\lambda_{\max}$  yang diperhatikan dalam setiap kumpulan sebatian berikut dari segi peralihan elektron:



(6 markah)

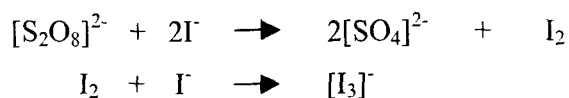
- (b) Spektroskopi ultralembayung-ternampakkan pendarcahaya merujuk kepada tiga teknik spektroskopi berikut, iaitu:

- (i) pendarfluor  
(ii) pendarfosfor  
(iii) pendarcahaya kimia

Bincangkan secara ringkas prinsip asas setiap teknik tersebut dari segi peralihan elektron dan pemindahan tenaga antara keadaan elektronik.

(6 markah)

- (c) Tindakbalas antara  $\text{I}^-$  and  $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$  berlaku seperti berikut:



Perikan suatu eksperimen untuk menentukan kadar bagi tindak balas tersebut jika didapati bahawa spesies  $[\text{I}_3]^-$  menyerap pada 353 nm dengan  $\log \epsilon = 4.41$ .

(8 markah)

2. (a) Bagi dimetilarsin,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ , suatu jalur inframerah dijangka sebagai peregangan As-H diperhatikan pada  $2080 \text{ cm}^{-1}$ . Bagi sebatian terdeuterat,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsD}$ , jalur tersebut dianjakkan ke  $1475 \text{ cm}^{-1}$ . Adakah data ini menyokong bahawa jalur pada  $2080 \text{ cm}^{-1}$  tersebut adalah peregangan As-H?

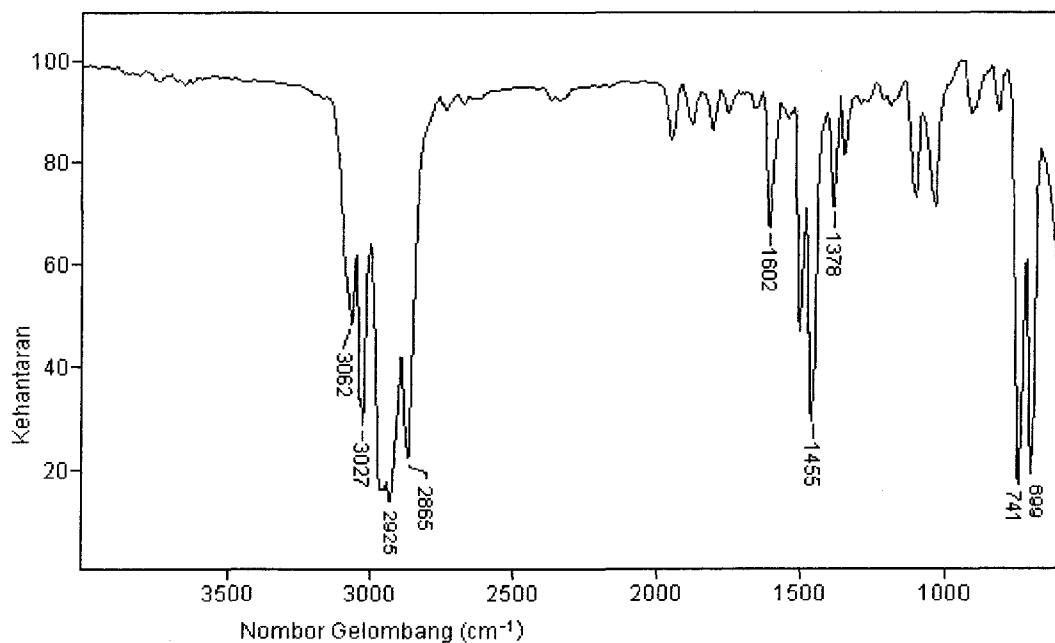
(6 markah)

- (b) ATR (Attenuated Total Reflectance), atau Pembalikan Total Terbendung merupakan suatu teknik yang boleh digunakan untuk memperolehi spektrum inframerah bagi selaput polimer. Lukiskan gambarajah skema bagi asesori FTIR ini dan jelaskan prinsip teknik perolehan ini.

(6 markah)

- (c) Spektrum inframerah bagi sebatian dengan formula molekul  $C_8H_{10}$  ditunjukkan di bawah. Kenalpasti sebatian tersebut dan peruntukkan puncak utama dalam spektrum tersebut.

(8 markah)



3. (a) Pada kekuatan medan magnet apakah yang akan menyebabkan nukleus-nukleus  $^{13}C$  berputar dengan frekuensi 200 MHz? (Nisbah magnetogyric,  $\gamma$ ,  $^{13}C$  adalah  $67.264 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

(3 markah)

- (b) Pada 18.79 T, apakah frekuensi putaran bagi nukleus  $^1H$ ? (Nisbah magnetogyric,  $\gamma$ ,  $^1H$  adalah  $267.512 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

(3 markah)

- (c) Posisi anjakan kimia bagi resonans proton  $CHCl_3$  adalah  $\delta$  7.26. Berapakah jaraknya dalam unit 'hertz' daripada resonans TMS apabila instrumen beroperasi pada 600 MHz?

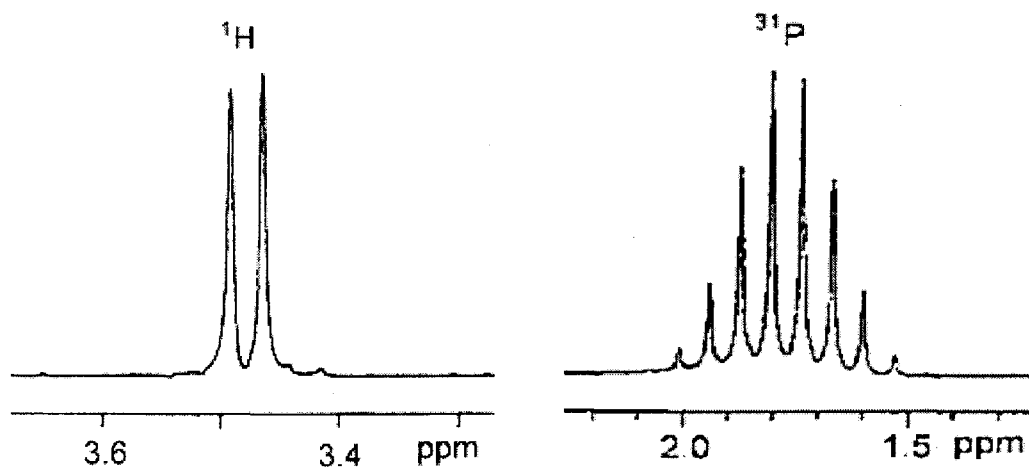
(3 markah)

...4/-

- (d) Jelaskan kenapa sensitiviti spektroskopi NMR secara relatifnya adalah rendah berbanding dengan sensitiviti spektroskopi IR.

(5 markah)

- (e) Spektrum  $^1\text{H}$  dan  $^{31}\text{P}$  NMR trimetil fosfat,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ , di berikan di bawah. Beri keterangan yang bersesuaian dengan rupabentuk kedua-dua spektrum.



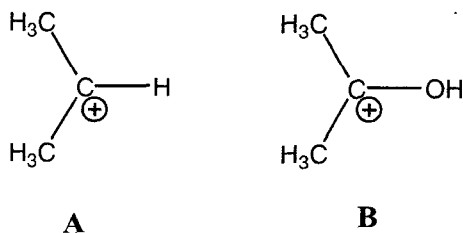
(6 markah)

4. (a) Lukiskan multiplet proton bagi setiap serpihan molekul berikut dengan menggunakan nilai-nilai pemalar pengkupelan tertentu:  $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ ;  $^2J_{\text{HF}} = 60 \text{ Hz}$ ;  $^3J_{\text{HF}} = 20 \text{ Hz}$ . Tunjukkan saiz pemalar pengkupelan pada kesemua multiplet dan berikan juga intensiti relatif bagi setiap isyarat spektrum.

- (i)  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (ii)  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$
- (iii)  $-\text{OCH}_2\text{CHFCI}$

(6 markah)

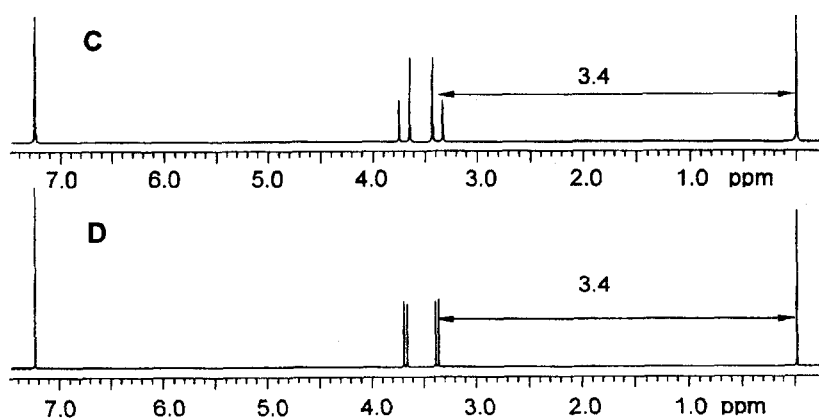
- (b) Satu daripada karbokation-karbokation (**A** dan **B**) yang ditunjukkan di bawah mempunyai isyarat  $^{13}\text{C}$  pada  $\delta$  320.6 bagi karbonnya yang bercaj, manakala karbon bercaj bagi karbokation yang lagi satu mempunyai isyarat  $^{13}\text{C}$  pada  $\delta$  250.3. Anjakan kimia yang manakah dipunyai oleh **A** dan yang manakah dipunyai oleh **B**? Jelaskan jawapan anda.



(5 markah)

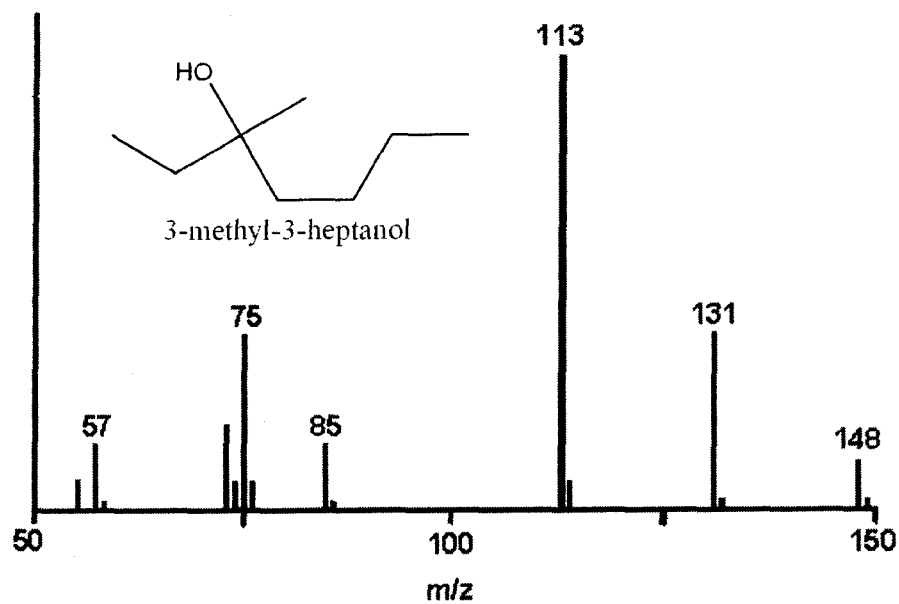
- (c) Dua spektrum  $^1\text{H}$  NMR, yang diperolehi dengan menggunakan spektrometer yang mempunyai kekuatan medan magnet yang berbeza, ditunjukkan di bawah. Dublet-dublet ( $J_{\text{HH}} = 10$  Hz) yang tertera adalah kepunyaan dua proton yang saling berkupelan.

- (i) Spektrum yang manakah, **C** atau **D**, diperolehi dengan menggunakan spektrometer yang mempunyai medan magnet yang lebih kuat? Jelaskan resonans anda.
- (ii) Kenapakah intensiti isyarat dua dublet dalam spektrum **C** terherot tetapi tidak dalam spektrum **D**?
- (iii) Kirakan kekuatan medan dalam unit Tesla bagi magnet yang digunakan untuk memperolehi spektrum **C**. Nisbah magnetogyric,  $\gamma$ ,  $^1\text{H}$  adalah  $267.512 \times 10^6 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . [Gunakan pemalar pengkupelan dan spektrum **C** bagi mendapatkan jawapan anda.]



(9 markah)

5. (a) Spektrum jisim di bawah adalah bagi 3-metil-3-heptanol yang diambil secara pengionan kimia menggunakan ammonia ( $\text{NH}_3$ ) sebagai gas reagen. Cadangkan struktur bagi semua ion yang mana puncak  $m/z$  dinyatakan dalam spektrum tersebut.



(5 markah)

- (b) Senaraikan lima jenis teknik pengionan spektrometri jisim dan terang dengan jelas salah satu daripada teknik tersebut.

(5 markah)

- (c) Perihalkan bagaimana suatu spektrometer "Time of Flight" menganalisis jisim ion yang terhasil selepas proses pengionan dan fragmentasi di dalam kebuk pengionan. Persamaan analisis jisim perlu disertakan dalam penerangan anda ini.

(5 markah)

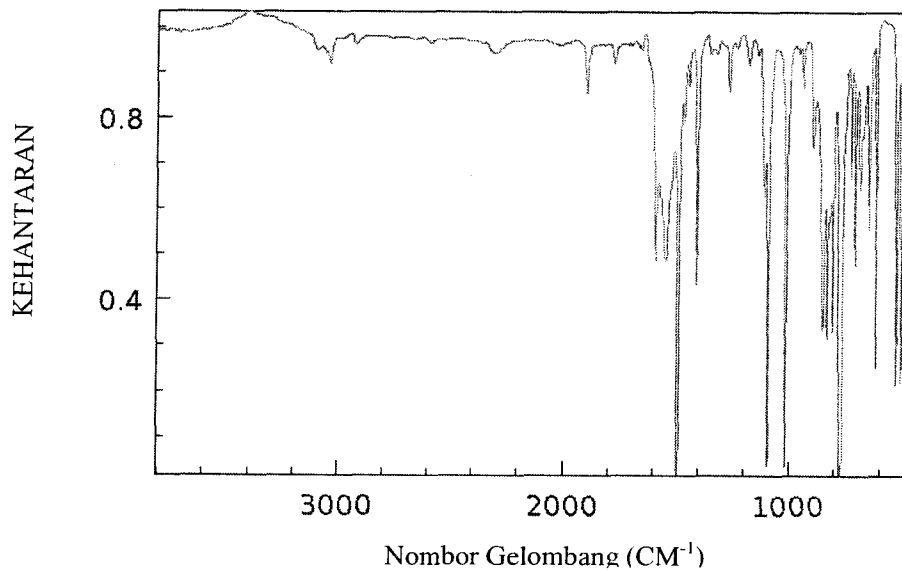
- (d) Bincangkan faktor-faktor yang mempengaruhi kelimpahan ion bagi sesuatu sebatian tertentu di dalam spektrum jisim.

(5 markah)

6. p,p'-DDT adalah suatu molekul yang mengandungi lima atom klorin yang telah digunakan sebagai racun perosak anti-malaria. Data spektra bagi sebatian ini adalah seperti yang ditunjukkan di bawah. Tentukan struktur p,p'-DDT ini dan beri penjelasan lengkap kaedah penentuan struktur anda ini.

(20 markah)

SPEKTRUM INFRAMERAH



SPEKTRUM JISIM

